

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES

Faculté des Hydrocarbures et de la Chimie



Département Génie des Procédés Chimiques et Pharmaceutiques

Mémoire de Master

Présenté par

AMIRI Samira

et

DAHMANE Ahlem

Filière : Hydrocarbures

Spécialité : Génie des Procédés : Raffinage

Etude du fonctionnement de la colonne de stabilisation du platformat 520-C-001 au niveau de la raffinerie d'Alger

Devant le jury :

Mme.BENMABROUKA	Hafsa	UMBB	MCB	Présidente
Mr. HADJARAB	Djamel	UMBB	MAA	Examineur
Mme.BEDDA	Kahina	UMBB	MCA	Encadrant

REMERCIEMENTS

Pour débiter ce mémoire, fruit de nombreuses années d'études universitaires exigeantes, nous exprimons notre gratitude envers Allah, le Tout-Puissant, pour nous avoir accordé le courage, la patience et la détermination nécessaires pour mener à bien ce travail modeste.

*Nous exprimons notre gratitude envers nos parents bien-aimés pour leurs sacrifices et leur soutien moral et matériel. Nous souhaitons exprimer notre profonde gratitude envers **Mme. BEDDA** pour son encadrement et ses conseils avisés, qui nous ont été d'une aide précieuse.*

Nous tenons à remercier le président du jury pour l'honneur qu'il nous fait en acceptant de présider le jury de notre soutenance.

Nous tenons aussi à remercier profondément tout le personnel de la raffinerie d'Alger, et surtout l'équipe de l'unité de reformage catalytique du Naphta U520 CCR, pour leur contribution précieuse à notre stage pratique.

*Nous adressons nos sincères remerciements aux membres du jury pour avoir accepté de juger ce travail et nous tenons à remercier **Pr.H.MIMOUN**.*

Nous souhaitons également exprimer notre reconnaissance envers tous les enseignants du département est spécialement du génie des procédés chimiques et pharmaceutiques, ainsi qu'à tous ceux qui y sont associés.

Enfin nos sincères remerciements à toutes les personnes ayant contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

DÉDICACE

*Grace à ALLAH qui m'a éclairé le chemin vers cette réussite.
Du profond de mon cœur et avec l'expression de ma reconnaissance, je dédie
cet humble travail à tous ceux qui sont chers,*

A ma chère mère,

*Si Dieu a mis le paradis sous les pieds des mères, ce n'est pas rien. Aucune
dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que vous méritez pour
tous les sacrifices que vous avez consentis pour mon instruction et mon bien
être.*

*Vous représentez pour moi la source de tendresse et l'exemple du dévouement
qui n'as pas cessé de m'encourager et de prier pour moi. Votre prière et votre
bénédiction m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études.*

*Que ce modeste travail soit l'exaucement de vos vœux tant formulés, le fruit de
vos innombrables sacrifices. Puisse Dieu le très haut, vous accorde santé,
bonheur et longue vie.*

A mon cher père,

*L'épaule solide, l'œil attentif compréhensif et la personne la plus digne de
mon estime et de mon respect. Permettez-moi de vous exprimer mon
attachement et ma plus haute considération pour votre personne. Je suis
fière d'être votre fille et de pouvoir enfin réaliser, ce que vous avez tant
espéré et attendu de moi.*

*Votre patience, votre bonne volonté, vos conseils précieux ainsi que votre
confiance en moi ont été pour beaucoup dans ma réussite.*

Que dieu vous protège et vous garde.

A ma chère sœur « Nesrine » et son mari « Sofiane »,

*Qui n'ont pas cessée de me conseiller, encourager et soutenir tout au long de
mes études. Que dieu les protège et leurs offre la chance et le bonheur.*

*A Mon binôme **Ahlem**, Merci pour votre soutien et votre compréhension
durant la réalisation de ce travail.*

Samira

DÉDICACE

Avec tous mes sentiments de respects, avec l'expérience de ma reconnaissance, je dédie ma remise de diplôme et ma joie...

*À mon paradis, à la splendeur des splendeurs, ma lune et le fil d'espoir qui allumer mon chemin, **maman**. Tu as toujours été pour moi un exemple du mère respectueuse, honnête, de la personne méticuleuse, je tiens à honorer la femme que tu es.*

*À celui qui m'a fait une femme, qui dresse des épines sur mon chemin pour paver mon chemin vers la connaissance, à mon support qui était toujours à mes côtés pour me soutenir et m'encourager, grâce à toi **papa** j'ai appris le sens du travail et de la responsabilité, à mon roi **papa**.*

*À mon sucre, la prunelle de mes yeux, ma boîte de secrète ma sœur **Sirine** que Dieu la préserve pour moi.*

*À mon petit frère **Zizou** qui sait toujours comment procurer la joie et le bonheur pour toute la famille.*

*À mon soutien moral, ma partenaire de crime, la personne qui n'a pas cessée de me conseiller, encourager et soutenir jusqu'ici, ma chère cousine d'amour **Manel**.*

*À **ma famille, mes tantes, mes oncles et mes proches** ceux qui me donnent de l'amour et de la vivacité.*

*À la mémoire de mes chers **grands-pères** disparus, aucun hommage ne peut pleinement exprimer ma gratitude. Ils ont été mes soutiens constants, m'aidant à surmonter les obstacles et à révéler le meilleur de moi-même lorsque moi-même je n'y arrivais pas. Je prie qu'ils soient fiers de la femme que je suis devenue, et je les porte toujours dans mes prières. Que Dieu Tout-Puissant les accueille dans Son vaste paradis.*

*Sans oublier mon binôme **Samira** pour son soutien, sa patience et sa compréhension tout au long de ce projet.*

Ahlem

Résumé

Le processus de reformage catalytique revêt une importance capitale dans la production d'essence à haut indice d'octane et la colonne de stabilisation occupe une position cruciale dans cette opération en séparant les GPL et le platformat afin d'obtenir un produit final qui répond aux spécifications requises.

Notre travail vise à étudier et à simuler le fonctionnement de la colonne de stabilisation 520-C-001 au sein de l'unité de reformage catalytique à régénération continue (CCR) de la raffinerie d'Alger. Cette simulation est réalisée à l'aide du logiciel ASPEN HYSYS version 14, en prenant en compte les paramètres et les conditions opérationnelles actuelles de la raffinerie ainsi que celles du design dont l'objectif est de calculer la TVR du platformat et de déterminer les paramètres opératoires optimaux pour obtenir une valeur de TVR conforme aux normes commerciales.

Mots clés : Reformage catalytique, indice d'octane, colonne de stabilisation, GPL, platformat, HYSYS v14, TVR.

ملخص

تعتبر عملية الإصلاح التحفيزي ذات أهمية قصوى في إنتاج البنزين ذو رقم الأوكتان العالي، وتحتل عمود التثبيت مكانة حاسمة في هذه العملية عن طريق فصل الغاز النفطي المسال والبلازومات من أجل الحصول على المنتج النهائي الذي يلبي المواصفات المطلوبة.

يهدف عملنا إلى دراسة ومحاكاة عملية عمود التثبيت 520-C001 داخل وحدة الإصلاح التحفيزي بالتجديد المستمر (CCR) في مصفاة الجزائر. يتم تنفيذ هذه المحاكاة باستخدام برنامج ASPEN HYSYS الإصدار 14، مع مراعاة المعايير والظروف التشغيلية الحالية للمصفاة وكذلك تصميمها، والهدف منها هو حساب نسبة الانتعاش التوليفي (TVR) للبنزين وتحديد المعايير التشغيلية المثلى للحصول على قيمة TVR وفقاً للمعايير التجارية.

الكلمات المفتاحية: الإصلاح التحفيزي، رقم الأوكتان، عمود التثبيت، الغاز النفطي المسال، البلازومات، HYSYS v14، نسبة الانتعاش التوليفي (TVR).

Abstract

The catalytic reforming process is of paramount importance in the production of high octane number gasoline, and the stabilization column occupies a crucial position in this operation by separating the LPGs and the platformat in order to obtain a final product, which meets to the required specifications.

Our work aims to study and simulate the operation of the 520-C-001 stabilization column within the continuous regeneration catalytic reforming (CCR) unit of the Algiers refinery. This simulation is carried out using the ASPEN HYSYS version 14 software, taking into account the parameters and current operational conditions of the refinery as well as those of the Design, the objective of which is to calculate the TVR of the platform and determine the optimal operating parameters to obtain a TVR value in accordance with commercial standards.

Keywords: Catalytic reforming, octane number, stabilization column, LPG, platformat, HYSYS v14, TVR.

SOMMAIRE

Résumé

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale

01

Partie théorique

Chapitre I : Présentation de la raffinerie d'Alger RA1G

I.1 Introduction	04
I.2 Présentation de SONATRACH	04
I.2.1 Ses missions	04
I.2.2 Ses objectifs stratégiques	04
I.3 Historique de la raffinerie d'Alger	05
I.4 Situation géographique de la raffinerie d'Alger.	06
I.5 La réhabilitation de la raffinerie d'Alger	07
I.6 Objectif et capacité de production	08
I.7 Les principales installations de la raffinerie d'Alger	09
I.7.1 Unité de distillation atmosphérique U100	09
I.7.1.a Section de préchauffage	10
I.7.1.b Section de préflash C-501	12
I.7.1.c Section de distillation atmosphérique	12
I.7.1.d Section de stabilisation	12
I.7.2 Unité de Gas plant (U300)	13
I.7.3 Unité MS BLOCK	15
I.7.3.A Unité d'Hydrotraitement de Naphta (NHT) (U500)	15
I.7.3.B Unité D'isomérisation de Naphta Léger (U510)	15
I.7.3.C Unité de Reformage Catalytique de Naphta Lourd (CCR)	16
I.7.4 Unité de Craquage Catalytique RFCC (U530)	16
I.7.5 Sulfur Bloc Unit	17
I.7.5.a Unité de traitement du fuel-gaz à l'amine (U560)	18
I.7.5.b Unité de Stripage des eaux acide (U570)	18
I.7.5.c Unité de régénération de l'amine (ARU) (U580)	18
I.7.5.d Unité de Récupération du soufre (U590)	18
I.7.6 La Zone Des Utilités	19
I.7.7. Parc de stockage	23

I.7.8 Le Laboratoire	25
I.7.8.a Service contrôle	25
I.7.9 Salle de contrôle centralisé	26
I.7.9.a Introduction	26
I.7.9.b Equipement de cette salle	26
I.7.9.c L'objectif de la salle de contrôle	26

Chapitre II : Caractéristiques des essences

II.1 Introduction	27
II.2 Définition d'une essence	27
II.3 Essence sans plomb	28
II.4 Les Procédés d'obtention des essences	28
II.4.1 La distillation initiale du pétrole brut	28
II.4.2 Le reforming catalytique	29
II.4.3 Le craquage catalytique	30
II.4.4 Isomérisation des fractions légères	31
II.4.5 Alkylation	32
II.4.6 Polymérisation	32
II.4.7 Hydrocraquage	33
II.4.8 La cokéfaction	33
II.5 Caractéristiques des essences	34
II.5.1 Les propriétés physiques	34
II.5.1.1 Masse volumique (Densité)	34
II.5.1.2 Volatilité	35
II.5.2 Les propriétés Thermiques	37
II.5.2.1 La chaleur de vaporisation	37
II.5.2.2 Le pouvoir calorifique	37
II.5.3 Les propriétés Chimiques	37
II.5.3.1 L'indice d'octane	37
II.5.3.2 Teneur en soufre	44
II.5.3.3 Teneur en Plomb (PTE et PTM)	44
II.5.3.4 Teneur en gommes	44

Chapitre III : Le reformage catalytique « CCR »

III.1 Généralité	46
III.1.1 Définition	46
III.1.2 Caractéristiques de la charge	46
III.1.3 Type de reformage catalytique	47
III.1.3.1 Reformage catalytique semi-régénératif	47
III.1.3.2 Reformage catalytique cyclique	48
III.1.3.3 Reformage Catalytique a lit fluidisé (CCR)	49
III.1.4 Objectif du procédé CCR	50
III.1.5 Les réactions fondamentales de reforming catalytique	51

III.1.5.1 Les Réactions souhaitables	53
III.1.5.2 Les Réactions non-souhaitables	56
III.1.6 Les variables opératoires de procédé	59
III.1.6.1 Pression	59
III.1.6.2 Température	60
III.1.6.3 Vitesse spatiale	60
III.1.6.4 Ratio H ₂ /HC et pression partielle de H ₂	61
III.1.6.5 Qualité de la charge d'alimentation	61
III.2 Le catalyseur	61
III.2.1 Définition	61
III.2.2 Propriétés mécaniques et physiques	62
III.2.3 Nature du Catalyseur de reformage catalytique CR 401	62
III.2.3.1 Caractéristiques du catalyseur CCR	63
III.2.4 Mécanisme du catalyseur CCR	64
III.2.4.1 Fonction métallique	65
III.2.4.2 Fonction acide	66
III.2.5 Contaminants du catalyseur	66
III.2.5.1 Les poisons temporaires	67
III.2.5.2 Les poisons permanents	67

Chapitre IV : La théorie de la rectification

IV.1 Introduction	69
IV.2 Définition de la rectification	69
IV.3 Principe de fonctionnement d'une colonne de rectification	69
IV.4 Lois fondamentales de la rectification	74
IV.4.1 Lois de DALTON	74
IV.4.2 Lois de RAOULT et d'HENRY	74
IV.5 Bilan matière de la colonne et de ses zones	75
IV.5.1 Le bilan matière de la colonne	75
IV.5.2 Bilan matière de la zone de rectification	75
IV.5.3 Bilan matière de la zone d'épuisement	77
IV.5.4 Bilan matière de la zone d'alimentation	78
IV.6 Bilan thermique de la colonne	79

Chapitre V : Description de procédé reformage catalytique CCR dans U520

V. Unité de reforming catalytique à régénération continue (U 520)	80
V.1. Les sections de l'unité CCR (U 520)	80
V.1.1. Section de réaction	80
V.1.1.a Préchauffage de la charge	80
V.1.1.b Section absorption	80
V.1.1.c Section de stabilisation et de récupération de GPL	81
V.1.2 Section de régénération du catalyseur	84

Chapitre VI : Sécurité industrielle

VI.1 Introduction	86
VI.2 La sécurité industrielle	86
VI.3 Organisation de la sécurité dans la raffinerie d'Alger	87
VI.3.1 Surveillance	88
VI.3.2 Service intervention	88
VI.3.3 Service prévention	88
VI.4 Sécurité particulière à l'unité de reforming catalytique	90

Partie pratique

Chapitre VII : Etude du fonctionnement de la colonne 520-C-001 par simulation

VII.1 Données de départ	91
VII.1.1 Conditions opératoires de marche	91
VII.1.2 Méthodes d'analyse	92
VII.1.3 Résultats d'analyses obtenus sur la charge et le reformat	93
VII.1.4 Composition de la charge d'alimentation de la section de stabilisation	93
VII.2 Etude de fonctionnement de la colonne de stabilisation 520-C-001	95
VII.2.1 Point de coupe et ligne de séparation	95
VII.2.2 En bas de la colonne	97
VII.2.3 En haut de la colonne	98
VII.3 Aspen HYSYS Petroleum Refining	99
VII.4 Modèles thermodynamiques	100
VII.5 Simulation de la colonne de stabilisation 520-C-001	101
VII.6 Résultats de la simulation sur HYSYS	103
VII.6.1 Comparaison entre données opératoires de design et simulés	103
VII.6.2 Résultats de la simulation sur HYSYS pour la colonne de stabilisation.	104
VII.6.3 Composition de vapeur de tête et du fond de 520-C-001	106
VII.6.4 Étude des profils dans la colonne de stabilisation 520-C-001	109
VII.6.4.a Profil de température dans la colonne 520-C-001	110
VII.6.4.b Profil de pression dans la colonne 520-C-001	111
VII.6.4.c Profil des débits gaz et liquide dans la colonne 520-C-001	112
VII.6.4.d Profil en fraction C5 dans la colonne 520-C-001	112
VII.6.5 Etude de l'influence des conditions opératoire	113
VII.6.5. a Effet de la température de la charge d'alimentation	114
VII.6.5.b Effet du taux de reflux	115
VII.6.5.c Effet du plateau d'alimentation	116
VII.6.6 La TVR du platformat stabilisé	117

Conclusion générale	118
----------------------------	------------

Références bibliographiques

Listes des annexes

- ↗ **Annexe 01** : Schéma de l'unité de distillation atmosphérique U100
- ↗ **Annexe 02** : Schéma de l'unité de reforming catalytique U520 :
Section réactionnelle
- ↗ **Annexe 03** : Schéma de l'unité de reforming catalytique U520 :
Section de l'absorbeur (1/3)
- ↗ **Annexe 04** : Schéma de l'unité de reforming catalytique U520 :
Section de stabilisation
- ↗ **Annexe 05** : Schéma de l'unité de reforming catalytique U520 :
Section de l'absorbeur (2/3)
- ↗ **Annexe 06** : Schéma de l'unité de reforming catalytique U520 :
Section de l'absorbeur (3/3)
- ↗ **Annexe 07** : Tableau affiche la Composition de la charge
d'alimentation

LISTE DES FIGURES

Figures	Titre	Page
Figure I.1	Raffinerie d'Alger	05
Figure I.2	Vue aérienne avec Google Earth présentant l'emplacement de la raffinerie d'Alger	06
Figure I.3	La raffinerie avant réhabilitation	07
Figure I.4	La raffinerie après réhabilitation	08
Figure I.5	Répartition des zones et unité de production dans la Raffinerie d'Alger	09
Figure I.6	L'unité de distillation atmosphérique (U100)	10
Figure I.7	Schéma train de préchauffe	11
Figure I.8	La colonne de distillation atmosphérique	12
Figure I.9	Unité de gaz plant (U300)	13
Figure I.10	Schéma d'unité gaz-plant (U300)	14
Figure I.11	Unité MS BLOCK	15
Figure I.12	RFCC UNIT-530 / MEROX UNIT-600	17
Figure I.13	Unité Sulfur Block	17
Figure I.14	La Zone des Utilités	19
Figure I.15	Schéma de réseau de refroidissement	19
Figure I.16	Schéma de réseau d'eau potable	20
Figure I.17	Schéma de production d'azote	22
Figure I.18	Parc de Stockage de la Raffinerie d'Alger	23
Figure I.19	Sphère de stockage des GAZ liquide « propane et butane »	23
Figure I.20	Schéma synoptique de la raffinerie d'Alger après la réhabilitation	25
Figure II.1	Les Principales coupes pétrolières et leurs intervalles de température d'ébullition	29
Figure II.2	Procédé de reformage catalytique	29
Figure II.3	Schéma du procédé de reformage catalytique	30
Figure II.4	Procédé de craquage catalytique	30
Figure II.5	Schéma du procédé de craquage catalytique	31
Figure II.6	Procédé d'Isomérisation des fractions légères	31
Figure II.7	Procédé d'alkylation	32
Figure II.8	Procédé de Polymérisation	32
Figure II.9	Procédé d'Hydrocraquage	33
Figure II.10	Procédé de cokéfaction	33
Figure II.11	La courbe de distillation des essences est une distillation ASTM	35
Figure II.12	Le principe du cycle d'un moteur à quatre temps et l'évolution de pression dans la chambre	38
Figure II.13	Combustion du l'essence avec apparition de cliquetis	39
Figure II.14	Diagrammes qui montrent vibration les vibrations de la phase gazeuse dues à l'augmentation locale de la pression	39
Figure II.15	Moteur CFR	41
Figure II.16	Moteur CFR	41

Figure III.1	Impact de N+2A et de RON sur le rendement du reformat	47
Figure III.2	Schéma du procédé de reformage catalytique semi-régénératif	48
Figure III.3	Schéma du procédé de reformage cyclique	49
Figure III.4	Configuration du réacteur dans l'unité CCR	50
Figure III.5	Réactions désirables de reformage catalytique	52
Figure III.6	Réactions indésirables de reformage catalytique	52
Figure III.7	Aromatisation du méthylcyclohexane	53
Figure III.8	Déshydrocyclisation des paraffines	54
Figure III.9	Mécanisme d'isomérisation de la paraffine	54
Figure III.10	Vitesse relative de réaction en fonction de la température	55
Figure III.11	Vitesse de réaction relative en fonction de la pression partielle d'hydrogène	55
Figure III.12	Isomérisation du naphène	56
Figure III.13	Mécanisme réactionnel du craquage de la paraffine	56
Figure III.14	Hydrogénolyse de la paraffine	57
Figure III.15	Mécanisme réactionnel du craquage du naphène	57
Figure III.16	Schéma du coke à haute température	59
Figure III.17	Illustration du catalyseur CR401	63
Figure III.18	Mécanisme du catalyseur	65
Figure III.19	Modèle moléculaire de la particule de Pt13 supportée sur l'alumine γ	65
Figure III.20	Représentation simplifiée de l'acidité du catalyseur de reformage	66
Figure III.21	Différence entre les inhibiteurs et les poisons permanents	67
Figure III.22	Principaux contaminants du catalyseur de reformage	68
Figure IV.1	Schéma d'une colonne à plateau	70
Figure IV.2	Schéma d'une colonne à plateau	70
Figure IV.3	Plateau à calottes (à cloches)	71
Figure IV.4	Plateau perforé	71
Figure IV.5	Plateau à clapets	72
Figure IV.6	Plateaux avec déversoirs	72
Figure IV.7	Colonne à garnissage en vrac (à gauche) structuré (à droite)	73
Figure IV.8	Éléments constitutifs d'une colonne de distillation	73
Figure IV.9	Schéma descriptif du fonctionnement de la zone de rectification	76
Figure IV.10	Schéma descriptif du fonctionnement de la zone d'épuisement	77
Figure IV.11	Schéma descriptif du fonctionnement de la zone d'alimentation	78
Figure V.1	Section stabilisation unité 520	82
Figure V.2	Schéma simplifié du circuit de stabilisation du reformat	83
Figure V.3	Le régénérateur (520-R-051)	85
Figure VI.1	Triangle de feu	86
Figure VI.2	Organigramme du Département de Sécurité de RA1G	87
Figure VI.3	Les équipements de protection individuels	89
Figure VII.1	Schéma représentant le changement de point de la coupe	96
Figure VII.2	Schéma représentant de la ligne de séparation	96
Figure VII.3	Histogramme représente la variation de la TVR (g/cm^2) du reformat stable en fonction de la température ($^{\circ}\text{C}$) au fond de la colonne	97
Figure VII.4	Histogramme représente la variation du point final ($^{\circ}\text{C}$) du GPL en fonction la température ($^{\circ}\text{C}$) de la tête de colonne	98
Figure VII.5	Les modèles des réacteurs dans Aspen HYSYS Petroleum Refining	99
Figure VII.6	Représentation des sections du procédé de la section de stabilisation	101
Figure VII.7	Schéma PFD de la section de stabilisation réalisé par HYSYS V14	102

Figure VII.8	Les conditions opératoires de la charge d'alimentation (Stream 1)	103
Figure VII.9	Les conditions opératoires de la charge d'alimentation de la colonne 520-C-001 Obtenu par le HYSYS V14 (Stream 4)	106
Figure VII.10	Le design de la colonne de stabilisation sur HYSYS V14	106
Figure VII.11	Tableau récapitulatif des profils dans la colonne	109
Figure VII.12	Profil de la température (°C) au niveau de chaque plateau dans la colonne 520-C-001	110
Figure VII.13	Profil de pression (kPa) au niveau de chaque plateau de la colonne 520-C-001	111
Figure VII.14	Profil des débits gaz et liquide (kmol/h) au niveau de chaque plateau	112
Figure VII.15	Profil de la fraction en C5 au niveau de chaque plateau	113
Figure VII.16	La variation TVR de platformat stable selon la température de la charge d'alimentation obtenu par HYSYS V14 (Case study)	114
Figure VII.17	Graphe indique La variation TVR de platformat stable en fonction de la température de la charge d'alimentation obtenu par HYSYS V14 (Case study)	115
Figure VII.18	La variation de changement de taux de reflux avec la TVR	116
Figure VII.19	La tension de vapeur de platformat stable obtenu par HYSYS V14	117

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I : Présentation de la raffinerie d'Alger RA1G

Tableaux	Titre	Page
Tableau I.1	Production en tonnes par an	08
Tableau I.2	Parc de stockage et capacité en m ³	24

Chapitre II : Caractéristiques des essences

Tableau II.1	Exemple de composition d'une essence par famille chimique	27
Tableau II.2	Les propriétés physico-chimiques des essences sans plomb	28
Tableau II.3	Indice d'octane des hydrocarbures existent dans les pétroles bruts	43

Chapitre III : Le reformage catalytique « CCR »

Tableau III.1	Les différentes propriétés du catalyseur CR401	64
---------------	---	----

Chapitre VII : Etude du fonctionnement de la colonne 520-C-001 par simulation

Tableau VII.1	Méthodes d'analyse et appareillage	92
Tableau VII.2	Résultats d'analyses de la charge et de reformat pour 24/03/2024	93
Tableau VII.3	Nomenclature des constituants	93
Tableau VII.4	Composition en fraction molaire de la charge d'alimentation de la section de stabilisation (Stream 1)	94
Tableau VII.5	Flux énergétique des équipements	94
Tableau VII.6	La nomenclature des équipements	94
Tableau VII.7	Variation de la TVR (g/cm ²) et Pf (°C) en fonction des différentes températures en tête et en bas de colonne	95
Tableau VII.8	Variation de la TVR (g/cm ²) du reformat stable en fonction de la température (°C) du fond de colonne de stabilisation	97
Tableau VII.9	Variation du Pf (°C) du GPL en fonction de la température de tête de colonne (°C)	98
Tableau VII.10	Le domaine d'application de PR et SRK	100
Tableau VII.11.12	Les Températures et pressions de design et simulées	103
Tableau VII.13	Les débits de design et simulés	104
Tableau VII.14	Composition en fraction molaire de la charge d'alimentation de la colonne de stabilisation 520-C-001 obtenu par le HYSYS (Stream 4)	105
Tableau VII.15	Comparaison des cas de fonctionnement de la colonne 520-C-001	105
Tableau VII.16	Comparaison entre la composition du vapeur de tête de la colonne 520-C-001 design et simulé	107

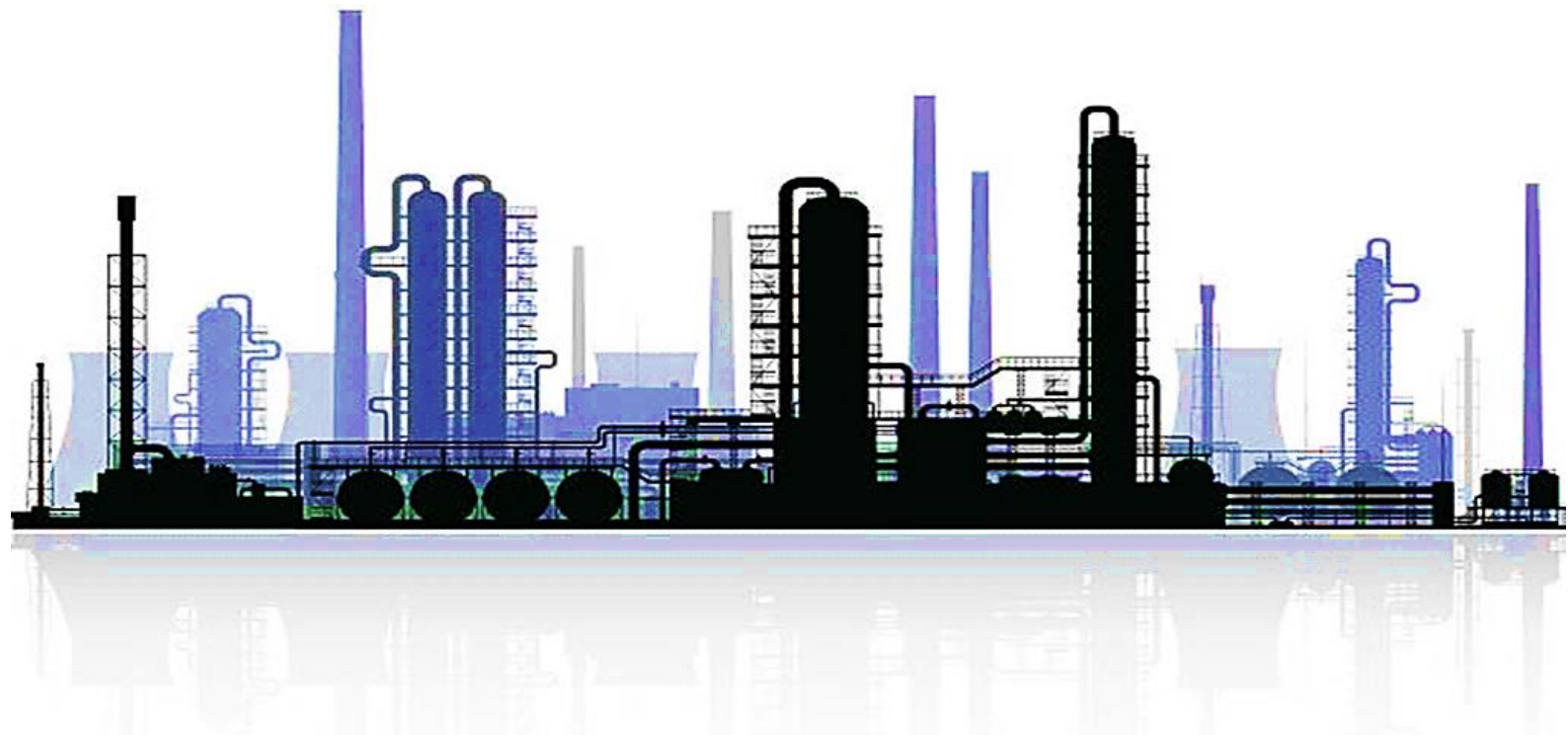
Tableau VII.17	Comparaison entre la composition du fond de la colonne 520-C-001 design et simulé	108
Tableau VII.18	Fraction molaire de C5 dans l'alimentation, le distillat et le résidu de la colonne 520-C-001 en fonction de la température de la charge	114
Tableau VII.19	Fraction molaire de C5 dans le Distillat et le Résidu en fonction de taux de reflux	116
Tableau VII.20	Fraction molaire de C5 dans le Distillat et le Résidu et la TVR de reformat stable en fonction du plateau d'alimentation	117

LISTE DES ABRÉVIATIONS

SONATRACH	Société nationale pour la recherche, la production, le transport, la transformation, et la commercialisation des hydrocarbures
CCR	Continuous Catalytic Reforming
RFCC	Residual Fluid Catalytic Cracking
GPL	Gaz de Pétrole liquéfié
ADU	Atmospheric Distillation Unit
U100	Unité de distillation atmosphérique
U300	Unité de production du gaz
U500	Unité d'hydrotraitement du naphta
U510	Unité d'isomérisation
U520	Unité de reformage catalytique
U530	Unité de craquage catalytique
U560	Unité de traitement du fuel-gaz à l'amine
U570	Unité de Stripage des eaux acide
ARU-580	Unité de la régénération d'amine
TGTU-590	Unité de traitement du gaz résiduaire
ETP	L'usine de traitement des effluents
FGATU	Unité de traitement par amine du fuel gas
U590	Unité de récupération de soufre
U600	Unité MÉROX
C	Atome de carbone
MTBE	Méthyl Tertio Butyl Ether
Max	Maximum
Min	Minimum
RON	Research Octane Number
MON	Motor Octane Number
% vol	Pourcentage volumique
% poids	Pourcentage Massique
ASTM	American Society for Testing and Materials
Ppb	Part per billion
Ppm	Part per million
CFR	COOPERATIVE FUEL RESEARCH
ETBE	Éthyltertiobutyléther
TAME	Le tertioamylméthyléther
PTE	Plomb Tétra Ethyl
PTM	Plomb Tétra Méthyl
BTX	Benzène, Toluène et Xylène
FCC	Fluid catalytic cracking
UOP	Universal Oil Products
IFP	Institut Français du Pétrole
H2/HC	Rapport molaire de l'hydrogène pur à la charge d'hydrocarbure
SR	Straight Run
P	Pression
T	Température
ΔH	Enthalpie de la réaction
CR401	Catalyseur de reformage catalytique
WHSV	Vitesse spatiale horaire en masse

LHSV	Vitesse spatiale horaire liquide
PNA	Paraffines Naphtènes Aromatiques
RMN	Résonance magnétique nucléaire
DMDS	Diméthyle disulfure
C₂Cl₄	Tétrachloroéthylène
EPI	Les équipements de protection individuels
H₂S	Sulfure d'hydrogène
PR	Peng Robinson
SRK	Soave Redlich Kwong
VLE	Vapor Liquid Equilibrium
PFD	Process Flow Diagram

INTRODUCTION GÉNÉRALE



L'exploitation du pétrole comme source stratégique d'énergie est l'un des piliers de l'économie industrielle mondiale. Cette ressource fossile est fortement recherchée pour alimenter la prospérité dans tous les secteurs vitaux de notre époque.

Le pétrole brut est l'une des ressources naturelles les plus précieuses et omniprésentes dans notre monde moderne. Issu de la décomposition de matière organique sur des millions d'années, il se trouve enfoui sous terre et sous les océans dans des gisements souterrains. Cette substance visqueuse et souvent noire est une source vitale d'énergie, de produits chimiques et de matières premières pour une multitude d'industries. Cependant, le pétrole brut n'est pas utilisable directement dans sa forme naturelle. C'est là que le raffinage entre en jeu.

Le raffinage du pétrole brut est un processus complexe qui consiste à séparer les différents composants de ce mélange en fractions utilisables qui alimentent notre économie mondiale et notre mode de vie moderne. Ce dernier comprend l'ensemble des procédés ayant trait à obtenir et valoriser les différentes coupes du pétrole brut dont la distillation atmosphérique arrive en tête.

En fonction de l'objectif recherché, ces procédés sont généralement réunis dans une raffinerie. Dans le processus de distillation du pétrole brut, les naphthas occupent la deuxième position après le gaz. Cette fraction pétrolière représente généralement de 15 à 30 % du poids total du pétrole. Composé d'un mélange complexe, le naphtha est constitué de molécules d'hydrocarbures contenant de 5 à 12 atomes de carbone, comprenant les paraffines, les iso-paraffines, les oléfines, les naphthènes et les aromatiques. Le naphtha contient également du soufre, de l'azote, de l'oxygène, de l'eau, du sel, ainsi que divers métaux tels que le vanadium, le nickel et le sodium. Étant donné l'importance de cette fraction pétrolière et sa demande croissante, l'optimisation de son rendement reste primordiale.

L'hydrotraitement est un procédé catalytique permettant de traiter et diviser le naphtha total en deux fractions dépourvues de contaminants : la première, appelée naphtha léger, est destinée à l'unité d'isomérisation, tandis que la seconde, appelée naphtha lourd, est destinée à l'unité de reforming catalytique.

Les procédés de reformage catalytique permettent de convertir les naphthas lourds, de faible valeur, en un platformat à indice d'octane élevé, utilisant un catalyseur bimétallique (Pt-Sn/ Al_2O_3) de type AXENS_CR 401 pour la formulation des essences, ainsi qu'en aromatiques de grande valeur pour les unités pétrochimiques. Cette amélioration de l'indice d'octane permet d'augmenter le taux de compression, ce qui se traduit par une efficacité accrue des moteurs à combustion. De plus, le reformage catalytique génère de l'hydrogène précieux pour les unités d'hydrotraitement, contribuant ainsi à la production de carburants plus propres.

Le reformat est servi comme base pour la fabrication des essences sans plomb commerciales et ceci est inscrit dans le cadre des initiatives visant à complètement

éliminer l'usage du plomb dans les carburants afin de réduire les impacts nocifs de la pollution sur l'environnement.

À ces raisons, l'industrie du raffinage est contrainte d'améliorer continuellement le procédé de reforming catalytique afin d'obtenir des rendements optimaux en essences qui respectent les normes de qualité requises.

Durant notre mise en service professionnelle à la raffinerie d'Alger (RA1/G), nous avons été affectés à unité de reforming CCR (U-520).

Durant notre séjour nous avons été chargés d'étudier le fonctionnement de la colonne de stabilisation 520-C-001 qui diminue la tension de vapeur de platformat non stabilisé provenant de la section réactionnelle de l'unité 520 pour répondre aux normes requises. En utilisant le simulateur HYSYS pour simuler la section de stabilisation de la raffinerie d'Alger dans Aspen HYSYS Petroleum Refining. Nous allons utiliser la composition détaillée de l'alimentation (teneur en PIONA) et les données de conception telles que les paramètres de fonctionnement du stabilisateur, les rendements en platformat et les paramètres des différentes sections contenant dans le schéma PFD de la section de stabilisation. Notre objectif est de faire une étude complète de la colonne pour satisfaire le besoin en qualité pour cela on a élaboré une approche matricielle de tous les paramètres de la colonne à savoir les profils températures et de pressions ,taux de reflux froid ,le profil des flux de trafic des phases à l'équilibre thermique afin de réduire les gaz légers au fond de la colonne .Cette simulation de processus de séparation permettent également de prévoir le résultat de certaines actions, ce qui contribue à accroître les gains, la sécurité et/ou la maîtrise du processus.

Ce travail comprend une introduction générale qui énonce clairement l'objectif du sujet traité, suivi de sept chapitres répartis en deux parties distinctes :

Partie théorique

- ❖ **Le chapitre I :** Donne un aperçu général sur la raffinerie d'Alger, son historique, sa situation géographique et ses différentes structures.
- ❖ **Le chapitre II :** Exposé des généralités sur les essences, les procédés de leur production et leurs caractéristiques physico-chimiques.
- ❖ **Le chapitre III :** Décrit le procédé de reformage catalytique et ses types, son objectif, ses réactions fondamentales, les variables opératoires de l'RCC ainsi que le catalyseur utilisé.
- ❖ **Le chapitre IV :** Présente la théorie de la rectification, ses lois fondamentales, bilan de matière et thermique de la colonne de rectification.
- ❖ **Le chapitre V :** Donne une description détaillée du procédé de reformage catalytique CCR et ses diverses sections au niveau de l'unité de reforming catalytique U520.
- ❖ **Le chapitre VI :** Explique l'organisation de la sécurité dans la raffinerie d'Alger et fournit des instructions générales sur la sécurité particulière à l'unité de reforming catalytique.

Partie pratique

- ❖ **Le chapitre VII :** Présente et discute les résultats d'analyses, la simulation de la colonne de stabilisation 520-C-001 sous les conditions opératoires du design, au moyen du logiciel HYSYS. Interprète ensuite les résultats de cette simulation, en examinant les profils de la colonne et en évaluant l'impact de certains paramètres opératoires sur son fonctionnement, notamment en ce qui concerne les variations de tension de vapeur.

En conclusion, ce travail sera clôturé par une synthèse générale des résultats obtenus.

CHAPITRE I

PRÉSENTATION DE LA RAFFINERIE D'ALGER RA1G



I.1 Introduction

En Algérie, l'essor de l'industrie de raffinage a débuté avec la découverte et l'exploitation du pétrole brut de Hassi Messaoud. La première unité a été érigée sur le site de la découverte, orientée vers la satisfaction des besoins croissants des sociétés impliquées dans la recherche et l'exploitation du pétrole brut.

Dès l'obtention de l'indépendance, l'Algérie s'est résolument engagée à promouvoir le développement économique en favorisant la mise en place d'une industrie pétrolière axée sur la transformation systématique de ses hydrocarbures. [1]

Dans ce chapitre, nous aborderons de manière concise une vue d'ensemble de la raffinerie d'Alger RA1G, en mettant en lumière son historique, sa localisation géographique, ainsi que ses installations et unités diverses.

I.2 Présentation de SONATRACH

SONATRACH est une compagnie étatique algérienne et occupe une position prépondérante sur la scène internationale dans le secteur des hydrocarbures. **En 2013** le groupe pétrolier et gazier est classé au premier rang en Afrique et au 12ème rang mondial, toutes activités confondues, avec un chiffre d'affaires à l'exportation dépasse les 63 milliards de US. Née le 31 décembre 1963, la compagnie intervient dans l'exploration, la production, le transport par Canalisations, la transformation et la commercialisation des hydrocarbures et de leurs dérivés.

Elle est 4ème exportateur mondial de GNL, 3ème exportateur mondial de GPL et 5ème exportateur de Gaz Naturel. Grâce à une stratégie de diversification, la société s'engage également dans la production d'énergie électrique, les énergies nouvelles et renouvelables, le dessalement d'eau de mer, ainsi que la recherche et l'exploitation minière. Poursuivant sa stratégie d'internationalisation Sonatrach opère en Algérie et dans plusieurs régions du monde : Afrique (Mali, Niger, Libye, Egypte), Europe (Espagne, Italie, Portugal, Grande Bretagne), Amérique Latine (Pérou) et USA.

I.2.1 Ses missions :

- ↳ Le processus de raffinage des hydrocarbures et de leurs dérivés, ainsi que toutes les opérations associées.
- ↳ Le développement de toutes formes collaboratives, tant sur le territoire algérien qu'à l'étranger.
- ↳ L'adhésion aux normes spécifiques et à la qualité des produits raffinés.

I.2.2 Ses objectifs stratégiques :

- ↳ La réhabilitation des installations des raffineries pour un maintien en bon état de fonctionnement à moyen et long terme.

- ↳ La modernisation de l'instrumentation de l'ensemble des installations des raffineries pour un meilleur contrôle et stabilité du fonctionnement.
- ↳ Il est impératif de respecter les normes en constante évolution régissant les produits raffinés sur les marchés nationaux et internationaux pour garantir la conformité et maintenir la compétitivité. [2]

I.3 Historique de la raffinerie d'Alger

La raffinerie d'Alger est une unité de traitement et de raffinage du pétrole brut ; elle a été construite **en 1960** par une société française nommée « **FOSTER WHEELER** » Le démarrage de cette dernière a eu lieu le **1964**, et le complexe a coûté 27 milliards de centimes. [3] Elle est considérée la deuxième plus grande raffinerie d'Algérie en considérant sa capacité de traitement d'environ **3,645 millions tonnes/an**, elle est actuellement exploitée par SONATRACH.

Entre **novembre 2019 et février 2020**, la raffinerie a procédé à l'installation de son MS Block pour la production des composants destinés à la fabrication des essences (hydrotraitement du naphta, reforming CCR et isomérisation) ainsi que son RFCC Block pour le craquage catalytique (traitement des GPL associés, traitement des eaux acides, régénération des amines, récupération du soufre). [4]



Figure I.1 : Raffinerie d'Alger

I.4 Situation géographique de la raffinerie d'Alger [5]

La raffinerie d'Alger est implantée à Sidi Arcine, dans la commune de Baraki, à 20 km à l'est d'Alger. Elle est située à une altitude de 20 mètres. Occupant une superficie totale de 182 hectares, dont 96 hectares sont dédiés aux structures construites et clôturées, le site de la raffinerie d'Alger est soigneusement délimité :

- **Au Nord-Ouest** par le dépôt NAFTAL GPL et le centre enfuteur.
- **Au Nord** par les habitants d'El Harrach.
- **Au Sud** par les habitations de Baraki.
- **Au Sud Est** par la Direction Générale de SONATRACH/ACTIVITÉ AVAL/DIVISION RAFFINAGE et le siège de SONATRACH/TRC.
- **Au Nord, Nord-Ouest, Sud-Ouest et Est** par des terrains agricoles.

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

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

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



Figure I.2 : Vue aérienne avec Google Earth présentant l'emplacement de la raffinerie d'Alger

I.5 La réhabilitation de la raffinerie d'Alger [06]

L'Algérie, consciente des défis majeurs induits par les spécifications de plus en plus strictes des produits raffinés, en particulier des carburants et des exigences environnementales en termes de santé, sécurité et préservation de l'environnement, l'Algérie s'est engagée dans un programme ambitieux de réhabilitation, de modernisation et d'extension de son infrastructure de raffinage.

Les préoccupations liées à la croissance constante de la demande énergétique et aux implications environnementales ont conduit à l'initiation du projet de réhabilitation de la raffinerie d'Alger. Ce projet vise à répondre aux besoins croissants tout en intégrant des normes plus strictes, démontrant ainsi l'engagement continu de l'Algérie envers la durabilité et l'efficacité de son secteur de raffinage.

Les principales causes de La Réhabilitation :

- ✧ Les installations donnent des signes alarmants de vieilles (renouement).
- ✧ Utilisation du plomb pour la production des essences qui est toxique pour l'environnement.
- ✧ L'incapacité de satisfaire la demande quantitative et qualitative du marché national en carburants.
- ✧ Valorisation du fuel.
- ✧ Le développement et modernisation d'outil et des procédés du raffinage.



Figure I.3 : La raffinerie avant réhabilitation



Figure I.4 : La raffinerie après réhabilitation

I.6 Objectif et capacité de production [6]

Cette raffinerie a pour objectif de traiter le pétrole brut de HASSI-MESSOUAD seul ou mélangé avec du condensat provenant des champs de HASSI- R'MEL afin d'obtenir des coupes pétrolières. L'objectif ultime est de produire des coupes pétrolières de haute qualité.

À la suite d'une réhabilitation, la capacité de traitement de la raffinerie a été significativement améliorée passant de 2.7 à 3.5 millions de tonnes par an pour le pétrole brut de Hassi-Messaoud. Cette augmentation se traduit par une capacité de traitement quotidienne de 10 000 tonnes sur une période opérationnelle de 350 jours par an.

Le tableau suivant représente les quantités des produits générés par la raffinerie exprimée en tonnes par an :

Tableau I.1 : Production en tonnes par an

Produit	Production (tonnes/an)
Propane	69333
Butane	209667
Naphta	76000
Kérosène	620666
Gasoil	1261667
Fuel oil	60000
Isomérat	364333
Reformat	603333
Essence normal	600000
Essence super	757000
Essence RFCC	376000

I.7 Les principales installations de la raffinerie d'Alger

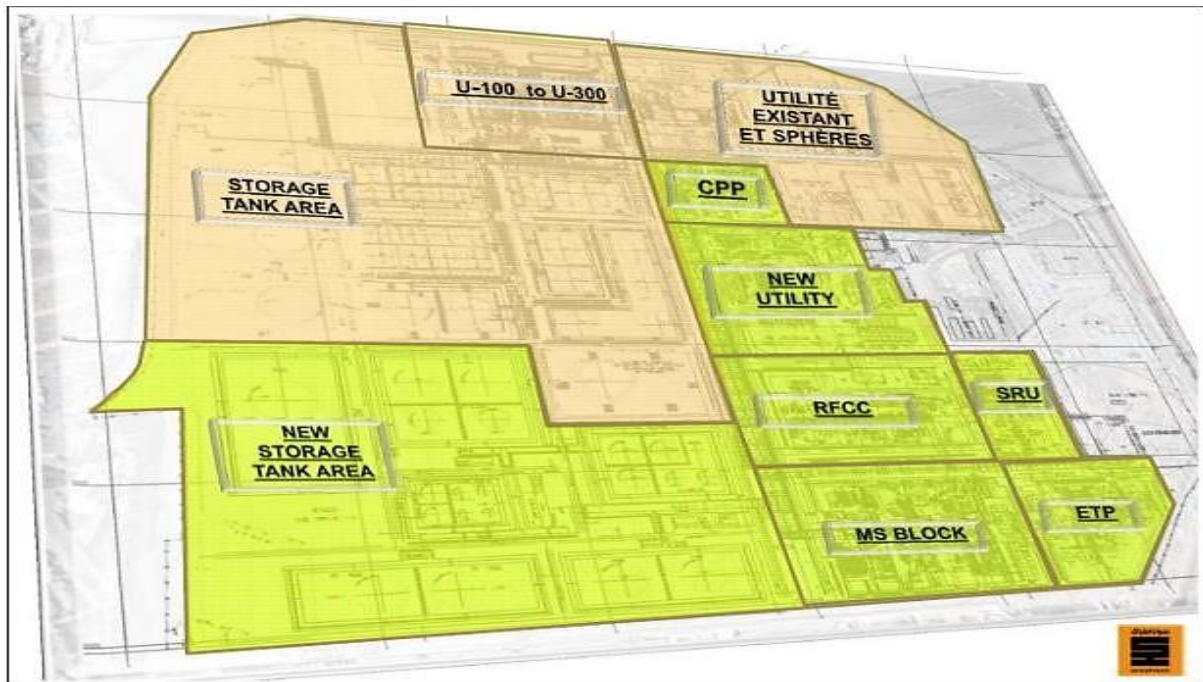


Figure I.5 : Répartition des zones et unité de production dans la Raffinerie d'Alger

I.7.1 Unité de distillation atmosphérique U100

Destinée à séparer les différents produits pétroliers contenus dans le pétrole brut, c'est l'unité mère de la raffinerie (**U 100**), elle a été conçue pour traiter soit le brut de **Hassi Massaoud** seul ou bien en mélange avec des proportions variables n'excédant pas 28% en poids de condensat provenant de **Hassi-Rmel**.

Les coupes issues du procédé sont les suivantes :

- ↳ **Les hydrocarbures légers** contenant des gaz incondensables qui seront brûlés dans les fours de la raffinerie, du butane et du propane qui seront traités au niveau de l'unité gaz-plant.
- ↳ **L'essence légère (C4 – C10)** ; entrant dans la constitution des carburants automobiles. Elle est la plus légère fraction du pétrole, sa limite d'ébullition varie entre 30 à 200°C.
- ↳ **Un solvant léger et un autre lourd** tous deux alimentent l'unité de platforming.
- ↳ **Du kérosène (C 10 - C14)** ; c'est la fraction pétrolière qui vient après l'essence sa température d'ébullition varie entre 130 et 280°C. Il fournit les produits commerciaux, pétrole lampant et le carburéacteur.
- ↳ **Le gas-oil léger (C14 – C22)** ; matière de base du gas-oil moteur commercial.
- ↳ **Le gas-oil lourd** ; entrant dans la construction des fuels légers.

↳ **Un résidu** ; matière de base pour la constitution des fuels léger et lourd. [6]

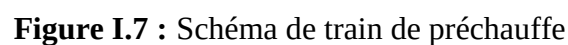


Figure I.6 : l'unité de distillation atmosphérique (U100)

Les installations principales dans la limite de zone de l'unité incluent le train de préchauffage section I, le dessaleur, le train de préchauffage section II, le ballon de pré-vaporisation, le train de préchauffage section III, la section de pré-vaporisation, le train de préchauffage section IV, le réchauffeur atmosphérique, la colonne atmosphérique, le circuit de tête de la colonne atmosphérique, la rectification de la colonne atmosphérique, le stabilisateur de naphta et le système de vide. [6]

I.7.1.a Section de préchauffage :

À partir des réservoirs de stockage, le pétrole brut de Hassi-Messaoud ou le mélange de brut Hassi Messaoud et de condensat Hassi Rmel est pompé à l'aide de pompes verticales puis refoulé en deux flux identiques à travers les échangeurs. Ensuite, le brut chauffé quitte l'échangeur pour entrer dans le dessaleur où les sels et l'eau sont éliminés puis dans le ballon de détente pour se débarrasser d'une partie des produits légers ainsi que de l'eau restante dans la charge. Le brut est ensuite repris et refoulé dans les échangeurs pour être préchauffé avant d'entrer dans la colonne de préflash. [6]



I.7.1.b Section de préflash C-501 :

La colonne de préflash a pour but de séparer le naphta existant dans le brut, ensuite entre dans le ballon **D-501** et envoyé vers la colonne de stabilisation **C-104**. Le produit de fond de colonne de préflash est repris par la pompe pour être refoulé dans les échangeurs, à la sortie de l'échangeur il entre alors dans la zone de convection du four **F501**. [6]

I.7.1.c Section de distillation atmosphérique :

La colonne atmosphérique **C101** est la pièce principale de l'unité de distillation atmosphérique, c'est une colonne où se passe la séparation des liquides et les gaz.

C'est dans cette section que s'opère la séparation des différentes coupes qui seront soutirées de la colonne aux différents niveaux et par ordre de volatilité croissante.



Figure I.8 : la colonne de distillation atmosphérique

I.7.1.d Section de stabilisation :

La colonne de stabilisation ou de débutanisation **C-104** a pour but de séparer les gaz liquéfiés existants dans le brut. [6] (Voir l'annexe 01)

I.7.2 Unité de Gas plant (U300)



Figure I.9 : Unité de gaz plant(U300)

L'unité de Gas plant (**U300**) a pour fonction la séparation et le traitement des gaz provenant des deux unités précédentes, en vue de la production de propane et de butane liquéfiés à des fins commerciales. En plus de cette opération de séparation, le Gas-plant est également conçu pour traiter le propane et le butane au moyen d'un système de tamis moléculaires, permettant ainsi d'éliminer toute présence d'humidité et de composés soufrés dans ces gaz.

L'alimentation de cette unité sera au maximum de **96 m³/j**. Cette capacité correspond au mélange de **415 m³/j** venant de la section **100** avec **545 m³/j** venant de l'unité platforming.

Cette dernière contient :

- ↪ **Un ballon tampon D301.**
- ↪ **Un déethaniseur C301.**
- ↪ **Un ballon séparateur D302.**
- ↪ **Un dépropaniseur C303.**
- ↪ **Un ballon séparateur.**
- ↪ **Traitement butane et propane par des tamis moléculaire (C303A et D305 pour C3, C303B et D307 pour le C4).**
- ↪ **04 pompes.**
- ↪ **08 échangeurs. [7]**

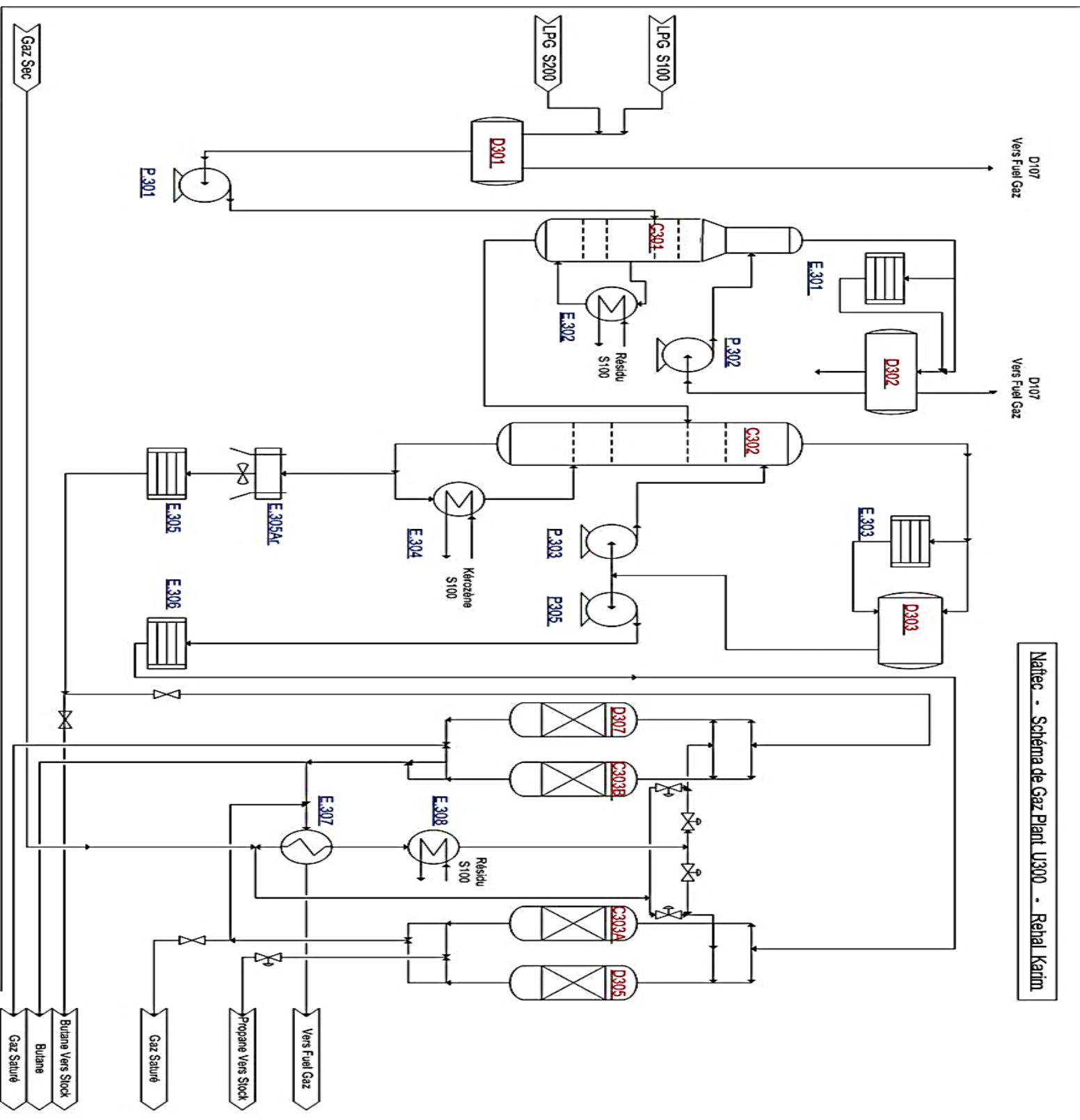


Figure I.10: Schéma d'unité gaz-plant (U300)

I.7.3 Unité MS BLOCK

Cette unité fait partie intégrante du nouveau projet de la raffinerie et a pour mission spécifique le traitement **du naphta**. Elle est constituée de trois unités distinctes, chacune contribuant à des aspects spécifiques du processus global.



Figure I.11 : Unité MS BLOCK

I.7.3.A Unité d'Hydrotraitement de Naphta (NHT) (U500) :

L'objectif premier de l'unité d'hydrotraitement de naphta est de générer des charges hydrotraitées exemptes d'impuretés afin de fournir de manière adéquate les unités d'Isomérisation (**unité 510**) et de Reformage (**unité 520**). Ces charges doivent présenter des teneurs en contaminants suffisamment faibles comme le soufre, l'azote, l'eau, les halogènes, dioléfines, oléfines, le mercure, l'arsenic et d'autres métaux pour ne pas affecter les unités en aval.

L'unité d'hydrotraitement de naphta est alimentée en naphta de distillation directe provenant de la distillation de pétrole brut située en amont. Ce naphta contient des concentrations en contaminants qui sont préjudiciables aux catalyseurs de reformage et d'isomérisation et il nécessite par conséquent un prétraitement. [6]

I.7.3.B Unité D'isomérisation de Naphta Léger (U510) :

Ce procédé a pour objectif d'améliorer l'indice d'octane recherche (**RON**) et l'indice d'octane moteur (**MON**) de la charge de naphta léger (**principalement C₅/C₆**) avant mélange dans le pool carburant. La fraction de naphta léger a généralement une teneur élevée en isomères normaux ce qui se traduit par un faible indice d'octane (**généralement < 68**). Le procédé d'isomérisation convertit, à l'équilibre, une proportion de ces isomères normaux à faible indice d'octane en isomères ramifiés à indice d'octane plus élevé.

Ce processus, conçu et commercialisé sous licence par **Axens**, comporte deux réacteurs à lit fixe adiabatique, avec des réactions d'isomérisation de coupe **C₅/C₆** réalisées dans les deux réacteurs. Les réactions d'isomérisation sont exécutées sur un catalyseur chloré à lit fixe dans un environnement d'hydrogène. Les conditions d'exploitation ne sont pas sévères comme en témoignent la pression de fonctionnement modérée, la faible température, la faible pression partielle d'hydrogène et la vitesse spatiale élevée du catalyseur. Ces conditions d'exploitation favorisent la réaction d'isomérisation, réduisent au maximum l'hydrocraquage et le coût d'investissement. [6]

I.7.3.C Unité de Reformage Catalytique de Naphta Lourd (CCR) :

Octanizing[®] représente le nom de marque déposée de la partie concédante (**Axens**) pour le procédé de reformage faisant appel à la régénération catalytique en continu.

L'objectif central de procédé **Octanizing**[®] est de produire un reformat à haut indice d'octane, l'un des principaux composants du stock d'essence ainsi qu'un gaz riche en hydrogène. La charge **Octanizing**[®] est soit du naphta de distillation directe soit du naphta de craquage, généralement mélangé à du naphta de distillation directe. En raison de la présence systématique de contaminants et des caractéristiques spécifiques du naphta de craquage, un prétraitement du naphta plus ou moins élaboré est toujours nécessaire.

Octanizing[®] est un procédé de reformage catalytique du naphta basé sur la technologie dont la partie concédante est propriétaire. Il comporte deux sections :

- ↳ Le reformage catalytique du naphta proprement dit comprenant réacteurs, réchauffeurs, récupération de l'effluent et stabilisation.
- ↳ La circulation du catalyseur et la régénération continue mettant en jeu la technologie de manipulation de solides et de lit mobile. [6]

I.7.4 Unité de Craquage Catalytique RFCC (U530)

L'objectif primordial de l'unité de craquage catalytique de fluide résiduel (**RFCC**) réside sur la conversion des fractions de pétrole brut lourd **RCO + HGO** issues de l'unité **ADU (unité 100)** en hydrocarbures plus légers et de meilleure valeur à haute température et à pression moyenne en présence d'un catalyseur à base de silice et d'alumine finement divisées.

Les produits de la section colonne principale sont le gazole léger de craquage catalytique (**LCO**) et l'huile clarifiée (**CLO**, qu'on appelle parfois fonds de colonne principale). Pour assurer un fonctionnement en distillat maximal, le naphta lourd est mélangé au produit LCO et le HCO est recyclé dans la colonne de réacteur **530-R-001**.

Cette unité est composée de trois sections distinctes :

- ↳ **Section de régénération du catalyseur.**
- ↳ **Section de la colonne principale.**
- ↳ **Section de concentration de gaz.**

Les flux de vapeur et de liquide en tête de la colonne principale subissent des traitements complémentaires dans la section concentration des gaz. Les produits issus de cette section sont le fuel gas acide, le GPL acide et l'essence légère. Les GPL acides sont acheminés jusqu'à l'unité **MÉROX (U600)** pour élimination du H_2S et des mercaptans avant d'être séparés en produits de propane et de butane dans le séparateur C3/C4 530-C-045 de la section concentration des gaz. [6]



Figure I.12 : RFCC UNIT-530 / MEROX UNIT-600

I.7.5 Sulfur Bloc Unit



Figure I.13 : Unité Sulfur Block

I.7.5.a Unité de traitement du fuel-gaz à l'amine (U560) :

L'objectif de l'unité **FGATU** (unité de traitement par amine du fuel gas) est de diminuer la teneur en H_2S du gaz acide produit dans les unités de procédé de la raffinerie d'Alger au moyen de l'absorption chimique avec une solution d'amine. L'amine en circulation est une solution de diéthanolamine (DEA) à 25% en poids.

Le fuel gas acide est produit dans les unités suivantes :

- ↳ L'unité de distillation atmosphérique/usine de gaz (**ADU-100/GP-300**).
- ↳ Le craquage catalytique des fluides résiduels (**RFCC-530**).
- ↳ L'unité d'hydrotraitement du naphta (**NHT-500**). [6]

I.7.5.b Unité de Stripage des eaux acide (U570) :

L'unité de stripping d'eau acide (**SWS**) est conçue pour traiter l'eau acide combinée provenant de l'unité de distillation atmosphérique (**ADU-100**), de l'unité de craquage catalytique des fluides résiduels (**RFCC-530**), de l'unité d'hydrotraitement du naphta (**NHT-500**), de l'unité de régénération d'amine (**ARU-580**) et de l'unité de traitement du gaz résiduaire (**TGTU-590**).

Après le traitement, l'eau strippée du produit est évacuée vers l'unité de distillation atmosphérique (**ADU-100**), l'unité de craquage catalytique des fluides résiduels (**RFCC-530**) pour être utilisée comme eau de lavage du dessaleur ou l'usine de traitement des effluents (**ETP**).

L'unité SWS est conçue pour traiter **41,5 t/h** d'eau acide. L'unité est capable de traiter l'eau acide à des capacités comprises entre 41% et 110% des taux totaux d'alimentation de design. [6]

I.7.5.c Unité de régénération de l'amine (ARU) (U580) :

L'objectif central de l'unité de régénération de l'amine (**ARU**) consiste à fournir une amine pauvre de l'unité de traitement par amine du fuel gas (**FGATU**) et de l'unité Mérox par caustique, tout en assurant la régénération de l'amine riche provenant de ces deux unités. La solution d'amine en circulation est une composition de diéthanolamine (DEA) à une concentration de 25% en poids.

Cette démarche permet d'optimiser l'efficacité des processus associés en recyclant et en réutilisant l'amine, tout en garantissant des performances élevées dans le traitement du fuel gas et dans l'unité Mérox par caustique. En somme, l'ARU joue un rôle essentiel dans la gestion et l'optimisation des ressources d'amine, contribuant ainsi à maintenir une efficacité opérationnelle soutenue de l'ensemble du système. [6]

I.7.5.d Unité de Récupération du soufre (U590) :

L'objectif principal de l'unité de récupération de soufre est de transformer les espèces de soufre présentes dans le flux de gaz acide des unités de la raffinerie (Unité-580, unité 570 et le flux des futures unités afin de minimiser la pollution de l'air de la raffinerie.

I.7.6 La Zone Des Utilités : [6]



Figure I.14: La Zone des Utilités

Se composent des unités suivantes :

➤ **Unité de l'eau brute (U 701) :**

Cette unité reçoit de l'eau brute des puits de forage situés à l'intérieur de la raffinerie et peut également être alimentée en eau de **SEAL** par un pipeline. L'unité d'eau brute 701 distribue l'eau aux différents utilisateurs de la raffinerie. [6]

➤ **Les tours de refroidissement (U 710/711) :**

Cette unité fournit de l'eau de refroidissement aux utilisateurs au sein de la raffinerie et elle est alimentée par l'unité d'eau brute **701**. [6]

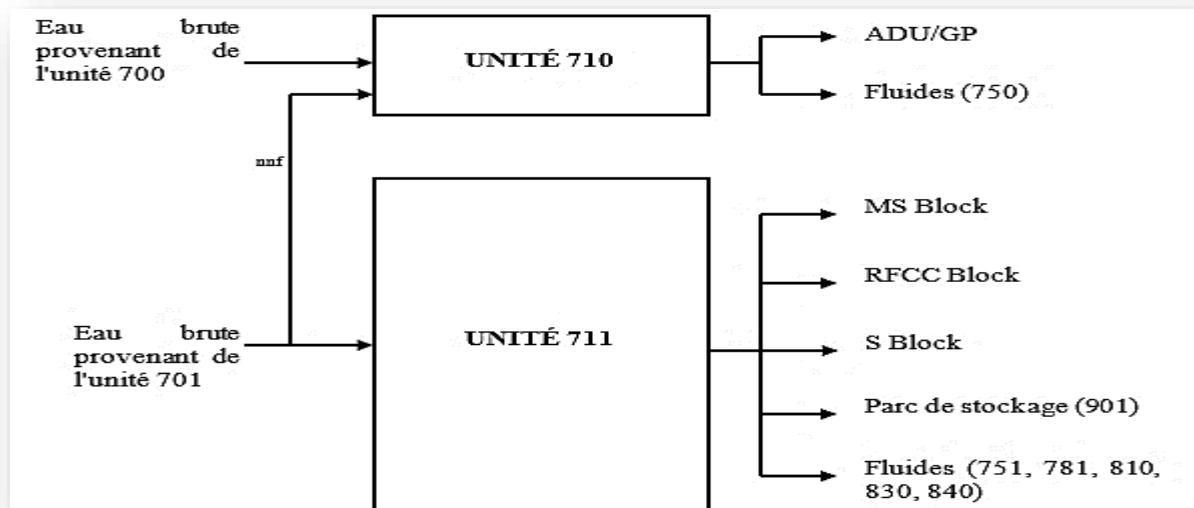


Figure I.15 : Schéma de réseau de refroidissement

➤ **Unité d'eau déminéralisée (U 720) :**

Cette unité reçoit de l'eau brute provenant de l'unité d'eau brute 701 située au sein de l'unité d'eau déminéralisée 720. Elle distribue de l'eau déminéralisée aux différents utilisateurs au sein de la raffinerie :

- Eau d'appoint pour le réseau d'eau d'alimentation de la chaudière.
- Solvant pour préparer des solutions chimiques.
- Eau pour dilution, réaction et lavage.
- Eau dessalée de réserve pour le dessaleur dans l'unité 100 lorsque de l'eau strippée et de l'eau brute ne sont pas disponibles la raffinerie et traite cette eau pour la convertir en eau déminéralisée. [6]

➤ **Réseau D'eau potable existant (U730) :**

L'eau potable existante (U730) est actuellement utilisée pour répondre à la demande en eau potable des bâtiments existants et comme eau d'étanchéité pour la torchère et aussi pour refroidir les pompes d'exportation hors site. [6]

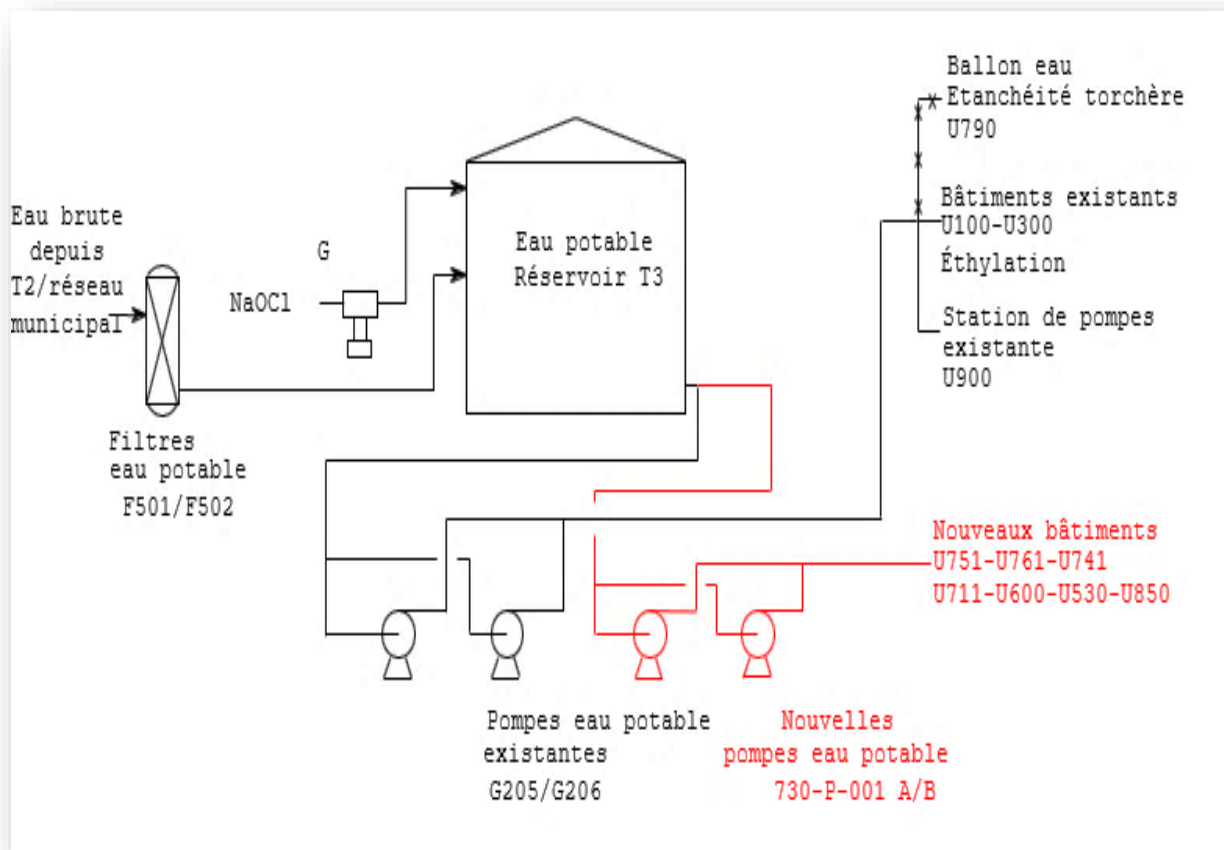


Figure I.16: Schéma de réseau d'eau potable

➤ **Unité d'eau anti incendie (U 741) :**

Le nouveau réseau d'eau anti-incendie (**U-741**) mis en œuvre dans le « Projet de réhabilitation et d'adaptation » de la raffinerie d'Alger couvre la demande en eau anti-incendie à la fois dans l'installation existante (zone à réhabiliter) et la nouvelle installation (zone à adapter). La station de pompage d'eau anti-incendie existante (**U740**) ne sera pas réutilisée. [6]

➤ **Unité de vapeur et d'alimentation de la chaudière (U751) :**

Les systèmes de vapeur et d'eau d'alimentation de chaudière font partie des nouvelles installations pour la raffinerie d'Alger et sont désignés sous l'appellation d'unité **CPP 751** (centrale de production propre, ou centrale électrique dédiée à la production d'électricité pour consommation propre). [6]

Cette unité est conçue pour fournir de la vapeur aux consommateurs dans les installations des unités de procédés et pour produire une eau d'alimentation de chaudière (**EAC**) de qualité utilisée en interne par les nouvelles chaudières mais aussi fournie sous forme d'EAC haute pression (HP) à différentes unités de la raffinerie. En outre, le complexe est équipé d'un turbogénérateur à gaz (Gas Turbine Generator, GTG) et d'un turbogénérateur à vapeur (Steam Turbine Generator, STG) raccordés au système de contrôle-commande électrique (Electrical Control System, ECS) et qui couvrent les besoins électriques de l'ensemble de la raffinerie.

➤ **Système De FIOUL ET DE FUEL GAS (U761/U760) :**

L'objectif du système de fioul et de fuel gas est d'alimenter en combustible les réchauffeurs à combustion des unités des procédés ainsi que les chaudières de centrale électrique et le générateur de vapeur à récupération de chaleur (**HRSG**) de la nouvelle centrale de production d'électricité pour consommation propre ou centrale de production propre (**CPP**). Les chaudières et la plupart des réchauffeurs sont de type mixte (au fioul et au fuel gas). Les petits utilisateurs de fuel gas comprennent le système de torchère de la raffinerie pour la purge des pilotes et des collecteurs.

Le fuel gas est produit à partir des effluents gazeux de la raffinerie et il est principalement composé de :

- ↳ Gaz riche en H₂ en provenance du **CCR**.
- ↳ Fuel gas non corrosif en provenance de l'unité **FGATU (unité 560)**. [6]

➤ **Unité de production d'air (U 781) :**

L'air comprimé est essentiel dans la raffinerie pour multiples usages telle que l'air pour le fonctionnement des instruments utilisés dans l'installation ainsi que pour purger certains tableaux de commande.

Et en tant qu'air comprimé pour les robinets d'incendie, pour la régénération catalytique, pour le décokage des fours etc. [6]

➤ **La torche (U 791) :**

Le système de torchère implanté au sein de la raffinerie d'Alger a pour mission essentielle de rassembler de manière sécurisée et d'éliminer les flux de décharge d'hydrocarbures gazeux générés par les différentes opérations de la raffinerie ainsi que les liquides entraînés ou condensés à l'intérieur des conduites de la torchère. [6]

➤ **Unité de production d'azote (U 810) :**

L'unité de production d'azote consiste en une unité de production d'azote gazeux et liquide avec des installations associées de stockage et de vaporisation de l'azote liquide.

L'ensemble est conçu pour assurer :

- L'inertage/le séchage des installations pendant le démarrage.
- La purge des systèmes pendant les mises à l'arrêt.
- La régénération catalytique pendant/après le processus.
- La purge continue des joints d'étanchéité des compresseurs.
- La couverture des réservoirs tampons et des réservoirs de stockage.

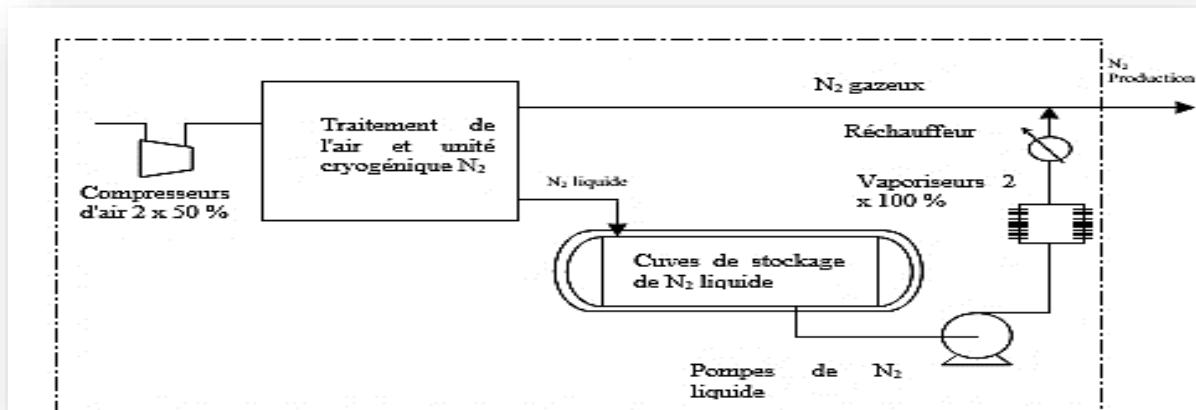


Figure I.17 : Schéma de production d'azote

➤ **Unité de polissage des condensats CPU (U 830) :**

Elle consiste en une installation centralisée de traitement des condensats pollués générés par diverses unités de traitement de la raffinerie, en aval les condensats purifiés provenant de **l'unité CPU (Est installée au sein des nouvelles unités de fluides de la raffinerie d'Alger)** sont renvoyés vers le désaérateur de la nouvelle unité **CPP (U 751)**. [6]

➤ **Unité de soude caustique et acide chlorhydrique (U 840) :**

Le système de soude caustique est prévu pour satisfaire les exigences de la raffinerie.

➤ **Unité de traitement des effluents (U 850) :**

L'objectif de cette unité est le traitement de toutes les eaux usées générées par l'exploitation de la raffinerie. Les eaux usées sont collectées et traitées dans la nouvelle station de traitement des effluents (ETP). [6]

I.7.7. Parc de stockage



Figure I.18 : Parc de Stockage de la Raffinerie d'Alger



Figure I.19 : Sphère de stockage des GAZ liquide « propane et butane »

Il contient 53 réservoirs cylindriques d'une capacité totale de 474500 m³ pour le stockage des différents produits et 9 réservoirs sphériques d'une capacité de 15106 m³ pour le stockage du propane et du butane.

Tableau I.2 : Parc de stockage et capacité en m³

Produit	Bac	Capacité du bac en m ³	Capacité totale en m ³
Alimentation NHT	A 102	10000	20000
	A 103	10000	
Gasoil	A 201	20000	80000
	A 202	20000	
	TK 203	20000	
	TK 204	20000	
Essence sans plomb commerciales	A 106	12500	80400
	A 105	10000	
	A 107	10000	
	C 1	2900	
	B 2	5000	
	TK 110	10000	
	TK 111	10000	
	TK 112	10000	
Gazoline	A 104	10000	17900
	C 3	2900	
	B 10	5000	
Reformat	C 2	2500	10000
	C 8	2500	
	B 4	5000	
Jet A-1	TK 005	5000	25000
	B 6	5000	
	C 6	2500	
	B 1	5000	
	B 7	5000	
	C 7	2500	
Rejets station traitement des effluents	B8	5000	5000
Sloops	D 1	1000	3000
	D 2	1000	
	D 3	1000	
Pétrole brut	A 301	35000	147400
	A 302	35000	
	A 303	37400	
	TK 401	40000	

I.7.8 Le Laboratoire

Le laboratoire effectue sur les différents produits intermédiaires ou finis, un certain nombre de tests classiques afin de contrôler les spécifications des produits pétroliers selon les normes et détecter les anomalies de fonctionnement du process pour optimiser les paramètres.

Le département laboratoire fait partie de la sous-direction technique et il est composé de deux services :

I.7.8.a Service contrôle :

Comme son nom l'indique, elle est chargée de contrôler la qualité des produits et effectue pour cela différents types d'analyses :

- ↪ La distillation permettant de vérifier le point initial et le point final de la coupe pétrolière.
- ↪ La mesure de la densité.
- ↪ La vérification des points suivantes : congélation, trouble, et point d'éclair du gasoil et du kérosène ou/et jet A1.
- ↪ La mesure de la conductibilité de kérosène et/ou jet A1.
- ↪ La vérification de la couleur de certains produits.
- ↪ La mesure de l'indice des essences à l'aide d'un moteur CFR. [6]

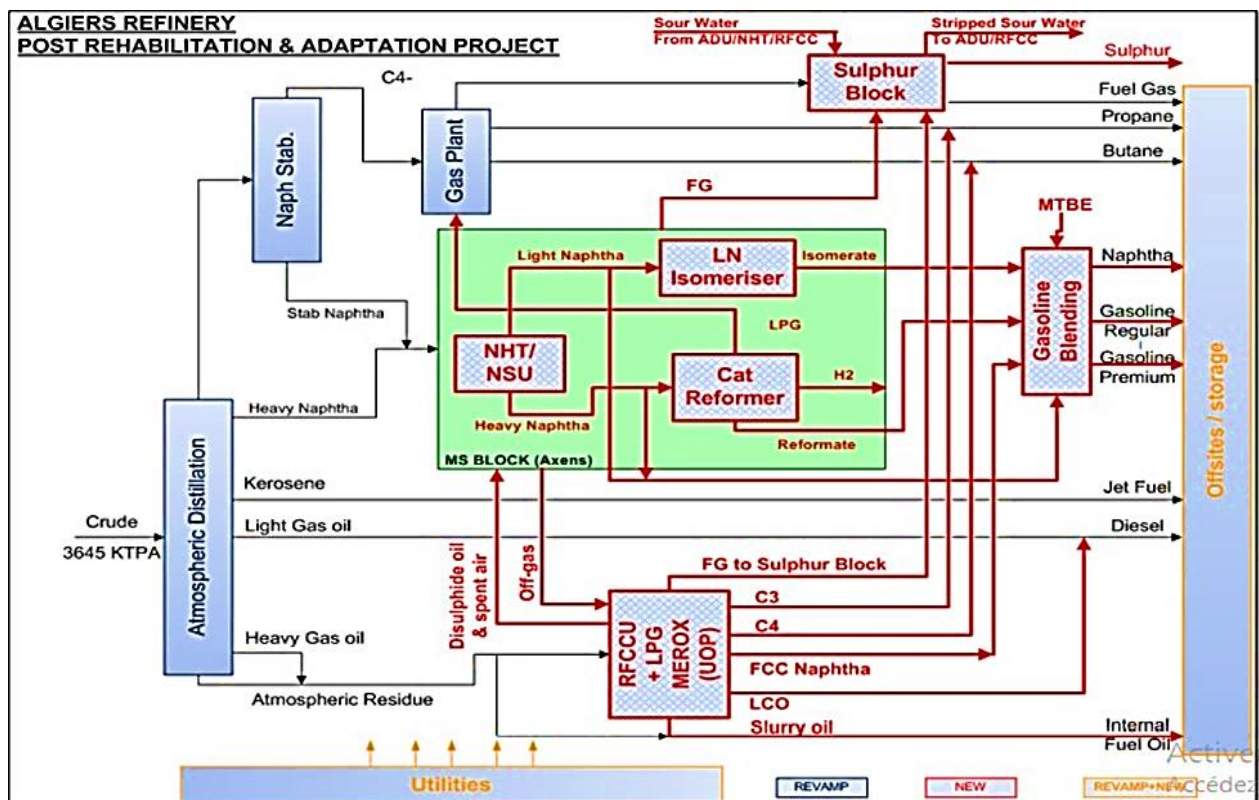


Figure I.20 : Schéma synoptique de la raffinerie d'Alger après la réhabilitation [6]

I.7.9 Salle de contrôle centralisée [6]**I.7.9.a Introduction :**

La salle de contrôle centralisée de l'industrie est le cœur névralgique d'une installation industrielle moderne. Elle est spécialement conçue pour surveiller, contrôler et gérer l'ensemble des opérations et des processus essentiels au bon fonctionnement de l'industrie. La salle de contrôle centralisée rassemble une multitude de technologies, de systèmes et d'opérateurs qualifiés pour assurer une gestion efficace, sécurisée et optimisée de toutes les activités.

I.7.9.b Equipement de cette salle :

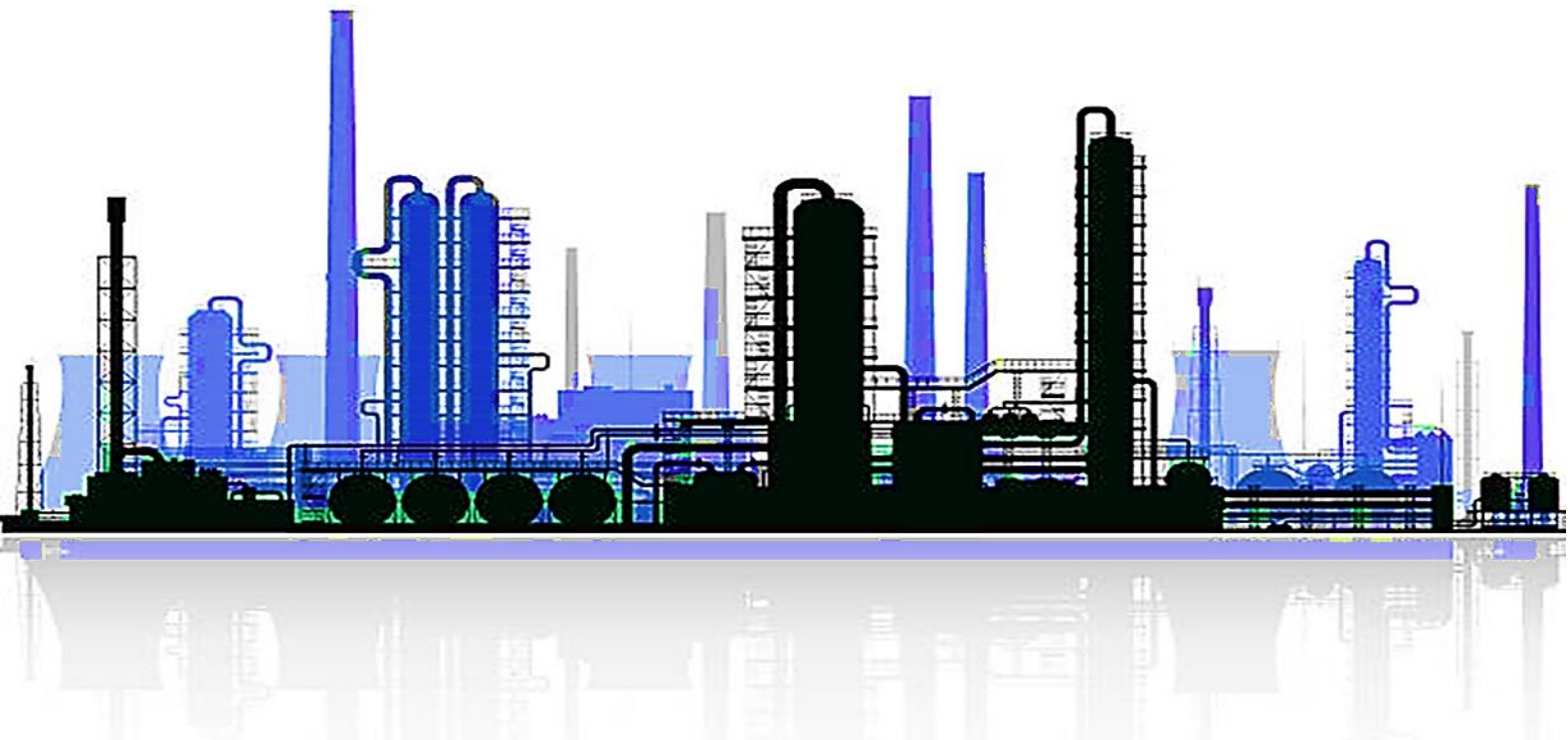
Cette salle de contrôle est souvent équipée de panneaux de contrôle, d'écrans d'affichage, de systèmes informatiques avancés, de logiciels de supervision et de communication, ainsi que de nombreux capteurs et instruments de mesure. Ces équipements permettent aux opérateurs de surveiller en temps réel les données et les informations nécessaires à la marche de l'unité (températures, pression, débit, niveau, contrôle des vannes ...), les systèmes de sécurité, les équipements de contrôle des procédés, les réseaux de distribution, etc.

I.7.9.c L'objectif de la salle de contrôle :

C'est d'assurer la sécurité, la fiabilité et l'efficacité des opérations industrielles. Les opérateurs qualifiés sont responsables de la surveillance continue des indicateurs clés de performance, de l'identification des problèmes potentiels et de la prise de décisions rapides en cas de situation d'urgence. Ils peuvent également effectuer des ajustements en temps réel pour optimiser les processus et minimiser les risques de dysfonctionnement. [6]

CHAPITRE II

GÉNÉRALITÉS SUR LES ESSENCES



II.1 Introduction

L'essence représente l'épine dorsale énergétique du secteur des transports modernes. Ce liquide précieux issu des processus de raffinage occupe une place centrale dans nos vies en propulsant la majorité des véhicules automobiles. 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. [8]

Son introduction a marqué une révolution dans la mobilité, offrant une source d'énergie puissante et polyvalente pour les moteurs à combustion interne. Au-delà de son rôle pratique, l'essence incarne également un symbole de progrès technologique et de déplacement rapide, tout en soulevant des questions cruciales sur les défis environnementaux et les alternatives énergétiques durables.

Au cours de ce chapitre, notre démarche s'est concentrée sur le rassemblement des diverses caractéristiques des essences, en mettant en lumière leurs procédés de fabrication et de traitement.

II.2 Définition d'une essence

L'essence fait référence aux carburants, combustibles liquides et volatils utilisés dans les moteurs à allumage commandé (essence moteur). Elle s'agit souvent d'un composé complexe résultant d'un mélange de produits issus de divers procédés en raffinerie auxquels des additifs sont ajoutés afin de répondre aux normes et exigences du marché. En d'autres termes, l'essence ne constitue généralement pas une fraction simple obtenue directement en raffinerie mais plutôt un produit élaboré pour répondre aux besoins spécifiques de l'industrie automobile et des consommateurs.

Les essences produites en raffinerie sont des liquides incolores fortement inflammables. Ce sont des fractions du pétrole de température d'ébullition comprise entre 30°C et 200°C allant de C₄ à C₁₀ sont obtenues à partir de divers procédés qui en donnent différentes qualités. [9]

Tableau II .1 : Exemple de composition d'une essence par famille chimique [10]

Composition par famille chimique (% volume)
Paraffines : 40-65%
Naphtènes : 0-5%
Oléfines : 0-20%
Aromatiques : 15-45%

En effet l'essence ne peut être commercialisé que si elle vérifie des contraintes très strictes sur les propriétés physiques (densité, volatilité), énergétiques (pouvoir calorifique) et chimiques (indice d'octane, limitation des teneurs en certains composants). [11]

II.3 Essence sans plomb

L'essence sans plomb est essentiellement constituée d'un mélange d'hydrocarbures associés à des composés oxygénés. Les essences sans plomb sont apparues en Europe et en France à partir de 1988. Le sans plomb a totalement supplanté le super avec plomb. Les additifs utilisés sont le MTBE (**Méthyl Tertio Butyl Ether**), additif le plus employé, et le benzène ajouté en vue d'améliorer l'indice d'octane. Compte tenu de la forte toxicité de ce dernier, sa teneur est légalement limitée (1 % depuis 2000). [12]

Tableau II.2 : Les propriétés physico-chimique des essences sans plomb [13]

Caractéristiques	Limites	
	Min	Max
Masse volumique (kg/m ³)	725	780
Distillation (°C)		
10 (% vol)	-	47
50 (% vol)	-	70
95 (% vol)	-	-
PF (°C)	-	215
Résidu	-	2
Tension de vapeur REID (g / cm ²)		
01/11 au 31/03	-	800
01/04 au 30/10	-	650
RON	95	-
MON	85	-
Teneur en plomb (g/l)	-	0,15
Teneur en benzène (% vol)	-	5
Teneur en soufre (% poids)	-	0,01

II.4 Les Procédés d'obtention des essences

II.4.1 La distillation initiale du pétrole brut : [14]

La première étape à laquelle est soumis le pétrole brut est la distillation initiale. Ce processus vise à obtenir des fractions pétrolières qui serviront de matière première pour les étapes subséquentes des installations.

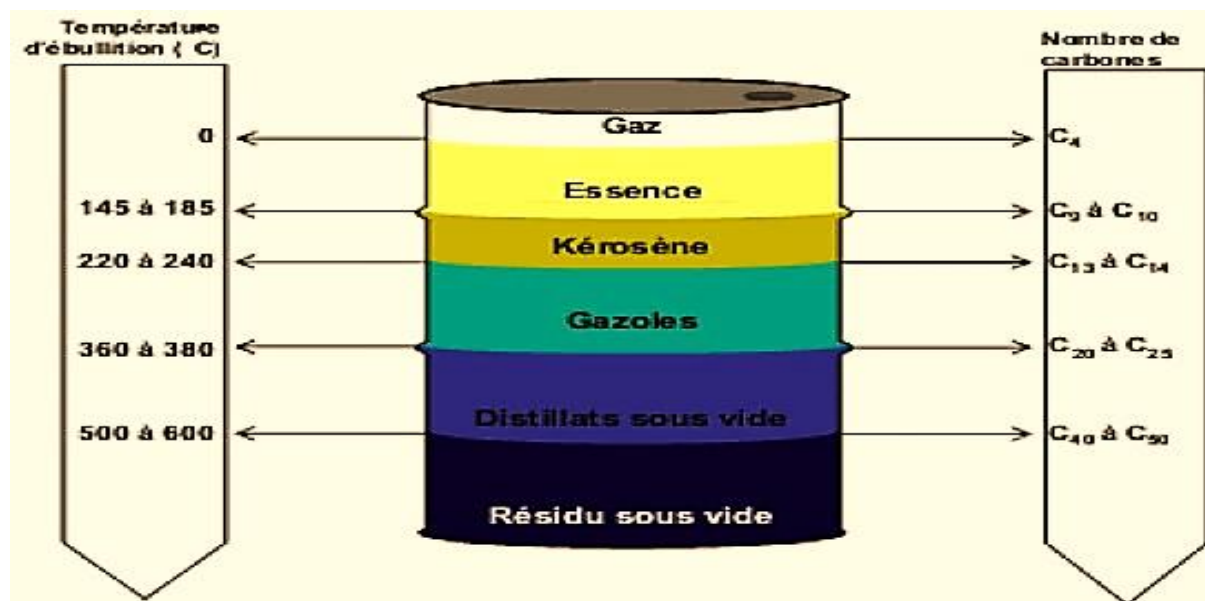


Figure II.1 : Les Principales coupes pétrolières et leurs intervalles de température d'ébullition [15]

II.4.2 Le reforming catalytique :

Il sert à produire à partir des coupes « naphta » constituées principalement par les essences de distillation directe, des bases pour carburants à haut indice d'octane. Par ailleurs il fournit l'hydrogène nécessaire dans la raffinerie pour les hydrotraitements des autres coupes. [14]

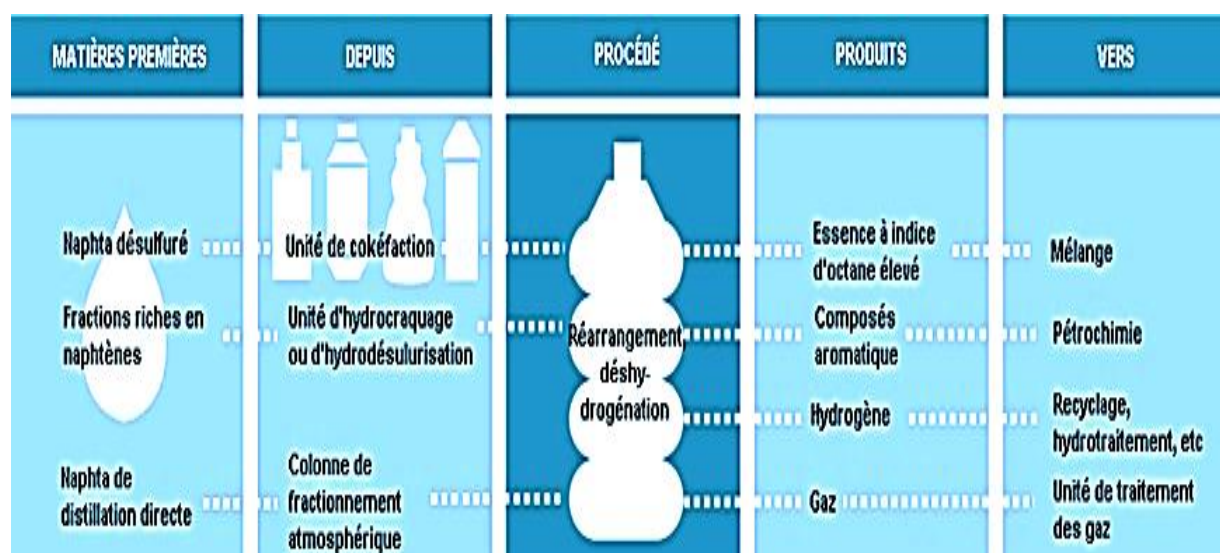


Figure II.2: Procédé de reformage catalytique [16]

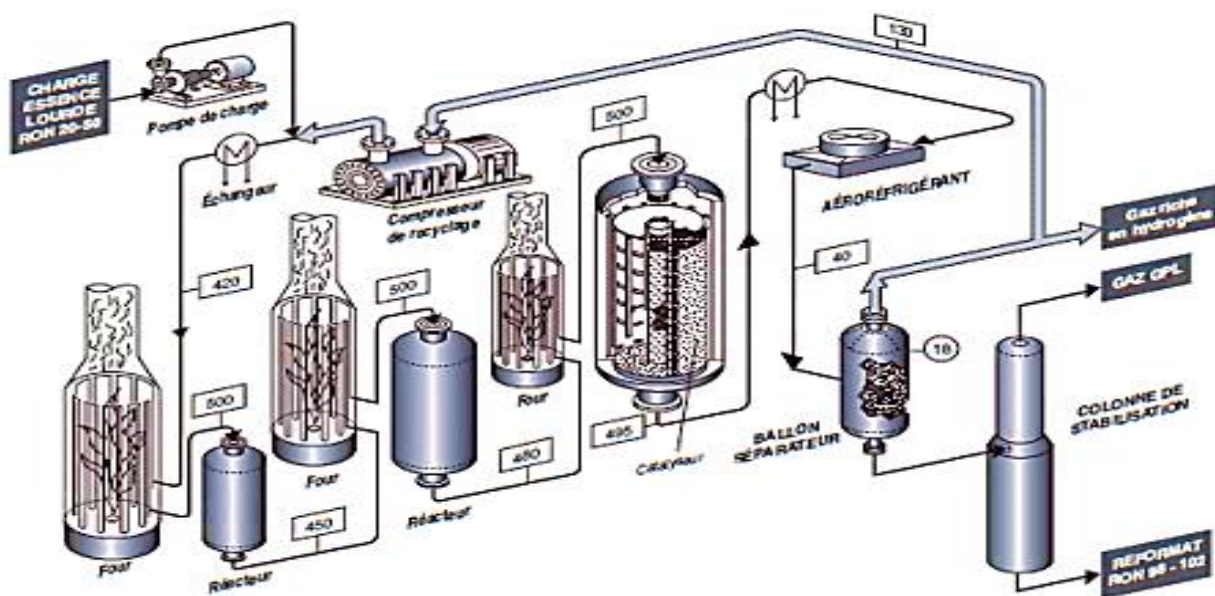


Figure II.3 : Schéma du procédé de reformage catalytique

II.4.3 Le craquage catalytique :

Le craquage catalytique est un processus au cours duquel des hydrocarbures de masse moléculaire élevée, présents dans une fraction distillant au-dessus d'environ 350°C sont fragmentés sur un catalyseur acide à une température proche de 500°C et à basse pression. Ce processus conduit à la formation d'hydrocarbures de masse moléculaire plus faible, principalement composés d'une coupe essence s'étendant de C5+ à environ 200 ou 220°C. [14]

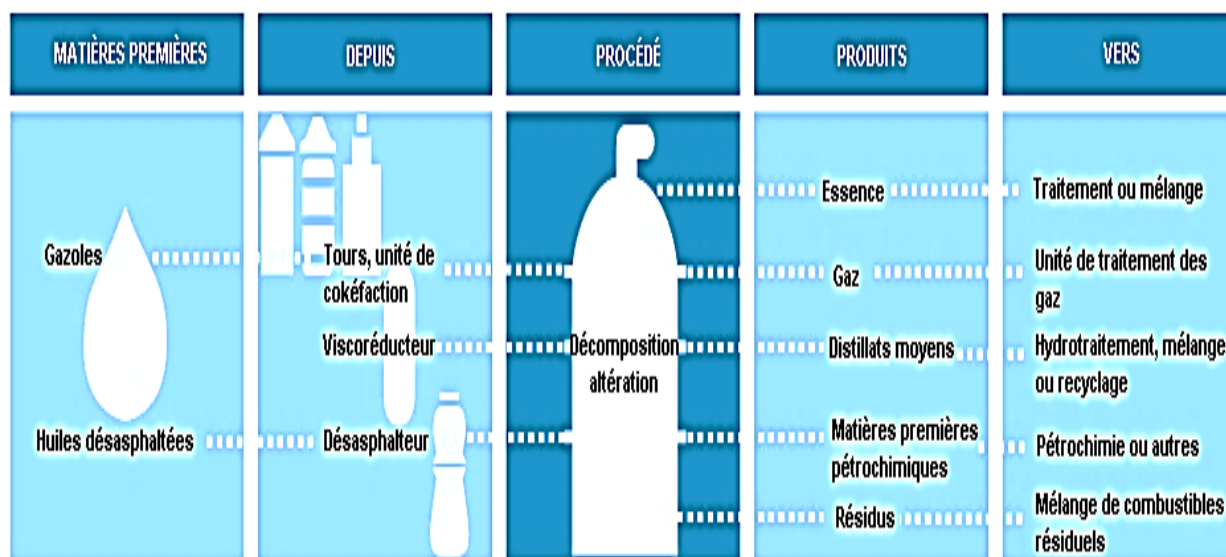


Figure II. 4 : Procédé de craquage catalytique [16]

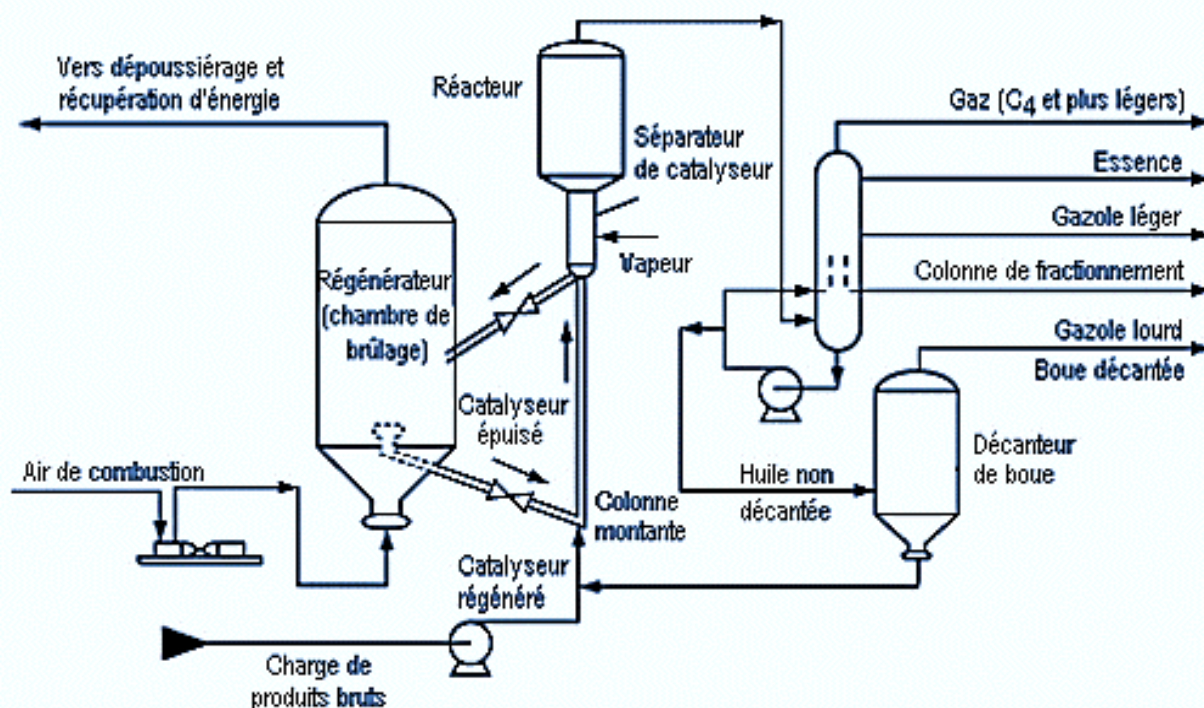


Figure II.5 : Schéma du procédé de craquage catalytique

II.4.4 Isomérisation des fractions légères :

La gazoline stabilisée issue du procédé de topping présente des points d'ébullition généralement compris entre 35 et 80°C et contient uniquement de très faibles quantités de naphènes susceptibles d'être converties en composés aromatiques. L'objectif de l'isomérisation catalytique est de métamorphoser les hydrocarbures linéaires (n-paraffines) à 5 et 6 atomes de carbone caractérisés par des indices d'octane faibles, en isomères (iso-paraffines) affichant des indices d'octane plus élevés. [14]

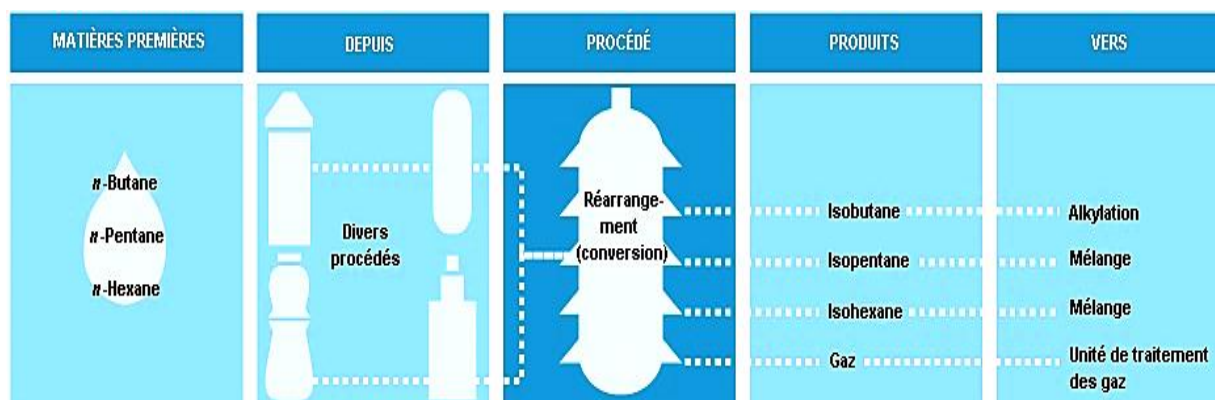


Figure II.6 : Procédé d'isomérisation des fractions légères [16]

II. 4. 5 Alkylation :

Le procédé d'alkylation est une opération de raffinage pétrolier utilisée pour transformer des composés oléfiniques, généralement issus du craquage catalytique, en composés alkylés. Cette opération est particulièrement utilisée pour maximiser la production d'essences automobiles de qualité. [14]

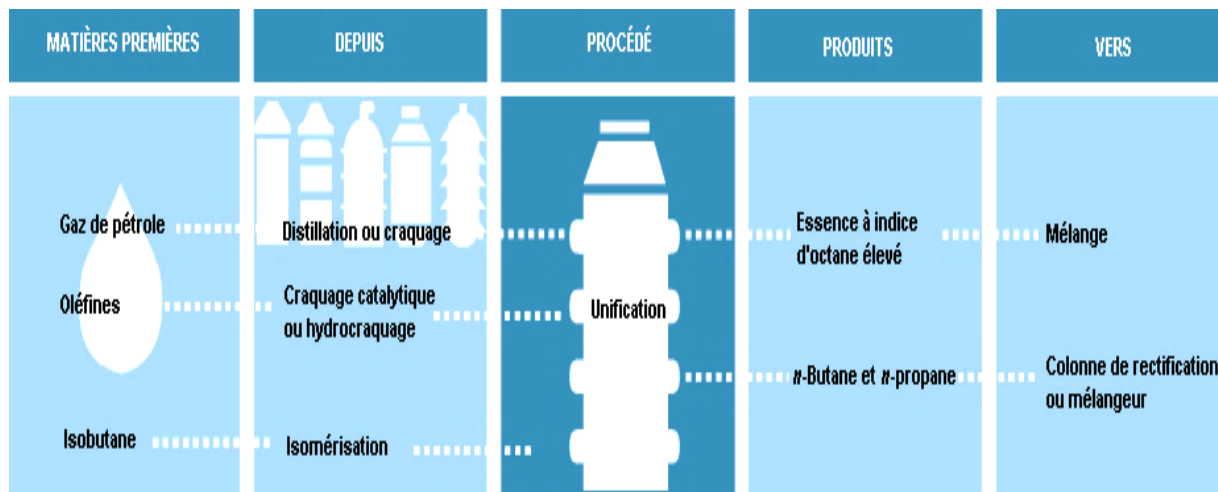


Figure II.7 : Procédé d'Alkylation [16]

II.4.6 Polymérisation :

Les réactions d'addition des oléfines, bien connues depuis de nombreuses années sont exploitées à des fins industrielles, principalement pour la production de polymères liquides. Ce procédé a joué un rôle majeur dans la fabrication en grande quantité de carburant d'aviation durant la Seconde Guerre mondiale.

De nos jours, bien que ce procédé ait été délaissé pour certaines applications, il demeure un élément essentiel dans le domaine de la pétrochimie notamment pour la fabrication de polymères solides tels que le caoutchouc et les plastiques. Cette évolution met en lumière la transition de son utilisation de la production de carburant d'aviation historique à son rôle actuel clé dans la fabrication de matériaux polymères solides indispensable à diverses industries. [14]

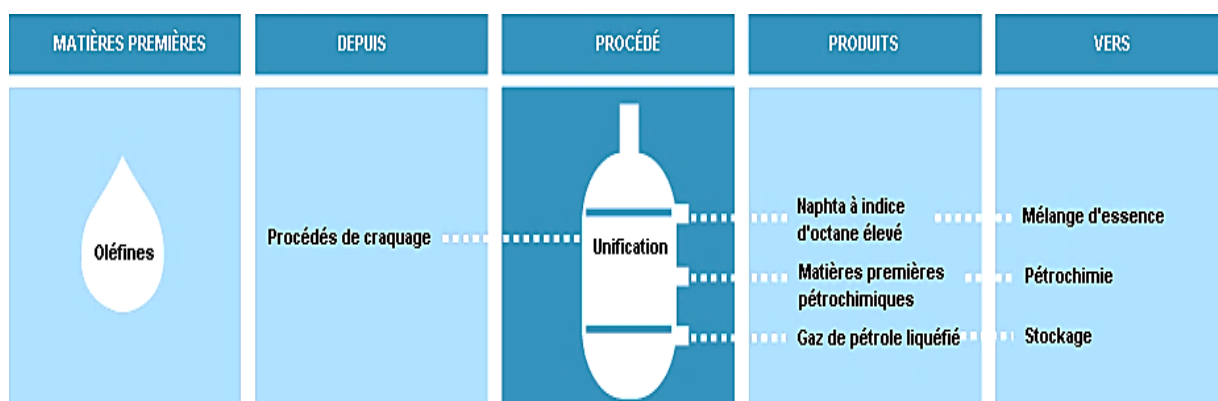


Figure II.8 : Procédé de Polymérisation [16]

II.4.7 Hydrocraquage :

Il s'agit d'un procédé de craquage catalytique sous pression d'hydrogène des hydrocarbures lourds visant à convertir ces derniers en composés plus valorisables de poids moléculaire plus faible. Cette technique permet la transformation des distillats moyens en naphta et gaz de pétrole liquéfié. [14]

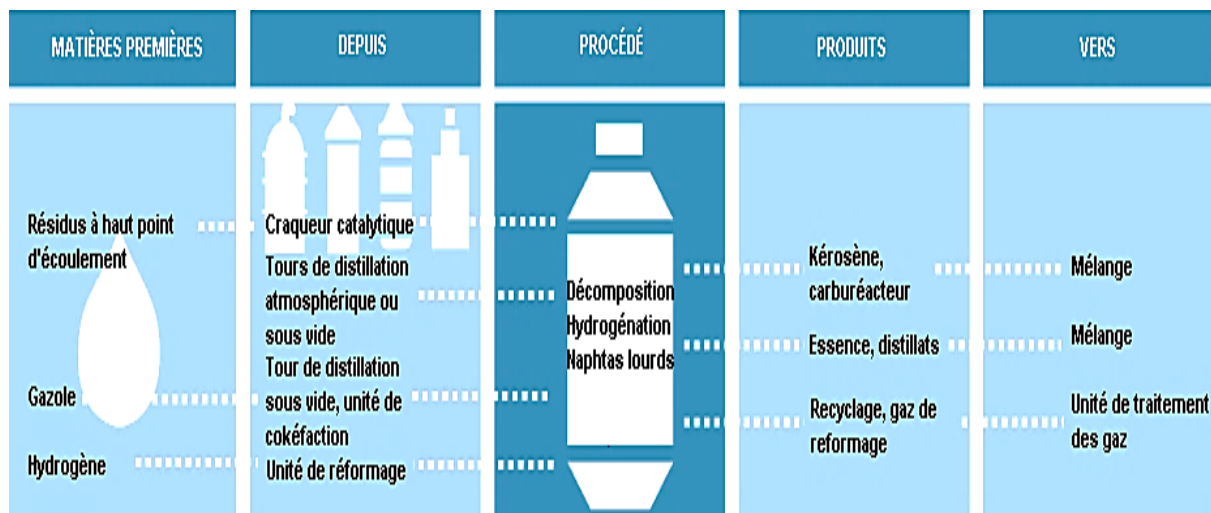


Figure II.9 : Procédé d'Hydrocraquage [16]

II.4.8 La cokéfaction :

L'objectif principal du procédé est la conversion des résidus lourds en produits blanc tandis que le coke produit est utilisé comme combustible. Les unités de cokéfaction sont généralement alimentées par des résidus lourds, comprenant notamment :

- ✚ Résidu sous vide.
- ✚ Résidu de craquage catalytique.
- ✚ Résidu de viscoréduction.
- ✚ Asphalte ou extraits d'huiles lubrifiantes. [14]

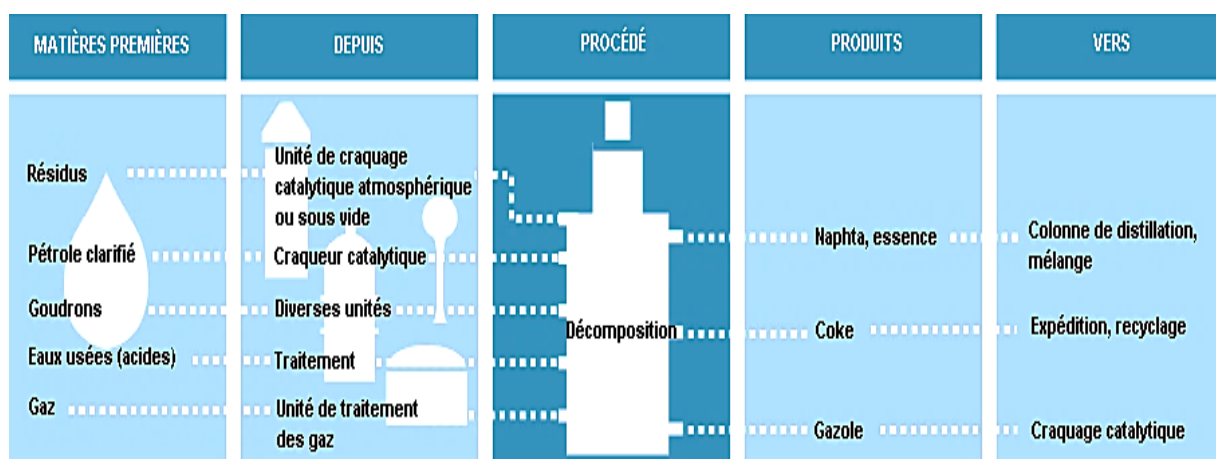


Figure II.10: Procédé de cokéfaction [16]

II.5 Caractéristiques des essences

L'analyse des spécifications des essences constitue une démarche visant à scruter l'impact des diverses caractéristiques sur les performances globales d'un moteur, en mettant particulièrement l'accent sur la puissance générée, la consommation de carburant et le processus de démarrage. Cette étude approfondie permet de donner des informations cruciales sur la manière dont les propriétés spécifiques des carburants influent sur le rendement du moteur offrant ainsi des perspectives précieuses pour optimiser l'efficacité énergétique et les performances globales des véhicules.

II.5.1 Les propriétés physiques

La masse volumique, la courbe de distillation et la pression de vapeur des essences sont des caractéristiques physiques prépondérantes influençant conjointement le fonctionnement optimal des véhicules et la minimisation des émissions d'hydrocarbures par évaporation. [17]

II.5.1.1 Masse volumique (Densité) :

La densité représente le rapport du poids d'un certain volume d'échantillon à une température T au poids de même volume d'eau à une température standard. Le choix de l'état standard à 4°C permet l'identification des chiffres qui mesurent la densité et la masse volumique. Elle est généralement mesurée à 15°C . L'unité de la densité dans le système international (**S.I**) est le kilogramme par mètre cube (**kg/m³**). La mesure de la densité fait l'objet de la norme (**NF-T60-101**). Elle peut être déterminée à n'importe quelle température et calculer ensuite la valeur de ρ selon la formule :

$$\rho = \rho_t + K (t - 20) \quad (\text{II.1})$$

ρ_t : La densité à la température de l'essai.

K : coefficient de dilatation volumétrique (valeurs données dans la littérature).

t : Température de l'essai en degré Celsius ($^{\circ}\text{C}$).

La mesure expérimentale de cette propriété se fait par différentes méthodes telles que : **la méthode du pycnomètre, la méthode de l'aréomètre et la méthode du densimètre électronique.** [18]

Elle caractérise dans une certaine mesure la puissance du moteur et la consommation en carburant. Si la masse volumique diminue, la consommation spécifique augmente inversement. En effet, l'utilisateur préfère le carburant le plus dense possible compatible avec les spécifications car il lui offre le meilleur PCI volumique et la plus basse consommation spécifique en litres par 100 km. On estime à ce sujet qu'un accroissement de la masse volumique de **4 à 5 %** entraîne une réduction de consommation de **3 à 5 %**. [19]

Elle varie suivant la qualité de l'essence et le pays. En Algérie, on produit seulement essence sans plomb les spécifications donnent :

- ✚ Essence sans plomb : la masse volumique se varie entre : **0,725 Kg/l et 0,780 Kg/l** à 15°C. [20]

Ainsi, la masse volumique « **pratique** » peut être nettement inférieure aux spécifications. Connaissant l'influence que peut avoir la variation de la densité sur le rendement d'un moteur, elle doit donc être bien encadrée.

II.5.1.2 Volatilité

➤ Distillation ASTM :

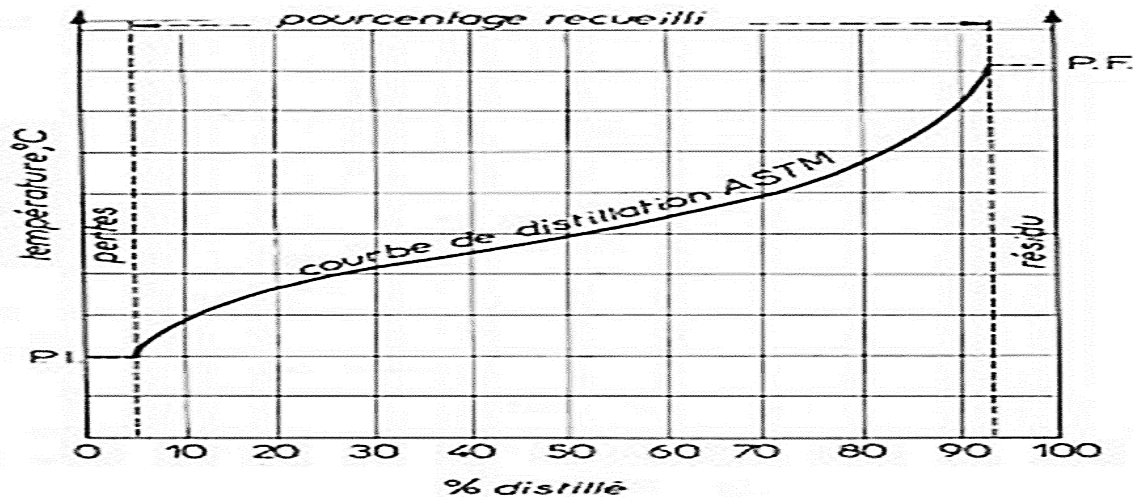


Figure II.11: La courbe de distillation des essences est une distillation ASTM [21]

La courbe de distillation d'une essence représente l'évolution de la fraction distillée en volume à pression atmosphérique en fonction de la température. Cet essai fait l'objet des normes suivantes : **NF M07-002** pour les produits légers jusqu'au kérosène et **NF M07-009** pour les produits lourds (gasoil et fuel-oil). La norme anglo-saxonne correspondante est **D 86**. La distillation consiste à chauffer un liquide jusqu'à son point d'ébullition puis condenser les vapeurs produites en repérant la température pour différents volumes condensés. [21]

Cette méthode vise à déterminer le point initial et final d'une substance ainsi que les points intermédiaires tels que 5, 10, 30, 50, 70, 90, 95. Elle inclut également l'évaluation de la quantité de perte et du résidu non volatile lesquelles doivent être en conformité avec les spécifications de l'essence commerciale. La courbe ASTM de l'essence caractérise la composition de ce dernier à savoir les facilités des démarrages du moteur et la dilution de l'huile de carter et l'usure des chemises. [19]

Elle est caractérisée par les points suivantes :

- ✚ **Le point initial PI** : température à laquelle la première goutte se forme et tombe du condenseur.
- ✚ **Le point final PF** : La température maximale enregistrée pendant la distillation généralement constatée après la vaporisation de la dernière goutte de liquide.

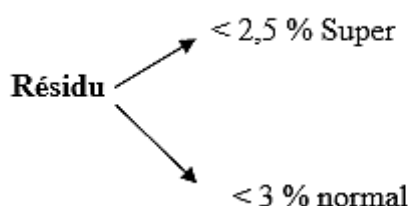
- ✚ **Le point de décomposition** : La température qui correspond aux premiers signes de décomposition thermique marqués par l'apparition de fumées blanches.
- ✚ **Le pourcentage condensé** : volume du condensat recueilli.
- ✚ **Le pourcentage récupéré** : La somme du liquide condensé et du résidu.
- ✚ **Le pourcentage de résidu** : mesure directe de volume restant dans le ballon.
- ✚ **Le pourcentage de pertes** : différence entre **100 ml** et le pourcentage récupéré.
- ✚ **Le pourcentage évaporé, (à différentes températures)** : c'est la somme du pourcentage condensé et des pertes. [22]

10% à 70 °C : correspond au démarrage à froid.

50% au moins à 140 °C : correspond au véhicule en plein de régime.

95% au moins à 195°C : correspond aux conditions sévères.

PF ≤ 205 °C.



➤ La Tension de vapeur REID :

La pression de vapeur Reid (TVR) de l'essence constitue une caractéristique décisive en termes de qualité. [23]

Cette tension de vapeur représente la pression exercée par la vapeur au-dessus d'un liquide saturé en équilibre avec la phase vapeur à une température spécifique. La volatilité d'un liquide est proportionnelle à sa pression de vapeur. La TVR, mesurée conformément à la norme **ASTM D 323** pour les essences permet de déterminer la pression générée par les vapeurs des produits pétroliers contenus dans une bombe normalisée à une température précise de **37.8°C (100°F)**. Les unités d'expression courantes incluent le **g/cm², le kg/cm² ou le PSI**.

En ce qui concerne les essences, la pression de vapeur Reid (PVR) se situe généralement entre 350 et 1000 mbar. Il est essentiel de respecter des intervalles de PVR adaptées aux saisons, car la volatilité du carburant doit être adéquate pour garantir un démarrage rapide et une performance satisfaisante du véhicule par temps froid.

Inversement, lors du fonctionnement à chaud, il convient de limiter la volatilité afin d'éviter certains incidents. On a :

TVR= 0.650 kg/cm² en été.

TVR= 0.800 kg/cm² en hiver. [24]

➤ Le point d'éclair :

Il s'agit de la température à laquelle un produit chauffé de manière progressive émet des vapeurs en quantité suffisante pour former un mélange inflammable dans des conditions

spécifiques. Une inflammation peut être déclenchée par une étincelle (l'électricité statique). Le point d'éclair des essences, souvent très bas, est mesuré dans des conditions définies. [25]

➤ **Le rapport V/L :**

Le rapport V/L est la norme de volatilité. A température et pression fixes, le rapport V/L représente le volume de vapeur formé par unité de volume de liquide initialement à 0°C. La volatilité du carburant est alors exprimée par le niveau de température où le rapport V/L est égal à une valeur spécifique, par exemple :

$$V/L = 12, V/L = 20, V/L = 36.$$

Il existe une corrélation entre la température correspondant à ces vitesses d'évaporation et les paramètres classiques de volatilisation (TVR, courbe de distillation).

$$T_{(V/L)12} = 88.5 - 0.19 E70 - 42.5 PVR. \quad (I.2)$$

$$T_{(V/L)20} = 90.6 - 0.25 E70 - 39.2 PVR. \quad (I.3)$$

$$T_{(V/L)36} = 94.7 - 0.36 E70 - 32.3 PVR. \quad (I.4)$$

Avec :

$T(V/L) x$: la température (°C) pour laquelle $V/L = x$.

E70 : pourcentage Evaporé à 70°C.

PVR : pression de vapeur Reid [bar]. [26]

II.5.2 Les propriétés Thermiques

II.5.2.1 La chaleur de vaporisation :

La chaleur de vaporisation est théoriquement une caractéristique essentielle dans la préparation du mélange carburant. En réalité, cette valeur reste sensiblement constante pour tous les carburants classiques, avoisinant les **335 J/g**. [24]

II.5.2.2 Le pouvoir calorifique :

Le pouvoir calorifique présente généralement une variation limitée pour l'ensemble des carburants classiques avec une valeur moyenne d'environ **31 700 kJ/L**. À l'intérieur d'une même catégorie de produits, les écarts extrêmes du pouvoir calorifique volumique dépassent rarement 3%. [24]

II.5.3 Les propriétés Chimiques :

II.5.3.1 L'indice d'octane :

L'indice d'octane d'un carburant est une mesure de sa capacité à résister à l'auto-inflammation due à la compression et à l'élévation de température dans un moteur à combustion interne. En effet, le mélange **air/ essence admis dans la chambre de combustion ne doit pas s'enflammer avant que la bougie l'allumage**.

Dans le cas contraire, on observe alors un phénomène d'auto-allumage plus connu sous le terme de cliquetis (ou encore cognements). Le mélange s'enflamme tout seul avant le point d'allumage, le rendement baisse les températures augmentent et le moteur (**piston, soupapes, chambre de combustion**) se détériore. [27]

Le schéma ci-dessous rappelle le principe du cycle d'un moteur à quatre temps ainsi que l'évolution de la pression dans la chambre.

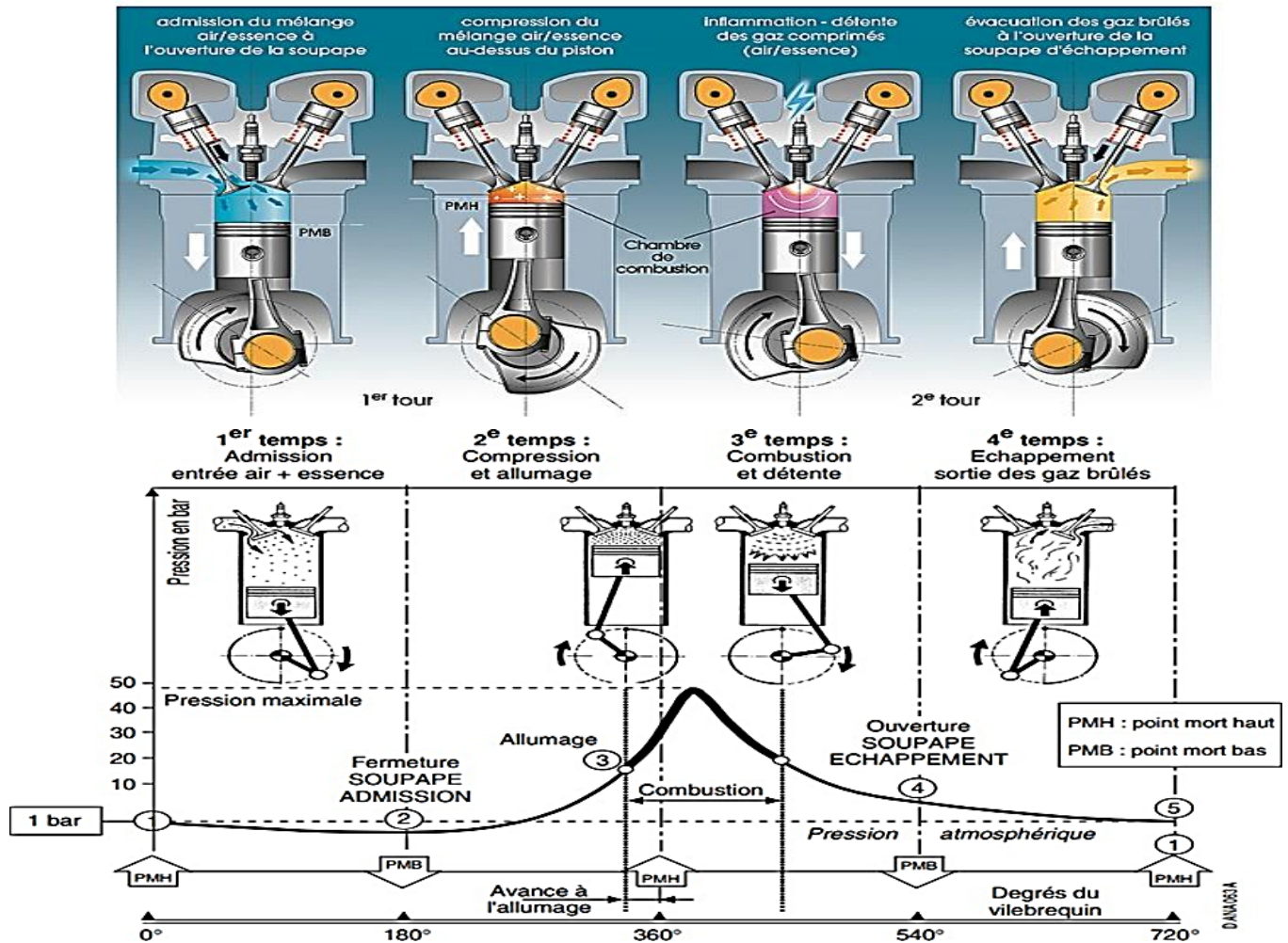


Figure II.12: Le principe du cycle d'un moteur à quatre temps et l'évolution de pression dans la chambre

En conditions de fonctionnement habituelles, les valeurs suivantes peuvent être observées :

- ✚ **Durée de la combustion** : 1 à 2 millièmes de seconde.
- ✚ **Avance à allumage** : de 4 à 25° de vilebrequin.
- ✚ **Pression maximale** : de 35 à 50 bars.

Le phénomène parasite est le cliquetis qui est une sorte de combustion spontanée instantanée, une grande quantité d'imbrûlés et se déplaçant à travers le piston et libérant de l'énergie du front

de flamme. Cela conduit à une augmentation locale de la pression puis la vibration de la masse de gaz est progressivement affaiblie jusqu'à ce que la pression en tout point de la chambre de combustion soit équilibrée et le bruit caractéristique qui provoque la cloche métallique est généré, d'où l'origine de la terme « clic ». [28]

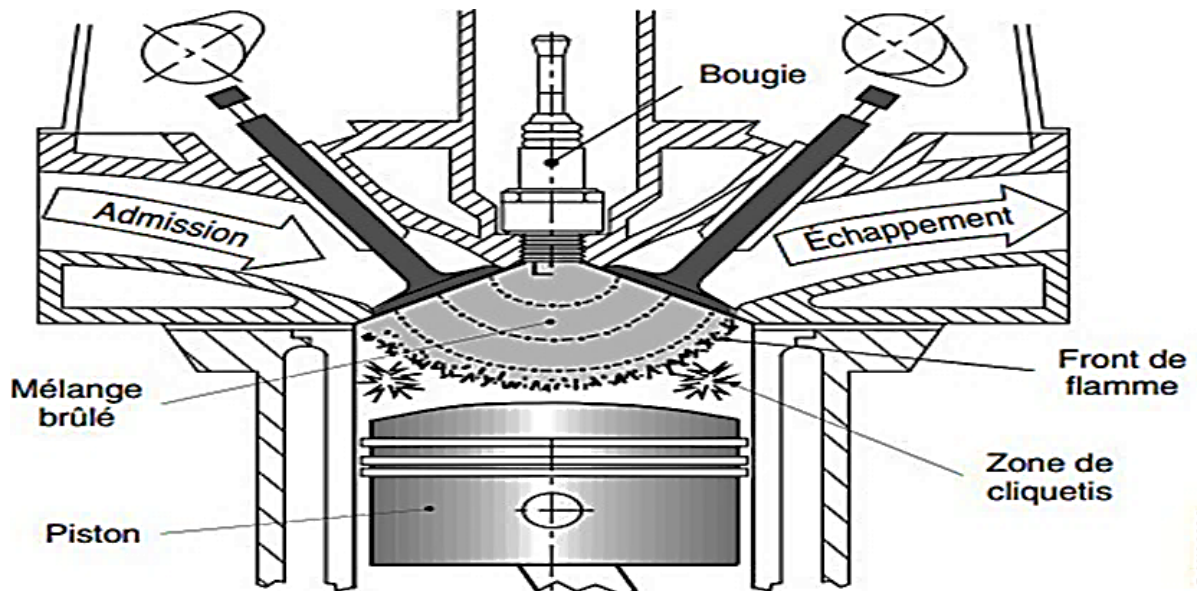


Figure II.13: Combustion du l'essence avec l'apparition de cliquetis

Les diagrammes ci-dessous illustrent les vibrations de la phase gazeuse engendrées par l'accroissement local de pression. Ces vibrations impactent la tête du piston, générant ainsi le bruit distinctif associé au phénomène de cliquetis.

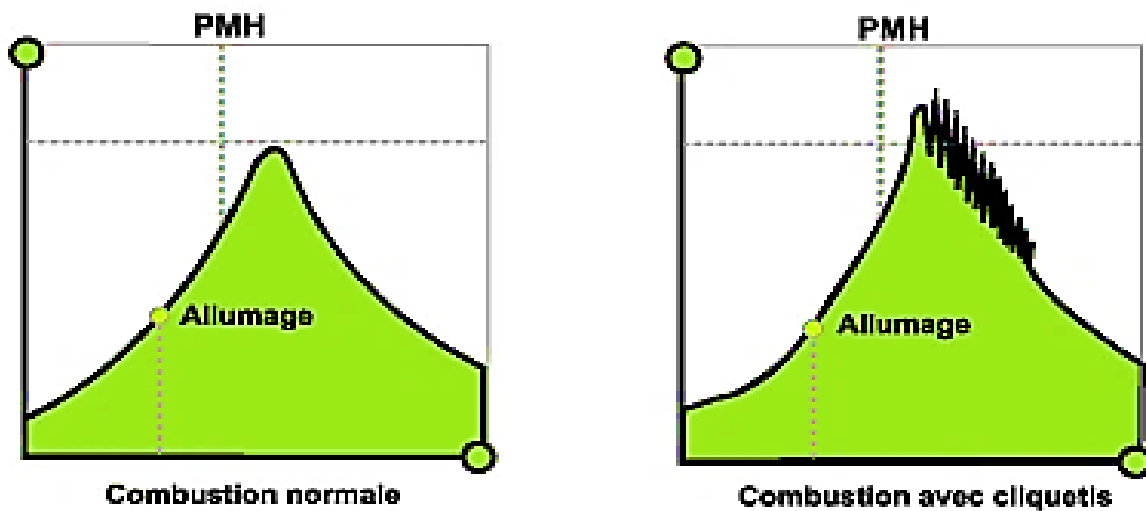


Figure II.14: Diagrammes qui montrent vibration les vibrations de la phase gazeuse dues à l'augmentation locale de la pression

➤ **Conséquences des cliquetis :**

En cas de cliquetis intense et prolongé :

- ✚ Surcharge du système de refroidissement et augmentation de température (détérioration du joint de culasse) pouvant aboutir à la casse du moteur.
- ✚ Des dégradations mécaniques telles que l'érosion de la culasse et du piston ainsi que des dommages aux bougies et aux soupapes, peuvent également se produire. [28]

Pour un carburant donné l'apparition du cliquetis dépend d'un nombre important de facteurs :

- ✚ **Conditions atmosphériques : pression – température.**
- ✚ **Forme de la chambre de combustion.**
- ✚ **Réglage de la carburation (richesse).**
- ✚ **Vitesse de rotation du moteur.**
- ✚ **Réglage de l'avance à l'allumage.**
- ✚ **Rapport volumétrique ou taux de compression du moteur qui est défini à partir des volumes de la chambre dans les deux positions extrêmes du piston le point mort haut (PMH) et le point mort bas (PMB).**
- ✚ **Dans les moteurs usuels les taux de compression sont compris entre 8 et 11. [29]**

$$\text{Taux de compression} = \frac{\text{Volume de la chambre PMB}}{\text{Volume de la chambre PMH}}$$

➤ **Moteur C.F.R :**

Afin d'évaluer la capacité de résistance au cliquetis d'un carburant donné, on utilise un moteur normalisé développé par la "**COOPERATIVE FUEL RESEARCH**" (**C.F.R**). Ce moteur monocylindrique fonctionne à une vitesse constante. Pour induire ou éliminer le cliquetis, il est possible d'ajuster le taux de compression variable en déplaçant l'ensemble cylindre-culasse par rapport au bâti du moteur. La détection du cliquetis s'effectue à l'aide d'un capteur positionné dans la chambre de combustion. Le signal est ensuite amplifié et transmis à l'appareil de mesure, le "**knockmeter**". [28]



Figure II.15: Moteur CFR [28]

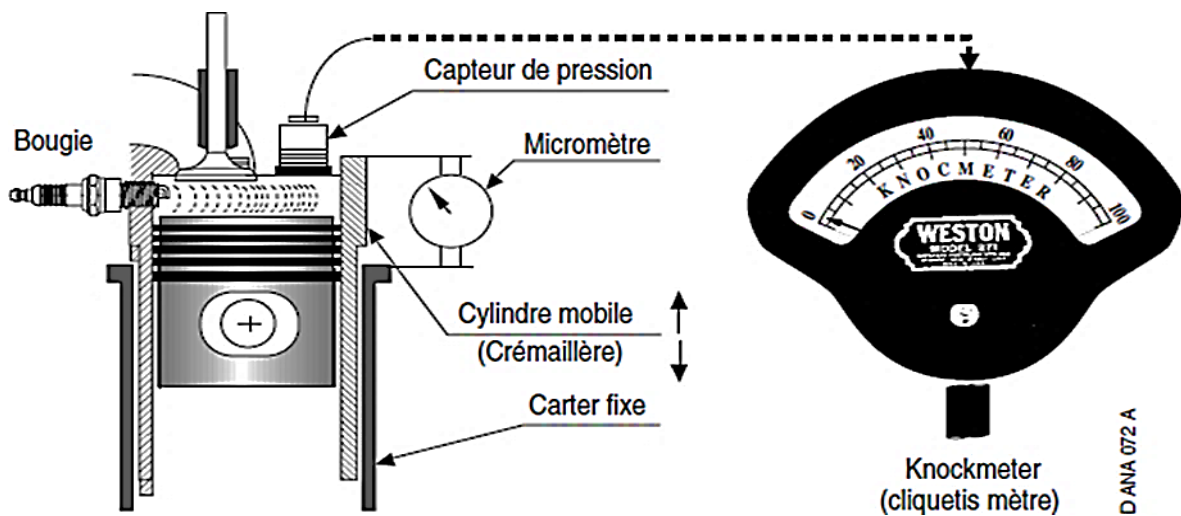


Figure II.16: Moteur CFR [28]

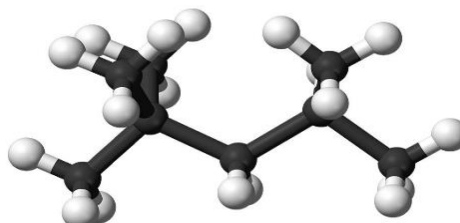
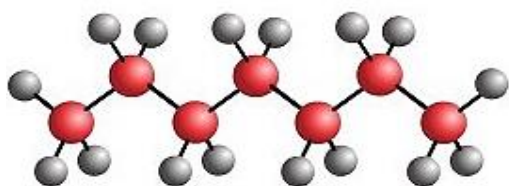
➤ Mesure de l'indice d'octane : [28]

L'indice d'octane d'un carburant est exprimé par le pourcentage de volume d'iso-octane contenu dans le mélange **iso-octane/heptane** qui possède les mêmes caractéristiques antidétonantes que le carburant. De manière générale, l'indice d'octane augmente lorsque :

- ✚ La longueur des chaînes carbonées diminue.
- ✚ Le nombre de chaînes secondaires augmente, tout en maintenant le même nombre d'atomes de carbone.
- ✚ Le nombre de structures cycliques (cyclo alcanes et aromatiques) augmente.

Cet indice évalue la capacité d'un carburant à résister l'auto-inflammation qui peut provoquer des ratés dans le fonctionnement des moteurs. Il est représenté par un nombre situé entre 0 et 100 correspondant à un mélange spécifique de deux hydrocarbures : l'heptane normal, ayant

conventionnellement un indice zéro et l'isooctane (2.2.4-triméthylpentane) extrêmement résistant, avec un indice de 100.



On crée un mélange en combinant deux carburants étalons qui sont :

- ✚ L'heptane-normal qui cliquette facilement, auquel on a affecté l'indice d'octane 0.
- ✚ L'iso-octane (2,2,4-triméthylpentane) qui a une très bonne résistance au cliquetis, auquel on a attribué 100. [28]

➤ Méthodes normalisées :

Il existe deux principales méthodes pour les carburants automobiles distinguées principalement par la vitesse de rotation du moteur C.F.R et la température du mélange carburé à l'admission. [28]

✚ Méthode Recherche ou F1 (NF EN ISO 5164 : 2005) :

Indice d'octane recherche RON : La vitesse de rotation est de 600 tr/mn et le mélange carburé est admis à température ambiante. On obtient ainsi l'indice d'octane Recherche. [28]

✚ Méthode Moteur ou F2 (NF EN ISO 5164 : 2005) :

Indice d'octane moteur MON : La vitesse de rotation du moteur C.F.R est de 900tr/mn et la température du mélange carburé à l'admission est de l'ordre de 150°C. [28]

➤ Sensibilité du carburant :

En raison des conditions rigoureuses lors de la mesure de l'indice d'octane moteur (MON), celui-ci est généralement inférieur à l'indice d'octane recherche (RON). La différence entre ces deux indices (**RON - MON**) est dénommée la sensibilité d'un carburant.

Une spécification du MON ou de la sensibilité garantit un comportement fiable du carburant dans des conditions d'utilisation difficiles. [28]

➤ Répartition de l'octane : Mesure de ΔR [28]

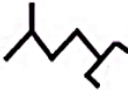
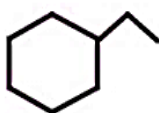
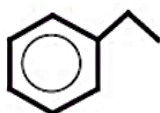
Lors d'une accélération brutale, qui est généralement la phase de conduite où le cliquetis se manifeste le plus fréquemment, le moteur aspire principalement les fractions "légères" du carburant. Ces fractions peuvent ne pas avoir nécessairement le même indice d'octane que le carburant dans son ensemble.

Afin de prendre en considération ce facteur dans la prédiction du comportement des carburants dans une automobile, ESSO STANDARD a développé une nouvelle méthode : la méthode ΔR , qui mesure la différence entre l'indice d'octane des fractions légères du carburant et celui du carburant complet.

$$\Delta R = \text{RON du carburant} - \text{RON des fractions légères}$$

On parle souvent du ΔR 100 : dans ce cas les fractions légères sont constituées par la fraction du carburant qui distille jusqu'à 100°C. En général, le ΔR est positif et on cherche à élaborer des carburants dont le ΔR est aussi faible que possible assurant ainsi une bonne répartition de l'octane.

Tableau II.3 : Indice d'octane des hydrocarbures existant dans les pétroles bruts [28]

	← Existent dans les pétroles bruts →				← Produits dans les craquages →
	PARAFFINES		NAPHTÈNES	AROMATIQUES	OLÉFINES
	Paraffines normales en chaîne droite	Isoparaffines en chaîne ramifiée			
					
Masse volumique à l'état liquide	faible	faible	moyenne	élevée	faible
Indice d'octane Recherche (RON)	très faible	élevé	moyen	très élevé	assez élevé
Sensibilité	très faible	très faible	faible	élevée	très élevée

➤ Additifs améliorant le nombre d'octane des carburants :

En plus des hydrocarbures, divers produits organiques oxygénés tels que les alcools et les éthers sont actuellement intégrés dans la formulation des essences. Il s'agit principalement du méthanol, de l'éthanol, des propanols et butanols ainsi que des éthers méthyliques ou éthyliques dérivés d'oléfines en C4 et C5 : le **méthyltertiobutyléther (MTBE)**, l'**éthyltertiobutyléther (ETBE)** et le **tertioamylméthyléther (TAME)**. Tous ces produits se distinguent par des indices d'octane recherche (RON) très élevés, pouvant atteindre 120-130 pour le méthanol et l'éthanol. Les indices d'octane moteur (MON) sont également significativement supérieurs, mais la sensibilité (RON-MON) demeure importante de l'ordre de 15 à 20 points. [31] Malgré cela, les orientations futures visent à minimiser l'utilisation de divers additifs. [32]

II.5.3.2 Teneur en soufre :

Elle se détermine par brûlage de l'essence dans une petite lampe ou dans un tube à combustion. On dose l'anhydride sulfureux formé par oxydation en anhydride sulfurique et précipitation à l'état de sel de baryum.

La présence de l'anhydride sulfureux et sulfurique en présence de vapeur d'eau forme le H_2SO_4 qui est très corrosif. Pendant le fonctionnement du moteur, les fumées acides et nocives polluent l'atmosphère. A l'arrêt du moteur quand la température diminue et par condensation, les produits acides attaquent le métal (chemise). Enfin le soufre diminue la susceptibilité du **PTE (Plomb Tétra Ethyle : $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$)** qui améliore l'indice d'octane de l'essence. [33]

II.5.3.3 Teneur en Plomb (PTE et PTM) :

Les agents chimiques PTE et PTM ou le mélange des deux ont la propriété d'inhiber la formation des peroxydes et de retarder la détonation dans le cylindre du moteur.

-  **Le PTE** est un liquide toxique et polluant, insoluble dans l'eau avec une **Teb = 200°C** et **densité = 1,6**. Il est ajouté sous forme de mélange fabriqué et distribué par éthyle fluide.
-  **Le PTM** : La **Teb = 100°C** est un composé plus léger dont l'action est plus sensible sur les parties légères de l'essence ce qui permet un meilleur équilibrage de NO le long de la ASTM.

Remarque

La teneur en PTE est limitée pour des raisons de la pollution de l'atmosphère en ville $\leq 0,63\text{g}$ de PTE par 1L d'essence :

- $\leq 0,8\text{g} / \text{Kg d'essence-auto}$.
- $\leq 3,2\text{g} / \text{Kg d'essence-avion}$.
- $\leq 0,6\%$ de PTE par 1l d'essence.

L'augmentation de NO par le PTE est en fonction de NO initial, nature chimique de l'essence et teneur en soufre dans l'essence. [33]

II.5.3.4 Teneur en gommes :

On distingue :

-  Les gommes actuelles.
-  Les gommes potentielles.

L'opération d'un échantillon d'essence à **160°C** sous un courant d'air chauffé, laisse un résidu d'aspect vernis. Le poids de ce résidu rapporté au volume de l'échantillon représente la teneur en gommes actuelles qui doit être inférieure à **10 mg / 100 cm³ (inférieure à 4 mg pour l'essence aviation et inférieure à 5 mg pour l'essence auto)**. Ce sont des molécules condensées par oxydation des oléfines. La conséquence serait la formation d'un point chaud dans les tubulures d'admission et sur les tiges des soupapes. Le réservoir peut se tapisser d'une

pellicule plus au moins importante qui en se détachant risque de boucher les conduites d'essence. La mesure de la teneur en gommes actuelles s'effectue juste avant l'emploi.

Dans le cas où on envisage de stocker l'essence pendant plusieurs mois on détermine la teneur en gommes potentielles (teneur en produits de polymérisation et oxydation susceptible de s'y former en stockage prolongé). [33]

CHAPITRE III

LE REFORMAGE CATALYTIQUE « CCR »



III.1 Généralité

Pendant de nombreuses années, le processus de reformage catalytique a été essentiel dans la plupart des raffineries à travers le monde. Son objectif initial était de valoriser les naphthas de distillation directe à faible indice d'octane, en favorisant catalytiquement des réactions chimiques spécifiques pour produire un mélange de carburant pour moteur à indice d'octane élevé. En parallèle, il produisait de l'hydrogène pour l'ensemble de la raffinerie. Selon ses conditions de fonctionnement, il pouvait également produire des composés aromatiques comme le benzène, le toluène et le xylène (**BTX**) utilisés dans l'industrie pétrochimique ainsi que des gaz de pétrole liquéfiés (**GPL**).

L'avenir semble être aux unités régénératives opérant à basse pression sur des charges plus spécifiques avec un point initial plus élevé et un point final relativement bas. Ces unités utilisent des catalyseurs très sélectifs pour produire une quantité maximale d'hydrogène. [34]

III.1.1 Définition

Il est connu pour augmenter la qualité des essences, en particulier leur indice d'octane qui mesure la capacité du carburant à résister à l'auto-inflammation. Ce processus se fait par un reformage à une température d'environ **500°C**, en présence d'hydrogène à travers plusieurs lits catalytiques solides contenant des métaux précieux tels que **le platine** activé par divers additifs comme **le rhénium** et **l'iridium**. [34]

L'indice d'octane peut être évalué de deux manières :

↳ Indice d'octane Recherche (**RON**) : il représente le comportement du moteur à faible charge, à basse vitesse et à basse température.

↳ Indice d'octane Moteur (**MON**) : il décrit le comportement du carburant lorsque le moteur fonctionne à forte charge, à haute vitesse et à haute température. [34]

III.1.2 Caractéristiques de la charge

L'unité de reformage catalytique traite une fraction pétrolière ayant des points d'ébullition initial et final situés entre environ **80** et **200°C**, correspondant approximativement à des hydrocarbures de **C6** à **C10**. Les principales catégories d'hydrocarbures dans une coupe de naphta de distillation directe comprennent les paraffines, les naphtènes et les aromatiques. Les naphthas issus du craquage thermique ou catalytique (comme la cokéfaction, la viscoréduction, la pyrolyse et la FCC) contiennent également des hydrocarbures oléfiniques.

Un indice d'octane plus élevé est préférable. Les paraffines linéaires ont un indice d'octane le plus bas tandis que les aromatiques ont le plus élevé. Ainsi, un naphta riche en paraffines présente un faible indice d'octane et nécessite un reformage pour augmenter la proportion d'aromatiques et améliorer l'indice d'octane afin de répondre aux spécifications de l'essence moteur, généralement supérieures à **90 RON**. [35]

Un indicateur de corrélation pertinent pour évaluer la qualité de l'alimentation est la combinaison **N+2A** où **N** représente la teneur en naphtènes et **2A** représente deux fois la teneur en aromatiques. Des valeurs plus élevées de ce paramètre indiquent des charges plus propices à la conversion ou au reformage, entraînant ainsi un rendement plus élevé en reformat pour un indice d'octane spécifié. [36]

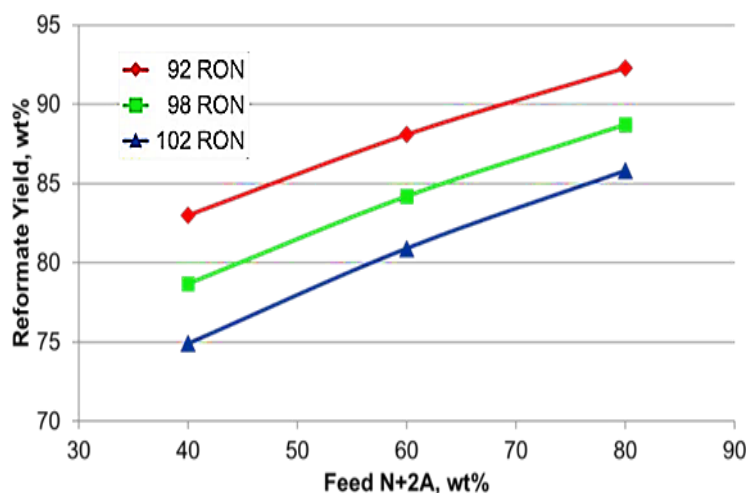


Figure III.1 : Impact de N+2A et de RON sur le rendement du reformat

III.1.3 Type de reformage catalytique

Le reformage catalytique du naphta représente une technologie intégrant catalyseur, équipement et procédé pour générer un reformat à indice d'octane élevé pour l'essence ou des composés aromatiques pour les applications pétrochimiques. Ces unités fournissent également l'hydrogène indispensable aux opérations d'hydrotraitement. Plusieurs procédés commerciaux sont disponibles à l'échelle mondiale avec les technologies **UOP** et **Axens (ex IFP)** dominant la concession de licences pour les technologies de reformage.

Les principales distinctions entre ces procédés commerciaux résident dans la méthode de régénération du catalyseur, le type de catalyseur utilisé et la configuration de l'équipement.

Il existe trois catégories d'unités de reformage catalytique :

III.1.3.1 Reformage catalytique semi-régénératif :

Dans ce schéma d'écoulement, la charge de naphta hydrotraité est mélangée à un gaz de recyclage riche en hydrogène puis préchauffée dans un échangeur de chaleur avec l'effluent du réacteur. Ensuite, elle est chauffée dans un four avant d'entrer dans le premier réacteur. Étant donné que les réactions de reformage sont endothermiques, l'effluent du premier réacteur doit être réchauffé dans un four à la température de réaction requise avant d'entrer dans le deuxième réacteur, et le même processus est répété pour le dernier réacteur.

Les produits liquides et gazeux sont refroidis et séparés via un séparateur flash simple, produisant un flux de gaz enrichi en hydrogène et un flux de produits liquides. Une partie du

gaz enrichi en hydrogène est réintroduite dans les réacteurs pour prévenir la formation de coke, tandis que le reste est dirigé vers le circuit d'hydrogène de la raffinerie. La phase liquide extraite du séparateur est stabilisée afin de récupérer un produit de reformat **C5+** ainsi qu'un flux de sous-produits **GPL**.

Au fil du temps, le catalyseur contenu dans les réacteurs à lit fixe perd en efficacité en raison de l'accumulation de coke. Lorsque le rendement de l'unité ne répond plus aux spécifications requises, celle-ci est arrêtée et le catalyseur est régénéré sur une base périodique ou semi-régénérative d'où le nom de ce procédé. [35]

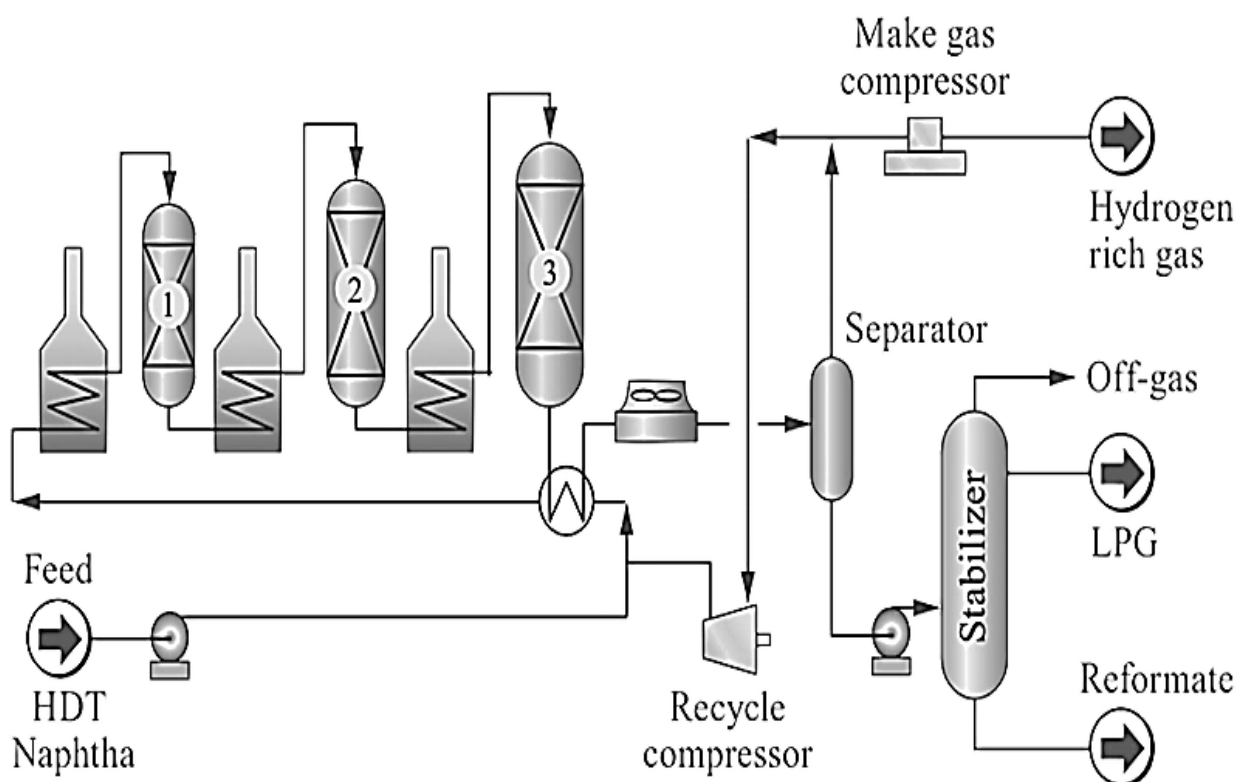


Figure III.2 : Schéma du procédé de reformage catalytique semi-régénératif

III.1.3.2 Reformage catalytique cyclique :

La configuration de l'unité de reformage cyclique ressemble beaucoup à celle du reformage **SR** mais elle inclut un réacteur "**swing**" supplémentaire. Ce réacteur "**swing**" est utilisé pour remplacer l'un des réacteurs primaires pendant que celui-ci est régénéré dans un système de régénération distinct. La fréquence de régénération pour un réacteur donné est déterminée par le taux de formation de coke. Généralement, la régénération est planifiée de sorte que les réacteurs en bout de chaîne soient régénérés plus fréquemment que ceux en amont, en raison des températures moyennes plus élevées et donc des taux de cokéfaction plus élevés dans les derniers réacteurs.

Le réacteur **swing** est régénéré après le dernier réacteur, puis il est réintroduit dans l'une des positions des réacteurs en amont. Le changement de position des réacteurs entre le côté procédé

et le côté régénérateur est effectué par une série de vannes motorisées et de conduites de grand diamètre. Le système de régénération distinct comprend le réacteur en cours de régénération, un compresseur, un four et, si nécessaire, un sécheur par pulvérisation et/ou un lit d'adsorbant pour réduire la teneur en humidité du gaz de régénération. [36]

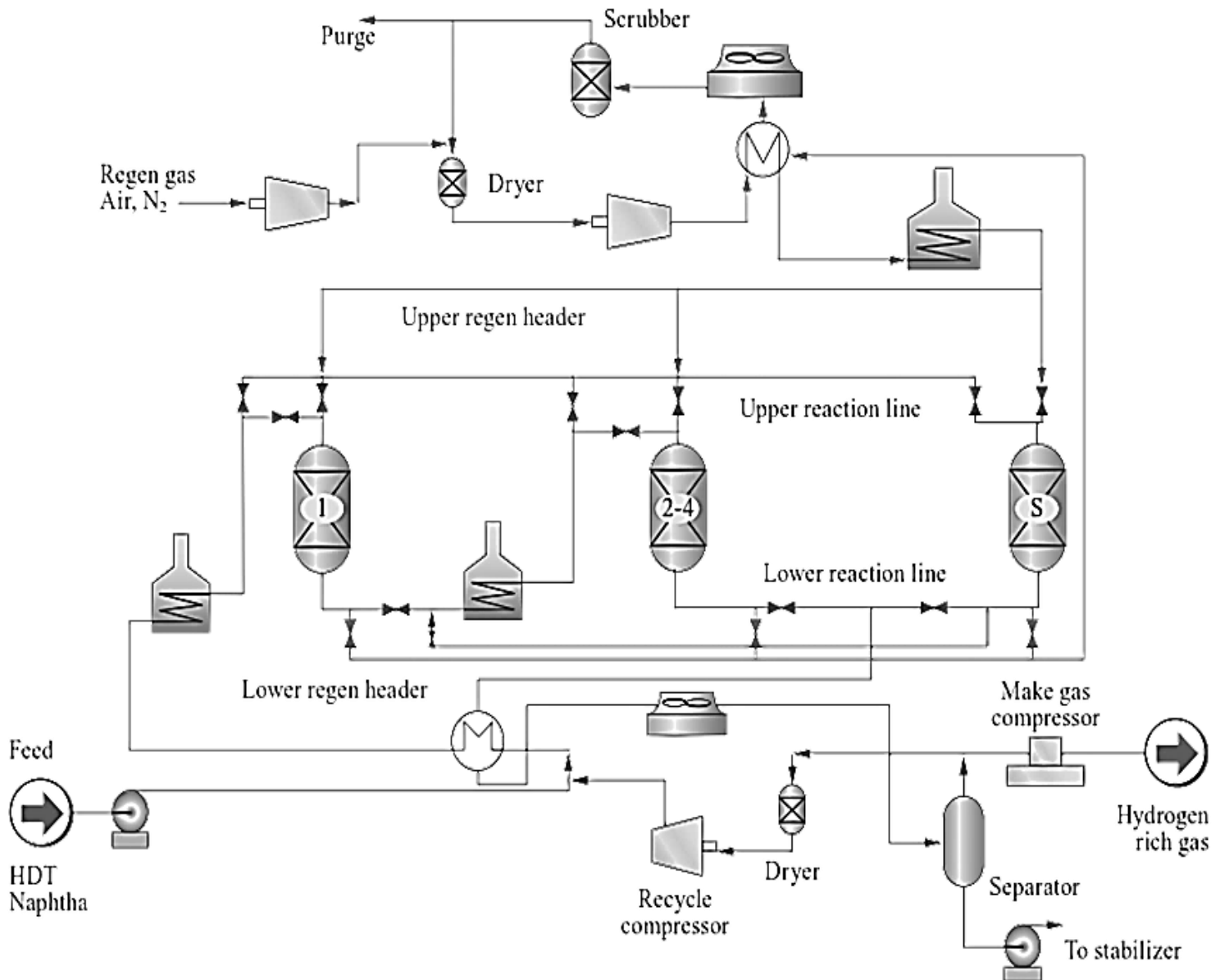


Figure III.3 : Schéma du procédé de reformage cyclique

III.1.3.3 Reformage Catalytique à lit fluidisé (CCR) :

Le procédé de reformage **CCR** est dominé par deux entreprises :

- ↪ **Axens (Ex IFP)** qui propose une configuration de réacteurs côte à côte sous les noms commerciaux **Octanizing** et **Aromizing**.
- ↪ **UOP** qui propose une configuration superposée appelée **CCR Platforming**.

La conception d'un reformeur **CCR** présente des similitudes avec celle d'un reformeur semi-régénératif à lit fixe, comprenant des réchauffeurs entre chaque réacteur et un compresseur de gaz de recyclage pour limiter la formation de coke. Pour maintenir le fonctionnement continu de l'unité, le catalyseur doit circuler à travers les réacteurs et leur régénérateur, permettant ainsi la combustion du coke et la régénération continue du catalyseur.

Les réacteurs, habituellement au nombre de 3 ou 4, peuvent être disposés en configuration côte à côte comme le propose **Axens** ou empilés dans une tour, comme suggéré par **UOP** comme illustré précédemment. Dans les deux configurations, le catalyseur circule entre les réacteurs et une section de régénération, avec un mouvement gravitationnel du catalyseur dans chaque réacteur.

Comme la plupart des configurations modernes à lit fixe, les réacteurs radiaux sont utilisés dans les conceptions **CCR** afin d'améliorer le contact entre le catalyseur et l'alimentation dans une conception de réacteur à faible chute de pression. Cependant, dans les unités **CCR**, le catalyseur se déplace lentement vers le bas et à travers le réacteur et il est nécessaire de prendre en compte la densité du lit mobile. La conception du réacteur radial **CCR** intègre également des composants mécaniques spéciaux pour introduire, distribuer et retirer le catalyseur du lit annulaire radial. [36]

Continuous Catalyst Regeneration Unit

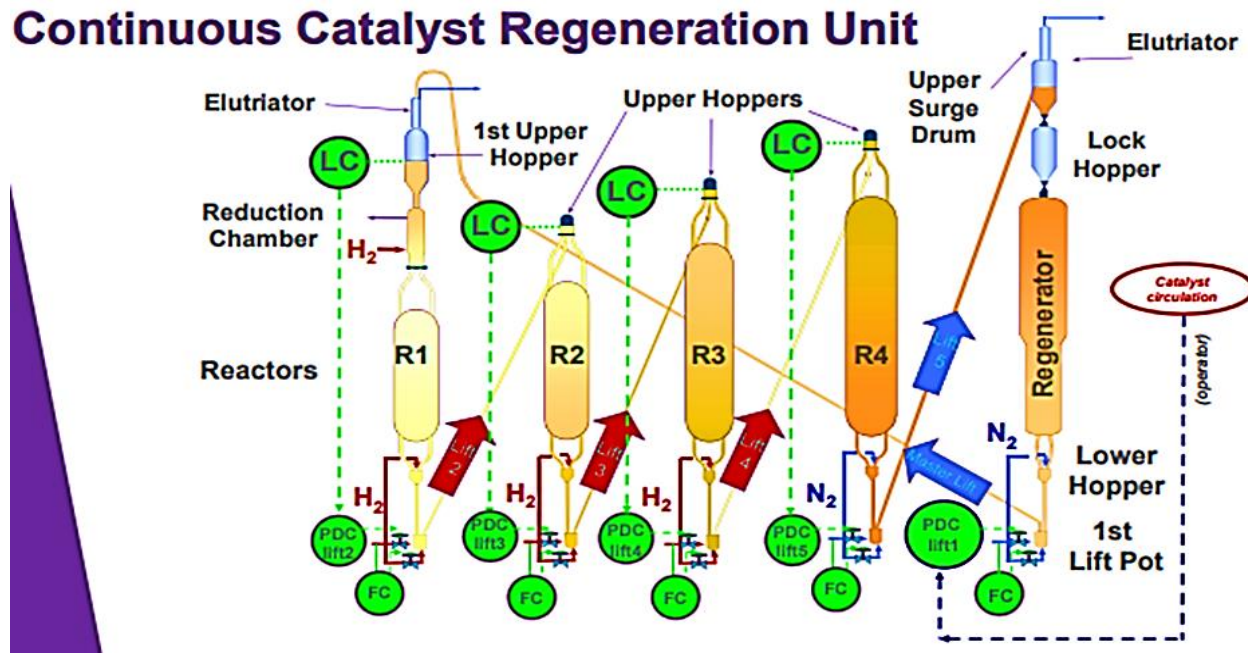


Figure III.4 : Configuration du réacteur dans l'unité CCR

III.1.4 Objectif du procédé CCR

Le procédé Octanizing d'Axens vise à produire un reformat à indice d'octane élevé (**environ 105 RON**) qui est un composant clé du stock d'essence. Cette valeur est obtenue à partir de paraffines et de naphènes qui peuvent soit être utilisés comme composants de mélange à haut indice d'octane, comme dans le cas présent soit servir de source pour des composés aromatiques

spécifiques. Les naphthènes sont convertis en composés aromatiques de manière rapide et efficace dans ce processus. [37]

En revanche, pour les paraffines, des conditions beaucoup plus rigoureuses sont nécessaires, et même dans ces conditions, la conversion reste lente et inefficace. Dans ce procédé, la conversion est réalisée en faisant passer le naphta sur un lit de catalyseur bimétallique (**platine et étain imprégnés sur de l'alumine de haute pureté**) à travers quatre réacteurs adiabatiques, en présence d'hydrogène à température. Parallèlement, le procédé vise à produire un gaz riche en hydrogène. [37]

Octanizing est fondé sur une technologie dont la partie concédante est propriétaire. Il est structuré en deux sections distinctes :

- ↳ Le reformage catalytique du naphta proprement dit, impliquant des réacteurs, des réchauffeurs, la récupération de l'effluent et la stabilisation.
- ↳ La circulation du catalyseur et la régénération continue utilisant des technologies de manipulation de solides et de lit mobile.

Les réactions de reformage se déroulent dans des réacteurs catalytiques à lit mobile où le catalyseur est extrait, régénéré et réutilisé. La circulation du catalyseur et la régénération sont réalisées de manière continue avec un contrôle automatique intégral de toutes les opérations. [37]

Une température élevée, d'environ **500 °C** est requise pour stimuler les réactions chimiques qui améliorent l'indice d'octane. Par conséquent, un préchauffage de la charge est nécessaire pour ce procédé.

En outre, certaines des réactions désirables sont hautement endothermiques ce qui nécessite la distribution du catalyseur sur plusieurs réacteurs équipés de réchauffeurs intermédiaires. [37]

Les hautes performances du procédé Octanizing découlent principalement de son fonctionnement à basse pression et à température élevée, ce qui permet, dans les réacteurs classiques à lit fixe, des cycles très courts. Ainsi, Octanizing nécessite une **régénération catalytique continue**. [37]

La régénération continue élimine la nécessité d'arrêter la régénération des unités de reformage à lit fixe précédentes. Cela réduit également le volume de catalyseur dans l'unité tout en maintenant un haut rendement et un niveau de qualité élevé du reformat.

III.1.5 Les réactions fondamentales de reforming catalytique

Dans le processus de reformage, de nombreuses réactions chimiques peuvent se produire. La thermodynamique gouverne la possibilité et la quantité de produits et de réactifs non convertis pour chaque réaction. Sous certaines conditions, telles que la pression et la température, certaines réactions atteignent une conversion complète où tous les réactifs sont transformés en produits. D'autres réactions sont à l'équilibre, ce qui signifie qu'une partie seulement des réactifs est convertie. Il est important de noter que l'équilibre thermodynamique ne précise pas le temps nécessaire pour atteindre cet équilibre ni l'ampleur de la réaction. [35]

Les réactions chimiques impliquées dans le reformage se divisent en deux catégories :

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

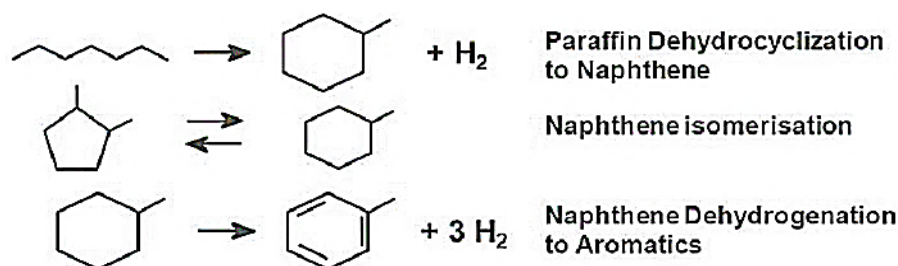


Figure III.5 : Réactions désirables de reformage catalytique

- **Les réactions non souhaitables** : Ce sont les réactions qui entraînent une diminution de l'indice d'octane, une baisse de la pureté de l'hydrogène ou une réduction du rendement des produits souhaités. Ce sont les réactions à minimiser.

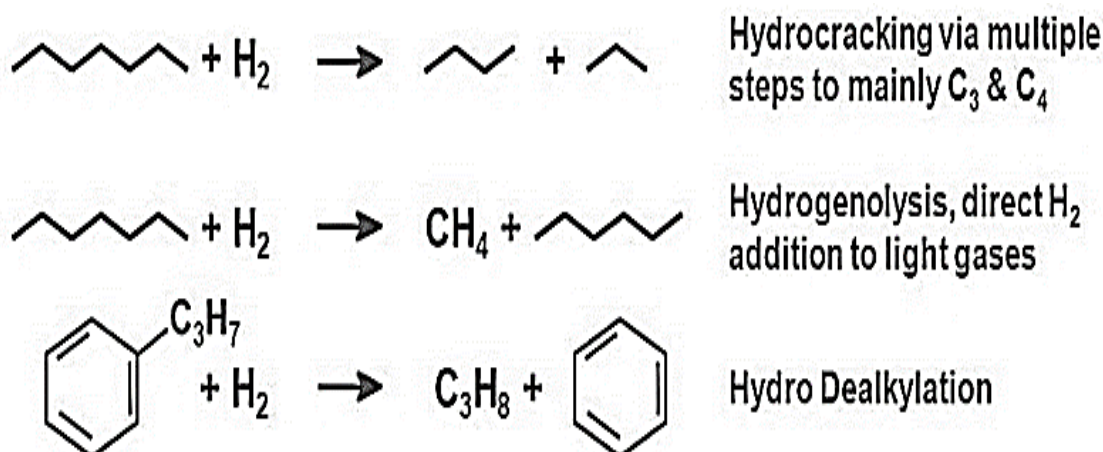


Figure III.6 : Réactions indésirables de reformage catalytique

En outre, ces réactions chimiques peuvent également être regroupées en deux autres catégories :

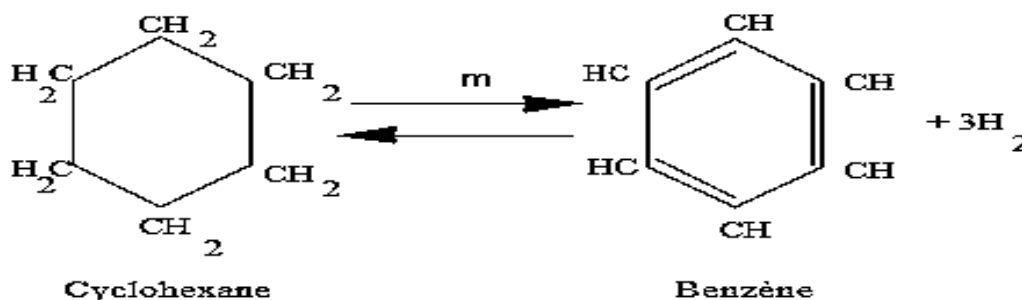
- **Les réactions endothermiques** : Ces réactions nécessitent de l'énergie thermique pour se dérouler et selon le principe de Le Chatelier sont favorisées à des températures élevées.
- **Les réactions exothermiques** : Ces réactions dégagent de la chaleur et selon le principe de Le Chatelier sont thermodynamiquement freinées à des températures élevées.

Dans le cas de procédé de reformage catalytique, la plupart des réactions souhaitables sont endothermiques, tandis que la plupart des réactions indésirables sont exothermiques. [35]

III.1.5.1 Les Réactions souhaitables :

✚ La déshydrogénation des naphtés en aromatiques :

Les composés naphténiques, tels que le cyclohexane, le méthylcyclohexane, le diméthylcyclohexane jusqu'aux naphtés **C10** sont déshydrogénés pour former respectivement du **benzène**, du **toluène**, des **xylènes**, ainsi que des aromatiques en **C9** et **C10**, tout en produisant **3 moles** d'hydrogène par **mole** de naphté. Par exemple, la réaction du cyclohexane peut être exprimée comme suit :



(m) Fonction métallique du catalyseur

Figure III.7 : Aromatisation du méthylcyclohexane

D'un point de vue thermodynamique, cette réaction est hautement endothermique ($\Delta H = 210 \text{ kJ/mol}$) et entraîne une augmentation du nombre de moles ; elle est donc favorisée par une température élevée et une faible pression. De plus, les cyclohexanes à nombre de carbone plus élevé entraînent une production d'aromatiques plus importante à l'équilibre.

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

Dans les conditions normales de fonctionnement du reformeur, la réaction se déroule rapidement et atteint presque la complétion. Elle est favorisée par la fonction métallique du catalyseur car elle produit des aromatiques à indice d'octane élevé. [35]

✚ Déshydrocyclisation des paraffines :

La déshydrocyclisation des paraffines est une réaction peut-être la plus importante du reformage, mais aussi la plus difficile. Elle implique plusieurs étapes et concerne à la fois les paraffines normales (**linéaires**) et les isoparaffines (**ramifiées**). Ce processus comprend une déshydrogénation accompagnée de la libération d'une mole d'hydrogène, suivie d'un réarrangement moléculaire pour former un naphté et enfin de la déshydrogénation successive du naphté. Le réarrangement moléculaire pour former un naphté est la réaction la plus difficile à promouvoir mais l'aromatisation suivante du naphté entraîne une augmentation notable de l'indice d'octane. La réaction peut se résumer comme suit :

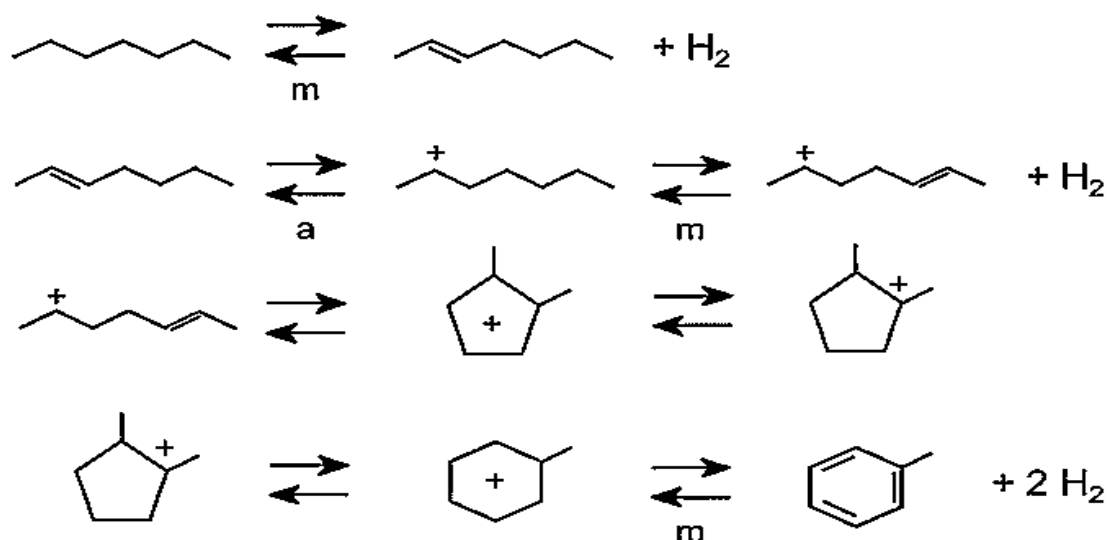


Figure III.8 : Déshydrocyclisation des paraffines

La déshydrocyclisation des paraffines est encore plus endothermique ($\Delta H = 250 \text{ kJ/mol}$) que la déshydrogénéation et entraîne également une augmentation du nombre de moles ; elle est donc favorisée par des températures plus élevées et des pressions plus basses. Cependant, elle est beaucoup plus lente et en raison de sa faible vitesse, ne devient significative que si les conditions sont sévères (**températures élevées et basses pressions**). [35]

✚ Isomérisation des paraffines linéaires :

La réaction d'isomérisation, favorisée par la fonction acide est importante pour convertir les **N-paraffines** en **isoparaffines** qui présentent un indice d'octane plus élevé. La réaction peut être envisagée comme représentée dans la figure ci-dessous :

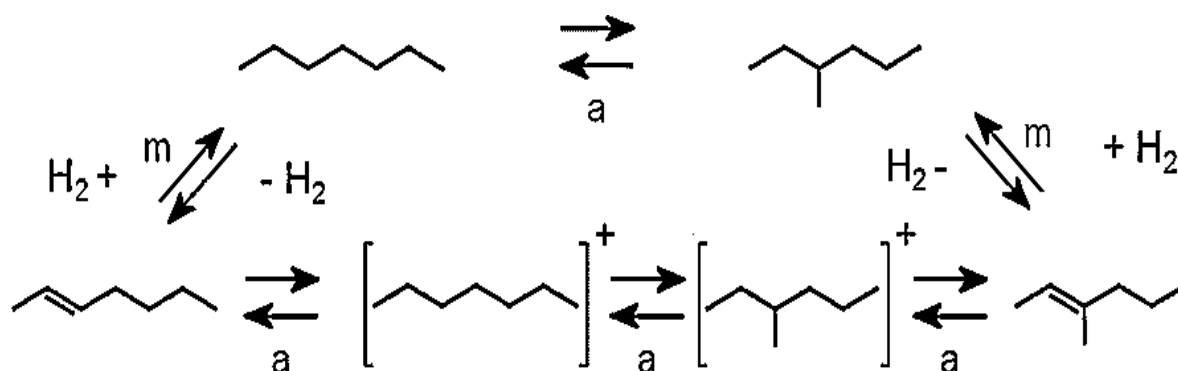


Figure III.9 : Mécanisme d'isomérisation de la paraffine

Ces réactions se déroulent rapidement, sont légèrement exothermiques ($\Delta H = + 20 \text{ kJ/mol}$) et n'entraînent pas de changement dans le nombre d'atomes de carbone. L'équilibre thermodynamique des isoparaffines en n-paraffines dépend principalement de la température (**favorable à basse température**) et augmente avec le nombre d'atomes de

carbone de la paraffine. La pression n'a aucun effet sur l'équilibre. L'isomérisation des paraffines conduit à une amélioration de l'indice d'octane. D'un point de vue cinétique (**comme illustré dans les figures ci-dessous**), une température élevée favorise l'isomérisation tandis que la pression partielle d'hydrogène n'a pas d'effet. Ces réactions sont favorisées par la fonction acide du support du catalyseur. [35]

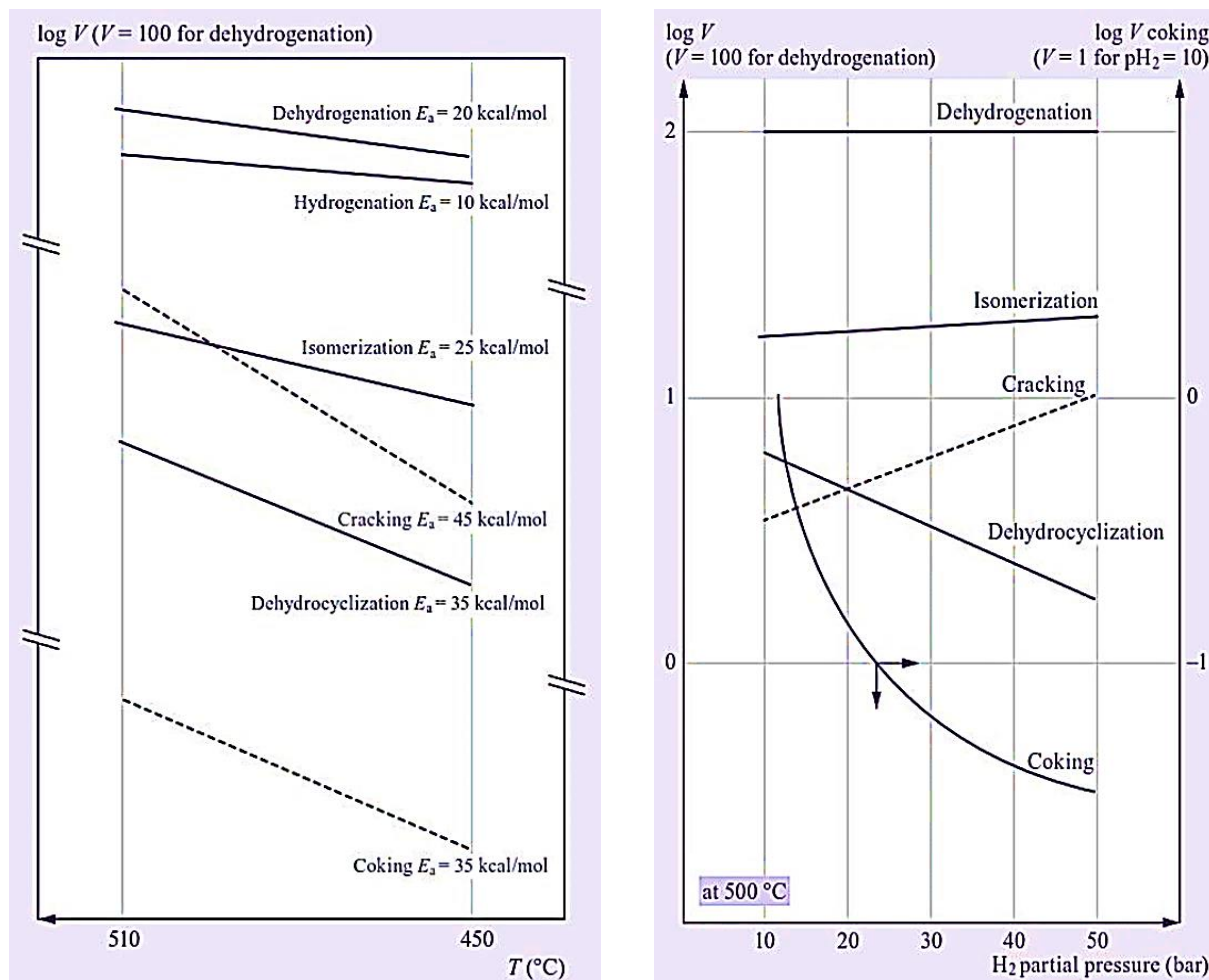


Figure III.10 (gauche) : Vitesse relative de réaction en fonction de la température

Figure III.11 (droite) : Vitesse de réaction relative en fonction de la pression partielle d'hydrogène

✚ Isomérisation des naphènes :

La conversion d'un alkylcyclopentane en un alkylcyclohexane implique un réarrangement du cycle est souhaitable en raison de la déshydrogénation ultérieure de l'alkylcyclohexane en un composé aromatique. Cependant, en raison de la complexité du réarrangement du cycle, il existe un risque élevé d'ouverture du cycle pour former une paraffine. Cette réaction est légèrement exothermique et peut être résumée comme suit :

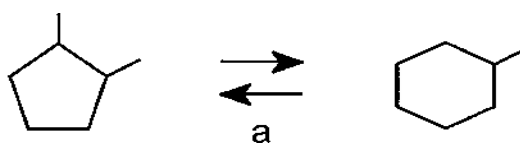


Figure III.12 : Isomérisation du naphène

À la température typique de fonctionnement du reformage (**environ 500°C**), la thermodynamique limite théoriquement la formation d'alkylcyclohexane.

Cependant, la déshydrogénation de l'alkylcyclohexane en aromatique est très rapide et déplace la réaction vers la direction souhaitée. Ce type de réaction est également plus facile pour les molécules à nombre de carbone plus grand. [35]

III.1.5.2 Les Réactions non souhaitables :

Hydrocraquage :

L'hydrocraquage touche soit **les paraffines (normales ou iso)**, soit **les naphènes**. Dans une certaine mesure, il s'agit d'une réaction parallèle à la déshydrocyclisation des paraffines. Il peut se schématiser en une première étape de déshydrogénation impliquant la fonction métallique du catalyseur, suivie par la rupture de l'oléfine résultante et l'hydrogénation de l'oléfine à chaîne courte qui en découle. La deuxième réaction est favorisée par la fonction acide du catalyseur.

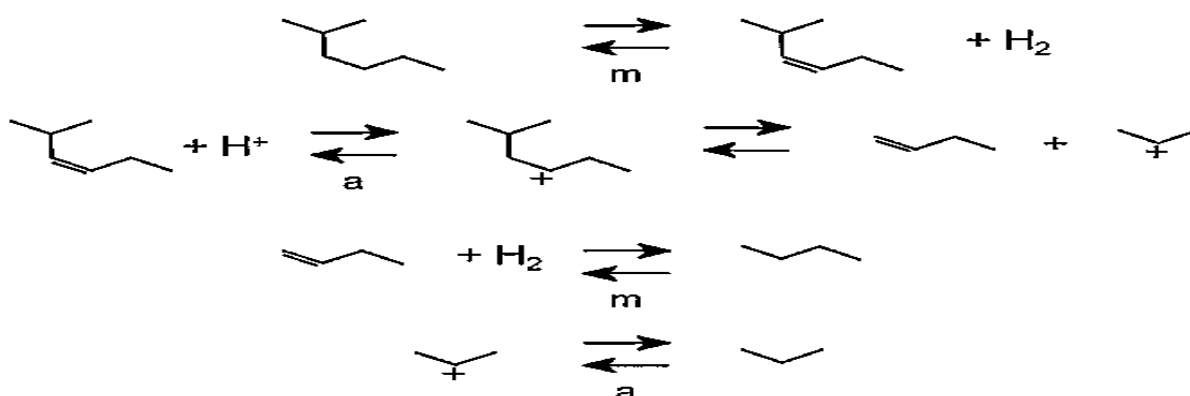


Figure III.13 : Mécanisme réactionnel du craquage de la paraffine

Il s'agit d'une réaction de craquage qui provoque la rupture des molécules de solvant en molécules plus petites oléfiniques en présence d'hydrogène, les oléfines sont immédiatement saturées en paraffines. Cette réaction de craquage est endothermique tandis que l'hydrogénation est exothermique, rendant ainsi la réaction globale exothermique.

L'hydrocraquage est une réaction lente, irréversible et consomme de l'hydrogène. Il est caractérisé par une réaction exothermique avec une chaleur de réaction :

- ❖ $\Delta H = + 45 \text{ kJ/mol}$ pour les paraffines et l'hydrogénolyse.
- ❖ $\Delta H = + 90 \text{ kJ/mol}$ pour les naphthènes.

Les principaux effets de l'hydrocraquage sont les suivants :

- ✓ Réduction des paraffines dans le platformat, conduisant à une augmentation des aromatiques par concentration et donc à une augmentation de l'octane mais aussi à une perte de rendement du reformat.
- ✓ Diminution de la production d'hydrogène.
- ✓ Augmentation de la production de GPL. [35] [36] [37]

✚ Hydrogénolyse :

Cette réaction indésirable présente quelques similitudes avec l'hydrocraquage car elle implique une consommation d'hydrogène et une rupture moléculaire. Cependant, elle est favorisée par la fonction métallique du catalyseur et conduit à la formation d'hydrocarbures plus légers (C1 + C2), ayant une valeur encore moindre que celle du GPL (C3 + C4). Il est possible de la schématiser de la façon suivante :

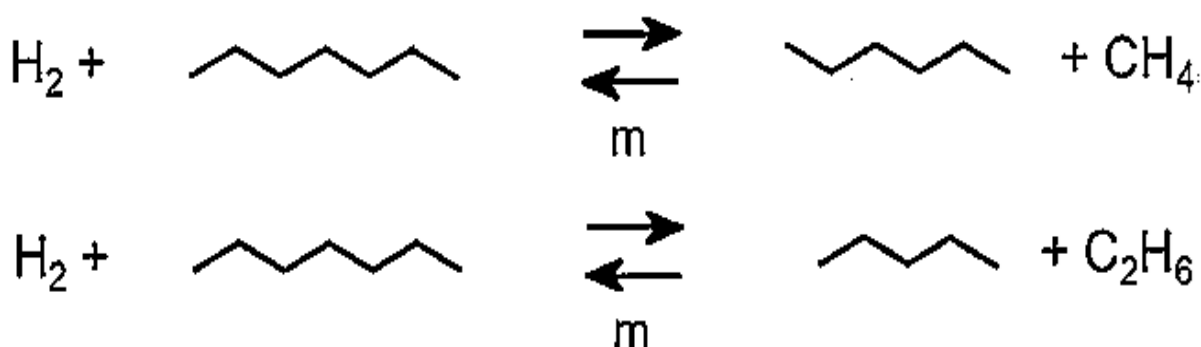


Figure III.14 : Hydrogénolyse de la paraffine

L'hydrogénolyse affecte également les naphènes, principalement ceux avec un cycle C5. Cette réaction implique la rupture de la liaison carbone-carbone, entraînant l'ouverture du cycle et la formation de produits paraffiniques. La réaction globale peut être résumée comme suit :

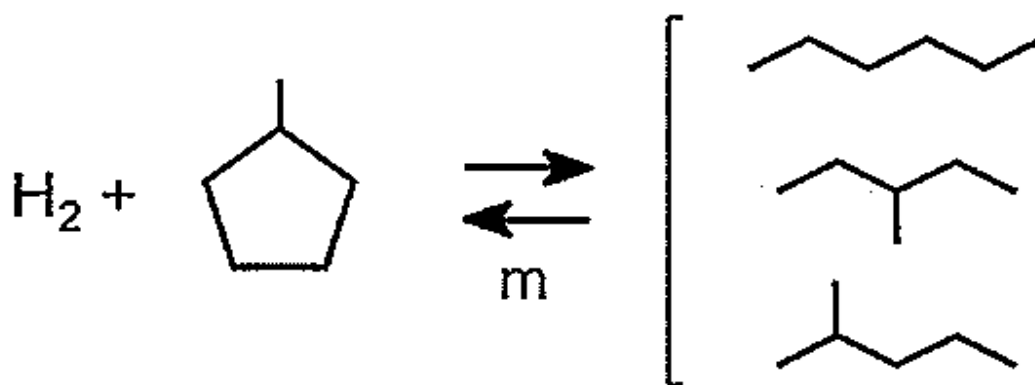
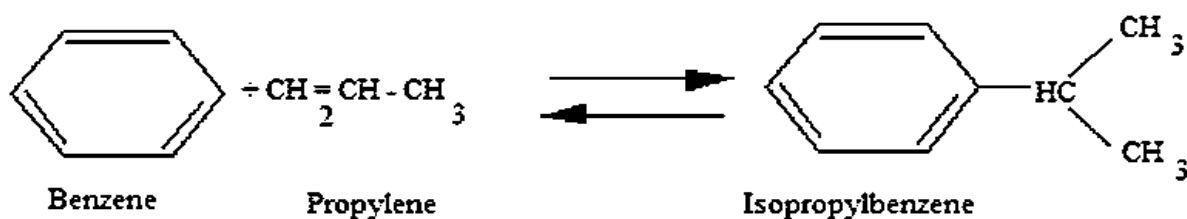


Figure III.15 : Mécanisme réactionnel du craquage du naphène

Comme l'hydrocraquage, la réaction d'hydrogénolyse est exothermique et favorisée par les hautes pressions et les hautes températures. [35]

Alkylation et désalkylation des aromatiques :

L'alkylation est une réaction de condensation qui consiste à lier une molécule d'oléfine à un cycle aromatique, entraînant ainsi une augmentation du poids moléculaire de l'aromatique résultante. Cette réaction, favorisée par la fonction acide du catalyseur ne consomme pas d'hydrogène mais produit des molécules plus lourdes pouvant augmenter le point final du produit. De plus, les hydrocarbures à poids moléculaire élevé ont tendance à former du coke, qui se dépose sur le catalyseur et réduit son activité. Il est donc important d'éviter cette réaction. [35]



D'autre part, la désalkylation, la réaction inverse se produit principalement pour les chaînes alkyles de plus de trois atomes de carbone sur un cycle aromatique. Cela conduit à une diminution du rendement en liquide et en hydrogène ainsi qu'à une augmentation de la production de benzène. Le fonctionnement à des pressions et des températures plus élevées favorise la désalkylation, ce qui représente un défi pour respecter les réglementations sur la faible teneur en benzène dans l'essence.

Cokage :

La genèse du coke est liée aux composés lourds insaturés, tels que les aromatiques polynucléaires, résultant de la charge ou de la polymérisation d'aromatiques participés dans certaines réactions de reformage (**déshydrocyclisation, dismutation, etc.**). Des traces d'oléfines lourdes ou de dioléfines peuvent également résulter des réactions du procédé, telles que la déshydrocyclisation ou l'alkylation et favoriser la formation de coke. Cela influe négativement sur l'efficacité du catalyseur en le couvrant d'une couche de coke, altérant ainsi sa surface active et diminuant sa performance. [35]

D'après l'analyse par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN), le coke est composé de cycles aromatiques condensés accompagnés de quelques groupes méthyles. Une illustration courante d'un coke formé à haute température est présentée ci-dessous, avec l'empilement des cycles aromatiques :

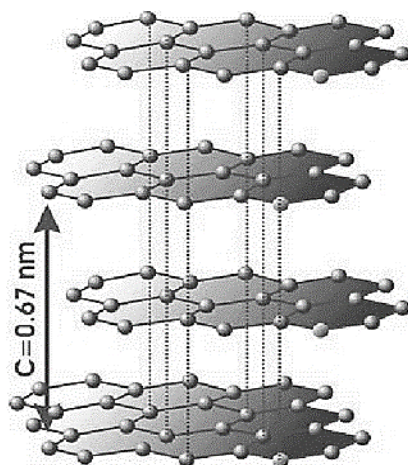


Figure III.16 : Schéma du coke à haute température

Dans le processus de reformage, deux types de coke peuvent être distingués en fonction de leur température de combustion. Le coke situé sur ou à proximité de la fonction métallique contient relativement plus d'hydrogène et brûle à une température basse d'environ **300°C** alors que le coke présent sur le support en alumine contient relativement moins d'hydrogène et nécessite des températures de combustion plus élevées, allant de **400°C** à **500°C** lors de la régénération. De plus, le dépôt de coke sur l'alumine n'est pas uniforme ; même en présence d'une quantité globale élevée de coke sur le catalyseur, des zones exemptes de coke peuvent être présentes sur le support d'alumine. [35] [36]

III.1.6 Les variables opératoires de procédé

III.1.6.1 Pression :

La pression partielle d'hydrogène est une variable fondamentale en raison de son effet intrinsèque sur les vitesses de réaction. Cependant, pour des raisons de simplification, il est parfois préférable d'utiliser la pression totale du réacteur. Cette dernière est définie de manière plus précise comme la pression moyenne du catalyseur. Du fait de la distribution du catalyseur dans les réacteurs, la pression moyenne du réacteur est généralement proche de la pression à l'entrée du dernier réacteur. Les réactions de production d'hydrogène, telles que la déshydrogénation et la déshydrocyclisation, sont favorisées à basse pression.

À mesure que la pression diminue, les rendements en reformat et en hydrogène augmentent pour un indice d'octane donné. C'est pourquoi il est recherché une pression de fonctionnement aussi basse que possible, afin de réduire la chute de pression dans l'unité. Cependant, les basses pressions favorisent également la formation de coke.

L'action de l'opérateur sur la pression est limitée :

- ✚ L'augmentation de la pression de service est limitée par la pression de design des équipements.
- ✚ La réduction de la pression de service est limitée par la capacité de conception et le volume d'aspiration du compresseur de recyclage. [37]

III.1.6.2 Température :

Dans l'unité Octanizing, le niveau de coke sur le catalyseur est maintenu à un niveau bas et constant grâce à la régénération continue. Ainsi, un réglage de la température n'est nécessaire que dans les situations suivantes :

- ✚ Pour ajuster l'indice d'octane du reformat.
- ✚ Pour traiter des quantités de charge différentes.
- ✚ Pour traiter des charges de qualité différente.
- ✚ Pour compenser une perte temporaire d'activité due à un empoisonnement temporaire.
- ✚ Pour compenser le vieillissement du catalyseur observé au fil des années.

L'augmentation de la température à l'entrée du réacteur entraîne :

- ✚ Augmentation de l'indice d'octane tout en réduisant le rendement de reformat.
- ✚ Une augmentation du dépôt de coke, compensée par une augmentation de la circulation de catalyseur pour maintenir au même niveau la teneur en coke du catalyseur. [37]

III.1.6.3 Vitesse spatiale :

La vitesse spatiale est le rapport entre la quantité de charge liquide traitée par heure et la quantité de catalyseur dans les réacteurs, exprimées en masse ou en volume. Il est essentiel que la masse ou le volume de la charge d'alimentation et du catalyseur soient exprimés dans la même unité.

✚ Vitesse spatiale horaire en masse :
$$WHSV = \frac{\text{Weight of feed (per hour)}}{\text{Weight of catalyst in reactors}}$$

✚ Vitesse spatiale horaire liquide :
$$LHSV = \frac{\text{Volume of feed at 15°C (per hour)}}{\text{Volume of catalyst in reactors}}$$

La valeur inverse de la vitesse spatiale horaire liquide, notée $(LHSV)^{-1}$ est liée au temps de séjour de la charge dans le réacteur. Ainsi, la vitesse spatiale influence directement la cinétique des réactions de reformage.

Une réduction de la vitesse spatiale entraîne une augmentation du temps de séjour, induisant ainsi une intensification des conditions, ce qui se manifeste par une hausse de l'indice d'octane, une diminution de la production de reformat et une augmentation des dépôts de coke.

Lorsqu'il y a un changement de vitesse d'alimentation, il est crucial de suivre ces recommandations :

- ✚ Commencer par abaisser la température à l'entrée du réacteur avant de diminuer le débit d'alimentation.
- ✚ Commencer par augmenter le débit d'alimentation avant d'augmenter la température. [37]

III.1.6.4 Ratio H_2/HC et pression partielle de H_2 :

Le ratio H_2/HC représente la proportion d'hydrogène pur dans le gaz de recyclage (**en mole/heure**) par rapport au débit d'alimentation (**en mole/heure**).

$$\frac{H_2}{HC} = \frac{\text{Pure hydrogen (mole/hr) in recycle}}{\text{Naphtha flow rate (mole/hour)}}$$

La pression partielle de l'hydrogène est influencée par le ratio H_2/HC . En raison de la contrainte de flexibilité de la pression totale en pratique, la pression partielle de l'hydrogène est principalement ajustée par le flux de recyclage.

L'hydrogène recyclé est indispensable dans le processus de reformage pour assurer la stabilité du catalyseur. Il agit en éliminant les produits de réaction et les composés condensables du catalyseur, tout en fournissant de l'hydrogène immédiatement disponible. Une augmentation du ratio H_2/HC accélère le passage du naphta à travers les réacteurs, améliorant ainsi la dissipation thermique nécessaire à la réaction endothermique. Cela se traduit par une stabilité accrue à long terme.

Un ratio H_2/HC plus bas réduit la pression partielle d'hydrogène et favorise la formation de coke. Dans la plage de fonctionnement habituelle, ce ratio a peu d'impact sur la qualité ou le rendement de la production. Généralement, c'est une variable définie lors de la conception en fonction d'un compromis économique entre le dimensionnement des équipements tels que les compresseurs de recyclage, les réchauffeurs et l'unité de régénération. En outre, dans une unité donnée, la quantité de recyclage est restreinte par les capacités du compresseur de recyclage, notamment sa puissance et son débit à l'aspiration. [37]

III.1.6.5 Qualité de la charge d'alimentation :

La charge d'alimentation a toujours été hydrotraitée avec l'objectif d'éliminer soufre, azote, métaux et, dans le cas de naphas de craquage, oléfines et dioléfines. La qualité de l'alimentation, une fois traitée par hydrogénation est principalement évaluée par son analyse chimique et sa plage de distillation. [37]

III.2 Le catalyseur

III.2.1 Définition :

Un catalyseur est typiquement un matériau solide poreux qui se présente sous forme de bâtonnets ou de billes. Son but est d'accélérer les réactions chimiques souhaitées sans être consommé. Il peut agir en facilitant la rupture des liaisons sans participer directement à la

réaction ou bien il peut être régénéré à la fin de la réaction s'il participe directement mais dans tous les cas, il n'apparaît pas dans l'équation de la réaction qu'il catalyse.

L'action d'un catalyseur se manifeste à travers sa surface : les molécules de la charge se déposent à la fois sur sa surface et dans ses pores, où elles subissent des transformations. Afin de correspondre aux réactions désirées, la composition chimique du catalyseur doit être adaptée, d'où la variété des formules catalytiques. De plus, l'action d'un catalyseur sur une réaction est appelée catalyse. [35]

III.2.2 Propriétés mécaniques et physiques :

Tout catalyseur industriel doit idéalement présenter de manière optimale les trois caractéristiques fondamentales d'un catalyseur : son activité, sa sélectivité et sa stabilité.

- ✎ **L'activité** d'un catalyseur se manifeste par sa capacité à accélérer les réactions impliquées. Elle est évaluée en fonction de la température à laquelle le catalyseur doit être utilisé pour produire un reformat d'un indice d'octane spécifique à partir d'une charge donnée et dans des conditions de fonctionnement déterminées.
- ✎ **La sélectivité** d'un catalyseur se réfère à sa capacité à favoriser certaines réactions désirables plutôt que d'autres. En pratique, elle est évaluée en fonction des rendements en reformat C5+ et en hydrogène, pour une charge et un indice d'octane spécifiques, et dans des conditions de fonctionnement déterminées.
- ✎ **La stabilité** d'un catalyseur fait référence à l'évolution dans le temps de ses performances, telles que son activité et sa sélectivité, lorsque les conditions de fonctionnement et la composition de la charge sont maintenues constantes. La principale influence sur la stabilité est généralement l'accumulation de coke qui réduit l'acidité du catalyseur et diminue sa surface de contact métallique. De plus, la présence de traces de métaux dans la charge peut avoir un effet négatif sur la stabilité. La stabilité est généralement mesurée par la quantité de charge traitée par unité de masse de catalyseur (par exemple, en m³ de charge par kg de catalyseur). La production de reformat C5+ en masse dans des conditions stables est également utilisée comme indicateur indirect de la stabilité. [37]

III.2.3 Nature du Catalyseur de reformage catalytique CR 401 :

Il est composé d'alumine chlorée avec des métaux dispersés tels que le platine, le rhénium, etc. Son coût est considérablement élevé, nécessitant environ **70 tonnes** pour une unité traitant **100 tonnes par heure** de charge. [37]

Le catalyseur **CR 401**, fabriqué par Axens, est utilisé dans le processus de reformage du naphta lourd. Composé d'alumine de haute pureté, ce catalyseur bimétallique platine-étain est disponible sous forme sphérique. Il a été spécialement développé pour produire une essence à haut indice d'octane à partir de naphta de distillation directe, dans le cadre du procédé de reformage à régénération continue.



Figure III.17 : Illustration du catalyseur CR401 [37]

III.2.3.1 Caractéristiques du catalyseur CCR :

Les catalyseurs sont composés d'un catalyseur multi-métallique comprenant du platine et des promoteurs métalliques sur un support d'alumine. Leurs caractéristiques principales sont les suivantes :

- ✓ Un support d'alumine de haute pureté offrant une grande résistance à l'abrasion.
- ✓ Une stabilité et une sélectivité élevées grâce à la présence de platine associé à d'autres métaux (promoteurs).
- ✓ Une capacité élevée de régénération, ce qui les rend idéaux pour les opérations de régénération en continu.
- ✓ Une forte capacité de rétention des chlorures.

La combinaison des caractéristiques susmentionnées et de la régénération continue offre les avantages suivants :

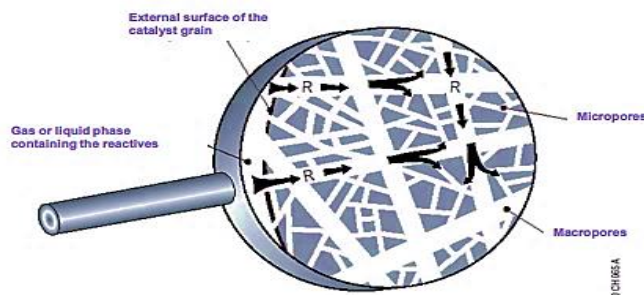
- ✓ Un rendement élevé en reformat.
- ✓ Un rendement élevé en hydrogène.
- ✓ Un coefficient en service élevé.
- ✓ Une longue durée de vie avec un faible stock de catalyseur.
- ✓ Des coûts d'exploitation réduits. [37]

Tableau III.1 : Les différentes propriétés du catalyseur CR401 [37]

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

III.2.4 Mécanisme du catalyseur CCR

Les réactions sont activées par des catalyseurs capables de favoriser l'isomérisation et la cyclisation que la déshydrogénation. Par conséquent, les systèmes catalytiques utilisés sont bifonctionnels, combinant des propriétés métalliques et acides.



Le catalyseur exerce son influence sur les vitesses de réaction grâce à ses deux fonctions distinctes : métallique et acide, chacune favorisant des types de réaction différents. Les réactions de déshydrogénation et d'hydrogénation sont favorisées par la présence du métal dans le catalyseur.

Les réarrangements de structure moléculaire, tels que la transformation de molécules linéaires en cycliques nécessitent une réorganisation des liaisons carbone, principalement catalysée par la fonction acide du support.

En raison de son activité d'hydrogénation et de déshydrocyclisation, le platine a été choisi comme métal principal du catalyseur. Des promoteurs ont été incorporés pour augmenter la sélectivité et la stabilité du catalyseur.

Le support utilisé est de l'alumine de haute pureté, jouant le rôle de fonction acide. Son rôle principal est de favoriser la cyclisation des paraffines en composés aromatiques. [37]

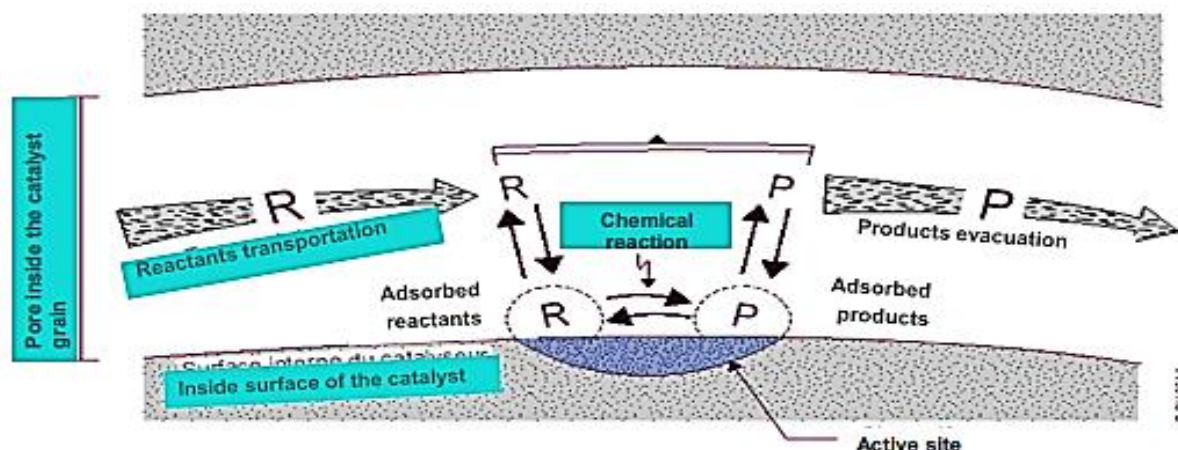


Figure III.18 : Mécanisme du catalyseur

III.2.4.1 Fonction métallique :

Comme précédemment mentionné, les réactions de reformage requièrent à la fois un catalyseur de déshydrogénation métallique et un catalyseur acide pour la déshydrocyclisation et l'isomérisation. Le platine se distingue comme le catalyseur de déshydrogénation le plus efficace et malgré son coût élevé, il reste le métal de choix pour l'application de reformage. [35]

Pour optimiser l'utilisation du métal précieux, le platine est présent sous forme de granules extrêmement petits dont la taille est proche ou même inférieure à 1 nm, comme le montre le modèle moléculaire de la figure III 18, obtenu par des calculs quantiques.

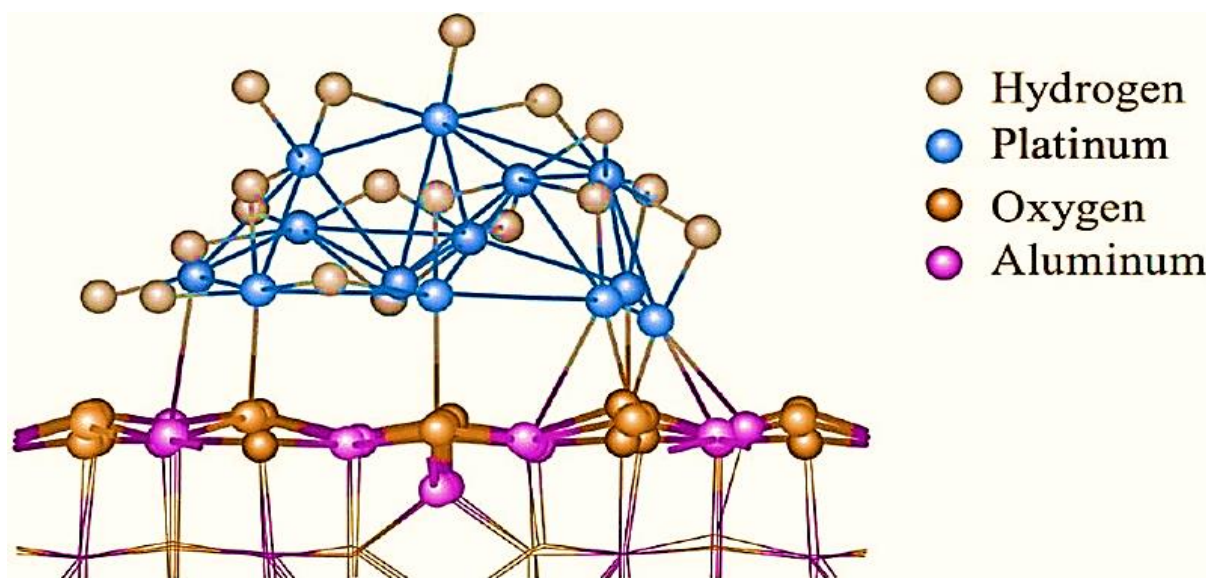


Figure III.19 : Modèle moléculaire de la particule de Pt₁₃ supportée sur l'alumine γ
Pression d'hydrogène $p(\text{H}_2) = 10$ bar (la particule de platine présente $\approx 1\text{H/Pt}$ atome)

III.2.4.2 Fonction acide :

L'acidité du catalyseur provient de son support même. Ce dernier est constitué d'**alumine γ** de haute pureté, dopée au **chlore**. En conditions de reformage, la surface de l'alumine est partiellement hydroxylée et partiellement chlorée. Ces groupes hydroxyle agissent en tant que sites acides. La force de leur acidité de Bronsted est inversement proportionnelle à la force de leur liaison **O-H** : une liaison plus forte correspond à un acide plus faible. Par lui-même, ce groupe hydroxyle n'offre pas une acidité suffisante pour catalyser les réactions acide-base à une vitesse raisonnable. Par conséquent, l'ajout de chlorure au catalyseur renforce l'acidité nécessaire. Le chlorure réduit la force de liaison **O-H** en polarisant la densité électronique à l'écart de celle-ci, ce qui aide à satisfaire sa coquille électronique externe presque complète. Ainsi, la présence de chlore induit un affaiblissement du réseau d'hydrogène des groupes **OH** sur la **γ -alumine**, les rendant ainsi plus disponibles pour la protonation, comme le démontrent des simulations quantiques récentes. L'acidité du catalyseur est régulée par la quantité de chlorure ajoutée au support et la pression partielle de l'eau dans le réacteur. Une illustration schématique d'un catalyseur de reformage est donnée à la **figure III.20**. [35]

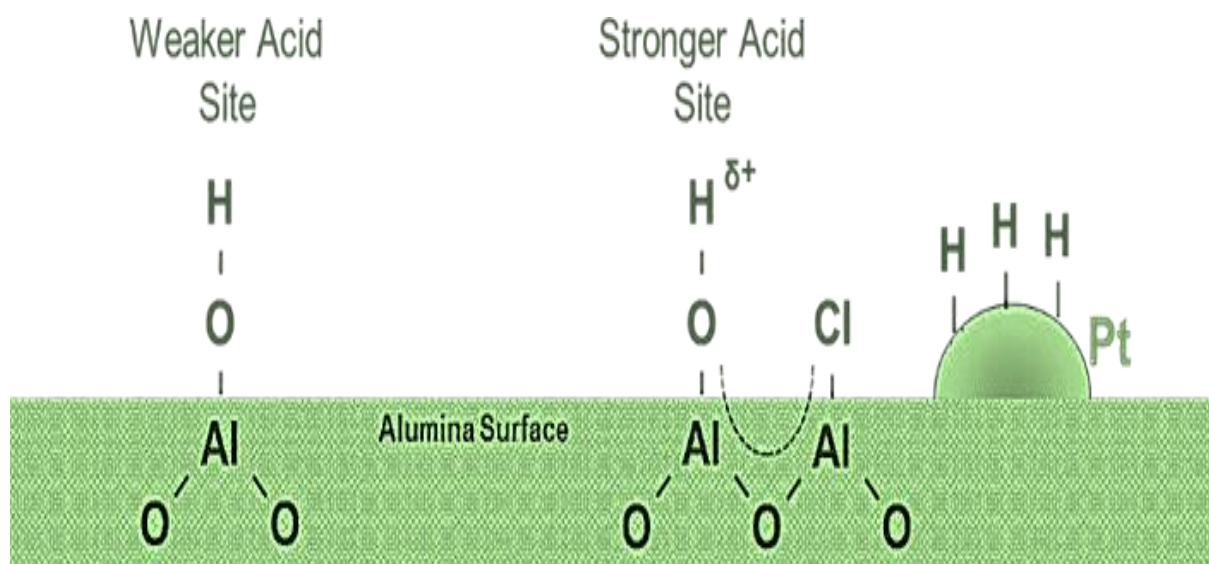


Figure III.20 : Représentation simplifiée de l'acidité du catalyseur de reformage

Pour le reformage, l'acidité optimale est généralement atteinte lorsque l'humidité du gaz de recyclage se situe entre **15 et 25 ppm en volume**. La teneur en **HCl** du gaz de recyclage associé devrait être d'environ **0,2 à 0,5 ppm en volume**, en fonction de la température, de la surface du catalyseur et des contaminants. [35]

III.2.5 Contaminants du catalyseur

Les contaminants des catalyseurs sont divisés en trois catégories : les poisons temporaires, parfois appelés inhibiteurs, semi-permanents et permanents. [35]

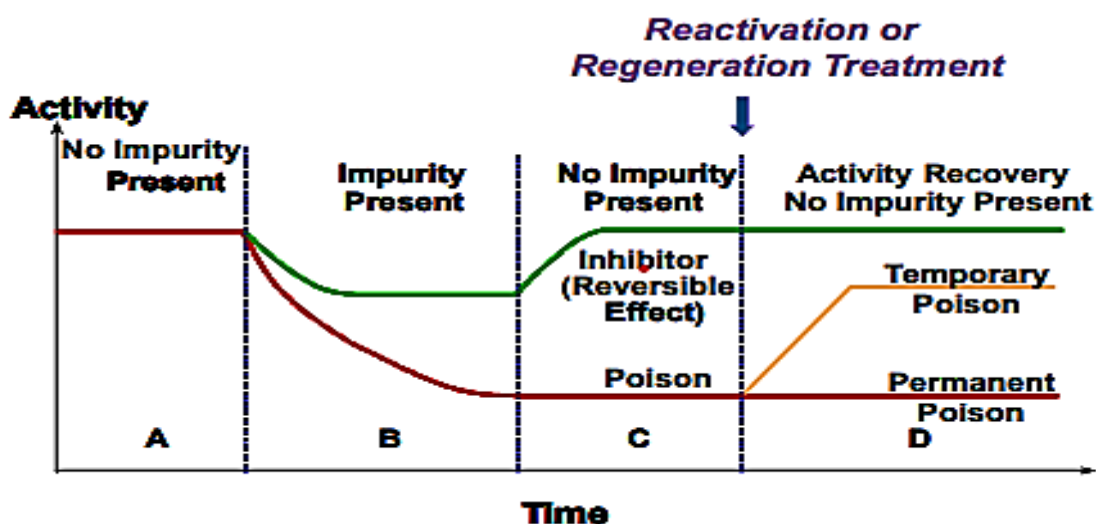


Figure III.21 : Différence entre les inhibiteurs et les poisons permanents

Poison temporaire : courbe **verte** ; poison semi-permanent : courbe **orange** ; poison permanent : courbe **rouge**.

III.2.5.1 Les poisons temporaires :

Les poisons temporaires sont ceux qui peuvent être éliminés du catalyseur, soit par dilution, soit par libération lorsque la source du contaminant est éliminée. L'activité et la sélectivité normales du catalyseur sont rétablies de manière significative ou totale lorsque le contaminant disparaît. Les poisons temporaires ; les plus courants des catalyseurs de reformage, comprennent **le soufre, l'azote organique, l'eau et les substances organiques oxygénées**. Une fois que le contaminant est éliminé, le fonctionnement normal de l'unité est rétabli.

Le coke est un poison temporaire qui demande l'arrêt de l'unité pour régénérer le catalyseur et restaurer ses performances. Cette discontinuité dans le fonctionnement le classe comme un poison semi-permanent. [35]

III.2.5.2 Les poisons permanents :

Les poisons permanents sont ceux qui provoquent une perte de performance irrécupérable, même après régénération et qui sont si sévères que le catalyseur doit être remplacé.

Pour les catalyseurs classiques à lit fixe ainsi que pour les catalyseurs régénérés en continu, les principaux poisons permanents incluent **l'arsenic, le plomb, le cuivre, le fer, le sodium, le potassium et le silicium**. Parmi ces poisons, le silicium provenant du naphta de cokerie ne devient un problème que lorsque le catalyseur d'hydrotraitement en amont est saturé par le contaminant. [35]

Les sites métalliques et acides du catalyseur de reformage sont tous les deux vulnérables à l'empoisonnement. Un récapitulatif des principaux poisons et de leur impact sur le type de site est fourni ci-dessous :

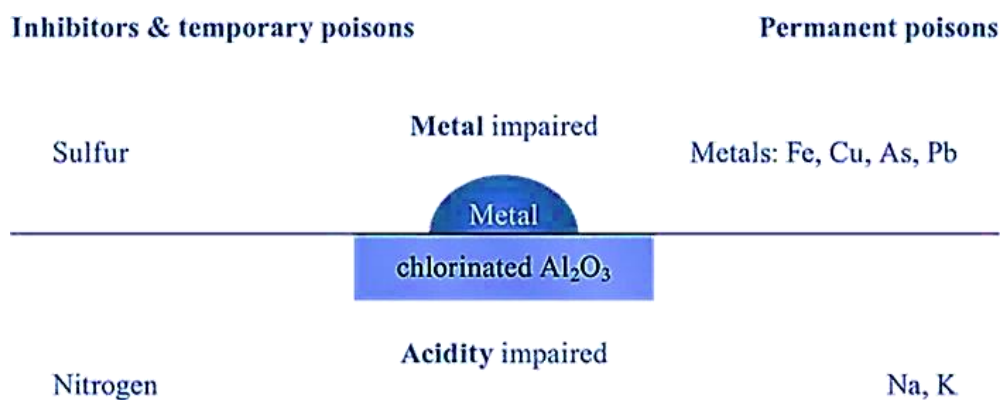
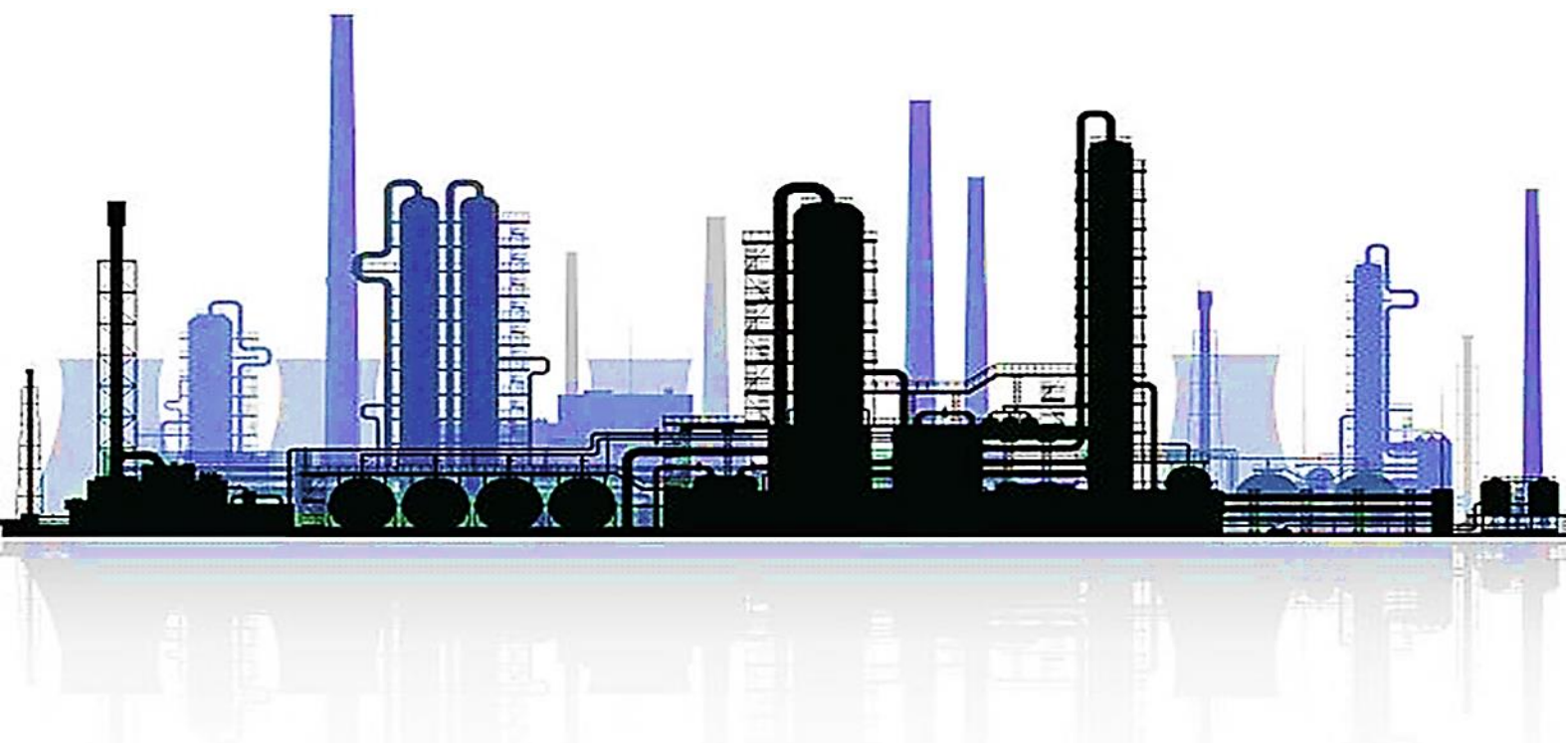


Figure III.22 : Principaux contaminants du catalyseur de reformage [35]

CHAPITRE IV

THÉORIE DE LA RECTIFICATION



IV.1 Introduction

Les méthodes de traitement fondées sur le transfert de matière jouent un rôle crucial dans la séparation des composés tels que le pétrole et le gaz naturel. Par exemple, la rectification permet de diviser une charge, comme le pétrole brut, en une large gamme de fractions pétrolières telles que l'essence, le kérosène, le fuel-oil, etc.

De plus, ce processus permet également de fractionner les produits issus de différentes opérations pour obtenir d'autres produits tels que le gaz liquéfié, le butane, le propane, etc. [38]

IV.2 Définition de la rectification

La rectification est un procédé physique qui permet de séparer un mélange en composants pratiquement purs grâce à des échanges de matière et d'énergie entre deux phases circulant à contre-courant à l'intérieur d'un équipement appelé colonne de rectification.

Ce processus constitue une forme **de distillation fractionnée**, ce qui signifie qu'il permet d'obtenir des produits de meilleure qualité par rapport à la distillation classique. Cette amélioration de la qualité est attribuable à l'installation de plateaux ou de garnissages à l'intérieur de la colonne ce qui augmente la surface de contact et par conséquent, le degré de pureté des composants obtenus. [38]

IV.3 Principe de fonctionnement d'une colonne de rectification

La colonne de rectification est un dispositif cylindrique vertical composé d'une série de plateaux ou de garnissages, conçu pour mettre en contact une phase vapeur et une phase liquide afin de séparer les différents constituants de la charge. Cette séparation repose sur un transfert de matière dont la force motrice dépend à la fois des différences de concentration et des équilibres liquide-vapeur entre ces deux phases.

Dans une colonne de rectification, le liquide se déplace par gravité de haut en bas et la vapeur de bas en haut grâce à l'énergie de pression utilisée pour assurer un bon barbotage. Le liquide arrivant au fond de la colonne est partiellement vaporisé dans le rebouilleur qui crée la phase vapeur nécessaire à la distillation, le liquide non évaporé est extrait du fond de la colonne et constitue le résidu. La vapeur arrivant en tête de la colonne est condensée, une partie du produit condensée est envoyée en tête de la colonne en qualité de reflux, le reste est soutiré en tant que distillat (produit de tête). La colonne est divisée en trois zones :

- **Zone d'alimentation : c'est l'entrée du mélange à fractionner.**
- **Zone de rectification : se situe au-dessus de la zone d'alimentation.**
- **Zone d'épuisement : se situe au-dessous de la zone d'alimentation. [38]**

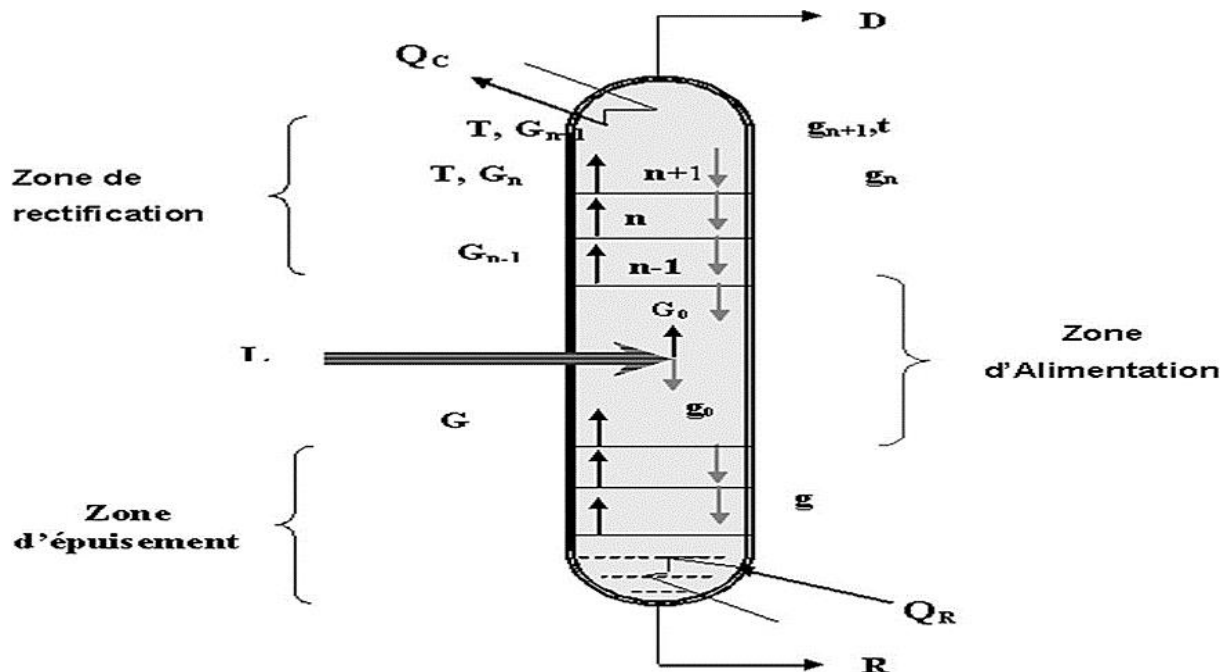


Figure IV.1 : Schéma d'une colonne à plateau.

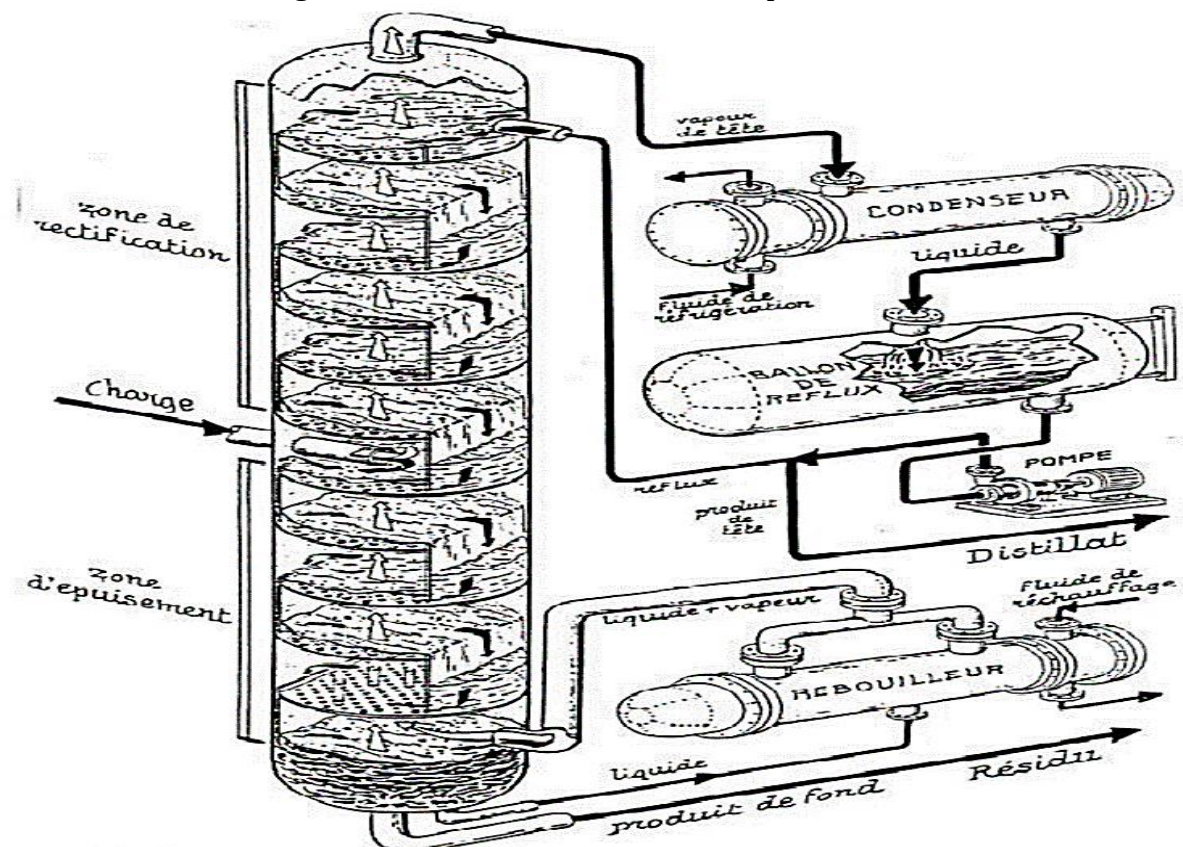


Figure IV.2 : Schéma d'une colonne à plateau

➤ **Colonne à plateaux :**

Le premier moyen de favoriser le contact gaz liquide est de faire « buller » le gaz dans un liquide retenu dans une capacité : le plateau. Nous donnons dans la représentation d'une tour à plateaux. [39]

Les plateaux doivent être conçus comme des lieux de rencontre optimale du liquide et de la vapeur. Le liquide introduit est vaporisé partiellement dans le rebouilleur. La vapeur remonte jusqu'au condenseur. Une partie de la vapeur est condensée et redescend dans la colonne à contre-courant de la vapeur. En distingue plusieurs types plateaux [39] :

✚ **Plateau à calotte (bubble-cap tray) :**

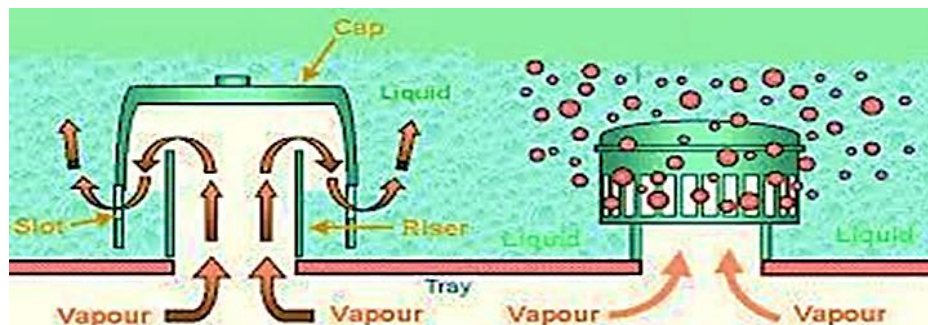


Figure IV.3 : Plateau à calottes (à cloches)

✚ **Plateau perforé (sieve trays) :**

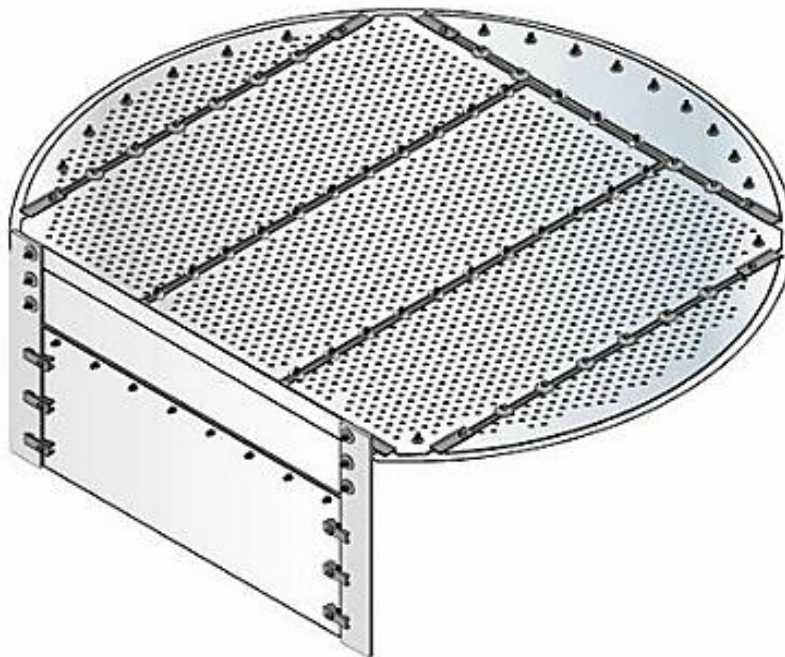


Figure IV.4 : Plateau perforé

✚ Plateau à clapets (valve trays) :

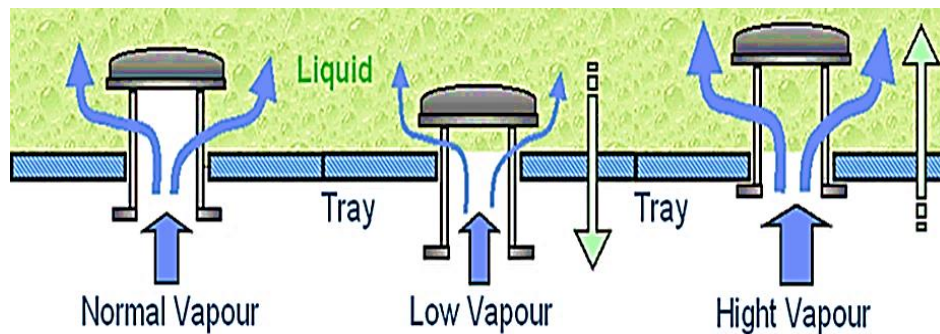


Figure IV.5: Plateau à clapets

Le plateau à clapets **est adopté dans la plupart des raffineries** de pétrole et qui a accompagné leur développement dans le monde entier. Ces plateaux présentent l'avantage d'une bonne efficacité quel que soit le régime. La faible perte de charge associée à ces plateaux est également un avantage appréciable. Le bon fonctionnement pour différents régimes et la rapidité du montage et démontage.

✚ Plateaux sans déversoirs et avec déversoirs :

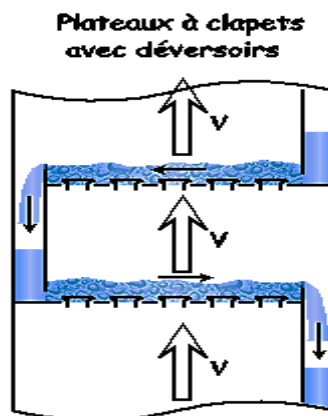


Figure IV.6: Plateaux avec déversoirs

➤ Colonnes à garnissage :

Ces colonnes sont employées à la fois dans les processus de distillation et d'absorption, fonctionnant selon un principe de contre-courant continu. C'est pourquoi elles sont remplies d'éléments solides, appelés garnissages. Les matériaux les plus couramment utilisés comme garnissages sont le coke ou la brique en raison de leur faible coût. Sur le plan technique, une colonne à garnissage comprend généralement les équipements suivants :

- ✚ Des tronçons de garnissage (de 0.3 à 10m de hauteur selon le diamètre de la colonne).
- ✚ Des grilles support pour les différents tronçons de garnissage.
- ✚ Des collecteurs permettant de récupérer l'ensemble du liquide descendant du tronçon supérieur.

- Des distributeurs permettant d'assurer une redistribution du liquide sur la surface du garnissage, au niveau de l'alimentation ou du reflux mais également entre deux tronçons.

Le garnissage efficace doit être tel que la surface par unité de volume soit la plus grande possible, bonne distribution du liquide et du gaz et faibles pertes de charges.

On distingue deux types de garnissage : garnissage en vrac et garnissage structuré. [39]

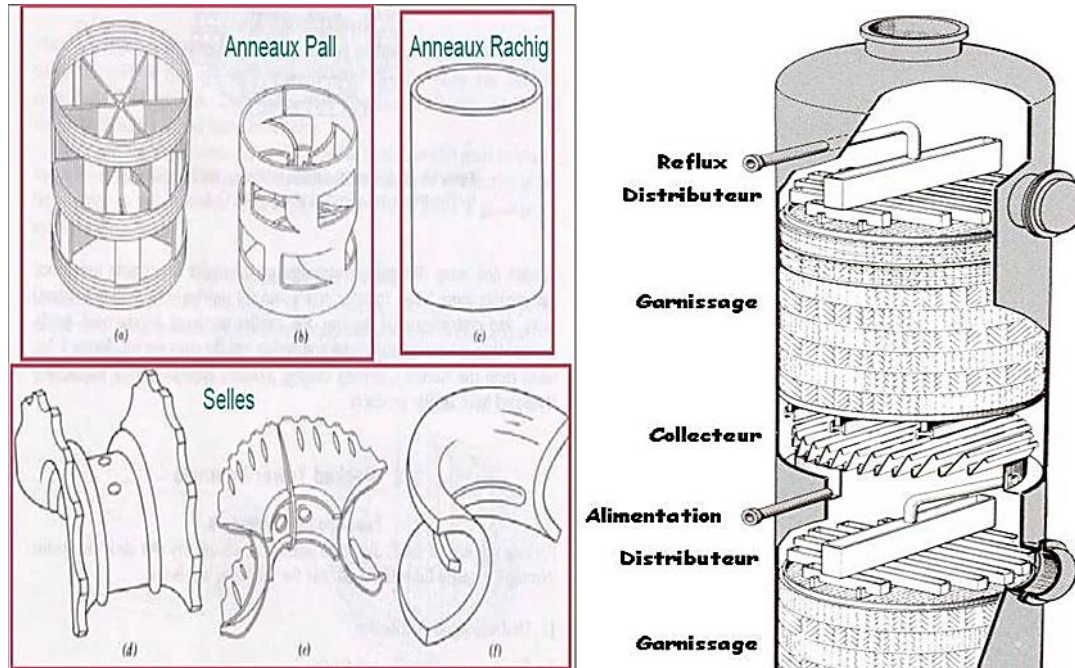


Figure IV.7 : Colonne à garnissage en vrac (à gauche) structuré (à droite)

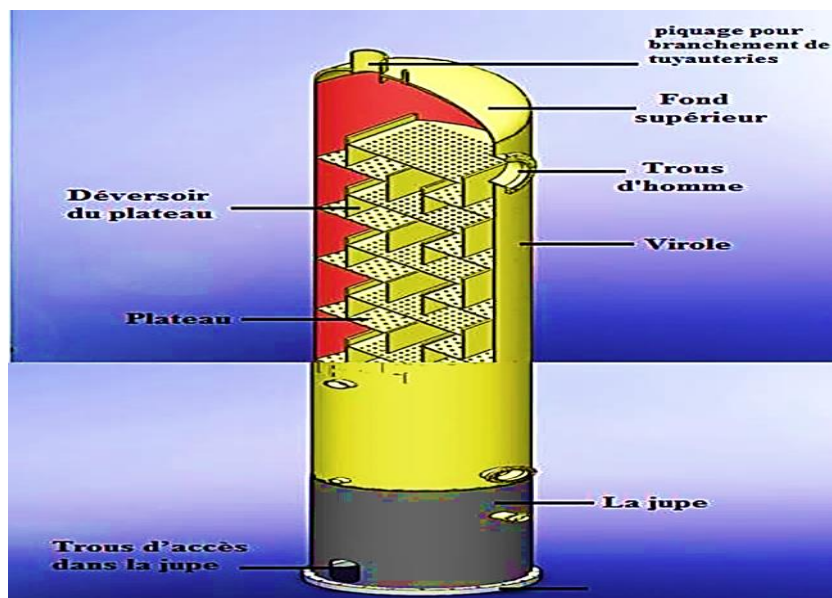


Figure IV.8: Eléments constitutifs d'une colonne de distillation

IV.4 Lois fondamentales de la rectification

IV.4.1 Lois de DALTON :

Si nous considérons une phase vapeur constituée de composants pour lesquels la loi des gaz parfaits s'applique, alors la pression partielle d'un constituant (P_i^v) est directement proportionnelle à la pression du système (P_T) et à sa concentration molaire (Y_i). [39]

$$P_i^v = P_T Y_i \quad (\text{IV .1})$$

Avec :

P_i^v : Pression partielle d'un constituant « i ».

P_T : Pression de Système.

Y_i : Concentration molaire du constituant « i » en phase vapeur.

IV.4.2 Lois de RAOULT et d'HENRY :

Les lois de Raoult et Henry ne s'appliquent que dans le contexte des liquides. En considérant une phase liquide constituée de composants entièrement miscibles, il est facile de concevoir que la tendance des molécules d'un constituant à s'évaporer de la phase liquide est proportionnelle à sa concentration molaire dans cette phase.

Selon la loi de Raoult, la pression partielle (P_i^L) d'un constituant est égale au produit de sa tension de vapeur (P_i) à l'état pur par sa concentration molaire en phase liquide [39]:

$$P_i^L = P_i X_i \quad (\text{IV .2})$$

Avec :

P_i^L : Pression partielle d'un constituant « i ».

P_i : Tension de vapeur du constituant « i ».

X_i : concentration molaire du constituant « i » en phase liquide.

Les pressions partielles d'un même constituant dans les deux phases liquides et vapeur sont égales :

$$P_i^L = P_i^v \quad (\text{IV. 3})$$

Donc :

$$Y_i = \left(\frac{P_i}{P_T} \right) \cdot X_i \quad \text{C'est l'équation d'équilibre} \quad (\text{IV. 4})$$

Avec :

$$K_i = (P_i / P_T)$$

Coefficient d'équilibre du constituant « i » Pour un mélange de deux constituants A et B :

$$y'_A / y'_B = (K_A / K_B) \cdot (x'_A / x'_B) \quad (\text{IV.5})$$

$$\alpha_i = (K_A / K_B) \quad (\text{IV.6})$$

Avec :

α_i : Coefficient de volatilité relative qui caractérise la capacité d'A de passer en phase vapeur par rapport à B [39]

IV.5 Bilan matière de la colonne et de ses zones

IV.5 .1 Le bilan matière de la colonne :

$$L = D + R \quad (\text{IV.7})$$

Avec :

L : Débit massique de la charge.

D : Débit massique du Distillat.

R : Débit massique du Résidu.

Le bilan matière partiel peut s'écrire comme suit :

$$L \cdot X_L = D \cdot Y_D + R \cdot X_R \quad (\text{IV.8})$$

La résolution connue de ces équations, en appliquant la loi de **LEVIER** donne :

$$L / (Y_D - X_R) = D / (X_L - X_R) = R / (Y_D - X_L) \quad (\text{IV.9})$$

IV.5 .2 Bilan matière de la zone de rectification :

$$G_i = g_{i-1} + D \quad (\text{IV.10})$$

Avec [39]

G_i : Débit pondéral de vapeur traversant un sectionnement entre deux plateaux de la colonne.

g_{i-1} : Débit massique du liquide.

D : Débit massique du distillat.

Donc :

$$G_i \cdot Y_i = g_{i-1} \cdot X_{(i-1)} + D \cdot (\text{IV.11})$$

Appliquant la loi de **LEVIER**, on trouve :

$$G / (Y_D - X_{i-1}) = g_{i-1} / (Y_D - Y_i) = D / (Y_i - X_{i-1}) \quad (\text{IV.12})$$

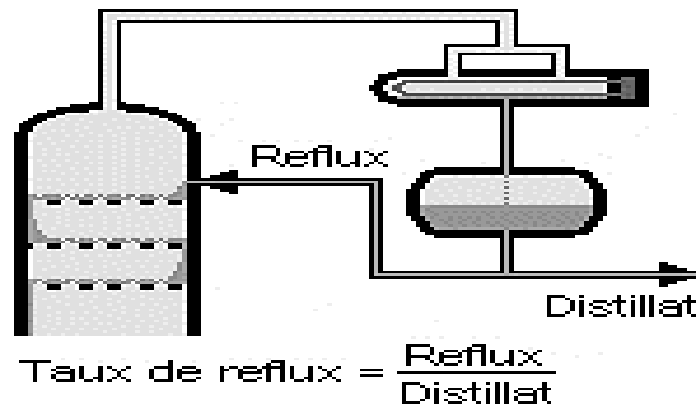
A partir de cette équation, on trouve :

$$y_i = (r_f / (r_f + 1)) x_{i-1} + (1 / (r_f + 1)) \cdot y_D$$

(IV.13)

On note que : $r_f = g/D$

r_f : **Le taux de reflux** : Le reflux froid a pour but là de réguler la température en tête de colonne, de corriger composition et de ne permettre qu'aux éléments légers de quitter l'appareillage, le reflux froid prend la chaleur des vapeurs et provoque une condensation de constituants lourds. Il est égal au rapport de la quantité de reflux renvoyé dans la colonne sur la quantité de distillat.



L'équation prenant en compte la constante des débits massiques G , g dans la zone de rectification de la colonne établit une relation entre la concentration du constituant (**i**) dans le liquide sur le plateau (**i-1**) et la concentration du même constituant dans la vapeur provenant du plateau (**i**). Cette équation permet de calculer le nombre d'étages théoriques nécessaires dans la zone de rectification. [39]

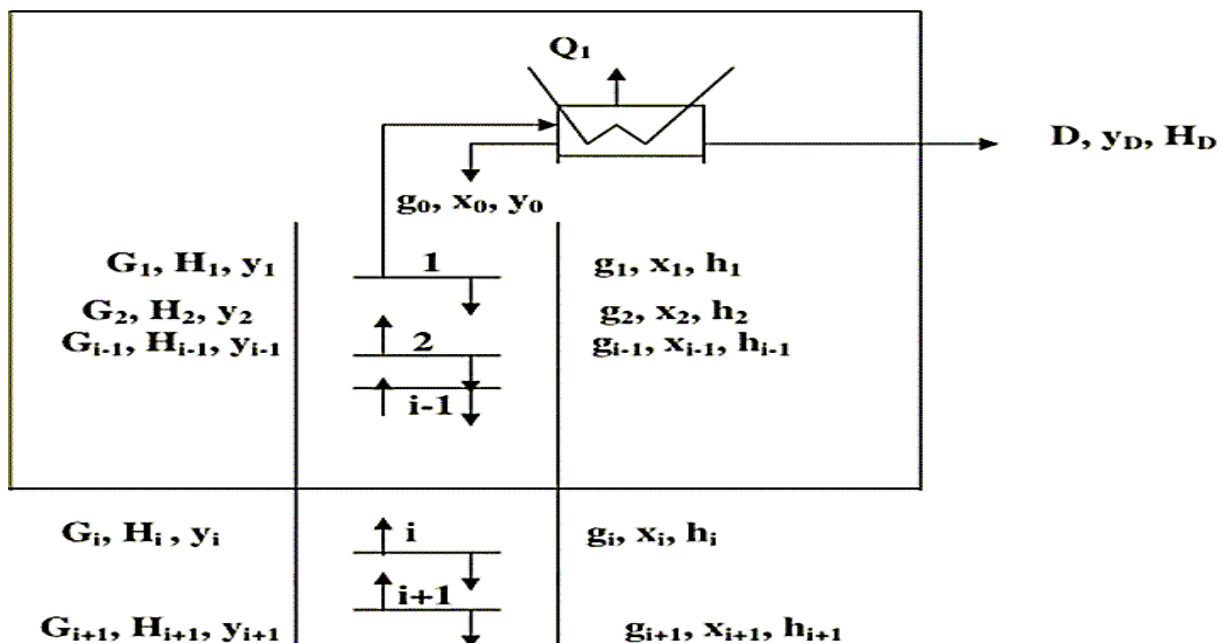


Figure IV.9: Schéma descriptif du fonctionnement de la zone de rectification

IV.5.3 Bilan matière de la zone d'épuisement :

$$g_{i+1} = Gi + R \quad (\text{IV.14})$$

Avec :

g_{i+1} : Débit massique du liquide traversant un sectionnement.

Gi : Débit massique de vapeur traversant un sectionnement entre deux plateaux de la colonne.

R : Débit massique du résidu.

$$g_{i+1} \cdot x_{i+1} = Gi Y_i + R \cdot X_R \quad (\text{IV.15})$$

En appliquant la loi de Levier, on trouve :

$$Gi + 1 / (Y_i - X_R) = Gi / (X_{i+1} - X_R) = R / (Y_i - X_{i+1}) \quad (\text{IV.16})$$

A partir de cette équation, on trouve :

$$X_{i+1} = (r_b / (r_b + 1)) Y_i + (1 / r_b + 1) X_R \quad (\text{IV.17})$$

On note que :

$$r_b = G/R$$

Avec :

r_b : Le taux de rebouillage.

Le reflux chaud a pour but d'apporter la chaleur, de maintenir la température au fond de la colonne et d'assurer la vaporisation des légers entraînés par le produit de fond [39]. Il est égal au rapport de la quantité de reflux chaud provenant du rebouilleur à la quantité de résidu.

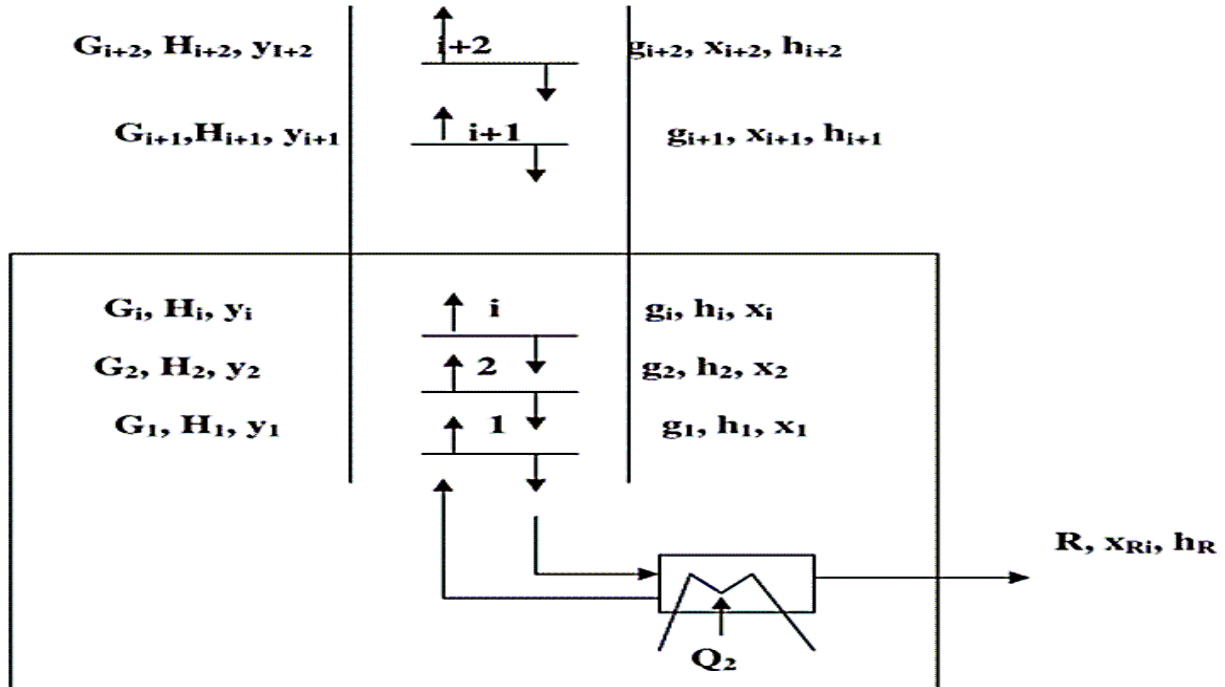


Figure IV.10: Schéma descriptif du fonctionnement de la zone d'épuisement [39]

IV.5.4 Bilan matière de la zone d'alimentation :

En se basant sur la figure ci-dessous, il est évident que le liquide **gk** doit être mélangé avec la phase **go** afin de produire le liquide **gm** alimentant la zone d'épuisement. Le bilan de matière sera réalisé juste au-dessus du plateau supérieur de cette zone.

$$L = G_0 + g_0 \quad (\text{IV.18})$$

$$L X_L = g_0 x_0 + G_0 y_0 \quad (\text{IV.19})$$

Avec :

L, XL: Débit et concentration molaire de l'alimentation.

G0, y0: Débit et concentration molaire de la vapeur.

g0, X0: Débit et concentration molaire du liquide.

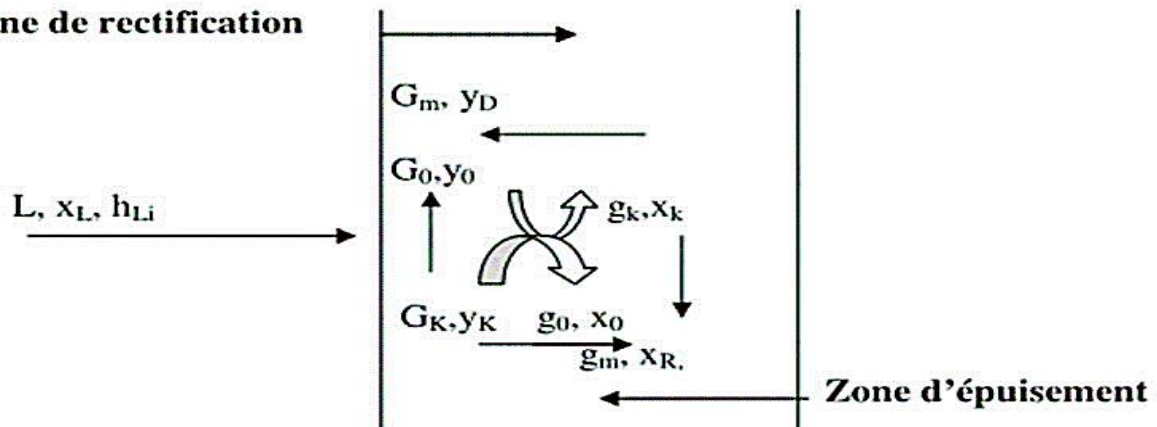
Zone de rectification

Figure IV.11: Schéma descriptif du fonctionnement de la zone d'alimentation [39]

Le bilan matière de la phase vapeur alimentant la zone de rectification :

$$G_m = G_0 + G_k \quad (\text{IV.20})$$

$$G_m y_m = G_0 y_0 + G_k y_k \quad (\text{IV.21})$$

Le bilan matière de la phase liquide alimentant la zone d'épuisement :

$$g_m = g_0 + g_k \quad (\text{IV.22})$$

$$g_m X_m = g_0 X_0 + g_k X_k \quad (\text{IV.23})$$

IV.6 Bilan thermique de la colonne

L'établissement du bilan thermique de la colonne peut être nécessaire pour déterminer : [39]

- + La quantité de chaleur à apporter au rebouilleur.
 - + La quantité de chaleur à retirer au condenseur.
- Ainsi que pour vérifier :
- **Le débit de fluide chauffant et le débit de fluide refroidissant.**
 - **Le débit de reflux.**

La somme des flux enthalpies entrants doit être égale à la somme des flux enthalpies sortants.

Les flux enthalpies entrant sont généralement : [39]

- + La chaleur apportée au rebouilleur.
- + Le flux enthalpies des produits alimentant la colonne.

Les flux enthalpies sortant sont généralement :

- + La chaleur retirée au condenseur.
- + Le flux enthalpies des produits extraits de la colonne.

L'équation de bilan thermique de la colonne entière s'écrit : [39]

$$L \cdot h_L + Q_{rb} = D \cdot H_D + R \cdot h_R + Q_{con} \quad (\text{IV.24})$$

$$L \cdot h_L = D(H_D + Q_{con}/D) + R(h_R - Q_{rb}/R) \quad (\text{IV.25})$$

$$L \cdot h_L = D \cdot H_D^* + R \cdot h_R^* \quad (\text{IV.26})$$

Avec :

Q_{con}/D : la charge thermique de condenseur rapportée à l'unité de distillat.

Q_{rb}/R : la charge thermique de rebouilleur rapportée à l'unité de résidu.

Q_{rb} : Charge thermique du rebouilleur. **(Kcal/h).**

Q_{con} : Charge thermique du condenseur. **(Kcal/h).**

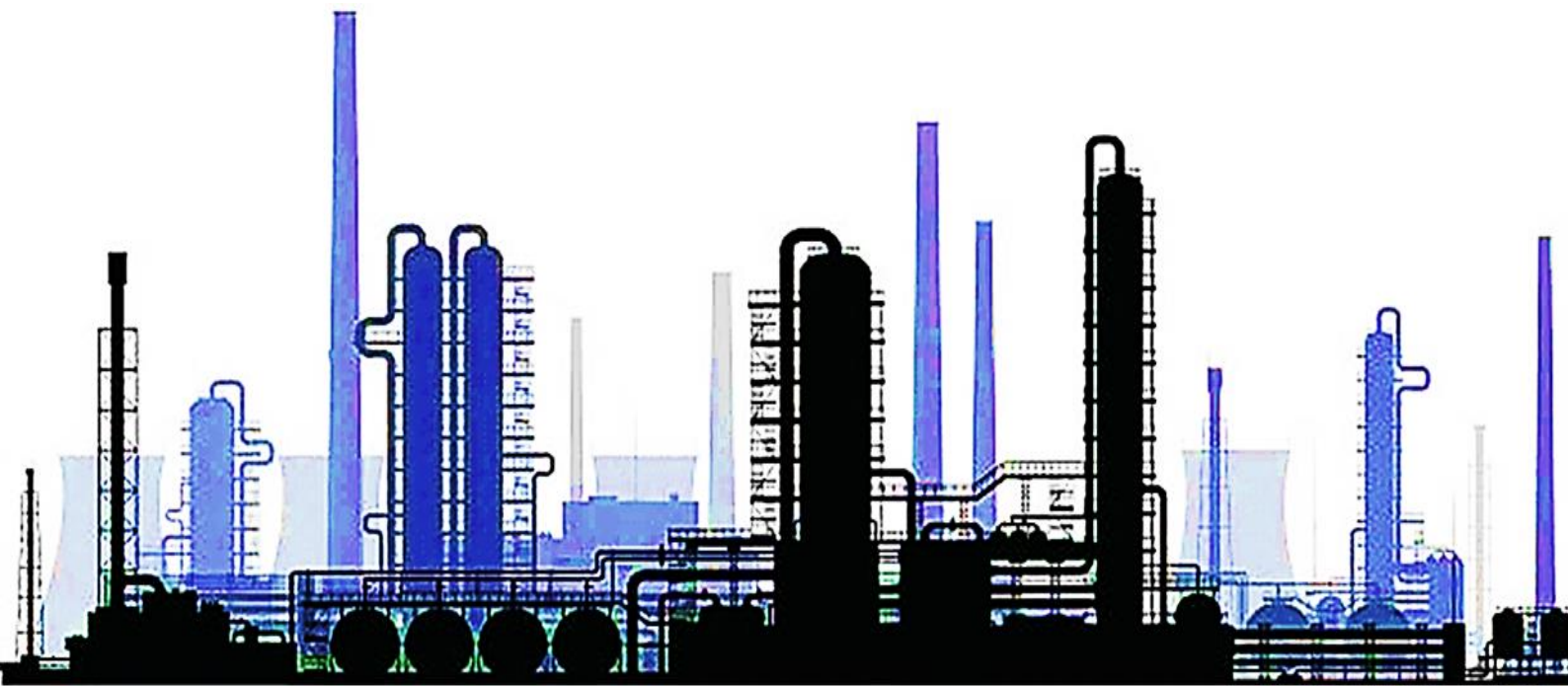
h_L : Enthalpie de la charge **(kcal/kmol).**

H_D : Enthalpie du distillat **(kcal/kmol).**

h_R : Enthalpie du résidu **(kcal/kmol).** [39]

CHAPITRE V

DESCRIPTION DE PROCÉDÉ REFORMAGE CATALYTIQUE CCR DANS UNITÉ 520



V. Unité de reforming catalytique à régénération continue (U 520)

La capacité opérationnelle de cette unité est de **660 000 t/an**, avec une régénération catalytique continue de **27 kg** de coke consommé **par heure** et un débit de catalyseur de **450 kg/h**. Cette installation permet de convertir du naphta lourd, composé de paraffines, naphènes et aromatiques allant de C6 à C11, issu du procédé d'hydrotraitement, en un reformat à indice d'octane élevé (**102 RON**), utilisé dans la fabrication d'essences sans plomb.

V.1 Les sections de l'unité CCR (U 520) [37]

L'unité de reformage CCR est divisée en deux sections principales :

- ↳ Section de réaction.
- ↳ Section de régénération du catalyseur.

V.1.1 Section de réaction :

V.1.1.a Préchauffage de la charge :

Avant d'introduire le naphta lourd hydrotraité provenant de l'unité 500 dans la section de réaction, de l'eau et un agent chlorurant (**tétrachloroéthylène C₂Cl₄**) sont injectés dans cette charge pour optimiser le fonctionnement du catalyseur dans les réacteurs. De plus, un agent sulfurant (**diméthyle disulfure DMDS**) est également injecté pour réduire la formation de coke sur le catalyseur. La charge est ensuite filtrée à travers les filtres **520-ST-001 A/B** pour éliminer les impuretés qui pourraient encrasser l'échangeur **520-E-001**, avant d'être mélangée à un gaz riche en hydrogène de recyclage injecté par le compresseur **520-K-001**. [37]

Les injections d'eau et d'agent sulfurant sont réalisées de manière sporadique. Ensuite, le mélange est préchauffé dans l'échangeur **520-E-001** avant d'être chauffé à la température de réaction dans le four **520-F-001**. Une fois que le mélange atteint la température de réaction, il est dirigé vers les quatre réacteurs **520-R-001** à **520-R-004** pour produire un reformat non stabilisé encore riche en hydrogène. Comme les réactions dans les différents réacteurs sont endothermiques, la charge doit être réchauffée entre chaque réacteur, ce qui est réalisé à l'aide des fours **520-F-002**, **520-F-003** et **520-F-004**. [37]

Le reformat non stabilisé est d'abord refroidi successivement par l'aéroréfrigérant **520-EA-001** et le condenseur à eau **520-E-002**, puis séparé de l'hydrogène de réaction dans le ballon séparateur **520-D-001**. Ensuite, il est pompé par la pompe **520-MP-001 A/B** vers la section d'absorption de l'unité. L'hydrogène récupéré est aspiré par le compresseur **520-K-001** pour être réintroduit dans la charge en amont de l'unité. L'autre partie de l'hydrogène est dirigée vers la section d'absorption pour être réinjectée dans le reformat dans la suite du processus. [37]

V.1.1.b Section absorption :

La section d'absorption élimine les traces d'HCl et de composés lourds de l'hydrogène gazeux produit. Le reformat est ensuite mélangé au gaz riche en hydrogène récupéré à la fois de la section réaction et de la section de régénération du catalyseur.

L'hydrogène subit une compression en deux étapes à travers le compresseur **520-KM-002 A/B**. Après la première compression, les incondensables récupérés de l'unité d'isomérisation **U-510** sont ajoutés à l'hydrogène.

Deux ballons tampons, **520-D-002** et **520-D-003**, sont utilisés pour permettre à l'hydrogène d'éliminer les traces d'hydrocarbures lourds qu'il peut contenir avant d'être comprimé.

Le mélange de reformat et d'hydrogène est d'abord refroidi dans la refroidisseuse haute pression à eau **520-E-004**, puis il passe à travers les deux échangeurs de chaleur, **520-E-005** et **520-E-006**, pour un refroidissement supplémentaire.

Ensuite, il est dirigé vers un Chiller **520-E-007** pour être refroidi à une température proche de **0°C**, ce qui favorise la récupération maximale de GPL et la production d'un gaz riche en hydrogène très pur.

Le mélange entre dans le ballon **520-D-004**, où le flux de gaz riche en hydrogène, contenant des traces d'HCl, s'échappe en tête du ballon et est dirigé vers un absorbeur **520-D-006 A/B**. Cet absorbeur récupère les traces d'HCl et laisse s'échapper un gaz riche en hydrogène qui est réintégré dans le réseau de gaz riche en hydrogène des autres unités de la raffinerie.

Le gaz riche en hydrogène est d'abord purifié des chlorures avant d'être acheminé vers différentes unités de la raffinerie (**Unités 500, 510 et 520**). En pied du ballon **520-D-004**, les GPL condensés avec le reformat sont directement transférés vers la section de stabilisation de l'unité. [37]

V.1.1.c Section de stabilisation et de récupération de GPL :

Le liquide séparé provenant de **520-D-003** et de **520-D-004** est remis en contact avec le dégagement de gaz du stabilisateur et séparé dans le séparateur de l'absorbeur de GPL (**520-D-005**). Le but de cette étape est de récupérer la quantité maximale de GPL, à savoir les **C3** et **C4** provenant de la tête du stabilisateur.

La vapeur provenant de **520-D-005** est envoyée au fuel gas. Ce flux est essentiellement formé de fractions légères, c'est-à-dire de **C1** et de **C2**, ce qui contrôle la pression de fonctionnement du stabilisateur. Le liquide séparé provenant de **520-D-005** est pompé par les pompes de fond d'absorbeur de GPL (**520-P-002 A/B**) sous débit contrôlé avec un niveau réinitialisé, puis il est envoyé par l'intermédiaire des échangeurs charge/fond de stabilisateur (**520-E-008 A/B**) vers les adsorbeurs de chlorure de la charge du stabilisateur (**520-D-007 A/B**) (afin d'éliminer toute trace de chlorure) et finalement par l'intermédiaire de l'échangeur charge/fond du stabilisateur (**520-E-008 C**) pour entrer dans la colonne du stabilisateur (**520-C-001**) sur le plateau **19**.

Il faut remarquer qu'une contre-pression est maintenue sur les adsorbeurs de chlorure de la charge du stabilisateur afin d'assurer l'absence de vaporisation à ce stade. La température de fonctionnement cible pour l'élimination du chlorure est d'environ **130 °C**. Le stabilisateur fonctionnant à **15 kg/cm²g** au sommet permet de réduire la fraction de **C4** du reformat à moins de **1,0 %** en volume (valeur estimée) et la fraction de **C5+** dans le GPL à moins de **1,0 %** en masse (valeur estimée). [37]

Chapitre V Description de procédé Reformage Catalytique CCR dans U520

Le stabilisateur passe à travers un réchauffeur, 520-F-005. Le contrôle de température est sur le plateau 6 de 35. La tête du stabilisateur (520-C-001) est partiellement condensée dans le refroidisseur à air du stabilisateur (520-EA-002) et dans le refroidisseur du stabilisateur (520-E-009) avant collecte dans le ballon de reflux du stabilisateur (520-D-008). La vapeur de tête du ballon de reflux est renvoyée vers 520-D-005 pour la récupération du GPL.

Le liquide provenant du ballon de reflux du stabilisateur (520-D-008) est pompé par les pompes de reflux du stabilisateur et de distillat (520-P-003 A/B). Une partie du liquide séparé est renvoyée à 520-C-001 en tant que reflux sous débit contrôlé avec réinitialisation de la température. Le reste du liquide séparé est envoyé vers l'unité de production de gaz (GP) sous débit contrôlé avec un niveau réinitialisé.

Le reformat provenant du fond du stabilisateur est refroidi par l'intermédiaire des échangeurs charge/fond de stabilisateur (520-E-008 A/B/C), le refroidisseur à air de reformat (520-EA-003) et le refroidisseur de reformat (520-E-010). Le reformat est acheminé vers le mélange par régulation en cascade LC/FC. [37]

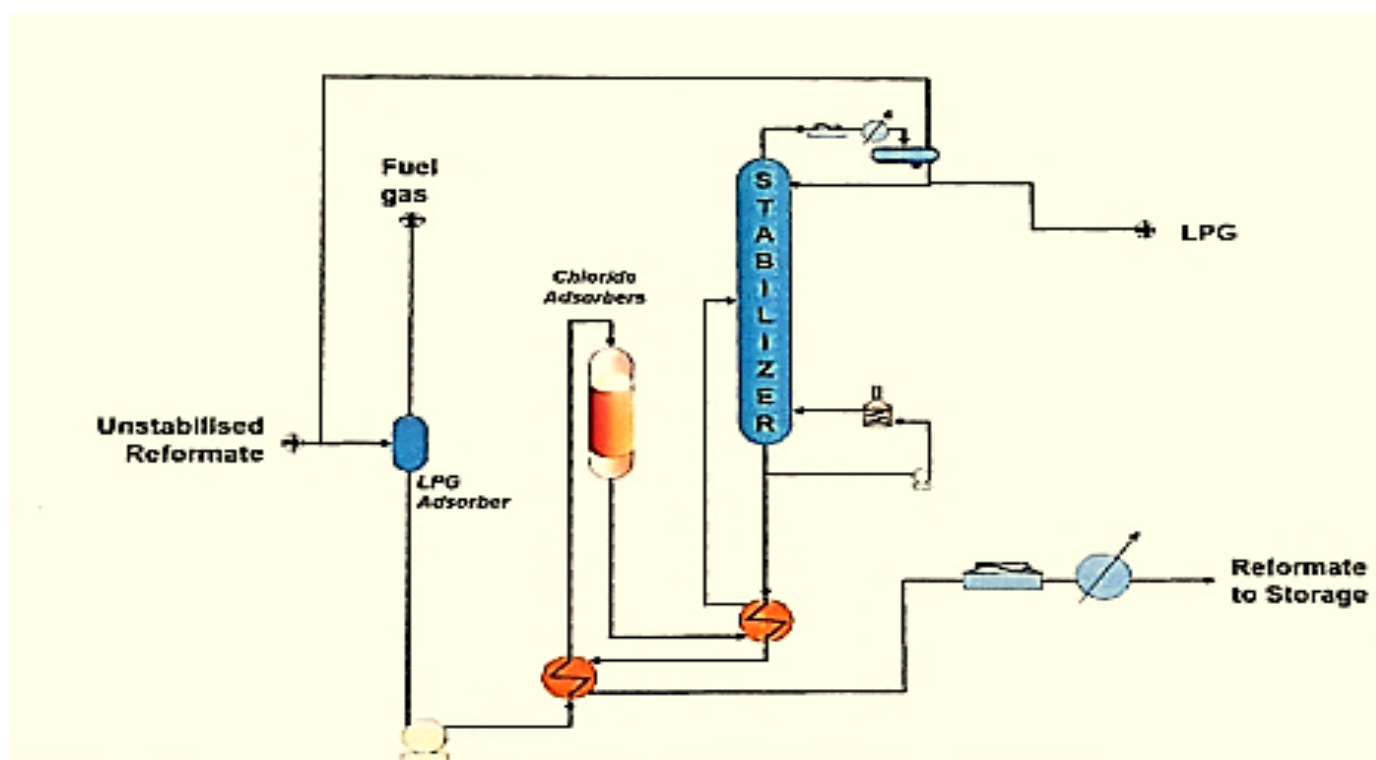


Figure V.1 : Section stabilisation unité 520 [37]

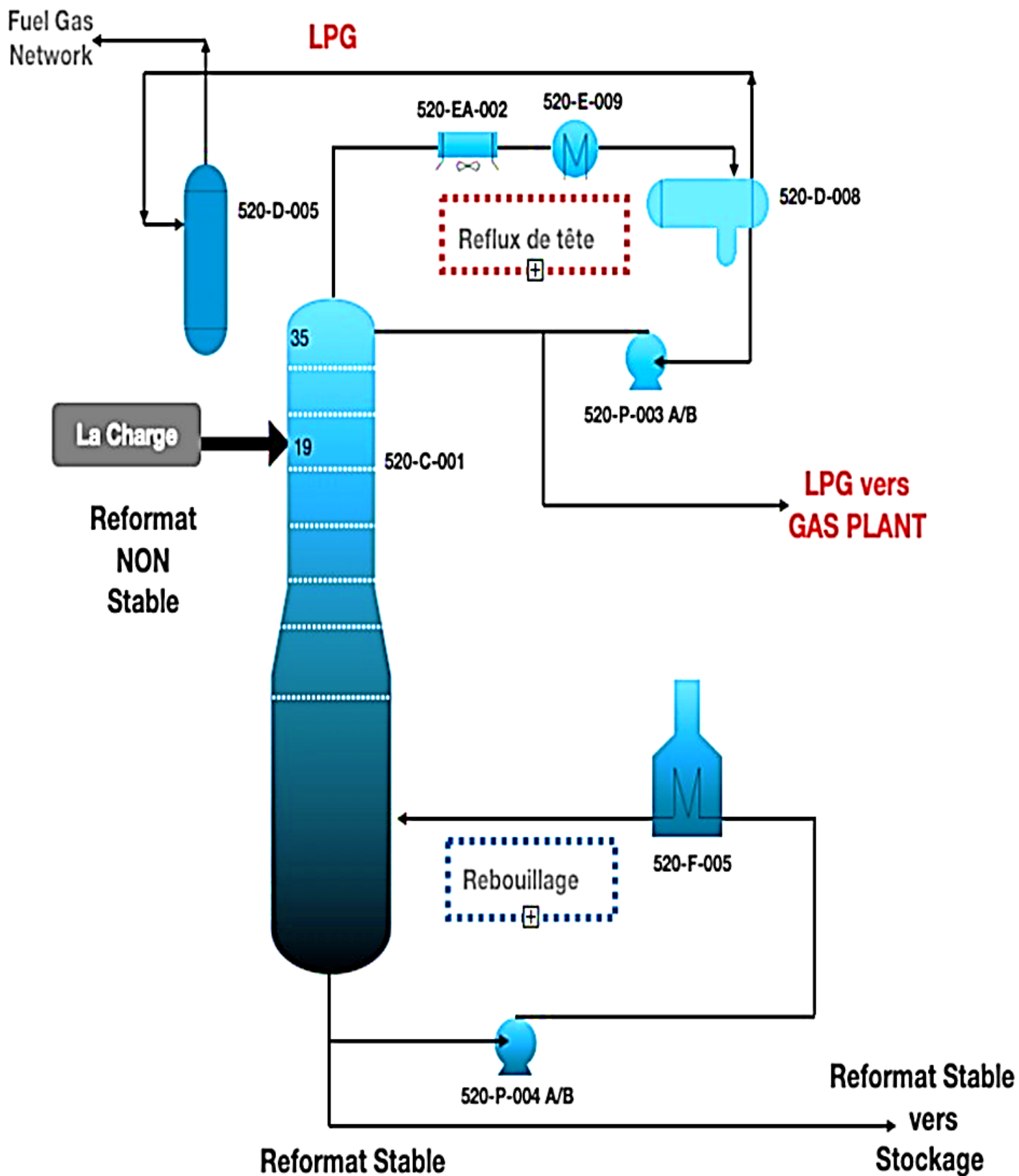


Figure V.2: Schéma simplifié du circuit de stabilisation du reformat.

V.1.2 Section de régénération du catalyseur

Le catalyseur utilisé dans la section de réaction doit être régénéré après avoir traversé les quatre réacteurs. Il est soumis à un processus de régénération continu.

Pour être correctement régénéré, le catalyseur doit passer par cinq étapes dans le circuit de régénération. Les trois premières étapes, à savoir le brûlage du coke, l'oxychlorination et la calcination, sont réalisées dans le régénérateur **520-R-051**. Le refroidissement du catalyseur est ensuite effectué dans la trémie inférieure du régénérateur et de chaque réacteur (**trémies 520-D-053, 520-D-071, 520-D-072, 520-D-073, 520-D-074**). Enfin, la réduction du catalyseur se déroule dans la chambre de réduction **520-D-061**. [37]

↳ Régénération du catalyseur :

Le régénérateur est structuré en plusieurs zones où différentes opérations ont lieu. Le gaz de régénération, principalement composé de CO_2 et de N_2 , est un gaz non inflammable récupéré en grande partie du ballon de lavage **520-D-056**. [37]

↳ Stockage du catalyseur :

Le catalyseur usé provenant de la trémie de stockage **520-D-052** est acheminé vers le sommet du régénérateur, où il est chauffé avec du gaz de régénération préalablement réchauffé par le four **520-F-052**. Cette étape prépare le catalyseur à entrer dans la section de brûlage du coke. [37]

↳ Brulage du coke :

Dans cette section, le catalyseur traverse deux lits parallèles chauffés à une température très élevée par un mélange de gaz de régénération et d'air comprimé. Cela favorise la réaction de brulage du coke qui a contaminé le catalyseur pendant les réactions de reformage catalytique. [37]

↳ Calcination et Oxychlorination :

Au bas du régénérateur, une fois débarrassé de son coke, le catalyseur subit d'abord une réaction d'oxychlorination, suivie d'une réaction de calcination, toutes deux effectuées avec le gaz de régénération préalablement préparé pour servir de gaz d'oxychlorination. Le gaz de régénération utilisé pour l'oxychlorination est mélangé avec de l'eau d'oxychlorination et chauffé par le four électrique **520-E-063**. Ensuite, une petite quantité d'agent chlorurant est injectée pour assurer la réaction. [37]

↳ Opération de Blackburning :

Si tout le coke n'a pas complètement disparu du catalyseur à l'entrée de la zone d'oxychlorination, le régénérateur passe en mode Blackburning. Les processus d'oxychlorination et de calcination sont stoppés, et le catalyseur est dirigé vers la section réaction en présence du coke restant. Cela n'a pas un impact significatif sur la réaction car la

quantité de coke est minime. Ce processus se poursuit pendant quelques heures afin d'ajuster les paramètres du régénérateur. [37]

↳ Réduction du catalyseur :

La trémie 520-D-053 est conçue pour collecter les divers flux de catalyseur provenant du régénérateur. Elle est maintenue sous pression de nitrogène pour empêcher l'entrée d'oxygène dans le circuit de réaction. Ensuite, le catalyseur est dirigé vers la chambre de réduction 520-D-061, où la réduction se déroule avec un gaz riche en hydrogène préalablement purifié dans le bloc 520-M-053 et chauffé dans le four électrique 520-E-061. [37]

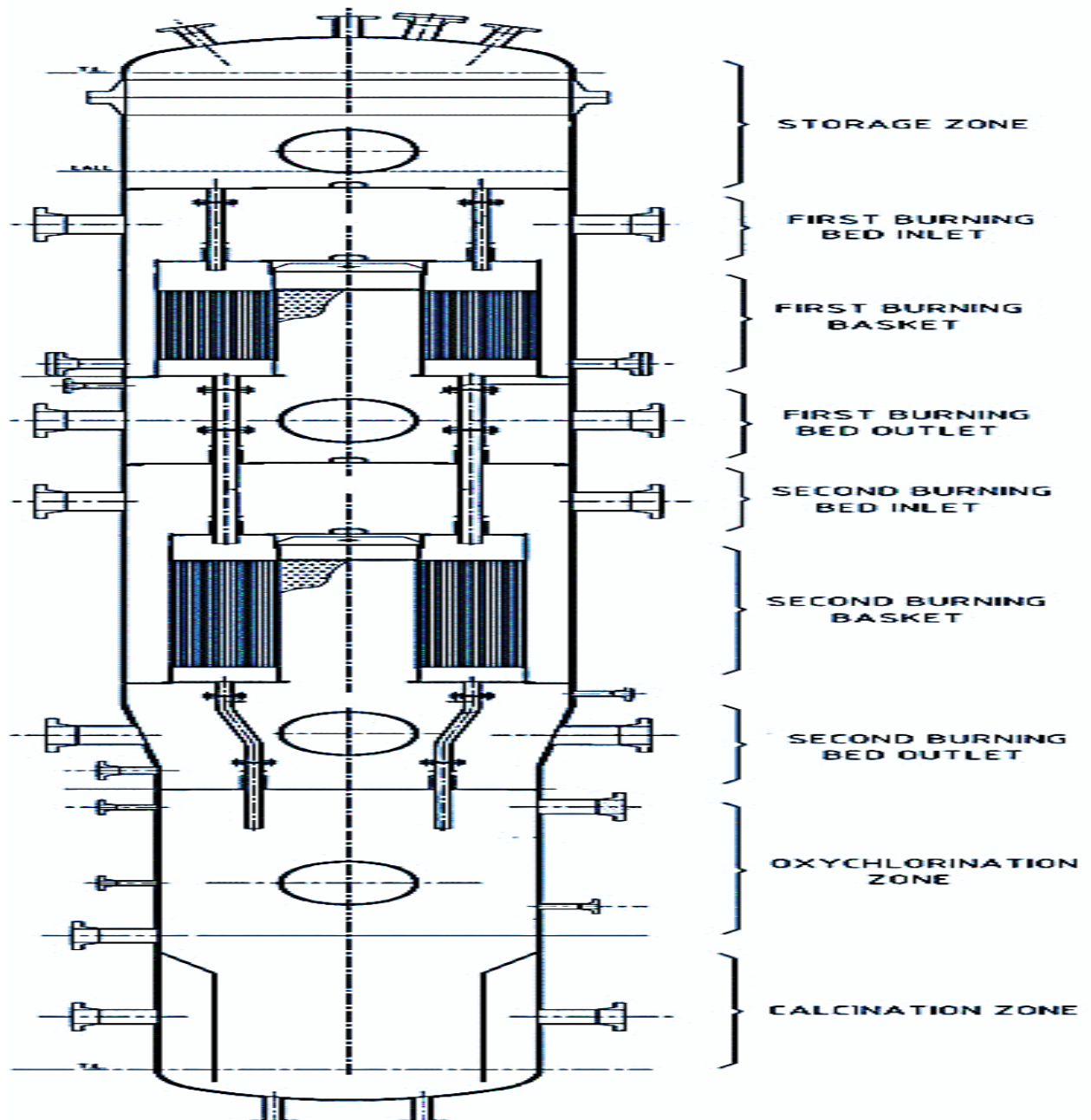
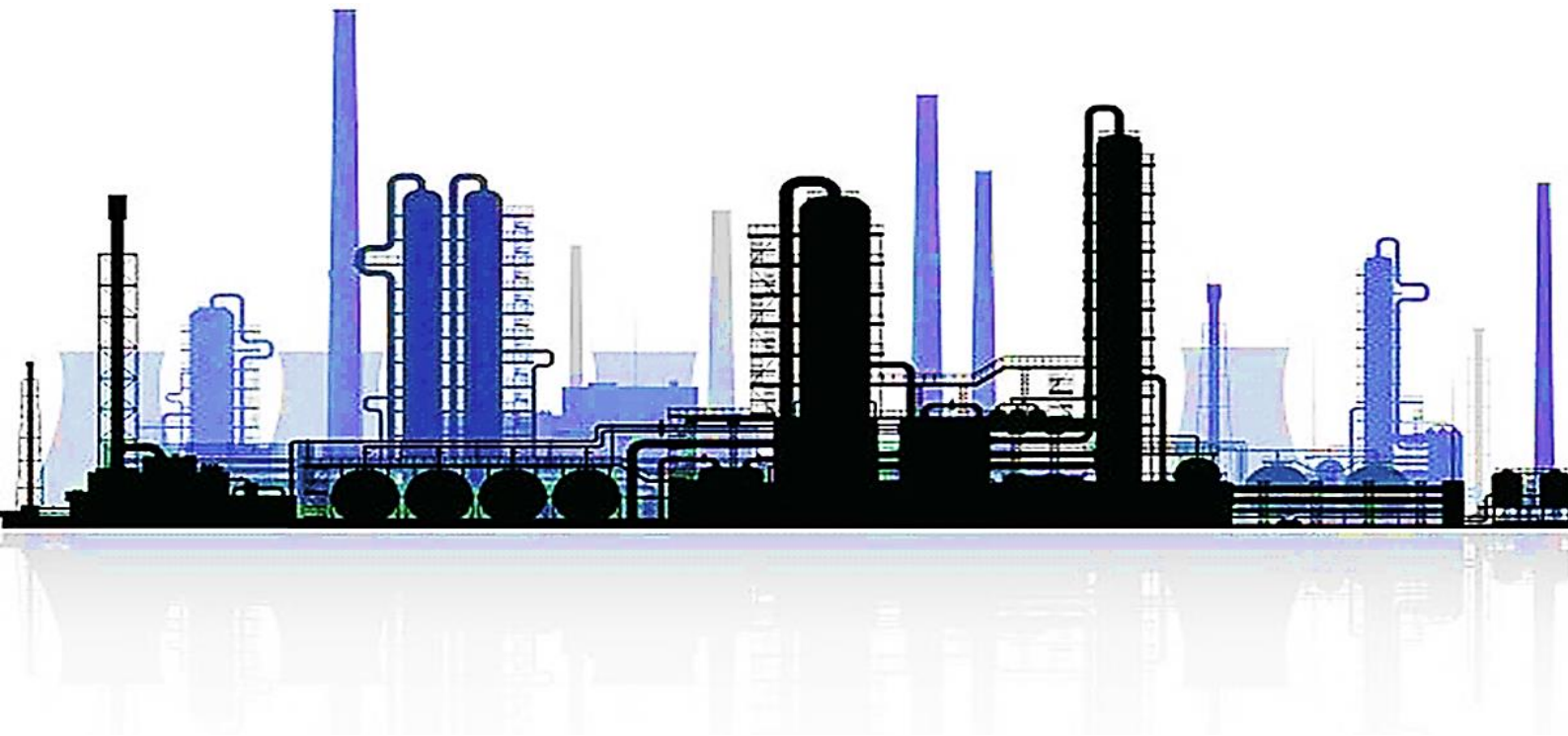


Figure V.3: Le régénérateur (520-R-051)

CHAPITRE VI

SÉCURITÉ INDUSTRIELLE



VI.1 Introduction

La sécurité du personnel et des équipements de protection a été une préoccupation majeure pour les responsables industriels. Dans le domaine pétrolier, en particulier, l'application rigoureuse des mesures de sécurité industrielles requiert une grande sensibilisation du personnel aux risques et aux consignes de sécurité. Des affiches et des panneaux doivent être visibles dans tous les secteurs de l'unité de production pour garantir cette sensibilisation. [40]

VI.2 La sécurité industrielle [41]

Un ensemble de moyens techniques utilisés pour sauvegarder le fonctionnement normal des unités. Les services de sécurité existant dans l'entreprise industrielle sont justifiés par les accidents et les incidents qu'il faut les minimiser en respectant certaines consignes. Les dangers les plus répandus dans l'industrie sont les incendies par le feu. L'incendie est représenté par le triangle de feu suivant :

- **Matière combustible (carburant).**
- **Energie calorifique (source d'énergie à la chaleur).**
- **Comburant (air)**

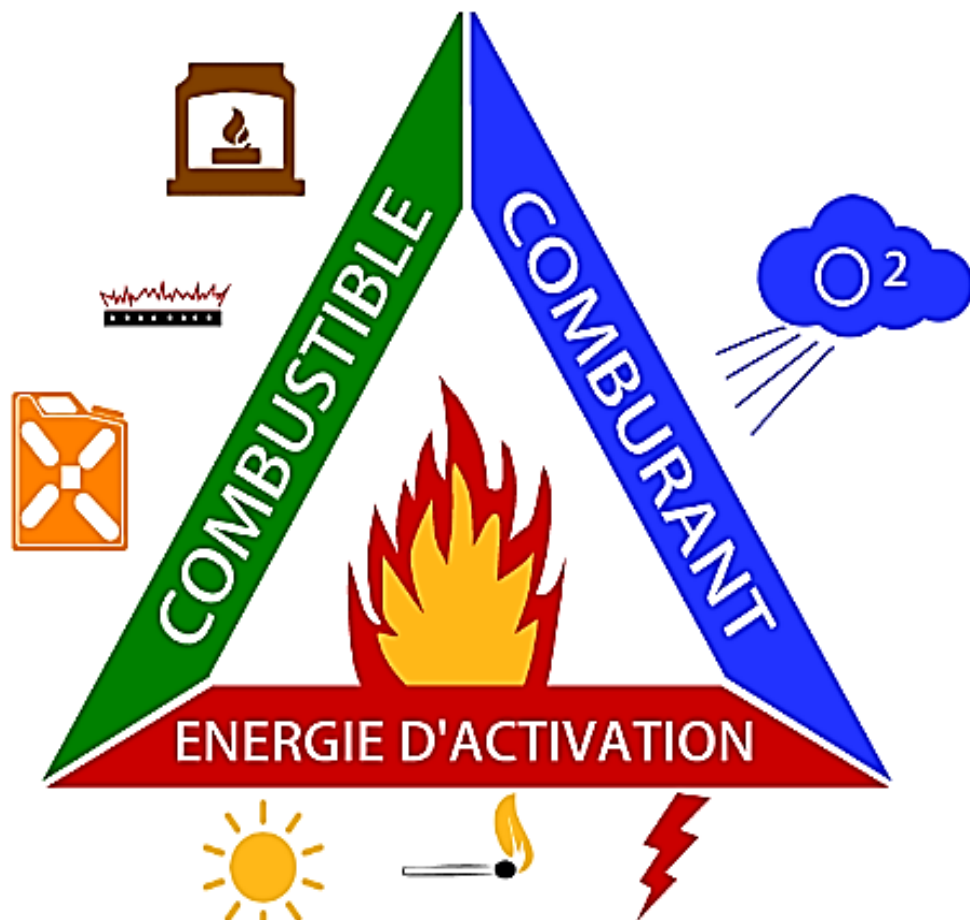


Figure VI .1 : Triangle de feu

VI.3 Organisation de la sécurité dans la raffinerie d'Alger

La fonction sécurité revêt une importance fondamentale, visant à garantir les conditions de travail optimales et à maintenir les biens matériels en bon état. Elle implique une stricte mise en œuvre des consignes de sécurité ainsi que l'adoption des méthodes de travail les plus sûres. La figure ci-dessous illustre l'organigramme du département de sécurité de la RA1G: [42]

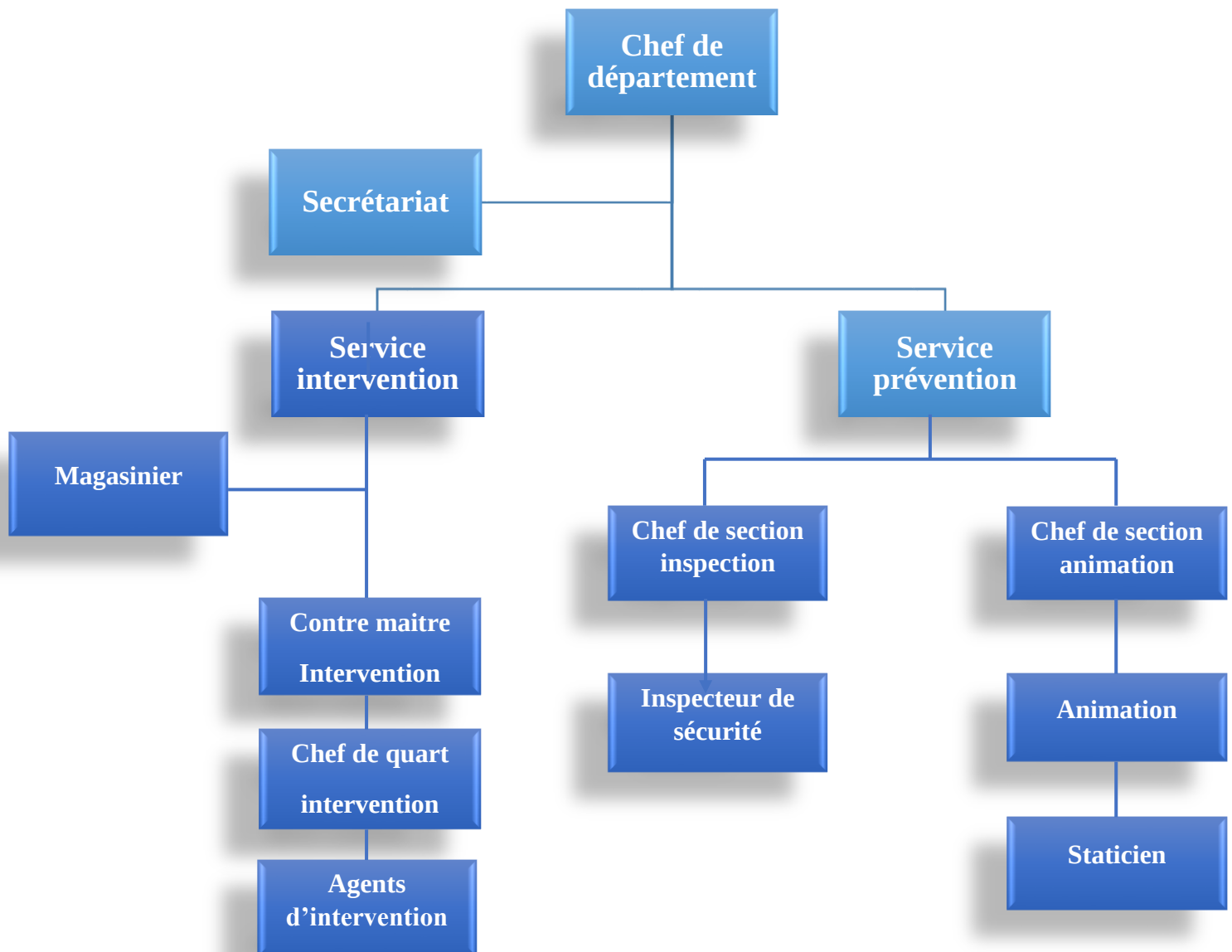


Figure VI .2 : Organigramme du Département de sécurité de RA1G [42]

VI.3.1 Surveillance

Elle a pour rôle de :

- ✚ Assurez-vous que chaque agent est vêtu de sa tenue de travail.
- ✚ Empêchez l'accès aux agents portant des outils susceptibles de provoquer un incendie (comme un briquet, des allumettes, etc.).
- ✚ Veillez à maintenir l'ordre et la propreté dans l'unité. À cette fin, des postes de garde et une agence sont mis en place.

VI.3.2 Service intervention

Ce service, composé de **56 agents** assure d'une manière continue, la surveillance et les interventions sur les installations. Le service intervention a pour tâches principales :

- ✚ Protéger et sauvegarder le personnel ainsi que le patrimoine de l'entreprise.
- ✚ Mener, en cas d'urgence, les actions conformément aux différents plans d'organisation des secours : **POI, Plan ORSEC....**
- ✚ S'intégrer aux opérations d'intervention dans le cadre de l'assistance mutuelle.
- ✚ Gérer les installations et les équipements d'intervention et de secours.
- ✚ Assurer une vigilance constante contre incendie et l'explosion.
- ✚ Assurer les travaux dangereux en y apportant la couverture de sécurité nécessaire.
- ✚ Assurer l'entraînement du personnel aux exercices d'intervention.
- ✚ Assurer l'entretien préventif des systèmes de protection et des équipements et matériel anti incendie. [42]

VI.3.3 Service prévention

Toutes les unités de la raffinerie figurent dans un tableau électronique, en cas de fuite de gaz ou d'incendie il sera indiqué par une lumière rouge ; cette notion englobe les installations, dispositifs et moyens divers destinés à garantir la sécurité des ouvriers et des équipements (soupapes de sécurité, etc.)

Le rôle de ce service consiste à prévenir et palier tout incendie de quelque nature qu'il soit, sa mission consiste à :

- ✚ Autoriser et assurer le suivi des travaux de maintenance dans les conditions optimales de sécurité.
- ✚ Participer à l'étude et aux modifications concernant les nouvelles installations.
- ✚ Etablir des audits de sécurité des installations.
- ✚ Rédiger des consignes de sécurité générales et particulières, et assurer de leur application et de leur affichage.
- ✚ Participer à la politique globale de prévention de l'entreprise a travers la commission hygiène et sécurité et les différentes campagnes de prévention.
- ✚ Travailler en étroite collaboration avec le médecin de travail.
- ✚ S'assurer de l'application des divers contrôle et inspections réglementaires des équipements.
- ✚ Elaborer et étudier les statistiques d'accidents du travail.
- ✚ Participer à la gestion des risques et à l'amélioration des conditions de travail. [42]

➤ **Détermination des risques :**

Les risques majeurs sont les explosions, qui sont causées par les fuites de gaz (GPL, propane et butane).

- ✚ Incendies causés par des fuites d'hydrocarbures.
- ✚ Feu électrique.
- ✚ Brulures par des produits chimiques : H₂SO₄, PTE, PTM.

➤ **Les équipements de protection individuels :**

Le choix de l'EPI est fait :

- ✚ En tenant compte de la nature des activités et de leurs risques.
- ✚ En consultant le personnel concerné.
- ✚ En s'assurant qu'il est homologué et conforme à la réglementation.

Une notice d'instructions, rédigée en français, doit être obligatoirement être fournie avec l'EPI. Elle contient :

- ✚ Les instructions de stockage, d'emploi, de nettoyage ...
- ✚ Les indications sur la date de péremption.
- ✚ La signification du marquage lorsqu' 'il existe. [41]



Figure VI .3 : Les équipements de protection individuels

VI.4 Sécurité particulière à l'unité de reforming catalytique

A côté des éventuels accidents dus aux températures et aux pressions élevées accompagnés de l'inattention du personnel, **il faut attirer l'attention de toute personne travaillant dans une unité d'hydroraffinage et de reforming catalytique sur les points suivants :**

- + Eviter l'inhalation des gaz provenant de l'unité considérée en raison de leur teneur élevé en H₂S car leur inhalation peut entraîner la mort.
- + Ne pas laisser d'importantes quantités d'eau usée de l'unité d'hydrotraitement couler sur le sol ou dans les égouts, cette eau peut être saturée en H₂S et NH₃ qui seront libérés dans l'atmosphère, il faut éviter le contact corporel avec cette eau.
- + Eviter d'entrer si c'est possible dans un réacteur qui contient un catalyseur au nickel usé, et s'il s'avère nécessaire d'y entrer, il faut isoler le catalyseur et bien aérer le réacteur. Quand on ouvre un réacteur à catalyseur usé ou régénéré, n'envoyer pas d'air à travers le lit catalytique car dans la plupart des systèmes réactifs, il est toujours possible de trouver des dépôts de sulfure de fer dans le réacteur qui peut s'enflammer en présence d'air et provoquer des températures extrêmement élevées.
- + Limiter l'utilisation des produits les plus nocifs et favoriser la substitution par d'autres qui le sont moins.
- + Promouvoir des actions de réduction à la source d'émission (optimisation des procédés d'application par exemple).
- + Capturer les vapeurs d'hydrocarbures le plus en amont possible et au mieux aspirer les vapeurs à leur source d'émission.
- + Utiliser des machines fermées étanches.
- + Ventiler les lieux de travail.
- + Respecter scrupuleusement les règles de stockage et de transport.
- + Adapter toutes les installations électriques des locaux à la zone de risque.
- + Porter des vêtements et gants de protection adaptés à la tâche effectuée et au produit concerné, des chaussures de protection antidérapantes, et en cas d'urgence ou pour des travaux exceptionnels de courte durée, porter un masque de protection respiratoire.
- + Il est strictement interdit de fumer sur tout l'ensemble de l'unité.
- + Tous les ballons des unités doivent être reliés à la terre afin d'éviter la formation de l'électricité statique qui est responsable de graves explosions
- + Éviter toute présence d'étincelle.
- + L'équipement de lutte contre l'incendie comporte des caisses de sable, des extincteurs portatifs et des bouches d'incendie disposées sur le territoire de l'unité. [42]

CHAPITRE VII

ETUDE DU FONCTIONNEMENT DE LA COLONNE 520-C-001 PAR SIMULATION



VII.1 Données de départ

VII.1.1 Conditions opératoires de marche

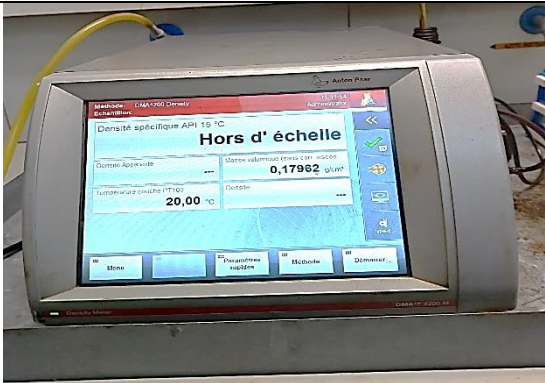
Les conditions opératoires de marche de la colonne sont résumées comme suit selon les schémas **PFD** de la raffinerie d'Alger. (**Les données de design**).

↗ Alimentation :	Température 183,4°C . Pression 15,20 bar . Débit 78754 kg /h .
↗ Condenseur :	Température de tête 81,2°C . Pression 15 bar .
↗ Rebouilleur :	Température 241,8°C . Pression 15,30 bar .
↗ Nombre de plateau :	35 plateaux.
↗ Plateau d'alimentation :	n°19 en comptant de bas vers le haut
↗ Taux de reflux :	4,08
↗ Distillat:	4818 kg/h (GPL) .
↗ Résidu :	73428 kg/h (Reformat stable) .
↗ Point final des LPG :	varier de -3°C jusqu'à 3°C .
↗ Tension de vapeur de reformat stable :	< 260 (g/cm²)

VII.1.2 Méthodes d'analyses

Le tableau ci-après regroupe les différentes méthodes d'analyses utilisées :

Tableau VII.1 : Méthodes d'analyse et appareillage

Méthode d'analyse et norme .	Mode opératoire	Equipement
Masse volumique ASTM D1298	On aspire un échantillon avec la seringue puis on le met en sa position dans la tourelle de l'injecteur automatique de densimètre ensuite on introduit son identification sur l'appareil et on appuie sur « démarrer ». La valeur de la masse volumique est affichée en gramme / millilitre à 15 °C	
Distillation ASTM D86	Avec une éprouvette on verse 100ml d'hydrocarbure liquide préalablement refroidi dans un ballon de 125 ml puis on met tout au distillateur automatique ensuite on introduit les informations de l'échantillon et on appuie sur « Start ». On aura sur l'écran les fractions distillées en fonction de températures.	
Composition En PIONA IFP 9301	On place un flacon rempli d'échantillon au plateau de l'injecteur automatique du chromatographe en phase gazeuse avec détecteur ionisation de flamme puis on choisit la méthode P.I.O.N.A (paraffines, iso-paraffines, oléfines, naphènes, aromatiques) Dans le logiciel et on lance l'analyse. Les valeurs en pourcentages massiques et volumiques vont être affichées.	
Tension de la vapeur REID ASTM D5191	On place la seringue replie d'échantillon refroidi sur l'appareil automatique puis on introduit l'identification de l'échantillon et on appuie sur « Start ». La valeur de la tension de vapeur sera affichée en KPa.	

Indice d'octane ASTM D2699	On fait la combustion d'un échantillon au moteur monocylindrique CFR (Coopérative fuel research) et on compare ses cliquetis avec ceux de deux étalons d'indices d'octane supérieur et inférieur. Ensuite à l'aide d'une formule de calcul on déduit la valeur d'indice d'octane en mode recherche RON ou en mode moteur MON	
-----------------------------------	---	--

VII.1.3 Résultats d'analyses obtenus sur la charge de la section réactionnelle et le reformat

Tableau VII.2 : Résultats d'analyses de la charge et de reformat pour 24/03/2024

Caractéristiques		Méthodes d'essai	Charge	Produit
			Naphta lourd	Reformat
Densité à 15°C (Kgs/L)		ASTM D1298	0,747	0,822
Aspect		Visuel	L	L
Couleur		ASTM D156		
Distillation V%=F(T)	PI	ASTM D86	101	45
	PF		175	203
TV.REID (gr/cm ²)		ASTM D5191		220
NORM		ASTM D2699		100,8
Teneur en plomb (ppb)		UOP 350		
Teneur en soufre (ppm)		ASTM D5453		
Teneur en mercure (ppb)		UOP 938-10		
Teneur en eau (ppm)		CM C-090	17,3	20,4
Composition	Paraffines	IFP 9301		
	Oléfines			
	Naphtènes			
	Aromatiques			

VII.1.4 Composition de la charge d'alimentation de la section de stabilisation

Tableau VII.3 : Nomenclature des constituants

Abréviation	Nomenclature	Formules	Abréviation	Nomenclature	Formules
P	Paraffine	C_nH_{2n+2}	N	Naphtène	$5C_nH_{2n}$
i-P	Isoparaffine	$i-C_nH_{2n+2}$	A	Aromatique	C_nH_{2n-6}
n-P	Normal paraffine	$i-C_nH_{2n+2}$			

Tableau VII.4 : Composition en fraction molaire de la charge d'alimentation de la section de stabilisation (Stream 1)

Constituants	Formule chimique	Fraction molaire	Constituants	Formule Chimique	Fraction molaire
Hydrogène	H ₂	0.0142	N7	C ₇ H ₁₄	0.0011
P1	CH ₄	0.0040	Toluène	C ₇ H ₈	0.2055
P2	C ₂ H ₆	0.0120	nP8	n-C ₈ H ₁₈	0.0312
P3	C ₃ H ₈	0.0241	N8	C ₈ H ₁₆	0.0004
nP4	n-C ₄ H ₁₀	0.0497	A8	C ₈ H ₁₀	0.2455
iP4	i-C ₄ H ₁₀	0.0465	nP9	n-C ₉ H ₂₀	0.0009
nP5	n-C ₅ H ₁₂	0.0147	iP9	i-C ₉ H ₂₀	0.0061
iP5	i-C ₅ H ₁₂	0.0254	N9	C ₉ H ₁₈	0.0001
nP6	n-C ₆ H ₁₄	0.0355	A9	C ₉ H ₁₂	0.1274
N6	C ₆ H ₁₂	0.0028	iP10	i-C ₁₀ H ₂₂	0.0001
Benzène	C ₆ H ₆	0.0094	A10	C ₁₀ H ₁₄	0.0569
nP7	n-C ₇ H ₁₆	0.0865	Total	/	1

Tableau VII .5 : Flux énergétique des équipements

Energies	Valeurs (kW)
E _{Ar002}	2033,88
E _{E009}	278,93
E _{f005}	4904,57
E _{E008}	2033,88
E _{Ar003}	1371,42
E _{E010}	418,4
E _{p004}	56
E _{p003}	39
E _{p002}	39

Tableau VII .6 : La nomenclature des équipements

Abréviation	Nomenclature
Ar	Aéroréfrigérant
E	Condenseur
P	Pompe
F	Four

VII.2 Etude de fonctionnement de la colonne de stabilisation

520-C-001

Le suivi du fonctionnement de la colonne de stabilisation a donné la variation de Tension de vapeur du reformat, et le point d'ébullition final des LPG en fonction de la température en haut et en bas de colonne, les différents résultats « point critiques » enregistré durant la période de l'année **2023/2024** sont représentés dans le tableau ci-dessous.

Tableau VII.7: Variation de la TVR (g/cm^2) et Pf ($^{\circ}\text{C}$) en fonction des différentes températures en tête et en bas de colonne

Date	09/05/23	09/06/23	09/09/23	09/10/23	09/01/24	09/02/24	09/03/24	24/03/24
Pression de la colonne (Kg/cm^2)	14,87	14,87	14,87	14,87	14,87	14,87	14,87	15,03
Température du plateau sensible ($^{\circ}\text{C}$)	192	196	199,97	200,78	200,56	201,07	199,40	199,90
Température de tête de colonne ($^{\circ}\text{C}$)	60,80	57,56	58,15	60,02	56,34	55,67	56,60	57,26
Point final du GPL ($^{\circ}\text{C}$) à 15(kg/cm^2)	-3,5	-3,5	-3,5	-3	-2,5	-3	-3	-3,5
Température du reflux ($^{\circ}\text{C}$)	32	30,73	31	32,83	24,42	23,20	22,73	30,13
Température de fond de colonne ($^{\circ}\text{C}$)	251,13	246,54	249,98	252,39	247,27	244,06	249,25	249,45
Tension de vapeur Reid du reformat stable (g/cm^2)	180	200	190	200	200	230	260	220
Température de rebouillage ($^{\circ}\text{C}$)	262,29	257,26	261,71	264,57	258,91	255,26	261,40	261,96

VII.2.1 Point de coupe et ligne de séparation

La colonne traite un mélange contenant des hydrocarbures légers du C1 au C12, ses produits sont le LPG (C4-) en tête sous forme d'un distillat vapeur et le reformat « coupe essence » (C5+) au fond de la colonne.

La clé volatile est le n-butane (**nC₄**) et la clé lourde est l'iso pentane (**iC₅**).

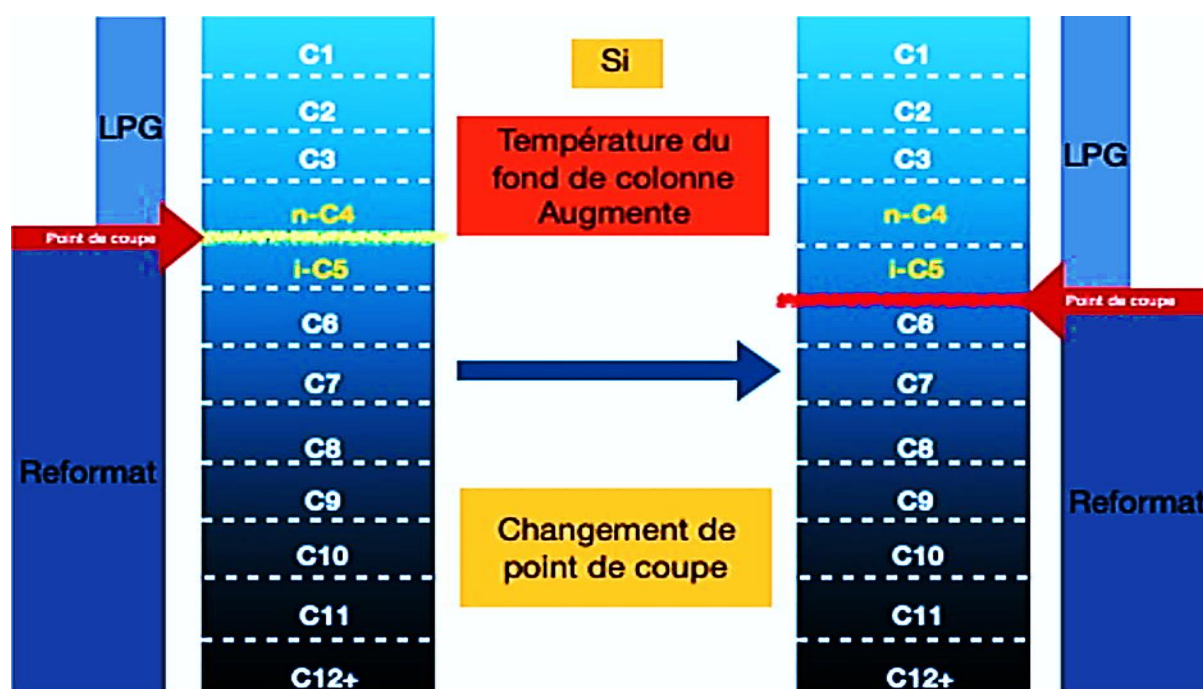


Figure VII.1 : Schéma représentant le changement de point de la coupe

Le pouvoir de séparation de la colonne augmente par l'augmentation des flux (Vapeur/Liquide) à l'intérieur de la colonne, il permet de limiter les proportions des iso pentane (**iC₅**) responsable de l'augmentation de point final des LPG et les proportions des normales butanes (**nC₄**) qui augmentent la tension de vapeur Reid du reformat.

La ligne de séparation est représentée par le schéma suivant :

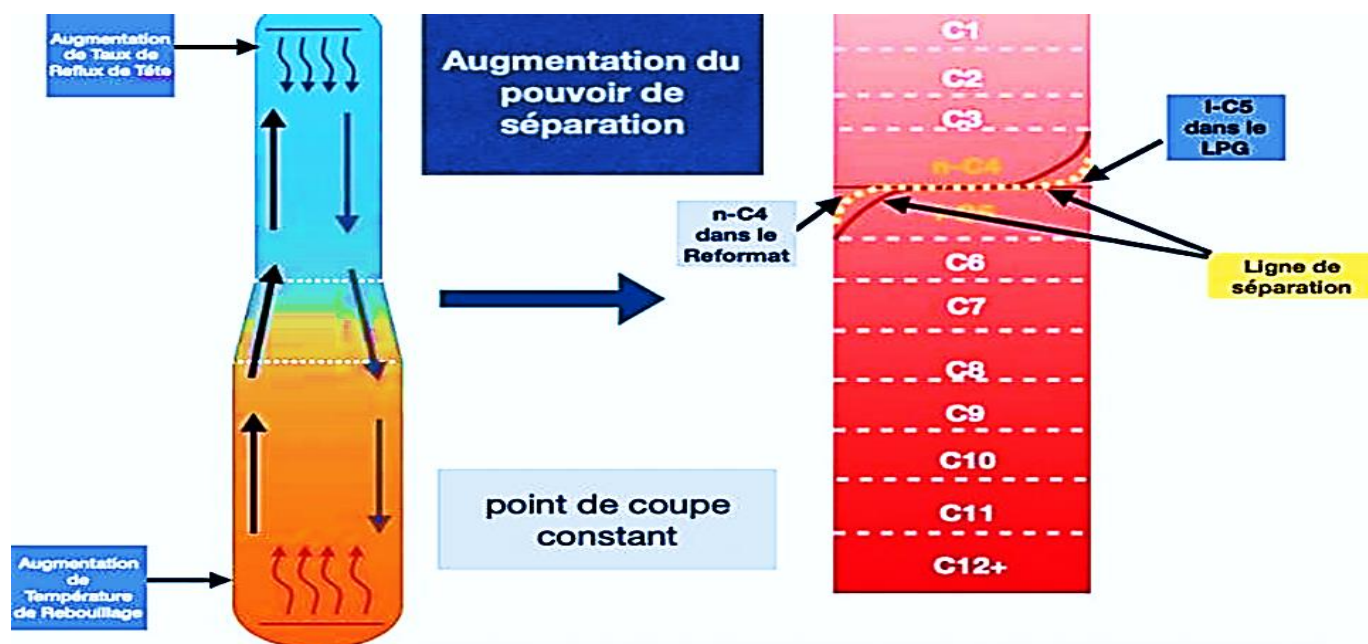


Figure VII.2 : Schéma représentant de la ligne de séparation

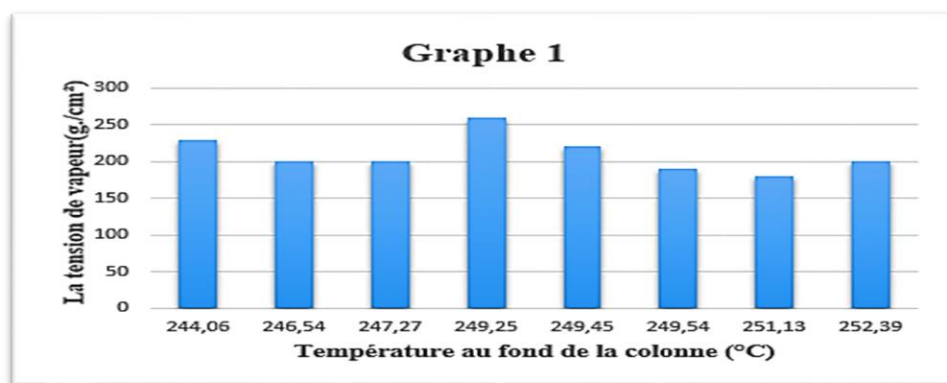
VII.2.2 En bas de la colonne

Les paramètres suivants sont considérés fixe : pression et débit d'alimentation de la colonne, Température de plateau sensible, Température de tête de colonne, Température de rebouillage.

Tableau VII.8: Variation de la TVR (g/cm^2) du reformat stable en fonction de la température ($^{\circ}\text{C}$) du fond de colonne de stabilisation

Température du fond de colonne ($^{\circ}\text{C}$)	TVR (g/cm^2)
251,13	180
246,54	200
249,98	190
252,39	200
247,27	200
244,06	230
249,25	260
249,45	220

Représentation graphique des résultats :



FigureVII.3 : Histogramme représente la variation de la TVR (g/cm^2) du reformat stable en fonction de la température ($^{\circ}\text{C}$) au fond de la colonne

Interprétation des résultats :

Selon l'histogramme représenté dans la figureVII.3 on distingue que :

Lorsque la température ($^{\circ}\text{C}$) du fond de la colonne augmente, ce qui entraîne l'élimination de la fraction légère du reformat par évaporation des normal butanes n-C4, la TVR de reformat, mesurée en g/cm^2 diminue. De même, si la température (en $^{\circ}\text{C}$) du fond de la colonne diminue (ce qui indique une élimination moins efficace de la fraction légère), alors la TVR (en g/cm^2) de reformat augmente.

VII.2.3 En haut de la colonne

Les paramètres suivants sont considérés fixe : pression et débit d'alimentation de la colonne, Température de plateau sensible, Température de fond de colonne, Température de rebouillage.

Tableau VII.9 : variation du Pf (°C) du GPL en fonction de la température de tête de colonne en (°C)

Température de Tête de colonne (°C)	Point final Pf (°C)
60,80	-3,5
57,56	-3,5
58,15	-3,5
60,02	-3
56,34	-2,5
55,67	-3
56,60	-3
57,26	-3,5

 **Représentation graphique des résultats :**

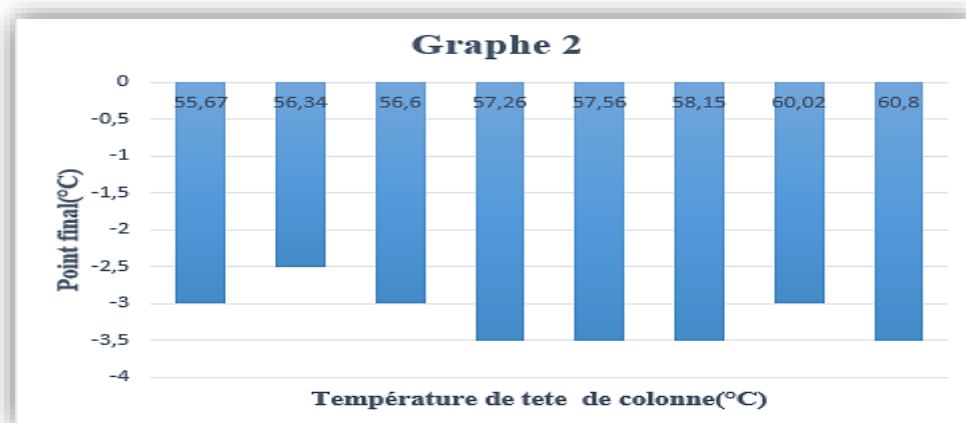


Figure VII.4 : Histogramme représente la variation du point final (°C) du GPL en fonction la température (°C) de la tête de colonne

 **Interprétation des résultats :**

Selon l'histogramme représenté dans la figure VII.4 on distingue que :

Lorsque la température de la tête de colonne diminue (ce qui entraîne le blocage du passage des isopentanes iC5 dans les GPL), le point final des GPL diminue également. En revanche, si la température en haut de la colonne augmente, les iC5 sont entraînés dans les GPL, ce qui entraîne une augmentation du point final des GPL.

VII.3 Aspen HYSYS Petroleum Refining

Aspen HYSYS, également connu sous le nom de HYSYS, est un logiciel de simulation de processus chimique développé par Aspen Tech. Il est utilisé pour modéliser de manière mathématique une gamme variée de processus chimiques, allant des opérations unitaires aux installations chimiques et raffineries complètes. HYSYS offre une multitude de fonctionnalités, telles que le calcul des bilans massique et énergétique, l'équilibre vapeur-liquide, le transfert de chaleur et de masse, la cinétique chimique, ainsi que la modélisation du fractionnement et de la perte de charge. Ce logiciel est largement employé dans l'industrie et le milieu académique pour des applications telles que la simulation dynamique et statique, la conception de procédés, la modélisation des performances et l'optimisation. [43]

Aspen HYSYS Petroleum Refining (anciennement appelé "RefSYS") est une extension basée sur les fonctionnalités de HYSYS. Les cas de simulation existants dans HYSYS peuvent être adaptés pour être utilisés dans Aspen HYSYS Refining en intégrant des informations sur les caractéristiques pétrolières ainsi que sur les opérations spécifiques des unités de raffinage. Les modèles d'Aspen HYSYS Petroleum Refining englobent toutes les principales unités de traitement du raffinage : le craquage catalytique fluide, le reformage du naphta, l'hydrotraitement (hydrocraquage et hydrotraitement du naphta), la cokéfaction, la viscoréduction et l'alkylation.

Les modèles de réacteurs sont conçus pour être ajustés en fonction des données de l'unité, puis utilisés en simulation afin de prédire les résultats dans diverses conditions de fonctionnement. Ainsi, deux principaux modes opérationnels sont distingués : **le calibrage et la simulation**. Lors du calibrage, les données de l'usine sont fixes et les paramètres du modèle sont ajustés pour correspondre à ces données. En revanche, lors de la simulation, les paramètres du modèle restent constants tandis que différentes données de l'installation sont prédites. [43]

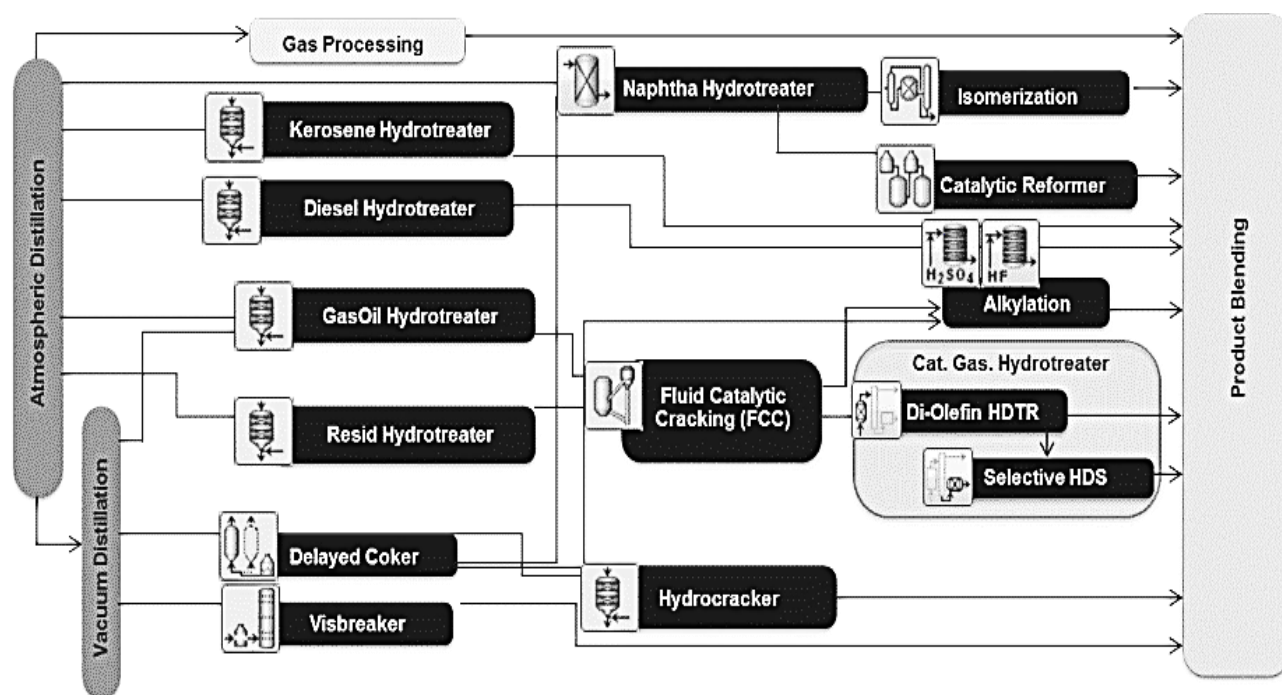


Figure VII.5: Les modèles des réacteurs dans Aspen HYSYS Petroleum Refining [43]

VII.4 Modèles thermodynamiques

Pour améliorer des procédés déjà existant et évaluer les modifications apportées aux conditions de fonctionnement, il est essentiel d'avoir des modèles capables de prédire les caractéristiques physiques des substances. C'est pourquoi les simulateurs sont équipés d'une base de données thermodynamiques renfermant les propriétés des substances pures (comme la masse molaire, la température d'ébullition dans des conditions normales, les paramètres des lois de tension de vapeur, etc.).

VII.4.1 Le choix du modèle thermodynamique :

Les modèles thermodynamiques les plus couramment utilisés dans le domaine des hydrocarbures sont ceux de Peng-Robinson (**PR**) et de Soave-Redlich-Kwong (**SRK**). Ces modèles offrent les avantages suivants :

- ↗ Variante de l'équation de Van der Waals pour les hydrocarbures légers non polaire.
- ↗ Les deux modèles sont une amélioration de l'équation d'état de Redlich-Kwong.
- ↗ Amélioration de la prédiction des équilibres liquide-vapeur (VLE).
- ↗ Utilisé pour les hydrocarbures non-polaires légers (**C₁-C₄**).
- ↗ Utilisé pour les hydrocarbures lourds (**C₅+**).
- ↗ Utilisé pour le CO₂, CO et H₂S (jusqu'à 25% en mole) dans les hydrocarbures légers.
- ↗ Utilisé pour le N₂ et H₂ dans les hydrocarbures légers.
- ↗ Température du point critique jusqu'aux températures cryogéniques. [44]

Nous avons employé le modèle SRK dans notre simulation. Son domaine d'applicabilité en termes de pression et de température correspond aux conditions de la raffinerie d'Alger, où la pression et la température à l'entrée de la section de stabilisation sont les suivantes P =14,30 bar, T =20,8°C), Le tableau suivant donne le domaine d'applicabilité de cette équation d'état :

Tableau VII.10 : Le domaine d'application de PR et SRK [45]

Modèle	Température (°C)	Pression (bar)
SRK	>-143	<350
PR	>-271	<1000

VII.4.2 Equation d'état de SOAVE-REDLICH-KWONG (SRK)

Cette équation modifiée celle de REDLICH-KWONG, par l'introduction d'une fonction a (T) qui dépend du facteur acentrique ω .

L'équation de SOAVE est de la même forme générale que l'équation.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)} \quad \text{VII.1}$$

SOAVE a introduit les relations suivantes pour exprimer la fonction a (T)

$$a(T) = a(T_c) \cdot a(T_r) \quad \text{VII.2}$$

$$a(T) = 0.42748 \frac{R T_c}{P_c}$$

VII.3

$$a(T_c) = \left[1 + m(1 - \sqrt{T_r}) \right]^2$$

VII.4

Le coefficient m est calculé en fonction du facteur acentrique ω : [44].

$$m = 0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2$$

VII.5 Simulation de la colonne de stabilisation 520-C-001

L'objectif de cette étape est de simuler le fonctionnement de la section de stabilisation avec les paramètres opératoires du design. La simulation du cas design de la section de stabilisation a été effectuée selon la représentation simplifiée de cette section avec une nouvelle numérotation de flux de matière et d'énergie (**Figure VII.6**). La **figure VII.7** donne la configuration de simulation de cette section par le logiciel HYSYS.

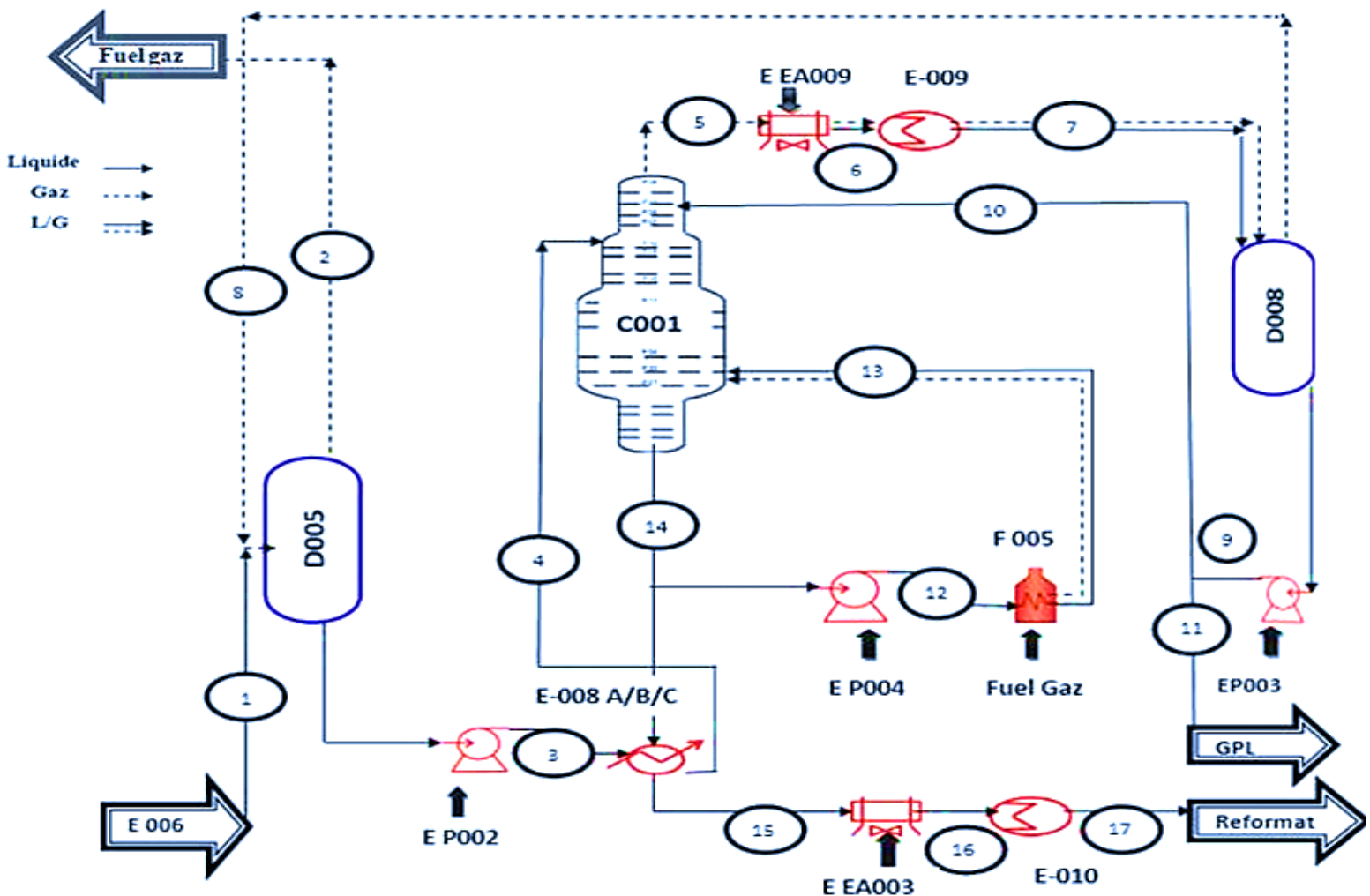


Figure VII.6 : Représentation des sections du procédé de la section de stabilisation

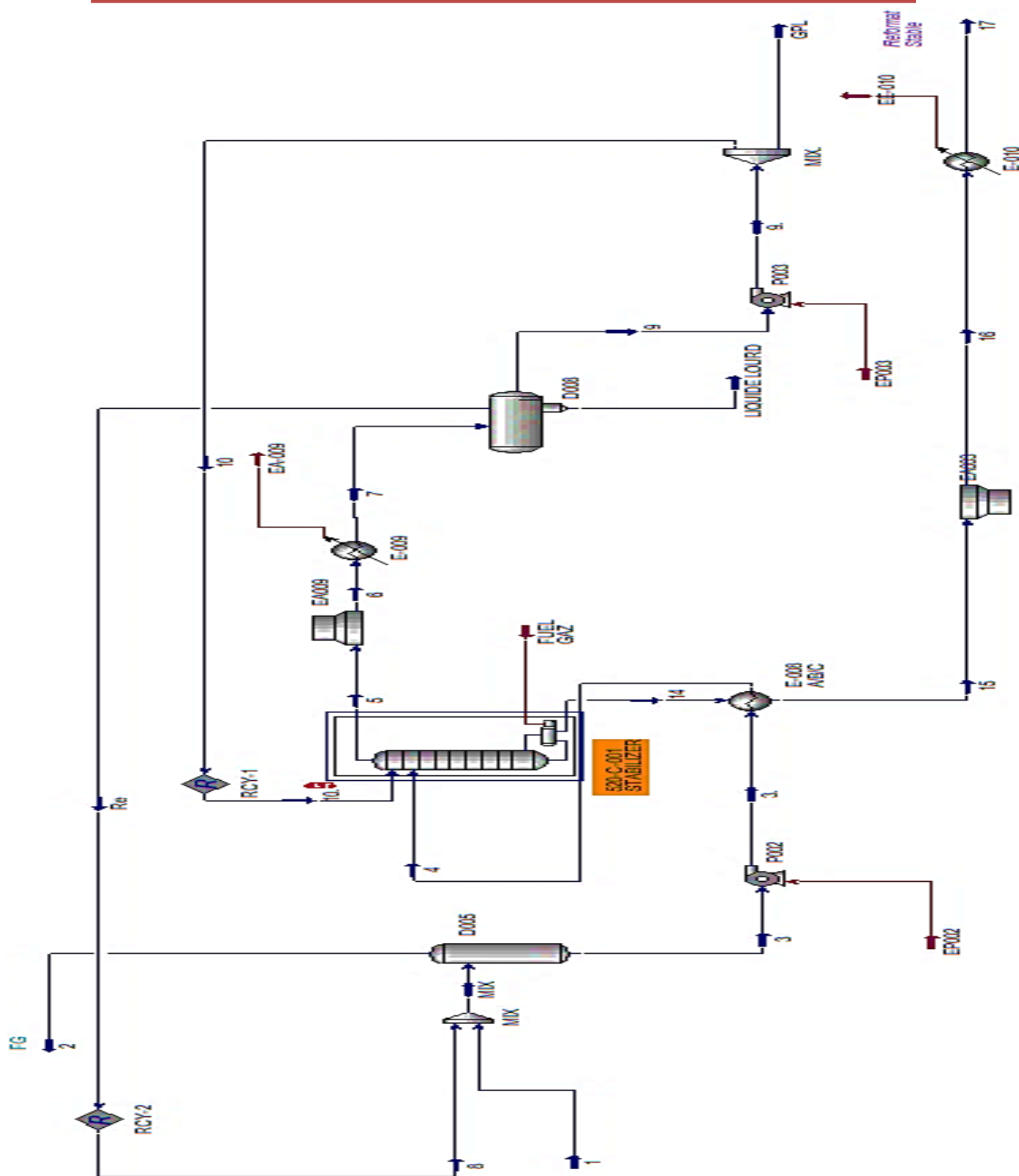


Figure VII.7 : Schéma PFD de la section de stabilisation réalisé par HYSYS V14

VII.6 Résultats de la simulation sur HYSYS

VII.6.1 Comparaison entre données opératoires de design et simulés :

La simulation nécessite l'introduction de plusieurs données opératoires telle que la composition au-dessus, débit, température et pression de la charge ainsi que les flux d'énergie qui sont regroupés dans les tableaux ci-après :

Tableau VII.11.12 : Les Températures et pressions de design et simulées

N° de courant	Température (°C) Design	Température (°C) Simulé	N° de courant	Pression (bar) Design	Pression (bar) Simulé
1	20,8	20,8	1	14,30	14,30
2(FG)	20,5	23,45	2(FG)	6,00	8,5
3	20,8	23,49	3	22,5	21,81
4	183,4	183,4	4	15,2	15,16
5	81,2	80,42	5	15,00	15,00
6	50	50	6	14,60	14,60
7	40,0	40,0	7	14,40	14,56
8	40,0	40,0	8	14,40	14,56
9	41,47	41,42	9	28,5	28,50
10	40,2	41,42	10	15,00	16,1
11	40	41,42	11	24	28,50
12	241,8	/	12	17,30	/
13	259	252	13	15,30	15,30
14	241,8	241,8	14	15,80	15,30
15	77,5	80,22	15	14,60	15,26
16	50	50	16	14,30	15,22
17(RS)	40,3	40	17(RS)	7,00	7,00

Material Stream: 1

Worksheet	Attachments	Dynamics
Worksheet Conditions Properties Composition Oil & Gas Feed Petroleum Assay K Value User Variables Notes Cost Parameters Normalized Yields Emissions	Stream Name Vapour / Phase Fraction Temperature [C] Pressure [kPa] Molar Flow [kgmole/h] Mass Flow [kg/h] Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h] Molar Enthalpy [kJ/kgmole] Molar Entropy [kJ/kgmole-C] Heat Flow [kJ/h] Liq Vol Flow @Std Cond [m3/h] Fluid Package	1 Vapour Phase 0,0096 20,80 1430 826,6 7,881e+004 100,3 -7,852e+004 32,46 -6,490e+007 99,04 SRK

Figure VII.8 : Les conditions opératoires de la charge d'alimentation (Stream 1).

Tableau VII.13 : les débits de design et simulés

N° de courant	Débit (kg/h) Design	Débit (kg/h) Simulé
1	78 806	78 806
2(FG)	124	129,2
3	78 754	79 766
4	78 754	79 766
5	25 015	25 523
6	25 015	25 523
7	25 015	25 523
8	1078	1088
9	4 950	4 862
10	19 689	11776
11	4 818	4 818
12	116 345	/
13	116 345	100470
14	73 428	73 384
15	73 428	73 384
16	73 428	73 384
17	73 428	73 384

 Remarque :

Dans cette section, nous représentons les résultats des simulations de la section étudiée. Les tableaux ci-dessus comparent les paramètres opérationnels tels que la température, la pression et le débit calculés par le logiciel de simulation avec ceux spécifiés dans la conception du constructeur. Après analyse de cette comparaison, il apparaît que les valeurs obtenues à partir du logiciel HYSYS sont généralement très proches, voire identiques, aux valeurs du cas de conception. Cependant, des écarts sont observés notamment pour les valeurs de pression et de débit des flux de matières des courants **(2, 3) et (11)** respectivement.

VII.6.2 Résultats de la simulation sur HYSYS pour la colonne de stabilisation 520-C-001

Sur le logiciel HYSYS version **14** nous avons réalisé le schéma PFD (Power Flow Diagramme) de la colonne de stabilisation **520-C-001**. Cette colonne traite une charge d'environ 79 tonnes d'un reformat instable.

On constate que la composition de la charge d'alimentation de la colonne (**Stream 4**) a une composition approchée à celle de design :

Tableau VII.14: Composition en fraction molaire de la charge d'alimentation de la colonne de stabilisation 520-C-001 obtenu par le HYSYS (Stream 4)

Constituants	Formule chimique	Fraction molaire	Constituants	Formule chimique	Fraction Molaire
Hydrogène	H ₂	0.0054	N7	C ₇ H ₁₄	0.0011
P1	CH ₄	0.0072	Toluène	C ₇ H ₈	0.2015
P2	C ₂ H ₆	0.0207	nP8	n-C ₈ H ₁₈	0.0306
P3	C ₃ H ₈	0.0308	N8	C ₈ H ₁₆	0.0004
nP4	n-C ₄ H ₁₀	0.0520	A8	C ₈ H ₁₀	0.2405
iP4	i-C ₄ H ₁₀	0.0508	nP9	n-C ₉ H ₂₀	0.0009
nP5	n-C ₅ H ₁₂	0.0145	iP9	i-C ₉ H ₂₀	0.0060
iP5	i-C ₅ H ₁₂	0.0252	N9	C ₉ H ₁₈	0.0001
nP6	n-C ₆ H ₁₄	0.0348	A9	C ₉ H ₁₂	0.1249
N6	C ₆ H ₁₂	0.0027	iP10	i-C ₁₀ H ₂₂	0.0001
Benzène	C ₆ H ₆	0.0092	A10	C ₁₀ H ₁₄	0.0558
nP7	n-C ₇ H ₁₆	0.0848	Total	/	1

Les paramètres de fonctionnement de cette colonne avec les résultats obtenus sont consignés sur le tableau suivant :

Tableau VII.15: Comparaison des cas de fonctionnement de la colonne 520-C-001

Paramètres	Cas design	Cas Actuel	Cas Simulé par HYSYS (design)
Température de la charge (°C)	183,4	191,62	183,4 (fixée)
Pression de la charge (bar)	15,20	15,20	15,16 (fixée)
Débit de la charge (kg/h)	78754	78754	79766 (fixé)
Taux de reflux	4,08	-	4,08
Température au condenseur (°C)	81,2	94,8	80,42
Température du rebouilleur (°C)	241,8	261,96	241,8
Pression au condenseur (bar)	15	15,90	15 (fixée)
Pression au rebouilleur (bar)	15,30	-	15,30 (fixée)
Débit distillat (kg/h)	4818	-	4818
Débit résidu (kg/h)	73428	-	73394

Commentaire :

Pour étudier la simulation d'un procédé, une étape essentielle consiste à élaborer un modèle qui doit être ajusté ou vérifié pour correspondre aux conditions de fonctionnement du processus. Dans ce tableau, on observe que certains paramètres du modèle sur HYSYS concordent avec les valeurs de conception de la colonne, c'est-à-dire son fonctionnement optimal. Les valeurs de fonctionnement actuelles sont les suivantes :

- La température d'alimentation : **183,4°C**
- La pression : **15,16 bar**

Ces conditions opératoires sont le résultat d'une exploitation soumise à diverses contraintes telles que les débits de production en hiver ou en été, les variations de la composition de la charge, ainsi que la demande extérieure.

Material Stream: 4					
Worksheet	Attachments	Dynamics			
Worksheet		Stream Name	4	Vapour Phase	Liquid Phase
Conditions		Vapour / Phase Fraction	0,0749	0,0749	0,9251
Properties		Temperature [C]	183,4	183,4	183,4
Composition		Pressure [kPa]	1516	1516	1516
Oil & Gas Feed		Molar Flow [kgmole/h]	843,2	63,18	780,0
Petroleum Assay		Mass Flow [kg/h]	7,977e+004	3867	7,590e+004
K Value		Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]	102,2	6,256	95,91
User Variables		Molar Enthalpy [kJ/kgmole]	-4,639e+004	-6,887e+004	-4,457e+004
Notes		Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	124,7	183,7	120,0
Cost Parameters		Heat Flow [kJ/h]	-3,912e+007	-4,351e+006	-3,477e+007
Normalized Yields		Liq Vol Flow @Std Cond [m3/h]	100,5	6,131	94,60
Emissions		Fluid Package	SRK		

Figure VII.9 : Les conditions opératoires de la charge d'alimentation de la colonne 520-C-001 Obtenu par le HYSYS V14 (Stream 4)

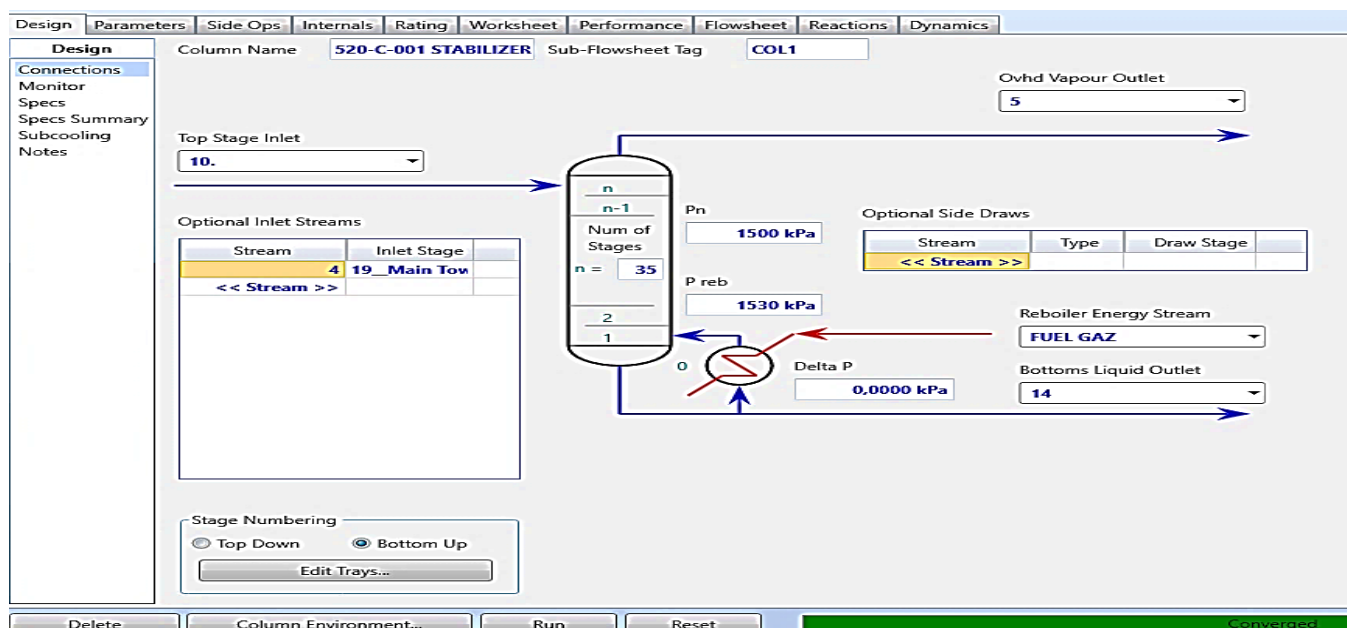


Figure VII.10: Le design de la colonne de stabilisation sur HYSYS V14

VII.6.3 Composition de vapeur de tête et du fond de 520-C-001 :

Dans la simulation la composition de la vapeur à la tête et au fond de **520-C-001**, on constate, d'après le tableau **VII.16**, une similitude entre la composition du GPL provenant de la tête du stabilisateur dans les cas de design et de simulation, à l'exception de la présence de traces de C5 dans le cas de simulation. La teneur simulée en butane et en composants plus légers (C4-) est proche de celle du cas de conception. La composition de la vapeur à la tête de la colonne de stabilisation dans le cas simulé reflète donc bien celle du GPL, avec 70,08 % de butane et 21,28 % de propane.

De même, la comparaison entre le reformât provenant du fond du stabilisateur dans les cas de conception et de simulation, comme indiqué dans le tableau **VII.17**, montre la présence des mêmes constituants, avec des traces de C4 dans le cas de conception.

Tableau VII.16: Comparaison entre la composition du vapeur de tête de la colonne 520-C-001 design et simulé

Composition du vapeur de tête du stabilisateur			
Constituants	Compositions (%) Design	Compositions (%) Simulé	Ecart (%)
Hydrogène	1,41	0,86	0,55
CH ₄	1,50	1,37	0,13
C ₂ H ₆	7,59	9,83	-2,24
C ₃ H ₈	18,51	21,28	-2,77
n-C ₄ H ₁₀	34,41	34,14	0,27
i-C ₄ H ₁₀	36,39	32,31	4,08
n-C ₅ H ₁₂	0,02	0,006	0,014
i-C ₅ H ₁₂	0,17	0,17	0
n-C ₆ H ₁₄	/	/	/
C ₆ H ₁₂	/	/	/
C ₆ H ₆	/	/	/
n-C ₇ H ₁₆	/	/	/
C ₇ H ₁₄	/	/	/
C ₇ H ₈	/	/	/
n-C ₈ H ₁₈	/	/	/
C ₈ H ₁₆	/	/	/
C ₈ H ₁₀	/	/	/
n-C ₉ H ₂₀	/	/	/
i-C ₉ H ₂₀	/	/	/
C ₉ H ₁₈	/	/	/
C ₉ H ₁₂	/	/	/
i-C ₁₀ H ₂₂	/	/	/
C ₁₀ H ₁₄	/	/	/
Total (%)	100	100	/

Tableau VII.17 : Comparaison entre la composition du fond de la colonne 520-C-001 design et simulé

Composition du fond du stabilisateur			
Constituants	Compositions (%) Design	Compositions (%) Simulé	Ecart (%)
Hydrogène	/	/	/
CH ₄	/	/	/
C ₂ H ₆	/	/	/
C ₃ H ₈	/	/	/
n-C ₄ H ₁₀	0,97	1,21	-0,24
i-C ₄ H ₁₀	0,28	0,27	0,01
n-C ₅ H ₁₂	1,69	2,12	-0,43
i-C ₅ H ₁₂	2,90	1,44	1,46
n-C ₆ H ₁₄	4,14	4,08	0,06
C ₆ H ₁₂	0,33	0,32	0,01
C ₆ H ₆	1,09	1,08	0,01
n-C ₇ H ₁₆	10,06	9,93	0,13
C ₇ H ₁₄	0,13	0,13	0
C ₇ H ₈	23,89	25,63	-1,74
n-C ₈ H ₁₈	3,66	3,58	0,08
C ₈ H ₁₆	0,05	0,05	0
C ₈ H ₁₀	28,55	28,18	0,37
n-C ₉ H ₂₀	0,10	0,10	0
i-C ₉ H ₂₀	0,72	0,70	0,02
C ₉ H ₁₈	0,01	0,01	0
C ₉ H ₁₂	14,82	14,63	0,19
i-C ₁₀ H ₂₂	0,02	0,02	0
C ₁₀ H ₁₄	6,59	6,52	0,07
Total (%)	100	100	/

 Remarque :

Après les résultats obtenus par la simulation, on constate que à partir de ce schéma PFD et les études que ce modèle est validé pour étudier la colonne de stabilisation 520-C-001 de platformat au niveau de la raffinerie d'Alger.

VII.6.4 Étude des profils dans la colonne de stabilisation 520-C-001

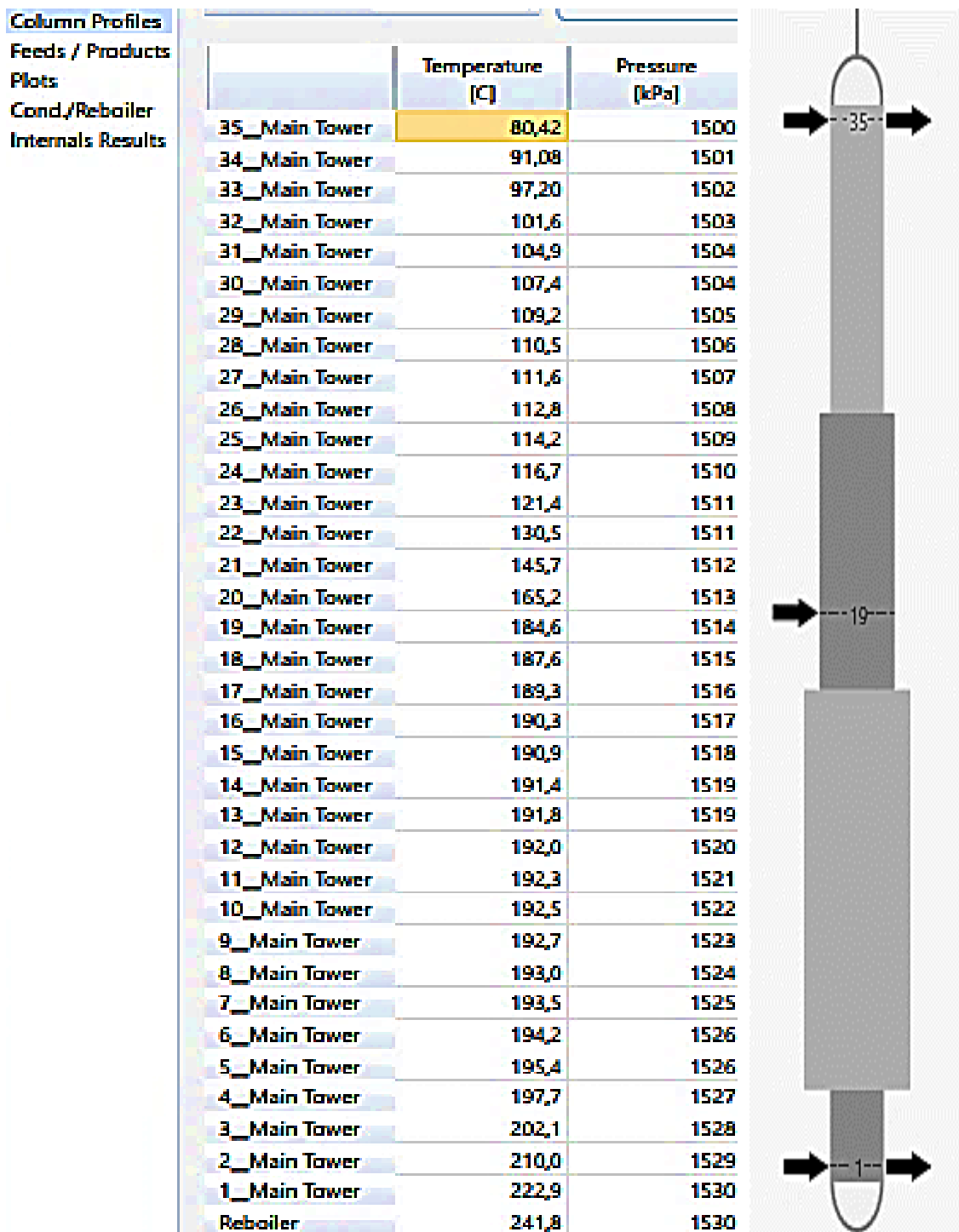


Figure VII.11: Tableau récapitulatif des profils dans la colonne

VII.6.4.a Profil de température dans la colonne 520-C-001 :

Dans le logiciel HYSYS, il est possible d'obtenir le profil de température de la colonne pour chaque plateau. Ce profil est utilisé pour estimer les températures à l'alimentation, à la tête et au fond de la colonne. La figure suivante illustre la distribution de la température pour chaque plateau.

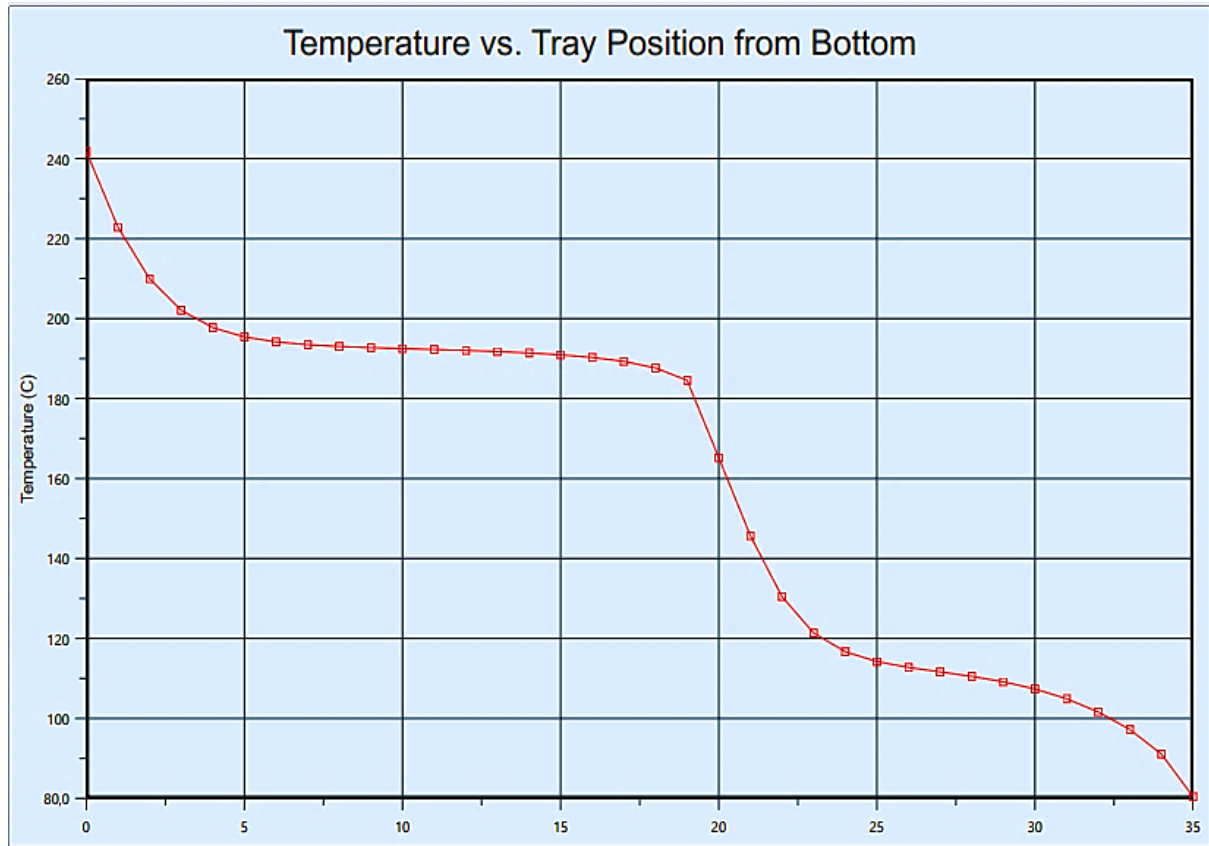


Figure VII.12 : Profil de la température (°C) au niveau de chaque plateau dans la colonne 520-C-001

Explication des résultats :

Sur ce profil on peut trouver les valeurs des températures au niveau du plateau **n°19**, plateau d'alimentation qui est égale à **184,6°C**, on peut voir aussi les températures à la tête de la colonne et au rebouilleur qui sont respectivement **80,42°C** et **241,8°C**.

Nous remarquons qu'à l'entrée de la charge, il y a une variation importante de la température qui chute de **190,9°C** au plateau **n°15** à environ **114,2°C** au plateau **n°25**. Cette chute de température est due au plateau d'alimentation qui se trouve au **n°19** qui reçoit la charge à une température basse.

On peut aussi distinguer les deux sections de la colonne, section rectification représentée par la partie supérieure de la colonne avec son palier de température et la section épuisement représentée par la partie inférieure de la colonne avec son palier de température aussi.

VII.6.4.b Profil de pression dans la colonne 520-C-001 :

Tout comme le profil de température, il est également possible d'obtenir un profil de pression distinct sur chaque plateau.

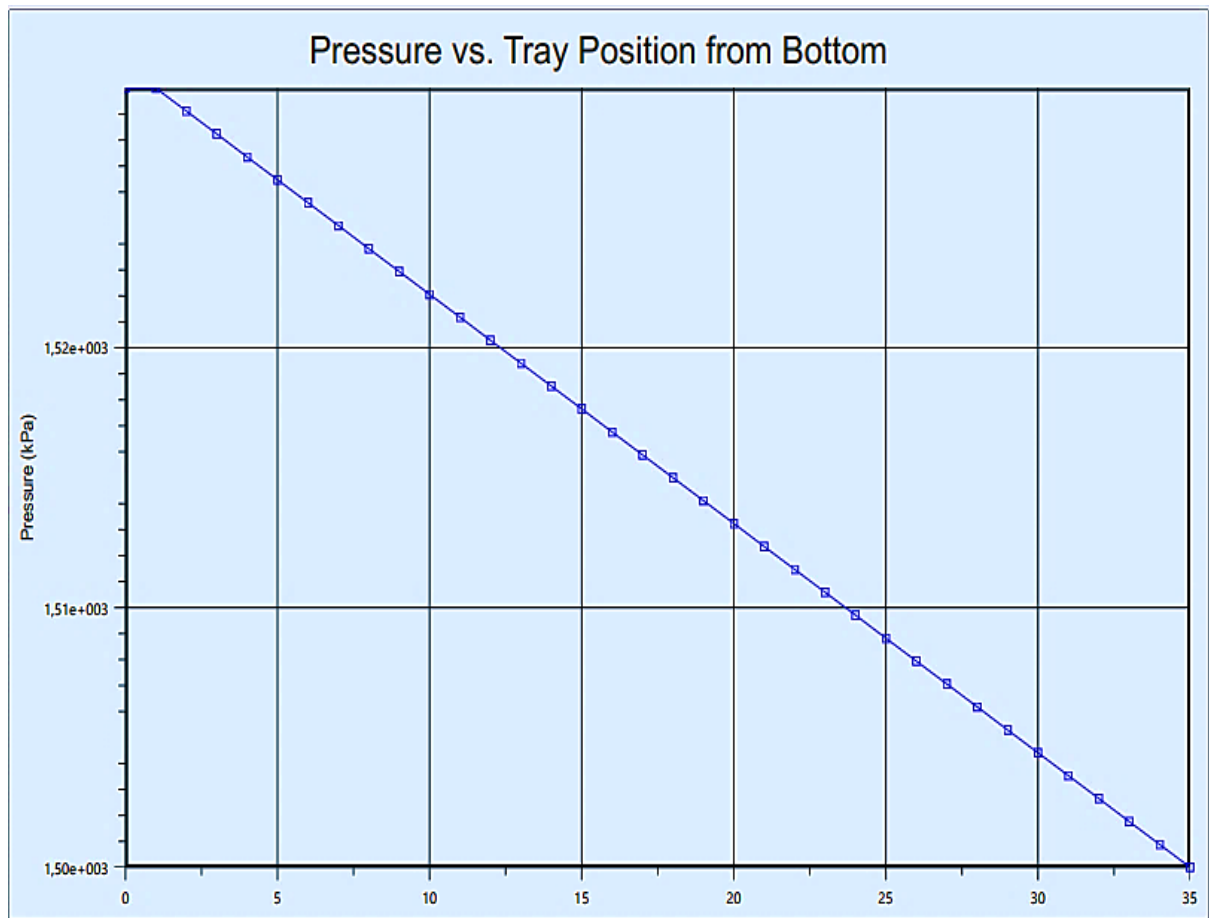


Figure VII.13 : Profil de pression (kPa) au niveau de chaque plateau de la colonne 520-C-001

Explication des résultats :

Ce profil est une caractéristique des colonnes à plateaux qui ont une variation de pression constante le long des plateaux. L'écoulement à l'intérieur se fait par gravité et la perte de charge est pratiquement constante sur chaque plateau ce qui explique la droite trouvée.

La pression passe de 15,30 bar du rebouilleur à 15,14 bar au plateau n°19 (plateau d'alimentation) pour terminer à 15 bar à la tête de la colonne. Soit une perte de charge de **0,30bar** sur toute la colonne ce qui confirme les valeurs du design de la colonne.

Le choix de la pression à 15 bar en moyenne assure une bonne séparation des gaz (C1 - C4) par rapport aux liquides C5 et plus.

VII.6.4.c Profil des débits gaz et liquide dans la colonne 520-C-001 :

L'analyse des profils des débits de gaz et de liquide dans une colonne de distillation à plateaux met en évidence une distinction nette entre les deux phases, liquide et gaz. La représentation graphique ci-dessous illustre les débits de gaz et de liquide à chaque niveau de plateau.

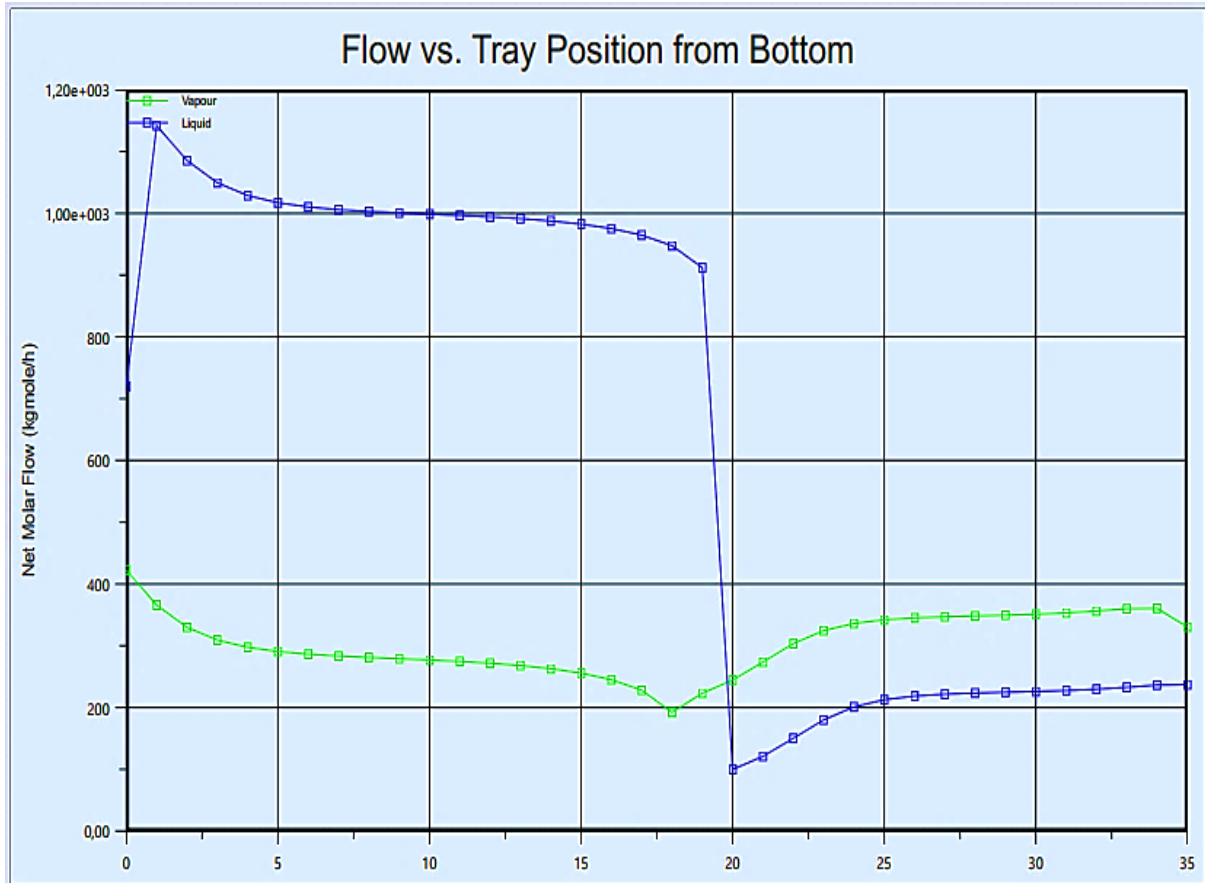


Figure VII.14 : Profil des débits gaz et liquide (kmol/h) au niveau de chaque plateau

Explication des résultats :

La représentation graphique montre une bonne séparation des deux phases au niveau de chaque plateau, la distance entre les deux lignes est très importante. On distingue aussi les deux sections épuisement et rectification ainsi que le point d'intersection qui est au niveau du plateau d'alimentation.

On peut dire aussi que pour ces paramètres la colonne fonctionne dans des conditions favorables.

VII.6.4.d Profil en fraction C5 dans la colonne 520-C-001 :

Il est essentiel de souligner que ce point critique revêt une importance capitale pour évaluer le rendement de la colonne. Il est crucial de noter que la composition en C5 dans le distillat doit être maintenue aussi basse que possible afin de maximiser la récupération de l'essence conforme

Ce profil est illustré dans la figure suivante :

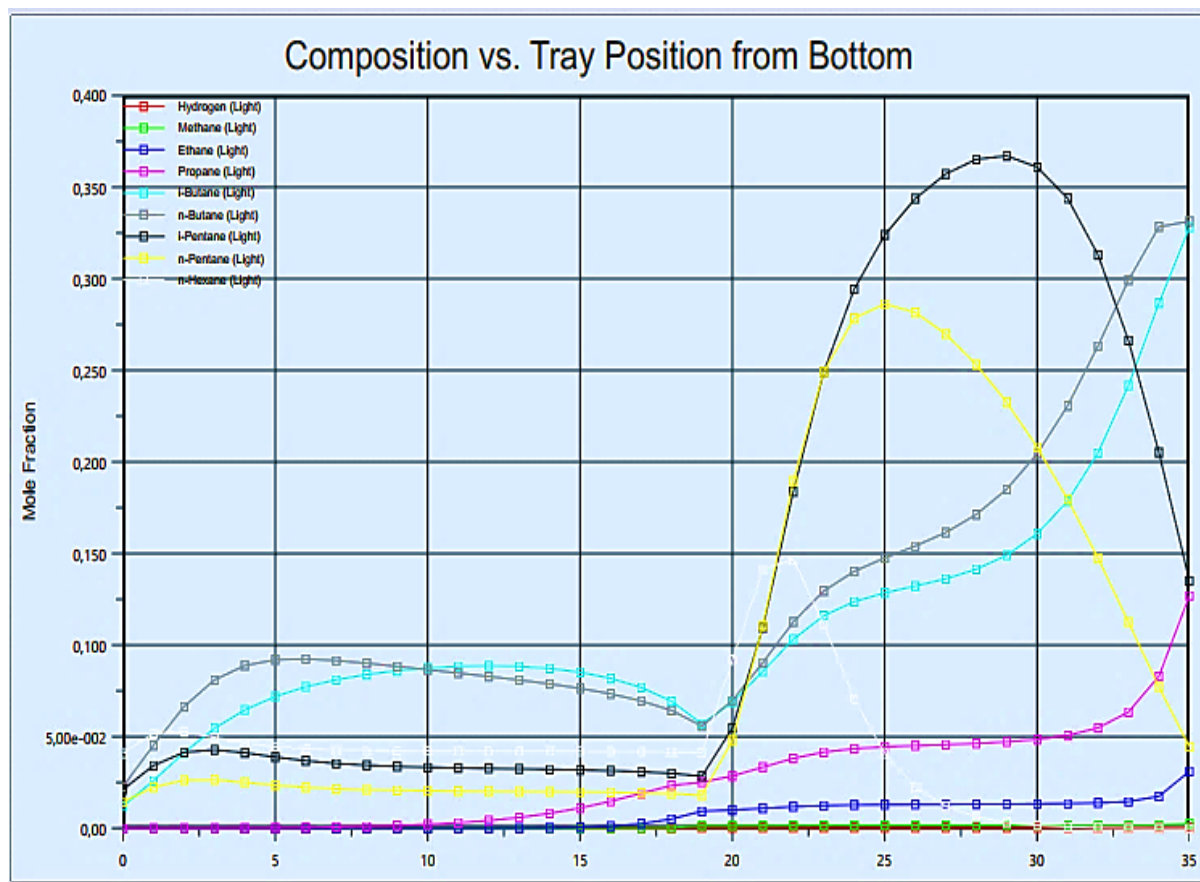


Figure VII.15: Profil de la fraction en C5 au niveau de chaque plateau

Explication des résultats

Cette courbe indique que la fraction en C5 à la tête de la colonne est pratiquement négligeable, tout le produit se trouve donc dans le résidu avec les autres produits plus lourds c'est-à-dire C5 et plus. Encore une fois on peut dire que les paramètres de fonctionnement sont optimaux.

VII.6.5 Etude de l'influence des conditions opératoires

Pour examiner l'influence des conditions opératoires sur le fonctionnement de la colonne 520-C-001, nous avons privilégié un paramètre crucial : **la fraction molaire de pentane présente dans le distillat et le résidu**. Cette colonne est dédiée au traitement d'un naphta utilisé pour la production d'essence sans plomb. La charge traitée doit être dépourvue de fraction légère, tout en contenant autant que possible de composer C5 et C5+.

Notre principal indicateur de performance consiste à minimiser la présence de C5 dans le distillat et à maximiser sa concentration dans le résidu.

Les paramètres à étudier concernant la fraction de C5 dans le distillat et le résidu sont :

- ↪ La température de la charge d'alimentation.
- ↪ Le taux de reflux dans la colonne.
- ↪ La position de l'alimentation dans la colonne.

L'analyse de ces effets vise à assurer le bon fonctionnement de la colonne actuelle tout en déterminant une plage de variables sur lesquelles agir pour l'optimiser.

VII.6.5.a Effet de la température de la charge d'alimentation :

Nous avons varié la température de la charge, qui se situe actuellement à 183,4°C. Cette charge est introduite dans la colonne sous une pression de 15,16 bar avec un débit de 79827kg/h. Ci-dessous, le tableau récapitule les variations de la température d'alimentation en fonction de la fraction de C5 présente dans le distillat et le résidu.

Tableau VII.18 : Fraction molaire de C5 dans l'alimentation, le distillat et le résidu de la colonne 520-C-001 en fonction de la température de la charge

Température d'alimentation (°C)	Fraction mol. C5 Charge	Fraction mol. C5 Distillat	Fraction mol C5 Résidu
175	0,0145	0,0000	0,0150
180	0,0145	0,0000	0,0146
183,4 (Cas simulé)	0,0145	0,0000	0,0143
185	0,0145	0,0018	0,0140
190	0,0145	0,0052	0,0138
191	0,0145	0,0093	0,0133
192	0,0145	0,0127	0,0132
193	0,0145	0,0163	0,0132
194	0,0145	0,0163	0,0132
195	0,0145	0,0223	0,0131

Temp Feed Vs TVR Reformat		
Variable Selection Case Study Setup Results Plots		
Failed Cases: 0 Show: Succeeded ☒ Transpose results		
State	4 - Temperature [C]	Reformat Stable - Calculator (True VP at 37.8 C-Overall) [kPa]
Case 1	175,0	25,70
Case 2	176,7	25,83
Case 3	178,3	25,94
Case 4	180,0	26,04
Case 5	181,7	26,11
Case 6	183,3	26,24
Case 7	185,0	26,28
Case 8	186,7	26,33
Case 9	188,3	26,38
Case 10	190,0	26,04

Figure VII.16: La variation TVR de platformat stable selon la température de la charge d'alimentation obtenu par HYSYS V14 (Case study)

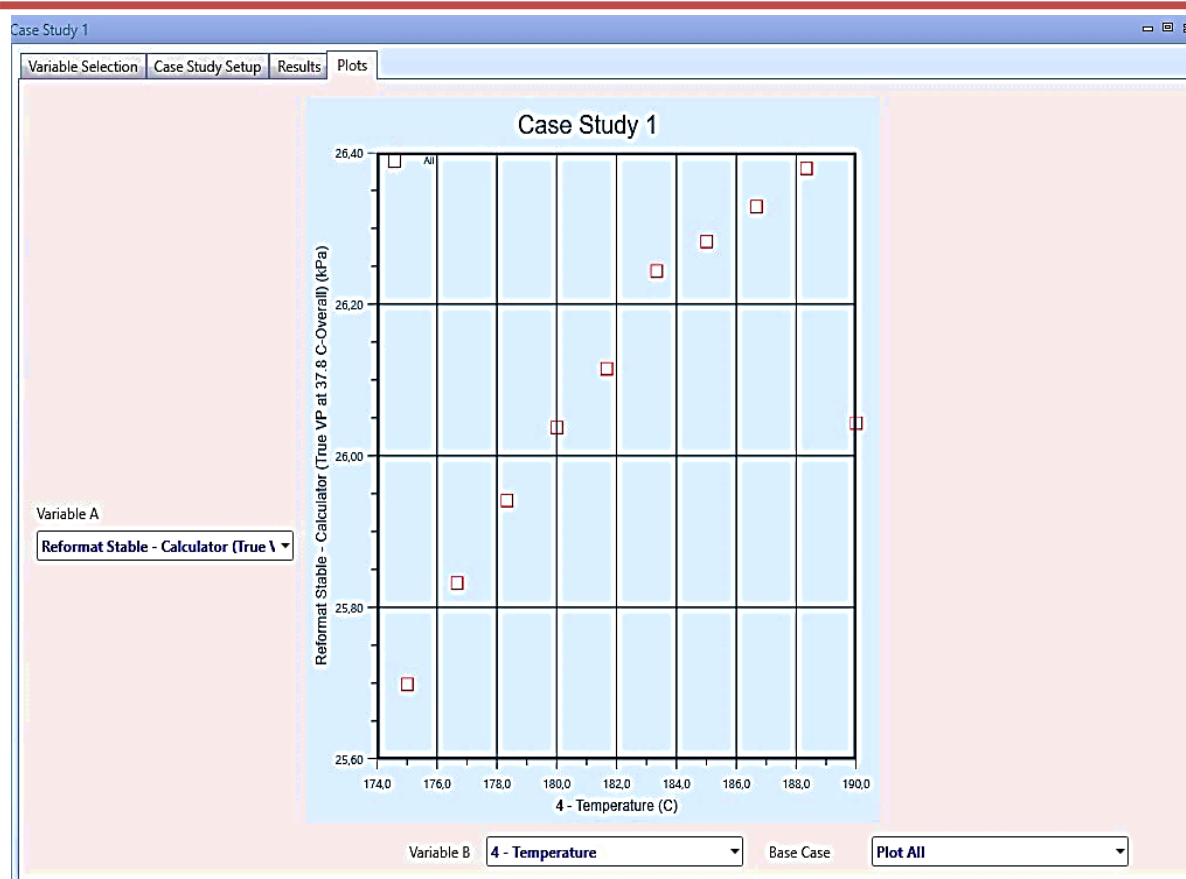


Figure VII.17: Graphe indique La variation TVR de platformat stable en fonction de la température de la charge d'alimentation obtenu par HYSYS V14 (Case study)

Explication des résultats :

Le graphique ci-dessus indique qu'à partir d'une température de charge de 185°C, la fraction de C5 devient positive dans le distillat. Cette température représente le seuil maximal pour éviter la présence de C5 dans le distillat. L'augmentation de la température de charge accroît la volatilité des composés, expliquant ainsi la présence de C5 dans le distillat à des températures plus élevées.

VII.6.5.b Effet du taux de reflux :

Le taux de reflux représente le rapport entre le liquide réinjecté (reflux) et le liquide soutiré (distillat) au sommet de la colonne. Ce paramètre permet de réduire la température à la tête de la colonne, d'augmenter le rendement en distillat et d'améliorer la composition de celui-ci.

Dans cette partie, nous avons examiné la variation du taux de reflux en fonction de la fraction de C5 présente dans le distillat. Le tableau suivant synthétise les résultats obtenus, en maintenant les mêmes conditions de fonctionnement pour cette partie de l'étude.

Tableau VII.19 : Fraction molaire de C5 dans le Distillat et le Résidu en fonction de Taux de reflux

Taux de reflux	Fraction mol. C5 Charge	Fraction mol. C5 Distillat	Fraction mol. C5 Résidu
2,50 (pas de convergence)	0,0145	-	-
3,00	0,0145	0,0195	0,0088
3,50	0,0145	0,0175	0,0100
4,00	0,0145	0,0127	0,0123
4,08 (Cas simulé)	0,0145	0,0000	0,0132
4,50	0,0145	0,0000	0,0132
5,00	0,0145	0,0000	0,0132

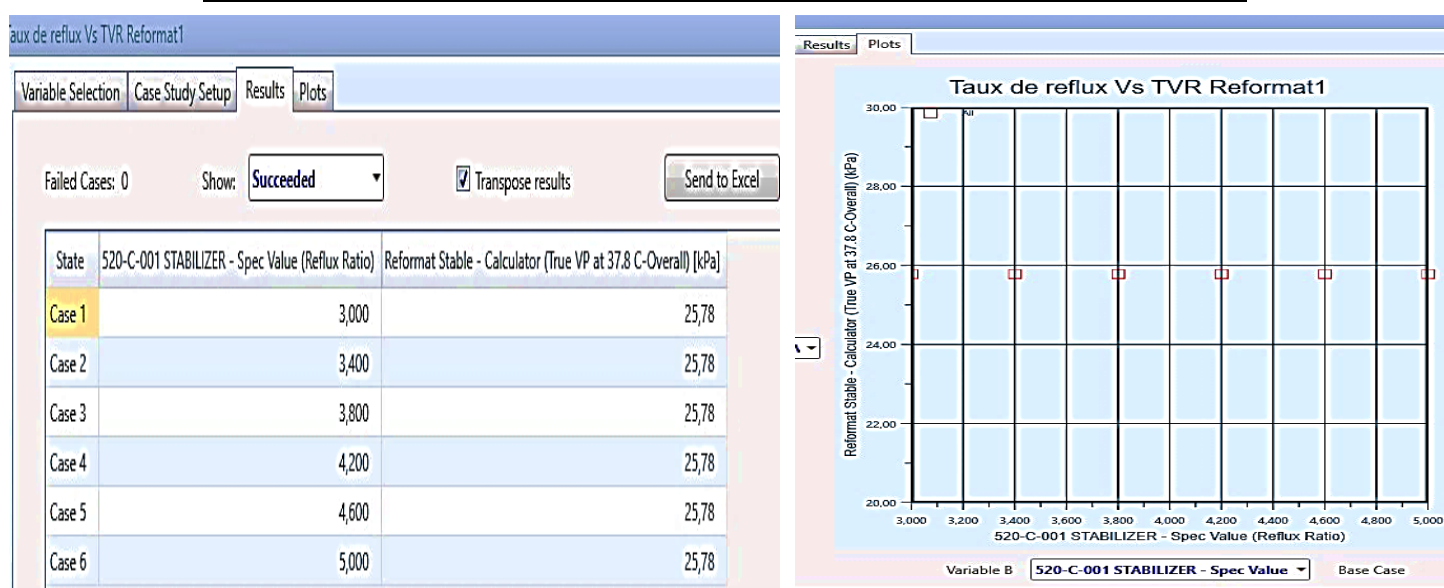


Figure VII.18: La variation de changement de taux de reflux avec la TVR

Explication des résultats :

L'influence du taux de reflux dans cette colonne est significative. Une variation de 4 à 4.08 réduit la fraction de C5 de 0,0127 à 0. Actuellement, la colonne opère avec un taux de reflux de 4,08, très proche de la valeur déterminée. Ce taux garantit l'absence de fraction de pentane dans le distillat, ce qui constitue notre exigence principale dans ce travail. **On remarque qu'une petite quantité de C5 qui descend donc il n'y a pas de changement de la TVR.**

VII.6.5.c Effet du plateau d'alimentation :

Dans cette partie, nous avons apporté une modification au plateau d'alimentation de la colonne. Actuellement, la colonne 520-C-001 est alimentée au niveau du plateau n°19, en comptant à partir du bas vers le haut. Les conditions opératoires sont maintenues, et les résultats de cette étude sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau VII.20: Fraction molaire de C5 dans le Distillat et le Résidu et la TVR de reformat stable en fonction du plateau d'alimentation

N° de plateau	Fraction mol. C5 Charge	Fraction mol. C5 Distillat	Fraction mol. C5 Résidu	La TVR de reformat stable KPa
15	0.0145	0,0000	0.0128	24.58
17	0.0145	0,0000	0.0130	24.59
19 (Cas simulé)	0,0145	0,0000	0,0132	24.57
21	0,0145	0,0000	0,0132	24.56
22	0,0145	0,0000	0,0132	24.54
23	0,0145	0,0000	0,0132	24.55
24	0,0145	0,0000	0,0136	24.59
25	0,0145	0,0000	0,0136	24.60
26	0,0145	0,0000	0,0138	24.62
28	0,0145	0,0002	0,0171	24.62
29	0,0145	0,0005	0,0196	24.64
30	0,0145	0,0006	0,0205	24.65

Explication des résultats :

Le changement du plateau d'alimentation n'a pas eu un impact significatif dans notre cas. Passer du plateau n°19 au plateau n°27 n'a pas entraîné de changement notable dans la fraction de C5 dans le distillat ; elle reste toujours égale à 0. Même au-delà de cette modification, la fraction demeure négligeable jusqu'au plateau numéro n°30.

VII.6.6 La TVR du platformat stabilisé :

L'analyse du fonctionnement de la colonne de stabilisation de la plateforme 520-C-001 à l'aide du simulateur HYSYS a révélé que la tension de vapeur du reformat stable obtenue était conforme aux normes requises.

Reid VP at 37.8 C [kPa]	24,68	24,68
Phase Fraction [Mass Basis]	0,0000	1,000
Phase Fraction [Act. Vol. Basis]	0,0000	1,000

Figure VII.19: La tension de vapeur de platformat stable obtenu par HYSYS V14

La TVR avec les paramètres de fonctionnement de la raffinerie d'Alger est égal : **TVR** = 250 g/cm²

 **Remarque :** Nous constatons que la tension de vapeur Reid de platformat trouvé est inférieur de celle donné par le constructeur 260g/cm². Donc nous avons réussi de simuler la section de stabilisation donc là on a effectué la bonne séparation.

CONCLUSION GÉNÉRALE



La simulation des procédés est devenue une étape cruciale dans le domaine du raffinage, permettant l'étude, la conception et la prise de décisions importantes. Notre travail de simulation nous a permis de concevoir une colonne de stabilisation fonctionnant aux conditions opératoires de la raffinerie d'Alger. Cette colonne a pour but de séparer les GPL (gaz de pétrole liquéfiés) du reformat qui alimente la section de blending de l'essence. Il est essentiel que la fraction en C5 dans le distillat soit minimisée afin de maximiser le rendement de cette colonne en platformat et régler la tension de vapeur de ce dernier.

En dépit, des différences constatées pour quelques flux de matière, les écarts entre les valeurs des paramètres opératoires (pression, température, débit et composition) du cas design et du cas simulé sont acceptables et assez cohérent pour dire que le modèle thermodynamique **SRK** permet une simulation assez satisfaisante de fonctionnement de cette section de stabilisation.

La simulation nous a permis d'observer et d'analyser les profils de certains paramètres dans la colonne. Nous avons ainsi étudié les variations de température, de pression, le débit de liquide, le débit de vapeur et de la teneur en C5 dans le reformat. Cette dernière est pratiquement négligeable au niveau du plateau de tête de la 520-C001, ce qui indique que les conditions opératoires de design permettent d'atteindre un rendement optimal en platformat. Le reformat est produit à une TVR conforme aux normes, ne dépassant pas 250 g/cm^2 . Donc l'unité fonctionne normalement et permet d'atteindre les objectifs visés.

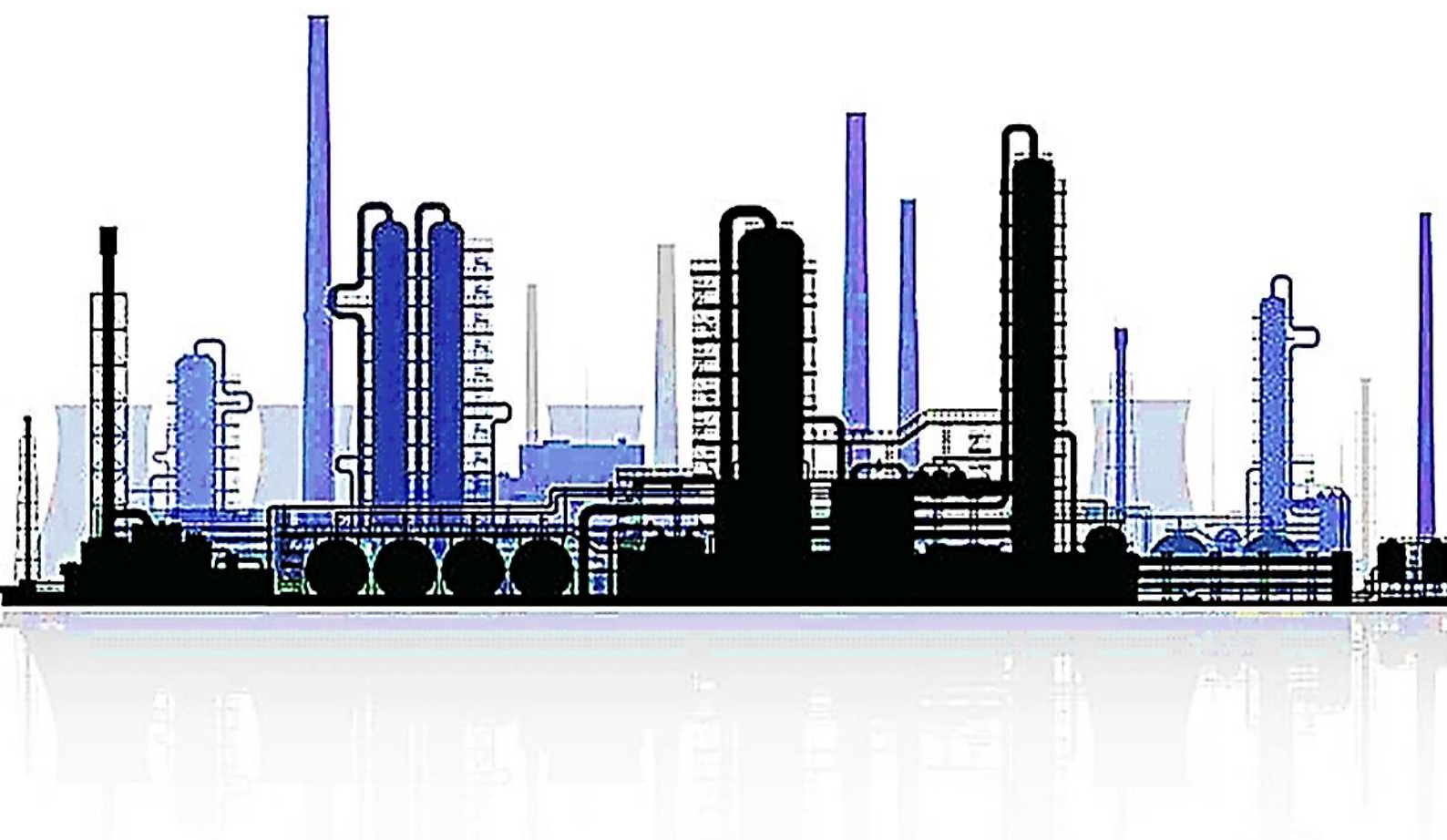
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Ministère de l'énergie et des mines. Raffinage. www.memalgeria.org/français/index.Php. Page=raffinage.
- [2] OUNNACI, TOUMERT, « Optimisation des mélanges d'essences, cas raffinerie d'Alger », mémoire de master, Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou 2016.
- [3] Von Ballmoss R., Harris D.H., Magee J.S., Handbook of Heterogeneous Catalysis, édité par G. Ertl, H. Knözinger, Weitkamp, Wiley C.H., 1997, 4, p. 1955.
- [4] Raffinerie d'Alger, caractéristiques techniques « capacité de production », Wikipédia. URL : https://fr.m.wikipedia.org/wiki/Raffinerie_d%27Alger
- [5] Belkhir tayeb et M. Laoubi Akli « Etude d'Automatisation et de Régulation de la pression dans le ballon de gaz 500- D-002 à la raffinerie d'Alger SONATRACH » Mémoire de fin d'études Pour l'obtention du diplôme de Master II, MASTER PROFESSIONNEL. Spécialité : Automatique et Informatique Industrielles à Université Mouloud MAMMERI De Tizi-Ouzou promotion 2014.
- [6] Manuel D'exploitation de la raffinerie d'Alger ; projet de réhabilitation et l'adaptation ; Technip. SONATRACH.
- [7] Mebarki Amina, « Etude de vérification des paramètres de fonctionnements de la Colonne C302 de l'unité Gas-plant de la raffinerie d'Alger ». Mémoire de fin d'études Pour l'obtention du diplôme de Master II, En : Génie des procédés, Option : Génie des Procédés Organiques et Macromoléculaires, Université M'Hamed BOUGARA Boumerdès année 2016/2017.
- [8] RAOUFOU BADAROU, CATHERNIE SEDDOR, raffinage de pétrole et spécificités technique de l'essence, évolution des consommations actuelles d'essence.
- [9] www.univ-eloued.dz/images/memoire/file/M.T-041-1.pdf.
- [10] BELHADRI FATIMA : Étude de la production de l'essence sans plomb Mémoire de Magistère, Université de Mohamed Boudiaf Oran.
- [11] Article rédigé par Hagop Demirdjian (professeur agrégé à l'ENS), relu par Jean-Bernard Baudin (Sous-directeur du Département de Chimie de l'ENS). Cet article fait partie du dossier pluridisciplinaire sur l'énergie.
- [12] GUIBET, Jean-Claude, 'Carburants liquides, caractéristiques et principes généraux', technique d'ingénieur. be8543, 10/04/2011.
- [13] C. PILORET, B. DANANCHE, D. LUCE, J. FEVOTTE, 'Eléments techniques sur l'exposition professionnelle aux carburants et solvants pétroliers', 21 p. Institut de veille sanitaire – Saint-Maurice (Fra), Umrestte – Lyon, 2007.
- [14] P, LEPRINCE " Raffinage de pétrole, Procédés de transformation" Tome 3, ED TECHNIP 1994.

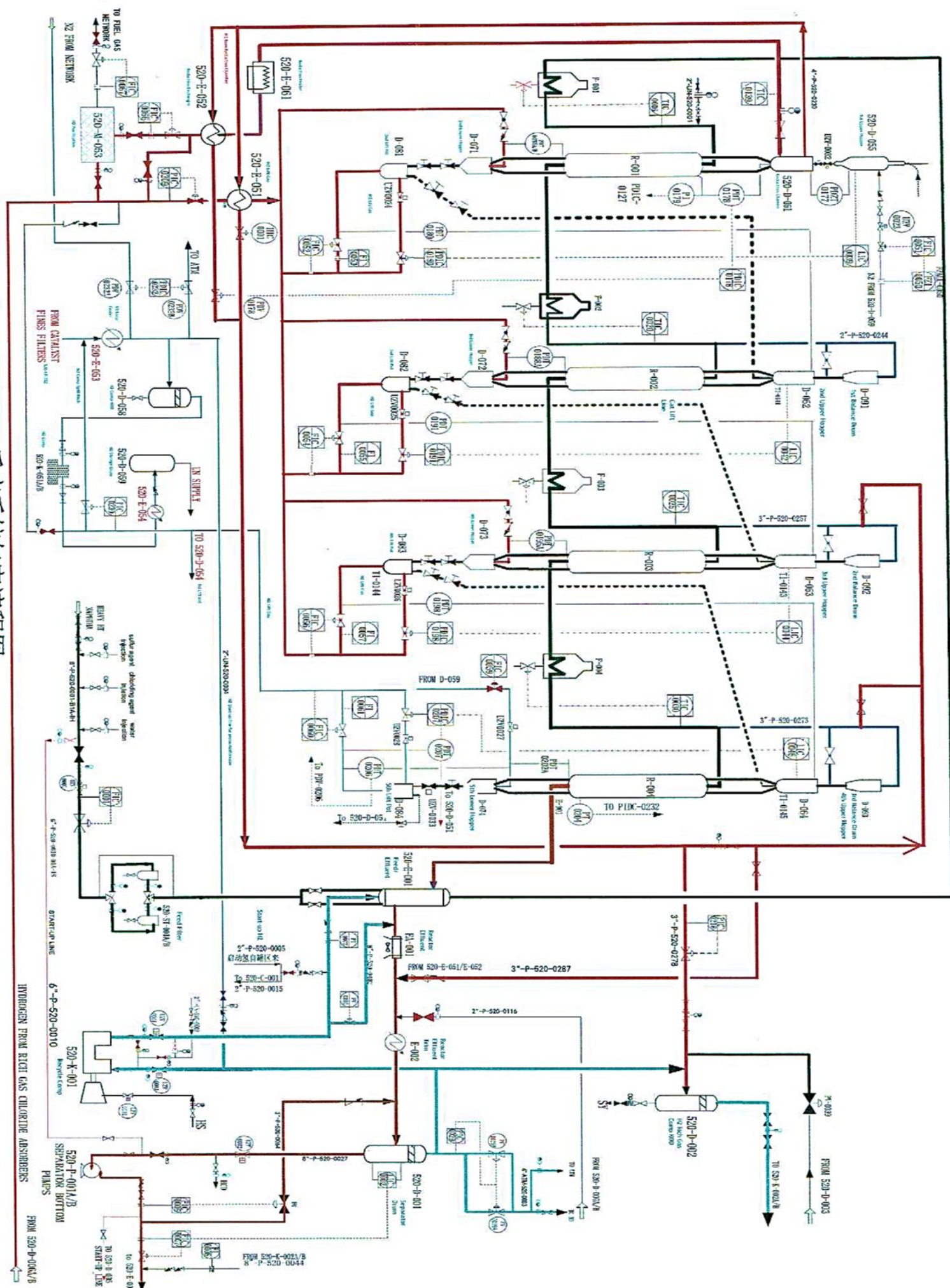
- [15] GATEAU, Paul. Les carburants et leur remplacement. Presses universitaires de France, 1997.
- [16] Richard S. Kraus ; D après Occupational Safety and Heath administration (OSHA) 1996.
- [17] J.C. GUIBET, 'Essences et carburants pour moteurs à allumage commandé', technique d'ingénieur, b8544. 10/04/2011.
- [18] Book of ASTM, standard (part17) Décembre, 1968.
- [19] J.-P. WAUQUIER, Le Raffinage de Pétrole : Tome 1, Edition Technip.
- [20] NAFTAL/Branche Carburant/Fiche technique produit : essence sans plomb/ERQ LB 58 01.
- [21] P. WHUITIER. Le pétrole : Raffinage et génie chimique (Tome I) 2eme éd. Paris : Edition Technique, 1972.
- [22] J. WEISSMANN, 'Carburants et combustibles pour moteurs à combustion interne', édition Technip Paris, 1970.
- [23] BAHADJI Brahim, SENNAOUI Bilel, Amélioration De L'indice D'octane par Reformage Catalytique U202 De La Raffinerie D'ADRER (RA1D), Mémoire de fin d'étude en vue de l'obtention du diplôme de Master en Industrie pétrochimique Université du 20 Août 1955- Skikda, 2016/2017.
- [24] J. c. Guibet, carburants encyclopedia universalis.
- [25] Y. BATIER, 'Dictionnaire du pétrole', édition SCM. P-69 Paris, 1980.
- [26] F. AKBOUDJ, N. BOUMEKIR, N. CHIROUF, Etude du pétrole brut dessalage et distillation atmosphérique, Mémoire de fin d'étude, Université M'entourai Constantine, Génie chimique, 2008.
- [27] KNOP, Vincent, LOOS, Mélanie, PERA, Cécile, et al. A linear-by-mole blending rule for octane numbers of n-heptane/iso-octane/toluene mixtures. Fuel, 2014, vol. 115, p. 666- 673.
- [28] Connaissance et Maitrise des Phénomènes Physique et Chimiques/ ELEMENTS DE CHIMIE- PRODUITS/ LES ESSAIS NORMALISES DE CONTROLE ET DE QUALITE DES PRODUITS PETROLIERS/2006 ENSPM Formation industrie – IFP Training.
- [29] k. Boutelilane, « Mémoire MSP : Amélioration de la section reformage catalytique » IAP Hassi Messaoud, Skikda, 2016.

- [30] THOMAS, Jean-Hugh. Diagnostic d'un système non stationnaire à partir d'une approche de reconnaissance des formes floue. Application au diagnostic de cliquetis moteur. Traitement du Signal, 1999, vol. 16, no 3.
- [31] k. Boutelilane, « mémoire MSP : Amélioration de la section reformage catalytique, » IAP Hassi Messaoud, Skikda, 2016
- [32] Raffinerie. D'Arzew, manuel opératoire de l'unité d'isomérisation, Oran.
- [33] ENSPM Formation Industrie – IFP Training. (2006).
- [34] Jean-Pierre Favennec, le raffinage du pétrole Tome 5, exploitation et gestion de la raffinerie, édition Technip ,163.
- [35] Springer Handbook of Petroleum Technology-Springer International Publishing (2017).
- [36] Mark P. Lapinski et al, Catalytic Reforming in Petroleum Processing, Springer International Publishing Switzerland, 2015.
- [37] Manuel D'exploitation de la raffinerie d'Alger U520 – Unité CCR de reformage du naphta.
- [38] P. WHUITIER, Raffinage et génie chimique tome II - Edition technip1972, Pages : 1239-1240.
- [39] R. Khaled et B. Sohaib « Calcule de vérification et optimisation des paramètres de fonctionnement d'une colonne de stabilisation PXO-CB-21-01 de « l'UTBS », Mémoire fin d'études.
- [40] Manuel d'opération et de maintenance, Unité de Magnaforming, raffinerie d'Alger, Samsung Engineering219P (03/04/2012)
- [41] Mémoire de fin d'études (génie chimique), université des sciences de la technologie d'Oran Mohamed Boudiaf 2014.
- [42] Manuel des procédures- document SONATRACH.
- [43] Xavier JOULIA, Simulateur de Procédés, Technique de l'ingénieur, 2008.
- [44] Bendaas O, Oukacha C., Optimisation des paramètres de fonctionnement du déethaniseur (C-701) et du débutaniseur (C-702) de la section de fractionnement du gaz à l'UTG de Guellala, Mémoire de master, (2016-2017).
- [45] Hamza Y., Simulation d'influence de la masse moléculaire et du coefficient de compressibilité du gaz naturel sur les performances d'un compresseur centrifuge, Mémoire de master, Université m'Hamed bougara de Boumerdès, (2017).

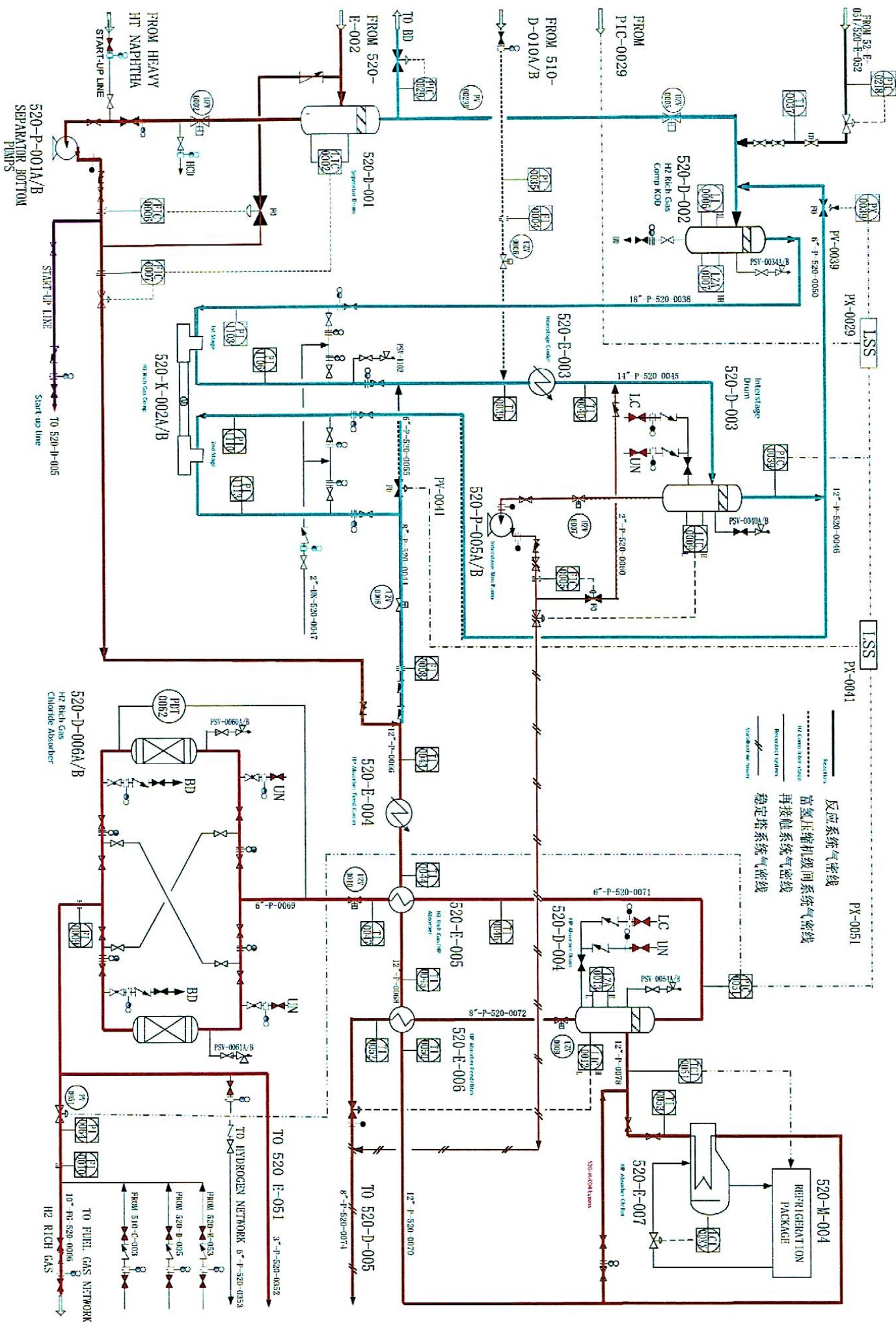
LES ANNEXES



反应系统气密流程图

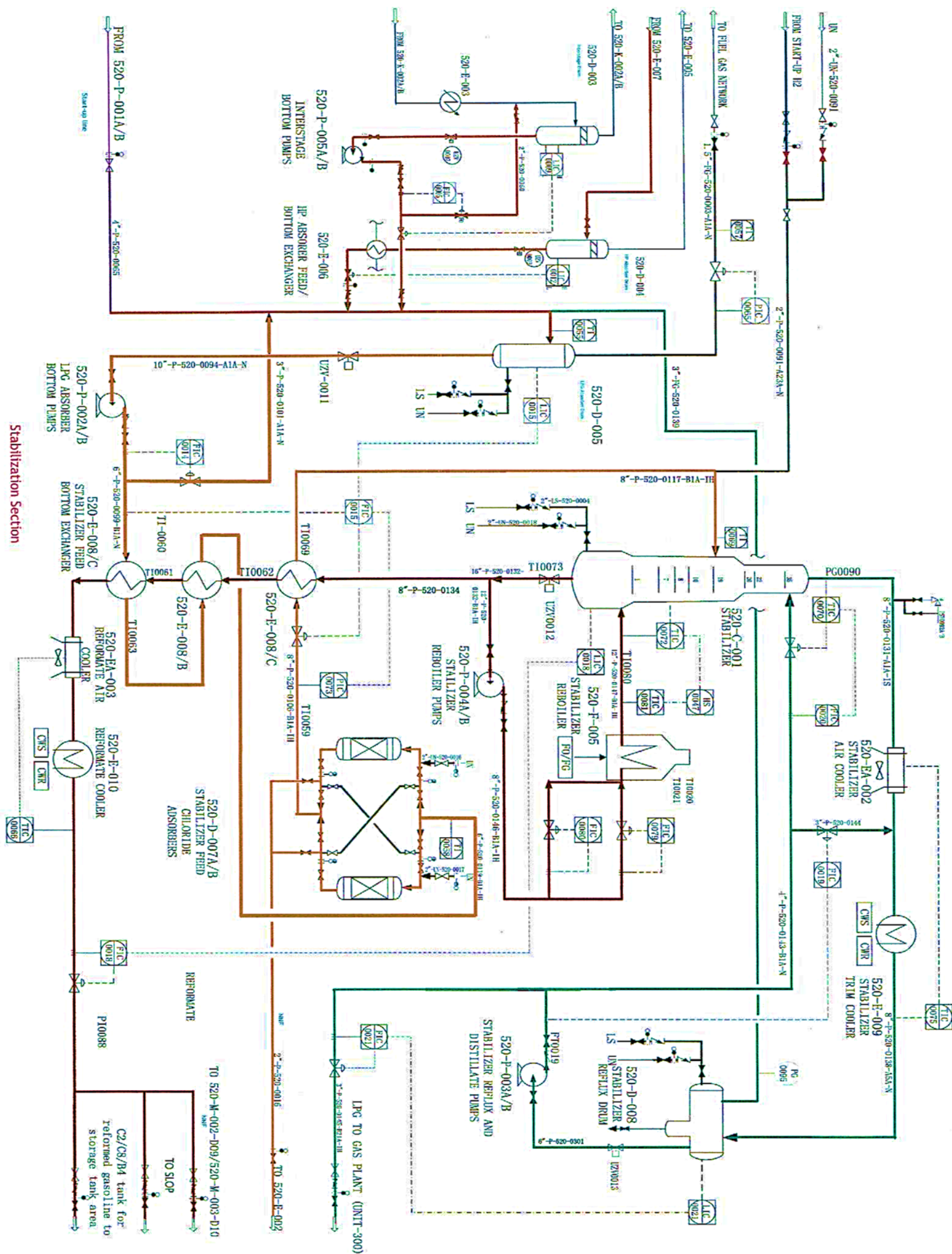


Annexe 03 : Schéma de l'unité de reforming catalytique U520 : Section de l'absorbeur (1/3)

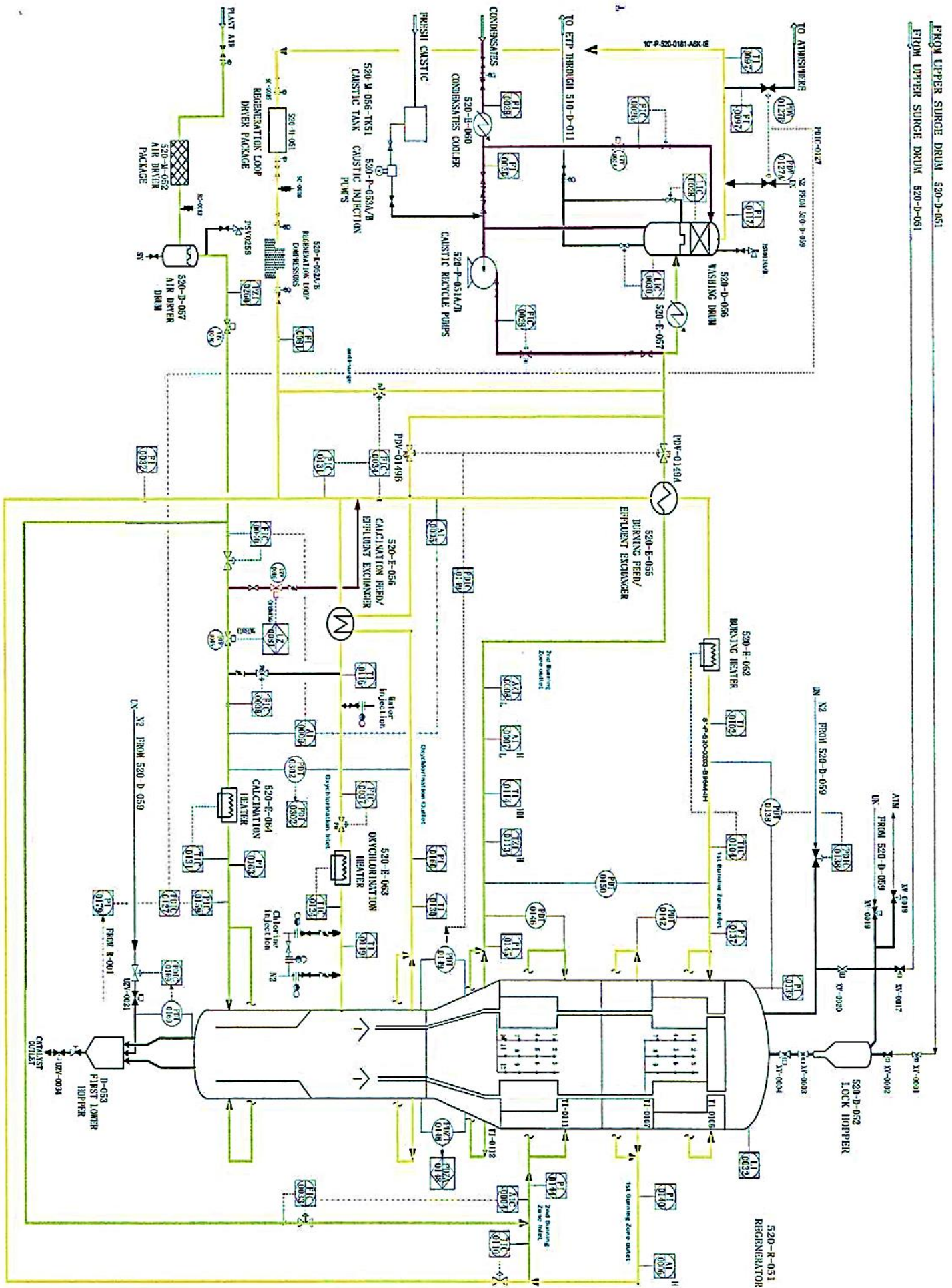


再接触系统气密流程图

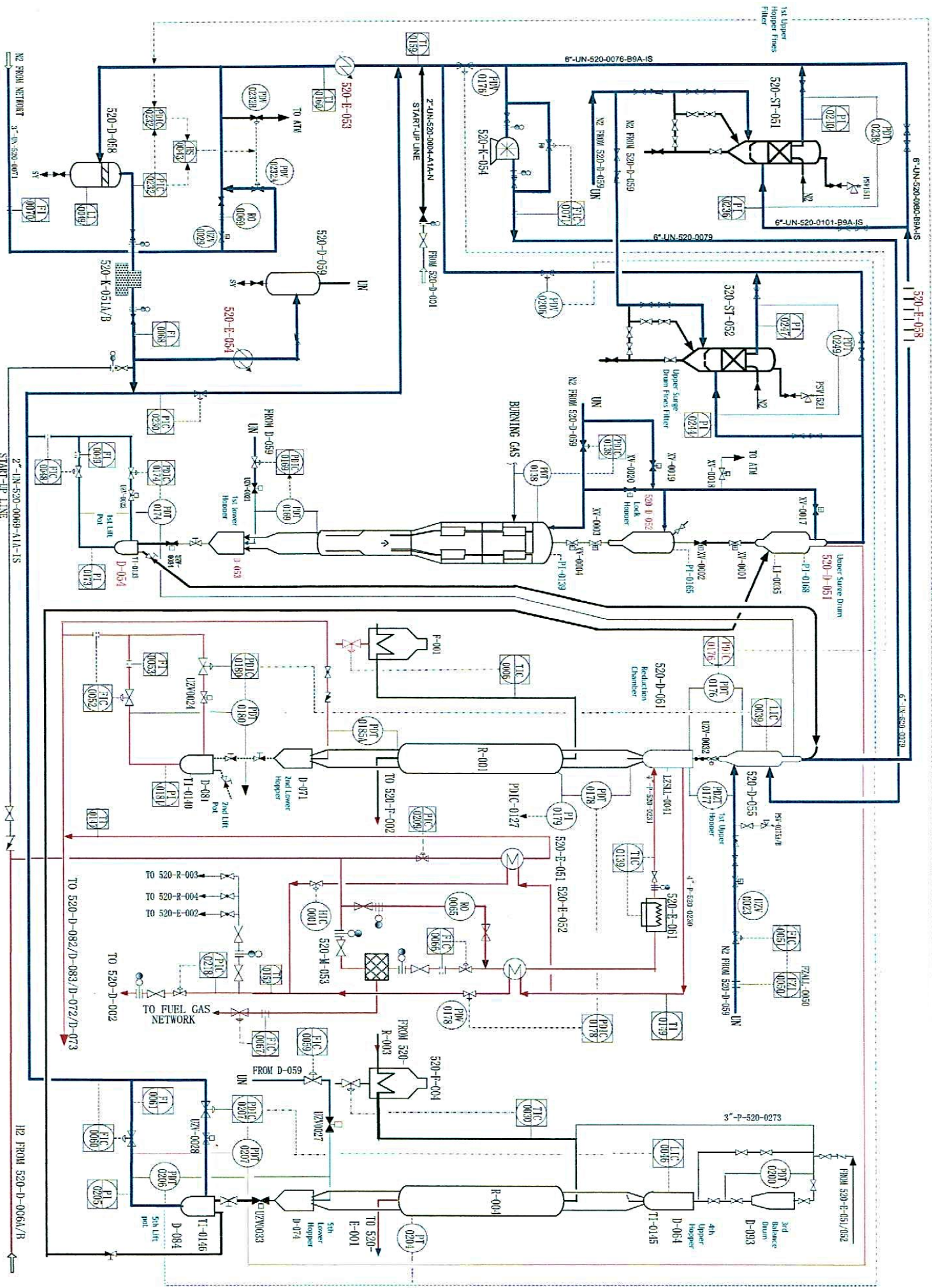
Stabilization Section



再生循环系统气密流程图



Annexe 06 : Schéma de l'unité de reforming catalytique U520 : Section de l'absorbeur (3/3)



再生氮气系统气密流程图

Annexe 07: Tableau affiche la composition de la charge d'alimentation

		MATERIAL BALANCE (MOLAR PERCENT)				Page	
		Job Number	Unit	Type		11/15	
Client :	ALGIERS REFINERY ADAPTATION PROJECT (MS BLOCK)					Date	By
Unit :	CONTINUOUS CATALYTIC REGENERATION REFORMING UNIT (CCR)					24/10/08	SME
Run case :	Case 1 - NOP					Check by	ATE
						Iss.	6

Flow rate unit : mol %	LPG ABSORBER DRUM INLET 41	LPG ABS. DRUM OFF GAS TO FUEL GAS 42	LIQUID FROM LPG ABS. DRUM 43	STAB. FEED BOT. SHELL SIDE OUTLET A 44
H2	1.42	85.95	0.61	0.61
P1	0.40	5.15	0.36	0.36
P2	1.20	3.69	1.18	1.18
P3	2.41	2.03	2.41	2.41
nP4	4.97	1.10	5.00	5.00
iP4	4.65	1.46	4.68	4.68
nP5	1.47	0.09	1.48	1.48
iP5	2.54	0.21	2.57	2.57
nP6	0.93	0.02	0.94	0.94
sbP6	1.87	0.05	1.89	1.89
mbP6	0.75	0.02	0.76	0.76
SN6	0.28		0.28	0.28
GN6				
BENZENE	0.94	0.01	0.95	0.95
nP7	1.50	0.01	1.51	1.51
sbP7	4.16	0.03	4.20	4.20
mbP7	2.99	0.03	3.02	3.02
SN7	0.11		0.11	0.11
GN7				
TOLUENE	20.55	0.08	20.75	20.75
nP8	0.26		0.26	0.26
sbP8	1.46		1.48	1.48
mbP8	1.40		1.42	1.42
SN8	0.04		0.04	0.04
GN8				
A8	24.55	0.04	24.79	24.79
nP9	0.09		0.09	0.09
iP9	0.61		0.62	0.62
SN9	0.01		0.01	0.01
GN9				
A9	12.74		12.87	12.87
nP10				
iP10	0.01		0.01	0.01
A10	5.66		5.72	5.72
nP11				
iP11				

		MATERIAL BALANCE (MOLAR PERCENT)				Page	
		Job Number	Unit	Type		12/15	
Client :	ALGIERS REFINERY ADAPTATION PROJECT (MS BLOCK)					Date	By
Unit :	CONTINUOUS CATALYTIC REGENERATION REFORMING UNIT (CCR)					24/10/08	SME
Run case :	Case 1 - NOP					Check by	ATE
						Iss.	0

Flow rate unit : mol %	STABILIZER FEED CHL. ABSORBER INLET 45	STAB. FEED BOT. SHELL SIDE INLET C 46	STABILIZER FEED 47	STABILIZER OVERHEADS 48
H2	0.61	0.61	0.61	1.41
P1	0.36	0.36	0.36	1.50
P2	1.18	1.18	1.18	7.59
P3	2.41	2.41	2.41	18.51
nP4	5.00	5.00	5.00	34.42
iP4	4.68	4.68	4.68	36.39
nP5	1.48	1.48	1.48	0.02
iP5	2.57	2.57	2.57	0.17
nP6	0.94	0.94	0.94	
sbP6	1.89	1.89	1.89	
mbP6	0.76	0.76	0.76	
SN6	0.28	0.28	0.28	
GN6				
BENZENE	0.95	0.95	0.95	
nP7	1.51	1.51	1.51	
sbP7	4.20	4.20	4.20	
mbP7	3.02	3.02	3.02	
SN7	0.11	0.11	0.11	
GN7				
TOLUENE	20.75	20.75	20.75	
nP8	0.26	0.26	0.26	
sbP8	1.48	1.48	1.48	
mbP8	1.42	1.42	1.42	
SN8	0.04	0.04	0.04	
GN8				
A8	24.79	24.79	24.79	
nP9	0.09	0.09	0.09	
iP9	0.62	0.62	0.62	
SN9	0.01	0.01	0.01	
GN9				
A9	12.87	12.87	12.87	
nP10				
iP10	0.01	0.01	0.01	
A10	5.72	5.72	5.72	
nP11				
iP11				

Annexe 07: Tableau affiche la composition de la charge d'alimentation



Process licensing

MATERIAL BALANCE (MOLAR PERCENT)

Axens <i>IFP / Group Technologies</i>		<i>Process licensing</i>		Job Number 08-3174	Unit 520	Type 1MP		Page 13/15		
Client :	ALGIERS REFINERY ADAPTATION PROJECT (MS BLOCK)						Date	By	Check by	Iss.
	NAFTEC Spa						24/10/08	SME	ATE	0
Unit :	CONTINUOUS CATALYTIC REGENERATION REFORMING UNIT (CCR)									
Run case :	Case 1 - NOP									

Flow rate unit : mol %	STABILIZER TRIM COOLER INLET 49	STABILIZER TRIM COOLER OUTLET 50	STABILIZER OFF GAS 51	STABILIZER REFLUX 52
H2	1.41	1.41	27.21	0.48
P1	1.50	1.50	11.30	1.15
P2	7.59	7.59	18.66	7.19
P3	18.51	18.51	16.76	18.57
nP4	34.42	34.42	10.83	35.27
iP4	36.39	36.39	15.21	37.15
nP5	0.02	0.02		0.02
iP5	0.17	0.17	0.03	0.18
nP6				
sbP6				
mbP6				
5N6				
6N6				
BENZENE				
nP7				
sbP7				
mbP7				
5N7				
6N7				
TOLUENE				
nP8				
sbP8				
mbP8				
5N8				
6N8				
A8				
nP9				
iP9				
5N9				
6N9				
A9				
nP10				
iP10				
A10				
nP11				
iP11				