

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
CENTRE UNIVERSITAIRE DE TISSEMSILT
INSTITUT DES SCIENCES & TECHNOLOGIES

Calcul cinétique et thermodynamique des réactions catalytiques de procédé de reforming

Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme
De Master académique
En «*Génie du raffinage*»

Réalisé par : S, DRIZI S et B, BENYAMINA

Tissemsilt - 2017/2018

Remerciement

*Avant tout nous tenons à remercier notre Dieu le tout puissant de nous avoir donné la foi, la force
et le courage*

*Nous adressons nos remerciements les plus profonds à l'ensemble du jury qui nous ont honorés par
leur présence et particulièrement notre directrice de recherche*

Mme. BERDAA.H

En fin, nous remercions très particulièrement nos amis pour leurs soutiens durant toute l'année.

*Nous remercions aussi toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de
notre travail.*

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

*Les chers parent pour m'avoir soutenu et encouragé dans ce tournant de ma
vie .J'espère bien qu'ils sont satisfait de moi.*

Mes meilleurs amis, En qui je garderai meilleurs souvenirs.

*Tous les professeurs et enseignants universitaires qui m'ont permis, par leurs
efforts d'atteindre cette réussite.*

Sommaire

Remerciement	
Dédicace	
Liste des tableaux	
Liste des figures	
Nomenclature	
Introduction Générale	01
Chapitre 01 : Description de la raffinerie d'Arzew	
1-1- Introduction	09
1-2- Historique	12
1-3- Description de complexe	13
1-4- Situation géographique	13
1-5- Capacités de production	14
1-6- Les principales zones du complexe	15
1-7- Mission de la raffinerie d'Arzew	19
Chapitre 02 : Généralité sur le reformage catalytique	
2-1- Introduction	19
2-2- Historique	19
2-3- Le pétrole	20
2-4- Généralité sur l'essence	21
2-4-1- Caractéristiques des essences	21
2-4-2- Les types d'essences	21
2-4-3- Consommation des essences en Algérie	22
2-5- Principe du procédé de reformage catalytique	23
2-6- Nécessité du reformage catalytique	15
2-7- But et objectifs du procédé de reformage catalytique	15
2-8- Caractéristiques physico-chimique du reformage	16
2-9- unité de reformage catalytique	17
Chapitre 03 : Considération Thermodynamiques et Cinétiques	
3-1- Introduction	28
3-2- But	28
3-3- Type des réactions	28
3-4- Considération thermodynamique et cinétique	29
3-5- Caractéristiques générales	29

Chapitre 04 : Variables opératoires et différents procédés de reforming

4-1- Effet des variables opératoires.....	34
4-1-1- Température	34
4-1-2- Vitesse spatiale ou temps de contact.....	34
4-1-3- Pression de service.....	35
4-1-4- Rapport d'hydrogène/d'hydrocarbures : H ₂ /H.....	35
4-2- les différents procédés de reforming	35

Chapitre 05 : Catalyseurs

5-1- Introduction	38
5-2- Définition	38
5-3- Catalyseur de reforming catalytique.....	38
5-4- Caractéristiques du catalyseur.....	40
5-5- Le catalyseur R86.....	41
5-6- Régénération des catalyseurs	43

Chapitre 06 : Description du schéma technologique de l'unité de reforming catalytique

6-1 – Introduction.....	47
6-1-1- Section hydrobon.....	47
6-2- Introduction	47
6-2-1- Section platforming.....	47
6-3- Schéma de procédé	49

Chapitre 07 : Calcul cinétiques et technologiques

Problématique	41
7-1- Données pratiques	52
7-2- Données initiales nécessaires et leur détermination	52
7-3- Calcul du premier réacteur	61
7-4- Calcul du deuxième réacteur	69
7-5- Calcul du troisième réacteur	74
7-6- Interprétation	78
7-7- Recommandations	79
Conclusion Générale	80

Liste des références bibliographiques

Annexes

Résumé

Liste des figures

Figure n°1 : Vue aérienne de la zone industrielle d'Arzew avec les différents ports.....	13
Figure n°2 : La carte géographique de la raffinerie d'Arzew RAI/.....	14
Figure n°3 : la zone 4 carburant de la raffinerie d'Arzew.....	16
Figure n°4 : Consommation des essences en Algérie, année 2012.....	23
Figure n°5 : Reformage catalytique –principe.....	24
Figure n°6 : représente la variation des hydrocarbures dans les trois réacteurs en %.....	78

Liste des tableaux

Tableau n°1 : les différentes gammes des produits de RAIZ.....	06
Tableau n°2 : Principales caractéristiques des catalyseurs PT/Al ₂ O ₃	28
Tableau n°3 : les principales caractéristiques des catalyseurs.....	28
Tableau n°4 : Composition de la charge (PONA)	52
Tableau n°5 : Les imputes dans la charge	52
Tableau n°6 : Distillation ASTM.....	52
Tableau n°7 : Caractéristiques du platformat (distillation ASTM).....	53
Tableau n°8 : Composition du gaz circulant.....	53
Tableau n°9 : Composition des gaz formés	53
Tableau n°10 : Quantité de différents hydrocarbures de la charge	58
Tableau n°11 : Quantité des différents Composition du gaz circulant	58
Tableau n°12 : Pression partielle de différents hydrocarbures de charge.....	60
Tableau n°13 : La charge de deuxième réacteur.....	69
Tableau n°14 : Les pressions partielles des constituants de la charge entrant dans le deuxième réacteur.....	69
Tableau n°15 : Composition du gaz quittant le deuxième réacteur	72
Tableau n°16 : Bilan matière du deuxième réacteur.....	73
Tableau n°17 : Quantité et composition de la charge du troisième réacteur	74
Tableau n°18 : Quantité des constituants à l'entrée et sortie du troisième réacteur	76
Tableau n°19 : Bilan matière du troisième réacteur	77

Nomenclature

TVR: Tension de Vapeur Reid

η : Taux de recyclage du gaz riche en H₂

W : Vitesse spatiale

n : nombre d'octane de carbone dans la molécule d'hydrocarbure.

N_N et N_P : quantité en % molaire des hydrocarbures naphthéniques et paraffiniques dans la charge subissant les transformations chimiques [K mole / K mole].

V_R : vitesse spatiale volumique inverse, [Kg catalyseur / K mole / hMP] [Kg catalyseur / K mole / h matière première].

K₁ : constante de vitesse de réaction déterminée graphiquement en fonction de la température (schéma 2) en K mole / h.Pa.Kg catalyseur.

P_N, P_A, P_P, P_{H₂} : pressions partielles des hydrocarbures naphthéniques, aromatiques, paraffiniques, et de l'hydrogène en pascal.

KP₁ : constante d'équilibre chimique en Pa³.

K₂ : constante de vitesse de réaction déterminée graphiquement (schéma 3) en K mole / h.Pa² kg catalyseur.

K₃ et K₄ : constantes de vitesses de réactions déterminées graphiquement en fonction de la température (schéma 4) en K mole / h kg catalyseur.

KP₂ : constante d'équilibre chimique en Pa⁻¹.

Mm : Masse moléculaire moyenne

Mi : Masse moléculaire du constituant i

yi : Pourcentage massique du constituant i

y'i : Pourcentage molaire du constituant i

T_{50%} : Température de 50% distillée de la charge en °kelvin

G_C : Quantité de la charge en kg / h.

ρ_C : Masse volumique de la charge en kg / m³

G_{ch} : quantité de la charge en kg/h

ρ_{cat} : La masse volumique du catalyseur

P : pression totale dans l'appareil

V_{R1} : Quantité de catalyseur par kmole/h de matière première dans le premier réacteur.

n_{CN} : Quantité des naphthènes dans la charge en kmole / h.

Mc₂ : Quantité du catalyseur dans le second réacteur.

nc₂ : Nombre de kmole / h de la charge entrante dans le second réacteur.

y'_{cp₂} : % molaire des paraffines dans la charge du deuxième réacteur

η_{c₂} : Quantité en kmole/h de la charge du deuxième réacteur

V_{R3} : la quantité de catalyseur dans le réacteur par kmol/h de la charge du troisième réacteur.

y'_{p-3} : % molaire des paraffines dans la charge entrante dans le troisième réacteur.

η_{c₃} : La charge entrante dans le troisième réacteur.

Introduction Générale

Le pétrole est l'énergie la plus utilisée ; c'est en effet l'énergie de référence Primordiale et difficilement remplaçable dans le transport des individus comme des marchandises.

L'importance du pétrole est apparue avant et pendant la première guerre mondiale. Vers 1910, Winston Churchill, Lord de l'Amirauté, préconise d'utiliser le fuel lourd et non plus le charbon comme combustible pour les navires de guerre anglais. Si au début de la première guerre mondiale le cheval est encore la force de trait la plus importante, le rôle des tanks et Véhicules automobiles va bientôt s'avérer prépondérant. Les avions de combat font mêmes leur apparition dans les derniers mois du conflit. [35]

Le pétrole ou le gaz ne sont pas utilisés d'une façon brute, mais ils doivent passer par des étapes, ou ils subiront plusieurs traitements. On appelle ces étapes : l'industrie pétrolière.⁵

Le raffinage du pétrole désigne l'ensemble des traitements et transformations visant à tirer du pétrole le maximum de produits à haute valeur commerciale. Le pétrole brut, tel qu'il sort du puits est un mélange presque inutilisable en l'état. Il faut donc le fractionner par distillation et traiter chimiquement les fractions obtenus par des opérations d'obtenir des produits qui conviennent le mieux aux multiples besoins de notre civilisation. Le pétrole, une fois arrivé à la raffinerie [1], il ya Plusieurs technologies sont utilisées dans ces opérations de raffinages, on y trouve : la distillation, le craquage thermique et le craquage catalytique et le reformage. [38]

Première étape du raffinage, la distillation permet de séparer les différentes fractions d'hydrocarbures contenues dans le pétrole brut. On ne cherche pas à obtenir des produits purs, mais plutôt des "coupes", c'est-à-dire des mélanges plus simples réunissant des hydrocarbures dont le nombre d'atomes de carbone est proche [33]. Du haut en bas de la colonne, on soutire ainsi :

le kérosène, le gasoil léger, le gasoil lourd et le résidu atmosphérique (fond de colonne), La tête de colonne de laquelle on sépare le gaz du liquide (essence légère) par refroidissement [32].

Après le départ des gaz C3 et C4, et aux alentours de 40°C la première goutte de distillat liquide apparaît ; lorsqu'on récupère 25% du volume de brut ; jusqu'à environ 205°C, cette fraction correspond à la fraction des essences. Ce produit c'est la charge d'unité de reformage [34].

Le reformage catalytique Il permet d'obtenir, a partir des essences lourdes et sous l'action de la chaleur, de la pression et d'un catalyseur, des essences a haut indice d'octane qui entre dans la composition des carburants automobiles. A partir d'un naphta lourd débarrassé de soufre, Le produit passe à travers une série de 3 réacteurs qui transforment les produits naphéniques en produits aromatiques en les débarrassant partiellement de l'hydrogène 6, Dans cette opération, on peut ajouter des additifs à l'essence pour améliorer le rendement et l'efficacité. Aussi bien, les raffineries représentent un bon fournisseur de produits (reformage catalytique et alkylation) [39].

Dans notre projet de thème calcul cinétiques et thermodynamiques des réactions catalytiques de procédé de reforming de la zone des carburants de la raffinerie d'Arzew mise au

point d'un catalyseur bi fonctionnel, nous allons étudier théoriquement le procédé de reformage catalytique et calculer les réaction chimiquement et thermodynamiquement qui c'est déroule dans les trois réacteur et en a prendre comme exemple l'unité 12 de platforming dans la raffinerie d'Arzew, notre travail est subdivisé en deux parties:

Partie théorique :

- 1^{er} Chapitre : - description de la raffinerie d'Arzew
- 2^{ème} Chapitre: - généralité sur reforming catalytique.
- 3^{ème} Chapitre : - Considération Thermodynamiques et Cinétiques
- 4^{ème} Chapitre : - Variables opératoires et types de procédés du reformage catalytique
- 5^{ème} Chapitre : - Catalyseurs
- 6^{ème} Chapitre : - Description du schéma technologique de l'unité de reforming catalytique

Partie calcule :

- 7^{ème} Chapitre : - Calcule cinétique et thermodynamique des trios réacteurs

Chapitre 01

Introduction

Le pétrole à pris une place considérable dans la civilisation, non seulement parce qu'il est un producteur d'énergie qui avec le gaz naturel forment les 60% des besoins énergétiques mondiaux, de plus les hydrocarbures qui le composent permettent en outre la fabrication des produits énergétiques comme les lubrifiants, les bitumes et les produits pétrochimiques à savoir les caoutchoucs synthétiques, matières plastiques, fibre synthétiques, solvants, détergents.....etc. Jusqu'au 1900, le pétrole n'a servi qu'à l'éclairage villes, mais après le développement du moteur à diesel, l'emploi exclusif de celui-ci est imposé d'où le domaine d'utilisation du pétrole brut est devenu extrêmement vaste.

Cette industrie basée sur des procédés chimiques comme le reformage catalytique, craquage catalytique, isomérisation et sur des procédés physiques de séparation comme : extraction, distillation, adsorption.

Les échanges internationaux en matière pétrolières, que ce soit brut ou produit finis, sont régis par des contrats ou produit finis, sont régis par des contrats ou des réglementations de vente répandant à des réglementations de vente répandant à des spécifications assurent le transport, l'exploitation et l'utilisation des produits finis.

En effet, ces spécifications offrent à l'utilisateur une garantie de qualité. De ce l'Algérie figure sur l'échelle internationale avec des réserves moyennes en pétrole brut contenu dans une multitude de gisements éparpillés a travers le bassin saharien. La principale d'entre eux, est le gisement Hassi-Messoud.

Suite aux développements et aux recherches qu'ont été effectuées sur le pétrole, un certain nombre de spécifications ont été fixées par les transporteurs et les raffineurs en vue d'évaluer sa qualité et son mode de traitement

1-2 Historique

La raffinerie d'Arzew est considérée comme un important complexe industriel réalisé dans le cadre du premier plant dans les années 70, elle occupe une superficie de 150 jusqu'à 170 hectares de la zone industrielle sur le plateau d'El-Mohgon à environ 40 kilomètres d'Oran et environ 5km de la mer méditerranée. La raffinerie a été construit en dans le cadre du premier plant quinquennal 1970-1973 par un groupe japonais (société japonaise JAPAN GASOLINE CORPORATION) .En 1984 d'autres unités ont été rajoutées [1].

De par sa position géographique stratégique, son infrastructure portuaire existante accentue davantage par l'important développement urbano-industriel du a l'implantation du complexe pétrochimique qui a été conçu initialement comme un facteur de la politique d'aménagement du territoire et n'a malheureusement pas assuré le développement socio-économique de façon harmonieuse, la ville d'Arzew se caractérisé par une problématique spécifique a la présence du

complexe pétrochimique qui lui conféré une fonction industrielle [4]. Le complexe pétrochimique d'Arzew est l'un des trois plus importants pole industriels du pays [5].



Figure01: Vue aérienne de la zone industrielle d'Arzew avec les différents ports

1-3 Description de complexe

La raffinerie d'Arzew par sa diversité de production se classa au premier rang des complexes édifiés sur le territoire national. Elle a été importante dans le cadre quinquennal 1970-1973 par la société japon Gazoline company (JGC) et s'est étendue par une extension de ses unités de production de bitumes en 1975 ; ainsi elle a été suivie par une autre extension de ses unités de lubrifiants en 1983 depuis 1987 la raffinerie d'Arzew est gérée par la société NAFTEC .

La raffinerie d'Arzew s'étend sur une superficie de 150 hectares, au niveau de la zone industrielle. Le démarrage des unités a été réalisé à partir de juillet 1972, et la mise en service était pour mars 1973.

En 1978, suite aux besoins importants de lubrifiants, la réalisation d'un ensemble intégré de production d'huiles de base fut lancée.

La raffinerie est devisée deux unités de production :

Production 1 qui englobe les zones : 03, 04, 06, 07, et 10.

Production 2 englobe la zone : 05, 19 et 3000. [2]

1-4 Situation géographique

La raffinerie d'Arzew est implantée dans la zone industrielle à 2km d'Arzew ;elle est située sur le plateau de localité d'El-Mohgen au carrefour de route nationale n°13 (Arzew-Sidi-Abbés) et à environ 40 km d'Oran .



Figure02: la carte géographique de la raffinerie d'Arzew RAI/Z

1-5 Capacités de production

La raffinerie dispose d'une capacité de traitement de 2,5 millions de tonnes/an de pétrole brut saharien (Hassi-Messoud) et de 280000 tonnes/an de brut importé (BRI) pour satisfaire les besoins de consommations internes en carburants, lubrifiants, bitumes et aussi exporter les produits excédentaires (naphta, kérosène, fiouls) la production de la raffinerie est très diversifiée, elle se compose comme suite [2] :

GPL	Propane
	Butane
	Essence super
	Essence normale
	Naphta
CARBURANTS	Kérosène
	Gasoil
	Fuel HTS
	Fuel BTS
	Huile de base
	Huile finies
LUBRIFIANTS	Paraffine

	Graisse
BITUMES	Bitumes routiers
	Bitumes oxydés

Tableau01 : les différentes gammes des produits de RAIZ

1-6 Les principales zones du complexe

Le complexe est constitué de plusieurs zones ayant comme activités spécifiques suivantes :

Parking (zone 1)

Station de veille (zone 2)

L'utilité des zones 3 et 19

Les utilités constituent une zone importante au sein de la raffinerie d'Arzew, elles assurent la production de la vapeur, l'électricité, air et de l'eau distillée.

La zone 3 comprend les unités suivantes :

- Unité 31/unité 1100 : production de vapeur HP, BP, MP au moyen des chaudières alimentées en eau distillée.
- Unité 32/Unité 1600 : production d'eau distillée à l'aide d'évaporateur.
- Unité 33/Unité 1300 : distribution d'eau de refroidissement.
- Unité 34/Unité 1200 : production d'électricité.
- Unité 35/Unité 1400 : réception et distribution de fuel gaz.
- Unité36/Unité 1500 : production d'air service et instrument.
- Unité 37 : réseau d'incendie.
- Unité 280 : production gaz inerte
- Unité 1800 : traitement des effluents.

Les carburants (zone 4)



Figure 03: la zone 4 carburant

Le brut algérien provenant de Hassi-Mesaoud est utilisé comme charge principale dans la zone 4, elle est constituée de 03 unités suivantes :

Unité 11 : distillation atmosphérique dite (topping).

A partir de la distillation atmosphérique on obtient les coupes suivantes : GPL, LSRN, HSRN, Kérosène, LGO, HGO, BRA (brut réduit atmosphérique utilisé comme charge alimentant les zones 5 et 7 pour la fabrication des lubrifiants.

Unité 12 : platforming ou reformage catalytique avec 03 réacteurs.

Deux procédés sont utilisés : l'hydro-forming et le platforming.

Unité 13 : cette unité consiste à la séparation et récupération du propane et du butane des gaz de tête de l'unité 11 qui sont reçus comme charge dans cette unité.

Unité 17 : l'isomérisation des essences légères tire son intérêt de la faible sensibilité (RON-MON) des produits qu'elle fournit, malgré un indice d'octane recherche, modeste en comparaison des produits issus des autres procédés (reformage, alkylation.....).

Les lubrifiants (zone 07 & 05)

Ces deux zones ont pour but d'obtenir des huiles de base considérées comme matière première pour la fabrication des lubrifiants à partir du (BRA). ce dernier est un composé pétrolier lourd et visqueux recueilli au fond du topping.

Dans ces deux zones on distingue 5 unités :

Unité 21/100 : distillation sous vide.

Unité 22/200 : disasphaltage au propane.

Unité 23/300 : extraction au furfural.

Unité 24/400 : déparaffinage au MEC Toluène.

Unité 25/500 : hydrofinishing .

Unité 600 : hydrofinishing de paraffines.

Zone 06/unité 3000

Unité 51/3100 : unité de mélange et unité de mélange et conditionnement des huiles finies.

Unité 52/3200 : unité de traitement et conditionnement des paraffines.

Zone 9 : cette zone est destinée au stockage du brut et des résidus.

Zone 10 : cette zone est destinée à la fabrication des bitume de pétrole brut réduit importé, elle comprend deux unités :

Unité 14 : distillation sous vide fabrication du bitume routier

Zone 11, 12,13 : elles sont destinées à stocker le brut provenant de Hassi-Mesaoud

Administration générale (zone 14).

Laboratoire (zone 15).

Les zones de stockage

Zone 16 : destiner au stockage du naphta et de l'eau brut pour incendie.

Zone 17 : destiner au stockage du kérosène.

Zone 18 : destiner au stockage du fuel pour mélange ainsi que le stockage du slop.

Zone 20 : destiner pour la réception et l'approvisionnement des produits chimiques et les pièces de rechanges.

Zone 21 : zone futur.

Zone 22 et 23 : stockage du carburant.

Zone 24 : stockage de gas-oil.

Zone 25 : stockage du fuel.

Zone 26 : pour stockage du gaz de pétrole liquéfié (LPG)

Zone 27 : station de traitement des eaux usées et unité 1800.

Zone 28 : zone d'expédition

Zone 29 : pour le stockage du BRI

Station API/PPI (zone28)

Bassin PPI (parallèle plate interceptor) : compartimenté en neuf petites capacités dans les quelles sont logées des cellules de traitement fonctionnant ou individuellement.

Une grande partie des hydrocarbures selon le principe mécanique et récupérée dans une fosse puis transférée par pompage vers le bac de slop.

Bassin API (antiparallèle plate interceptor) : ou sont éliminés les traces d'hydrocarbures.

1-7- Mission de la raffinerie d'Arzew :

Les missions actuelles et futures de la raffinerie d'Arzew sont au nombre de six :

- Fournir la totalité du marché algérien actuel et futur en lubrifiants, paraffines et graisses, dans les limites technologiques des installations.
- Fournir la région ouest et sud ouest en carburants selon besoins actuels et futurs.
- Fournir le marché Algérien actuel et futur en bitumes, en coordination avec la raffinerie de Skikda.
- Maximiser la valeur des excédents exportables et atteindre les exigences du marché européen en qualité de produits.
- Adapter la raffinerie à l'essence et au diesel aux normes et qualités européennes.

Optimiser les consommations en additifs et produits chimiques. [3]

Chapitre 02

Introduction

L'adaptation de la catalyse au reformage n'a été mise au point, d'une manière pratique et rentable, que vers 1950 avec le platforming, reformage catalytique au platine de l'universel oil Product (U.O.P).

Une tentative sérieuse avait cependant été faite en 1939 avec l'hydro reformage de la standard oil développent, construit à ce moment-là par la M.K.Kellogg Co.

Dans cette installation, le naphta de charge était vaporisé à 530°C et les vapeurs passaient pendant une quinzaine de secondes dans un réacteur contenant un lit fixe catalytique composé de 10 % d'oxyde de molybdène sur alumine.après 5 à 10 heures d'usage, le catalyseur perdait son activité en se recouvrent de coke.les vapeurs de naphta étaient alors dirigées sur un second réacteur contenant du catalyseur frais pendant que le premier était mis hors circuit pour régénération.

La régénération se faisait par insufflation d'air additionné de vapeur d'eau pour oxyder le coke sans trop élever la température du catalyseur.

Ce genre d'installations était fort onéreux, à la fois en investissements et en frais d'exploitation. On en a tout de même construit une dizaine aux U.S.A. pendant la guerre de 1939, mais c'était surtout pour fabriquer du toluène dont on avait grand besoin.

Après la guerre, la S.O.D.et Kellogg ont essayé de moderniser le procédé en lui appliquant la technique "fluide" de circulation de catalyseur pulvérulent, mais un accident spectaculaire a interrompu pour longtemps la carrière des "fluide hydroforming".

Aujourd'hui, les unités de reformage catalytique utilisent en quasi-totalité le platine comme catalyseur mais les réactions que nous allons décrire s'obtiennent aussi, mais avec un peut moins de facilité avec l'oxyde de molybdène. Voyons donc comment le reformage catalytique transforme les hydrocarbures dont le point d'ébullition se situe généralement entre 80°et200°C. [6]

2-2 Historique

Elle est constituée de deux sections: section Hydrobon (Hydrotraitement) et section reforming. Le premier démarrage de cette unité a été effectué en 1972. Le catalyseur utilisé jusqu'à octobre 1987 est le catalyseur UOP bimétallique de type R16 F. Le passage du catalyseur R16F vers le R62 a été opéré en octobre 1987. Le changement de la charge R62 a été opéré en septembre 1997.Après, le passage du catalyseur R62 vers le R86 a été opérer en Novembre 2012.

. Capacité de l'unité : 8360 BPSD.

. Conditions opératoires :

* TEMPERATURE DE SERVICE : 471 à 543°C

* PRESSION DE SERVICE : 20 Kg/cm²

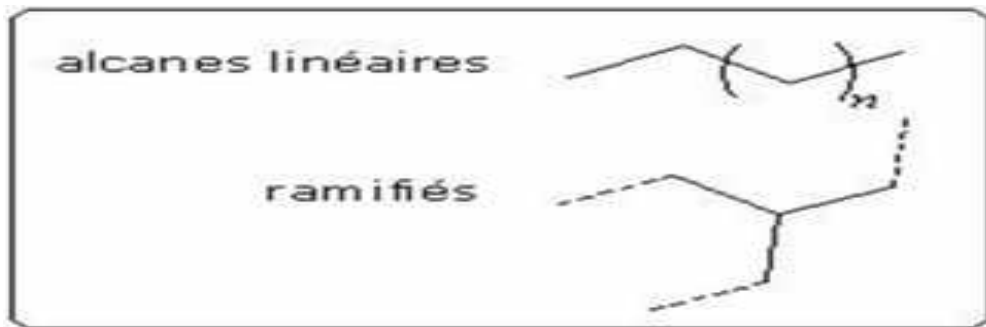
* RAPPORT MOLLAIRE H₂/HC : 3,5 à 6,0

* VITESSE SPATIALE (LHSV) : 1,6 h⁻¹ [10]

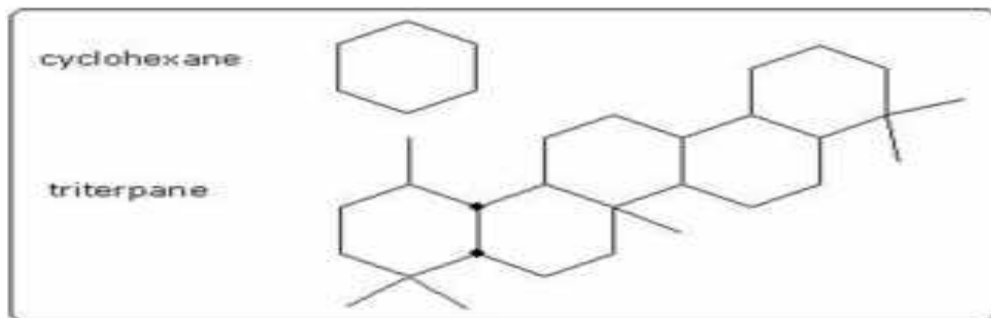
2-3 Le pétrole

La composition de chaque gisement est unique et dépend de son passé biologique et géologique. On y trouve plusieurs milliers de molécules différentes, essentiellement des hydrocarbures. Les pétroles sont classés en trois catégories principales en fonction de leur constituant majoritaire [17] :

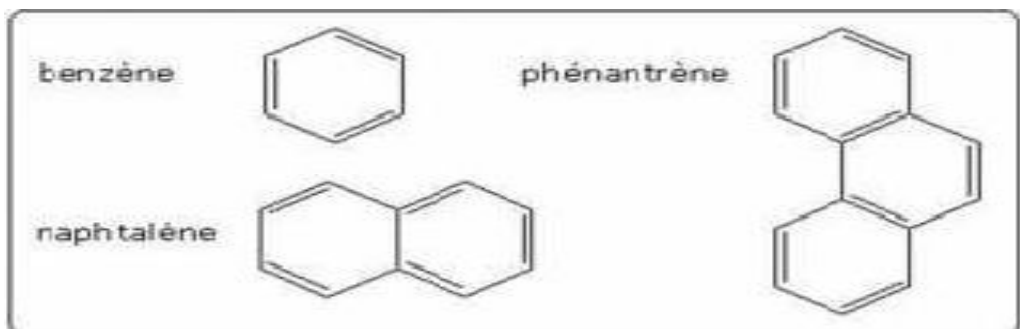
Exemple : Paraffiniques : ils contiennent une grande quantité d'alcanes, linéaires (« paraffines ») ou ramifiés (« iso-paraffines »), noncycliques



Naphténiques : ils contiennent une grande quantité d'hydrocarbures cycliques (cyclohexane ou « naphène » et dérivés) et polycycliques



Aromatiques : ils contiennent une grande quantité de composés aromatiques (benzène et dérivés)



Le pétrole brut, c'est à dire avant raffinage, contient également des éléments autres que le carbone et l'hydrogène : le soufre est le plus abondant (à hauteur de 0,2 à 5%), viennent ensuite l'azote et l'oxygène (de 0 à 1%). On trouve également des cations métalliques complexés (vanadium, nickel).[18]

Les pétroles les plus légers sont les plus demandés par les raffineurs, car ils donnent directement beaucoup de coupes légères de grande valeur (diesel, essence, naphtha). À l'inverse, les pétroles lourds donnent plus de produits, tels que des bitumes et du fioul résiduel, qu'il faut soit vendre tels quels à bas prix, soit convertir en coupes plus légères, notamment par hydrocraquage (ajout d'hydrogène) [19].

2-4- Généralité sur l'essence :

L'essence utilisée dans la vie courante provient du traitement en raffinerie du pétrole brut. Ce dernier est constitué d'un mélange complexe d'hydrocarbures, principalement composé de carbone et d'hydrogène mais également d'hétéroatomes tels que le soufre, l'azote ou l'oxygène. [14]

L'essence est un liquide inflammable, issu de la distillation du pétrole, utilisé comme carburant dans les moteurs à combustion interne. C'est un mélange d'hydrocarbures, auxquels peuvent être ajoutés des additifs. [8]

On y trouve en moyenne:

- 20% à 30% d'alcane, hydrocarbures saturés de formule C_nH_{2n+2}
- 5% de cyclo alcanes, hydrocarbures saturés cycliques;
- 30% à 45% d'alcènes, hydrocarbures insaturés;
- 30% à 45% d'hydrocarbures aromatiques, de la famille du benzène.

L'essence est composée d'un mélange complexe d'hydrocarbures comprenant des paraffines, des composés aromatiques, des oléfines et des composés soufrés [13]. Elle est formée en partie par un mélange de fractions liquides légères, appelées aussi naphtha, provenant de la distillation atmosphérique directe et ayant été au préalable traitées par des procédés d'isomérisation et de reformage catalytique.

2-4-1- Caractéristiques des essences

L'essence a longtemps été la partie la mieux valorisée du pétrole : on avait donc tendance à favoriser les bruts légers, conduisant facilement à des coupes à haut indice d'octane. Au contraire, les bruts lourds qui contiennent plus de composés à longue chaîne, étaient mal valorisés, et nécessitaient des traitements supplémentaires pour casser ces molécules et en faire des produits vendables. Les impuretés telles que le soufre sont particulièrement peu souhaitées, elles font donc l'objet de traitements spécifiques supplémentaires, ce qui ajoute au coût de traitement [15].

2-4-2 Les types d'essences

Les différents types d'essences présentent généralement des caractéristiques physiques proches les unes des autres, mais diffèrent par leur composition chimique et leur teneur en additifs.

Les différents types d'essences présents sur le marché international sont:

L'essence ordinaire : dont le RON ne dépasse pas 93-94, ne se vend pratiquement qu'en Allemagne et dans les pays sous-développés.

Le supercarburant classique: caractérisé par des valeurs minimales de RON et de MON, respectivement de 97 et 86. Il contient de faibles quantités d'alkyles de plomb (0.15 g/l), ce qui permet d'atteindre commodément et au coût les valeurs requises d'indices d'octane.

Le sans plomb: apparu en 1985 en Europe, le sans plomb est depuis l'essence de référence. Il est obligatoire pour les véhicules essence équipés d'un pot catalytique. A l'inverse, il n'est pas nécessaire d'avoir un véhicule catalysé pour utiliser une essence sans plomb. Désormais, l'addition de plomb dans les essences est interdite en vue de réduire la pollution et pour permettre un fonctionnement satisfaisant des pots catalytiques.

Le super 98:(SP 98 pour sans plomb), parfois appelé «super plus», présente des RON et MON supérieurs ou égaux, respectivement, à 98 et 88. Ces deux valeurs ne correspondent pas à des spécifications officielles, mais à des objectifs de qualité que se fixent les raffineurs en accord avec les constructeurs automobiles. Le SP 98 n'est aujourd'hui largement diffusé que dans quelques pays d'Europe comme la France, l'Allemagne et les Pays-Bas.

L'Euro super: est conforme à la norme en 228 (comité européen de normalisation); il doit présenter un RON minimal de 95 et un MON minimal de 85. Casera, dans les prochaines années, le type d'essence le plus répandu en Europe. [9]

2-4-3 Consommation des essences en Algérie

En 2012, Le marché Algérien consomme 3 millions de Tonnes/An d'essences (figure 05), sous trois formes de produits :

- Essence Normale RON 89, éthylée (900 000 Tonnes / An soit 30 % du marché).
- Essence Super RON 96, éthylée (1,5 Million Tonnes / An soit 50 % du marché).
- Essence Sans plomb, RON 95 (600 000 Tonnes / An soit 20 % du marché). [16]

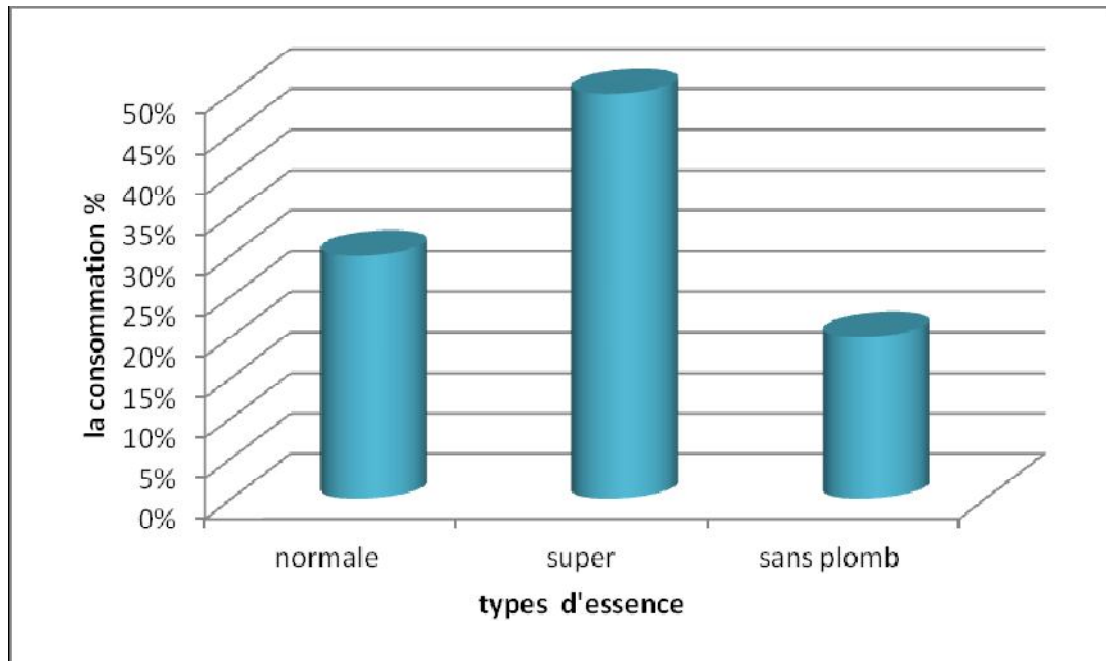


Figure 04 : Consommation des essences en Algérie, année 2012. [16]

2-5- Principe du procédé de reformage catalytique

La fonction originale du procédé de reforming catalytique est de valoriser le naphta lourd provenant de l'unité de distillation atmosphérique « HSRN ». Le naphta lourd est riche en « n-paraffines » et en « Naphtènes » et possède un indice d'octane faible d'environ 44. Les transformations chimiques recherchées dans ce procédé résultent en l'obtention d'un produit appelé réformât à forte teneur en aromatiques à partir de ces deux familles en présence d'un catalyseur. Les catalyseurs sont des substances actives qui participent à la réaction de transformation des hydrocarbures en l'accéléralant sans le moindre changement sur leur structure physico-chimique. Ce réformât à haut indice d'octane constituera une base pour la fabrication des essences commerciales.

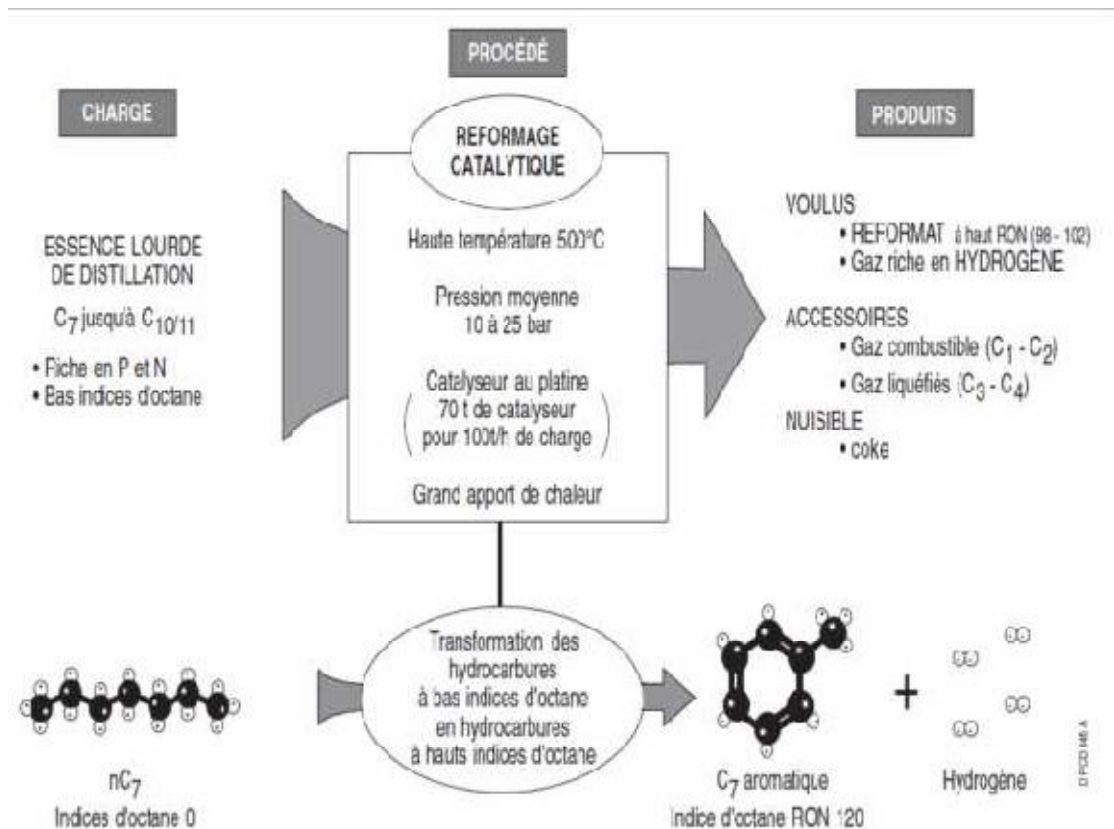


Figure 05: Reformage catalytique -principe- [11]

2-6 Nécessité du reformage catalytique

Les moteurs modernes exigent des carburants de haute qualité et les essences obtenues de la distillation atmosphérique ne correspondent pas toujours aux spécifications exigées. Le reformage catalytique a pour objet d'améliorer leurs qualité, en provoquant sous l'action de la chaleur et de catalyseurs, des isomérisations des chaîne linéaires en chaînes ramifiées ; ainsi que des cyclisations et une déshydrogénation conduisant à des cycles benzénique. [10]

2-7 But et objectifs du procédé

Le but du procédé est la transformation de coupes pétrolières à faible indice d'octane (40-60), issue de la distillation (naphta) ou depuis quelques temps produits par des procédés de transformation thermique (viscoréduction) ou catalytique (hydrocraquage et craquage catalytique), en basés pour carburants à haut indice d'octane (95-100).

Les charges traitées sont des mélanges d'hydrocarbures (paraffines, naphènes et aromatiques) contenant de 5 à 11 atomes de carbone et majoritairement 7.8 et 9. Elles sont aussi caractérisées par leur intervalle de distillation, leur densité, leur poids moléculaire moyen, leurs teneurs en impuretés (soufre, azote, métaux) et bien entendu leur indice d'octane.

Le procédé de Reforming catalytique c'est l'un des procédés les plus importants dans les raffineries .Il permet d'obtenir :

- a) **Essence** : indice d'octane élevé jusqu'à 95÷98 qu'on utilise comme composant de base des essences commerciales.
- b) **Hydrocarbures aromatiques** : les BTX qui sont utilisés comme matières premières dans l'industrie pétrochimique
- c) **Les gaz secs** : utilisés comme combustibles et comme matières premières pour le steam-cracking pour la fabrication d'hydrogène.
- d) **L'hydrogène sulfure** : utilisé pour la fabrication du soufre et de l'acide sulfurique.
- e) **Gaz liquéfiés** : ils sortent de la colonne de stabilisation ils sont d'érigés vers la séparation dans l'installation de gaz -plant.
- f) **Gaz riche en hydrogène** : il est utilisé à son tour dans l'unité hydrorafinage pour l'amélioration de la qualité de l'essence du gaz des huiles et pour la synthèse des semi-produits chimiques. Ce gaz riche en hydrogène est recyclé dans notre unité pour former la pression d'hydrogène. [7]

2-8 Caractéristiques physico-chimique du reformage

Les charges habituellement traitées par Reformage catalytique sont les essences issues de la distillation du pétrole brut. Leurs compositions chimiques varient suivant l'origine de brut, mais il s'agit de mélange des hydrocarbures ayant de 6÷10 atomes de carbone.

D'autres fractions peuvent être utilisées :

- Fraction d'essence de cokéfaction (après hydrogénation).
- Essence de craquage thermique (après hydrogénation).
- Essence hydrocraquage.

2-9 unités de reformage catalytique

Sert à produire du plat format à partir du HSRN de l'unité 11.

A cause du soufre, de l'oxygène, de l'azote et d'autres composés indésirables qui sont des poisons pour le catalyseur du reforming qu'une section Hydrobon est destinée à éliminer ces poisons par hydrogénation et en même temps la saturation des oléfines. Elle est Composée de deux sections :

2-9-1 Section Hydrobon

C'est une section d'hydrotraitement du naphta lourd (HSRN) provenant de l'unité11 afin d'éliminer les éléments nuisibles tels que le soufre, l'oxygène, l'azote et d'autre composés indésirables qui sont des poisons pour le catalyseur du reforming et de ce fait, on obtiendra un naphta propre dénommée « Unifinat » destiné à la section reforming. La capacité de traitement est de 56 m³/ heure.

2-9-2-Section Reforming:

C'est une section de reformage catalytique à procédé semi régénératif, qui consiste à transformer à l'aide d'un catalyseur sélectif R86 à base de Platine et Rhénium sur le support

d'alumine Al_2O_3 chargé dans les trois réacteurs (12C3), (2C4) et (12C5) et en présence d'hydrogène; entraîne l'unifinat à faible indice d'octane égale à 40 en un produit de base qui est le (reformat) possédant un indice d'octane meilleur; de valeur comprise entre (95-96).

La réaction qui se réalise dans le réacteur n°1(12C3) est principalement la déshydrogénation des Naphtènes, tandis que celles du réacteur n°2(12C4) sont l'isomérisation et la cyclisation des paraffines, ces derniers suivent la déshydrogénation des naphtènes. Dans le réacteur n°3(12C5) se produisent les mêmes réactions que celles qui se produisent dans le réacteur n°2(12C4) ainsi que l'hydrocraquage des paraffines.

Les produits de cette section sont :

- Le reformat.
- Les GPL (butane et propane)
- L'hydrogène.
- Le fuel gaz. [8]

Chapitre 03

Introduction

L'utilisation de moteurs à essence à taux de compression de plus en plus élevé a entraîné une demande croissante en carburant à haut indice d'octane. Afin de répondre aux spécifications, les propriétés antidétonantes de la base hydrocarbonée du carburant, mesurées par l'indice d'octane, sont améliorées par adjonction d'additifs tels que les composés alkyls du plomb.

L'application de nouvelles normes anti-pollution, diminution dans un premier temps et suppression à terme de l'utilisation de ces additifs organo-plombés, impose aujourd'hui une augmentation de l'indice d'octane de la base hydrocarbonée.

L'amélioration de la qualité de cette base hydrocarbonée, essence lourde issue de la distillation ou essence provenant d'une autre unité de la raffinerie, est réalisée entre autre par le reforming catalytique.

Le reforming catalytique constitue au moment actuel un élément presque obligatoire de la chaîne de production de chaque raffinerie. C'est le trait dominant du développement de l'industrie, du raffinage et figure parmi les premiers procédés utilisés à grand échelle dans cette industrie avec catalyseur bimétallique.

3-2 but

Le but du procédé est la transformation de coupes pétrolières à faible indice d'octane (40-60), issues de la distillation (NAPHTA) ou depuis quelque temps produites par des procédés de transformation thermique (viscoréduction, cokéfaction) ou catalytique (hydrocraquage et craquage catalytique), en base pour carburant à haut indice d'octane (95-100).

Par ailleurs, le reforming catalytique peut aussi être une source d'hydrocarbures aromatiques pour la pétrochimie. Enfin, l'hydrogène, produit parallèlement, est utilisé dans la raffinerie pour répondre à l'accroissement des besoins des unités d'hydrotraitement, lié à l'effort de valorisation des fractions lourdes. [7]

3-3 Type de réaction

Les charges habituellement traitées par reformage sont des essences issues de la distillation du pétrole brut, les naphthas, leur composition chimique varie suivant l'origine du brut, mais il s'agit de mélanges d'hydrocarbures ayant de 6 à 10 atomes de carbone si la concentration en hydrocarbures aromatique est toujours inférieure à 20% en volume la teneur en hydrocarbures naphthéniques et paraffiniques est très variable de 10 à 70% l'augmentation de la teneur en composés aromatique aux dépens des autres hydrocarbures implique plusieurs réactions chimiques ont lieu dans ce procédé :

- Déshydrogénation des cyclanes en hydrocarbures aromatique
- Déshydrocyclisation des paraffines

- Isomérisation des n-paraffines en iso paraffines et des alkyl cyclopentanes en alkyl cyclohexane
- Hydrocraquage des paraffines et des naphènes

3-4 Considération thermodynamiques et cinétique

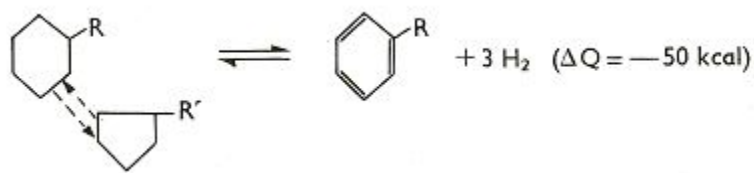
La stabilité des hydrocarbures aromatiques par rapport aux autres hydrocarbures croit avec les températures de ce fait on opère a température élevée, supérieur à 300C° cependant, la compétition cinétique entre les réactions souhaites et les réactions parasites conduit à choisir des conditions opératoires spécifiques des transformations visées. [8]

3-5 Caractéristiques générales

La thermodynamique des réactions à effectuer et l'autant plus favorable que le nombre de carbones et plus élevé sauf la déshydrogénation des naphènes la vitesse des réactions de réformation augmente avec le nombre de carbones. L'augmentation et surtout sensible pour la déshydro- cyclisation ; il est beaucoup plus difficile d'obtenir de benzène a partir de nC₆, que de toluène à partir de nC₆. la formation de coke qui est une polydéshydrocyclisation croit également considérablement avec la masse moléculaire ; ce sont les fractions lourdes de la charge qui renferment les précurseurs de coke.

- la vitesse augment avec la température, mais les énergies d'activation sont très variable.
- la pression a une influence variable sur la vitesse, selon la réaction envisagée.
- certain réaction peuvent être inhibées par des constituants de la charge ou des constituant formés au coure de la réformation. [20]

1-déshydrogénation de naphène en aromatiques



- Thermodynamiquement** : cette réaction est favorisée par une augmentation de température, une diminution de pression et du rapport H₂/HC et une augmentation de nombre de carbones, si l'isomérisation vers le cycle en C5 était lente, la thermodynamique serait justiciable, et la réaction serait toujours complète, sauf pour les cyclohexane, mais l'isomérisation est rapide il faut plutôt confédérer l'équilibre complexe, la transformation en aromatiques et donc moins avancée, mais elle croit de C6 à C7-C8....
- Cinétiquement** : la déshydrogénation est extrêmement rapide sur le platine (à tel point qu'on peut la réaliser avec des PPH de 100 sur catalyseur neuf) :mais d'une part, l'isomérisation est également rapide, et d'autre part, l'équilibre d'isomérisation peut être déplacé par l'hydrocraquage préférentiel du C6 ou du C5, toutes choses qui peuvent apporter un écart

pratique par rapport à la thermodynamique. la vitesse de déshydrogénation diminue quand le nombre de carbone augmente, mais elle reste toujours très grande devant les autres vitesses qui, pourtant, augmentent avec le nombre de carbones.

2-Déshydrocyclisation des paraffines



a) thermodynamiquement : cette réaction présente les mêmes caractères qualitatifs que la déshydrogénation mais au moins favorable. Ici à haute pression et basse température, la transformation est très défavorisée pour les C6, ce qui est très gênant en raison de la formation parallèle d'aromatique par déshydrogénation ; elle augmente en passant aux C7-C8 etc.

b) cinétiquement : elle présente aussi des caractères voisins de la déshydrogénation, mais elle est beaucoup plus lente. la vitesse serait peu sensible à la pression ou à H2/HC ; l'énergie d'activation est de 25 à 40 kcal/mole sur Cr2O3/AL2O3, elle est certainement élevée (de l'ordre de 30 à 40 Kcal) ; la vitesse augmente considérablement avec le nombre de carbones ; l'aromatique formé semble provoquer une inhibition cinétique.

3-hydro isomérisation :

On doit séparer ce type de réaction en deux parties bien distinctes :

a-isomérisation des paraffines



a)thermodynamiquement : la réaction est équilibrée dans la zone de travail (12) (de l'ordre de 30% de n-C6, de 40% n-C5 et 60% de n-C4 à 500 °C) ; l'équilibre est peu sensible à la température et insensible à la pression.

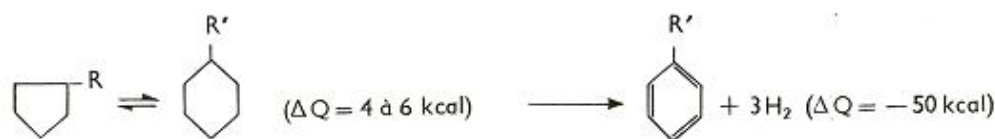
b) cinétiquement : elle a été étudiée dans certains cas. Pour le n-pentane par exemple, elle obéit à la loi :

$$r = k \frac{P_{n-C5}}{P_{totale}}$$

Qui semble aussi valable pour le n-hexane (sur Ni/SiAl) : ordre 1 pour l'hydrocarbure, ordre 0 pour H2 qui joue le rôle de diluant, ordre 0 pour la pression totale (P de n-C5 et P totale augmentent ensemble). Pour les pressions ou les rapports H2/HC trop élevés, on pourrait cependant prévoir une chute de vitesse due à la diminution de formation d'oléfines de départ. L'énergie d'activation est de l'ordre de 30 Kcal (15). la vitesse augmente avec le nombre de carbones et la structure iso.

Finalement, cette vitesse est notable dès 100 °C, ce qui permet d'atteindre l'équilibre aux alentours de 500°C.

b-Déshydro-isomérisation des alkyl cyclopentanes



Le fait important est que la déshydrogénation déplace constamment le système vers les aromatiques bien que l'équilibre entre les cycloalcanes soit peu favorable au cycle en C6 à 500 C° (10% de cyclohexane à 500C°, 88% à 25 C°), pour les C6, le pourcentage d'aromatiques atteint pratiquement 75% à 510 C° sous 35 kg/cm2 ; il devient supérieur pour les plus lourds.

Cinétiquement : l'étape limitative est l'isomérisation qui présente les mêmes caractères que pour les paraffines.

Sur le plan procédé, la réaction est très intéressante :

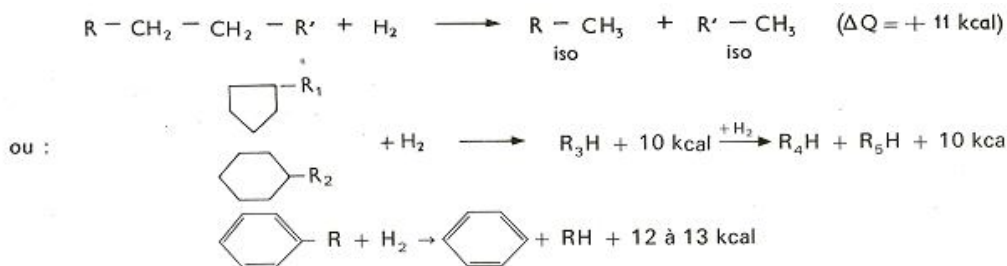
-par l'augmentation du NO puisqu'on accède en aromatiques ;

Ex : éthylcyclopentane= 70 ; méthylcyclohexane= 75 ; toluène=120 ;

-par la vitesse assez grande (isomérisation facile).

Le rendement en volume est de l'ordre de 84% avec 16% de diminution due essentiellement à la plus grande densité des aromatiques formés.

4-hydrocraquage des paraffines et des naphènes



a) Thermodynamiquement : la réaction est complète dans la zone de travail.

b) Cinétiquement : on observe un ordre positif par rapport à l'hydrocarbure et à l'hydrogène, donc par rapport à la pression totale, une très forte énergie d'activation, une augmentation de vitesse avec le nombre de carbones et la structure iso, et une inhibition par les aromatiques. finalement, la réaction devient rapide dès 480 C° ; aux températures élevées, elle prend le pas sur l'isomérisation, surtout pour les lourds.

En raison du mécanisme, type ion coronium, qui intervient essentiellement dans les conditions opératoires (normal), hydrocraquage donne :

a) Comme légers, surtout des C₃, C₄ et C₅.

CHAPITRE 03 CONSIDERATION THERMODYNAMIQUES ET CINETIQUES

De toutes faucons en lourds ou légères, des produit isoméries en concentration supérieures à celles définis par l'équilibre (raison cinétique). [21]

Chapitre 04

4-1-Effet des variables opératoires

Les quatre variables opératoires étudiées ici seront : la température, la P.P.H, la pression totale et le rapport molaire H₂/hydrocarbures de la charge. Il faut bien comprendre que ces 4 variables ne se présentent pas toutes sur un pied d'égalité. La pression est fixée lors de la conception de l'unité et ne constituera plus une variable opératoire en cours de marche. La température sera par excellence le paramètre que l'on peut augmenter en cours de marche, pour maintenir la valeur de NO, malgré la baisse de la performance du catalyseur. La PPH et le rapport de H₂/HC sont également susceptibles d'être modifiés en cours de marche. L'étude détaillée de l'influence intrinsèque des quatre paramètres va permettre de préciser ces généralités.

4-1-1-Température

La variable température est d'une définition difficile. En effet, d'une part la température diminue le long des lits catalytiques adiabatiques, par suite de l'endothermicité et son niveau est relevé à la valeur voulue, avant l'entrée dans le réacteur suivant. D'autre part, la température est régulièrement augmentée au cours du temps, pour maintenir le NO de sortie constant, malgré la baisse d'activité du catalyseur, provoquée par son cokage, la température indiquée dans ce qui suit correspond à la température à l'entrée des réacteurs, ce qui suppose qu'elle soit la même tenue à partir de la température moyenne d'entrée des réacteurs.

- a- L'augmentation de sévérité due à la température a pour effet : d'augmenter le NO, de diminuer le rendement. D'augmenter la production de légers (C₁, C₂, C₃, C₄), d'où dilution de l'H₂ de recyclage, et d'augmenter le cokage. Ceci est dû à des raisons thermodynamiques (déshydrogénation et déshydrocyclisation favorisées), mais surtout à des raisons cinétiques par l'exaltation préférentielle des réactions à grande énergie d'activation, dans l'ordre : hydrocraquage, déshydrocyclisation et cokage : sous l'angle de sélectivité le rapport hydrocraquage/déshydrocyclisation augmente. La température est la variable la plus commode. Sinon la plus efficace pour augmenter le NO.
- b- de toute façon la baisse d'activité du catalyseur oblige à augmenter régulièrement la température pour travailler à NO constant. Pratiquement, on travaillera entre des limites qui dépendent en particulier du NO à obtenir : pour une charge donnée. [20]

4 1-2 vitesses spatiales ou temps de contact

VVH= Débit horaire de charge (T/h)

-Cette caractéristique est définie comme le rapport du débit horaire de charge sur le volume total du catalyseur.

Rappelons que toutes les modifications du débit de la charge sont soumises aux règles suivantes :

*Augmentation du débit le charge : augmenter d'abord la charge puis augmenter les températures.

*diminution du débit de charge : diminuer d'abord les températures puis diminuer la charge.

-La qualité du produit diminué avec l'augmentation de la vitesse spatiale pour maintenir la qualité du produit dans ce cas il faut augmenter la température des réacteurs.

-Une vitesse spatiale très faible provoque des réactions thermiques ce qui diminue le rendement en plat format.

4-1-3-pression de service

La pression moyenne des réacteurs est proche de la pression du dernier réacteur puisqu'il contient 50 % du catalyseur. La diminution dans la pression du réacteur fait augmenter le rendement en hydrogène et plat format, diminue l'exigence en température pour maintenir la qualité du produit mais réduit le cycle du catalyseur.

Toute augmentation de pression favorise l'hydrocraquage et diminue l'aromatisation [7]

4-1-4 Rapport d'hydrogène/d'hydrocarbures : H₂/H

Nous avons vu qu'une pression d'hydrogène importante est nécessaire et très efficace pour éviter la formation de coke. Ceci est assuré par le recyclage d'une partie de l'hydrogène produit par la formation d'aromatiques. [20]

Le rapport est exprimé par la quantité d'hydrogène contenue dans le gaz recyclé sur la quantité de charge introduite.

L'hydrogène recyclé à pour but de nettoyer le catalyseur des produits de réaction donc réduire la formation de coke sur le catalyseur, et de fournir l'énergie nécessaire pour les réactions endothermiques.

Les mesures suivantes permettent d'accroître le rapport :

- Augmentation du débit du compresseur.
- Réduction du débit de charge à débit de recyclage constant.
- Accroissement de la pression du séparateur.

Cependant certaines situations ont une influence sur le rapport :

- Diminution du pourcentage d'H₂ dans le gaz de recyclage.
- Accroissement de la perte de charge dans la section réactionnelle.
- Mauvais fonctionnement du compresseur.

L'augmentation du rapport H₂/H_c améliore la stabilité du catalyseur et l'écoulement du naphta à travers le lit catalytique. [7]

4-2 Les différents procédés de reforming

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

- ultra forming (standard oil);
- hourdiforming (hourdy);
- power forming (Exxon);
- Plat forming (U.O.P);
- Magnaforming (Engelhard, Atlentic Richfield);
- Rheniforming (chevron);
- Reformage catalytique (I.F.P, Engelhard, Kellogg, Asahi, Amoco); [31]

Soit des variantes obtenues par combinaison avec d'autres procédés ou destinées à des applications spécifiques:

-Iso-plus hourdiforming (Hourdy) ;

-Selectoforming (Mobil, commercialise par U.O.P, Chevron et I.F.P) ;

-Aromizing (I.F.P).

En première analyse, le schéma de principe des divers types de **reformages, semi-régénératifs cyclique**, est sensiblement le même (fig.6) il comporte une série de trois ou quatre réacteurs et fours alternés. Le plus souvent, la charge est préchauffée tout d'abord par échange thermique avec l'effluent ; celui-ci est ensuite refroidi, plus détendu, afin de permettre la récupération et le recyclage partiel après compression de l'hydrogène, et enfin stabilisé par élimination des constituants légers (C2, C3) qu'il contient. Pour les systèmes régénératifs cycliques, un réacteur supplémentaire dit swing est prévu.

Dans le cas du **procédé U.O.P.** (fig.7), la section réactionnelle est constituée par quatre refactures à écoulement radial, disposés en série ; Les trois premiers sont empilés ; le dernier, qui contient la moitié de la quantité globale de catalyseur de l'unité, est à part. Les fours, agencés de façon particulière, assurent une perte de charge minimale.

Le système catalytique, introduit au démarrage en tête des éléments R1 et R4, s'écoule par gravité ; il est soutiré au fond des réacteurs R3 et R4, purgé des hydrocarbures qu'il retient et envoyé à l'aide de deux lifts de gaz inerte à la section de régénération. Celle-ci comporte une trémie de désengagement, le régénérateur et un ballon de stockage avec une circulation par gravité. Le catalyseur est renvoyé à l'aide de deux nouveaux lifts à la section réactionnelle. Un dispositif électronique très élaboré permet un contrôle précis du déroulement des différentes phases de l'opération.

Le procédé I.F.P. s'apparente plus aux schémas conventionnels avec quatre réacteurs séparés et intermédiairement le passage de la charge au travers d'un four ; la circulation du catalyseur dans chacun de ces éléments s'effectue par gravité ; il passe de l'un à l'aide d'un lift dont le gaz moteur

est prélevé au refoulement du compresseur d'hydrogène de recyclage. Au fond du dernier réacteur, le catalyseur est repris par un nouveau lift et envoyé à la section de régénération.

Celle-ci se compose de deux ballons de stockage situés au-dessus et au-dessous du régénérateur proprement dit et d'un système approprié de vannes. Le catalyseur régénéré est envoyé, toujours par lift, en tête du premier réacteur. Les différentes séquences de l'opération sont programmées et entièrement automatisées.

Dans le cas de la production d'hydrocarbures aromatiques, on effectue à la suite du reformage un fractionnement (dans un dépentaniser en particulier), de façon à ne conserver que la coupe qui contient les hydrocarbures recherchés. [7]

Chapitre 05

Introduction

La première génération des catalyseurs de reforming était à base d'oxydes de chrome et de molybdène (10%) sur alumine. Mais à la fin des années 60, ont été développées de nouvelles formules dans lesquelles un ou plusieurs métaux étaient adjoints au platine on appelle catalyseur une substance qui augmente la vitesse d'une réaction et se trouve inchangée en fin de réaction. Le catalyseur diminue l'énergie d'activation de la réaction.

- le catalyseur de reforming est bi fonctionnel, il contient :
- une fraction hydro-déshydrogénant qui est apportée par la phase métallique (platine).
- une fraction acide qui permet les réarrangements du squelette hydrocarboné. [7]

5-2 Définition

En chimie, un catalyseur est une substance qui augmente la vitesse d'une réaction chimique ; il participe à la réaction mais il ne fait partie ni des produits, ni des réactifs et n'apparaît donc pas dans l'équation bilan de cette réaction. [15]

Il existe deux types de catalyse :

- **La catalyse homogène:** lorsque le catalyseur et les réactifs ne forme qu'une seule phase.
- **catalyse hétérogène :** lorsque le catalyseur n'appartient pas à la même phase que les réactifs et les produits.

5-3 Catalyseur de reforming catalytique

5-3-1 Nature

Le catalyseur de reforming catalytique est un catalyseur bi-fonctionnel très élaboré. Les premiers catalyseurs utilisés sont à base d'oxyde de chrome Cr_2O_3 et du molybdène MoO_3 déposé sur un support silice alumine, mais ils ont été abandonnés à cause de leurs faibles sélectivités et très basse activité.

Actuellement se sont les catalyseurs à base de platine qui sont les plus rependus où le platine est déposé sur un support acide .Les raffineries modernes utilisent des catalyseurs bimétallique ou polymétalliques (Pt + Re / Al O Pt + Re + Pd / Al O).

Support	Alumine γ cubique
Impuretés :	
Alcalins alcalino-terreux fer (ppm)	< 500
Surface spécifique (m ² /g)	150 ÷ 250
Volume poreux total (cm ³ /g)	0,5 ÷ 0,8
Diamètre des pores (nm)	8 ÷ 10
Teneur en chrome (% massique)	1
Teneur en platine (% massique)	0,2 ÷ 0,6
Diamètre des extrudés en billes (mm)	1,2 ÷ 2,2

Tableau 02 : Principales caractéristiques des catalyseurs PT/Al₂O₃ [11]

5-3-2 Choix de catalyseur

Le catalyseur utilisé dans la procédé de reforming de naphta, nous donne un reformat avec un indice d'octane de 96 au maximum (cas design), cette valeur nous ne permet pas de produire une essence sans plomb avec un indice d'octane de 95, ce qui nous oblige à changer le catalyseur par un autre plus performant et plus rentable. Le tableau ci-dessous regroupe les principales caractéristiques des catalyseurs les plus employés dans ce domaine.

	Diamètre (mm)	Surface spécifique (m ² /g)	Volume poreux totale (cm ³ /g)	Teneur en Pt (%)	Teneur en Rh (%)	Densité de remplissage (kg/l)
RG 482 1.2	1.20	220	0.60	0.30	0.30	0.60
RG 482 1.6	1.60	220	0.60	0.30	0.30	0.60
RG 492	1.20	210	0.60	0.30	0.60	0.60
RG 582 1.2	1.20	210	0.60	0.30	0.30	0.60

RG 582	1.60	210	0.60	0.30	0.30	0.60
--------	------	-----	------	------	------	------

1.6

RG 682	1.10-1.30	100-350	0.50-0.62	0.70	0.40	0.67
--------	-----------	---------	-----------	------	------	------

1.2

Tableau 03 : les principales caractéristiques des catalyseurs

5-4 Caractéristiques du catalyseur [24]

L'activité : l'activité d'un catalyseur exprime sous différentes formes la vitesse de transformation des réactifs dans des conditions opératoires données. Une bonne activité se traduit par une vitesse de réaction élevée permettant soit d'utiliser peu de catalyseurs, soit d'opérer dans des conditions opératoires peu sévères et notamment à une température relativement basse.

La sélectivité : caractérise l'aptitude du catalyseur à activer essentiellement la transformation des réactifs vers le produit recherché parmi tous ceux dont la formation est possible. Une sélectivité élevée permet d'obtenir de bons rendements dans le produit désiré, en rendant minimum les réactions parasites.

La stabilité : est définie par le temps pendant lequel l'activité et la sélectivité du catalyseur restent inchangées. En fait, ces propriétés évoluent plus ou moins vite dans le temps à cause de la désactivation du catalyseur. [25]

Morphologie du catalyseur

La morphologie externe des grains catalytique doit être adaptée au procédé catalytique correspondant.

-Pour les lits mobiles, ces catalyseurs sont sous forme de poudre sphérique pour limiter les problèmes d'attrition et d'abrasion.

-Pour les lits fluidisés, nous utiliserons une poudre sous forme sphéroïdale si possible pour éviter l'attrition.

-Pour lits fixes, nous utiliserons des catalyseurs sous forme de billes, d'anneaux, des extrudés de pastille.

La forme et les dimensions des grains influenceront sur les pertes charges, pour un diamètre équivalent donné, les catalyseurs ayant les formes précitées, se classeront en fonction des pertes de charges qu'ils provoquent, comme suit [26] :

Anneaux < billes < pastilles < extrudés < concassés.

Pour assurer une bonne distribution du fluide réactionnel dans la totalité du lit catalytique, il faudra que la perte de charge soit assez élevée.

- Résistance mécanique du catalyseur :

Une bonne résistance mécanique évite au catalyseur l'encrassement dû à son poids et aux différentes contraintes mécanique résultant du déplacement entre réacteur et régénérateur. Elle évite aussi l'abrasion des grains, qui par frottement les uns contre les autres, produisent des fines particules qui peuvent créer une augmentation des pertes de charge dans le lit catalytique.

- Résistance thermique du catalyseur : Les réactions catalytiques sont exothermiques, ainsi un catalyseur doit avoir une activité thermique et une capacité thermique appropriées, afin de maintenir un gradient de température en facilitant le transfert de chaleur à l'intérieur et à l'extérieur du grain catalytique.

- Reproductibilité du catalyseur : Cette propriété est très importante du point de vue approvisionnement du réacteur en catalyseur identique. Pour éviter la fluctuation des propriétés du catalyseur lors de sa formulation, il faut s'assurer que la préparation des catalyseurs à l'échelle laboratoire doit être reproduite à l'échelle industrielle, dans des conditions économiquement acceptables.

- Prix : Même si le catalyseur possède toutes les caractéristiques qui viennent d'être citées, il doit supporter à performances égales, la comparaison avec les catalyseurs ou procédés concurrents du point de vue prix.

5-5 Le catalyseur R86**5-5-1- Compositions du catalyseur de platforming R86**

Le catalyseur R86 de l'unité de platforming est un catalyseur bimétallique (Pt + Ru) sur un support d'alumine possédant deux fonctions :

- Une fonction métal dû au platine responsable des réactions de déshydrogénation-hydrogénation.
- Une fonction acide due au support (Al_2O_3) assurant les réactions d'isomérisation, cyclisation, polymérisation, craquage.

-Platine 0,25 %

C'est l'élément qui assure la fonction hydrogénant-déshydrogénant c'est-à-dire la déshydrogénation des naphthènes et l'hydrogénation des oléfines issues de craquage.

La proportion du platine est établie de tel sort à avoir une valeur optimale de cette fonction et à minimiser la réaction parasite de déméthanisation

- Rhénium 0,40%

Le rhénium assure la même fonction que le platine mais avec une forte tendance vers l'hydrogénation, ce qui augmente la stabilité et la durée de vie du catalyseur on lui conférant une plus grande résistance aux dépôts progressifs du coke.

- Le support acide (Al₂O₃)

C'est une alumine du type gamma avec une surface spécifique de 200m² /g et une teneur de 1,13% (poids) en chlore.

Afin de maintenir cette acidité optimale de catalyseur, une injection d'un composé chloré (tétrachlorure d'éthylène, TCE) est prévue en amont des réacteurs pour compenser les pertes en chlore au cours de fonctionnement de l'unité, l'excès de chlore est corrigé par l'injection d'eau.[30]

5-5-2 Désactivation du catalyseur: L'activation des catalyseurs est réduite par deux phénomènes :

- La formation de dépôts de coke au cours du traitement ; ce dépôt est éliminé lors de la régénération.
- La présence dans la charge des poisons qui sont éliminés par un prétraitement. [27]

5-5-2-1 Formation de coke

Elle est imputable aux composés oléfiniques et di oléfiniques dont l'apparition peut être limitée par un abaissement de la température, une augmentation de la pression et une élévation du rapport hydrogène/hydrocarbures dans le réacteur.

Elle dépend aussi de la nature de la charge, de sa teneur en hydrocarbures polycycliques et en molécules longues. L'effet du coke est de diminuer la surface active du catalyseur, ce qui entraîne une baisse progressive de la conversion. Afin de pallier à cet inconvénient, on commence par accroître lentement la température. Lorsque la température maximale que peut supporter le catalyseur est atteinte, il est nécessaire d'arrêter l'opération pour effectuer une régénération. La quantité de coke peut varier de 1 à 14 % du poids du catalyseur selon les conditions et le type de réacteur. La régénération par brûlage est conduite très progressivement, à moins de 500°C, de façon à éviter les surchauffes locales, préjudiciables au système catalytique. Elle se fait, après purge à l'azote, à l'aide d'un gaz dont la teneur en oxygène est portée graduellement de 2 à 15 % volume. La teneur en coke est ainsi ramenée à 0,2 % poids maximum.

Cette opération est encore beaucoup plus délicate à conduire avec les catalyseurs multi métalliques dont il faut éviter le départ des ajouts par sublimation ou destruction.

5-5-2-2 Poisons catalytiques

En vue d'une bonne maîtrise du processus de production des essences, il est impératif de connaître les poisons qui peuvent endommager les catalyseurs. Il est très sensible à des poisons tels que :

- le soufre et l'azote qui doivent être éliminés préalablement.
- Le coke qui se dépose sur le catalyseur et réduit son efficacité. Le coke doit être éliminé périodiquement. [28]

Ces poisons peuvent se diviser en deux catégories principales :

- Les poisons qui endommagent de façon permanente le catalyseur.
- Les poisons qui endommagent de façon temporaire le catalyseur. [25]

5-6 Régénération des catalyseurs

5-6-1- Mode de désactivation du catalyseur

Une perte significative d'activité et/ou de sélectivité entraîne généralement la décharge ou la régénération du catalyseur dans tous les cas cette diminution des performances correspond à une à une diminution du nombre de sites accessibles pour l'acte catalytique. Cette diminution peut être compensée par une élévation de la température du caractère réversible ou irréversible de la désactivation ou peut recenser trois causes principales.

- Les causes physiques des impuretés

Le frittage de la phase métallique. Quand les différentes étapes de préparation et de mise en œuvre ont été réalisées correctement, la phase métallique est constituée de petites particules dont la taille est inférieure à 1mm, cet état n'est pas thermodynamiquement favorisé dans les conditions du reforming. Ainsi au fur et à mesure de l'avancement du cycle, on assiste à un grossissement des particules, ce phénomène, qui dépend de la température, ce traduit par une diminution de la surface métallique active selon une loi.

Cette perte de la surface métallique active se traduit immédiatement sur le plan de l'activité catalytique, notamment pour les réactions qui procèdent par un mécanisme mono fonctionnel métallique tel que la déshydrogénation des Naphtènes cyclohexaniques en aromatiques. Le phénomène a été largement étudié afin de dégager les paramètres clés qui le régissent. Parmi les facteurs qui le ralentissent on peut citer la surface spécifique du support d'alumine. La concentration en chlore et la présence d'un deuxième métal, à l'inverse l'augmentation de la température ou de la pression partielle de vapeur d'eau, a un effet accélérateur. Des tentatives de rationalisation des effets observés ont été faites en termes de modification de l'intégration entre le support et les particules métalliques.

- L'empoisonnement par les réactifs ou les produits de réaction :(Cokage).

Autres causes de désactivation

Il est difficile de ranger dans l'une des trois catégories précédentes certaines transformations physico-chimiques du catalyseur qui altèrent ses propriétés catalytiques.

- Modification de composition (superficielle, massique) la perte de l'effet bimétallique.
- Perte d'un élément actif par éluions (C_{12} en présence d'eau dans le reformage). [29]

5-6-2 L'objectif de la régénération du catalyseur

L'objet de régénération est de rendre le plus possible au catalyseur sa fraîcheur originale.

Autrement dit le catalyseur régénéré doit avoir la propriété suivante :

- La surface des pores doit être importante.
- Les métaux doivent se trouver à l'état réduit.
- Les métaux doivent être très dispersés.
- L'acidité/halogène doit être à un taux adéquat.

Le maintien de ces propriétés pendant la régénération est un problème fondamental.

L'opération de régénération est déterminée par un des paramètres suivants :

- La température limite des réacteurs.
- La baisse du rendement.
- La chauffe limite du four.

5-6-3 La régénération en discontinu

La régénération en discontinu se fait par un arrêt de l'unité dans les procédés, semi-régénératifs après une durée de fonctionnement qui peut être de 9 à 12 mois. C'est le cas de notre unité afin de régénérer le catalyseur. On doit procéder les étapes suivantes :

- **Arrête de l'unité** C'est l'arrêt de l'alimentation après avoir réduit la température d'admission des réacteurs à 454°C, puis on fait évacuer les hydrocarbures liquides résiduels, qui doit être isolée des autres circuits de l'unité. De même durant cette étape d'autres circuits spécifiques pour la régénération sont connectés avec la section catalytique, tels que :

- Circuit d'injection du composé halogène.
- Circuit de neutralisation de l'acide halo génique et l'acide carbonique.

- Combustion de coke

Cette étape est l'opération essentielle de régénération. Elle consiste en la transformation du coke déposé sur les sites catalytiques sous forme d'acide carbonique (nH_2CO_3) instable se lui-même en (CO_2) et vapeur d'eau (mH_2O) avec dégagement de chaleur (réaction exothermique), selon la réaction :



Les conditions opératoires de cette réaction :

- Température entrée réacteur : **385°C**.
- Température sortie réacteur : **454°C**.

La durée de cette étape dépend de la quantité de coke déposée sur le catalyseur durant son fonctionnement. Généralement, c'est la phase la plus longue.

Cette réaction ne peut être considérée comme commencée et terminée qu'à condition que l'égalité des températures entrée-sortie réacteur soit atteinte ($\Delta T=0$). Malgré l'injection d'air, la réaction n'est enclenchée qu'après un certain temps qui est considéré comme un temps d'écaillage

du coke déposé superficiellement sur les billes catalytiques. A ce moment, on peut voir que l'eau purgée du ballon séparateur du compresseur 12D5 est de couleur noirâtre.

Durant tout ce temps, la quantité d'O₂ (air) est consommée par cette croûte. Dès que la température devient positive, l'oxygène commence à brûler le carbone déposé sur les sites réactionnels (pores).

Vu que durant cette réaction de combustion du coke, il y'a formation d'eau qui est un agent lessiver de l'acide chlorhydrique (HCl) d'où l'inhibition de la fonction acide du catalyseur.

Pour maintenir cette fonction acide, il est nécessaire d'injecter en continu TCE à l'état pur. Ce composé halogéné est fixé sur le catalyseur sous forme de chlore **cl**- suivant la réaction :



Suite à la formation de HCl Durant cette réaction et la formation de CO₂ de la combustion de coke et pour inhiber le phénomène de corrosion aux froids ou se passe la condensation de ces acides (le tronçon sortie 12E8 jusqu'à l'entrée du 12D5), une solution basique est maintenue en circulation pour maintenir un pH compris entre 7,5 et 8.

Dès que la température est la même à l'entrée et à la sortie des réacteurs, les conditions opératoires de la réaction sont maintenues pour durée supplémentaires afin d'assurer de sa fin.

- Ne pas excéder une température de 454°C à la sortie des réacteurs et une ΔT de 69°C, régler ces températures en ajustant la teneur en oxygène dans le gaz de recyclage (meilleur ΔT= 65 à 67°C Max).

- La combustion n'est considérée comme achevée que lorsque les ΔT de tous les réacteurs sont maintenues constantes à leurs valeurs minimales pendant 04 heures et quand la concentration d'oxygène à l'entrée de chaque réacteur devient égale à celle de la sortie 0,6 à 0,8% molaire.

- Oxydation

Les métaux et le carbone résiduel sur les sites réactionnels sont brûlés durant cette phase. En plus, elle consiste à disperser le platine sur toute sa surface active.

- Refroidissement

On éteint les fours et on continue à faire circuler le gaz de recyclage au maximum jusqu'à ce que la température d'échappement de tous les réacteurs soit inférieur à 204°C.

- Purge à l'azote

Par soufflage ultérieur de gaz inerte en réussite à évacuer pratiquement tout l'hydrogène.

Cette étape consiste au remplacement de l'oxygène par l'azote à une teneur inférieur à 0,3% mol, et 0,1% mol en CO₂ afin d'éviter le mélange explosif avec l'hydrogène (réduction) et réduire lentement l'humidité du catalyseur.

- Réduction

Cette étape consiste à réduire le métal actif (Pt) et de dégager l'eau dans les sites acides et de l'évacuer de la surface du catalyseur. Elle dure 01 heure à une température de 427°C aux réacteurs sous une pression d'hydrogène ayant une pureté supérieure à 75% vol.

- Sulfuration

C'est la dernière phase de l'opération de régénération. Après celle-ci l'unité est prête pour le redémarrage du processus de production. Elle se déroule à une $T=371^{\circ}\text{C}$ et $p_{\text{H}_2}=9,5 \text{ Kg/cm}^2$,

Le rôle de cette phase est de tempérer l'activité du catalyseur en fixant du soufre à sa surface afin d'inhiber la réaction de déméthylation.

Chapitre 06

6-Description de schéma technologie unité [26]

6-1 Introduction

la fonction originale du procédé de platforming est de valoriser le naphta lourd (HSRN) , provenant de l'unité de distillation atmosphérique avec un faible indice d'octane (NO=44) ; pour obtenir un mélange de carburant à indice d'octane élevé en favorisant analytiquement des groupes spécifiques de réactions chimiques. [40]

L'installation se divise en deux sections :

- Section hydrobon
- Section platforming

6-1-1 Section hydrobon

-Destinée à transformer et éliminer les composants indésirables qui constituent un poison pour le catalyseur du platforming (Soufre, Azote) par hydrogénation, et en même temps à saturer les oléfines pour obtenir des produits de haute qualité.

-Le réacteur d'hydrobon 12C1 est chargé avec un catalyseur S9 à base de Cobalt/Molybdène sur un support d'Alumine AL_2O_3 , le HSRN est mélangé à un gaz riche en hydrogène s'écoule de l'unité de platforming, la charge subie un préchauffage au niveau des échangeurs 12E1A/B/C avant d'entrer dans le four 12F1 ou sa température atteint $350C^\circ$, elle est envoyée ensuite vers le réacteur hydrobon 12C1 où se produisent les différentes réactions chimiques (désulfuration ,dénitrification , ...).L'effluent du réacteur est recueilli au niveau du séparateur hydrobon 12D1 le gaz riche en hydrogène du 12D1 est envoyé vers les unités d'hydrofinishing des huiles (U25 et U500),tout le liquide sortant de la tête du stripeur 12C2 à l'exception du reflux, est envoyé vers la 11C5 pour être retraitée , les gaz de tête 12 FR3 sont envoyés vers la 11C7 et le fond de la 11C2 est chauffé dans le four 11F1 puis envoyé vers la section platforming comme charge (Unifinat). [27]

6-2 Introduction

L'unité de platforming utilise un procédé où on emploie un catalyseur sélectif, afin de transformer avec la présence d'hydrogène, l'unifinat en produits de base de meilleure qualité avec un indice ^RON égale à (95-98), pour avoir des carburants autos commerciaux avec un indice d'octane conforme aux spécifications. [40]

6-2-1 Section platforming

Le platforming est un procédé catalytique ou en emploi un catalyseur sélectif afin de transformer en présence d'hydrogène, l'unifinat en produit de base de meilleure qualité pour la fabrication des essences appelée reformat.

-Les réacteurs du platforming 12C1, C2, C3 sont chargés avec un catalyseur bimétallique nommé R86 à base de platine rhénium a fonction acide sur un support d'Alumine Al_2O_3 afin de maintenir la fonction acide du catalyseur du Trichloréthylène est injecté en continu mais a très faibles débit 0.5 à 1.5 ppm par rapport à la charge.

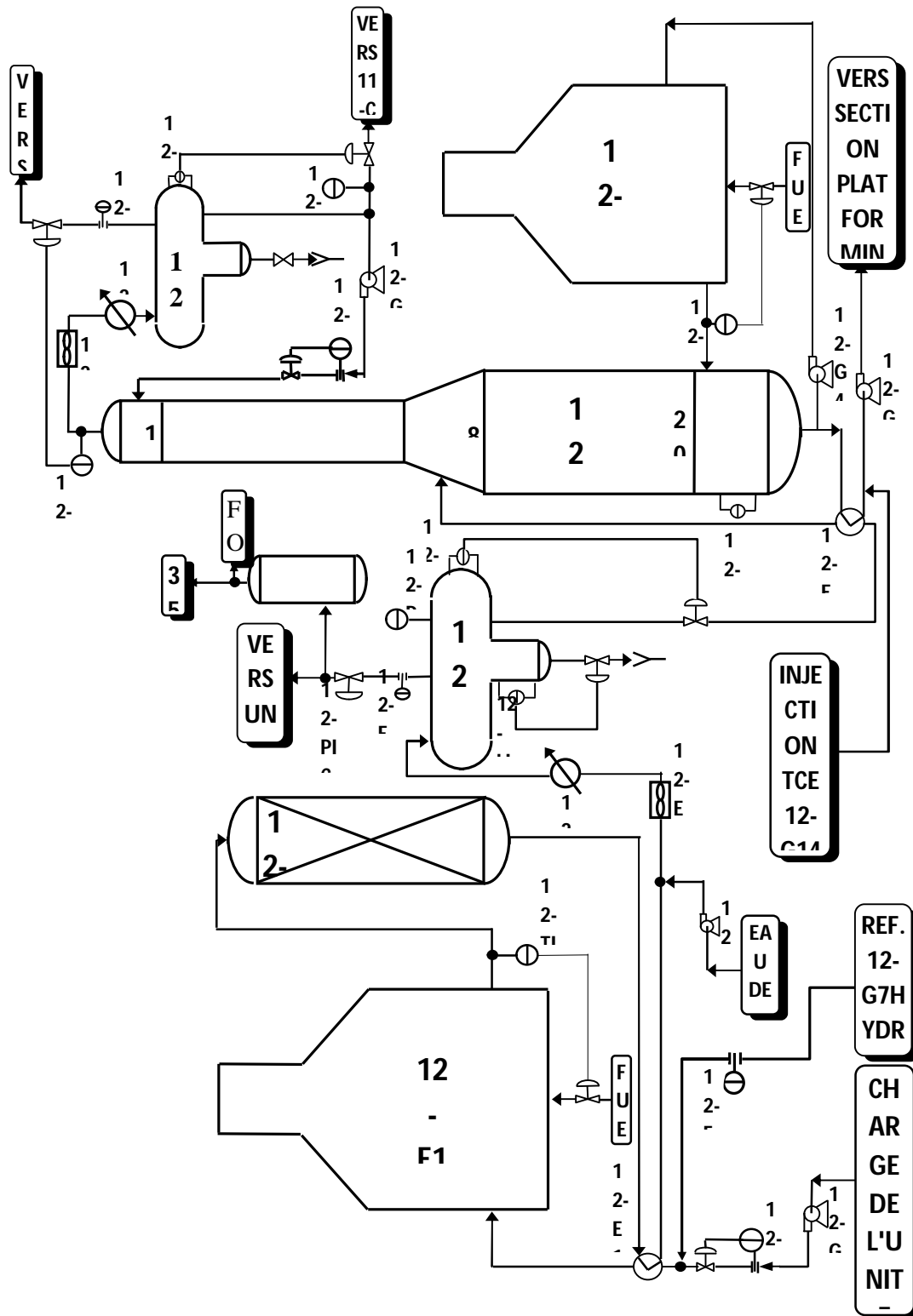
-La saturation des oléfines est assurée par l'addition à l'unifinat du gaz du recyclage, le mélange formé passe dans les échangeurs 12 E8, et est additionnée d'eau de débit de 1 à 5 ppm avant d'entrer dans le four 12F2, cette addition permet de maintenir l'équilibre Chlore/Eau du catalyseur.

-La charge chauffée à la température requise, est envoyée successivement dans les trois réacteurs de platforming .Il est noté que la température de sortie de four est en fonction de l'indice d'octane désiré, et qu'elle est au maximum égale à $530C^{\circ}$, les réactions qui se produisent dans les réacteurs étant endothermique, la charge doit être réintroduite dans le cycle four situé entre les réacteurs 12C3, 12C4, 12C5.

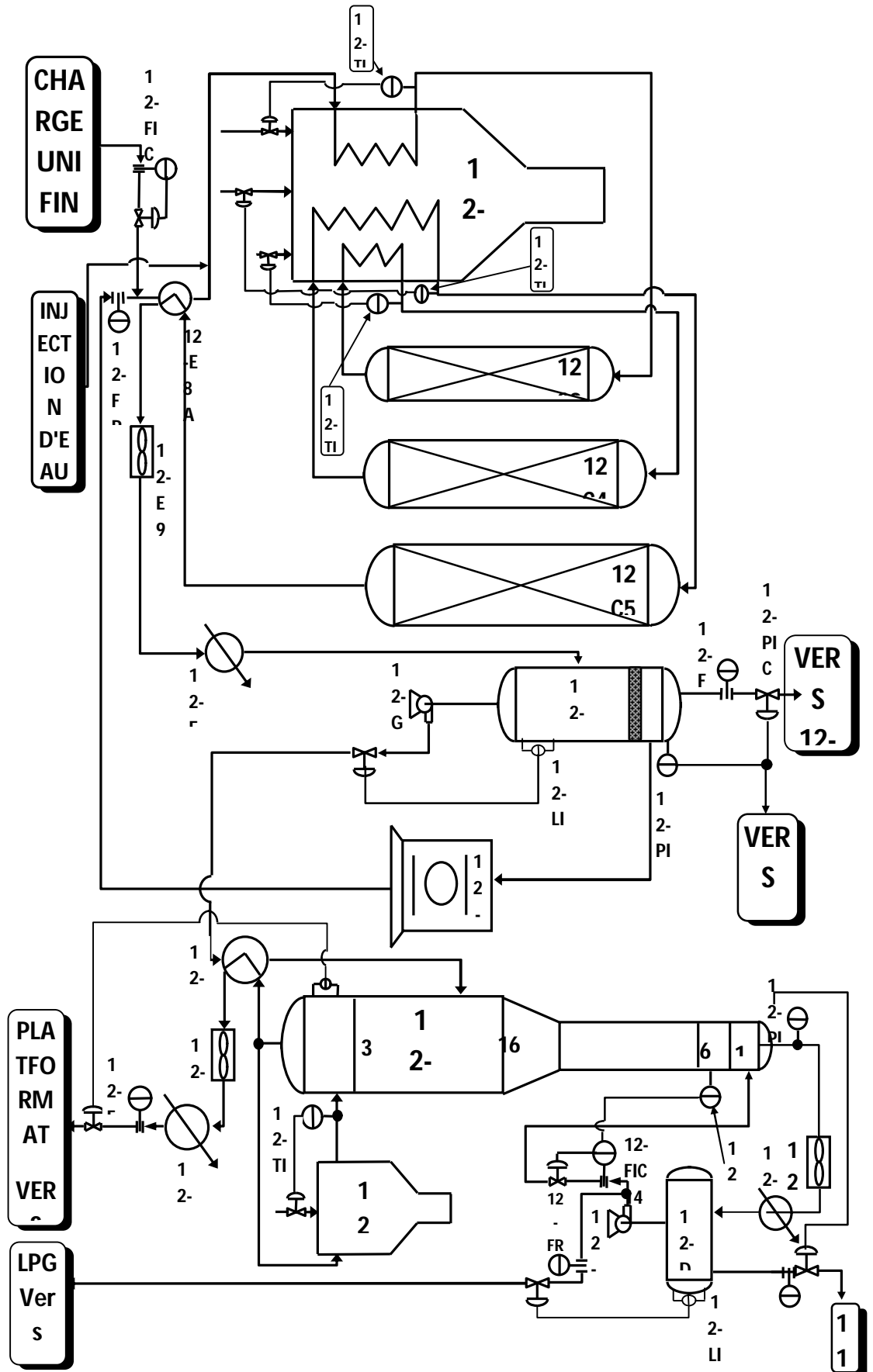
-Dans le réacteur 12C3 s'opère la déshydratation des naphènes ensuite dans le 12C4 se déroule l'isomérisation et la cyclisation des paraffines ,dans le dernier 12C5 l'hydrocraquage des paraffines a eu lieu ,en plus des réactions se produisent dans le réacteur 12C4 ,l'effluent du réacteur 12C5 est envoyé vers le séparateur 12D5 ,le gaz de tête du séparateur essentiellement de l'hydrogène est aspiré par le compresseur 12G7 et est utilisé comme gaz de recyclage ,une certaine quantité est envoyée vers l'hydrobon et l'excès vers le ballon 12D8 .Le liquide recueilli au fond du séparateur constitue le platformat non stabilisé, passe dans le débutaniseur 12C6 et condensé dans le receveur 12D6, une partie de ce dernier est envoyée comme reflux et le reste est envoyé vers l'unité de récupération des gaz (Unité 13) pour séparer le Propane et le Butane. Le gaz de tête provenant du 12D6 ainsi que c'issus du 12D2 de la section d'hydrobon est envoyé vers l'absorbeur 11C7 duTopping.[27]

6-3- Schémas de procès

6-3-1 Schémas de procès section Hydrobon



6-3-2 SHEMA DE PRINCIPE SECTION PLATFORMING



Chapitre 07

Problématique :

Le procédé de reforming catalytique est l'un des procédés les plus importants dans une raffinerie moderne. Le reforming catalytique (platforming) des fractions d'essences sur un catalyseur à base de platine est un procédé technique pour l'obtention d'essence à haut indice d'octane, des hydrocarbures aromatiques (BTX), des gaz légers ($C_1 - C_4$) et de l'hydrogène de charge pour ce procédé est habituellement une fonction d'essence provenant de la distillation atmosphérique du pétrole contenant des hydrocarbures paraffiniques, aromatiques, naphténiques et une quantité négligeable d'oléfines (PONA).

Le procédé se déroule aux températures près de $480^{\circ}\text{C} \div 520^{\circ}\text{C}$ et pression variante entre $1 \div 4 \text{ npa}$ et avec un taux de circulation (H_2/ch) d'hydrogène entre $5 \div 8$.

En général, le platforming se déroule dans trois réacteurs adiabatiques disposés en série, entre les réacteurs se passe le chauffage de la charge.

Le traitement des équations cinétiques du procédé de platforming présente un grand intérêt pour avoir une bonne qualité des essences qui correspond aux normes internationales du procédé.

7-1 Données pratiques

a- Caractéristiques de la charge

a-1- Composition de la charge (PONA)

Tableau 04 :

Constituant	Paraffines	Oléfines	Naphtènes	Aromatiques	Total
Pourcentage	70,56	–	18,24	11,2	100

a-2- Tableau 05 :

Eau p.p.m poids	Traces
Soufre total p.p.m poids	0,5
Arsenic p.p.m	1,0
Azote	2,0
Plomb p.p.m	2,0

a-3- Distillation ASTM :

Tableau 06 :

% distillé	PI	5	10	20	30	50	70	90	PF
T°C	80	90	94	101	107	121	132	150	163
T°K	353	363	367	374	380	394	405	423	436

a-4- Densité : $\rho_{15}^{15} = 0,7399$, TVR = 175 g / cm², NO = 44

b- Caractéristiques du platformat

b-1- Distillation ASTM

Tableau 07 :

% distillé	PI	5	10	20	30	50	70	90	PF
T°C	44	60	68	78	90	108	136	160	182
T°K	317	333	341	351	363	381	409	433	455

b-2- Densité : $\rho_{15}^{15} = 0,7840$

b-3- TVR = 400 g / cm²

b-4- Indice d'octane = 96,8

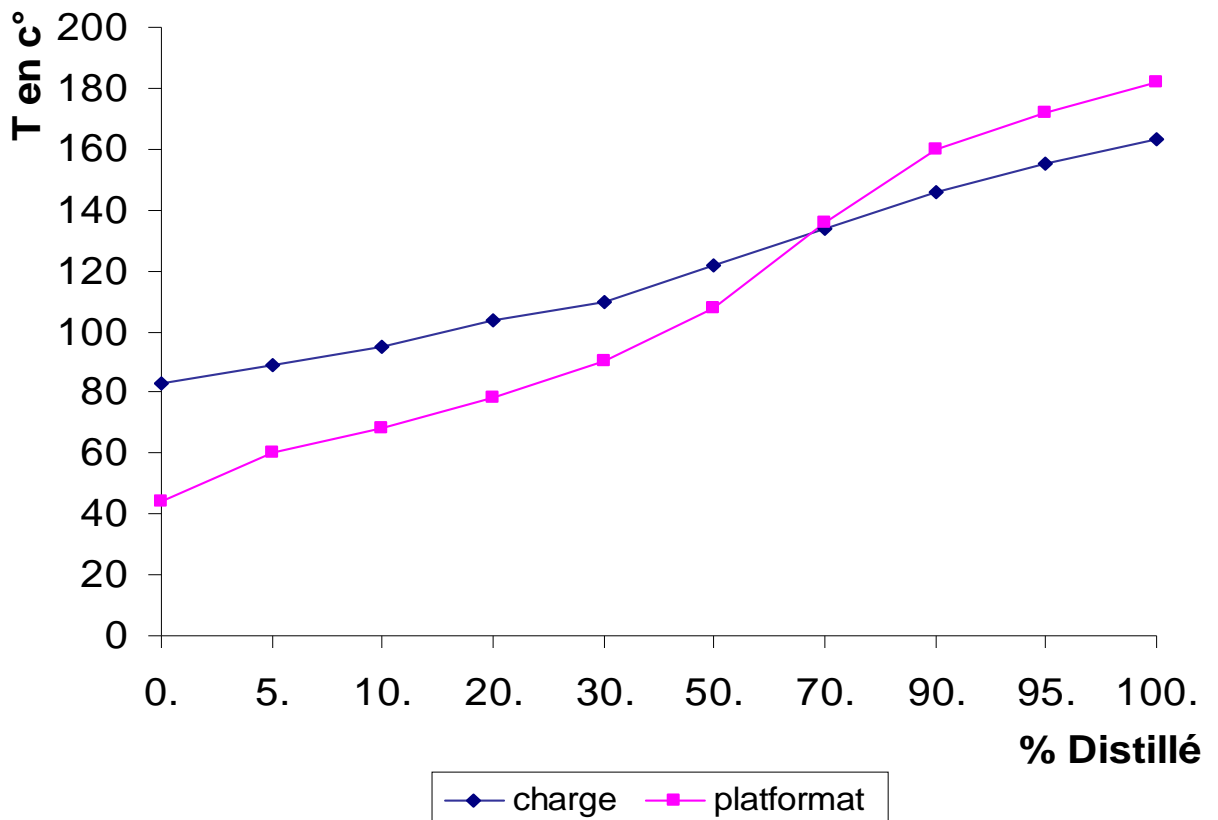


Fig06 : distillation ASTM de charge et platformat

c- Composition du gaz circulant

Tableau 08 :

Constituants	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	iC ₄ H ₁₀	nC ₄ H ₁₀	iC ₅ H ₁₂	nC ₅ H ₁₂
% molaire	78,69	8,09	6,16	3,65	1,23	1,23	0,95	×

d- Composition des gaz formés

Tableau 09 :

Constituants	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	iC ₄ H ₁₀	nC ₄ H ₁₀
% molaire	35,14	6,15	18,05	21,78	11,36	7,52

e- Régime technologique

e-1- Pression dans les réacteurs « bar » : 22 atm

e-2- Taux de recyclage du gaz riche en H₂ :

$$\eta = 1200 \text{ m}^3 / \text{m}^3 \text{ de charge}$$

e-3- Vitesse spatiale : h⁻¹ w = 1,7 h⁻¹

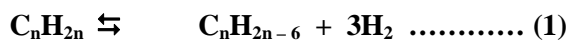
e-4- Température :

	Température d'entrée °C	Température de sortie °C	ΔT = Ts – Te (°C)
Réacteur C ₃	516	438	- 78°C
Réacteur C ₄	516	487	- 29°C
Réacteur C ₅	516	504	- 12°C

7-2- Données initiales nécessaires et leur détermination :

En présence du catalyseur à base de platine, pendant le platforming se déroulent les réactions principales suivantes :

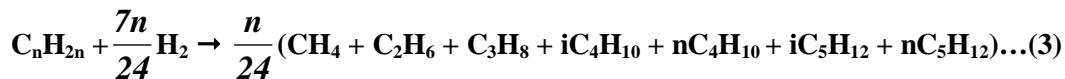
a- Transformation des hydrocarbures naphténiques en aromatiques (déshydrogénation) :



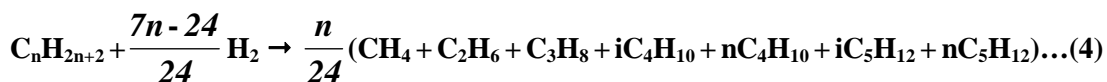
b- Transformation des hydrocarbures naphténiques en paraffines :



c- Hydrocraquage des hydrocarbures naphténiques :



d- Hydrocraquage des hydrocarbures paraffiniques :



n : nombre d’octane de carbone dans la molécule d’hydrocarbure.

Pour les réactions suivantes, on peut écrire quatre équations différentielles représentant la diminution de la quantité d’hydrocarbures par suite des transformations chimiques [31].

$$-\frac{dN_N}{dV_R} = K_1 P_N - \frac{K_1}{Kp_1} P_A P_{H_2}^3 \dots\dots\dots (5)$$

$$-\frac{dN_N}{dV_R} = K_2 P_N P_{H_2} - \frac{K_2}{Kp_2} P_P \dots\dots\dots (6)$$

$$-\frac{dN_N}{dV_R} = K_3 \frac{P_N}{P} \dots\dots\dots (7)$$

$$-\frac{dN_P}{dV_R} = K_4 \frac{P_P}{P} \dots\dots\dots (8)$$

N_N et N_P : quantité en % molaire des hydrocarbures naphténiques et paraffiniques dans la charge subissant les transformations chimiques [K mole / K mole].

V_R : vitesse spatiale volumique inverse, [Kg catalyseur / K mole / hMP] [Kg catalyseur / K mole / h matière première].

K_1 : constante de vitesse de réaction déterminée graphiquement en fonction de la température (schéma 2) en K mole / h.Pa.Kg catalyseur.

P_N, P_A, P_P, P_{H_2} : pressions partielles des hydrocarbures naphténiques, aromatiques, paraffiniques, et de l'hydrogène en pascal.

Kp_1 : constante d'équilibre chimique en Pa³.

K_2 : constante de vitesse de réaction déterminée graphiquement (schéma 3) en K mole / h.Pa² kg catalyseur.

K_3 et K_4 : constantes de vitesses de réactions déterminées graphiquement en fonction de la température (schéma 4) en K mole / h kg catalyseur.

Kp_2 : constante d'équilibre chimique en Pa⁻¹.

Les constantes d'équilibre chimiques peuvent être déterminées d'après les réactions suivantes :

$$Kp_1 = 9,81^3 \cdot 10^{12} \cdot e^{\frac{46,15 - 25600}{T}} \dots\dots\dots (9)$$

$$Kp_2 = 98,1^{-1} \cdot 10^{-3} \cdot e^{\frac{4450}{T} - 7,12} \dots\dots\dots (10)$$

2- Masse moléculaire moyenne de la charge

Elle peut être calculée d'après la formule suivante :

$$Mm \cdot y_i = M_i \cdot y' i$$

Mm : Masse moléculaire moyenne

M_i : Masse moléculaire du constituant i

y_i : Pourcentage massique du constituant i

$y' i$: Pourcentage molaire du constituant i

La masse moléculaire moyenne peut être aussi calculée d'après la formule suivante :

$$Mm = 0,4 T_{50\%} - 45$$

$T_{50\%}$: Température de 50% distillée de la charge en °kelvin

$T_{50\%}$ de la charge est égale à

$$Mm = 112,6 \text{ kg / kmole}$$

3- Masse moléculaire moyenne de différents hydrocarbures :

La masse moléculaire moyenne des hydrocarbures aromatiques, naphthéniques et paraffiniques de la charge peut être calculée, en supposant que le nombre d'atome en eux sera le même, dans ce cas on peut utiliser les formules suivantes : [30]

Hydrocarbures	Formules d'hydrocarbures	Formules de détermination des masses moléculaires en fonction de n
Aromatiques	C_nH_{2n-6}	$M_A = 12n + 1 (2n - 6) = 14n - 6$
Naphténiques	C_nH_{2n}	$M_N = 12n + 1 (2n) = 14n$
Paraffiniques	C_nH_{2n+2}	$M_P = 12n + 1 (2n + 2) = 14n + 2$

Pour déterminer le nombre d'atomes de carbone, on utilise la formule suivante :

$$Mm = \sum M_i y'_i$$

$$M_{moy} = M_A y'_A + M_N y'_N + M_P y'_P$$

$$M_{moy} = (14n - 6) 0,112 + (14n) 0,1824 + 0,7056 (14n + 2)$$

Avec :

$$\begin{cases} y'_A = 0,112 \\ y'_N = 0,1824 \\ y'_P = 0,7056 \end{cases} \quad \text{(Tableau I-1)}$$

$$M_{moy} = 112,6 \text{ kg / kmole}$$

$$112,6 = n (1,568 + 2,5536 + 9,8784) + 1,4112 - 0,672 = n (14) + 0,7392$$

$$n \cong 8$$

Donc les masses moléculaires moyennes des hydrocarbures sont :

$$M_A = 106 \text{ kg / kmole}$$

$$M_N = 112 \text{ kg / kmole}$$

$$M_P = 114 \text{ kg / kmole}$$

4- Recalcul de la composition de la charge :

Constituants	Masse moléculaire M_i	Composition de la charge	
		y'_i (% mol)	y_i (% mass)
C_nH_{2n-6}	106	0,1120	0,105

C_nH_{2n}	112	0,1824	0,181
C_nH_{2n+2}	114	0,7056	0,714
Total	–	1,000	1,00

$$y_i = M_i y'_i / M_m$$

Recalcule de la masse moléculaire par la formule $M_m = \sum M_i y'_i$

$$M_m = 112,7 \text{ kg / kmole}$$

Donc la valeur de M_m prise est correcte.

5- Quantité de kilo moles de la charge :

La quantité de la charge en kmole est déterminée à l'aide de la formule suivante :

$$N_c = G_c / M_m$$

M_m : Masse moléculaire moyenne de la charge.

G_c : Quantité de la charge en kg / h.

La capacité de l'unité de platforming de la raffinerie d'Arzew, recueillie auprès du personnel est de : **55,6 m³ / h.**

Donc $G_c = V_c \times \rho_c$, $G_c = 55,6 \times 739,9 \Rightarrow G_c = 41138,44 \text{ kg / h}$

ρ_c : Masse volumique de la charge en kg / m³

Donc : $N_c = 41138,44 / 112,7$

$$N_c = 365,03 \text{ kmole / h}$$

6- Quantité de différents hydrocarbures de la charge

Tableau 10 :

Constituants	Concentration molaire y'_i	Quantité d'hydrocarbure kmole / h $N_i = N_c \cdot y'_i$
C_nH_{2n-6}	0,1120	40,88
C_nH_{2n}	0,1824	66,58
C_nH_{2n+2}	0,7056	257,57
Total	1,00	365,03

7- Quantité du gaz circulant

Elle est déterminée d'après la formule suivante :

$$G_g = \frac{G_c}{\rho_c} \eta$$

η : Taux de circulation du gaz riche en hydrogène **1200 m³ / m³ charge**

ρ_c : Masse volumique elle est égale à $\rho_c = 739,9 \text{ kg / m}^3$

$$G_g = \frac{41138,44}{739,9} \times 1200, \quad \boxed{G_g = 66720 \text{ m}^3 / \text{h}}$$

La quantité du gaz $\frac{66720}{22,4}$ circulant en kmole/h est d'après la formule suivante :

$$n_g = \frac{G_g}{22,4} = \frac{66720}{22,4} = 2978,571 \text{ kmole/h}$$

$$\boxed{n_g = 2978,571 \text{ kmole / h}}$$

8- Composition du gaz circulant

Tableau 11 :

Constituants	Mi	y'i (% molaire)	Mi . y'i	Quantité du gaz en kmole / h (ni)
H ₂	2	0,7869	1,5738	2343,84
CH ₄	16	0,0809	1,2944	240,96
C ₂ H ₆	30	0,0616	1,848	183,480
C ₃ H ₈	44	0,0365	1,606	108,72
iC ₄ H ₁₀	58	0,0123	0,7134	36,64
nC ₄ H ₁₂	58	0,0123	0,7134	36,64
nC ₅ H ₁₂	72	0,0103	0,6840	30,68
Total	/	1,000	8,43	2980,96

$$n_i = n_g \cdot y_i$$

$$M_{m_{gc}} = \sum M_i y_i = 8.49 \text{ kg / kmole}$$

$$\boxed{M_{m_{gc}} = 8.49 \text{ kmole / h}}$$

• Quantité des paraffines dans le gaz circulant :

$$\sum C_n^* H_{2n+2} = n_g - n_{H_2}$$

$$\sum C_n^* H_{2n+2} = 2978,57 - 2343,84$$

$$\boxed{\sum C_n^* H_{2n+2} = 634,73 \text{ kmole / h}}$$

9- Quantité de catalyseur nécessaire au déroulement des réactions :

9-1- Quantité globale en volume du catalyseur

Elle est déterminée à l'aide de la formule suivante :

$$V_{cat} = \frac{G_{ch}}{\rho_{ch} W}$$

G_{ch} : quantité de la charge en kg/h

ρ_{cat} : masse volumique de la charge kg/m³

W : vitesse spatiale en h⁻¹ , $W = 1,7 \text{ h}^{-1}$

$$V_{cat} = \frac{41138,44}{739,9 \times 1,7} = 32,70 \text{ m}^3$$

$$\boxed{V_{cat} = 32,70 \text{ m}^3}$$

7-2- Quantité du Catalyseur en (kg) :

Le nombre des réacteurs est égal à trois (3) et la répartition du catalyseur est la suivante :

$$C = X : Y : Z$$

$$X = 1 : Y = 1,5 : Z = 2,5$$

$$a - Rc_3 \quad V_{c_3} = \frac{V_{cat} \cdot X}{X + Y + Z}$$

$$V_{c_3} = \frac{32,70 \times 1}{1 + 1,5 + 2,5} = 6,54 \text{ m}^3$$

$$\boxed{V_{c_3} = 6,54 \text{ m}^3}$$

$$b - Rc_4 \quad V_{c_4} = \frac{V_{cat} \cdot X}{X + Y + Z}$$

$$V_{c_4} = \frac{32,70 \times 1,5}{1 + 1,5 + 2,5} = 9,81 \text{ m}^3$$

$$\boxed{V_{c_4} = 9,81 \text{ m}^3}$$

$$c - Rc_5 \quad V_{c_5} = \frac{V_{cat} \cdot X}{X + Y + Z}$$

$$V_{c_5} = \frac{32,70 \times 2,5}{1 + 1,5 + 2,5} = 16,35 \text{ m}^3$$

$$\boxed{V_{c_5} = 16,35 \text{ m}^3}$$

La masse volumique du catalyseur est comprise théoriquement entre 400 et 550 kg/m³.

Prenons :

$\rho_{cat} = 420 \text{ kg/m}^3$, alors la masse du catalyseur dans chaque réacteur est :

$$a - Rc_3 \quad M_{cat_1} = V_{c_3} \times \rho_{cat} = 6,54 \times 420 = 2746,8 \text{ kg}$$

$$\boxed{M_{cat_1} = 2746,8 \text{ kg}}$$

$$b - Rc_4 \quad M_{cat_2} = V_{c_4} \times \rho_{cat} = 9,81 \times 420 = 4120,2 \text{ kg}$$

$$\boxed{M_{cat_2} = 4120,2 \text{ kg}}$$

$$c - Rc_5 \quad M_{cat_3} = Vc_5 \times \rho_{cat} = 16,35 \times 420 = 6867 \text{ kg}$$

$$M_{cat_3} = 6867 \text{ kg}$$

10- Pressions partielles des hydrocarbures de la charge et du gaz circulant :

Puisque la charge et le gaz circulant sont à l'état vapeur, alors les pressions partielles des constituants sont calculées d'après la "loi de Dalton" qui dit : « La pression partielle d'un constituant i dans une phase vapeur est égale au produit de la pression totale que multiplie son pourcentage molaire ».

$$p_i^v = p \cdot y'_i \quad [31]$$

P : pression totale dans l'appareil

y'_i : % molaire du constituant i

Tableau 12 :

Constituants	n _i kmole / h	Y _i = n _i / Σ n _i	Pression partielle (pa)
			p _i = p · y' _i (× 10 ⁶)
C _n H _{2n-6}	40,88	0,012	0.264
C _n H _{2n}	66,58	0,020	0.44
C _n H _{2n+2}	257,57	0,07	1.54
H ₂	2343,84	0,701	15.4
C _n [*] H _{2n+2}	634,73	0,190	4.18
Total	3343,7	1,00	22

C_n^{*}H_{2n+2} : représente ici et dans ce qui suit la quantité des paraffines dans le gaz circulant.

7-3 Calcul du premier réacteur

A- Bilan Matière :

1- Transformation des hydrocarbures naphthéniques en aromatiques

a- Constante de vitesse de la réaction d'aromatization est déterminée en fonction de la température d'entrée dans le premier réacteur 789°k et en se servant du schéma (2).

$$\frac{1000}{T} = \frac{1000}{789} = 1,27$$

Graphiquement k₁ = 2,80.10⁻⁷ kmol/h.kg catalyseur.

b- Constante d'équilibre de la réaction d'aromatization, à l'aide de l'équation (9) on détermine Kp₁ à la température d'entrée.

$$Kp_1 = 9,81^3 \cdot 10^{12} \cdot e^{46,15 - \frac{25600}{T}}$$

$$Kp_1 = 9,81^3 \cdot 10^{12} \cdot e^{46,15 - \frac{25600}{789}}$$

$$Kp_1 = 8,44 \cdot 10^{20} \text{ pa}^3$$

c- Diminution de la quantité des hydrocarbures naphthéniques par suite de la réaction d'aromatization.

D'après l'équation (5) on a :

$$-\frac{dN_{N_I}}{dV_{R_I}} = K_1 P_N - \frac{K_I}{Kp_I} P_A P_{H_2}^3$$

$$-\frac{dN_{N_I}}{dV_{R_I}} = 2,80 \cdot 10^{-7} \times 44 \cdot 10^3 - \frac{2,80 \cdot 10^{-7}}{8,50 \cdot 10^{20}} \cdot 26,4 \cdot 10^3 \cdot (1542,2 \cdot 10^3)^3$$

$$-\frac{dN_{N_I}}{dV_{R_I}} = \mathbf{0,01229 \text{ kmole / h} \cdot \text{kg} \cdot \text{cat}}$$

⇒ Après intégration on aura :

$$-N_{N_I} = +\mathbf{0,01229 V_{R_I}}$$

Le signe (-) dans le terme de gauche de l'équation montre l'effet de la diminution des hydrocarbures naphténiques.

Le signe (+) dans le terme de droite montre que la réaction directe prédomine.

V_{R_I} : Quantité de catalyseur par kmole/h de matière première dans le premier réacteur.

$$V_{R_I} = \frac{M_{cat_I}}{n_{c_I}}$$

M_{cat_I} : Quantité de catalyseur dans le premier réacteur en kg.

$n_{c_I} = n_c$: Quantité de matière première traversant le premier réacteur en kmole/h.

$$V_{R_I} = \frac{2746,8}{365,03} = 7,53 \text{ kgcat / kmole / h}$$

$$V_{R_I} = \mathbf{7,53 \text{ kgcat / kmole / h}}$$

La quantité en % molaire des naphtènes se transformant en aromatiques.

$$-N_{N_I} = +0,01229 \times 7,53$$

$$-N_{N_I} = \mathbf{0,0925 \% \text{ molaire}}$$

d- Quantité de naphtènes restante après la réaction d'aromatisation :

$$\eta N_{N_I} = (y'_{N_I} - N_{N_I}) n_c$$

$$\eta N_{N_I} = (0,1824 - 0,0925) 365,03$$

$$\eta N_{N_I} = \mathbf{32,9 \text{ kmole / h}}$$

e- Quantité des naphtènes transformés en aromatiques :

$$\eta_{A_I} = \eta_{CN_I} - n_{NN_I} = 66,58 - 32,9$$

$$\eta_{A_I} = \mathbf{33,68 \text{ kmole / h}}$$

n_{CN} : Quantité des naphthènes dans la charge en kmole / h.

Le taux de transformation des naphthènes en aromatiques de cette réaction est de :

$$\frac{\eta_{A_I}}{\eta_{CN_I}} \times 100 = \frac{33,68}{66,58} \times 100 = 50,6 \%$$

$$\frac{\eta_{A_I}}{\eta_{CN_I}} \times 100 = 50,6 \%$$

2- Transformation des hydrocarbures naphthéniques en hydrocarbures paraffiniques :

a- Constante de vitesse de la réaction de transformation des naphthènes en paraffines :

En fonction de la température d'entrée dans le premier réacteur qui est égale à 789°k et à l'aide du schéma

(3) on détermine cette constante de vitesse K_2 .

$$\frac{1000}{T} = 1,27 \quad , \quad \boxed{K_2 = 1,9 \cdot 10^{-15} \text{ kmole / h} \cdot \text{pa}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{cat}}$$

b- Constante d'équilibre de la réaction de transformation des naphthènes en paraffines :

A l'aide de l'équation (10) et température d'entrée dans le premier réacteur on détermine Kp_2 .

$$Kp_2 = 98,1^{-1} 10^{-3} e^{\frac{4450}{T} - 7,12}$$

$$Kp_2 = 98,1^{-1} 10^{-3} e^{\frac{4450}{789} - 7,12}$$

$$\boxed{Kp_2 = 0,00232 \cdot 10^{-3} \text{ pa}^{-1}}$$

$Kp_2 < 1$ signifie que la réaction inverse prédomine, c'est-à-dire que l'on aura la transformation des paraffines en naphthènes (déshydrocyclisation).

c- Augmentation de la quantité des naphthènes :

Par suite de la réaction de transformation des paraffines et à l'aide de l'équation (6) on a :

$$-\frac{dN_{N_2}}{dV_{R_1}} = K_2 P_N P_{H_2} - \frac{K_2}{Kp_2} P_P$$

$$-\frac{dN_{N_2}}{dV_{R_1}} = 1,9 \cdot 10^{-15} \times 44 \cdot 10^3 \times 1542,2 \cdot 10^3 - \frac{1,9 \cdot 10^{-15}}{2,32 \cdot 10^{-6}} \times 154 \cdot 410^3$$

$$-\frac{dN_{N_2}}{dV_{R_1}} = + 0,002 \cdot 10^{-3} \text{ kmole / h} \cdot \text{kg} \cdot \text{cat}$$

⇒ Après intégration on trouve :

$$N_{N_2} = 0,002 \cdot 10^{-3} V_{R_1} = 0,002 \cdot 10^{-3} \times 7,53$$

$$\boxed{N_{N_2} = 0,02 \cdot 10^{-3} \% \text{ mol}}$$

d- Quantité de naphthènes restantes après la première et la deuxième réaction :

$$\eta_{N_{1-2}} = (y'_{N_1} - N_{N_1} + N_{N_2}) Nc$$

$$\eta_{N_{1-2}} = (0,1824 - 0,0925 + 0,02 \cdot 10^{-3}) \times 365,03$$

$$\eta_{N_{1-2}} = \mathbf{32,84 \text{ kmole / h}}$$

e- quantité de paraffines qui se transforment en naphthènes :

$$\eta_{p_1} = \eta_{N_{1-2}} - \eta_{N_1}$$

$$\eta_{p_1} = \mathbf{32,72 - 33,68 = 0,87 \text{ kmole / h}}$$

⇒ Le taux de conversion des paraffines :

$$\frac{\eta_{p_1}}{\eta_{p_i}} \cdot 100 = \frac{0,87}{257,57} \cdot 100 = \mathbf{0,32 \%}$$

⇒ Le taux de conversion des paraffines par rapport à la quantité des paraffines dans la charge η_{p_i} .

3- Hydrocraquage des hydrocarbures naphthéniques :

a- Constante de vitesse de la réaction d'hydrocraquage des naphthènes :

A la température $T = 789 \text{ °k}$ et à l'aide du schéma (4) on détermine K_3 .

$$\mathbf{K_3 = 0,05 \text{ kmole / h . kg cat}}$$

b- Diminution de la quantité des naphthènes par suite de la réaction d'hydrocraquage :

D'après l'équation (7) on a :

$$-\frac{dN_{N_3}}{dV_{R_1}} = K_3 \frac{P_N}{P}$$

$$-\frac{dN_{N_3}}{dV_{R_1}} = 0,05 \times \frac{44 \cdot 10^3}{2,2 \cdot 10^6} = 0,001 \text{ kmole / h . kg cat}$$

$$-\frac{dN_{N_3}}{dV_{R_1}} = \mathbf{0,001 \text{ kmole / h . kg cat}}$$

⇒ Après intégration on aura :

$$N_{N_3} = 0,001 V_{R_1} = 0,001 \times 7,52 = 0,00752$$

$$\mathbf{N_{N_3} = 7,52 \cdot 10^{-3} \% \text{ mol}}$$

c- Quantité des naphthènes restantes après les trois premières réactions :

$$\eta_{N_3} = (y'_N - N_{N_1} + N_{N_2} - N_{N_3}) Nc$$

$$\eta_{N_3} = (0,1824 - 0,0925 + 0,02 \cdot 10^{-3} - 7,52 \cdot 10^{-3}) \times 365,03$$

$$\eta_{N_3} = \mathbf{30,99 \text{ kmole / h}}$$

d- Quantité des naphthènes ayant subi l'hydrocraquage :

$$\eta_{N_{hy}} = \eta_{N_{1-2}} - \eta_{N_3}$$

$$\eta_{N_{hy}} = 33,72 - 30,99 = 2,73 \text{ kmole / h}$$

$$\eta_{N_{hy}} = 2,73 \text{ kmole / h}$$

Le taux de conversion des naphthènes sera :

$$\frac{\eta_{N_{hy}}}{\eta_N} \times 100 = \frac{2,73}{66,58} \times 100 = 4,1\%$$

4,1% représente la quantité des naphthènes transformées par rapport à la quantité des naphthènes dans la charge η_N .

4- Hydrocraquage des hydrocarbures paraffiniques :

a- Constante de vitesse de la réaction d'hydrocraquage :

A l'aide du schéma (4) et température $T = 789 \text{ °k}$ on détermine K_4 .

$$K_4 = 0,05 \text{ kmole / h . kg cat}$$

b- Diminution de la quantité des paraffines par suite de l'hydrocraquage :

Ceci est déterminé à l'aide de l'équation (8).

$$-\frac{dN_{P_1}}{dV_{R_1}} = K_4 \frac{P_P}{P}$$

$$-\frac{dN_{P_1}}{dV_{R_1}} = 0,05 \times \frac{154 \cdot 10^3}{2,2 \cdot 10^6} = 0,0035 \text{ kmole / h . kg cat}$$

$$-\frac{dN_{P_1}}{dV_{R_1}} = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ kmole / h . kg cat}$$

Donc la quantité des paraffines ayant subi l'hydrocraquage :

$$N_{P_1} = 3,5 \cdot 10^{-3} V_{R_1} \Rightarrow N_{P_1} = 2,6 \cdot 10^{-2} \% \text{ mol}$$

c- Quantité des paraffines restantes après l'hydrocraquage :

$$\eta_{P_{1-4}} = (y'_P - N_{P_1}) Nc$$

$$\eta_{P_{1-4}} = (0,7056 - 2,6 \cdot 10^{-2}) \times 365,03$$

$$\eta_{P_{1-4}} = 245,9 \text{ kmole / h}$$

d- Quantité des paraffines étant transformées en gaz par suite de l'hydrocraquage :

$$\eta_{P_{g_1}} = \eta_{P_1} - \eta_{P_{1-4}}$$

η_{P_1} : Quantité de paraffine dans la matière première.

$$\eta_{P_{g_1}} = 257,57 - 245,9 = 11,67 \text{ kmole / h}$$

Le taux de conversion des paraffines sera :

$$\frac{\eta_{P_{g_1}}}{\eta_{P_1}} \times 100 = \frac{11.67}{257.57} \times 100 = 4.53\%$$

5- Bilan Matière des réactions

Quantité des constituants entrant en réactions kmole/h	Quantité de produits de réaction kmole/h
$\eta_{A_1} C_n H_{2n}$ $32,82 C_n H_{2n}$	$\eta_{A_1} C_n H_{2n-6} + \eta_{A_1} 3H_2$ $32,82 C_n H_{2n-6} + 32,82 \times 3H_2$
$\eta_{P_1} C_n H_{2n+2}$ $0,02 C_n H_{2n+2}$	$\eta_{P_1} C_n H_{2n} + \eta_{P_1} H_2$ $0,02 C_n H_{2n} + 0,02 H_2$
$\eta_{Hy} C_n H_{2n} + \eta_{Hy} \frac{7n}{24} H_2$ $2,74 C_n H_{2n} + 2,74 \frac{7n}{24} H_2$	$\eta_{Hy} \frac{n}{24} (C_1 + C_2 + C_3 + iC_4 + nC_4 + \sum C_5)$ $2,74 \frac{n}{24} (C_1 + C_2 + C_3 + iC_4 + nC_4 + \sum C_5)$
$\eta_{P_{g_1}} C_n H_{2n+2} + \eta_{P_{g_1}} \frac{7n-24}{24} H_2$ $10,71 C_n H_{2n+2} + 10,71 \frac{7n-24}{24} H_2$	$\eta_{P_{g_1}} \frac{n}{24} (C_1 + C_2 + C_3 + iC_4 + nC_4 + \sum C_5)$ $10,71 \frac{n}{24} (C_1 + C_2 + C_3 + iC_4 + nC_4 + \sum C_5)$

Par suite de l'hydrocraquage, il se forme des gaz d'hydrocarbures qui vont enrichir le gaz circulant, cette quantité de gaz pour n = 8 ;

$$\begin{aligned}
 & (\eta_{Hy} + \eta_{P_{g_1}}) \frac{n}{24} (CH_4 + C_2H_6 + C_3H_8 + iC_4H_{10} + nC_4H_{10} + \sum C_5) \\
 & (2,74 + 10,71) \frac{8}{24} (CH_4 + C_2H_6 + C_3H_8 + iC_4H_{10} + nC_4H_{10} + \sum C_5) \\
 & = 5 (CH_4 + C_2H_6 + C_3H_8 + iC_4H_{10} + nC_4H_{10} + \sum C_5)
 \end{aligned}$$

6- Composition du gaz quittant le premier réacteur

Constituants	Entrée en kmole/h	Sortie en kmole /h
$C_n H_{2n-6}$	40,89	$36,681 + \eta_{A_1} = 40,88 + 33.68 = 74.56$ (a) = 74.56
$C_n H_{2n}$	66,58	$66,58 - \eta_{A_1} + \eta_{P_1} - \eta_{Hy}$ $= 66,58 - 33.68 + 0,87 - 11.67 = 22.1$ (b) = 22.1

C_nH_{2n+2}	257,57	$257,57 - \eta_{P_1} - \eta_{P_{g_1}} = 257,57 - 0,87 - 11,67 = 245,03$
		(c) = 245.03
Total	365,03	267,13
Gaz circulant		$2343,84 + 3a + b - \eta_{Hy} \frac{7n}{24} - \eta_{P_{g_1}} \frac{7n-24}{24}$ (d)
H_2	2343,84	$2343,84 + 267,74 = 2611,58$
CH_4	240,96	$238,28 + (\eta_{Hy} + \eta_{P_{g_1}}) \frac{n}{24} = 240,96 + 5,00 = 245,96$
C_2H_6	183,480	$183,480 + 5,00 = 188,48$
C_3H_8	108,718	$108,718 + 5,00 = 113,71$
iC_4H_{10}	36,64	$36,636 + 5,00 = 41,64$
nC_4H_{10}	36,64	$36,636 + 5,00 = 41,64$
ΣC_5H_{12}	30,68	$30,68 + 5,00 = 30,68$
Total	2978,57 = A	3273,7 = A'

7- Bilan Matière du premier réacteur

a- Détermination de la masse moléculaire moyenne du gaz à la sortie du premier réacteur :

Constituants	M_i	Nombre de (n_i) kmole/h	$y'_i = \frac{n_i}{\Sigma n_i}$	$M_i y'_i$
H_2	2	2343,84	0,716	1,6
CH_4	16	240,96	0,074	1,3
C_2H_6	30	183,48	0,056	1,8
C_3H_8	44	108,71	0,033	1,6
iC_4H_{10}	58	36,64	0,011	0,7
nC_4H_{10}	58	36,64	0,011	0,7
ΣC_5H_{12}	72	30,68	0,0094	0,74
Total	–	3273,7	1,00	8,44 = A''

La masse moléculaire du gaz à la sortie du premier réacteur est égale à :

$$M_m = \Sigma M_i y'_i = 8,44 \text{ kg / kmole}$$

$M_m = 8,44 \text{ kg / kmole}$

b- Quantité de gaz circulant en kg/h à la sortie du premier réacteur :

$$A' \cdot M_m = 3276.32 \times 8,44 = 27652,14 \text{ kg / h}$$

$A' \cdot M_m = 27652,14 \text{ kg / h}$
--

e- Bilan Matière du premier réacteur

Constituants	n_i kmole/h	$y'_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$	M_i	$G_i = n_i M_i$ kg/h
Entrée :				
$C_n H_{2n-6}$	40,89	0,012	106	4334,28
$C_n H_{2n}$	66,58	0,02	112	7456,96
$C_n H_{2n+2}$	257,57	0,07	114	29363,00
H_2	2343,84	0,7	} 8,44	25139,2
$C_n^* H_{2n+2}$	634,74	0,19		
Total	3343,61	1,00	-	66293,44
Sortie :				
$C_n H_{2n-6}$	74.56	0,0120	107,12	8320,34
$C_n H_{2n}$	22.1	0,0064	113,12	2608,20
$C_n H_{2n+2}$	245.03	0,0691	115,12	28023,73
H_2	2611.58	0,7180	} 8,433	27310,31
$C_n^* H_{2n+2}$	664,74	0,1860		
Total	3618.01	1,00	-	65964.12

La quantité d'hydrocarbures à la sortie du réacteur est égale à la différence entre la quantité de la charge (matière première + gaz circulant) et la quantité du gaz à la sortie.

$$66293,44 - 27652,14 = \mathbf{38641,3 \text{ kg/h}}$$

Ecrivons le bilan matière pour les hydrocarbures quittant le réacteur :

$$\mathbf{B} = a C_n H_{2n-6} + b C_n H_{2n} + c C_n H_{2n+2}$$

Donc :

$$38641.3 = 74.56 C_n H_{2n-6} + 22.1 C_n H_{2n} + 245.03 C_n H_{2n+2}$$

$$38641.3 = 74.56 (14n - 6) + 22.1 (14n) + 245.03 (14n + 2)$$

$$38598.6 = 4783.66 n$$

$$\mathbf{n = 8,07}$$

Et

$$\mathbf{M_A = 107 \text{ kg / kmole}}$$

$$\mathbf{M_N = 113 \text{ kg / kmole}}$$

$$\mathbf{M_P = 115 \text{ kg / kmole}}$$

7-4- Calcul du deuxième réacteur

A- Bilan matière

Le bilan matière du deuxième réacteur est calculé sur la base des équations (5) ÷ (8).

Tableau 13 :

Constituants	Quantité n_i kmole /h	% molaire
$C_n H_{2n-6}$	74.56	0,21
$C_n H_{2n}$	22.1	0,065
$C_n H_{2n+2}$	245.03	0,71
Total	341.59	1,00

1- Calcul des pressions partielles et la température d'entrée

La pression dans le second réacteur habituellement est inférieure que dans le premier réacteur d'une valeur :

$$\Delta p = (0,15 \div 0,30) 10^6 \text{ pa}$$

De là on calcul la pression dans le second réacteur.

On prend $\Delta p = 0,3 \cdot 10^6 \text{ pa}$ alors la pression dans le second réacteur sera égale :

$$p_2 = p_1 - \Delta p_1 = 2,2 \cdot 10^6 - 0,3 \cdot 10^6 = \mathbf{1,9 \cdot 10^6 \text{ pa}}$$

Les pressions partielles des constituants de la charge entrant dans le deuxième réacteur sont données dans le tableau ci-dessous.

Tableau 14 :

Constituants	n_i	$y'_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$	$p_i = p_2 \cdot y'_i$ (pa)
$C_n H_{2n-6}$	73,7	0,020	38000
$C_n H_{2n}$	22,1	0,006	114000
$C_n H_{2n+2}$	245,03	0,068	129200
H_2	2611,58	0,72	1368000
$C_n^* H_{2n+2}$	664,74	0,18	342000
Total	3575,53	1,00	$1,9 \cdot 10^6$

Le but du calcul du deuxième réacteur est le calcul de la température d'entrée en considérant qu'il y a transformation totale des naphthènes.

En se basant sur l'équation (5) et en négligeant le second terme :

$$\frac{-dN_{2-1}}{dV_{R_2}} = K_1 P_N$$

En considérant qu'il y aura transformation totale des naphthènes ;

Alors $-dN_{2-1} = 0,079$ (voir tableau IV-1)

dV_{R_2} : Après intégration est égale à V_{R_2}

$$V_{R_2} = \frac{Mc_2}{nc_2}$$

Mc_2 : Quantité du catalyseur dans le second réacteur.

nc_2 : Nombre de kmole / h de la charge entrante dans le second réacteur.

$$V_R = V_{R_2} = \frac{4120}{341,59} = 12,00 \text{ kg cat / kmole / h charge}$$

$$\boxed{V_R = 12,00 \text{ kg cat / kmole / h charge}}$$

Après l'intégration de l'équation :

$$\frac{-dN_{2-1}}{dV_{R_2}} = K_1 P_N$$

On aura : $N_{2-1} = K_1 P_N V_{R_2}$

$$D'où : K_1 = \frac{N_2}{V_{R_2} P_N} = \frac{0,065}{12,00 \times 114000} = 4,7 \cdot 10^{-7}$$

$$\boxed{K_1 = 4,7 \cdot 10^{-7} \text{ kmole / h kg cat}}$$

Graphiquement d'après le schéma (2) on détermine :

$$\frac{1000}{T} = 1,27$$

Donc : $T = 787,40^\circ\text{K} = 514,40^\circ\text{C}$

Cette température coïncide presque avec la température réelle du procédé qui est égale à 516°C .

2- Hydrocraquage des hydrocarbures paraffiniques

a- Constante de vitesse de la réaction d'hydrocraquage :

Elle est déterminée à l'aide du schéma (4)

Pour $T = 789^\circ\text{K}$ on aura $\frac{1000}{T} = \frac{1000}{T} = 1,26$

La constante de vitesse sera égale à :

$$K_4 = 0,065 \text{ kmole / kg cat h}$$

b- Détermination de la quantité des hydrocarbures paraffiniques :

Qui se transforment par suite de l'hydrocraquage. A partir de l'équation (8) on calcul cette quantité :

$$\frac{-dN_{p_2}}{dV_{R_2}} = K_4 \frac{P_p}{P_2}$$

$$\frac{-dN_{p_2}}{dV_{R_2}} = 0,065 \frac{0,1292}{1,9} = 4,4 \cdot 10^{-3} = 0,0044 \text{ kmole / h kg cat}$$

Après intégration on trouve :

$$-N_{p_2} = 0,0044 V_{R_2}$$

$$N_{p_2} = 0,053 \% \text{ molaire}$$

c- Quantité des hydrocarbures paraffiniques qui restent après l'hydrocraquage :

$$\eta_{p_2} = (y'_{cp_2} - N_{p_2}) \eta_{c_2}$$

y'_{cp_2} : % molaire des paraffines dans la charge du deuxième réacteur

η_{c_2} : Quantité en kmole/h de la charge du deuxième réacteur

$$\eta_{p_2} = (0,718 - 0,0538) 343,54$$

$$\eta_{p_2} = 224,5 \text{ kmole / h}$$

d- Quantité de paraffines qui sont transformés en gaz :

Quantité de paraffines dans la charge du deuxième moins la quantité de paraffines restantes :

$$n_{\text{trans}} = 245,03 - 224,5$$

$$n_{\text{trans}} = 20,53 \text{ kmole / h}$$

e- Taux de conversion des paraffines :

$$\frac{\text{Quantité paraf. transf}}{\text{Quantité paraf. charge}} = \frac{20,53}{245,03} = 0,0837 = 8,37 \%$$

3- Bilan matière des réactions

Quantité des constituants	Quantité de produits
---------------------------	----------------------

entrant en réaction	de réaction
$n_N C_n H_{2n}$ 23,00 $C_n H_{2n}$ $n_{trans} C_n H_{2n+2} + n_{trans} \frac{7n-24}{24} H_2$ 18,661 $C_n H_{2n+2} + 25,31 H_2$	$n_N C_n H_{2n-6} + n_N \cdot 3H_2$ $\frac{n_{trans} \cdot n}{24} (C_1 + C_2 + C_3 + iC_4 + nC_4 + \Sigma C_5)$ 6,28 $(C_1 + C_2 + C_3 + iC_4 + nC_4 + \Sigma C_5)$

La quantité de gaz entrant dans le deuxième réacteur pour : $n = 8,08$

$$\frac{n_{trans} \cdot n}{24} (CH_4 + C_2H_6 + C_3H_8 + iC_4H_{10} + \Sigma C_5)$$

$$6,28 (CH_4 + C_2H_6 + C_3H_8 + iC_4H_{10} + \Sigma C_5)$$

4- Composition du gaz quittant le deuxième réacteur

Tableau 15 :

Constituants	Entrée en kmole/h	Sortie en kmole /h
$C_n H_{2n-6}$	74,56	$a + n_N = 96,7$
$C_n H_{2n}$	22,1	–
$C_n H_{2n+2}$	245,03	224,5
Total	341,69	321,2
Gaz circulant		
H_2	2611,58	$e + n_N \cdot 3 - n_{tran} = 2660,05$
CH_4	245,97	$f + \frac{n_{tran} \cdot n}{24} = 258,81$
C_2H_6	188,48	195,3
C_3H_8	113,71	120,6
iC_4H_{10}	41,64	48,48
nC_4H_{10}	41,64	48,48
ΣC_5H_{12}	33,3	40,14
Total	3276,32	3371,86
Somme	3618,01	3693,06

5- Bilan matière du deuxième réacteur

a- Masse moléculaire moyenne du gaz circulant à la sortie du deuxième réacteur :

Constituants	M_i	n_i kmole / h	Y'_i	$M_i y'_i$
H_2	2	2660,05	0,788	1,576

CH_4	16	252,81	0,075	1,216
C_2H_6	30	195,3	0,058	1,74
C_3H_8	44	120,6	0,036	1,58
iC_4H_{10}	58	48,48	0,0144	0,83
nC_4H_{10}	58	48,48	0,0144	0,83
ΣC_5H_{12}	72	40,14	0,0119	0,857
Total	–	3371,86	1,00	8,627

$$M_m = \Sigma M_i y_i$$

$$M_m = 8,627 \text{ kmol}$$

b- Quantité en kg / h du gaz à la sortie du réacteur :

$$G_{gs} = M_m \times 3371,86$$

$$G_{gs} = 29089,036 \text{ kg / h}$$

c- La quantité des hydrocarbures quittant le réacteur :

$$\text{Quantité totale entrante} - G_{gs}$$

$$66293,44 - 29089,036 = 37204,4 \text{ kg / h}$$

a- Tableau du bilan matière du deuxième réacteur :

Tableau 16 :

Constituants	n_i	$y'_i = \frac{n_i}{\Sigma n_i}$	M_i	$G_i = n_i M_i \text{ (kg/h)}$
Entrée :				
$C_n H_{2n-6}$	74,56	0,02	106	7903,36
$C_n H_{2n}$	22,1	0,0061	112	2475,2
$C_n H_{2n+2}$	245,03	0,068	114	27933,42
H_2	2611,58	0,72	} 8,44	27652,21
$C_n^* H_{2n+2}$	664,74	0,18		
Total	3618,01	1,00	–	65964,19
Sortie :				
$C_n H_{2n-6}$	96,7	0,026	107	10346,9
$C_n H_{2n+2}$	224,5	0,061	115	25817,5
H_2	2660,05	0,72	} 8,627	29037,27
$C_n^* H_{2n+2}$	705,81	0,19		

Total	3687,06	1,00		65201,67
-------	---------	------	--	----------

• Quantité des hydrocarbures à la sortie :

$$G_{Hy} = w - G_{H_2} + C_n^* H_{2n+2}$$

$$G_{Hy} = 36164,4 \text{ kg / h}$$

$$G_{Hy} = 96,7(14n - 6) + 224,15(14n + 2)$$

$$n = 8,07$$

$$M_A = C_n H_{2n-6} = 14n - 6 = 107 \text{ kg / kmol}$$

$$M_P = C_n H_{2n+2} = 14n + 2 = 115 \text{ kg / kmol}$$

7-5-calcul du troisième réacteur

A-Bilan matière :

La température d'entrée dans le troisième réacteur est à :

$$t = 516^\circ\text{C}$$

$$t = 789^\circ\text{K}$$

Dans se réaction se passe généralement les réactions d'hydrocraquage des paraffines.

La pression dans le troisième réacteur est égale à la pression dans le second réacteur diminuées des pertes de charge qui sont estimées à $(0,15 \div 0,30) 10^6 \text{ pa}$.

$$P_3 = p_2 - \Delta p$$

$$\Delta p = 0,15 \cdot 10^6 \text{ pa}$$

$$P_3 = (1,9 - 0,15) \cdot 10^6 = 1,75 \cdot 10^6 \text{ pa}$$

1- Quantité et composition de la charge du troisième réacteur :

Tableau 17 :

Constituants	Quantité n_i kmole /h	% molaire
$C_n H_{2n-6}$	96.7	0,3
$C_n H_{2n+2}$	224.5	0,7
Total	321.2	1,00

2- Les pressions partielles des hydrocarbures de la charge et du gaz circulant :

Constituants	n_i	$y'_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$	$p_i = p_2 \cdot y'_i \cdot 10^6 \text{ (pa)}$
$C_n H_{2n-6}$	96.7	0,026	0.0455

C_nH_{2n+2}	224.5	0,061	0.11
H ₂	2660.05	0,72	1.26
$C_n^*H_{2n+2}$	705.81	0,19	0.332
Total	3687.06	1,00	1.75

3- Hydrocraquage des hydrocarbures paraffiniques

Dans ce troisième réacteur se passent les réactions d'hydrocraquage et ces dernières consomment beaucoup d'hydrogène et la quantité de ce dernier diminue dans le gaz circulant. Ceci nous mène à dire que la température d'entrée dans ce réacteur est choisie en fonction du % d'hydrogène à la sortie.

a- constante de vitesse de la réaction d'hydrocraquage :

Prenons la température de sortie du deuxième réacteur : égale à 777°k.

D'après le schéma (4) on détermine la constante de vitesse K_4 .

$$\frac{1000}{T} = 1,29$$

$$K_4 = \boxed{0.033 \text{ kmole / kg}}$$

b- Diminution des paraffines par suite de l'hydrocraquage :

D'après l'équation (8) on a :

$$-\frac{dN_P}{dV_R} = K_4 \frac{P_P}{P} \dots\dots\dots (8)$$

$$-\frac{dN_P}{dV_R} = 0.33 \frac{0.11}{1.75} = 0.002$$

$$-\frac{dN_P}{dV_R} = \boxed{0.002 \text{ kmole / kg cat ha}}$$

Après intégration on trouve :

$$-N_{P3} = 0,002 V_{R3}$$

V_{R3} : la quantité de catalyseur dans le réacteur par kmol/h de la charge du troisième réacteur.

$$V_{R3} = \frac{M_{C3}}{n_{C3}}$$

$$V_R = \frac{6867}{321.2} = 21.38$$

Alors $N_{p_3} = 0.043\%$ molaire

C-Quantité des hydrocarbures paraffiniques restants après la réaction d'hydrocraquage :

$$\eta_{p_3} = (y'_{p-3} - N_{p_3})\eta_{c_3}$$

y'_{p-3} : % molaire des paraffines dans la charge entrante dans le troisième réacteur.

η_{c_3} : La charge entrante dans le troisième réacteur

$$\eta_{p_3} = (y'_{p-3} - N_{p_3})\eta_{c_3}$$

$$\eta_{p_3} = (0.7 - 0.043)321.2 = 211.03$$

$$\eta_{p_3} = 211,03 \text{ kmole / h}$$

d-Quantité des hydrocarbures paraffines transformés en gaz :

$$\eta'_{p_3} =$$

$$\eta'_{p_3} = 224.5 - 211.03 =$$

$$\eta_{p_3-\text{charge}} - \eta_{p_3}$$

$$13.74 \text{ kmole/kg}$$

4- Bilan matière de la réaction

Quantité des constituants entrant en réaction	Quantité de produits de réaction
$\eta'_{p_3} C_n H_{2n+2} + n_{p_3} \frac{7n-24}{24} H_2$ 13.74 $C_n H_{2n+2}$ + 18.32 H_2	$\frac{n'_{p_3} n}{24} (C_1 + C_2 + C_3 + iC_4 + nC_4 + \Sigma C_5)$ 4.58 $(C_1 + C_2 + C_3 + iC_4 + nC_4 + \Sigma C_5)$

La quantité de gaz forme pour $n=8$

n : nombre de carbone à la sortie du deuxième réacteur.

5- Quantité des constituants à l'entrée et sortie du troisième réacteur :

Tableau 18 :

Constituants	Entrée en kmole/h	Sortie en kmole /h
$C_n H_{2n-6}$	A :96.7	A :96.7
$C_n H_{2n+2}$	B :224.5	$t_1 - n'_{p_3} = 307.73$
Total	$t_1 = 321.2$	404,43
Gaz circulant		
H_2	a : 2660.05	$a - n'_{p_3} \cdot \frac{7n - 24}{24} = 2642.09$
CH_4	b : 252.81	$b - n'_{p_3} \cdot \frac{7n - 24}{24} = 257.3$

C_2H_6	c : 195.3	$c - n'_{p3} \cdot \frac{7n - 24}{24} = 199.79$
C_3H_8	d : 120.6	$d - n'_{p3} \cdot \frac{7n - 24}{24} = 125.09$
iC_4H_{10}	e : 48.48	$e - n'_{p3} \cdot \frac{7n - 24}{24} = 52.97$
nC_4H_{10}	f : 48.48	$f - n'_{p3} \cdot \frac{7n - 24}{24} = 52.97$
ΣC_5H_{12}	g : 40.14	$g - n'_{p3} \cdot \frac{7n - 24}{24} = 44.63$
Total	$t_2 = 3365.86$	3374.84
Somme	$t_1 + t_2 = 3618,01$	3779,27

6- Bilan matière globale du troisième réacteur

a- Masse moléculaire moyenne des gaz à la sortie du troisième réacteur :

Constituants	M_i	n_i kmole / h	Y'_i	$M_i y'_i$
H_2	2	2642,69	0,78	1,56
CH_4	16	257.3	0,076	1,216
C_2H_6	30	199.79	0,059	1,77
C_3H_8	44	125.09	0,037	1,628
iC_4H_{10}	58	52.97	0,016	0.93
nC_4H_{10}	58	52.97	0,016	0.93
ΣC_5H_{12}	72	44.63	0,013	0.94
Total	–	3374.84	1,00	8,974

$$M_m = \Sigma M_i y_i$$

$$M_m = 8,974 \text{ kmol}$$

b- La quantité du gaz en kg/h à la sortie du troisième réacteur

$$G_3 = n_T \cdot M_m = 30285.81 \text{ kg / h}$$

c- Tableau 19 : du bilan matière du troisième réacteur

Constituants	n_i	$y'_i = \frac{n_i}{\Sigma n_i}$	M_i	$G_i = n_i M_i$ (kg/h)
Entrée :				
$C_n H_{2n-6}$	96.7	0,026	107	10346,9

C_nH_{2n-6}	224.5	0,06	115	25817,5
H_2	2660.05	0,72	} 8,712	29323,37
$C_n^*H_{2n+2}$	705.81	0,19		
Total	3687.06	1,00	–	65487,77
Sortie :				
C_nH_{2n-6}	96,7	0,026	107	10346,9
C_nH_{2n+2}	307,73	0,06	80.78	24858,43
H_2	2642,09	0,72	} 9,75	30285,81
$C_n^*H_{2n+2}$	732,81	0,19		
Total	3779.27	1,00	–	Y' = 65487.77

La masse moléculaire de C_nH_{2n+2} est calculée de la façon suivante :

$$M_{C_nH_{2n+2}} = \frac{G_{\text{tot}} - [(G_{H_2} + G_{C_n^*H_{2n+2}}) + G_{C_nH_{2n-6}}]}{n C_nH_{2n+2}}$$

$$M_{C_nH_{2n+2}} = \frac{65487.77 - (30285.81 + 10346.9)}{307.73}$$

$$M_{C_nH_{2n+2}} = 80,78 \text{ kg/kmol.}$$

d- Quantité des hydrocarbures quittant le troisième réacteur :

$$G_{\text{tot}} - G_{C_n^*H_{2n+2}} + G_{H_2} = 65487.77 - 30285.81 = 35201.96 \text{ kg/h}$$

$$G_A = G_{A_3} + G_{P_3} = 96.7 - 0.48 \times 307.73 = 244.41$$

Constituants	M_i	n_i kmole / h	Y'_i	$M_i y'_i$	Y_i (%en masse)
C_nH_{2n-6}	107	244.41	0.6	64.2	0.66
C_nH_{2n+2}	80.78	160.02	0.4	32.312	0.33
Total	–	404.43	1	96.512	1

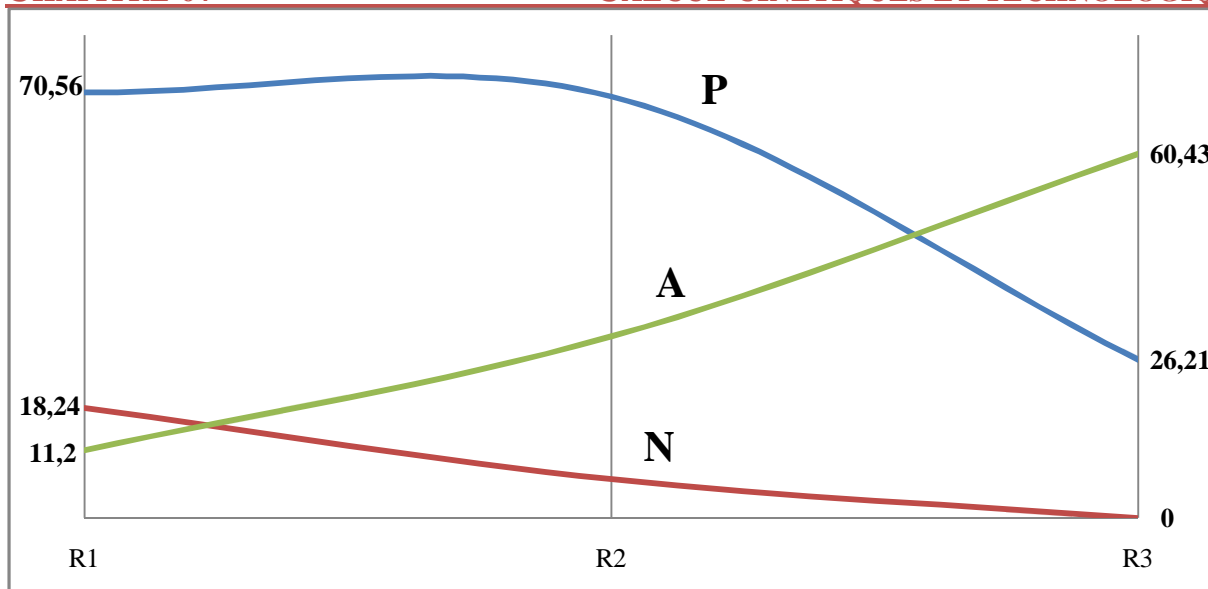


Figure n°6 : représente la variation des hydrocarbures dans les trois réacteurs en %

7-6 Interprétation

Dans la partie pratique nous allons calculer essentiellement la quantité des naphthènes et paraffines qui sont transformés en aromatiques à partir de des équations de transfert de matière et équations cinétiques dans des conditions de température 516°K et pression 22atm et à la présence d'un catalyseur bi-fonctionnelle. On a traduit les résultats finaux des trois réacteurs dans un graphique (figure08) qui exprime :

On a remarqué que la quantité des naphthènes est transformée complètement ($18,24 \div 00$) par suite de la réaction d'aromatization et l'hydrocraquage, et on a remarqué aussi que la quantité des paraffines diminue ($70,56 \div 26,21$) à cause de la transformation d'une quantité en naphthènes et l'autre en gaz à l'effet d'hydrocraquage, par contre la quantité des aromatiques ($11,2 \div 60,43$) est augmentée.

Le catalyseur libre dans la procédure donne une bonne transformation des hydrocarbures naphthéniques et paraffiniques en aromatiques, et c'est le but de la procédure de reformage catalytique « l'amélioration de la qualité des essences lourdes et l'augmentation de l'indice d'octane » et obtenir une essence super de bonne qualité.

7-7- Recommandation

Notre travail, l'étude cinétique, technologique, thermodynamique du procédé de platforming, nous permet de proposer quelques recommandations :

- 1) De placer entre chaque réacteur un séparateur de gaz afin d'obtenir un gaz circulant avec une grande teneur d'hydrogène, afin d'avoir un cycle de régénération plus grand que celui existant, le cycle de régénération, c'est le temps nécessaire pour que le catalyseur soit saturé de coke, autrement dit totalement inactif.
- 2) Déterminer à la sortie de chaque réacteur la composition de la charge traitée en platforming non stabilisé (P.O.N.A) pour qu'on puisse intervenir sur les paramètres (température, pression, vitesse spatiale, taux de circulation, etc....) ; afin d'intervenir pour avoir plus des constituants désirés dans le platforming.

- 3) Utiliser des catalyseurs tri ou polymétalliques tels que l'or, strontium, germanium, nickel, pour augmenter l'efficacité des réactions de l'hydrogénation et de déshydrogénation qui se passent sur des sites métalliques.
- 4) Vu que d'après la théorie, le catalyseur s'y trouvant dans le 3^{ème} réacteur se sature le premier à cause des réactions d'hydrocraquage qui se déroulent. Il est souhaitable de placer un quatrième réacteur en parallèle du 3^{ème} afin d'augmenter le cycle pour arriver au temps de régénération.

Conclusion générale

L'étude technologique, thermodynamique et cinétique de l'unité de platforming de la Raffinerie d'Arzew est très importante du point de vue fonctionnel du procédé. Autrement dit, cette étude nous renseigne sur l'aspect quantitatif (technologique) et aspect qualitatif caractérisé par le déroulement des réactions chimiques qui s'y déroulent et tout ça nous mène vers la connaissance exacte de la composition chimique et physique de l'essence (platformat). Connaissant ces aspects, et surtout la quantité de la charge du point de vue P.O.N.A, on peut intervenir sur les paramètres opérationnels (température, pression, vitesse spatiale, taux de circulation, ...ect) pour remédier si c'est le cas des caractéristiques essentielles du platformat (indice d'octane(NO), A.S.T.M, densité, TVR, teneur en gomme, ...Ect)..

Il est nécessaire de souligner que le modèle cinétique a été appliqué pour une charge dont le nombre de carbone est égal à 8, pour d'autres charges le principe sera le même néanmoins, il y aura des résultats différents dus à la stœchiométrie des réactions.

Les références Bibliographiques

- [1] mémoire présenté pour l'obtention du diplôme de magistère par Makhloof Rafik et Eelarbi Eddani Youcef 24/06/2014.
- [2] raffinage du pétrole, pétrole brut, produit pétroliers, schéma de fabrication ; J-P WAUQUIER.
- [3] mémoire fin d'étude master 02 présenté par Belhadri Fatima. Étude de la production de l'essence sans plomb.2014 Oran
- [4] ANAT, 2005, Programme d'Aménagement Côtier de l'Aire Métropolitaine Oranaise (PAC-MO - 2025)- Rapport de Mise en Ouvre, 100p.
- [5] bureau d'étude, schéma directeur d'aménagement de l'aire métropolitaine D'Oran- rapport de mission II, 2008, MATE, 270p.
- [6] l'industrie du raffinage du pétrole tome 1.
- [7] Thème : recalcul de l'installation de platforming en vue d'une augmentation de sa capacité de 8 %. Mémoire fin d'étude présenté par Benchikh et Belabbas.2000/2001
- [8] Thème production pool essence au sein de la raffinerie d'Arzew RAI/Z, mémoire de fin d'étude pour l'obtention du diplôme de master 2 présenté par Mlle : Belgacem.2014/2015
- [9] ENSM formation industrie-IFP training (2006) élément de chimie produit Edition d'IFP, paris.
- [10] documentation interne de la raffinerie d'Arzew.
- [11] F. industrie, B5-4procédé et unité de raffinage, 18/7/2005, page 2,13.
- [12] Gilles FOURNIER et Jean-François JOLY, Reformage catalytique, Mise à jour de L'article d'A. Chauvel et G. Lefebvre (IFP) paru en 1988
- [13] S. Hatanaka, M. Yamada, O. Sadanake, Ind. Eng. Chem. Res. 37 (1998)
- [14] Désulfuration d'essences de FCC par alkylation, Thèse pour l'obtention de grade de docteur présenter par DUPUY.B 2012
- [15] *Production de l'essence sans plomb par amélioration du procédé de reforming catalytique (RHM2) Présenté par : ABOURI R et SIAGH H , Soutenu publiquement Le 30/06/2016*
- [16] *Journée d'études sur la médiatisation de l'essence sans plomb SONATRACH –Division Raffinage Production des Essences sans Plomb Post-Réhabilitation des Raffineries 23 Mai 2012.*
- [17] L'isomérisation catalytiques des fractions léger PI-70 du condensat » mémoire pour l'obtention de diplôme de master académique réaliser par Mousaoui N et Ben Ammar A 2013/2014

- [18] Hagop Demirdjian, Les combustibles fossiles, 15/11/2005, page 4-6.
- [19] F. DJELTI, Contribution à l'étude des propriétés des asphaltènes, Mémoire de Magister, université ABOU-BEKR BELKAID-Tlemcen, 2012.
- [20] raffinage et génie chimique P.wuithier tome 1.
- [21] Par Gilles FOURNIER et Jean-François JOLY, mise a jour de l'article de A.Chauvel et G. Lefebvre(IFP) Paru EN 1988.
- [22] *Production de l'essence sans plomb par amélioration du procédé de reforming catalytique (RHM2) Présenté par : ABOURI R et SIAGH H Soutenu publiquement Le 30/06/2016*
- [23] Montalnal R, Duhaut P, (1972) Reformage catalytique. Page 121.
- [24] www.axens.net. 4 Avril 2016.
- [25] PIERRE LEPRINCE : Procédés de transformation (tome 3) Edition Techniq-Paris 1998.
- [26] manuel opératoire de la zone carburent raffinerie d'Arzew.
- [27] Document interne de la zone carburant Unité12 (platforming).
- [28] IFP training- 2005 ENSPM formation industries.
- [29] Thème calcul technologique du bloc des réacteurs de l'unité de platforming de la raffinerie d'Arzew, Mémoire De Fin D'étude Pour L'obtention Du Diplôme De Licence présente par BOURAS et OUAZIR.2015/2016
- [30] LATTAMN.S rapport de stage
- [31] Thème Calcul technologique du bloc des réacteurs de l'unité de platforming de la raffinerie de Skikda, mémoire de fin d'étude pour l'obtention du diplôme de licence réalisé par KENOUCHE.M et LOT.S.2015/2016
- [32] : *Ministère de l'Education Nationale, République de Côte d'Ivoire Union-Discipline-Travail, thème le pétrole, professeure Mlle BLON*
- [33] : *les jeunes, la chimie et les sciences de la vie, l'industrie chimique et le pétrole, Jean-Noel Bertrand*
- [34]: *Raffinage et pétrochimie (book: february2015), Sellami Mohamed Hassen*
- [35] : *L'avenir du pétrole, Jean-Pierre Favennec .*
- [36] : *Thèse pour l'obtention de doctorat en science économique, Mlle LOUKIL Leila*
- [37] : BERTRAND J.-N., « L'industrie chimique et le pétrole », conférence JCSV, Sciences adventure, 2012, BOY DE LA TOUR X., « Le pétrole, au-delà du mythe », IFP, Ed. Technip, 2004, LEGAULT A., « Pétrole, gaz et les autres énergies - le petit traité », ed. Technip, 2007

[38] : *Ces technologies de raffinages se trouve dans l'ouvrage de d'Albert LEGAULT, Pétrole Gaz et les autres énergies, p114-117*

[39] : Le produit, l'alkylation, est une iso paraffine, est mélangé à de l'essence automobile et d'avion, voir glossaire, office national de l'Energie (ONE), dans Perspectives à court terme du gaz naturel et les liquides de gaz naturel, Ottawa, octobre 2005.

[40] : mémoire Mme BARDAA.2005.

Résumé

L'objectif de cette étude est l'élaboration d'un modèle de calcul cinétique et thermodynamique pour la conversion des hydrocarbures du processus de reformage catalytique.

Le reformage catalytique est un procédé de raffinage majeur dans lequel la qualité de l'essence est beaucoup améliorée.

Le principal objectif du processus est la transformation des hydrocarbures à faible NO (indice d'octane) avec 50-60 en essence à indice d'octane élevé 90-105. Ce résultat est obtenu en transformant des paraffines en iso paraffines et des naphthènes en aromatiques. Le reformage est également une source importante d'hydrogène pour d'autres procédés de raffinage.

Le processus est généralement effectué sur un catalyseur bi-fonctionnel (métal/acide). (Ru+Pt/Al₂O₃).

Les mots clés : essence, indice d'octane, catalyseur de reforming, procédé d'amélioration.

الملخص

الهدف من هذه الدراسة هو تطوير نموذج حساب حراري وديناميكي حراري لتحويل الهيدروكربونات من عملية إعادة التشكيل الحفزي. الإصلاح التحفيزي هو عملية تكرير رئيسية يتم فيها تحسين جودة البنزين بشكل كبير. الهدف الرئيسي من العملية هو تحويل الهيدروكربونات المنخفضة NO (الأوكتان) مع 50-60 إلى بنزين عالي الأوكتان 90-105. يتم الحصول على هذه النتيجة عن طريق تحويل البارافينات إلى إيزوبارافينات ونفتينات إلى مواد عطرية. يعد الإصلاح أيضًا مصدرًا مهمًا للهيدروجين لعمليات التكرير الأخرى. يتم تنفيذ العملية بشكل عام على محفز ثنائي الوظيفة (معدن / حمض) (Ru + Pt / Al₂O₃). الكلمات المفتاحية: البنزين ، رقم الأوكتان ، محفز إعادة التشكيل ، عملية التحسين.

Abstract

The objective of this study is the development of a kinetic and thermodynamic calculation model for the conversion of hydrocarbons from the catalytic reforming process.

Catalytic reforming is a major refining process in which the quality of gasoline is greatly improved.

The main goal of the process is the transformation of low NO (octane) hydrocarbons with 50-60 into high octane gasoline 90-105. This result is obtained by transforming paraffins into isoparaffins and naphthenes into aromatics. Reforming is also an important source of hydrogen for other refining processes.

The process is generally carried out on a bifunctional (metal / acid) catalyst (Ru + Pt / Al₂O₃).

Keywords: gasoline, octane number, reforming catalyst, improvement process.