

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

BELGOUR Cheikh said

Et

BENBELKHIR Riyadh

Filière : Génie des Procédés

Option : Raffinage

Etude de la Performance de l'unité de Reformage Catalytique à Régénération en Continue CCR de la Raffinerie D'Alger

Devant le jury :

BENTAHAR	Noureddine	Prof	UMBB	Président
BEDDA	Kahina	MCA	UMBB	Examineur
SAOUD	Abdessalem	MCB	UMBB	Examineur
MIMOUN	Hadj	Prof	UMBB	Encadreur

Année Universitaire : 2020/2021

Remerciement

Gloire à dieu qui nous a dirigé tout au long de notre parcours, pour cela on dit ELHAMDOULILLAH.

Nous remercions nos chers parents pour leurs sacrifices, leurs aides morales et matérielles.

Nous tenons à exprimer nos vifs remerciements à notre encadreur Pr. MIMOUN, il nous a aidés tout le long de la réalisation de notre mémoire, nous saluons en lui sa patience ses précieux conseils, ses encouragements et surtout son savoir et son savoir-faire.

Nous adressons nos remerciements à Mr. MAALAG notre encadreur durant notre stage à Alger et aussi Mr. BOUDAHDIR pour leurs aides et leurs soutiens.

Nous tenons à remercier tous les enseignants de département de génie des procédés chimiques et pharmaceutiques pour leurs connaissances et savoir partagés avec nous durant tout notre cursus.

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

Dédicaces

Je dédie ce travail à ma mère BENYOUCEF Laalia, femme qui m'a élevé, soutenu et surtout aimé, que dieu la préserve de tous maux.

A ceux qui font partie de ma vie ma sœur NERJESSE et mon frère MOHAMED, et sans oublier mes chères tantes FATOUMA. ORKIA. SAADIA. RABIAA et mes chers cousins.

A mon meilleur ami qui m'a beaucoup soutenu depuis le début SAMY, à ceux que j'aime beaucoup, mes amis : OUSSAMA. DIDINE. AZZOU. BACHIR. IKBAL. RAFIK
J'ai passé des moments de joie inoubliables avec vous.

A mon binôme RIYADH et toute sa famille.

Et enfin je remercie tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que ce projet soit possible.

BELGOUR Cheikh said

Je dédie ce travail à :

A celle qui a inséré le goût de la vie et le sens de la responsabilité...merci Ma MERE.

A celui qui a été toujours la source de courage ...merci Mon PERE.

A mes très chers frères et sœurs.

A mes très chers amis : YUCEF, AYMEN, BADIS, KRIMO, ZOKO, MOUSSA, MEDJEGUER, DIDINE, SAMY, SID AHMED, IBRAHIM, MOHAMMED, ISSAM, OUSSAMA, ABD ELBAKI, AISSA, YAHIA, YOUNES, ABDO.....

A mon binôme CHIKHO et toute sa famille.

A tout le groupe MARA16

A toutes ces personnes et à celles que j'ai peut être oubliées j'adresse mes sentiments les plus chaleureux.

Et je vous remercie.

BENBELKHIR Riyadh

Résumé :

Le reformage catalytique est l'un des procédés de conversion utilisés à grande échelle dans l'industrie du raffinage pour produire d'une part une essence à haut indice d'octane et d'autre part un gaz riche en hydrogène à partir de naphta de la distillation directe.

Avec le développement des systèmes catalytiques, l'ancienne technologie qui utilise un catalyseur fixe a été remplacée par une nouvelle génération de procédé nommée le reformage à régénération catalytique en continu au niveau de la raffinerie d'Alger.

Notre travail se portera sur l'étude de la performance de l'unité en faisant un calcul des bilans matières et thermiques de l'unité et en vue de calculer les rendements en produits.

ملخص :

الإصلاح التحفيزي هو إحدى عمليات التحويل المستخدمة على نطاق واسع في صناعة التكرير لإنتاج بنزين عالي الأوكتان من جهة وغاز غني بالهيدروجين من جهة أخرى من نافتا التقطير المباشر.

مع تطوير النظام التحفيزي ، تم استبدال التكنولوجيا القديمة التي تستخدم محفز التثبيت بجيل جديد من العملية تسمى الإصلاح مع التجديد التحفيزي المستمر في مصفاة الجزائر.

سيتركز عملنا على دراسة أداء الوحدة عن طريق حساب موازين المواد والحرارة للوحدة ولحساب عائدات المنتج .

Abstract:

Catalytic reforming is one of the conversion processes used on a large scale in the refining industry to produce on the one hand a high octane gasoline and on the other hand a hydrogen-rich gas from straight-run naphtha.

With the development of catalytic systems, the old technology which uses a fixed catalyst was replaced by a new generation of process which is reforming continuous catalytic regeneration CCR at the refinery of Algiers.

Our work will focus on the study of the performance of the unit by making a calculation of the material and thermal balances of the unit and in order to calculate the yields in products.

Table des matières

Dédicaces	
Remerciement	
Résumé	
Liste des abréviations	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale.....	1

Chapitre I : Présentation de l'entreprise et généralités

I.1 Présentation de l'entreprise.....	2
I.2 Présentation de la raffinerie d'Alger.....	2
I.2.1 Situation géographique de la raffinerie.....	2
I.2.2 Capacité de production.....	3
I.2.3 Description des principales installations.....	4
I.3 Généralités.....	5
I.3.1 Le Pétrole.....	5
I.3.1.1 Formation du pétrole.....	6
I.3.1.2 Composition élémentaire de pétrole brut et leurs divers groupements.....	6
I.3.2 Classification des pétroles bruts.....	7
I.3.3 Impuretés contenues dans le pétrole brut	9
I.3.4 Raffinage.....	10
I.3.4.1 Les principales opérations de raffinage.....	11
I.3.4.1.1 Les procédés de séparation.....	11
I.3.4.1.2 Les procédés de conversion.....	13
I.3.4.1.3 Les procédés d'amélioration.....	13

Chapitre II : Présentation du procédé CCR

II.1 Introduction.....	14
II.2 Définition.....	14
II.3 Types du reformage catalytique.....	14
II.3.1 Les semi-régénératives.....	14
II.3.2 Les régénératives cycliques.....	14
II.4 Différents procédés du reformage catalytique.....	15

II.5 Objectif du procédé CCR.....	15
II.5.1 Indice d'octane.....	16
II.6 Unité de Reforming CCR (U-520).....	17
II.6.1 Description du Process CCR (U-520).....	17
II.7 Prétraitement du naphta.....	20
II.7.1 Objectif de l'HDT.....	20
II.7.2 Opérations d'hydrotraitement.....	20
II.7.3 Réactions fondamentales.....	21
II.8 Equipements du procédé.....	21
II.8.1 Echangeur Charge/Effluent du réacteur – PACKINOX.....	21
II.8.2 Préchauffeur et réchauffeurs Intermédiaires.....	22
II.8.3 Réacteurs.....	22
II.8.4 Régénérateur.....	23
II.9 Séchage de l'unité.....	24

Chapitre III : Les réactions mise en jeu

III.1 Chimie des procédés.....	25
III.1.1 Principales réactions chimiques du prétraitement de naphta.....	25
III.1.2 Principales réactions chimiques du Reformage de naphta.....	26
III.1.2.1 Les réactions souhaitables.....	26
III.1.2.1.1 Réactions souhaitables avec production d'hydrogène.....	26
III.1.2.1.2 Réactions souhaitables sans production d'hydrogène.....	27
III.1.2.2 Réactions négatives.....	28
III.2 Mécanisme des réactions.....	29
III.2.1 Hydroisomérisation, hydrocraquage, déshydrocyclisation, coke	29
III.2.2 Cyclisation suivie de déshydrogénation ou de déshydrocyclisation	30
III.2.3 Formation de Coke	31
III.3 Considérations thermodynamiques et cinétiques des réactions de reforming.....	32
III.3.1 Déshydrogénation des naphtènes.....	32
III.3.2 Déshydrocyclisation des paraffines.....	32
III.3.3 Isomérisation des paraffines linéaires et naphtènes.....	33
III.3.4 Hydrocraquage et hydrogénolyse des paraffines et des naphtènes.....	33
III.3.5 Formation de coke.....	33
III.4 Analyse cinétique des réactions chimiques.....	33

III.4.1 Effet de la pression partielle de l'hydrogène.....	33
III.4.2 Effet de la température.....	34
III.4.3 Effet sur le nombre d'atomes de carbone.....	35
III.5 Conclusion.....	35

Chapitre IV : Paramètres du Procédé

IV.1 Pression.....	36
IV.2 Température.....	36
IV.3 Vitesse spatiale.....	37
IV.4 Ratio H ₂ /HC et pression partielle de H ₂	37
IV.5 Qualité de l'alimentation.....	38
IV.5.1 Plage de distillation.....	38
IV.5.2 Composition Chimique.....	38
IV.5.3 Impuretés de la charge.....	39
IV.6 Rapport Eau-Chlore.....	39
IV.7 Résumé.....	40

Chapitre V : Catalyseur du reforming catalytique

V.1 Définition d'un catalyseur.....	41
V.2 Propriétés mécaniques et physiques.....	41
V.2.1 L'activité.....	41
V.2.2 La sélectivité.....	41
V.2.3 La stabilité.....	41
V.3 Nature du Catalyseur de reformage catalytique CR 401.....	41
V.4 Caractéristiques du catalyseur CCR.....	42
V.5 Mécanisme du catalyseur CCR.....	43
V.5.1 Fonction métallique et acide.....	43
V.5.1.1 Fonction métallique.....	43
V.5.1.2 Fonction acide.....	44
V.6 Contaminants du catalyseur.....	44
V.6.1 Les poisons temporaires.....	46
V.6.2 Les poisons permanents.....	46
V.6.3 Coke.....	46

V.7 Circulation du catalyseur.....	46
V.8 Régénération du catalyseur.....	47
V.8.1 Boucle de régénération.....	47

Chapitre VI : Calcul de l'unité et interprétation des résultats

VI.1 Données de calcul.....	49
VI.2 Bilan matière.....	52
VI.2.1. Calcul des taux de conversion.....	52
VI.2.1.1 Taux de conversion des familles d'hydrocarbures dans les quatre réacteurs de l'unité octanizing.....	52
VI.2.1.1.a) Taux de conversion total des familles d'hydrocarbures lors du reformage de la charge en reformat (T_{total}).....	52
VI.2.1.1.b) Taux de conversion des familles d'hydrocarbures dans chaque réacteur.....	53
VI.2.1.2 Matière première non transformée des familles d'hydrocarbures dans chaque réacteur.....	55
VI.2.1.2.a) Matière première non transformée des paraffines dans chaque réacteur.....	55
VI.2.1.2.b) Matière première non transformée des naphènes dans chaque réacteur.....	56
VI.2.1.2.c) Matière première non transformée des aromatiques dans chaque réacteur.....	57
VI.2.1.3 Matière première non transformée dans chaque réacteur.....	57
VI.2.1.4 Taux de conversion dans chaque réacteur.....	58
VI.2.2 Quantité des produits sortants dans chaque réacteur.....	59
VI.2.2.1 Quantité du reformat dans chaque réacteur.....	59
VI.2.2.2 Quantité du gaz formé dans chaque réacteur.....	60
VI.2.3 Bilan matière dans chaque réacteur.....	61
VI.2.3.1 Bilan matière du premier réacteur (520-R-001).....	62
VI.2.3.2 Bilan matière du 2ème réacteur (520-R-002).....	63
VI.2.3.3 Bilan matière du 3ème réacteur (520-R-003).....	64
VI.2.3.4 Bilan matière du 4ème réacteur (520-R-004).....	65
VI.3 Bilan thermique.....	66
VI.3.1 Calcul des enthalpies.....	66
VI.3.1.1 Enthalpie de la charge (phase vapeur).....	66
VI.3.1.2 Enthalpie du reformat.....	70
VI.3.1.3 Enthalpie du gaz circulant.....	73
VI.3.1.4 Enthalpie du gaz formé.....	75
VI.3.2 Bilan thermique dans chaque réacteur.....	76

VI.3.2.1 Bilan thermique du premier réacteur (520-R-001).....	76
VI.3.2.2 Bilan thermique du 2eme réacteurs (520-R-002).....	77
VI.3.2.3 Bilan thermique du 3eme réacteur (520-R-003).....	78
VI.3.2.4 Bilan thermique du 4eme réacteur (520-R-004).....	79
VI.4 Interprétation des résultats.....	80
VI.4.1 Taux de conversion dans chaque réacteur.....	80
VI.4.2 Quantité du reformat dans chaque réacteur.....	80
VI.4.3 Quantité du gaz formé.....	80
VI.4.4 Bilan matière.....	80
VI.4.5 Bilan thermique.....	80
VI.4.5.1 Enthalpie de la réaction dans chaque réacteur.....	81
Conclusion générale	83
Références bibliographiques	
Annexes	

Liste des abréviations

CCR : Continuous Catalytic Reforming

RFCC : Residual Fluid Catalytic Cracking

GPL : Gaz de Pétrole liquéfié

SR : Straight Run

U100 : Unité de distillation atmosphérique

U200 : Unité de platforming

U300 : Unité de production du gaz

U500 : Unité d'hydrotraitement du naphta

U510 : Unité d'isomérisation

U520 : Unité de reformage catalytique

U530 : Unité de craquage catalytique

ADU : Atmospheric Distillation Unit

C : Atome de carbone

API : American Petroleum Institute

BTS : Basse Teneur en Soufre

MTS : Moyenne Teneur en Soufre

HTS: Haute Teneur en Soufre

BTX : Benzène, Toluène et Xylène

UOP : Universal Oil Products

K_{UOP} : Facteur de caractérisation

SONATRACH : Société nationale pour la recherche, la production, le transport, la transformation, et la commercialisation des hydrocarbures

Sp-Gr : Specify Gravity

P : Pression

T : Température

HDT : Hydrotraitement

IFP : Institut Français du Pétrole

H₂/HC : Rapport molaire de l'hydrogène pur à la charge d'hydrocarbure

% vol : Pourcentage volumique

% mass : Pourcentage Massique

max : Maximum

Ppb : Part per billion

Ppm : Part per million
RON : Research Octane Number
MON : Motor Octane Number
MTBE : Méthyl Tert-Butyl Éther
NHT : Naphta hydrotreating
CR401 : Catalyseur de l'unité de reformage catalytique
CFR : Cooperative Fuel Research
TAME : Tertio Amyle Méthyl Éther
VVH : Vitesse Volumique Horaire
ASTM : American Society for Testing and Materials
PONA : Paraffines Oléfines Naphtènes Aromatiques
Tc : Température critique
Tm : Température moyenne d'ébullition
Pc : Pression critique
M : Masse moléculaire moyenne
Hc : Enthalpie du gaz circulant
Hf : Enthalpie du gaz formé
Hi : Enthalpie du constituant i
ΔH : Enthalpie de la réaction
Yi : Concentration massique du constituant i
mi : Débit massique d'un constituant i
mie : Débit massique d'un constituant i à l'entrée
mis : Débit massique d'un constituant i à la sortie
mp : Débit massique des produits
Qi : Quantité de chaleur d'un constituant i
Qie : Quantité de chaleur d'un constituant i à l'entrée
Qis : Quantité de chaleur d'un constituant i à la sortie

Liste des figures

- Figure I.1** : Situation géographique de la raffinerie
- Figure I.2** : Schéma représentant le procédé de distillation atmosphérique
- Figure I.3** : Schéma représentant le procédé de distillation sous vide
- Figure II.1** : Phénomène de cliquetis
- Figure II.2** : Schéma simplifier de l'unité CCR
- Figure II.3** : Schéma représentatif d'un échangeur Charge/Effluent PACKINOX
- Figure II.4** : Illustration des 4 réacteurs en série de l'unité CCR.
- Figure II.5** : Schéma illustrant le régénérateur et ses différentes zones
- Figure III.1** : Mécanisme impliquant la bifonctionnalité du catalyseur
- Figure III.2** : Mécanisme de cyclisation d'une paraffine en aromatique
- Figure III.3** : Schéma de l'ensemble des transformations de la reformation à partir des paraffines
- Figure III.4** : Vitesse des diverses réactions en fonction de la pression d'hydrogène
- Figure III.5** : Influence de la température sur les vitesses de réaction
- Figure III.6** : Les vitesses de déshydrocyclisation et de craquage en fonction du nombre d'atomes de carbone
- Figure IV.1** : Influence de la pression
- Figure IV.2** : Influence de la température
- Figure V.1** : Illustration du catalyseur CR401
- Figure V.2** : Illustration du catalyseur cokéfié et après régénération
- Figure V.3** : Schéma récapitulatif de la répartition des gaz selon les zones de la régénération
- Figure VI.1** : Matière première non transformée dans chaque réacteur
- Figure VI.2** : Taux de conversion dans chaque réacteur
- Figure VI.3** : Quantité du reformat dans chaque réacteur
- Figure VI.4** : Quantité du gaz formé dans chaque réacteur
- Figure VI.5** : Enthalpie de la charge en fonction de la température (cas design)
- Figure VI.6** : Enthalpie de la charge en fonction de la température (cas réel)
- Figure VI.7** : Enthalpie du reformat en fonction de la température (cas design)
- Figure VI.8** : Enthalpie du reformat en fonction de la température (cas réel)
- Figure VI.9** : Enthalpie du gaz circulant en fonction de la température (cas design)
- Figure VI.10** : Enthalpie du gaz circulant en fonction de la température (cas design)

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Les classification des pétroles bruts selon leur domination

Tableau II.1 : Comparaison des conditions opératoires et performances industrielles pour les deux types de procédés

Tableau II.2 : Distinction entre les conditions d'essai pour la détermination du RON et MON

Tableau IV.1 : Impuretés maximales admissibles (en masse) dans la charge d'alimentation.

Tableau IV.2 : L'effet théorique sur la performance de l'unité de chaque variable du procédé

Tableau V.1 : Les différentes propriétés du catalyseur CR401

Tableau V.2 : Le niveau de masse maximum admissible selon les poisons et leurs sources

Tableau VI.1 : Caractéristiques de la charge CCR

Tableau VI.2 : Caractéristiques du reformat

Tableau VI.3 : Conditions opératoires

Tableau VI.4 : Composition en paraffines, naphènes, et aromatiques (PONA) dans la charge et dans le reformat

Tableau VI.5 : Taux de conversion total des familles d'hydrocarbures

Tableau VI.6 : Taux de conversion en paraffines dans chaque réacteur

Tableau VI.7 : Taux de conversion en naphènes dans chaque réacteur

Tableau VI.8 : Taux de conversion en aromatiques dans chaque réacteur

Tableau VI.9 : Matière première non transformée des paraffines dans chaque réacteur

Tableau VI.10 : Matière première non transformée des naphènes dans chaque réacteur

Tableau VI.11 : Matière première non transformée des aromatiques dans chaque réacteur

Tableau VI.12 : Matière première non transformée dans chaque réacteur

Tableau VI.13 : Taux de conversion dans chaque réacteur

Tableau VI.14 : Quantité du reformat dans chaque réacteur

Tableau VI.15 : Quantité du gaz formé dans chaque réacteur

Tableau VI.16 : Bilan matière du premier réacteur

Tableau VI.17 : Bilan matière du 2ème réacteur

Tableau VI.18 : Bilan matière du 3ème réacteur

Tableau VI.19 : Bilan matière du 4ème réacteur

Tableau VI.20 : Paramètres critiques de la charge

Tableau VI.21 : Paramètres réduits de la charge

Tableau VI.22 : Paramètres critiques du reformat

Tableau VI.23 : Paramètres réduits du reformat

Tableau VI.24 : Enthalpie du gaz circulant

Tableau VI.25 : Bilan thermique du premier réacteur

Tableau VI.26 : Bilan thermique du 2eme réacteurs

Tableau VI.27 : Bilan thermique du 3eme réacteurs

Tableau VI.28 : Bilan thermique du 4eme réacteurs

Introduction générale

La révolution industrielle due à la technologie a donné naissance à plusieurs procédés de raffinage surtout avec la régularisation de véhicules à essence qui demandent de supérieures propriétés thermiques et propriétés antidétonantes.

Les procédés les plus connus de cette époque sont : le craquage thermique (viscoréduction) ; le craquage catalytique ; l'alkylation, l'isomérisation catalytique et enfin le reformage catalytique. Après les années soixante, l'actualisation et le développement des catalyseurs ont donné naissance à une nouvelle gamme de catalyseurs dits catalyseurs bimétalliques. Cette technologie a pour but d'accroître le rendement et d'améliorer l'indice d'octane des essences pour satisfaire une demande très importante du marché.

Les procédés de reformage catalytique permettent de convertir les naphthas lourds à faible indice d'octane en hydrocarbures aromatiques destinés à être utilisés dans l'industrie pétrochimique ou en tant que carburant automobile, on différencie deux procédés différents : semi-régénératif et régénératif cyclique qui est un procédé amélioré de son prédécesseur. En effet, le procédé semi-régénératif a connu quelques mutations qui ont abouti à un procédé plus attractif et intéressant, la plus importante de ces mutations est la régénération en continu des catalyseurs et la fluidisation des lits catalytiques des réacteurs.

La plupart des raffineries sont équipées d'une installation du reformage catalytique, Par ailleurs un régime de fractionnement permet de produire les principaux hydrocarbures aromatiques BTX très recherchés par l'industrie pétrochimiques. Il est à noter que le reformage catalytique est un producteur d'hydrogène, ce dernier est disponible dans la plupart des installations de traitement (hydrotraitement, hydrorafinage, hydrocraquage).

Le sujet de ce mémoire consiste à faire une étude autour de la performance de l'unité de reforming catalytique à régénération continue CCR de la raffinerie d'Alger.

Chapitre I

Présentation de l'entreprise et généralités

I.1 Présentation de l'entreprise

SONATRACH (acronyme de Société nationale pour la recherche, la production, le transport, la transformation, et la commercialisation des hydrocarbures) est une entreprise pétrolière et gazière algérienne. Créée le 31 décembre 1963. C'est un acteur majeur de l'industrie pétrolière surnommé la « major africaine ». SONATRACH est classée la première entreprise d'Afrique, elle est basée en Algérie mais aussi active dans plusieurs autres régions du monde. Elle dispose de cinq raffineries de pétrole [1] :

- Raffinerie d'Adrar
- Raffinerie d'Arzew
- Raffinerie d'Alger
- Raffinerie de Skikda
- Raffinerie de Hassi Messaoud (en construction).

I.2 Présentation de la raffinerie d'Alger

La raffinerie d'Alger construite en 1964 est une raffinerie de pétrole située à Sidi R'zine à l'est d'Alger en Algérie. Elle est considérée la 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). [2]

I.2.1 Situation géographique de la raffinerie

La raffinerie d'Alger se situe à 5 Km au sud d'El Harrach et à 20 Km à l'Est d'Alger, occupant une superficie de 182 hectares. Cet emplacement a été choisi après une étude du sol et la découverte d'une nappe d'eau nécessaire pour l'alimentation des systèmes de refroidissement. [2]



Figure I.1 : Situation géographique de la raffinerie

I.2.2 Capacité de production

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

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

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

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

I.2.3 Description des principales installations

I.2.3.1 Unité de distillation atmosphérique du brut « U100 : Topping/ADU »

L'unité 100 a pour but de fractionner le pétrole brut en un certain nombre de coupes ou fractions classées selon les températures d'ébullition des hydrocarbures. Elle produit ainsi de l'essence SR (Straight Run), des gas-oils lourds et légers, du kérosène, des solvants lourds et légers, des gaz liquéfiés et un résidu atmosphérique. Cette unité est composée des circuits : préchauffage, chauffage et distillation fractionnée.

I.2.3.2 Unité de reforming catalytique « U200 : Platforming »

L'unité 200 a pour but d'augmenter l'indice d'octane des solvants lourds et légers fabriqués par l'unité U100. C'est une base principale pour la fabrication des carburants automobile (essence normal et super). Elle comporte les circuits catalytique, stabilisateur et générateur de vapeur. Après la réhabilitation de la raffinerie, l'exploitation de cette unité a été interrompu.

I.2.3.3 Unité de traitement du gaz « U300 : gaz plant »

Les vapeurs de GPL récupérées à partir des unités de topping et de reforming catalytique sont principalement chargées en butane et en propane. Le passage de ces vapeurs dans l'unité gaz plant permet donc de séparer et de récupérer le propane et le butane commercial. Cette unité est spécifiée par ses tamis moléculaires.

I.2.3.4 Unité d'hydrotraitement de naphta « U500 : NHT »

L'objectif de l'unité d'hydrotraitement du naphta est de fournir des matières premières hydrotraitées propres pour alimenter l'unité d'isomérisation (unité 510) et l'unité de reformage CCR (unité 520), ces charges hydrotraités doivent être suffisamment faibles en contaminants. L'unité NHT est alimentée avec du naphta de distillation du brut en amont. Le processus de traitement s'effectue en faisant passer le naphta sur un catalyseur bimétallique à lit fixe, dans un réacteur adiabatique, en présence d'hydrogène.

I.2.3.5 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. 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.

Les conditions d'exploitation ne sont pas sévères, elles favorisent donc la réaction d'isomérisation, et réduisent au maximum l'hydrocraquage et le coût d'investissement.

I.2.3.6 Unité de reformage catalytique du naphta « U520 CCR »

Elle a pour but de produire un reformat à haut indice d'octane qui est l'un des principaux paramètres du stock d'essence, ainsi qu'un gaz riche en hydrogène. Sa charge est soit du naphta de distillation directe, soit du naphta de craquage,

généralement mélangé à du naphta de distillation directe. Il comporte deux sections : le reformage catalytique du naphta et la circulation du catalyseur incluant sa régénération en continue.

I.2.3.7 Unité catalytique de fluide résiduel « U530 RFCC »

L'objectif de l'unité RFCC est de transformer les fractions de pétrole brut lourd issues de l'unité ADU en hydrocarbures plus légers et de meilleure valeur à haute température et à pression moyenne. Le procédé RFCC se décrit principalement en trois sections : la section réacteur-régénérateur, la section de fractionnement et la section de concentration des gaz.

Autres installations

- Un laboratoire de contrôle qualité des produits.
- Une centrale thermoélectrique.
- Deux chaudières à vapeur.
- Deux stations de traitement des eaux.
- Des zones de stockages des produits finis et autres produits liquides.
- Un atelier de maintenance.

I.3 Généralités

I.3.1 Le Pétrole

Le pétrole brut est une matière minérale naturelle de couleur foncée composée essentiellement d'hydrocarbures paraffiniques, naphténiques et aromatiques. Son nom vient du latin Petra et oléum, qui signifie « huile de pierres ». [3]

C'est une substance sombre et huileuse, liquide dans sa forme typique, mais qui peut aussi apparaître solide ou gazeuse. La forme liquide sous laquelle il est extrait et appelée « pétrole brut » si elle est noire et visqueuse, et « condensat » si elle est claire et volatile. Lorsqu'elle est solide, on l'appelle « asphalte », et « bitume » lorsqu'elle est semi-solide. [4]

Cette consistance variable s'explique par la variation des constituants composant son mélange d'hydrocarbures et leurs associations à d'autres atomes, principalement du soufre, de l'azote et de l'oxygène. [5]

Le pétrole est essentiellement utilisé, après son raffinage, comme carburant, combustible, base pour la fabrication des huiles, des bitumes ou la pétrochimie.

I.3.1.1 Formation du pétrole

Le pétrole est un produit de l'histoire géologique d'une région, et particulièrement de la succession de trois conditions :

- La déposition de matière organique.
- Sa transformation en hydrocarbures
- Son piégeage

Donc il a pour origine la substance des êtres, animaux ou végétaux, vivant à la surface du globe et particulièrement en milieu aquatique.

La matière organique ainsi produite se dépose au fond des mers et des lacs et est incorporée aux sédiments. A mesure que ceux-ci sont enfouis, les constituants organiques se transforment, principalement sous l'action de la température, en hydrocarbures dont une partie vient progressivement se concentrer dans les pièges des réservoirs poreux. [6]

I.3.1.2 Composition élémentaire de pétrole brut et leurs divers groupements

Les éléments essentiels qui composent le pétrole sont, le carbone (83 à 87%) et l'hydrogène (11 à 14%) qui forment les divers groupements d'hydrocarbures.

Parmi les composants du pétrole on compte également des composés d'oxygène, de soufre et d'azote dont la teneur varie entre 1 % et 7% en fonction de type du pétrole.

On a pu constater la présence dans les cendres du pétrole de Cl, P, Si, As et les métaux K, Na, Fe, Ni et enfin presque tous les éléments du tableau périodique de MENDELIEVE.

Les hydrocarbures contenus dans le pétrole appartiennent aux trois groupements principaux suivants :

a) Hydrocarbures paraffiniques (alcane)

Ce sont des hydrocarbures saturés de formules brute C_nH_{2n+2} et ce sont :

- Des gaz (C1 à C4) : Qui peuvent être utilisés comme combustibles ménagers et industriels ou comme matière première pour la pétrochimie (pour l'obtention des alcools gras, noir de carbone...etc.).
- Des liquides (C5 à C16) : Dans les conditions normales de pression et de température ; ils font partie intégrante de l'essence, kérosène et de gasoil, mais ils peuvent être utilisés comme matière première pour la pétrochimie pour l'obtention des alcools gras et des acides gras et des détergents.
- Des solides (C17 et plus dans la température ambiante) : Ils font partie intégrante des paraffines et des résines.

Les hydrocarbures paraffiniques se subdivisent en normal-paraffines (np) et isoparaffines (ip), respectivement, représentant les chaînes d'hydrocarbures linéaires et les chaînes d'hydrocarbures ramifiées, ces dernières sont considérées

comme dérivant des hydrocarbures « normal » ayant la chaîne la plus longue sur laquelle on désigne des ramifications sous forme de radicaux alkyle.

b) Hydrocarbures naphténiques

Ce sont des hydrocarbures cycliques saturés de formule brute C_nH_{2n} . Le pétrole à base naphténiqne est utilisé pour l'obtention des huiles car ils possèdent un grand indice de viscosité.

Les propriétés des hydrocarbures naphténiques se trouvent comprises entre celles des paraffiniques et celles des aromatiques.

c) Hydrocarbures aromatiques

Ce sont des hydrocarbures cycliques non saturés de formule brute CH . Le premier nombre de cette famille est le benzène.

Les hydrocarbures aromatiques à plus grande masse moléculaire se trouvent dans le kérosène et le gasoil et la majeure partie dans les huiles.

Et ajoutons à cela « les hydrocarbures oléfiniques » qui ne sont pas présents dans le pétrole brut, mais sont, par contre, présents en plus ou moins grande quantité dans leurs dérivés et sont caractérisés par leurs doubles liaisons. [7]

I.3.2 Classification des pétroles bruts

Les trois principaux critères pour classer les centaines de pétroles bruts connus sont la dénomination, la densité et la teneur en soufre ; les deux derniers critères classent les bruts le plus léger et le moins sulfureux comme les pétroles bruts algériens ou encore celui de la Mer du Nord jusqu'au pétrole brut le plus lourd et le plus sulfureux comme les pétroles bruts mexicains et vénézuéliens.

I.3.2.1 Dénomination des pétroles bruts (Méthode chimique)

Les pétroles bruts sont à base paraffinique ou à base naphténiqne suivant la prédominance de l'une ou l'autre classe dans leurs fractions légères.

Il n'existe pas de pétroles bruts à base aromatique parce que dans les pétroles bruts découverts à ce jour les hydrocarbures aromatiques n'ont jamais constitué la majeure partie de leurs fractions légères.

La dénomination à base asphaltique est souvent employée lorsque pétrole brut contiennent des produits semblables aux asphaltes naturelles.

Les compositions des pétroles bruts typiques des trois séries principales sont les suivantes : [8]

NATURE DES HYDROCARBURES	BRUT		
	PARAFFINIQUE	NAPHTENIQUE	ASPHALTIQUE
PARAFFINES	40	12	5
NAPHTENES	48	75	15
AROMATIQUES	10	10	20
ASPHALTENES	2	3	60

Tableau I.1 Les classification des pétroles bruts selon leur domination

I.3.2.2 Classification par densité (classification industrielle)

Elle nous indique la légèreté du brut et indirectement le rendement en produits clairs. Peut être exprimé en Specific Gravity, densité à 60°F et degré API ; ce dernier est le plus souvent utilisé. Sachant que :

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{SpGr} - 131,5$$

La classification selon le degré API est comme suit :

- Brut léger API > 34
- Brut moyen 26 < API < 34
- Brut lourd API < 26

I.3.2.3 Classification par teneur en soufre (méthode technologique)

Les pétroles bruts contiennent des hydrocarbures sulfurés, de l'hydrogène sulfuré dissous, et parfois même du soufre en suspension.

Il est très courant de classier le pétrole selon sa teneur en soufre comme suit :

- BTS S < 0.5% n
- MTS 0.5% < S < 2.5%
- HTS 2.5% < S

Une teneur en soufre élevée nécessite des efforts en raffinage supplémentaires afin d'atteindre les spécifications des produits qui restreignent de grandes teneurs en soufre pouvant présenter de nombreux inconvénients techniques et écologiques. [9]

Cependant, l'impression de cette classification augmente au fur et à mesure que le poids moléculaire augmente. Il apparaît donc important de mettre sur le pétrole brut une autre étiquette que celle de leur classe. A ces fins, différents facteurs ont été proposés faisant intervenir de leur classer des relations plus ou moins complexes, mais permettant toute fois de classer le pétrole brut en groupes bien définis chimiquement. C'est le cas notamment du facteur de caractérisation Kuop.

Ce dernier a été introduit par les chercheurs Watson et Nelson de la société américaine UOP en 1935. Il est à peu près le même pour toutes les fractions issues d'un même pétrole brut. C'est une relation entre la masse volumique d'une petite fraction quelconque du brut et sa température d'ébullition à la pression atmosphérique :

$$Kuop = \frac{\sqrt[3]{T}}{SpGr \sqrt{1.8}}$$

Avec :

T : Température en Kelvin

Sp-Gr : Specific Gravity d_{15}^{15} (densité à 60 °F).

Le Kuop des hydrocarbures purs examinés est alors de :

- Aromatiques purs : Kuop=10
- Naphtènes purs : Kuop=11
- Chaînes et cycles de poids équivalent : Kuop= 12
- Paraffines purs Kuop=13

I.3.3 Impuretés contenues dans le pétrole brut Le pétrole brut

Contient des impuretés telles que le soufre, les sels et les traces de métaux en quantité plus ou moins grande.

I.3.3.1 Le Soufre

Les composés organiques sulfurés associent le plus souvent aux fractions pétrolières sont :

- Le soufre libre et l'hydrogène sulfuré H₂S
- Les mercaptans R-SH (R étant un radical tel que CH₃, C₂H₅, C₃H₇, etc....)
- Les disulfures R-S-S-R
- Le thiophène.

Les composés sulfurés légers dégagent une mauvaise odeur. Les autres notamment ceux présents dans les gazoles, les lubrifiants et les résidus lourds sont inodores.

Lors de la distillation du pétrole, le soufre n'est pas réparti équitablement à travers toutes les fractions produites. Les fractions légères en contiennent peu contrairement aux fractions lourdes. [9]

I.3.3.2 Les Sels

Les sels se trouvent sous forme d'eau salée. Lors de son traitement au niveau de la distillation atmosphérique, le pétrole brut doit être débarrassé de ses sels.

En effets lors du passage du pétrole brut dans les premiers échangeurs de chaleur, la température augmente causant l'évaporation de l'eau laissant les sels se déposer dans les tubes des échangeurs ce qui provoquera le bouchage de ces tubes. [9]

I.3.3.3 Autres composés

a) Composés oxygénés

Les bruts contiennent généralement moins d'oxygène que le soufre. Même si sa teneur est en proportions faibles, comprises entre 0,1% et 4%, l'oxygène peut jouer un rôle non négligeable dans l'acidité des composés.

b) Composés azotés

Dans les pétroles bruts, l'azote augmente en fonction de l'élévation de la température d'ébullition et se trouve préférentiellement dans les fractions dont le point d'ébullition est supérieur à 250°C et particulièrement concentré dans les résines et les asphaltées.

c) Traces de Métaux

Elles se retrouvent généralement dans les fractions les plus lourdes et constituent un poison pour les catalyseurs des unités de conversion les atomes métalliques les plus présents sont le Vanadium et Nickel. Ils appartiennent en partie à des molécules de la famille des porphyrines, le métal étant au centre de cet ensemble sous forme Ni⁺⁺ ou VO⁺. [9]

I.3.4 Raffinage

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

Dans les raffineries les plus simples, on s'en tient habituellement à la distillation atmosphérique et à la distillation sous vide, alors que, dans les raffineries intégrées, on procède au fractionnement, à la conversion, au traitement et au mélange, ainsi qu'à

la production de lubrifiants, de fiouls lourds et de bitumes ; ces raffineries peuvent aussi comporter des installations de traitement pétrochimique. [10]

I.3.4.1 Les principales opérations de raffinage

Le pétrole brut contient souvent de l'eau, des sels inorganiques, des solides en suspension et des traces de métaux solubles dans l'eau. La première étape du raffinage consiste à éliminer ces contaminants par dessalage (déshydratation) pour réduire la corrosion, le colmatage et l'encrassement des installations et empêcher l'empoisonnement des catalyseurs dans les unités de production. [11]

Dans une raffinerie, le brut est transformé en produits finis suivant des processus rigoureux appartenant à trois types principaux d'opérations : séparation, conversion et amélioration. [12]

I.3.4.1.1 Les procédés de séparation

La première étape du raffinage est le fractionnement du pétrole brut dans des tours de distillation atmosphérique. Le pétrole brut chauffé est physiquement séparé en diverses fractions, ou fractions de distillation directe, différenciées par leurs plages de points d'ébullition et classées par ordre de volatilité décroissante en : gaz, distillats légers, distillats moyens, gazole et résidus. [10]

I.3.4.1.1.1 Distillation atmosphérique

La distillation atmosphérique du pétrole brut s'effectue par le procédé de séparation le plus classique. On crée par vaporisation partielle du pétrole brut liquide une phase vapeur et une phase liquide. La phase vapeur, plus légère, est ensuite recueillie par condensation. [13]

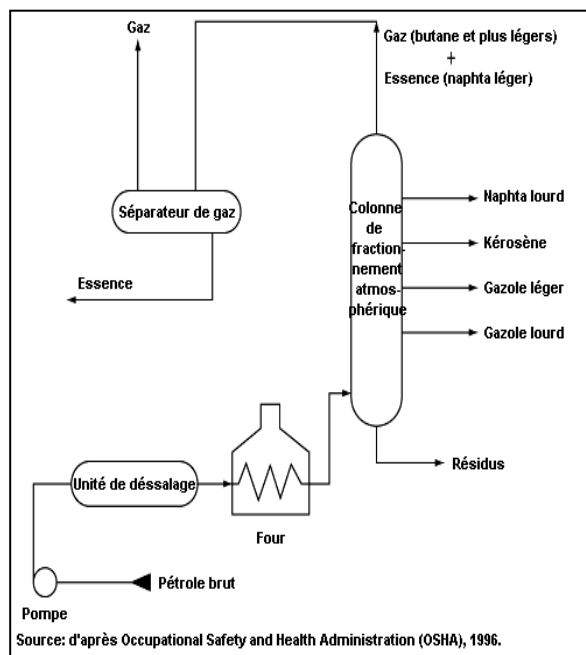


Figure I.2 : Schéma représentant le procédé de distillation atmosphérique

I.3.4.1.1.2 Distillation sous vide (distillation à basse température)

Est un procédé de distillation réalisée sous pression réduite. Comme avec la distillation, cette technique sépare les composés à base de différences de points d'ébullition. Elle implique de mettre la colonne de distillation sous vide ou à une pression atmosphérique nettement inférieure à 760 millimètres de mercure (mmHg).

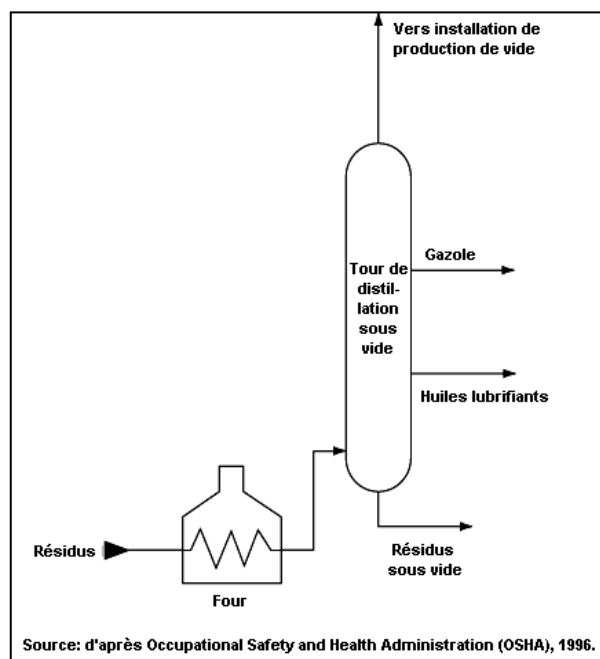


Figure I.3 : Schéma représentant le procédé de distillation sous vide

I.3.4.1.2 Les procédés de conversion

Après les opérations de séparation, la proportion d'hydrocarbures lourds reste encore trop importante. Pour répondre à la demande en produits légers, on casse ces molécules lourdes en deux ou plusieurs molécules plus légères. L'un des procédés de conversion est le craquage. [12]

I.3.4.1.3 Les procédés d'amélioration

Ils consistent à réduire fortement ou éliminer les molécules corrosives ou néfastes à l'environnement, en particulier le soufre. Ils visent à améliorer la qualité de l'air ambiant : ils permettent d'optimiser l'efficacité des technologies de traitement catalytique des gaz d'échappement des véhicules. [12]

Chapitre II

Présentation du procédé CCR

II.1 Introduction

Bien que la combustion de tout combustible fossile contribue à des problèmes environnementaux dus au dioxyde de carbone et autres émissions de gaz, ils sont la principale source d'énergie dans notre monde. Afin de protéger l'environnement, diverses législations sont adoptées, y compris l'augmentation de l'indice d'octane. L'un des processus clés dans l'industrie pétrolière et pétrochimique est le reformage catalytique du naphta.

Aujourd'hui, la plupart des raffineries sont équipées d'une voire de plusieurs unités de reformage catalytique. En effet, cette unité permet d'une part de produire une base essence à haut indice d'octane et, d'autre part, de produire l'hydrogène pour toute la raffinerie. Par ailleurs, elle permet suivant ses conditions d'opération de produire la coupe aromatique, benzène, toluène, xylène (BTX) pour la pétrochimie et/ou des gaz de pétrole liquéfiés (GPL).

II.2 Définition

Il est réputé pour améliorer la qualité des essences, et notamment leur indice d'octane qui représente la résistance du carburant à l'auto-inflammation, par un reformage aux environs de 500°C, en présence d'hydrogène, au sein de plusieurs lits catalytiques solides à base de métaux précieux tels que le platine, activés par divers additifs tels que le rhénium et l'iridium. [14]

L'indice d'octane peut être quantifié selon deux façons : [15]

- Indice d'octane Recherche (RON) : qui reflète le fonctionnement du moteur à faible charge dans des conditions de vitesses faibles et à basse température.
- Indice d'octane Moteur (MON) : caractérise le comportement du carburant lorsque le moteur fonctionne à forte charge avec une vitesse de rotation élevée et à haute température.

II.3 Types du reformage catalytique

On distingue deux types d'unités de reformage catalytique :

II.3.1 Les semi-régénératives

C'est la technologie la plus ancienne qui utilise un lit de catalyseur fixe et trois réacteurs de taille croissante. À la fin du cycle l'unité est arrêtée pour que le catalyseur soit régénéré, et sa durée est estimée entre 6 et 12 mois. Dans le meilleur des cas, le catalyseur peut subir une vingtaine de régénération avant d'être remplacé. [16]

II.3.2 Les régénératives cycliques

Avec le développement des systèmes catalytiques multi métalliques sont apparue une nouvelle génération de procédés dits régénératifs qui utilisent un lit de catalyseur bimétallique mobile avec l'utilisation d'un réacteur supplémentaire à même, lors des

Régénérations, de remplacer successivement chacun des autres réacteurs et d'assurer ainsi une production ininterrompue. Cette technologie s'applique à la production d'essence et spécifiquement à celle d'hydrocarbures aromatiques ; elle supporte en effet des conditions de traitement plus sévères qui permettent une cyclisation poussée des paraffines, l'élimination par hydrocraquage de celles qui subsistent et l'hydrodésalkylation des composés les plus lourds. [17]

Procédé	P (bar)	H ₂ / HC (mol/mol)	VVH (m ³ /m ³ .h)	RON
Semi-régénératif	12 - 25	4 - 6	2	91 – 100
Régénératif cyclique	3 - 10	1,5 - 5	2 - 3	100 - 105

Tableau II.1 : comparaison des conditions opératoires et performances industrielles pour les deux types de procédés

II.4 Différents procédés du reformage catalytique

Plusieurs procédés commerciaux sont disponibles dans le monde entier, mais les procédés semi-régénératifs et les procédés en continu sont complètement dominés par la technologie UOP et Axens (ou IFP). Les principales différences entre les procédés commerciaux de reformage sont la procédure de régénération du catalyseur, le type du catalyseur et dans la conception des équipements. [17]

Parmi les nombreux procédés actuels, on distingue les techniques de reformage proprement dites :

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

II.5 Objectif du procédé CCR

Le procédé Octanizing d'Axens a pour but d'une part de produire un reformat à haut indice d'octane (d'environ 105 RON) qui est l'un des principaux composants du stock d'essence et, d'autre part, un gaz riche en hydrogène.

Octanizing est un procédé de reformage catalytique du naphta, basé sur la technologie dont la partie concédante est propriétaire. Il comporte deux sections [14] :

- 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.

II.5.1 Indice d'octane

Le taux de compression détermine le rendement du moteur c'est le rapport entre le volume du cylindre lorsque le piston a été repoussé vers le bas par la détente des gaz, et le volume lorsque le piston est en haut du cylindre. Plus le taux de compression du moteur est élevé, plus celui-ci est performant. Toutefois, le phénomène de cliquetis ou autoallumage du carburant limite le taux de compression, et sa manifestation peut fortement endommager les différents éléments du moteur. Une solution consiste à augmenter l'indice d'octane du carburant.

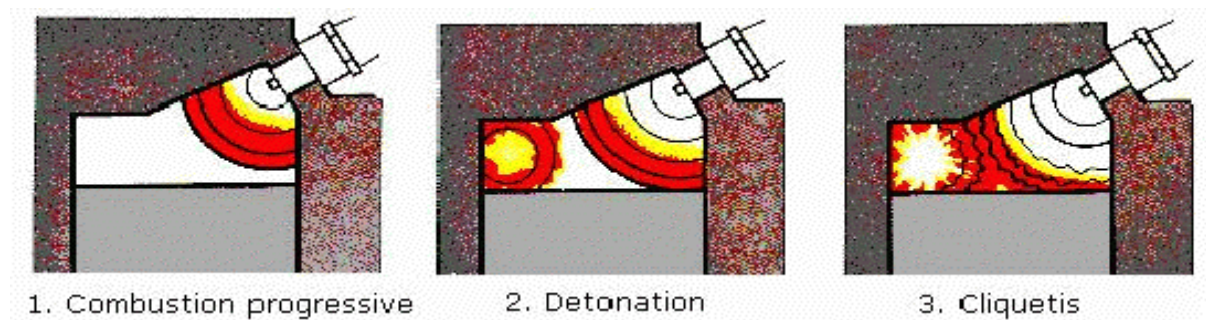


Figure II.1 : le phénomène de cliquetis

L'indice d'octane est déterminé par la composition du mélange d'un produit détonant, le n-heptane (indice d'octane-0), et d'isooctane, très résistant à la détonation (indice d'octane-100). Un carburant d'indice d'octane 95 a le même comportement qu'un mélange à 95% d'isooctane et 5% de n-heptane.

Pour accroître l'indice d'octane d'un carburant, on peut utiliser, dans le supercarburant plombé, du plomb tétra-méthyle ou du plomb tétra-éthyle. Pour les supercarburants sans plomb, on utilise des composés organiques, comme le méthyl tertio-butyle éther, MIBE.

Un supercarburant est caractérisé par l'indice d'octane recherche (RON), mesure dans des conditions de vitesse et d'accélération faibles, et l'indice d'octane moteur (MON), déterminé dans des conditions d'essais plus sévères.

La détermination d'un indice d'octane implique le choix conditions opératoires précises. La mesure est effectuée sur un moteur de laboratoire appelé CFR, en souvenir du groupe d'étude (Cooperative Fuel Research) constitué en 1928 aux Etats-Unis pour standardiser des méthodes de caractérisation des carburants. [18]

Il existe 2 procédures normalisées : la méthode « Recherche » (ASTM D 2699) et la méthode Moteur » (ASTM D 2700). Les distinctions portent essentiellement sur le régime de rotation, la température d'admission et l'avance à l'allumage.

Ainsi, lors de la détermination du RON, le moteur CFR fonctionne à 600 tr/min tandis que le MON correspond à un régime de rotation de 900 tr/min Plus de distinctions dans le tableau suivant :

Paramètres de fonctionnement	RON	MON
Vitesse de rotation (tr/min)	600 \pm 5	900 \pm
Avance à l'allumage ($^{\circ}$ V)	13	14~26
T $^{\circ}$ de l'air admis ($^{\circ}$ C)	28.3(a un bar)	38 \pm 2.8
T $^{\circ}$ du mélange carburé ($^{\circ}$ C)	Non précisé	149 \pm 1.1

Tableau II.2 : distinction entre les conditions d'essai pour la détermination du RON et MON

L'écart entre le RON et le MON est appelé la sensibilité :

$$S = \text{RON} - \text{MON}$$

On verra que la sensibilité d'un carburant classique est le plus souvent comprise entre 6 et 13. Et que plus la sensibilité augmente, moins le carburant est résistant à l'auto détonation.

Les iso-paraffines et les aromatiques ont un indice d'octane très élevé, par contre les normales paraffines et les oléfines ainsi que les naphènes ont un indice d'octane bas.

II.6 Unité de Reforming CCR (U-520)

II.6.1 Description du Process CCR (U-520)

➤ Section de réaction de reforming catalytique

• Préchauffage de la charge et réaction

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

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

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

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

- **Section absorption**

La section absorption permet de débarrasser le gaz d'hydrogène produit des traces d'HCl et des composés lourds. Le reformat est combiné au gaz riche en hydrogène récupéré de la section réaction mais aussi de la section de régénération du catalyseur. L'hydrogène est comprimé en deux temps par l'intermédiaire du compresseur 520-KM-002 A/B. Après avoir été comprimé une fois par le compresseur, on ajoute à l'hydrogène les incondensables récupérés de l'unité d'isomérisation U-510. Deux ballons tampons 520-D-002 et 520-D-003 sont nécessaires pour que l'hydrogène se débarrassent des traces d'hydrocarbures lourds qu'il contient avant d'être comprimé.

Le mélange reformat + hydrogène est refroidi dans le refroidisseur haute pression à eau 520-E-004 puis refroidi dans les deux échangeurs 520-E-005 et 520-E-006. Il passe ensuite dans un chiller 520-E-007 afin d'atteindre une température proche de 0°C, conditions qui permettent de récupérer un maximum de GPL et d'obtenir un gaz riche en hydrogène très pur.

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

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

- **Section de stabilisation et de récupération des GPL**

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

dans le ballon adsorbeur 520-D-007 A/B. Ils entrent enfin dans le stabilisateur 520-C-001.

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

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

➤ **Section de régénération du catalyseur**

Le catalyseur utilisé dans la section de réaction nécessite d'être régénéré après son passage dans les quatre réacteurs. Il suit un circuit de régénération en continu avec le procédé.

Afin d'être correctement régénéré, le catalyseur doit subir cinq opérations dans le circuit de régénération. Les trois premières opérations de brulage du coke, d'oxychlorination et de calcination sont effectuées dans le régénérateur 520-R-051. Le refroidissement du catalyseur s'effectue quant à lui dans la trémie basse du régénérateur et de chaque réacteur (trémies 520-D-053, 520-D-071, 520-D-072, 520-D-073 et 520-D-074). La réduction du catalyseur se produit enfin dans la chambre de réduction (Ballon 520-D-061). [14]

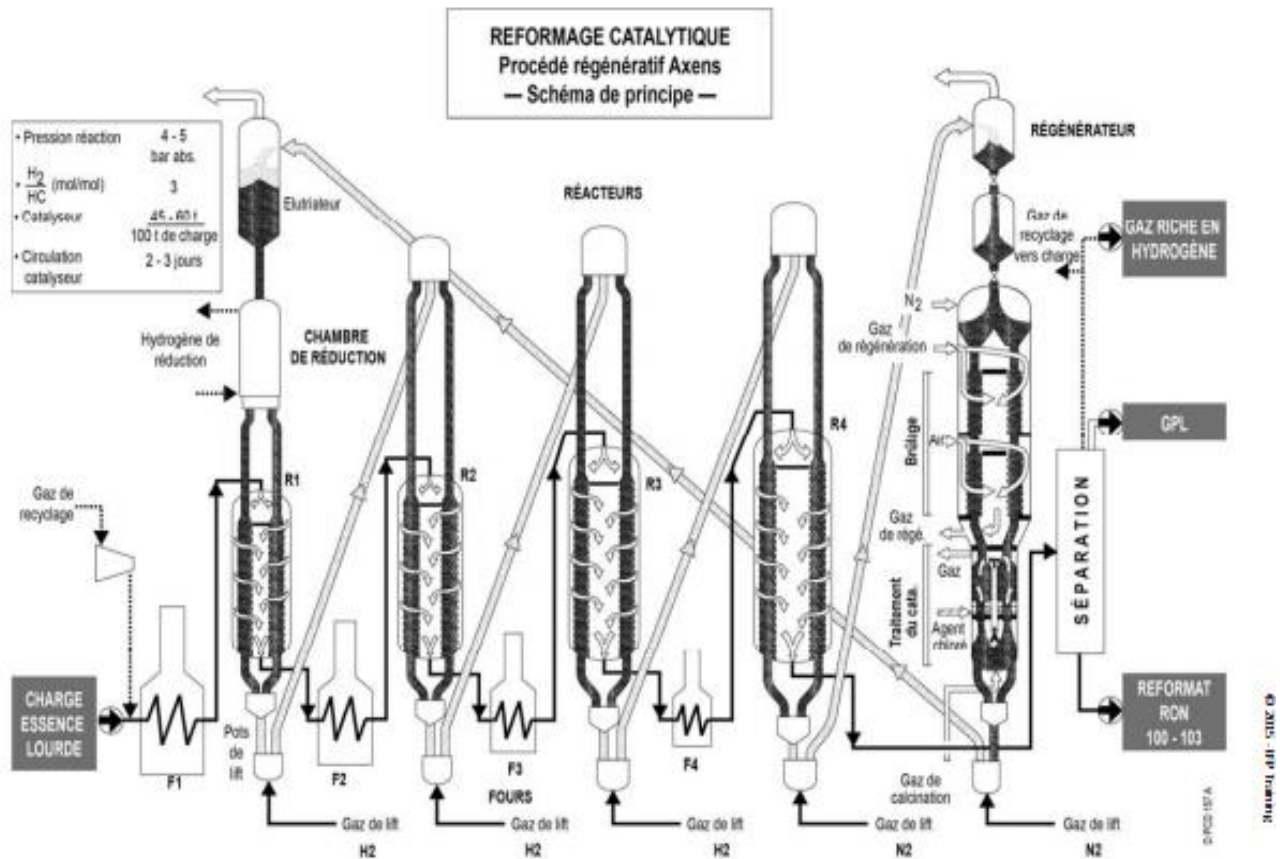


Figure II.2 : schéma simplifier de l'unité CCR

II.7 Prétraitement du naphta

L'unité d'hydrotraitement du naphta est alimentée avec du naphta de distillation du brut en amont. Ce naphta contient des niveaux de contaminants qui seraient mauvais pour les catalyseurs de reformage et d'isomérisation, d'où la nécessité d'un prétraitement.

II.7.1 Objectif de l'HDT

C'est de fournir des matières premières hydrotraitées propres pour alimenter l'unité d'isomérisation et l'unité de reformage et cela pour protéger leurs catalyseurs. Ces charges premières doivent être suffisamment faibles en contaminants tels que le soufre, l'azote, l'eau, les halogènes, les dioléfines, les oléfines, le mercure, l'arsenic et autres métaux pour ne pas affecter les unités en aval [15].

II.7.2 Opérations d'hydrotraitement

Ce processus comporte 3 opérations : [14]

- Traitement du naphta dans un réacteur adiabatique sur un lit de catalyseur bimétallique fixe dans un environnement hydrogéné. Une température modérément élevée comprise entre 280°C et 310 °C est nécessaire pour favoriser ces réactions chimiques (Section réaction).

- Épuisement du produit brut hydrotraité pour éliminer les fractions légères, les produits gazeux, y compris le sulfure d'hydrogène H_2S et l'eau (Section Stripper).
- Le naphta à coupe large est ensuite séparé en fractions spécifiées pour alimenter l'unité d'isomérisation en naphta léger, et l'unité Reformage en naphta lourd (Section Séparateur).

II.7.3 Réactions fondamentales

Il y a principalement trois réactions fondamentales qui se produisent [14] :

- Hydrosulfuration : Cela fait référence au remplacement de la molécule contaminante par de l'hydrogène (désulfuration, dénitrification, désoxygénation)
- Hydrogénation (ou la saturation d'oléfines) : est l'addition d'hydrogène à un hydrocarbure insaturé pour produire un produit saturé.
- Élimination de l'arsenic et d'autres métaux : lorsqu'ils sont présents, sont typiquement sous forme organométallique.

II.8 Equipements du procédé

Cette section décrit brièvement certaines pièces principales de l'équipement présent dans l'unité de reformage CCR du naphta.

II.8.1 Echangeur Charge/Effluent du réacteur – PACKINOX

L'échangeur de chaleur PACKINOX est un très grand échangeur de chaleur à plaques soudées composé essentiellement d'un faisceau de transfert de chaleur et d'une cuve sous pression. Il s'agit d'un véritable échangeur à contre-courant, conçu pour une chute de pression minimale et pour une récupération de chaleur maximale par rapport à l'effluent du réacteur et il s'installe verticalement.

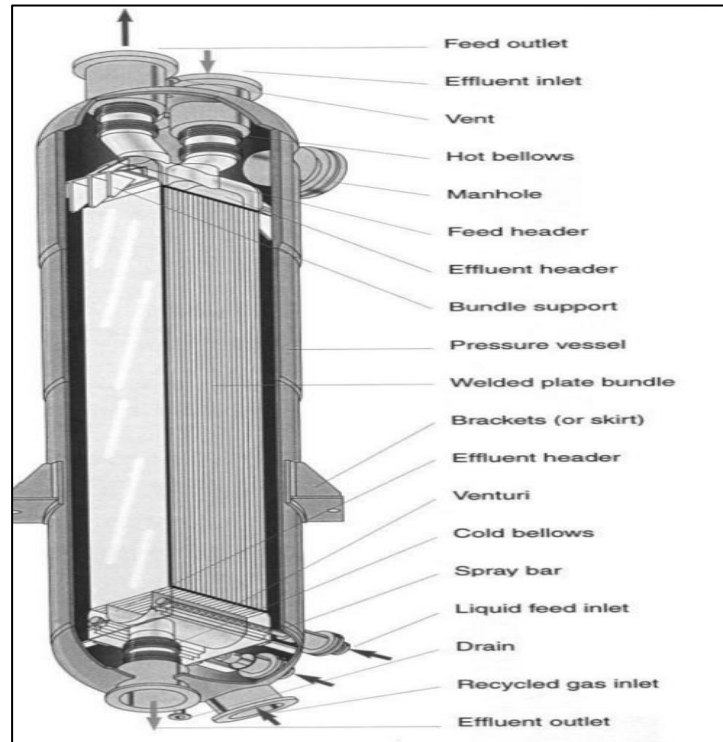


Figure II.3 : Schéma représentatif d'un échangeur Charge/Effluent PACKINOX

II.8.2 Préchauffeur et réchauffeurs Intermédiaires

La charge d'alimentation combinée et l'hydrogène recyclé sont à la température requise dans le préchauffeur afin d'accéder au premier réacteur. Les réactions de reformage étant pour la plupart endothermiques, un réchauffage est nécessaire avant l'alimentation des réacteurs. Des réchauffeurs intermédiaires sont installés avant les trois autres réacteurs pour se conformer aux exigences de température.

II.8.3 Réacteurs

Les réacteurs utilisés ont la configuration d'un réacteur à flux radial. Tous les composants internes amovibles sont fabriqués en acier inoxydable, les composants internes fixes étant en acier allié. Les quatre réacteurs de différentes dimensions sont disposés côte à côte. Cela présente plusieurs avantages par rapport aux réacteurs empilés.



Figure II.4 : Illustration des 4 réacteurs en série de l'unité CCR

II.8.4 Régénérateur

Le but est de régénérer en continu le catalyseur pendant le fonctionnement normal de l'unité de reformage, et de maintenir de cette façon un niveau de coke stable dans les réacteurs et des conditions de fonctionnement optimales pour l'unité de reformage. Il est constitué de plusieurs zones : une zone de stockage, 2 chambres de combustion, une zone d'oxychloration et une zone de calcination.

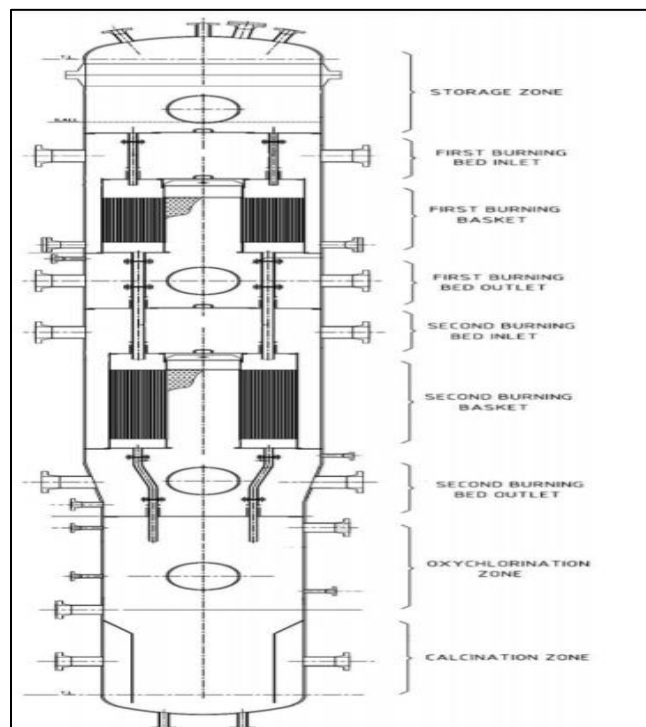


Figure II.5 : Schéma illustrant le régénérateur et ses différentes zones.

Il existe encore d'autres équipements présents dans l'unité de CCR comme : Compresseur de recyclage, compresseurs de gaz riche en H₂, refroidisseurs de l'adsorbeur, adsorbeur de chlore de gaz riche en H₂, stabilisateur, en ajoutant à cela les équipements de la section de régénération.

II.9 Séchage de l'unité

Les sections de réaction, circulation et régénération du catalyseur doivent être séchées avant de charger le catalyseur, premièrement pour éviter d'endommager le catalyseur avec l'eau, deuxièmement pour raccourcir la durée d'exploitation à faible niveau de sévérité après la première alimentation en hydrocarbures. L'opération de séchage est effectuée en faisant circuler de l'azote chaud dans deux boucles physiquement séparées :

- La première boucle utilise le compresseur de recyclage et le compresseur d'azote. Elle comprend la section réaction et la section azote. Les réchauffeurs servent à la mise en température.
- La deuxième boucle est la section de régénération et elle fait appel au compresseur de la boucle de régénération pour faire circuler l'azote qui est chauffé dans les réchauffeurs électriques (réchauffeurs de combustion, d'oxychloration et de calcination).

Chapitre III

Les réactions mise en jeu

III.1 Chimie des procédés

La charge de naphta pour une unité de reformage CCR contient en principe des paraffines en C6 à C11, des naphtènes et des aromatiques.

Les naphtènes se convertissent en composés aromatiques rapidement et de manière efficace. Ce n'est pas le cas des paraffines, qui exigent des conditions sensiblement plus sévères et, malgré cela, la conversion reste longue et inefficace.

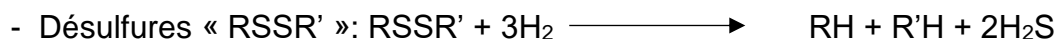
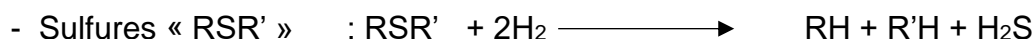
Avec ce procédé, la conversion se fait en faisant passer le naphta sur un lit de catalyseur bimétallique, dans quatre réacteurs adiabatiques, en présence d'hydrogène à température relativement élevée et à basse pression. En travaillant dans ces conditions, le rythme de dépôt de coke sur le catalyseur est relativement élevé. Dans ce cas, un procédé de type « semi-régénération » n'est pas pratique et il est nécessaire de disposer d'une unité de régénération catalytique en continu. [14]

III.1.1 Principales réactions chimiques du prétraitement de naphta

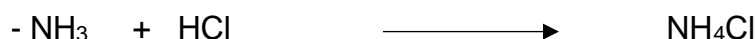
Le but de cette section de prétraitement est d'éliminer les impuretés contenues dans les différentes fractions pétrolières sous forme d'azote, oxygène, soufre en plus des métaux. Les impuretés représentent un poison temporaire ou permanent pour le catalyseur. En plus elles sont nuisibles à la bonne qualité des produits obtenus pour des raisons de pollution et de corrosion. Le traitement de la charge se fait par démétallisation des métaux par le catalyseur par contre l'élimination de l'azote, oxygène, soufre se fait par des réactions chimiques, par catalyseur bimétallique (nickel / molybdène).

Au niveau du réacteur de prétraitement, des réactions d'hydrogénation ont lieu sur le site catalytique, ces principales réactions [14] :

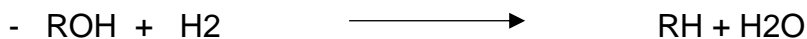
- **Désulfuration :**



- **Dénitrification :**



- **Hydrogénation des hydrocarbures oxygénés :**



- **Hydrogénation des oléfines :**

La pression partielle d'hydrogène aux conditions (T, P) du réacteur, permet la saturation des oléfines et des dioléfines sans toucher aux aromatiques.

- **Elimination des métaux :**

Les métaux sont éliminés sous forme de dépôts sur le catalyseur, sans pour autant influencer son activité ; car il a été conçu pour supporter ces dépôts.

III.1.2 Principales réactions chimiques du Reformage de naphta

Les réactions chimiques impliquées dans les procédés de reformage sont de deux types :

- **Les réactions souhaitables :** c'est-à-dire les réactions conduisant à une augmentation de l'indice d'octane ainsi qu'à une production d'hydrogène d'une grande pureté. Ce sont les réactions qu'il y a lieu de favoriser.
- **Les réactions négatives :** c'est-à-dire les réactions conduisant à une diminution de l'indice d'octane, une baisse de pureté d'hydrogène ou une perte de rendement des produits. Ce sont les réactions qu'il y a lieu de réduire. [14]

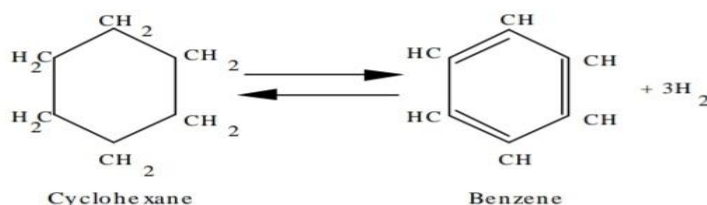
III.1.2.1 Les réactions souhaitables

III.1.2.1.1 Réactions souhaitables avec production d'hydrogène

a) Déshydrogénation des naphènes

Les composés naphéniques tels que cyclohexane, méthylcyclohexane, diméthylcyclohexane jusqu'aux naphènes C10 sont déshydrogénés respectivement en benzène, toluène, xylènes, aromatiques en C9 et C10 avec la production de 3 moles d'hydrogène par mole de naphène.

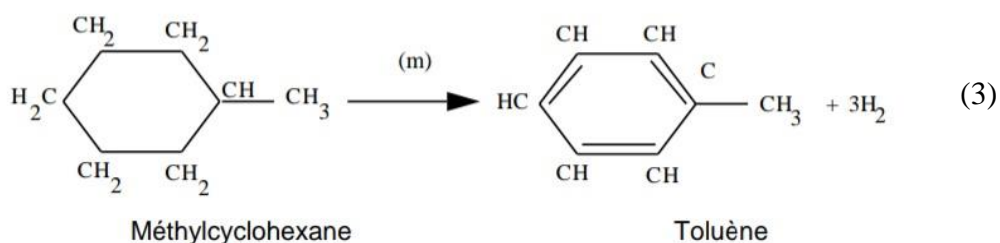
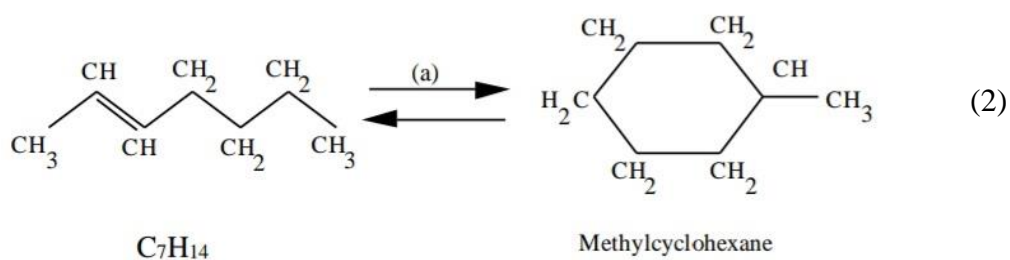
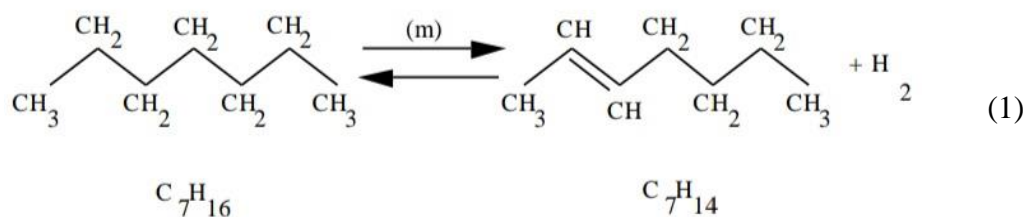
Exemple : déshydrogénation du cyclohexane. [14]



b) Déshydrocyclisation des paraffines

Il s'agit d'un procédé à plusieurs étapes qui s'applique soit aux paraffines normales (linéaires), soit aux isoparaffines (ramifiées). Ce procédé met en jeu une déshydrogénation (1) avec dégagement d'une mole d'hydrogène suivi par un réarrangement moléculaire (2) pour former un naphène et la déshydrogénation du naphène (3) qui s'ensuit.

Exemple : déshydrocyclisation de n-Heptane

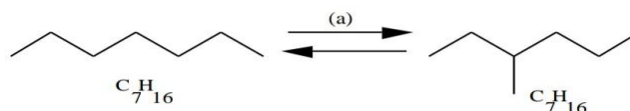


III.1.2.1.2 Réactions souhaitables sans production d'hydrogène

a) Isomérisation des paraffines linéaires

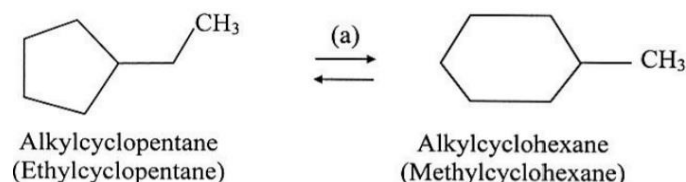
Elle produit une légère augmentation de l'indice d'octane. D'un point de vue cinétique les hautes températures favorisent l'isomérisation mais la pression partielle d'hydrogène est indifférente. Ces réactions sont rapides, légèrement exothermiques et sont favorisées par la fonction acide du support de catalyseur. [14]

Exemple : isomérisation des n-Heptane.



b) Isomérisation des naphthènes

L'isomérisation d'un alkyl-cyclopentane en alkyl-cyclohexane implique un réarrangement annulaire et elle est souhaitable compte tenu de la déshydrogénation de l'alkyl-cyclohexane en aromatique qui s'ensuit. En raison de la difficulté inhérente au réarrangement annulaire, le risque d'ouverture de l'anneau pour donner de la paraffine est élevé. Ce type de réaction est également plus simple pour les nombres d'atomes de carbone plus élevés.



III.1.2.2 Réactions négatives

a) Craquage

Les réactions de craquage comprennent les réactions d'hydrocraquage et d'hydrogénolyse. L'hydrocraquage affecte soit les paraffines (normales ou iso), soit les naphthènes. Dans une certaine mesure, il constitue une réaction parallèle à la déshydrocyclisation des paraffines.

Les principaux effets de l'hydrocraquage sont les suivants :

- Une diminution des paraffines dans le reformat provoquant une augmentation du pourcentage d'aromatiques (c'est-à-dire une augmentation de l'indice d'octane) et une perte de rendement du reformat.
- Une diminution de production d'hydrogène.
- Une augmentation de production de GPL.

b) Hydrogénolyse

Cette réaction indésirable a quelques similitudes avec l'hydrocraquage puisqu'elle implique une consommation d'hydrogène et une rupture moléculaire. Comme l'hydrocraquage, elle est exothermique et favorisée par les hautes pressions et les hautes températures.

c) Hydrodésalkylation

L'hydrodésalkylation consomme de l'hydrogène et produit du méthane. Elle est favorisée par les hautes pressions et les hautes températures, et par la fonction métallique du catalyseur. Aux conditions de fonctionnement et avec le catalyseur sélectionné, cette réaction n'est pas significative.

d) Alkylation

C'est une réaction de condensation qui ajoute une molécule d'oléfine sur un anneau aromatique. Elle donne un aromatique avec une masse moléculaire plus importante ce qui conduit à une formation du coke.

e) Transkylation (dismutation des alkyles)

Deux anneaux de toluène (un radical CH_3 ramifié) peuvent subir une réaction de transkylation pour donner un anneau de benzène (sans radical ramifié) et un anneau de xylène (avec des radicaux ramifiés).

f) Cokage

La formation de coke est liée aux produits lourds insaturés résultant de la charge ou de la polymérisation d'aromatiques impliqués dans certaines réactions de reformage (déshydrocyclisation, dismutation, etc.). Des traces d'oléfines lourdes ou de dioléfines peuvent également résulter des réactions du procédé (déshydrocyclisation, alkylation, par exemple) et favoriser la formation de coke.

Un haut point d'ébullition de la charge signifie probablement une plus grande quantité de polyaromatiques et donc une plus forte tendance au cokage. La polymérisation étant favorisée à température élevée, une mauvaise répartition dans un réacteur favorise les températures localement élevées et l'accumulation de coke. Une faible pression favorise la formation de coke. [14]

III.2 Mécanisme des réactions

Le mécanisme d'action de ce catalyseur est aujourd'hui relativement bien connu et repose essentiellement sur la fonction hydrogénante-déshydrogénante du métal noble (le platine) et sur la fonction acide apportée par le support (l'alumine). [19]

III.2.1 Hydroisomérisation, hydrocraquage, déshydrocyclisation, coke

Ces réactions font intervenir les deux types de fonction catalytique selon le schéma global, selon la figure III.1 :

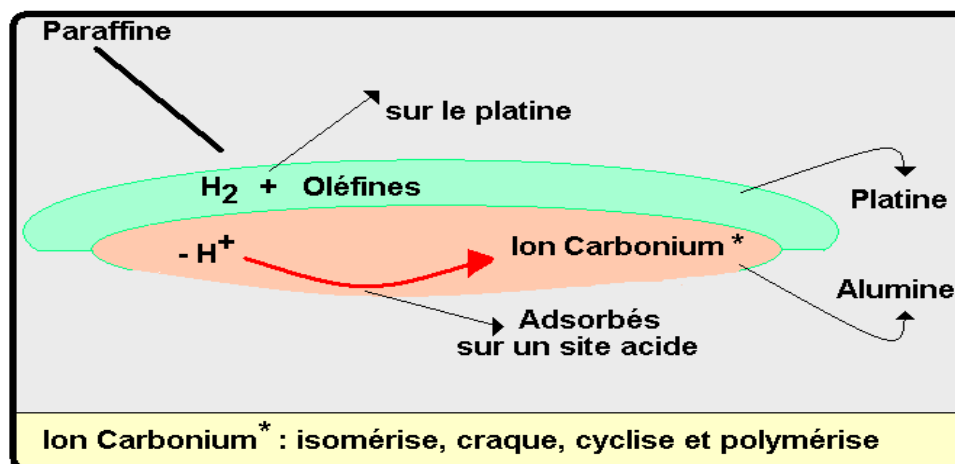
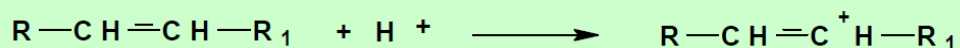


Figure III.1 : Mécanisme impliquant la bifonctionnalité du catalyseur

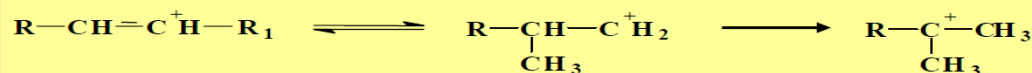
La cyclisation se fait par l'intermédiaire de cycles en C5, le pivot de cette transformation est l'ion carbonium ou carbocation qui peut subir les mêmes transformations primaires qu'en craquage catalytique. Le carbocation est formé selon les réactions élémentaires suivantes, par addition facile d'un proton du support acide sur une oléfine :



L'oléfine est formée en phase adsorbée grâce aux fonctions déshydrogénante du platine.

Le carbocation formé avec H⁺ en phase adsorbée est susceptible de subir les transformations suivantes :

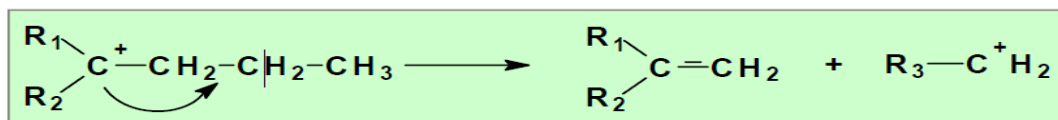
- **Isomérisation :**



La charge du carbocation se déplace dans le sens d'augmentation de stabilité du carbocation, qui est le suivant : Primaire > secondaire > tertiaire

- **Craquage :**

On obtient une iso-oléfine légère et un carbocation plus léger. Le craquage intervient sur la liaison située en β du carbone chargé, L'oléfine apparaît sur le fragment qui portait la charge, on conçoit de ce fait la possibilité d'obtenir préférentiellement une iso-oléfine.



En effet, l'isomérisation du squelette du carbocation est en général plus rapide sous craquage en position β, ceci favorise donc la formation du carbocation tertiaire qui par craquage, donne forcément une iso-oléfine. Cette iso-oléfine est très rapidement hydrogénée en iso-paraffine par une nouvelle intervention des fonctions hydrogénante du platine.

Par ailleurs, le craquage n'est favorisé que si les 2 fragments sont aux moins en C3 ce qui explique la faible quantité de gaz C1 et C2 formés.

Le nouveau carbocation peut subir les mêmes évolutions que le carbocation initial.

[19]

III.2.2 Cyclisation suivie de déshydrogénation ou de déshydrocyclisation :

La cyclisation d'une paraffine donne un aromatique selon un mécanisme dans lequel on peut tenter de faire intervenir la bifonctionnalité du catalyseur.

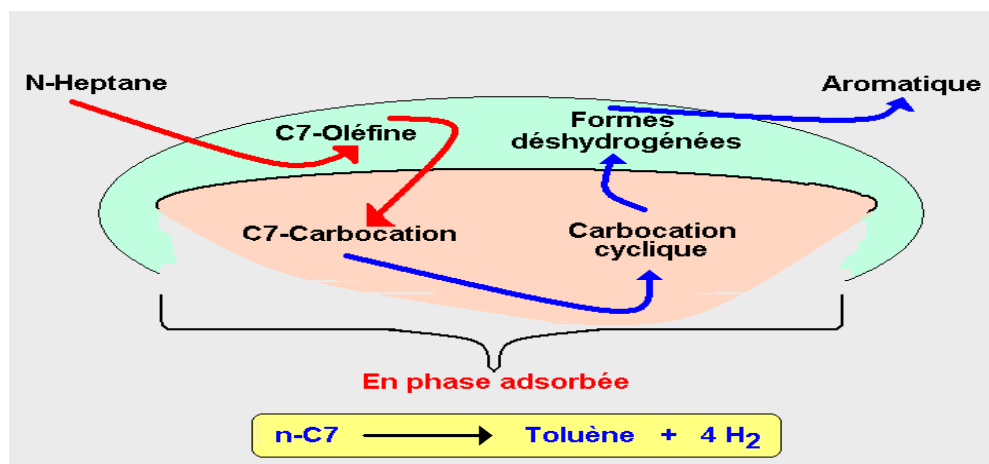


Figure III.2 : Mécanisme de cyclisation d'une paraffine en aromatique

III.2.3 Formation de Coke :

Le coke se forme par une suite de déshydrocyclisation qui donnent des polyaromatiques condensés, très lourds et de structure graphique ; les polycyclisations peuvent se produire à partir d'alkyls aromatiques ou de molécules très insaturées, telles que les dioléfines qui pourraient se former sur le catalyseur. C'est pour éviter ou réduire la formation de coke que l'on doit opérer sous pression d'hydrogène assez élevée. Les structures très insaturées de polyaromatiques de la charge, qui sont des précurseurs de coke, sont sélectivement hydrogénées sur le platine.

Un résumé de l'ensemble des transformations des réactions sur le catalyseur bifonctionnel de la reformation est donné dans la figure III.3 : [19]

(1) = Evolution des carbocations initiaux

(2) = Evolution des carbocations de seconde génération

Les transformations qui ont lieu sont les suivantes :

- Paraffines en isoparaffines
- Paraffines en isoparaffines légères : 1 H₂ consommé par craquage
- Paraffines en aromatiques : 4 H₂ produit par cyclisation.
- L'intérieur du cadre concerne la phase adsorbée sur le platine et/ou l'alumine.
- L'extérieur du catalyseur la phase gazeuse.
- A l'intérieur du catalyseur, les zones entourées correspondent aux espèces adsorbées sur le platine et/ou l'alumine.
- Sur les sites métalliques intervient également la réaction de conversion des naphènes en aromatiques avec libération d'hydrogène.
- H₂ désigne un hydrogène dont le bilan de consommation ou de production est nul.

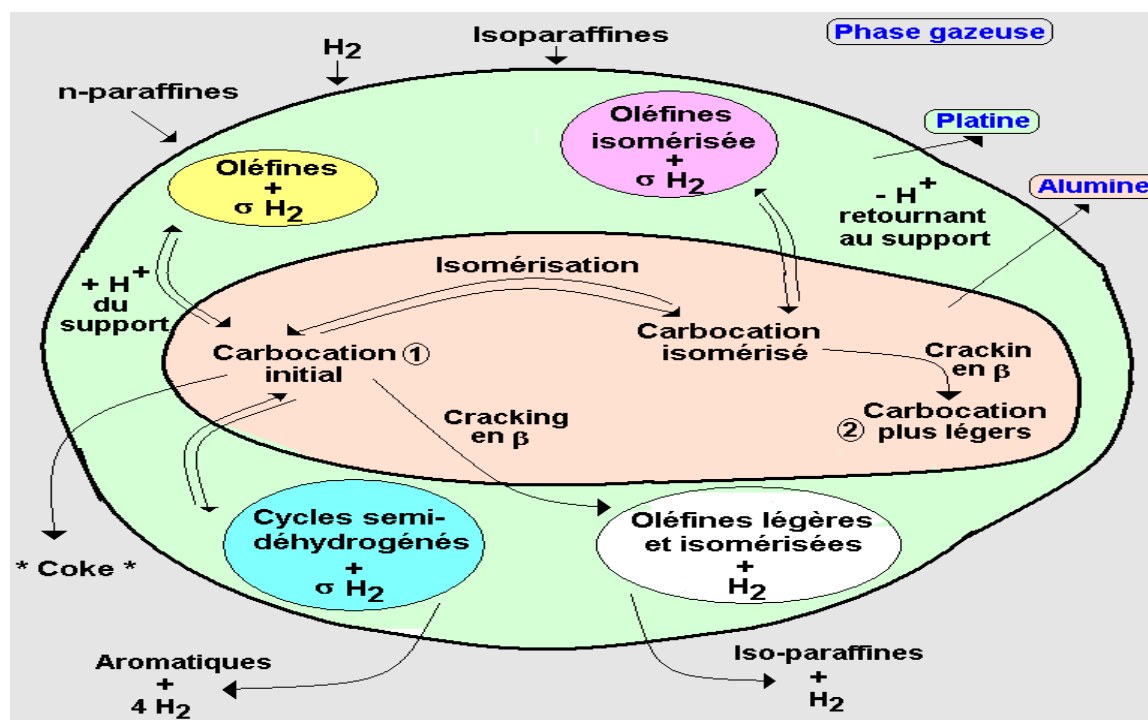


Figure III.3 : Schéma de l'ensemble des transformations de la reformation à partir des paraffines

III.3 Considérations thermodynamiques et cinétiques des réactions de reforming

III.3.1 Déshydrogénation des naphènes

- Thermodynamiquement

Cette réaction est très endothermique ($\Delta H = 210$ kJ/mole) et s'accompagne d'une augmentation du nombre de moles ; elle est donc favorisée par un accroissement de la température et un abaissement de la pression. [20]

- Cinétiquement

La vitesse de la réaction diminue avec l'augmentation du nombre d'atomes de carbone de la charge mais demeure notablement plus élevée que celles des autres réactions, c'est la réaction la plus rapide de toutes les réactions de reforming, elle dépasse de 10-100 fois les autres réactions. L'énergie d'activation de la déshydrogénation des naphènes est ($E = +20$ Kcal/mole).

III.3.2 Déshydrocyclisation des paraffines

- Thermodynamiquement

La déshydrocyclisation des paraffines est encore plus endothermique ($\Delta H=250$ kJ/mol) que la déshydrogénation des naphènes et s'accompagne d'une augmentation du nombre de moles ; elle est donc favorisée par une température plus élevée et une pression plus basse. [20]

- Cinétiquement

Elle est beaucoup plus lente et à cause de sa faible vitesse, ne devient importante que si les conditions adoptées sont sévères (température élevée et basse pression). [20]

III.3.3 Isomérisation des paraffines linéaires et naphènes

- Thermodynamiquement

L'isomérisation est faiblement exothermique.

- Cinétiquement

L'isomérisation est très rapide dans les conditions usuelles de fonctionnement. De ce fait, elle est peu sensible à une variation de température et insensible à la pression, mais elle est inhibée par les composés aromatiques formés dans la réaction globale de reformage.

III.3.4 Hydrocraquage et hydrogénéolyse des paraffines et des naphènes

- Thermodynamiquement

Ce sont des réactions exothermiques ($\Delta H = -40$ kJ/mol), thermodynamiquement complètes dans les conditions opératoires usuelles. [20]

- Cinétiquement

Ce sont des réactions lentes en compétition avec la réaction de déshydrocyclisation, elles sont accélérées lorsque la pression augmente, de plus, lorsque la température s'élève ces transformations peuvent devenir plus importantes que l'isomérisation et la déshydrogénation.

III.3.5 Formation de coke

C'est une réaction complète, avec un temps de séjour suffisamment long, il est possible de transformer tous les hydrocarbures en coke.

Elle résulte de la condensation des molécules insaturées sur des cycles polyaromatiques lourds. Cette réaction constitue l'une des réactions parasites les plus gênantes puisqu'elle entraîne une diminution de l'activité des catalyseurs. Elle est combattue en maintenant une pression d'hydrogène qui oriente vers l'hydrocraquage mais exerce un effet défavorable sur la thermodynamique de la déshydrogénation. [20]

III.4 Analyse cinétique des réactions chimiques

III.4.1 Effet de la pression partielle de l'hydrogène

Les basses pressions favorisent toutes les réactions souhaitables et réduisent le craquage. Pour compenser l'effet négatif des basses pressions sur le cokage, une unité de reformage à basse pression exige une régénération continue du catalyseur.

À basse pression : la vitesse de craquage s'en trouve réduite et la vitesse de déshydrocyclisation augmentée, ainsi que la vitesse de cokage. [14]

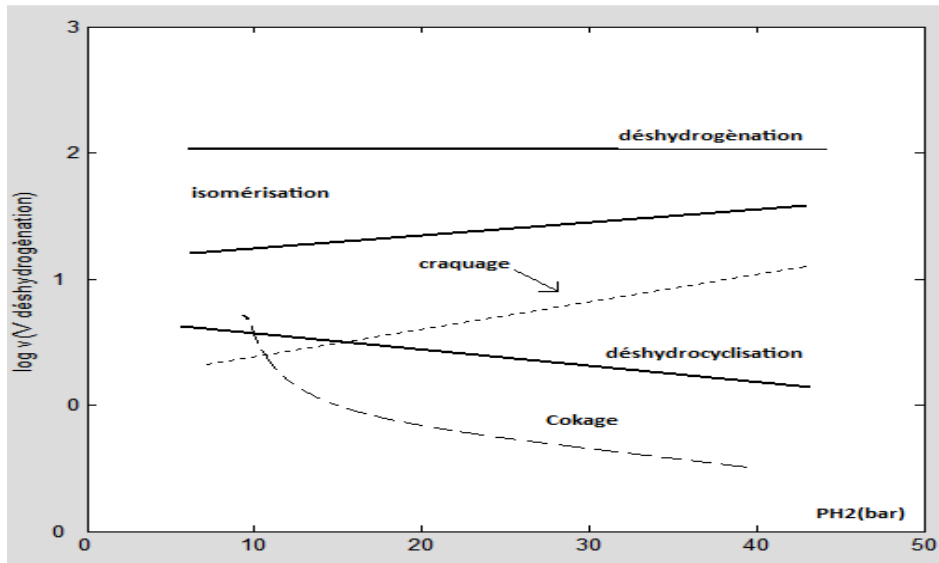


Figure III.4 : Vitesse des diverses réactions en fonction de la pression d'hydrogène

III.4.2 Effet de la température

Une augmentation de la température favorise la cinétique de déshydrogénation, d'isomérisation, de déshydrocyclisation mais accélère encore davantage les réactions de dégradation (craquage, cokage).

Par conséquent, une augmentation de température conduit à une augmentation de l'indice d'octane associée à une diminution du rendement du reformat. Donc il faut toutefois une augmentation de température modérée pendant la vie du catalyseur pour maintenir son activité et par conséquent pour obtenir l'indice d'octane du produit. [14]

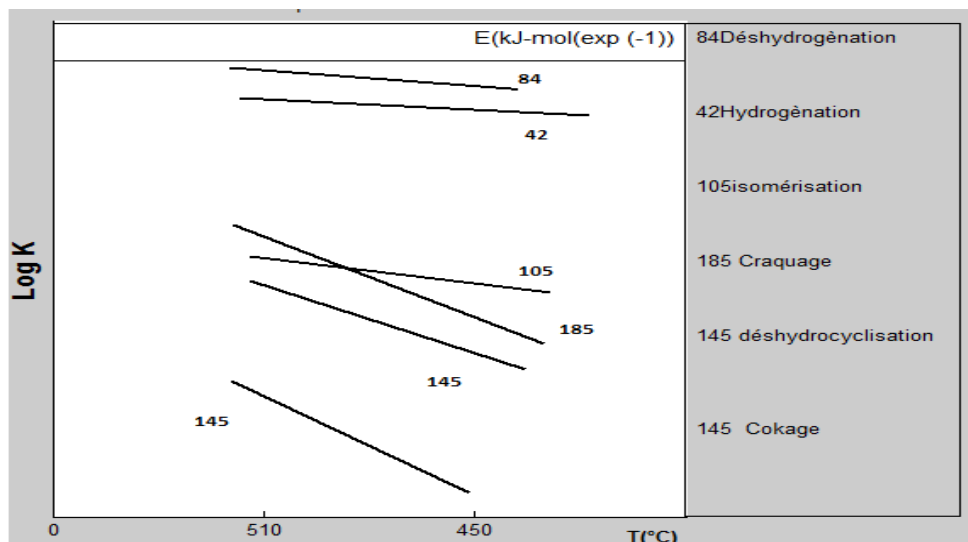


Figure III.5 : Influence de la température sur les vitesses de réaction

III.4.3 Effet sur le nombre d'atomes de carbone

La déshydrocyclisation des paraffines en C6 pour donner du benzène est plus difficile que celle de la paraffine en C7 pour donner du toluène, qui est elle-même plus difficile que celle de la paraffine en C8 pour donner des xylènes. Par conséquent, la fraction qui convient le mieux pour alimenter un procédé de reformage est la fraction C7-C10. [14]

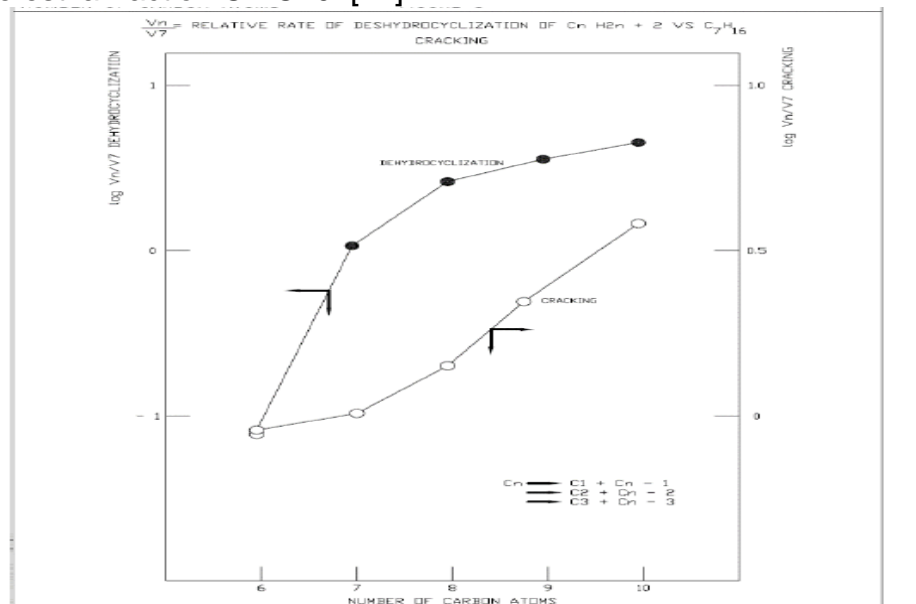


Figure III.6 : les vitesses de déshydrocyclisation et de craquage en fonction du nombre d'atomes de carbone

III.5 Conclusion

D'après l'analyse qui précède, il est possible de formuler les conclusions suivantes [14] :

- Les réactions de déshydrogénation sont très rapides, d'environ un ordre de grandeur plus rapides que les autres réactions.
- Les basses pressions favorisent toutes les réactions souhaitables et réduisent le craquage. Pour compenser l'effet négatif des basses pressions sur le cokage, une unité de reformage à basse pression exige une régénération continue du catalyseur.
- Une augmentation de la température favorise la cinétique de déshydrogénation, d'isomérisation, de déshydrocyclisation, mais accélère encore davantage les réactions de dégradation (craquage, cokage). Par conséquent, une augmentation de température conduit à une augmentation de l'indice d'octane associée à une diminution du rendement du reformat.
- Les vitesses de réaction aussi importantes que la déshydrocyclisation des paraffines augmentent notablement avec le nombre d'atomes de carbone. La cyclisation est plus rapide pour la paraffine en C8 que pour celle en C7, et plus rapide pour la paraffine en C7 que pour celle en C6. Par conséquent, la fraction C7 - C10 est la charge qui convient le mieux.

Chapitre IV

Paramètres du Procédé

Les variables du procédé sont :

- Pression,
- Température,
- Vitesse spatiale,
- Pression partielle d'hydrogène ou taux de recyclage H₂/HC,
- Qualité de charge d'alimentation,
- Teneur en coke du catalyseur usé à la sortie du dernier réacteur.

Les grandeurs ci-dessus sont des variables indépendantes.

IV.1 Pression

La pression partielle d'hydrogène est la variable de base du fait de son effet intrinsèque sur les vitesses de réaction.

Toutes les réactions de production d'hydrogène, à savoir déshydrogénation et déshydrocyclisation, sont augmentées à basse pression.

Plus la pression est faible, plus les rendements sont élevés à la fois pour le reformat et pour l'hydrogène, pour un indice d'octane donné. C'est pour cela que l'on réduit la chute de pression dans l'unité et que l'on recherche la pression de fonctionnement la plus faible possible. Cependant, les basses pressions augmentent la cokéfaction. [14]

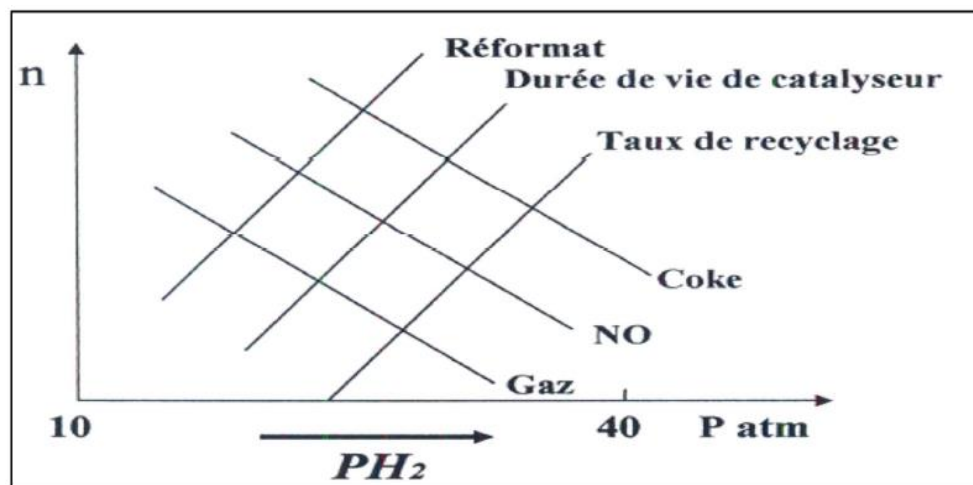


Figure IV.1 : Influence de la pression

IV.2 Température

La température est la variable la plus commandé, un réglage de la température est nécessaire seulement dans les cas suivants :

- Pour modifier l'indice d'octane du reformat.
- Pour traiter une quantité de charge différente.
- Pour traiter une qualité de charge différente.
- Pour compenser une perte d'activité passagère due à un empoisonnement temporaire.
- Pour compenser le vieillissement du catalyseur constaté au bout de plusieurs années.

Une augmentation de la température en entrée du réacteur entraîne :

- Une augmentation de la conversion des composés non aromatiques de l'alimentation, principalement des paraffines, du fait que la réaction d'hydrocraquage est davantage favorisée que la cyclisation des paraffines, le résultat final est le suivant :
 - Une augmentation de l'indice d'octane, mais une diminution de la production 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. [14]

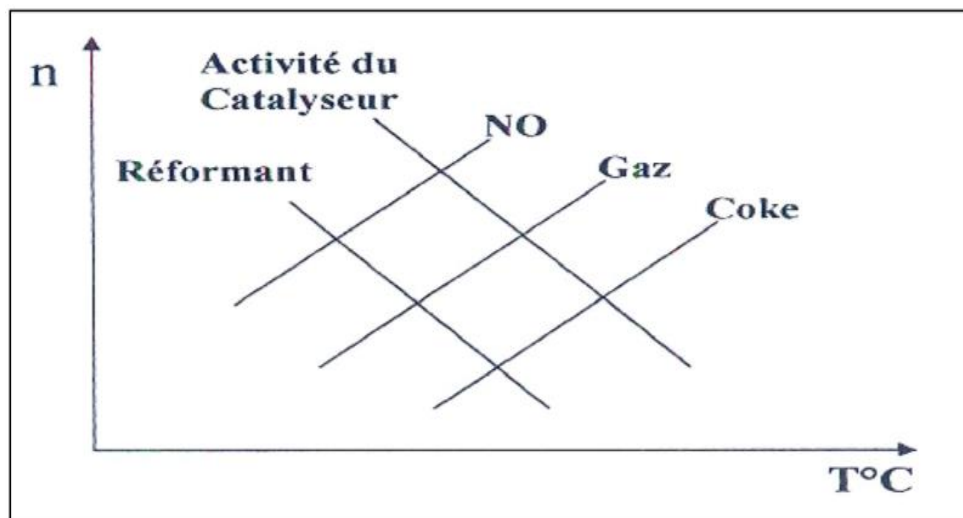


Figure IV.2 : Influence de la température

IV.3 Vitesse spatiale

La vitesse spatiale est la quantité de charge d'alimentation liquide, exprimée en masse (ou en volume) qui est traitée par heure, divisée par la quantité de catalyseur dans les réacteurs.

L'augmentation de sévérité due à l'accroissement du temps de contact a pour effet d'améliorer le NO, de diminuer le rendement et d'augmenter la production de légers tout en favorisant le cokage. Son effet est donc qualitativement identique à celui de la température et le langage cinétique correct consiste à dire que : [14]

V déshydrogénation \gg V isomérisation $>$ V hydrocraquage $>$ V déshydrocyclisation.

V.4 Ratio H2/HC et pression partielle de H2

Le ratio H2/HC est le ratio d'hydrogène pur dans le gaz de recyclage (en mole/heure) sur le débit d'alimentation (en mole/heure).

La pression partielle d'hydrogène est liée au ratio H2/HC. Du fait de la faible flexibilité de la pression totale dans la pratique, la pression partielle d'hydrogène est essentiellement réglée par le flux de recyclage.

L'hydrogène de recyclage est nécessaire à l'opération de reformage pour des raisons de stabilité du catalyseur. Il a pour effet de balayer les produits de réaction et les matériaux condensables du catalyseur et de fournir au catalyseur de l'hydrogène immédiatement disponible.

Une augmentation du ratio H₂/HC entraîne le naphtha à travers les réacteurs à une plus grande vitesse et fournit une dissipation thermique plus importante pour la réaction endothermique. Il en résulte en définitive une plus grande stabilité.

Un ratio H₂/HC plus faible diminue la pression partielle d'hydrogène et augmente la formation de coke. Sur la plage de fonctionnement typique, le ratio H₂/HC a peu d'influence sur la qualité ou le rendement de la production. [14]

IV.5 Qualité de l'alimentation

IV.5.1 Plage de distillation

Les fractions légères ont une faible teneur en naphthènes et en aromatiques et, par conséquent, une forte teneur en paraffines C₆. La cyclisation des paraffines C₆ en aromatiques est plus difficile que la cyclisation des paraffines C₇ ou C₈.

Par conséquent, pour un indice d'octane donné, plus la charge d'alimentation est légère, plus la sévérité requise est élevée ou, inversement, à sévérité constante, un bas point d'ébullition initial conduit à de faibles rendements de production en aromatiques et en hydrogène.

Les fractions lourdes ont une forte teneur en naphthènes et en aromatiques. Par conséquent, elles ont besoin d'une sévérité moindre pour obtenir de bons rendements. Cependant ces fractions contiennent aussi des composés polycycliques qui produisent un dépôt de coke important sur le catalyseur.

Un point final d'ébullition élevé de la charge d'alimentation est favorable jusqu'à un certain point, et représente un facteur négatif au-delà. Généralement, il n'est pas recommandé d'avoir un point final d'ébullition supérieur à 180 °C.

IV.5.2 Composition Chimique

La composition chimique détaillée de la charge d'alimentation est déterminée par chromatographie en phase gazeuse. Cette analyse est nécessaire pour prévoir la production d'aromatiques et d'hydrogène, ainsi que la sévérité de l'opération.

Même si cela ne suffit pas pour une prédiction complète, il s'est avéré très utile de disposer d'un indice de caractérisation des charges d'alimentation lié à la teneur en aromatiques effective et probable de la charge. Il a été longtemps fait usage de N + 2A (N et A étant le pourcentage en volume de naphthènes et d'aromatiques dans la charge).

Plus cet indice est élevé, plus la sévérité d'opération est faible, à spécifications de produit égales. Plus cet indice est faible (c'est-à-dire plus la teneur en paraffines est

élevée), plus la sévérité d'opération est élevée, à spécifications de produit égales, à mesure que la déshydrocyclisation des paraffines devient importante.

IV.5.3 Impuretés de la charge

L'activité du catalyseur peut être réduite de manière temporaire ou permanente par les poisons contenus dans la charge d'alimentation. [14]

Composant	Max. admissible (en masse)
Soufre (sous forme d'élément soufre)	0,5 ppm max
Azote organique (sous forme d'élément azote)	0,5 ppm max
Eau ou produits oxygénés	5 ppm max
Chlore	0,5 ppm max
Fluor	0,5 ppm max
Arsenic	5 ppb max
Plomb	5 ppb max
Cuivre	< limite de détection
Mercuré	1 ppb max
Fer	< limite de détection

Tableau IV.1 : Impuretés maximales admissibles (en masse) dans la charge d'alimentation.

IV.6 Rapport Eau-Chlore

L'un des facteurs les plus critiques est l'environnement eau-chlorure du catalyseur. Tandis que l'équilibre eau-chlorure est importante sur tous les catalyseurs de platine, il est plus particulièrement important sur les catalyseurs bimétalliques. Les catalyseurs bimétalliques fonctionnent généralement à un niveau plus bas de la teneur en eau du gaz de recyclage pour optimiser le rendement et la stabilité du catalyseur. Cela induit une réponse lente de l'unité aux variations du taux d'injection de chlore, ainsi qu'aux ajustements suite à des perturbations.

Bien qu'une quantité trop importante d'eau dans le recyclage (supérieure à 30 ppm en vol.) soit néfaste pour le catalyseur, il est également admis qu'un peu d'eau (de 15 à 25 ppm en vol.) soit nécessaire pour activer la fonction acide du catalyseur.

Dans une unité Octanizing, la quantité d'eau produite lors de la phase de réduction est normalement de 15 à 25 ppm en vol. dans le recyclage, Un analyseur d'humidité en ligne permet de contrôler cette valeur.

Du chlore est injecté lors de la phase d'oxychloration et son débit est réglé pour correspondre à la plage recommandée de 0,9 % à 1,1 % en masse de chlore sur le catalyseur.

L'injection de chlore dans la charge d'alimentation peut être nécessaire dans quelques cas comme par exemple après un afflux d'eau anormal dans la charge, ou si l'unité de régénération est arrêtée. [14]

IV.7 Résumé

Le Tableau suivant résume l'effet théorique sur la performance de l'unité de chaque variable du procédé.

Augmentation		RONC	Production de reformat	Production de H ₂	Dépôt de coke
Pression		↘	↘	↘	↘
Température		↗	↘	↗	↗
Vitesse spatiale		↘	↗	↘	↘
Ratio H ₂ /HC		→	→	→	↘
Qualité de naphta	A + 0,85 N	↗	↗	↗	↘
	Point d'ébullition final	↗	↗	→	↗
	Point d'ébullition initial	↗	↗	↗	↘

Tableau IV.2 : l'effet théorique sur la performance de l'unité de chaque variable du procédé

Chapitre V

Catalyseur du reforming catalytique

V.1 Définition d'un catalyseur

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

Un catalyseur agit avec sa surface : les molécules de la charge se déposent sur la surface ainsi que dans les pores et se transforment sur cette dernière. La composition chimique du catalyseur doit être adaptée aux transformations souhaitées ce qui explique la diversité des formules catalytiques. Aussi, l'action d'un catalyseur sur une réaction s'appelle une catalyse. [21]

V.2 Propriétés mécaniques et physiques

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

V.2.1 L'activité

Elle exprime l'aptitude du catalyseur à augmenter la vitesse des réactions en jeu, elle permet d'atteindre des taux de transformation acceptables dans des conditions aussi économiques que possibles (basse pression, basse température, forte vitesse spatiale).

V.2.2 La sélectivité

Exprime l'aptitude du catalyseur à favoriser des réactions souhaitables plutôt que d'autres, elle permet d'obtenir de bons rendements du produit désiré en limitant l'intervention des réactions parasites.

V.2.3 La stabilité

Caractérise le fait que le catalyseur n'évolue que très lentement au cours du temps, elle est affectée par le dépôt de coke, par son inhibition de l'acidité du catalyseur et la diminution de la surface de contact métallique. Des traces de métal dans la charge affectent également la stabilité de façon négative.

Enfin, même si un catalyseur a toutes ces qualités, il doit encore satisfaire à l'exigence suivante : être le moins cher. [14]

V.3 Nature du Catalyseur de reformage catalytique CR 401

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

Le catalyseur de platine et d'étain à base d'alumine de grande pureté **CR 401** sert au reformage du naphta lourd. Ce catalyseur est fabriqué par Axens et il est disponible sous forme sphérique.

CR 401 est un catalyseur de reformage bi-métallique, platine-étain, mis au point pour produire une essence à haut indice d'octane à partir de naphta de distillation directe. Il a été conçu pour le procédé de reformage à régénération continue. [14]

Platine et étain sur sphères d'alumine de pureté élevée	
Diamètre	1,8 mm
Platine	0,3% en poids
Perte au feu à 900 °C	1% en poids
Aire de surface	200 m ² /g
Volume total des pores	0,6 cm ³ /g

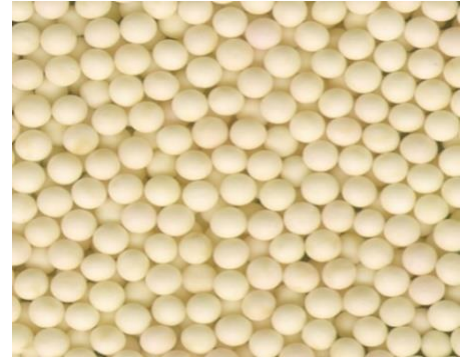


Figure V.1 : Illustration du catalyseur CR401

Tableau V.1 : Les différentes propriétés du catalyseur CR401

V.4 Caractéristiques du catalyseur CCR

Les principales caractéristiques sont les suivantes : [14]

- Support d'alumine haute pureté présentant une forte résistance à l'attrition.
- Stabilité et sélectivité élevées du fait du platine associé à d'autres métaux (Promoteurs).
- Régénérabilité élevée, idéale pour les opérations en continu.
- Forte rétention des chlorures.
- Haute résistance mécanique offrant une abrasion minimale lors du transfert du catalyseur par les lifts entre les réacteurs.

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

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

V.5 Mécanisme du catalyseur CCR

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

V.5.1 Fonction métallique et acide

Le catalyseur a une influence sur les vitesses de réaction par ses deux fonctions différentes : métallique et acide, qui favorisent différents types de réaction.

- Les réactions de déshydrogénation et d'hydrogénation sont étendues par le métal du catalyseur.
- Les réarrangements de structure moléculaire (de linéaire à cyclique, par exemple) sont essentiellement catalysés par la fonction acide du support.

Du fait de son activité d'hydrogénation et de déshydrocyclisation élevée, le platine a été sélectionné pour le métal de base du catalyseur.

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

En bref, les principales réactions impliquées dans les procédés de reformage sont catalysées essentiellement soit par le support, soit par les fonctions métalliques, comme indiqué ci-dessous :

Déshydrogénation	————>	Fonction métallique
Déshydrocyclisation	————>	Fonction métallique + acide
Isomérisation	————>	Fonction acide
Hydrogénolyse	————>	Fonction métallique
Hydrocraquage	————>	Fonction métallique + acide

V.5.1.1 Fonction métallique

La majorité des catalyseurs industriels actuels utilise une phase active à base de platine. La teneur en platine est inférieure à 1% massiques pour des raisons de coût. Pour une activité catalytique maximale, le métal doit posséder une distribution uniforme sur le support et il doit être au-dessous de la taille maximale possible de particules (la valeur effective est de l'ordre de $1 \cdot 10^{-6}$ mm). Cette forte dispersion et cette taille micrométrique des particules, résultant du procédé spécial de fabrication, doivent être maintenues durant la vie du catalyseur en mettant en place des conditions de fonctionnement appropriées.

La force de la fonction métallique peut être modifiée par l'addition d'un second métal tel que l'étain en proportions similaires au platine car globalement l'étain est utilisé pour rendre le catalyseur au platine plus sélectif vers les réactions souhaitables en limitant les réactions négatives.

Une diminution des performances de la fonction métallique peut être causée par :

- Un empoisonnement de la phase métallique
- Une altération de la phase métallique sur le support.
- Un frittage de la phase métallique durant la première étape de régénération (combustion du coke), en raison des hautes températures locales et du haut niveau de pression partielle de l'eau.
- Une réduction humide conduit également au frittage de la phase métallique.

V.5.1.2 Fonction acide

La fonction acide fournie par le support du catalyseur favorise les changements de structure. L'alumine Gamma est couramment utilisée comme support présentant des sites acides dans les procédés de reformage. Ce support se présente sous forme de plaquettes avec différentes faces.

Il faut un certain niveau d'acidité du support de catalyseur pour promouvoir certaines des réactions souhaitées (isomérisation, déshydrocyclisation), ce qui conduit par conséquent à une maximisation des performances souhaitées (production de reformat, rendements en hydrogène ou en indice d'octane).

L'acidité du catalyseur dépend de la quantité de chlore fixée sur le catalyseur à la fabrication. En fonctionnement, la teneur en chlore du catalyseur varie en fonction de l'humidité du gaz de recyclage et de l'élution à l'eau du chlore, ce qui se produit surtout pendant l'étape de combustion du coke, en raison de la formation d'eau de combustion.

C'est pourquoi ce niveau doit être ajusté pendant l'oxychloration et maintenu dans une plage comprise entre 0,9 % à 1,1 % en masse. [14]

V.6 Contaminants du catalyseur

Les contaminants du catalyseur sont classés en deux catégories : les poisons temporaires (Parfois également appelés inhibiteurs) et les poisons permanents.

Les poisons temporaires sont ceux qui peuvent être éliminés du catalyseur sans couper l'installation et pour lesquels l'activité propre du catalyseur et sa sélectivité sont rétablies une fois que le contaminant disparaît. [14]

V.6.1 Les poisons temporaires

Les plus courants (inhibiteurs) de catalyseurs de reformage sont le soufre, l'azote organique, les halogènes, l'eau et les composés organiques oxygénés.

a) Le soufre

Le soufre est l'impureté la plus courante que l'on puisse trouver dans la charge d'une unité de reformage. La concentration maximale admissible est de 0,5 ppm en masse pour S.

Dans la mesure du possible, un fonctionnement à faible teneur en soufre procurera au catalyseur une stabilité et une sélectivité supplémentaires. [14]

- Effet de la contamination au soufre :

La contamination réaction au soufre inhibe la fonction métallique du catalyseur. Cela se traduit par :

- Une diminution des rendements d'hydrogène.
- Une diminution de la pureté de recyclage.
- Une augmentation de l'hydrocraquage (augmentation du rendement de production de GPL).
- Une réduction des chutes de température dans les réacteurs, notamment dans le premier, et parfois une augmentation de la chute de température à travers le deuxième réacteur.
- Une augmentation de la vitesse de cokage.

b) L'azote

L'azote est moins fréquemment présent que le soufre dans la charge de reformage et rarement présent dans le naphta de distillation directe, l'azote est une impureté habituelle du naphta de craquage. La concentration maximale admissible dans la charge est de 0,5 ppm en masse, exprimé sous forme d'azote organique.

- Effet de la contamination à l'azote :

La contamination à l'azote réduit la fonction acide et se traduit par :

- Une diminution de l'indice d'octane.
- Une légère diminution de production d'hydrogène.
- Une réduction de la chute de température dans le réacteur.

c) Eau et composés organiques oxygénés

Les composés organiques oxygénés (méthanol, MTBE, TAME, phénol, etc.) sont transformés en eau aux conditions de fonctionnement des réacteurs.

L'eau n'est pas vraiment un poison car il est nécessaire de disposer d'une certaine quantité d'eau pour activer la fonction acide du catalyseur. Cependant, un excès d'eau conduit à une diminution de l'activité du catalyseur et sa teneur maximale admissible est de 4 ppm (en masse) dans la charge.

d) Halogènes (chlore, fluor)

La quantité maximale admissible dans la charge de l'unité est de 0,5 ppm en masse pour chacun. [14]

- Effet du chlore, contamination par du fluor :

Les réactions d'hydrocraquage sont augmentées :

- Plus faible rendement de produit liquide de reformat.
- Rendements GPL et C1 plus élevés.
- Indice d'octane légèrement supérieur.

- Diminution de la production d'hydrogène.

V.6.2 Les poisons permanents

Les poisons permanents sont ceux qui induisent une perte d'activité qui ne peut pas être compensée, même avec une régénération, si grave que le catalyseur doit être remplacé.

Pour les catalyseurs conventionnels à lit fixe ainsi que pour les catalyseurs régénérés en continu, les principaux poisons permanents sont l'arsenic, le plomb, le cuivre, le fer, le nickel, le chrome, le mercure, le sodium et le potassium. [14]

Poisons	Niveau max (en masse)	Source
Arsenic	5 ppb max	Naphtas de craquage
Plomb	5 ppb max	Rejets recyclés
Cuivre	< Limite de détection	Corrosion
Mercure	1 ppb max	Naphta-condensats

Tableau V.2 : Le niveau de masse maximum admissible selon les poisons et leurs sources

- Effet de la contamination par des métaux :
La contamination par des métaux se caractérise par :
 - Une baisse extrême du ΔT dans le premier réacteur, associée à une augmentation du ΔT dans le deuxième réacteur.
 - Une diminution de l'indice d'octane.
 - Une augmentation du rendement de produit liquide.
 - Diminution de la production d'hydrogène.

V.6.3 Coke

Il est un poison temporaire dans la mesure où son effet négatif est réversible par régénération. Il se dispose sur le catalyseur et du fait de son importance capitale dans les unités de reformage catalytique, la formation de coke est traitée à part. [14]

V.7 Circulation du catalyseur

La circulation du catalyseur est assurée en continu au moyen d'un système de lift de gaz qui achemine le catalyseur du fond du régénérateur vers le haut du premier réacteur, puis du fond de chaque réacteur vers le haut du réacteur suivant, et enfin du fond du dernier réacteur vers le haut du régénérateur. Le catalyseur s'écoule vers le bas par gravité à travers chaque lit de réacteur. Il fait appel à deux gaz de lift : [14]

L'azote gazeux pour :

- Lift 1, entre le régénérateur et le premier réacteur.
- Lift 5, entre le quatrième réacteur et le régénérateur.

Du gaz riche en hydrogène dans la section de réaction, à savoir :

- Lift 2, entre le premier et le deuxième réacteur.
- Lift 3, entre le deuxième et le troisième réacteur.
- Lift 4, entre le troisième et le quatrième réacteur.

V.8 Régénération du catalyseur

Afin d'obtenir une bonne régénération de l'unité de reformage catalytique, les opérations suivantes sont effectuées en continu dans l'unité de reformage CCR : [14]

1. Combustion du coke
2. Oxychloration du catalyseur
3. Calcination du catalyseur
4. Refroidissement du catalyseur
5. Réduction du catalyseur.

Les trois premières étapes sont effectuées dans le régénérateur, la quatrième étape dans la première trémie inférieure et la dernière étape dans la chambre de réduction. Cette opération s'effectue en continu et est destinée à assainir le catalyseur cokéfié et usé en amont.

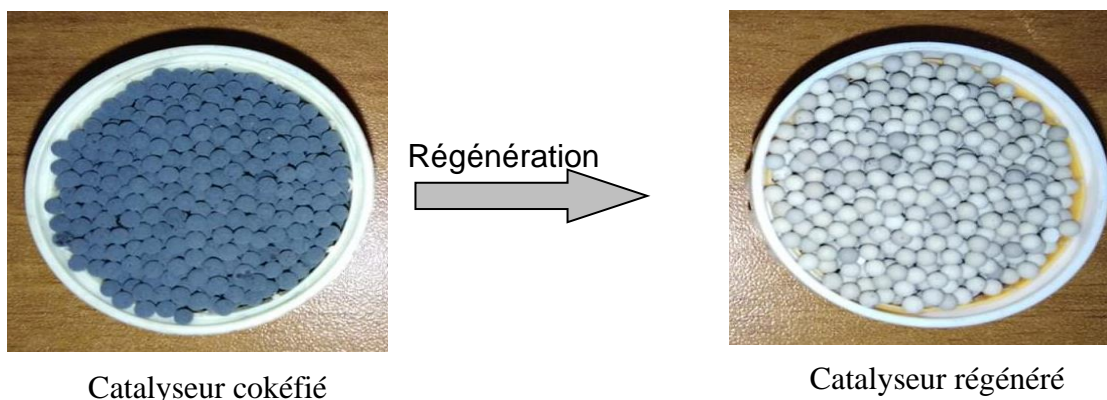


Figure V.2 : Illustration du catalyseur cokéfié et après régénération

V.8.1 Boucle de régénération

Les conditions de fonctionnement de la boucle de régénération sont liées à la quantité de coke déposée sur le catalyseur et à la quantité de catalyseur qui circule.

Lorsque les conditions de fonctionnement sont stables, le niveau de coke du catalyseur usé doit de préférence être maintenu entre 4 et 6 % en masse, en fonction de la capacité de l'unité, de la sévérité requise et de la qualité de la charge d'alimentation. Ceci s'obtient par un réglage de la vitesse de circulation du catalyseur.

Le débit du catalyseur ne doit donc, a priori, pas dépasser la capacité de design de la circulation.

Une augmentation du dépôt de coke sur le catalyseur utilisé ou une augmentation de circulation du catalyseur peut conduire à une augmentation prohibitive de la température dans la zone de combustion. En pareil cas, du fait que la température est liée à O_2 dans la zone de combustion ce qui conduit à une augmentation du débit de gaz de régénération. Il faut également veiller à conserver $O_2 > 0,2\%$ en vol à la sortie de la deuxième zone de combustion, pour être sûr qu'il se produit une combustion complète du coke dans la deuxième zone de combustion.

La quantité d'air envoyée vers la zone de calcination doit être supérieure (ou égale) à la quantité envoyée à la deuxième zone de combustion. [14]

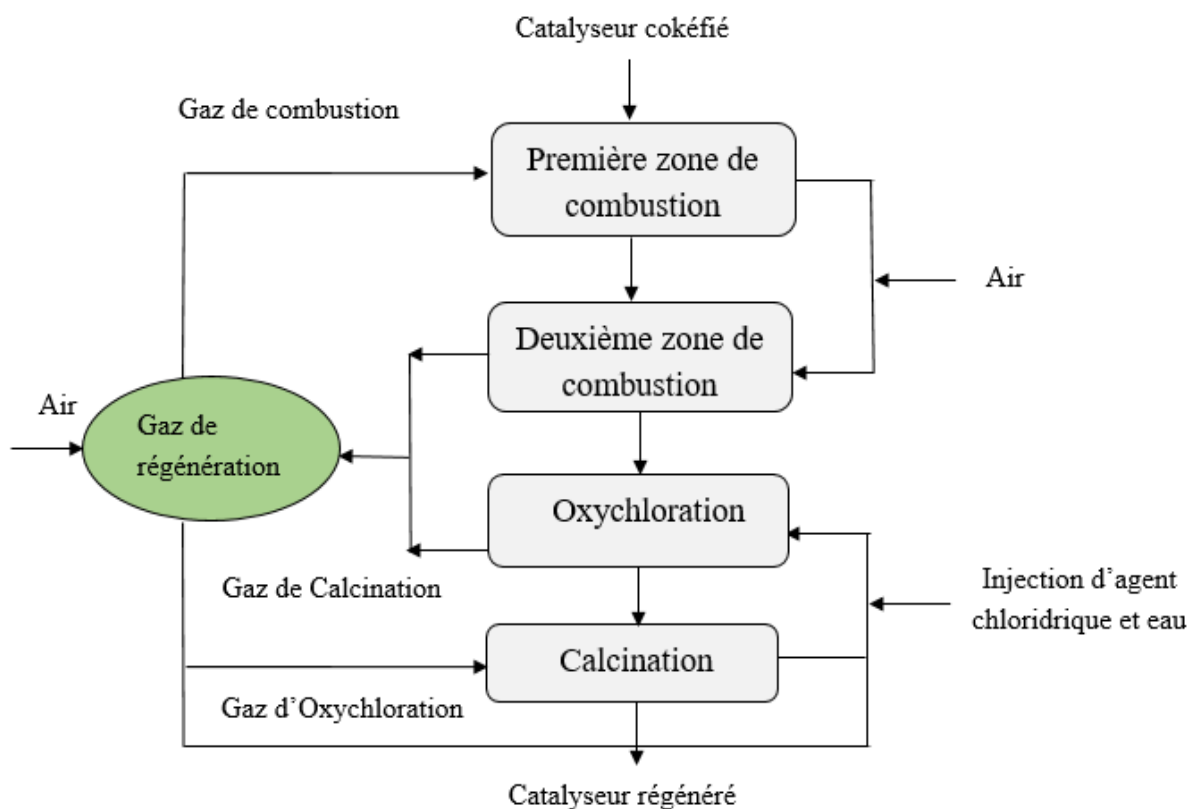


Figure V.3 : Schéma récapitulatif de la répartition des gaz selon les zones de la régénération

Chapitre VI
Calcul de l'unité et
interprétation des résultats

VI.1 Données de calcul

Cas design	Propriétés	ASSAY 48/99
	Distillation ASTM D86 estimé (°C)	
	10%	108
	50%	126
	70%	138
	Masse volumique à 15 °C (kg/l)	0,7394
	Masse moléculaire (kg/kmol)	114,58
	Teneur en paraffines % masse	68,25
	Teneur en naphènes % masse	25,62
	Teneur en aromatiques % masse	6,15
Cas réel	Propriétés	ASSAY 48/99
	Distillation ASTM D86 estimé (°C)	
	Point initial d'ébullition	96,6
	10%	107,6
	50%	124,5
	70%	137,5
	90%	155,6
	Point final d'ébullition	174,3
	Masse volumique à 15 °C (kg/l)	0,7275
	Masse moléculaire (kg/kmol)	101
	Teneur en paraffines % masse	53,99
	Teneur en naphènes % masse	34,98
	Teneur en aromatiques % masse	11,01

Tableau VI.1 : caractéristiques de la charge CCR

	Propriétés	ASSAY 48/99
Cas design	Distillation ASTMD86 estimé (°c)	
	10%	101,6
	50%	131,6
	70%	149
	Masse volumique à 15 °c (kg/l)	0,8205
	Masse moléculaire (kg/kmol)	103,24
	Teneur en paraffines % masse	22,2
	Teneur en naphtènes % masse	0,47
	Teneur en aromatiques % masse	77,33
	Cas réel	Propriétés
Distillation ASTMD86 estimé (°c)		
10%		93,1
50%		135,7
70%		151,6
Masse volumique à 15 °c (kg/l)		0,8211
Masse moléculaire (kg/kmol)		100,2
Teneur en paraffines % masse		16,75
Teneur en naphtènes % masse		6,03
Teneur en aromatiques % masse		77,20

Tableau VI.2 : Caractéristiques du reformat

		Cas design	Cas réel
Charge	Débit massique (kg/h)	82500	74205
	Température (°C)	526,7	516
Reacteur1 520-R-001	Température d'entrée (°C)	526,7	516
	Température de sortie (°C)	405,7	405,6
	Pression (bar)	4,75	4,58
Reacteur2 520-R-002	Température d'entrée (°C)	526,7	516
	Température de sortie (°C)	444,6	448,9
	Pression (bar)	4,30	4,33
Reacteur3 520-R-003	Température d'entrée (°C)	526,7	516
	Température de sortie (°C)	463,1	464,9
	Pression (bar)	3,75	4,10
Reacteur4 520-R-004	Température d'entrée (°C)	526,7	516
	Température de sortie (°C)	476,3	473,4
	Pression (bar)	3,30	3,84
Reformat	Débit massique (kg/h)	72352	65688

Tableau VI.3 : conditions opératoires

VI.2 Bilan matière

VI.2.1. Calcul des taux de conversion

Pour effectuer le calcul, il est nécessaire de connaître le PONA de la charge et du reformat, cette composition est donnée dans le tableau VI.4

Le tableau VI.4 représente la composition en paraffines, naphthènes et aromatiques dans la charge et dans le reformat.

		% massique			Débit massique
		P	N	A	Kg/h
Cas Design	Charge	68.25	25.62	6.15	82500
	Reformat	22.2	0.45	77.33	72352
Cas Réal	Charge	53.99	34.98	11.01	74205
	Reformat	16.75	6.05	77.20	65688

Tableau VI.4 : Composition en paraffines, naphthènes, et aromatiques (PONA) dans la charge et dans le reformat

VI.2.1.1 Taux de conversion des familles d'hydrocarbures dans les quatre réacteurs de l'unité octanizing

VI.2.1.1.a) Taux de conversion total des familles d'hydrocarbures lors du reformage de la charge en reformat (T_{total})

Le taux de conversion total des familles d'hydrocarbure est donné par les formules suivantes :

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

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

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

Avec :

ΔP : le débit massique des paraffines transformées

ΔN : le débit massique des naphthènes transformées.

ΔA : le débit massique des aromatiques transformés.

P_{charge} , N_{charge} , A_{charge} : les débits massiques des familles d'hydrocarbures dans la charge.

$P_{réformat}$, $N_{réformat}$, $A_{réformat}$: les débits massiques d'hydrocarbures dans le reformat.

Les résultats sont regroupés dans le tableau VI.5 :

	Débit massique (kg/h)			Taux de conversion total (%)		
	ΔP	ΔN	ΔA	$T_{total P}$	$T_{total N}$	$T_{total A}$
Cas design	40244,11	20796,45	50876,05	71,47	98,39	90,93
Cas réel	29060,54	21995,94	42541,16	72,54	84,74	83,89

Tableau VI.5 : Taux de conversion total des familles d'hydrocarbures

VI.2.1.1.b) Taux de conversion des familles d'hydrocarbures dans chaque réacteur

➤ Taux de conversion des paraffines dans chaque réacteur :

Le taux de conversion en paraffines dans chaque réacteur est donné par les formules suivantes :

$$T_{P1} = \left(\frac{\Delta T_1}{\Delta T_{TOTAL}} \right) * T_{total p}$$

$$T_{P2} = \left(\frac{\Delta T_2}{\Delta T_{TOTAL}} \right) * T_{total p}$$

$$T_{P3} = \left(\frac{\Delta T_3}{\Delta T_{TOTAL}} \right) * T_{total p}$$

$$T_{P4} = \left(\frac{\Delta T_4}{\Delta T_{TOTAL}} \right) * T_{total p}$$

Avec :

T_{P1} , T_{P2} , T_{P3} , T_{P4} : taux de conversion en paraffines dans chaque réacteur.

ΔT_1 , ΔT_2 , ΔT_3 , ΔT_4 : la différence de température entre chaque entrée et sortie du réacteur.

ΔT_{TOTAL} : la somme des différences de température dans chaque réacteur.

Les résultats sont regroupés dans le tableau VI.6 :

	°C					% massique			
	ΔT_1	ΔT_2	ΔT_3	ΔT_4	ΔT_{total}	T _{P1}	T _{P2}	T _{P3}	T _{P4}
Cas design	121	82,1	63,6	50,4	317,1	27,27	18,5	14,33	11,35
Cas réel	110,4	67,1	51,1	42,6	271,2	29,53	17,95	13,67	11,39

Tableau VI.6 : Taux de conversion en paraffines dans chaque réacteur

➤ **Taux de conversion des naphènes dans chaque réacteur :**

Le taux de conversion en naphènes dans chaque réacteur est donné par les formules suivantes :

$$T_{N1} = \left(\frac{\Delta N_1}{\Delta T_{TOTAL}} \right) * T_{total N}$$

$$T_{N2} = \left(\frac{\Delta N_2}{\Delta T_{TOTAL}} \right) * T_{total N}$$

$$T_{N3} = \left(\frac{\Delta N_3}{\Delta T_{TOTAL}} \right) * T_{total N}$$

$$T_{N4} = \left(\frac{\Delta N_4}{\Delta T_{TOTAL}} \right) * T_{total N}$$

$T_{N1}, T_{N2}, T_{N3}, T_{N4}$: taux de conversion en naphènes dans chaque réacteur.

Les résultats sont regroupés dans le tableau VI.7 :

	°C					% massique			
	ΔT_1	ΔT_2	ΔT_3	ΔT_4	ΔT_{total}	T _{N1}	T _{N2}	T _{N3}	T _{N4}
Cas design	121	82,1	63,6	50,4	317,1	37,54	25,47	19,73	15,63
Cas réel	110,4	67,1	51,1	42,6	271,2	34,5	20,97	15,97	13,31

Tableau VI.7 : Taux de conversion en naphènes dans chaque réacteur

➤ **Taux de conversion des aromatiques dans chaque réacteur :**

Le taux de conversion en aromatiques dans chaque réacteur est donné par les formules suivantes :

$$T_{A1} = \left(\frac{\Delta A_1}{\Delta_{TOTAL}} \right) * T_{total A}$$

$$T_{A2} = \left(\frac{\Delta A_2}{\Delta_{TOTAL}} \right) * T_{total A}$$

$$T_{A3} = \left(\frac{\Delta A_3}{\Delta_{TOTAL}} \right) * T_{total A}$$

$$T_{A4} = \left(\frac{\Delta A_4}{\Delta_{TOTAL}} \right) * T_{total A}$$

T_{A1} , T_{A2} , T_{A3} , T_{A4} : taux de conversion en aromatiques dans chaque réacteur.

Les résultats sont regroupés dans le tableau VI.8 :

	°C					% massique			
	$\Delta T1$	$\Delta T2$	$\Delta T3$	$\Delta T4$	ΔT_{total}	T_{A1}	T_{A2}	T_{A3}	T_{A4}
Cas design	121	82,1	63,6	50,4	317,1	34,70	23,54	18,23	14,45
Cas réel	110,4	67,1	51,1	42,6	271,2	34,15	20,76	15,80	13,18

Tableau VI.8 : Taux de conversion en aromatiques dans chaque réacteur

VI.2.1.2 Matière première non transformée des familles d'hydrocarbures dans chaque réacteur

VI.2.1.2.a) Matière première non transformée des paraffines dans chaque réacteur

La matière première non transformée des paraffines dans chaque réacteur est donnée par les formules suivantes :

$$P_{nontr 1} = P_{charge} \cdot (1 - T_{p1})$$

$$P_{nontr 2} = P_{charge} \cdot (1 - T_{p1} - T_{p2})$$

$$P_{nontr 3} = P_{charge} \cdot (1 - T_{p1} - T_{p2} - T_{p3})$$

$$P_{nontr 4} = P_{charge} \cdot (1 - T_{p1} - T_{p2} - T_{p3} - T_{p4})$$

Avec :

$P_{\text{nontr } 1}$, $P_{\text{nontr } 2}$, $P_{\text{nontr } 3}$, $P_{\text{nontr } 4}$: Les débits massiques des matières premières non transformées des paraffines dans chaque réacteur.

P_{charge} : Le débit massique des paraffines dans la charge.

Les résultats sont regroupés dans le tableau V.9 :

	%massique				Débit massique (kg/h)				
	T_{P1}	T_{P2}	T_{P3}	T_{P4}	$P_{\text{nontr } 1}$	$P_{\text{nontr } 2}$	$P_{\text{nontr } 3}$	$P_{\text{nontr } 4}$	P_{charge}
Cas design	27,27	18,5	14,33	11,35	40951,53	30534,87	22466,19	16075,43	56306,25
Cas réel	29,53	17,95	13,67	11,39	28232,60	21041,24	15569,58	11001,38	40063,28

Tableau VI.9 : Matière première non transformée des paraffines dans chaque réacteur

VI.2.1.2.b) Matière première non transformée des naphènes dans chaque réacteur

La matière première non transformée des naphènes dans chaque réacteur est donnée par les formules suivantes :

$$N_{\text{nontr } 1} = N_{\text{charge}} \cdot (1 - T_{N1})$$

$$N_{\text{nontr } 2} = N_{\text{charge}} \cdot (1 - T_{N1} - T_{N2})$$

$$N_{\text{nontr } 3} = N_{\text{charge}} \cdot (1 - T_{N1} - T_{N2} - T_{N3})$$

$$N_{\text{nontr } 4} = N_{\text{charge}} \cdot (1 - T_{N1} - T_{N2} - T_{N3} - T_{N4})$$

Avec :

$N_{\text{nontr } 1}$, $N_{\text{nontr } 2}$, $N_{\text{nontr } 3}$, $N_{\text{nontr } 4}$: Les débits massiques des matières premières non transformées des naphènes dans chaque réacteur.

N_{charge} : Le débit massique des naphènes dans la charge

Les résultats sont regroupés dans le tableau VI.10 :

	%massique				Débit massique (kg/h)				
	T_{N1}	T_{N2}	T_{N3}	T_{N4}	$N_{\text{nontr } 1}$	$N_{\text{nontr } 2}$	$N_{\text{nontr } 3}$	$N_{\text{nontr } 4}$	N_{charge}
Cas design	37,54	25,47	19,73	15,63	13201,86	7818,39	3648,16	344,52	21136,5
Cas réel	34,50	20,97	15,97	13,31	17001,77	11558,6	7413,29	3958,43	25956,9

Tableau VI.10 : Matière première non transformée des naphènes dans chaque réacteur

VI.2.1.2.c) Matière première non transformée des aromatiques dans chaque réacteur

La matière première non transformée des aromatiques dans chaque réacteur est donnée par les formules suivantes :

$$A_{\text{nontr } 1} = A_{\text{charge}} \cdot (1 - T_{A1})$$

$$A_{\text{nontr } 2} = A_{\text{charge}} \cdot (1 - T_{A1} - T_{A2})$$

$$A_{\text{nontr } 3} = A_{\text{charge}} \cdot (1 - T_{A1} - T_{A2} - T_{A3})$$

$$A_{\text{nontr } 4} = A_{\text{charge}} \cdot (1 - T_{A1} - T_{A2} - T_{A3} - T_{A4})$$

Avec :

$A_{\text{nontr } 1}$, $A_{\text{nontr } 2}$, $A_{\text{nontr } 3}$, $A_{\text{nontr } 4}$: Les débits massiques des matières premières non transformées des aromatiques dans chaque réacteur

A_{charge} : Le débit massique des aromatiques dans la charge

Les résultats sont regroupés dans le tableau VI.11 :

	%massique				Débit massique (kg/h)				
	T_{A1}	T_{A3}	T_{A3}	T_{A4}	$A_{\text{nontr } 1}$	$A_{\text{nontr } 1}$	$A_{\text{nontr } 1}$	$A_{\text{nontr } 1}$	A_{charge}
Cas design	34,70	23,54	18,23	14,45	3313,16	2118,80	1193,85	460,70	5073,75
Cas réel	34,15	20,76	15,80	13,18	5379,93	3683,84	2392,98	1316,18	8169,97

Tableau VI.11 : Matière première non transformée des aromatiques dans chaque réacteur

VI.2.1.3 Matière première non transformée dans chaque réacteur

Elle est donnée par les formules suivantes :

$$MP_1 = P_{\text{nontr } 1} + N_{\text{nontr } 1} + A_{\text{nontr } 1}$$

$$MP_2 = P_{\text{nontr } 2} + N_{\text{nontr } 2} + A_{\text{nontr } 2}$$

$$MP_3 = P_{\text{nontr } 3} + N_{\text{nontr } 3} + A_{\text{nontr } 3}$$

$$MP_4 = P_{\text{nontr } 4} + N_{\text{nontr } 4} + A_{\text{nontr } 4}$$

Avec :

MP_1 , MP_2 , MP_3 , MP_4 : les débits massiques des matières premières non transformées dans chaque réacteur

Les résultats sont regroupés dans le tableau VI.12 :

	Débit massique (kg/h)			
	MP ₁	MP ₂	MP ₃	MP ₄
Cas design	57466,55	40472,06	27308,2	16880,65
Cas réel	50614,3	36286,68	25370,85	16275,99

Tableau VI.12 : Matière première non transformée dans chaque réacteur

La Figure VI.1 représente la matière première non transformée dans chaque réacteur

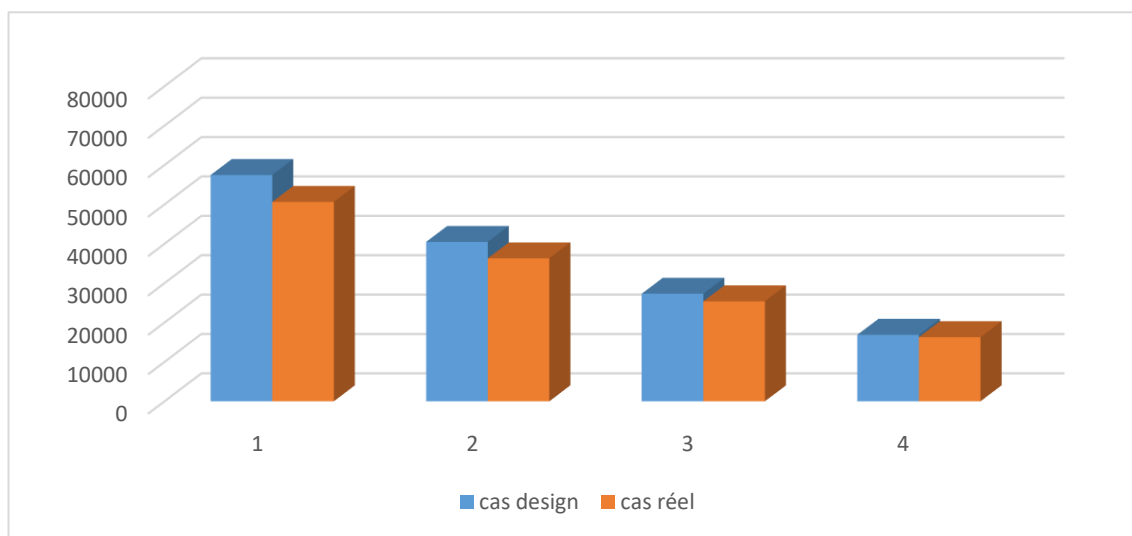


Figure VI.1 : Matière première non transformée dans chaque réacteur

VI.2.1.4 Taux de conversion dans chaque réacteur

Le taux de conversion dans chaque réacteur est donné par les formules suivantes :

$$T_{R1} = 1 - (MP_1 / G_{charge})$$

$$T_{R2} = 1 - T_{R1} - (MP_2 / G_{charge})$$

$$T_{R3} = 1 - T_{R1} - T_{R2} - (MP_3 / G_{charge})$$

$$T_{R4} = 1 - T_{R1} - T_{R2} - T_{R3} - (MP_4 / G_{charge})$$

Avec :

T_{R1} , T_{R2} , T_{R3} , T_{R4} : taux de conversion dans chaque réacteur.

G_{charge} : le débit massique de la charge

Les résultats sont regroupés dans le tableau VI.13 :

	% massique			
	T _{R1}	T _{R2}	T _{R3}	T _{R4}
Cas design	30,34	20,60	15,96	12,64
Cas réel	31,79	19,31	14,71	12,26

Tableau VI.13 : Taux de conversion dans chaque réacteur

La Figure VI.2 représente le taux de conversion dans chaque réacteur :

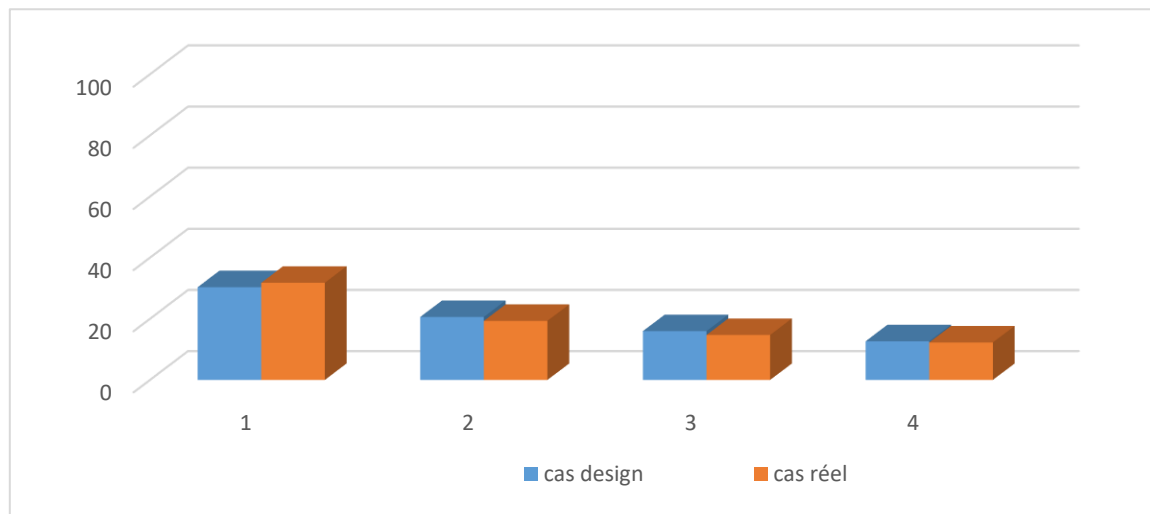


Figure VI.2 : Taux de conversion dans chaque réacteur

VI.2.2 Quantité des produits sortants dans chaque réacteur

VI.2.2.1 Quantité du reformat dans chaque réacteur

La quantité du reformat dans chaque réacteur est donnée par les formules suivantes :

$$R_1 = T_{R1} \cdot G_{charge}$$

$$R_2 = (T_{R2} \cdot MP_1) + R_1$$

$$R_3 = (T_{R3} \cdot MP_2) + R_2$$

$$R_4 = (T_{R4} \cdot MP_3) + R_3$$

Avec :

R_1, R_2, R_3, R_4 : les débits massiques du reformat dans chaque réacteur

Les résultats sont regroupés dans le Tableau VI.14 :

	Débit massique (kg/h)			
	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
Cas design	25030,5	36868,61	43327,95	46779,70
Cas réel	23589,77	33363,40	38700,73	41811,20

Tableau VI.14 : Quantité du reformat dans chaque réacteur

La Figure VI.3 représente la quantité du reformat dans chaque réacteur

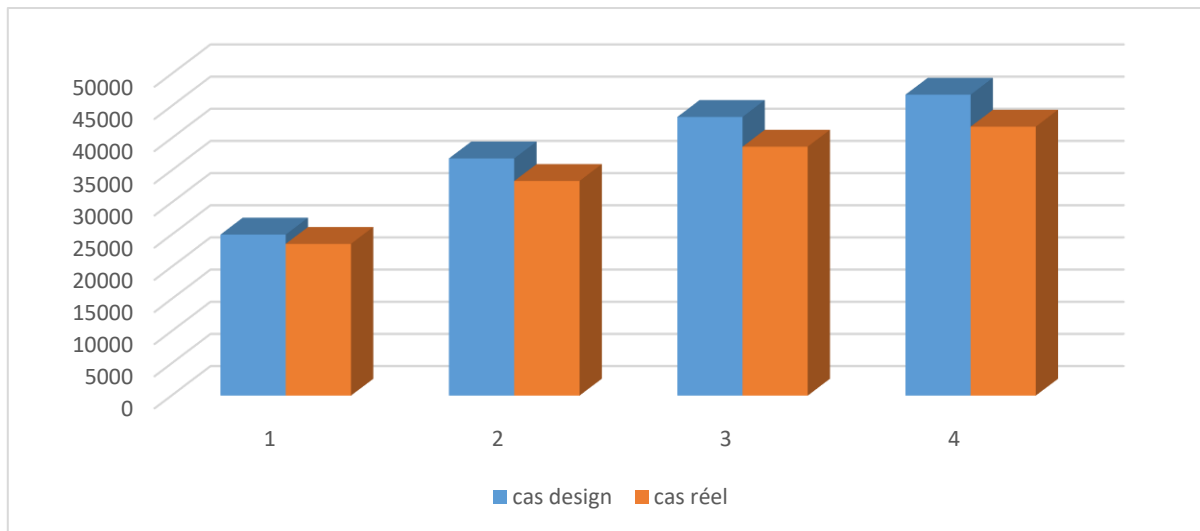


Figure VI.3 : Quantité du reformat dans chaque réacteur

VI.2.2.2 Quantité du gaz formé dans chaque réacteur

La quantité du gaz formé dans chaque réacteur est donnée par les formules suivantes :

$$g_1 = G_{\text{charge}} - (MP_1 + R_1)$$

$$g_2 = G_{\text{charge}} - (MP_2 + R_2)$$

$$g_3 = G_{\text{charge}} - (MP_3 + R_3)$$

$$g_4 = G_{\text{charge}} - (MP_4 + R_4)$$

Avec :

g_1, g_2, g_3, g_4 : les débits massiques du gaz formé dans chaque réacteur

Les résultats sont regroupés dans le tableau VI.15 :

	Débit massique (kg/h)			
	g ₁	g ₂	g ₃	g ₄
Cas design	2 ;95	5159,33	11863,85	18839,65
Cas réel	0,93	4557,92	10133,42	16117,81

Tableau VI.15 : Quantité du gaz formé dans chaque réacteur

La Figure VI.4 représente la quantité du gaz formé dans chaque réacteur

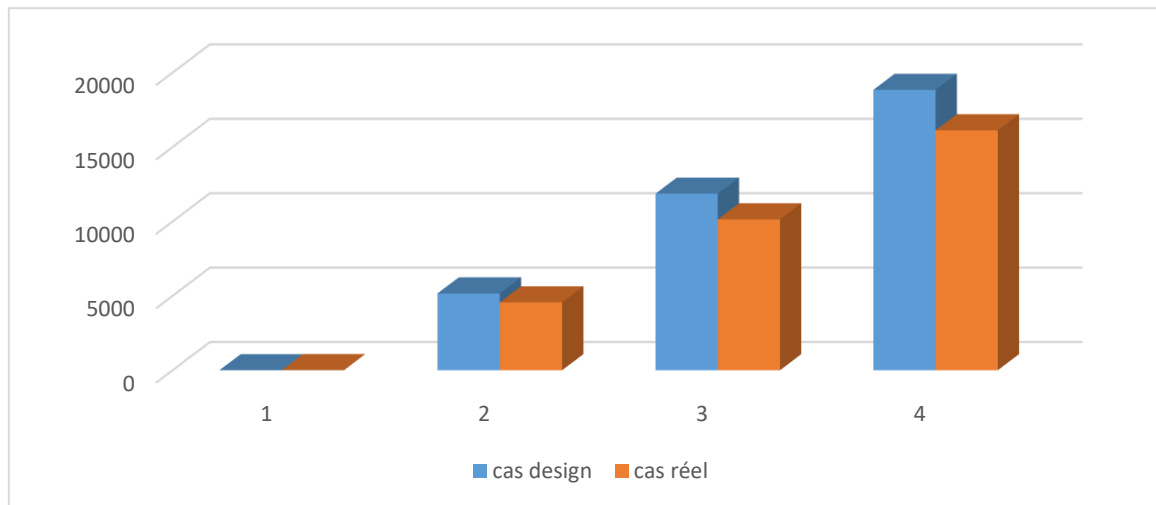


Figure VI.4 : Quantité du gaz formé dans chaque réacteur

VI.2.3 Bilan matière dans chaque réacteur

Les résultats finals sont regroupés dans les tableaux suivants (pour chaque réacteur) :

VI.2.3.1 Bilan matière du premier réacteur (520-R-001)

Cas Design	Entrée	Produits	Débit massique (kg/h)	% masse
		Charge	82500	100
		Gaz Circulant	10239	-
		Total	92739	100
	Sortie	Matière première non transformée	57466.55	69,65
		Reformat	25030.5	30,34
		Gaz formé	2.95	0,01
		Gaz Circulant	10239	-
		Total	92739	100
	Cas réel	Entrée	Produits	Débit massique (kg/h)
Charge			74205	100
Gaz Circulant			37000	-
Total			111205	100
Sortie		Matière première non transformée	50614.3	68,20
		Reformat	23589.77	31,79
		Gaz formé	0.93	0,01
		Gaz Circulant	37000	-
		Total	111205	100

Tableau VI.16 : Bilan matière du premier réacteur

VI.2.3.2 Bilan matière du 2ème réacteur (520-R-002)

		Produits	Débit massique (kg/h)	% masse
		Cas Design	Entrée	Matière première non transformée
Reformat	25030,5			30,34
Gaz formé	2,95			0,01
Gaz Circulant	10239			-
Total	92739			100
Sortie	Matière première non transformée		40472,06	49,05
	Reformat		36868,61	44,69
	Gaz formé		5153,33	6,26
	Gaz Circulant		10239	-
	Total		92739	100
Cas réel	Entrée	Produits	Débit massique (kg/h)	% masse
		Matière première non transformée	50614,3	68,20
		Reformat	23589,77	31,79
		Gaz formé	0,93	0,01
		Gaz Circulant	37000	-
	Total	111205	100	
	Sortie	Matière première non transformée	36283,68	48,89
		Reformat	33363,40	44,96
		Gaz formé	4557,92	6,15
		Gaz Circulant	37000	-
Total		111205	100	

Tableau VI.17 : Bilan matière du 2ème réacteur

VI.2.3.3 Bilan matière du 3ème réacteur (520-R-003)

Cas Design	Entrée	Produits	Débit massique (kg/h)	% masse
		Matière première non transformée	40472,06	49,05
		Reformat	36868,61	44,69
		Gaz formé	5159,33	6,26
		Gaz Circulant	10239	-
	Total	92739	100	
	Sortie	Matière première non transformée	27308,20	33,10
		Reformat	43327,95	52,51
		Gaz formé	11863,85	14,39
		Gaz Circulant	10239	-
Total		92739	100	
Cas réel	Entrée	Produits	Débit massique (kg/h)	% masse
		Matière première non transformée	36283,68	48,89
		Reformat	33363,40	44,96
		Gaz formé	4557,92	6,15
		Gaz Circulant	37000	-
	Total	111205	100	
	Sortie	Matière première non transformée	25370,85	34,19
		Reformat	38700,73	52,15
		Gaz formé	10133,42	13,66
		Gaz Circulant	37000	-
Total		111205	100	

Tableau VI.18 : Bilan matière du 3ème réacteur

VI.2.3.4 Bilan matière du 4ème réacteur (520-R-004)

Cas Design	Entrée	Produits	Débit massique (kg/h)	% masse
		Matière première non transformée	27308,20	49,05
		Reformat	43327,95	52,51
		Gaz formé	11863,85	14,39
		Gaz Circulant	10239	-
		Total	92739	100
	Sortie	Matière première non transformée	16880,65	20,46
		Reformat	46779,70	56,70
		Gaz formé	18839,65	22,84
		Gaz Circulant	10239	-
Total		92739	100	
Cas réel	Entrée	Produits	Débit massique (kg/h)	% masse
		Matière première non transformée	25370,85	34,19
		Reformat	38700,73	52,15
		Gaz formé	10133,42	13,66
		Gaz Circulant	37000	-
		Total	111205	100
	Sortie	Matière première non transformée	16275,99	21,93
		Reformat	41811,20	56,35
		Gaz formé	16117,81	21,72
		Gaz Circulant	37000	-

Tableau VI.19 : Bilan matière du 4ème réacteur

VI.3 Bilan thermique

VI.3.1 Calcul des enthalpies

On calcul les enthalpies de l'ensemble des effluents de la section réactionnelle à savoir : la charge, le reformat, le gaz de recyclage et le gaz formé.

VI.3.1.1 Enthalpie de la charge (phase vapeur)

Pour déterminer l'enthalpie de la charge, on doit calculer les paramètres critiques à savoir la température et la pression.

➤ **Température critique**

La valeur de la température critique est déterminée par la formule suivante :

$$T_C = 1,05 T_m + 160$$

Avec :

T_m : température moyenne d'ébullition à 50% distillé d'après l'ASTM de la charge

T_C : température critique de la charge

➤ **Pression critique**

La pression critique est déterminée d'après la relation :

$$P_c = C.T_c / M$$

Avec :

P_c : la pression critique de la charge

M : masse moléculaire moyenne de la charge

C : constante caractérisant le type d'hydrocarbures, à savoir que pour :

➤ Les paraffines : $C = 5 ; 5.5$

➤ Les naphènes : $C = 6$

La constante C est déterminée par la relation suivante :

$$C = 5,33 + 0,855.(T_{70\%} - T_{10\%}) / 70 - 10$$

Avec :

$T_{70\%}$: température d'ébullition à 70% distillé d'après l'ASTM de la charge

$T_{10\%}$: température d'ébullition à 10% distillé d'après l'ASTM de la charge

Les résultats sont regroupés dans le tableau VI.20 :

	°C			°K	C	Kg/Kmol	Bar
	T _m	T _{10%}	T _{70%}	T _c		M	P _c
Cas design	126	108	138	565,8	5,758	114,58	28,43
Cas réel	124,5	107,6	137,5	564,23	5,756	101	32,16

Tableau VI.20 : Paramètres critique de la charge

Connaissant les paramètres critiques, on peut connaitre les paramètres réduits.

➤ **Température réduite :**

$$T_r = T/T_c$$

Avec :

T : la température de la charge.

T_r: la température réduite de la charge.

➤ **Pression réduite :**

$$P_r = P/P_c$$

Avec :

P : la pression de service de l'unité.

P_r: la pression réduite de la charge.

Les résultats sont regroupés dans le tableau VI.21 :

	°C	°K		Bar		
	T	T _c	T _r	P	P _c	P _r
Cas design	526,7	565,8	1,41	4,75	28,43	0,17
Cas réel	516	564,23	1,40	4,58	32,16	0,14

Tableau VI.21 : Paramètres réduits de la charge

Pour déterminer l'enthalpie de la charge à l'état vapeur (cas design), on choisit deux températures :

a) $T_1 = 526,7^\circ\text{C}$ et $P = 1 \text{ atm}$

$$H_{1\text{atm}} = \alpha (4-d_{15}) - 73,8$$

$$\alpha = 50,2 + 0,109T_1 + 0,00014 (T_1)^2$$

$$\alpha = 50,2 + 0,109(526,7) + 0,00014 (526,7)^2$$

$$\alpha = 146,45$$

$$H_{1atm} = 146,45 (4-0,7394) - 73,8$$

$$H_{1atm} = 403,71 \text{ kcal/kg}$$

$$\text{Pour : } T_1 = 526,7^\circ\text{C} \text{ et } P = 4,75 \text{ atm}$$

$$H_{4,75atm} = H_{1atm} - |\Delta H|$$

$|\Delta H|$: correction de l'enthalpie pour une pression élevée

$$|\Delta H| = (-4,4.T.P_r) / (M.T_r^3)$$

$$\Delta H = -4,4 \cdot (526,7+273,3) \cdot 0,17 / 114,58 \cdot (1,41)^3$$

$$\Delta H = 1,86 \text{ kcal/kg}$$

$$H_{4,75atm} = 403,71 - 1,86$$

$$H_{4,75atm} = 401,85 \text{ kcal/kg}$$

$$\text{b) } T_2 = 405,7^\circ\text{C} \text{ et } P = 1 \text{ atm}$$

$$H_{1atm} = \alpha (4-d_{15}) - 73,8$$

$$\alpha = 117,46$$

$$H_{1atm} = 309,19 \text{ kcal/kg}$$

$$\text{Pour : } T_2 = 405,7^\circ\text{C} \text{ et } P = 4,75 \text{ atm}$$

$$H_{4,75atm} = H_{1atm} - |\Delta H|$$

$$\Delta H = 1,58 \text{ kcal/kg}$$

$$H_{4,75atm} = 309,19 - 1,58$$

$$H_{4,75atm} = 307,61 \text{ kcal/kg}$$

A l'aide des deux températures de calcul et les enthalpies correspondantes, on trace le graphe $H=f(T)$

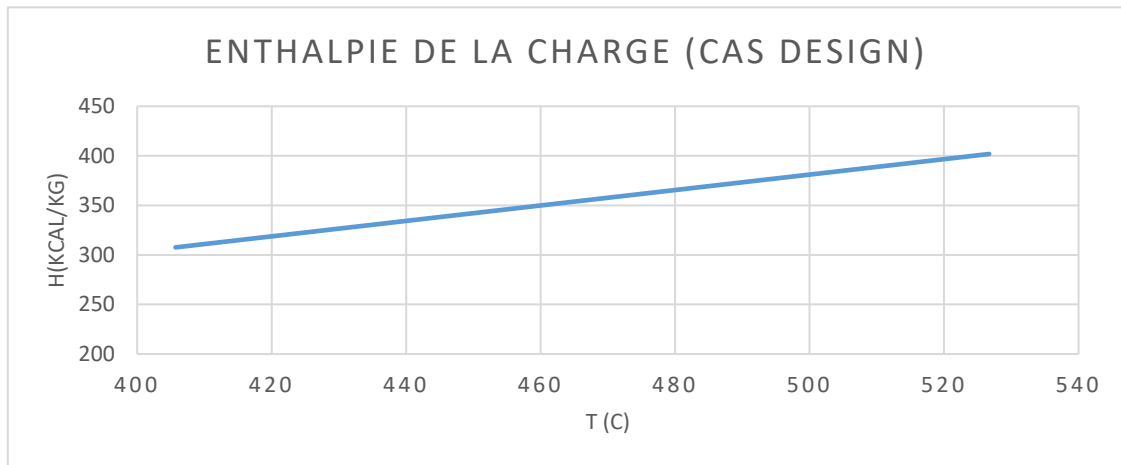


Figure VI.5 : Enthalpie de la charge en fonction de la température (cas design)

Pour déterminer l'enthalpie de la charge à l'état vapeur (cas réel), on choisit deux températures :

a) $T_1 = 516 \text{ }^\circ\text{C}$ et $P = 1 \text{ atm}$

$$H_{1\text{atm}} = \alpha (4-d_{15}) - 73,8$$

$$\alpha = 50,2 + 0,109T_1 + 0,00014 (T_1)^2$$

$$\alpha = 50,2 + 0,109(516) + 0,00014 (516)^2$$

$$\alpha = 143,72$$

$$H_{1\text{atm}} = 143,72 (4-0,7275) - 73,8$$

$$H_{1\text{atm}} = 396,52 \text{ kcal/kg}$$

Pour : $T_1 = 516^\circ\text{C}$ et $P = 4,58 \text{ atm}$

$$H_{4,75\text{atm}} = H_{1\text{atm}} - |\Delta H|$$

$|\Delta H|$: correction de l'enthalpie pour une pression élevée

$$\Delta H = 1,76 \text{ kcal/kg}$$

$$H_{4,75\text{atm}} = 396,52 - 1,76$$

$$H_{4,75\text{atm}} = 394,76 \text{ kcal/kg}$$

b) $T_2 = 405,6^\circ\text{C}$ et $P = 1 \text{ atm}$

$$H_{1\text{atm}} = \alpha (4-d_{15}) - 73,8$$

$$\alpha = 117,44$$

$$H_{1\text{atm}} = 310,52 \text{ kcal/kg}$$

Pour : $T_2 = 405,6^\circ\text{C}$ et $P = 4,75 \text{ atm}$

$$H_{4,75atm} = H_{1atm} - |\Delta H|$$

$$\Delta H = 1,51 \text{ kcal/kg}$$

$$H_{4,75atm} = 310,52 - 1,58$$

$$H_{4,75atm} = 309,01 \text{ kcal/kg}$$

A l'aide des deux températures de calcul et les enthalpies correspondantes, on trace le graphe $H=f(T)$

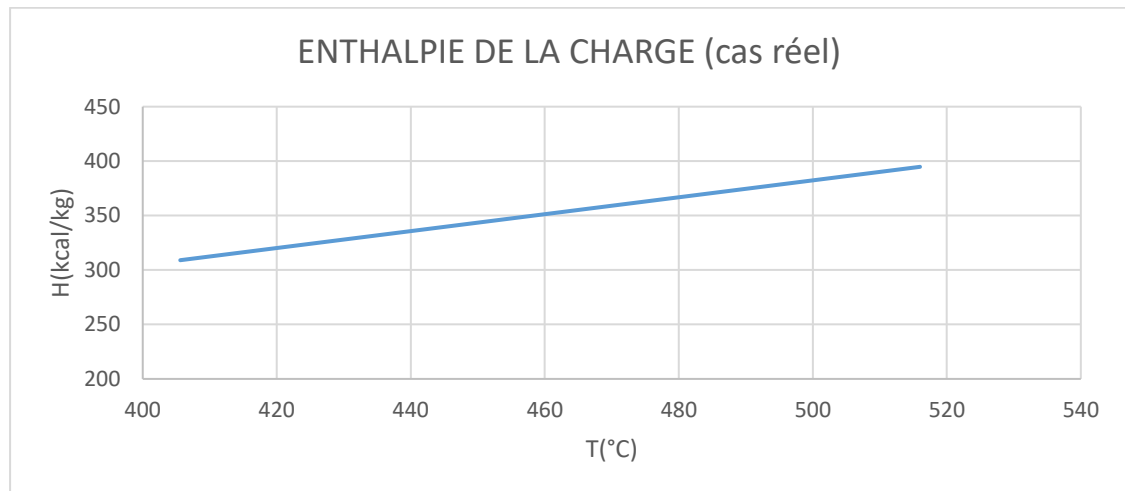


Figure VI.6 : Enthalpie de la charge en fonction de la température (cas réel)

VI.3.1.2 Enthalpie du reformat

On refait les mêmes opérations exercées sur la charge pour calculer les paramètres critiques du reformat :

Les résultats sont regroupés dans le tableau VI.22:

	°C			°K	C	Kg/Kmol	Bar
	T _m	T _{10%}	T _{70%}	T _c		M	P _c
Cas design	131,6	101,6	149	571,68	6,01	103,24	33,28
Cas réel	135,7	93,1	151,6	570,74	6,16	100,2	35,09

Tableau VI.22 : Paramètres critiques du reformat

Connaissant les paramètres critiques, on peut connaître les paramètres réduits :

Les résultats sont regroupés dans le tableau VI.23:

	°C	°K		Bar		
	T	T _c	T _r	P	P _c	P _r
Cas design	526,7	571,68	1,39	4,75	33,28	0,14
Cas réel	516	570,74	1,38	4,58	35,09	0,13

Tableau VI.23 : Paramètres réduits du reformat

Pour déterminer l'enthalpie du reformat à l'état vapeur (cas design), on choisit deux températures :

a) $T_1 = 526,7^\circ\text{C}$ et $P = 1 \text{ atm}$

$$H_{1\text{atm}} = \alpha (4-d_{15}) - 73,8$$

$$\alpha = 50,2 + 0,109T_1 + 0,00014 (T_1)^2$$

$$\alpha = 50,2 + 0,109(526,7) + 0,00014 (526,7)^2$$

$$\alpha = 146,45$$

$$H_{1\text{atm}} = 146,45 (4-0,8205) - 73,8$$

$$H_{1\text{atm}} = 391,83 \text{ kcal/kg}$$

Pour : $T_1 = 526,7^\circ\text{C}$ et $P = 4,75 \text{ atm}$

$$H_{4,75\text{atm}} = H_{1\text{atm}} - |\Delta\text{HI}|$$

$|\Delta\text{HI}|$: correction de l'enthalpie pour une pression élevée

$$|\Delta\text{HI}| = (-4,4 \cdot T \cdot P_r) / (M \cdot T_r^3)$$

$$\Delta\text{H} = -4,4 \cdot (526,7+273,3) \cdot 0,14 / 103,24 \cdot (1,39)^3$$

$$\Delta\text{H} = 1,78 \text{ kcal/kg}$$

$$H_{4,75\text{atm}} = 391,83 - 1,78$$

$$H_{4,75\text{atm}} = 390,05 \text{ kcal/kg}$$

b) $T_2 = 405,7^\circ\text{C}$ et $P = 1 \text{ atm}$

$$H_{1\text{atm}} = \alpha (4-d_{15}) - 73,8$$

$$\alpha = 117,46$$

$$H_{1\text{atm}} = 299,66 \text{ kcal/kg}$$

Pour : $T_2 = 405,7^\circ\text{C}$ et $P = 4,75 \text{ atm}$

$$H_{4,75\text{atm}} = H_{1\text{atm}} - |\Delta\text{HI}|$$

$$\Delta H = 1,51 \text{ kcal/kg}$$

$$H_{4,75\text{atm}} = 299,66 - 1,51$$

$$H_{4,75\text{atm}} = 298,15 \text{ kcal/kg}$$

A l'aide des deux températures de calcul et les enthalpies correspondantes, on trace le graphe $H=f(T)$:

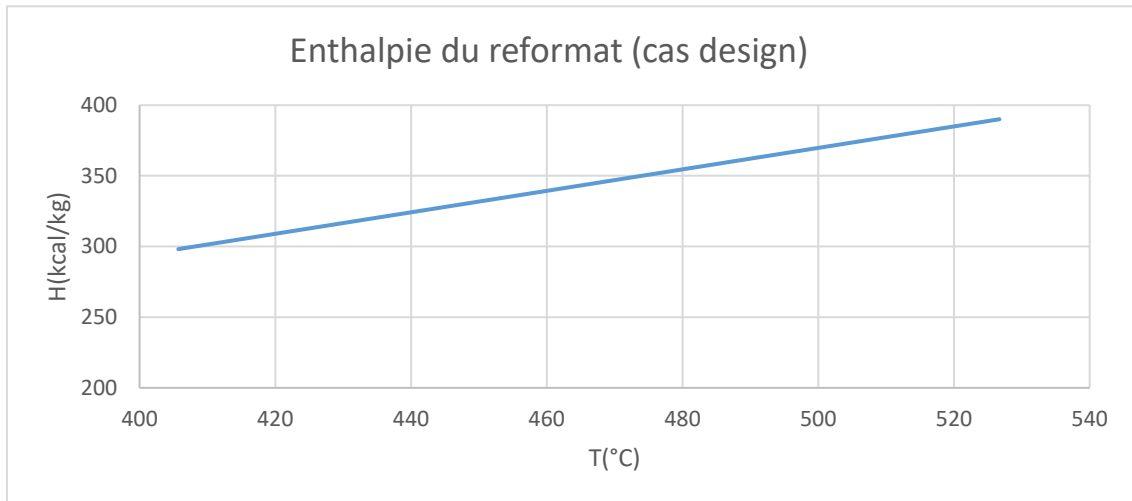


Figure VI.7 : Enthalpie du reformat en fonction de la température (cas design)

Pour déterminer l'enthalpie du reformat à l'état vapeur (cas réel), on choisit deux températures :

a) $T_1 = 516 \text{ °C}$ et $P = 1 \text{ atm}$

$$H_{1\text{atm}} = \alpha (4-d_{15}) - 73,8$$

$$\alpha = 143,72$$

$$H_{1\text{atm}} = 143,72 (4-0,8211) - 73,8$$

$$H_{1\text{atm}} = 383,07 \text{ kcal/kg}$$

Pour : $T_1 = 516 \text{ °C}$ et $P = 4,58 \text{ atm}$

$$H_{4,75\text{atm}} = H_{1\text{atm}} - |\Delta H|$$

$$\Delta H = 1,72 \text{ kcal/kg}$$

$$H_{4,75\text{atm}} = 383,07 - 1,72$$

$$H_{4,75\text{atm}} = 381,35 \text{ kcal/kg}$$

b) $T_2 = 405,6 \text{ °C}$ et $P = 1 \text{ atm}$

$$H_{1\text{atm}} = \alpha (4-d_{15}) - 73,8$$

$$\alpha = 117,44$$

$$H_{1\text{atm}} = 299,53 \text{ kcal/kg}$$

Pour : $T_2 = 405,6^\circ\text{C}$ et $P = 4,75 \text{ atm}$

$$H_{4,75\text{atm}} = H_{1\text{atm}} - |\Delta H|$$

$$\Delta H = 1,48 \text{ kcal/kg}$$

$$H_{4,75\text{atm}} = 299,53 - 1,48$$

$$H_{4,75\text{atm}} = 298,05 \text{ kcal/kg}$$

A l'aide des deux températures de calcul et les enthalpies correspondantes, on trace le graphe $H=f(T)$

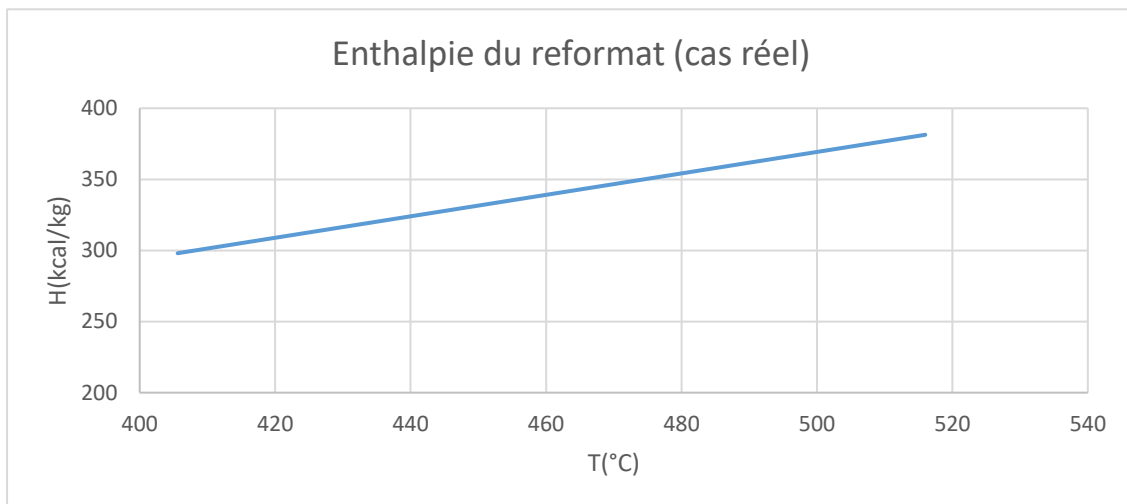


Figure VI.8 : Enthalpie du reformat en fonction de la température (cas réel)

VI.3.1.3 Enthalpie du gaz circulant

L'enthalpie du gaz circulant est donnée par l'équation suivante :

$$H_c = \sum H_i(t) \cdot y_i$$

Avec :

H_c : Enthalpie du gaz circulant dans les conditions d'utilisation (T, P)

$H_i(t)$: Enthalpie du constituant « i » dans le gaz circulant

y_i : Concentration massique du constituant « i » dans le gaz circulant

Les résultats sont regroupés dans le tableau VI.24:

	Constituant	y_i (% masse)	T=526,7 °C		T= 405,7 °C	
			H_i	$H_i \cdot y_i$	H_i	$H_i \cdot y_i$
Cas design	Hydrogène	28,655	2769,41	793,85	2342,34	671,50
	Méthane	4,534	747,34	33,85	571,95	25,93
	Ethane	9,044	686,64	62,01	524,49	47,43
	Propane	11,380	675,08	76,82	517,51	58,89
	Isobutane	15,001	669,68	100,46	515,03	77,26
	n-butane	17,420	664,75	115,80	510,85	88,99
	Isopentane	9,133	665,79	60,81	513,25	46,87
	n-pentane	4,863	658,62	32,03	506,81	24,65
	La somme	100,00	-	1275,63	-	1041,52
	Cas réel	Constituant	y_i (% masse)	T=516 °C		T= 405,6 °C
			H_i	$H_i \cdot y_i$	H_i	$H_i \cdot y_i$
Hydrogène		29,787	2731,64	813,67	2341,93	697,59
Méthane		4,897	731,83	35,84	571,76	27,99
Ethane		12,635	672,30	84,95	524,36	66,25
Propane		18,276	661,25	120,85	517,38	94,56
Isobutane		11,928	656,01	78,25	514,92	61,42
n-butane		10,612	651,17	69,10	510,72	57,20
Isopentane		7,906	652,31	51,57	513,20	40,57
n-pentane		3,959	645,25	25,55	506,68	20,06
La somme	100,00	-	1279,78	-	1062,64	

Tableau VI.24 : Enthalpie du gaz circulant

A l'aide des températures de calcul et des enthalpie correspondantes on trace le graphe $H=f(t)$

La Figure VI.9 représente l'enthalpie du gaz circulant en fonction de la température (cas design) :

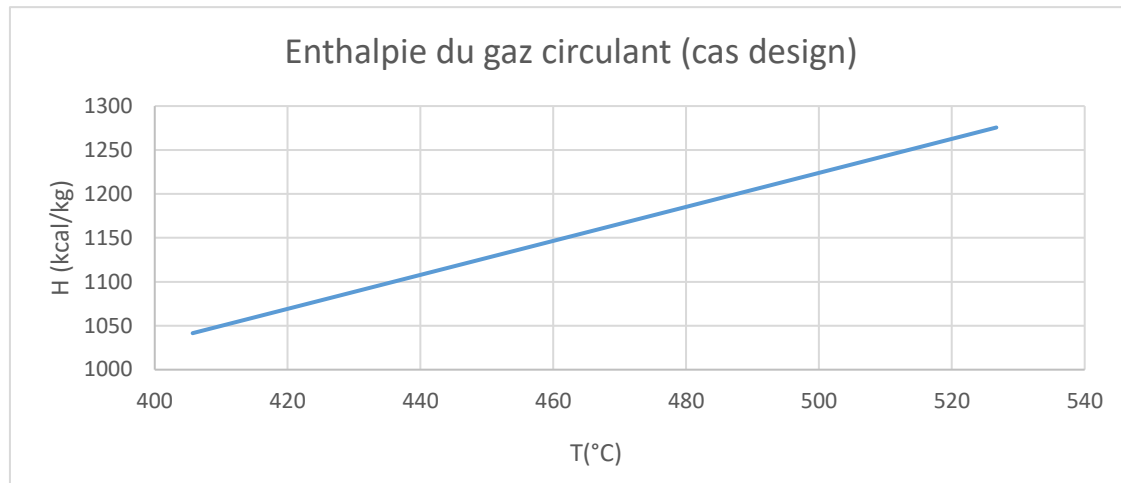


Figure VI.9 : Enthalpie du gaz circulant en fonction de la température (cas design)

La Figure VI.10 représente l'enthalpie du gaz circulant en fonction de la température (cas réel) :

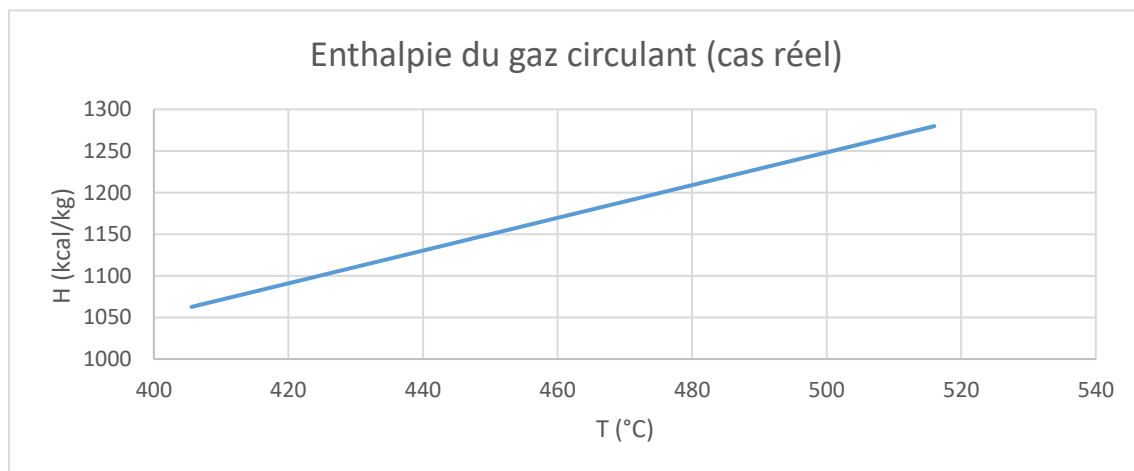


Figure VI.10 : Enthalpie du gaz circulant en fonction de la température (cas réel)

VI.3.1.4 Enthalpie du gaz formé

L'enthalpie du gaz formé est donnée par l'équation suivante :

$$H_c = \sum H_i(t) \cdot y_i$$

Avec :

H_c : Enthalpie du gaz formé dans les conditions d'utilisation (T, P)

$H_i(t)$: Enthalpie du constituant « i » dans le gaz formé

y_i : Concentration massique du constituant « i » dans le gaz formé

Vu que le gaz circulant et le gaz formé ont la même composition, ils auront les mêmes enthalpies donc les mêmes graphes et les mêmes tableaux pour les deux cas.

VI.3.2 Bilan thermique dans chaque réacteur

VI.3.2.1 Bilan thermique du premier réacteur (520-R-001)

Cas design	Entrée	Produits	Débit massique (Kg/h)	Température (C°)	Enthalpie (Kcal/Kg)	Quantité de chaleur (Kcal/h)
		Charge	82500	526.7	401.85	33152625
		Gaz recyclé	10239	526.7	1275.63	13061175.57
		Total	92739	-	-	46213800.57
	Sortie	Matière première non transformée	57466.55	405.7	307.61	17677285.45
		Reformat	25030.5	405.7	298.15	7462843.58
		Gaz formé	2.95	405.7	1041.52	3072.48
		Gaz recyclé	10239	405.7	1041.52	10664123.28
		Total	92739	-	-	35807324.79
	Cas réel	Entrée	Produits	Débit massique (Kg/h)	Température (C°)	Enthalpie (Kcal/Kg)
Charge			74205	516	394.76	29293165.8
Gaz recyclé			37000	516	1279.78	47351860
Total			111205	-	-	76645025.8
Sortie		Matière première non transformée	50614.3	405.6	309.01	15640324.84
		Reformat	23589.77	405.6	298.05	7030930.95
		Gaz formé	0.93	405.6	1062.64	988.25
		Gaz recyclé	37000	405.6	1062.64	39317680
		Total	111205	-	-	61989924.05

Tableau VI.25 : Bilan thermique du premier réacteur

VI.3.2.2 Bilan thermique du 2ème réacteur (520-R-002)

Cas design	Entrée	Produits	Débit massique (Kg/h)	Température (C°)	Enthalpie (Kcal/Kg)	Quantité de chaleur (Kcal/h)
		Matière première	57466.55	526.7	401.85	23092933.12
		Reformat	25030.5	526.7	390.05	9763146.53
		Gaz formé	2.95	526.7	1275.63	3763.11
		Gaz recyclé	10239	526.7	1275.63	13061175.57
		Total	92739	-	-	45921018.33
	Sortie	Matière première non transformée	40472.06	444.6	337.91	13675913.79
		Reformat	36868.61	444.6	327.70	12081843.5
		Gaz formé	5159.33	444.6	1117.08	5763384.35
		Gaz recyclé	10239	444.6	1117.08	11437782.12
		Total	92739	-	-	42958923.76
Cas réel	Entrée	Produits	Débit massique (Kg/h)	Température (C°)	Enthalpie (Kcal/Kg)	Quantité de chaleur (Kcal/h)
		Matière première non transformée	50614.3	516	394.76	19980501.07
		Reformat	23589.77	516	381.35	8995958.79
		Gaz formé	0.93	516	1279.78	1190.19
		Gaz recyclé	37000	516	1279.78	47351860
		Total	111205	-	-	76329510.05
	Sortie	Matière première non transformée	36283.68	448.9	342.64	12432240.12
		Reformat	33363.40	448.9	330.72	11033943.65
		Gaz formé	4557.92	448.9	1139.84	5195299.53
		Gaz recyclé	37000	448.9	1139.84	42174080
		Total	111205	-	-	70835563.3

Tableau VI.26 : Bilan thermique du 2ème réacteur

VI.3.2.3 Bilan thermique du 3ème réacteur (520-R-003)

		Produits	Débit massique (Kg/h)	Température (C°)	Enthalpie (Kcal/Kg)	Quantité de chaleur (Kcal/h)
Cas design	Entrée	Matière première	40472.06	526.7	401.85	16263697.31
		Reformat	36868.61	526.7	390.05	14397192.21
		Gaz formé	5159.33	526.7	1275.63	6581396.13
		Gaz recyclé	10239	526.7	1275.63	13061175.57
		Total	92739	-		50303461.22
		Sortie	Matière première non transformée	27308.20	463.1	352.32
	Reformat		43327.95	463.1	341.75	01807326.91
	Gaz formé		11863.85	463.1	1152.79	13676527.64
	Gaz recyclé		10239	463.1	1152.79	11803416.81
	Total		92739	-	-	49908496.38
Cas réel	Entrée	Produits	Débit massique (Kg/h)	Température (C°)	Enthalpie (Kcal/Kg)	Quantité de chaleur (Kcal/h)
		Matière première non transformée	36283.68	516	394.76	14323345.52
		Reformat	33363.40	516	381.35	12723132.59
		Gaz formé	4557.92	516	1279.78	5833134.85
		Gaz recyclé	37000	516	1279.78	47351860
		Total	111205	-	-	80231472.96
	Sortie	Matière première non transformée	25370.85	464.9	355..07	9008427.71
		Reformat	38700.73	464.9	342.80	13266610.24
		Gaz formé	10133.42	464.9	1171.20	11868261.5
		Gaz recyclé	37000	464.9	1171.20	43334400
Total		111205	-	-	77477699.45	

Tableau VI.27 : Bilan thermique du 3ème réacteur

VI.3.2.4 Bilan thermique du 4ème réacteur (520-R-004)

		Produits	Débit massique (Kg/h)	Température (C°)	Enthalpie (Kcal/Kg)	Quantité de chaleur (Kcal/h)
Cas design	Entrée	Matière première	27308.20	526.7	401.85	10973800.17
		Reformat	43327.95	526.7	390.05	16900066.90
		Gaz formé	11863.85	526.7	1275.63	15133882.98
		Gaz recyclé	10239	526.7	1275.63	13061175.57
		Total	92739	-	-	56068925.62
	Sortie	Matière première non transformée	16880.65	476.3	354.12	5977775.77
		Reformat	46779.70	476.3	343.63	16074908.31
		Gaz formé	18839.65	476.3	1158.27	21821401.41
		Gaz recyclé	10239	476.3	1158.27	11859526.53
		Total	92739	-	-	55733612.02
Cas réel	Entrée	Produits				
		Matière première non transformée	25370.85	516	394.76	10015396.75
		Reformat	38700.73	516	381.35	14758523.39
		Gaz formé	10133.42	516	1279.78	12968548.25
		Gaz recyclé	37000	516	1279.78	47351860
	Total	111205	-	-	85094328.39	
	Sortie	Matière première non transformée	16275.99	473.4	361.67	5886537.30
		Reformat	41811.20	473.4	349.21	14600889.15
		Gaz formé	16117.81	473.4	1187.86	19145701.79
		Gaz recyclé	37000	473.4	1187.86	43950820
Total		111205	-	-	83583948.94	

Tableau VI.28 : Bilan thermique du 4ème réacteur

VI.4 Interprétation des résultats

VI.4.1 Taux de conversion dans chaque réacteur

D'après la figure VI.2 on remarque que le taux de conversion dans chaque réacteur pour le cas design est légèrement supérieur à celui du cas réel qui peut être expliqué par le taux de conversion des familles d'hydrocarbures dans tous les réacteurs sauf le premier, cette exception est due au taux de conversion des paraffines dans le premier réacteur.

VI.4.2 Quantité du reformat dans chaque réacteur

La figure VI.3 confirme que le débit massique du reformat dans chaque réacteur pour le cas design est toujours supérieur à celui du cas réel. L'accroissement du débit massique du reformat est dû à la conversion continue des familles d'hydrocarbures (déshydrogénation des naphènes en aromatiques et la déshydrocyclisation des paraffines).

VI.4.3 Quantité du gaz formé

La figure VI.4 montre une augmentation du débit massique du gaz formé dans chaque réacteur, Cette augmentation peut être expliquée par les réactions qui produisent du gaz (déshydrogénation des naphènes et la déshydrocyclisation des paraffines, hydrocraquage).

VI.4.4 Bilan matière

Les bilans matières dans chaque réacteur pour chaque cas, ont été effectués selon l'équation suivante :

Débit d'entrée = Débit de sortie

$$\sum m_{ie} = \sum m_{is}$$

VI.4.5 Bilan thermique

Les bilans thermiques dans chaque réacteur pour chaque cas, ont été effectués selon les équations suivantes :

- L'enthalpie pour chaque constituant est calculée par la formule suivante :

$$H_i = C_{pi} \cdot T_i$$

- La quantité de chaleur pour chaque constituant est calculée par la formule suivante :

$$Q_i = m_i \cdot H_i$$

- La quantité de chaleur à l'entrée de chaque réacteur est calculée par la formule suivante :

$$Q_e = \sum Q_{ie}$$

- La quantité de chaleur à la sortie de chaque réacteur est calculée par la formule suivante :

$$Q_s = \sum Q_{is}$$

-L'enthalpie de la réaction dans chaque réacteur est calculée comme suit :

$$\Delta H = \Delta Q / m_p = (Q_e - Q_s) / m_p$$

VI.4.5.1 Enthalpie de la réaction dans chaque réacteur

- **Premier réacteur (520-R-001)**

Cas design :

$$\Delta Q = Q_e - Q_s = 10406475,78 \text{ kcal/h}$$

$$\Delta H = 415,702 \text{ kcal/kg}$$

Cas réel :

$$\Delta Q = Q_e - Q_s = 14655101,75 \text{ kcal/h}$$

$$\Delta H = 621,224 \text{ kcal/kg}$$

- Dans le premier réacteur, les principales réactions sont endothermiques (déshydrogénation des naphènes)

- **Deuxième réacteur (520-R-002)**

Cas design :

$$\Delta Q = Q_e - Q_s = 2962094,57 \text{ kcal/h}$$

$$\Delta H = 174,297 \text{ kcal/kg}$$

Cas réel :

$$\Delta Q = Q_e - Q_s = 5493946,75 \text{ kcal/h}$$

$$\Delta H = 383,371 \text{ kcal/kg}$$

- Dans le 2ème réacteur, les principales réactions sont endothermiques (déshydrogénation des naphènes, isomérisation)

- La diminution de l'enthalpie est due à la présence de la réaction exothermique (isomérisation)

- **Troisième réacteur (520-R-003) :**

Cas design :

$$\Delta Q = Q_e - Q_s = 394964,84 \text{ kcal/h}$$

$$\Delta H = 30,004 \text{ kcal/kg}$$

Cas réel:

$$\Delta Q = Q_e - Q_s = 2753773,51 \text{ kcal/h}$$

$$\Delta H = 252,343 \text{ kcal/kg}$$

- Dans le troisième réacteur, les principales réactions sont endothermiques (déshydrocyclisation, craquage)
- La diminution de l'enthalpie est due à la présence de la réaction exothermique (craquage)

- **Quatrième réacteur (520-R-004) :**

Cas design :

$$\Delta Q = Q_e - Q_s = 335313,6 \text{ kcal/h}$$

$$\Delta H = 32,156 \text{ kcal/kg}$$

Cas réel :

$$\Delta Q = Q_e - Q_s = 1510380,15 \text{ kcal/h}$$

$$\Delta H = 166,069 \text{ kcal/kg}$$

- Dans le quatrième réacteur, les principales réactions sont endothermiques (déshydrocyclisation, craquage).
- La diminution de l'enthalpie est due à la présence de la réaction exothermique (craquage)

Notre projet de fin d'étude a été consacré à l'étude de la performance de l'unité du reformage à régénération catalytique en continue CCR de la raffinerie d'Alger dans le but de produire un reformat à haut indice d'octane ainsi qu'un gaz riche en hydrogène.

L'étude de ce projet a mené aux remarques suivantes :

- Le rendement en reformat pour un indice d'octane égale 102 est de 87.69 % dans le cas design et pour le cas réel, le rendement en reformat pour un indice d'octane égale 101 est de 88.52%, ce petit écart est dû aux conditions de fonctionnement de sévérité élevée (haute température et faible pression), car dans ces conditions l'indice d'octane augmente mais la production de reformat diminue légèrement.
- Le rendement en gaz pour le cas design est de 12.31% et pour le cas réel est de 11.48%.
- Les valeurs obtenues du cas design et du cas réel sont très proches donc on peut déduire que l'unité a une bonne performance.

D'après les résultats obtenus suite aux différents calculs effectués, nous permet de conclure que les hautes performances de l'unité de reformage à régénération catalytique en continu sont essentiellement dues aux fonctionnement à basse pression associé aux températures élevées, ce qui permet de produire un reformat à haut niveau de qualité et de rendement.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] Sonatrach compagnie algérienne du secteur pétrolier, activités, Wikipédia. URL :<https://fr.m.wikipedia.org/wiki/Sonatrach>
- [2] Raffinerie d'Alger, caractéristiques techniques « capacité de production », Wikipédia. URL : https://fr.m.wikipedia.org/wiki/Raffinerie_d%27Alger
- [3] Larousse, Pétrole, Encyclopédie Larousse.
- [4] Energy4me, Pétrole et Gaz Naturel ; SPE International, 2015.
- [5] Connaissance des énergies, Pétrole ; Fiche pédagogique, Groupe Aleen, 2014.
- [6] B. TISSOT, PETROLE - Le pétrole brut, Encyclopaedia Universalis.
- [7] G. LEFEBVRE, Chimie des hydrocarbures, Editions Technip, 1978.
- [8] X. Normand, Leçons Sommaires sur l'industrie de Raffinage du Pétrole : Tome 1, Paris : Edition Technip, 1999.
- [9] J.P. WAUQUIER, Le Raffinage de Pétrole : Tome 1, Edition Technip 1994.
- [10] Richard S.Krauss , Le Raffinage du pétrole partie industrielles chimiques et parachimiques, chapitre 78 collection encyclopédie du BIT.
- [11] Ministère du travail, de l'emploi et de l'insertion, Industrie pétrochimique, prétraitement du pétrole, dessalage, publié le 21 mars 2011.
- [12] Planète énergies, dossier « les techniques du raffinage », les trois étapes du raffinage, publié le 25 août 2014.
- [13] René DAUDIN, Encyclopædia Universalis [en ligne], « PÉTROLE - Le raffinage », les procédés de séparation, la distillation atmosphérique.
- [14] Manuel d'exploitation de l'unité de reformage catalytique de la raffinerie d'Alger.
- [15] Jean-pierre Favennec, le raffinage du pétrole Tome 5, exploitation et gestion de la raffinerie, édition technip ,163.
- [16] Christine Travers et Olivier Clause, le raffinage du pétrole brut, Produire de l'essence grâce au reformage catalytique (article). D'après G. Martino, « Reformage catalytique ». Procédés de transformation, P. Leprince, Edition Technip, 1998.
- [17] Boulouf Walid, mémoire, Étude théorique du reformage catalytique : application à l'échelle industrielle, université Ferhat Abbas – Setif.
- [18] D.B.X.M.Jean-Claude GUIBET, « Carburants », Encyclopædia Universalis.
- [19] Boubergoug Adel, « Régénération du catalyseur UOP (R86) du reformage catalytique », Mémoire de fin d'études Pour l'obtention du diplôme de Master II, En : Génie des procédés, Option : Génie chimique, Université BADJI MOKHTAR ANNABA année 2015/2016.
- [20] Gille FOURNIER et Jean-François JOLY, « Reformage catalytique », Edition Technique de l'ingénieur, paris (1978).

Références bibliographiques

[21] DERRAOUI Hind, TOUDERT Nadia, « Etude de la régénération en continu du catalyseur CR-401 dans l'unité de reformage catalytique CCR-520 », Mémoire de fin d'études Pour l'obtention du diplôme de Master II, En : Génie des procédés, Option : Génie chimique, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene année 2020/2021.

Annexes

Annexes

TABLEAU II.1.3
CHALEURS SPÉCIFIQUES A PRESSION CONSTANTE (2)
 $C_p = a + bT + cT^2 + dT^3$ (cal/mole .°K)
Hydrocarbures

	a	b.10 ²	c.10 ⁵	d.10 ⁹	INTERVALLE DE TEMPERATURE
Méthane	4,75	1,2	0,303	- 2,63	273-1500°K
Ethane	1,648	4,124	- 1,53	1,74	
Propane	- 0,966	7,279	- 3,755	7,58	
n-Butane	0,945	8,873	- 4,38	8,36	
Isobutane	- 1,89	9,936	- 5,495	11,92	
n-Pentane	1,618	10,85	- 5,365	10,10	
Isopentane	- 2,273	12,434	- 7,097	15,86	
Néopentane	- 3,865	13,305	- 8,018	18,83	
n-Hexane	1,657	13,19	- 6,844	13,78	
Ethylène	0,944	3,735	- 1,993	4,22	
Propylène	0,753	5,691	- 2,91	5,88	
1-Butène	- 0,24	8,65	- 5,11	12,07	
Isobutène	1,65	7,702	- 3,981	8,02	
Butène-2-cis	- 1,778	8,078	- 4,074	7,89	
Butène-2-trans	2,34	7,22	- 3,403	6,07	
Cyclopropane	- 6,481	8,206	- 5,577	15,61	
Cyclopentane	- 12,957	13,087	- 7,447	16,41	
Méthylcyclopentane	- 12,114	15,38	- 8,915	20,03	
Cyclohexane	- 15,935	16,454	- 9,203	19,27	
Méthylcyclohexane	- 15,07	18,972	- 10,989	24,09	
Benzène	- 8,65	11,578	- 7,54	18,54	
Toluène	- 8,213	13,357	- 8,23	19,2	
Ethylbenzène	- 8,398	15,935	- 10,003	23,95	
Styrène	- 5,968	14,354	- 9,15	22,03	
Cumène	- 9,452	18,686	- 11,869	28,9	
o-Xylène	- 3,789	14,291	- 8,354	18,8	
m-Xylène	- 6,533	14,905	- 8,831	20,05	
p-Xylène	- 5,334	14,22	- 7,984	17,03	
Acétylène	5,21	2,2008	- 1,559	4,349	
Méthylacétylène	4,21	4,073	- 2,192	4,713	
Diméthylacétylène	3,54	5,838	- 2,76	4,974	
Propadiène	2,43	4,693	- 2,781	6,484	
Butadiène-1-3	- 1,29	8,35	- 5,582	14,24	
Isoprène	- 0,44	10,418	- 6,762	16,93	

Annexe 01 : Chaleur spécifique des hydrocarbures

Substances minérales

	a	b.10 ⁴	c.10 ⁷	d.10 ¹⁰	INTERVALLE DE TEMPERATURE
Azote	6,903	- 3,753	19,3	- 6,861	273-1800°K
Oxygène	6,085	36,31	- 17,09	3,133	273-1800°K
Air	6,713	4,097	11,47	4,696	273-1800°K
Hydrogène	6,952	- 4,576	9,563	- 2,079	273-1800°K
Oxyde de carbone	6,728	4,001	12,83	- 5,307	273-1800°K
Gaz carbonique	5,316	142,85	- 83,62	17,84	273-1800°K
Vapeur d'eau	7,7	4,594	25,21	- 8,587	273-1800°K
Soufre biatomique S ₂	6,499	52,98	- 38,88	9,52	273-1800°K
Anhydride sulfureux SO ₂	6,157	138,4	- 91,03	20,57	273-1800°K
Anhydride sulfurique SO ₃	3,918	348,3	- 267,5	77,44	273-1500°K
H ₂ S	7,07	31,28	13,64	- 7,867	273-1800°K
Sulfure de carbone	7,39	148,9	- 109,6	27,6	273-1800°K
Oxysulfure de carbone	6,222	153,6	- 105,8	25,6	273-1800°K
Fluor	6,115	58,64	- 41,86	9,797	273-2000°K
Chlore	6,8214	57,095	- 51,07	115,47	273-1500°K
Brome	8,051	24,62	- 21,28	6,406	273-1500°K
Iode	8,504	13,135	- 10,694	3,125	273-1800°K
HF	7,201	- 11,78	15,76	- 3,76	273-2000°K
HCl	7,244	- 18,2	31,7	- 10,36	273-1500°K
HBr	7,169	- 16,04	33,14	11,61	273-1500°K
HI	6,702	4,546	12,16	- 4,813	273-1900°K
NO	6,461	23,58	- 7,705	0,8729	
N ₂ O	5,758	140,04	- 85,08	26,26	
NO ₂	5,48	136,5	- 84,1	18,8	
N ₂ O ₄	7,9	446	- 271	0	
Cyanogène	9,82	148,58	- 65,71		273-1500°K
Acide cyanhydrique	6,34	83,75	- 26,11		273-1000°K

Annexe 02 : Chaleur spécifique des substances minérales