

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE 20 AOÛT 1955 SKIKDA

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DÉPARTEMENT DE GÉNIE DES PROCÉDÉS



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie Chimique

**Amélioration Des Performances De La Section Réactionnelle
Au Niveau De L'unité Reforming II RA1/K Skikda
Simulation Par Aspen HYSYS V12.1**

Soutenu le /06/2023

Réalisé par : BOULLOUDNINE Abderraouf

Encadré par : Pr. MESSIKH Nabil

Année Universitaire 2022 - 2023

*Je dédie ce modeste
Travail à la lumière de mes yeux,
Ma chère mère et mon cher père
Je dédie aussi ce travail à mon frère,
À mes sœurs, et à tous ceux que j'aime.*

Abderraouf.

Remerciement

Je tiens à remercier le bon Dieu de m'avoir accordé toute la patience, le courage, la volonté et la motivation qui m'ont permis de mener à bien ce travail jusqu'à sa fin.

Je remercie mon encadreur : Pr. MESSIKH Nabil qui m'a offert beaucoup de Conseils et d'orientations dans la période de préparation de ce mémoire.

*Je tiens à remercier le chef service de Reforming II
Mr : AHMED SISTA Bilal pour son accueil, l'ingénieure
Mr : Salah Eddine et tous les techniciens de l'unité REF 2
pour la chance que je dusse me rapprocher plus de
l'industrie pétrolière de voir mieux le côté pratique de ce
domaine, et tous les gens travaillant au sein des différents
services de RAIK, de près ou de loin à laisser une tache sur la
réalisation de ce travail.*

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements au jury et je remercie par avance pour leur critique constrictive.

ملخص

يهدف هذا العمل إلى تحسين ظروف التشغيل والإعدادات المتحكممة في اداء القسم التفاعلي داخل وحدة إعادة التشكيل التحفيزي رقم: 02 (platforming) على مستوى مركب تكرير البترول سكيكدة.

في هذا السياق، يتم استخدام برنامج محاكاة فعال (Aspen HYSYS) لتحديد التأثير المباشر لظروف التشغيل على جودة البنزين (مؤشر الأوكتان) وكمية العطريات الناتجة (BTX). هذا المحاكي هو أداة قوية تحتوي على نماذج عملية الوحدة بالإضافة إلى قاعدة بيانات واسعة جدًا بما في ذلك الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمواد.

تظهر النتائج التي حصل عليها برنامج Aspen HYSYS أن قيم إعدادات التشغيل تحسن عدد أوكتان البنزين والكمية العطريات الناتجة (BTX).

الكلمات المفتاحية: التكرير، إعادة التشكيل التحفيزي، المحاكاة، catalyseur UOP R-98, platforming, مؤشر الأوكتان، Aspen HYSY، الأداء.

Résumé

Ce travail vise à optimiser les conditions de fonctionnement et les paramètres contrôlant la performance de la section réactionnelle dans l'unité de reformage catalytique II au niveau du complexe de raffinage de pétrole Skikda.

Dans ce contexte, un outil de simulation puissant (Aspen HYSYS) est utilisé pour déterminer l'impact direct des conditions de fonctionnement sur la qualité d'essence (indice d'octane) et la quantité produite des aromatiques (BTX). Ce simulateur est un outil puissant contenant des modèles de procédés unitaires ainsi qu'une base de données très étendue incluant les propriétés physiques et chimiques des matières.

Les résultats obtenus par le logiciel Aspen HYSYS montrent que les valeurs des paramètres de fonctionnement améliorent l'indice d'octane d'essence et la quantité produite des aromatiques (BTX).

Mots clés : raffinage, reformage catalytique, simulation, platforming, catalyseur UOP R-98, indice d'octane, Aspen HYSY, performance.

Abstract

This work aims to optimize the operating conditions and parameters controlling the performance of the reaction section in the catalytic reforming unit II at the Skikda oil refining complex.

In this context, a powerful simulation tool (Aspen Hysys) is used to determine the direct impact of operating conditions on gasoline quality (octane number) and the quantity produced of aromatics (BTX). This simulator is a powerful tool containing unit process models as well as a very extensive database including the physical and chemical properties of materials.

The results obtained by the Aspen Hysys software show that the operating parameter values improve the gasoline octane number and the quantity produced of aromatics (BTX).

Keywords: refining, catalytic reforming, simulation, platforming, UOP R-98 catalyst, octane index, Aspen HYSY, performance.

Table des matières

Résumé	
Table des matières	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Nomenclature	
Introduction générale	1

Chapitre I : Introduction au raffinage et présentation du complexe RA1/K

I.1. Introduction.....	3
I.2 Pétrole brut	3
I.2.1. Définition.....	3
I.2.3. Composition du pétrole brut	3
I.3. Raffinage du pétrole	5
I.3.1. Définition.....	5
I.3.2. Différents procédés de raffinage du pétrole.....	5
I.3.2.1. Procédés de fractionnement.....	5
I.3.2.2. Distillation du pétrole brut	5
I.3.2.3. Procédés de transformation des coupes légères et moyennes	6
I.3.2.4. Procédés de conversion	6
I.3.2.5. Procédés de traitement.....	6
I.3.2.6. Procédés annexes.....	6
I.4. Présentation générale de la raffinerie de Skikda	7
I.4.1. Situation géographique	7
I.4.2. Historique de construction.....	8
I.4.3. Présentation des différentes unités de production	10
I.4.3.1. Unités 10-11 (Distillation atmosphérique)	10
I.4.3.2. Unités 100 et 103 (Unités Magnaforming, Platforming).....	11
I.4.3.3. Unités 30-31-104 (Séparation et Traitement des Gaz).....	11
I.4.3.4. Unité 200 (Extraction des Aromatiques)	11
I.4.3.5. Unité 400 (Séparation du Paraxylène)	11
I.4.3.6. Unité 500 (Isomérisation du M-xylène)	12
I.4.3.7. Unités 700/701/702/703 (Unité d'isomérisation du naphta léger A).....	12

I.4.3.8. Unité 70 (Production de Bitume).....	13
I.4.3.9. Unité 600 (Unité Melexe)	13
I.4.3.10. Centrale thermoélectrique	13
I.4.3.11. Unité 900 (Unité de purification de l'hydrogène)	14
I.4.4. Projets de réhabilitation et adaptation de la raffinerie de Skikda.....	15
I.4.4.1. Bilan de production de la raffinerie RA1K	15
I.4.4.2. Plan et programme de réhabilitation	16
I.5. Description générale de l'unité Reforming II.....	17
I.5.1. Présentation du service (Reforming catalytique 02)	17
I.5.2. Les différentes sections de l'unité Reforming II	17
I.5.2.1. Prétraitement de naphta (unité 101)	17
I.5.2.2. Unité Platforming (unité 103)	20
I.6. Conclusion	23

Chapitre II : Procédé de reformage catalytique

II.1. Introduction.....	24
II.2. Historique et évolution du reforming catalytique	24
II.3. Définitions	25
II.3.1. Les aromatiques	25
II.3.2. L'indice d'octane	26
II.4. Principe du procédé de reformage catalytique	26
II.5. Différents types de procédés de reformage catalytique	27
II.6. Chimie du procédé	29
II.6.1. Réactions mise en jeu dans le reforming catalytique.....	29
II.6.1.1. Principales réactions chimiques du prétraitement de naphta	29
II.6.1.2. Principales réactions chimiques du Platforming	30
II.7. Impact des variables opératoires.....	35
II.8. Influence des caractéristiques de la charge	38
II.8.1. Intervalle de distillation de la charge	38
II.8.2. Composition de la charge.....	39
II.9. Les catalyseurs.....	39
II.9.1. Classification des catalyseurs solides	40
II.9.2. Propriétés des catalyseurs industriels	40
II.9.2.1. Activité du catalyseur.....	41
II.9.2.2. Sélectivité du catalyseur	41
II.9.2.3. Stabilité du catalyseur.....	41

II.9.3. Régénération du catalyseur	41
II.10. Catalyseurs de reforming catalytique	42
II.10.1. La nature du catalyseur.....	42
II.10.2. La composition du catalyseur.....	42
II.10.3. Mécanisme réactionnel	43
II.10.4. Principe de bi-fonctionnalité	43
II.10.5. Effet des poisons désactivant sur les catalyseurs au platine	43
II.11. Conclusion	44

Chapitre III : Généralités sur les Réacteurs chimiques

III.1. Introduction.....	45
III.2. Définition d'un réacteur chimique.....	45
III.3. Classification des réacteurs chimiques	45
III.3.1 La nature et le nombre des phases en présence.....	46
III.3.2. Le mode de fonctionnement du réacteur	47
III.4. Les réacteurs homogènes	48
III.4.1. Bilans matière dans les réacteurs idéaux	48
III.4.1.1. Formulation générale.....	48
III.4.1.2. Réacteur fermé (batch reactor)	49
III.4.1.3. Réacteur agité continu (RAC)	50
III.4.1.4. Réacteur Piston (RP).....	50
III.4.2. Taux de conversion.....	51
III.5. Les réacteurs polyphasiques	52
III.5.1. Types des réacteurs polyphasiques	52
III.5.2. Réacteurs gaz-liquide	52
III.5.3. Réacteurs à solide consommable	54
III.6. Les réacteurs catalytiques.....	55
III.6.1. Réactions catalytiques homogènes.....	55
III.6.2. Réactions catalytiques hétérogènes.....	56
III.6.3. Etapes pour réaliser une réaction catalytique.....	57
III.6.4. Technologies de réacteurs à catalyseur solide.....	58
III.6.5. Différents types des réacteurs catalytiques industriels	59
III.6.5.1. Réacteurs à lit fixe	60
III.6.5.2. Réacteurs à lit mobile	61
III.6.5.3. Réacteurs à lit fluidisé.....	61
III.6.5.4. Réacteurs structurés.....	62

III.7. Conclusion	63
--------------------------------	-----------

Chapitre IV : Simulation de la section réactionnelle U/103

IV.1. Introduction	64
IV.2. Présentation simulateur Aspen HYSYS	64
IV.2.1. Définition	64
IV.2.2. Utilisation de la simulation	65
IV.2.3. Principes de fonctionnement et rôle des simulateurs	65
IV.2.4. Les modèles thermodynamiques de HYSYS	66
IV.2.5. Choix des composés (Components)	67
IV.2.6. Concepts et caractéristiques du simulateur Aspen HYSYS.....	68
IV.2.6.1. Concepts de base du simulateur HYSYS	68
IV.2.6.2. Environnement de simulation	69
IV.2.6.3. Caractéristiques principales de HYSYS.....	69
IV.2.7. Les étapes d'utilisation du logiciel HYSYS	70
IV.3. Méthode de Simulation Reformeur catalytique	71
IV.4. Simulation réacteurs catalytiques U-103	73
IV.4.1. Calcul des grandeurs de configuration	73
IV.4.2. Saisie les données des réacteurs dans HYSYS.....	73
IV.5. Résultats de simulation et discussions	80
IV.5.1. Comparaison des résultats de simulation	82
IV.5.2. Calcul le taux de conversion en PONA lors de la simulation	84
IV.5.3. Interprétation des variables opératoires	85
IV.5.3.1. Température de référence à l'entrée du réacteur	85
IV.5.3.2. Pression totale de la charge	87
IV.5.3.3. Débit volumique de la charge	88
IV.5.3.4. Débit de gaz de recyclage	90
IV.6. Optimisation des conditions opératoires de l'unité	91
IV.6.1. Recommandations pour améliorer le rendement	92
IV.6.2. Résultats d'optimisation	94
IV.7. Conclusion.....	94
Conclusion générale	95
Références bibliographiques	96
Annexes	

Liste des figures

Figure I.1 : Situation géographique de la raffinerie de Skikda	7
Figure I.2 : vue aérienne de la raffinerie de Skikda RA1/K.	8
Figure I.3 : Schéma des principaux procédés dans la raffinerie de Skikda.....	15
Figure II.1 : Principe de reformage catalytique	26
Figure II.2 : Schéma du procédé du reformage catalytique semi-régénératif.	27
Figure II.3 : Schéma du procédé de reforming catalytique cyclique	28
Figure II.4 : Schéma du procédé de reforming catalytique régénératif (UOP	28
Figure II.5 : Réactions chimiques du prétraitement	29
Figure II.6 : Exemple de déshydrogénation des naphènes en aromatiques	30
Figure II.7 : Exemple de déshydrocyclisation des paraffines en aromatiques.	31
Figure II.8 : Exemple d'isomérisation des alkylcyclopentanes en alkylcyclohexanes	31
Figure II.9 : Exemple d'isomérisation des paraffines en iso-paraffines.....	32
Figure II.10 : Exemple d'hydrocraquage des paraffines et des naphènes	32
Figure II.11 : Exemple d'hydrogénolyse des paraffines	33
Figure II.12 : Protection hydrogène contre la formation du coke.	34
Figure II.13 : Réactions parasites	35
Figure II.14 : Diverses formes de grains de catalyseur.....	40
Figure III.1 : formule générale de bilans matière dans les réacteurs idéaux.....	49
Figure III.2 : Schéma d'un réacteur fermé	49
Figure III.3 : Schéma d'un réacteur agité continue (RAC)	50
Figure III.4 : Schéma d'un réacteur à piston (RP).....	51
Figure III.5 : Double-film de WHITMAN	53
Figure III.6 : Différents types de réacteurs à solide consommable.	54
Figure III.7 : Échelles de travail en génie des procédés en milieu hétérogène en présence d'un solide.....	55
Figure III.8 : Différents types de réacteurs à catalyseur solide	59
Figure III.9 : Schémas des réacteurs catalytiques à lit fixe	60
Figure III.10 : Schéma d'un réacteur catalytique à lit mobile à courants croisés .	61
Figure III.11 : Réacteur à lit fluidisé et ses périphériques les plus courants	62
Figure III.12 : Exemple de mousses métalliques servant de support catalytique.	63
Figure IV.1 : Modelés disponibles dans le répertoire d'installation HYSYS.	71
Figure IV.2 : Configuration du modèle reformeur.....	72

Figure IV.3 : Simulation reformeur catalytique.....	72
Figure IV.4 : Propriétés de distillation ASTM	75
Figure IV.5 : Compositions volumique de la charge	76
Figure IV.6 : Conditions internes et externes de la charge	76
Figure IV.7 : Conditions de fonctionnement des réacteurs	78
Figure IV.8 : Pourcentage massique du coke et régénération du catalyseur.....	79
Figure IV.9 : Conditions gaz de recyclage et production de chaleur.....	80
Figure IV.10 : Résultats principaux de simulation par Aspen HYSYS	81
Figure IV.11 : Schéma général de simulation de la section réactionnelle U/103 .	81
Figure IV.12 : Résultats total PONA produits.....	82
Figure IV.13 : Histogramme représente le taux de conversion de PONA.....	85
Figure IV.14 : Variations du rapport molaire H ₂ / HC et de la vitesse spatiale VVH en fonction de la température de référence à l'entrée du réacteur	86
Figure IV.15 : Variations du rapport molaire H ₂ / HC et de la vitesse spatiale VVH en fonction de la pression totale	88
Figure IV.16 : Variations du rapport molaire H ₂ / HC et de la vitesse spatiale VVH en fonction du débit volumique de la charge	89
Figure IV.17 : Variations du rapport molaire H ₂ / HC et de la vitesse spatiale VVH en fonction du débit volumique de l'hydrogène.....	91
Figure IV.18 : Augmentation de la température référence à l'entrée des réacteurs et la diminution du débit de gaz de recyclage.....	92
Figure IV.19 : Diminution du débit de la charge.....	93
Figure IV.20 : Résultats principaux d'optimisation simulés par Aspen HYSYS....	94

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Constituants élémentaires du pétrole.....	4
Tableau I.2 : Dates des démarrages progressifs des unités de production à la raffinerie de Skikda.....	9
Tableau I.3 : les produits au niveau du port de Skikda	14
Tableau I.4 : Bilan de production de la RA1K avant et après la réhabilitation.....	15
Tableau I.5 : Plan de réhabilitation des unités de la RA1K.	16
Tableau III.1 : Les différents critères de classification des réacteurs chimiques ..	46
Tableau III.2 : Exemples quelques réactions rencontrées dans l'industrie.....	58
Tableau IV.1 : Caractéristiques physiques et géométrie des réacteurs	73
Tableau IV.2 : Caractéristiques de la distillation ASTM	74
Tableau IV.3 : Composition PONA du fond de la colonne stripping.....	74
Tableau IV.4 : Calcul des différences des températures dans les réacteurs	77
Tableau IV.5 : Calcul des pourcentages massique du coke dans les réacteurs ..	78
Tableau IV.6 : Résultats d'analyse chromatographie des produits platforming....	83
Tableau IV.7 : Résultats quantité des aromatiques produits et l'indice d'octane en fonction de température de référence.....	86
Tableau IV.8 : Résultats quantité des aromatiques produits et l'indice d'octane en fonction de la pression totale	87
Tableau IV.9 : Résultats quantité des aromatiques produits et l'indice d'octane en fonction du débit volumique de la charge	89
Tableau IV.10 : Résultats quantité des aromatiques produits et l'indice d'octane en fonction du débit volumique de l'hydrogène.....	90

Nomenclature

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt-Re}$	Catalyseur bimétallique support platine rhénium.
ASTM	American Society for Testing Materials.
BPSD	Barrels per stream day.
BRI	Brut réduit importé.
BTS	Basse teneur en soufre.
C30	Colonne stripping.
C_A	Concentration du réactif A ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$).
$C_n\text{H}_{2n-6}$	Hydrocarbure.
C_p	Capacité calorifique massique ($\text{J} \cdot \text{Kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).
CSTR	Continuous Stirred Tank Reactor.
D86	C'est une norme, constitue la méthode d'essai de base pour déterminer les caractéristiques d'ébullition d'un produit pétrolier.
d_{cat}	Densité du catalyseur
dm/dt	Le terme d'accumulation de masse totale.
E	L'énergie d'activation.
EP	Equilibrium point.
ERDP	Entreprise nationale de raffinage et de distribution de produits pétroliers.
$F_{Ae}; F_{As}$	Flux molaire d'actifs entrants et sortants de l'espèce A ($\text{mol} \cdot \text{S}^{-1}$).
GPL	Gaz de pétrole liquéfié.
H_2/HC	Rapport molaire hydrogène-Hydrocarbures.
H_e	Constante de HENRY ($\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$).
HTS	Haute teneur en soufre.
IBP	Initial boiling point.
$K_L; K_G$	Les conductances de transfert pour chaque phase ($\text{m} \cdot \text{S}^{-1}$).
NAFTAL	Société nationale de distribution et de commercialisation des produits pétroliers.
NAFTEC	Société nationale de production des produits pétroliers.
NHT	Naphta.

NO	Nombre d'octane.
PONA	Paraffine, oléfine, naphtène, aromatique.
PPH	PPH Vitesse spatiale de la charge (tonne/heure).
ppm	Partie par million.
PR	PENG-ROBINSON.
$Q_m^e ; Q_m^s$	Les débits massiques totaux entrant et sortant du système.
$R_{31}, R_{32}, R_{33}, R_{34}$	Réacteurs de la section platforming
R-98	Platforming catalytique par UOP (Pt/Re à base d'alumine).
RA1/K	Raffinerie de Skikda.
RA	Résidu atmosphérique.
r_A	Vitesse de réaction de l'espèce A ($\text{mol. m}^{-3} \cdot \text{S}^{-1}$).
RCP	Réacteur continue à piston.
RCPA	Réacteur continue parfaitement agité.
RDPA	Réacteur discontinu parfaitement agité.
RF	Réacteur fermé.
RK	REDLICH-K WONG.
RKS	SOAVE-REDLICH-KWONG.
RON	Indice d'Octane "Recherche".
SONATRACH	Société nationale pour la recherche, la production, le transport, la transformation, et la commercialisation des hydrocarbures.
SR	Straight Run.
T_e	Température d'entrée
T_s	Température de sortie
UOP	Universal oil Product.
V	Volume.
VVH	Vitesse spatiale de la charge (h^{-1}).
WABT	Weight Average Bed Temperature.
WAIT	Weighted Average Inlet Température.
X_A	Taux de conversion défini par rapport au réactif A.
ΔH	Variation de l'enthalpie.
ΔT	Chute de température le long du lit catalytique.
Φ_A	Flux molaire d'espèce A

***INTRODUCTION
GENERALE***

Introduction générale

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

- ✓ Améliorer les qualités de certaines coupes pétrolières à savoir l'indice d'octane des essences et la teneur en soufre des produits intermédiaires.
- ✓ Modifier les rendements des différentes coupes pétrolières obtenues à partir des bruts traités afin de produire les quantités de produits commerciaux exigées par le marché.
- ✓ Une production d'hydrogène plus importante.
- ✓ Une baisse de coûts de fonctionnement.

Le reformage catalytique l'un des processus clé dans les raffineries et l'industrie pétrolière, il est largement utilisé pour convertir les hydrocarbures du naphta ayant un faible indice d'octane en des hydrocarbures à indice d'octane plus élevé pour produire le reformat qui contient des aromatiques précieux (BTX) et de l'hydrogène comme sous-produit précieux du procédé reformage catalytique du naphta est dans la plupart des raffineries utilisé pour l'hydrocraquage, l'hydrotraitement et d'autres procédés consommateurs d'hydrogène.

L'augmentation de l'indice d'octane est principalement due à la forte augmentation de la teneur en composés aromatiques, et pour atteindre cet objectif il fallait bien comprendre tous les problèmes existant au niveau des équipements et bien exploiter les conditions opératoires au niveau de l'unité.

Le procédé de reformage catalytique compte parmi les processus de transformation les plus difficiles dans le domaine du raffinage, car l'unité de reformage est soumise à de nombreux paramètres et variables de fonctionnement

précis, ce qui rend difficile la maîtrise de la quantité et de la qualité de la production. Cela met l'unité en situation de surveillance permanente des facteurs qui l'affectent, et ne peut être négligé lorsque des changements se produisent dans un paramètre où le rendement de l'unité devient face à de nombreuses possibilités et les gestionnaires deviennent difficiles à suivre et à contrôler.

L'objectif de notre travail est de suivre les différentes étapes de simulation de la section réactionnelle afin d'identifier tous les problèmes qui entravent le bon fonctionnement de l'unité.

Le présent travail comporte quatre chapitres principaux :

Dans le premier chapitre, nous présentons un aperçu du pétrole brut et une présentation générale du complexe raffinage RA1/K Skikda. En plus, nous décrivons l'unité d'affectation reformage catalytique II.

Dans le deuxième chapitre, nous décrivons le procédé de reformage catalytique de la section prétraitement du naphta jusqu'à la production des aromatiques, passant par les principales réactions caractéristiques du procédé. Le troisième chapitre est consacré à une généralité sur les réacteurs.

Dans le quatrième chapitre, nous essayons de présenter d'une part, le logiciel Aspen HYSYS les différentes étapes pour effectuer la simulation et d'autre part, les méthodes de calcul des différents paramètres opératoires tels que : le rapport hydrogène / hydrocarbure, la vitesse spatiale, chute de la température le long du lit catalytique, ainsi que la discussion des résultats obtenus.

Enfin, nous terminons par une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus avec quelques perspectives

CHAPITRE I

***Introduction au raffinage
et présentation du
complexe RA1/K***

Chapitre I : Introduction au raffinage et présentation du complexe RA1/K

I.1.Introduction

Le pétrole formé dans des lagunes peu profondes par décomposition de matières organiques accumulées en milieu anaérobique qui provoque une perte d'oxygène dans le milieu induisant des réactions réductrices. Celles-ci se sont transformées en gaz et en liquide plus ou moins visqueux qui est le pétrole ; ces transformations sont très lentes. En raison de sa faible densité, il a tendance à migrer jusqu'à être piégé dans une couche poreuse qui donne alors la roche réservoir, coincée entre deux couches imperméables. C'est là où se trouvent les gisements. [1]

Dans ce chapitre nous allons donner un aperçu général du pétrole et nous allons aussi discuter comment l'exploiter ou ce qu'on appelle le raffinage du pétrole, finalement nous ferons une présentation générale de la raffinerie RA1/K skikda.

I.2 Pétrole brut

I.2.1. Définition

Le pétrole, vient du mot latin « Petra » pierre et « oléum » huile, soit Huile de pierre. C'est un liquide brun plus ou moins visqueux d'origine naturelle, mélange complexe d'hydrocarbures. Son exploitation est l'un des piliers de l'économie industrielle contemporaine, car il fournit la quasi-totalité des carburants liquides. Le pétrole est aussi souvent appelé « Or noir » en référence à sa couleur et à son coût élevé. [2]

I.2.3. Composition du pétrole brut

Le pétrole est un mélange complexe majoritairement constitué d'hydrocarbures (93 à 99 % en masse) mais également de composés organiques soufrés (0,01 à 6 % en masse), azotés (0,05 à 0,5 % en masse), oxygénés (0,1 à 0,5 % en masse) et de certains métaux (0,005 à 0,015% en mass), tels que le nickel et le vanadium.

Il est composé d'un continuum de molécules hydrocarbonées pouvant comporter de quelques unités à plus d'une centaine d'atomes de carbone.

Les progrès récents de la spectrométrie de masse à ultra-haute résolution ont permis d'identifier plus de 17 000 composants chimiques distincts et le terme de pétroleomique est inventé pour exprimer cette complexité récemment découverte. Les hydrocarbures pétroliers contiennent principalement des molécules composées d'atomes de carbone et d'hydrogène. Il s'agit d'alcane non cycliques (ou paraffines), des cycloalcane (ou naphènes), d'alcènes (ou oléfines) et d'hydrocarbures aromatiques. [3]

D'autres constituants mineurs sont également présents dans les hydrocarbures pétroliers, comme des métaux (dont 75% en masse du Nickel et de Vanadium) ; on peut aussi trouver le Sodium, Calcium, Magnésium, Aluminium, et le fer) et les composés polaires qui contiennent de l'azote, du soufre ou de l'oxygène. Les molécules polaires de faible masse moléculaire sont appelées des résines, les plus lourdes étant regroupées sous l'appellation d'asphaltènes. [4]

La composition élémentaire des hydrocarbures pétroliers est présentée dans le tableau I.1.

Tableau I.1 : Constituants élémentaires du pétrole. [5]

Elément	(%) en masse
Carbone	83-87
Hydrogène	10-14
Soufre	0.01-6
Oxygène	0.1-0.5
Azote	0.1-1.5
Métaux	0.05-0.015

I.3. Raffinage du pétrole

I.3.1. Définition

Le raffinage du pétrole débute par la distillation, ou fractionnement, du pétrole brut en vue de le séparer en différents groupes d'hydrocarbures. Les produits obtenus dépendent directement des caractéristiques du brut traité.

On transforme ensuite la plupart de ces produits de distillation en produits plus facilement utilisables, en modifiant leurs structures physique et moléculaire par craquage, reformage et par d'autres procédés de conversion, puis on soumet les produits obtenus à divers procédés de traitement et de séparation tels que l'extraction, l'hydrocraquage et l'adoucissement pour aboutir aux produits finis. [6]

I.3.2. Différents procédés de raffinage du pétrole

I.3.2.1. Procédés de fractionnement

Les procédés de fractionnement permettent de séparer un mélange pétrolier en fractions plus simples ou plus étroites. Dans le raffinage, les principaux procédés de séparation sont la distillation atmosphérique du pétrole brut et la distillation sous vide du résidu atmosphérique. [7]

I.3.2.2. Distillation du pétrole brut

La distillation atmosphérique ou distillation primaire constitue la première et la principale étape du raffinage. Elle est précédée d'une opération de dessalage (lavage à l'eau et à la soude) pour enlever les minéraux. Cette opération permet de fractionner le pétrole brut en différentes coupes pétrolières, traditionnellement nommées coupes Straight Run (SR). En tête de la colonne, il est récupéré la coupe gaz puis les coupes essence, kérosène et gazole sont obtenues sur les plateaux intermédiaires de la colonne. Ces coupes seront ensuite soumises à des procédés d'amélioration de propriétés et/ou à des procédés de finition pour obtenir les produits pétroliers à haute valeur commerciale. La fraction non distillée du brut, appelé aussi résidu atmosphérique (RA), est soit utilisée directement comme fuel industriel, soit envoyée à la distillation sous vide. [7]

I.3.2.3. Procédés de transformation des coupes légères et moyennes

Les procédés de transformation appliqués aux coupes légères ou moyennes consistent surtout à améliorer les propriétés des coupes, notamment des essences. Pour cela, la structure des molécules est réarrangée par isomérisation ou cyclisation ou elle est agrandie par des réactions d'alkylation ou de polymérisation. Les principales unités sont le reformage catalytique, l'isomérisation, l'alkylation, l'oligomérisation et l'éthérification. [8]

I.3.2.4. Procédés de conversion

Les procédés de conversion visent à transformer les coupes lourdes du pétrole en produits dont la forte demande du marché est forte, comme l'essence, le kérosène ou gazole.

Pour cela, les molécules de coupes situées au-dessus de 350°C sont fragmentées en molécules de plus faible taille. Cette transformation peut s'effectuer soit à l'aide de procédés catalytiques, comme l'hydrocraquage, le craquage catalytique ou l'hydroconversion, soit par une voie thermique à travers des procédés comme la viscoréduction ou la cokéfaction. [8]

I.3.2.5. Procédés de traitement

Les procédés de traitement visent d'une part à améliorer les caractéristiques des produits finis en termes de spécifications de qualité et d'environnement et d'autre part à préparer les mélanges d'hydrocarbures pour d'autres unités de transformation ou de conversion. Le traitement peut inclure l'élimination et/ou la séparation de composés aromatiques et de naphènes ainsi que des contaminants indésirables, comme le soufre, l'azote, les métaux. Le traitement peut impliquer des réactions chimiques, la séparation chimique ou physique, comme la dissolution, absorption ou précipitation. Les principaux procédés de traitement de mélanges pétroliers sont l'hydrotraitement, le désasphaltage. [8]

I.3.2.6. Procédés annexes

En dehors des procédés de fractionnement, de transformation et de traitement, il existe de nombreux procédés qui ne sont pas directement liés au raffinage du pétrole, mais qui sont également nécessaires au bon fonctionnement de la raffinerie. Ces procédés incluent les unités de protection de l'environnement,

comme le traitement des gaz et le traitement des eaux résiduaires, l'unité de Claus ou les unités de production d'hydrogène. [8]

I.4. Présentation générale de la raffinerie de Skikda

Le complexe de raffinerie de pétrole de Skikda baptisé RA1/K, a pour mission de transformer le pétrole brut provenant de Hassi Messaoud avec une capacité de traitement (18 millions t/an), ainsi que le brut réduit importé (277.000 t/an).

I.4.1. Situation géographique

Cette raffinerie est située dans la zone industrielle à 7 Km à l'Est de Skikda et à 2 Km de la mer, elle est aménagée sur une superficie de 190 hectares avec un effectif à l'heure actuelle de 1280 travailleurs environ. Elle est alimentée en brut algérien par le brut venant de Hassi Messaoud.

Le transport du pétrole brut est réalisé à l'aide d'un Pipe-line à une distance de champs pétroliers jusqu'à le complexe de 760 Km. [9]

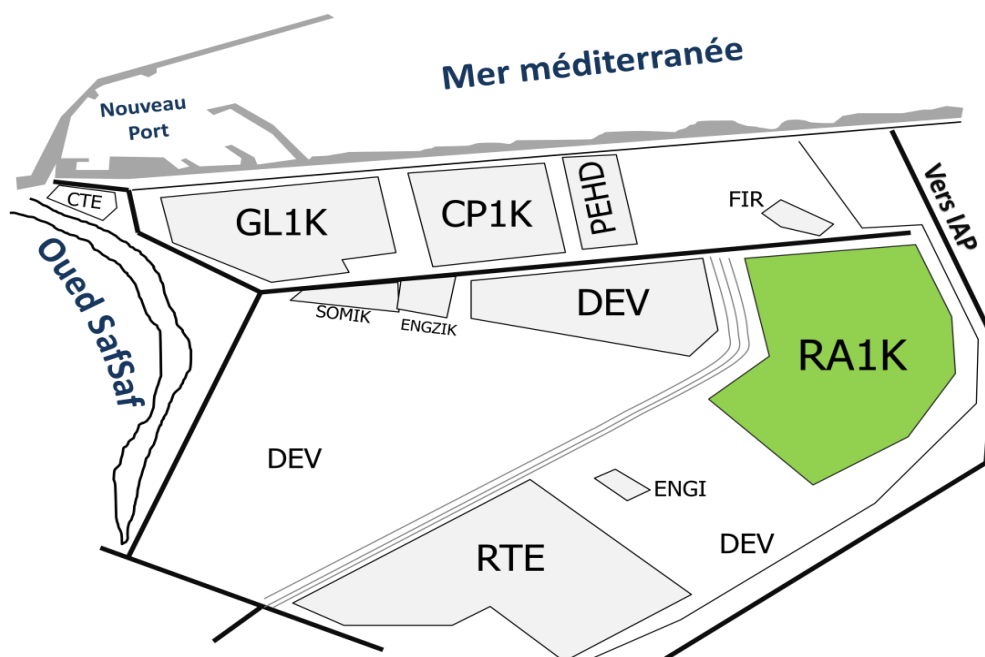


Figure I.1 : Situation géographique de la raffinerie de Skikda. [9]



Figure I.2 : vue aérienne de la raffinerie de Skikda RA1/K.

I.4.2. Historique de construction

Avant janvier 1982 le complexe de raffinage de pétrole RA1/K de SKIKDA était géré par la société nationale SONATRACH.

A partir du 02 janvier 1982 la société SONATRACH a été restructurée en 13 entreprises, parmi ces entreprises ; l'Entreprise nationale de raffinage et de distribution de produits pétroliers l'E.R.D.P créée par décret 80-101 du 06 avril et mise en place le 02 janvier 1982. L'E.R.D.P est placée sous tutelle du ministère de l'énergie et des industries pétrochimiques.

A partir du 02 février 1985 l'E.R.D.P a été transformée sous le nom commercial NAFTAL. Cette dernière est subdivisée en quatre unités à savoir :

- Unité NAFTAL de raffinage ;
- Unité NAFTAL de distribution ;
- Unité NAFTAL portuaire ;
- Unité NAFTAL de maintenance.

A compter du 25 août 1987 et par décret 87-190 fut créé l'entreprise nationale NAFTEC qui a pris en charge une des activités dévolues initialement à NAFTAL, en l'occurrence la promotion, le développement, la gestion et l'organisation de l'industrie du raffinage par notamment le traitement du pétrole brut et du condensat ainsi que du brut réduit importé en vue d'obtenir des produits raffinés destinés à la consommation nationale et à l'exportation. [9]

Actuellement SONATRACH gère l'ensemble des cinq raffineries situées à Skikda, Alger, Arzew, Hassi Messaoud et Adrar.

Le Complexe de raffinage de pétrole de Skikda baptisé RA1/K a pour mission de transformer le pétrole brut provenant de HASSI MESSAOUD avec une capacité de traitement de (18 millions t/an) ainsi que le brut réduit importé (271 100 t/an). Elle emploie à l'heure actuelle plus de 1500 travailleurs.

La raffinerie de Skikda a été construite en janvier 1976 à la suite d'un contrat signé le 30 avril 1974 entre le gouvernement Algérien et les constructeurs Italiens SNAM PROGETTI et SAIPEM. [9]

Le démarrage du chantier a commencé le 02 janvier 1976, jusqu'au mars 1980, le démarrage progressif des unités de production se sont succédés comme suit :

Tableau I.2 : Dates des démarrages progressifs des unités de production à la raffinerie de Skikda. [9]

Unité	Capacité (t/an)	Date
Topping (U10)	7 500 000	1980
Topping (U11)	7 500 000	1980
Séparation GPL (U30)	306 500	1980
Séparation GPL (U31)	283 000	1980
Reforming catalytique (U-100)	1 165 000	1980
Extraction et fractionnement des aromatiques (U200)	285 000	1980
Cristallisation du para xylène(U400)	430 000	1980
Distillation sous vide et oxydation de bitume(U70)	277 000	1980
Reforming catalytique (U103)	1 165 000	1993
Séparation GPL (U104)	96 000	1993
Parc de stockage(U600)	2 700 000 (m ³)	1980 et 1993
Centrale thermoélectrique	/	1980 et 1993

Le coût total de cette réalisation s'est élevé à 3.402.872.000 DA.

La Raffinerie de Skikda a connu un projet de Réhabilitation et Adaptation des unités de production suite au contrat du 04 Juillet 2009 : EIL partie étude et SAMSUNG partie réalisation ; pour moderniser la sécurité des installations et augmenter le taux de production.

I.4.3. Présentation des différentes unités de production

La raffinerie est équipée des installations suivantes : [9]

- Unité 10/11 : distillation atmosphérique (TOPPING).
- Unité 100 : prétraitement et reforming catalytique (MAGNAFORMING).
- Unité 101/103 : prétraitement et reforming catalytique (PLATFORMING).
- Unité 30/31 et 104 : traitement et séparation des gaz (GPL).
- Unité 200 : extraction des aromatiques.
- Unité 400 : cristallisation et séparation du paraxylène.
- Unité 500 : isomérisation de m, ortho xylène en paraxylène.
- Unité 700/701/702/703 : isomérisation du naphta léger A.
- Unité 70 : distillation sous vide (Production des bitumes).

Les utilités sont :

- ✓ Unité 600 : stockage, mélange et expédition (MELEX).
- ✓ Unité 62 : déminéralisation des eaux.
- ✓ Unité 1050 : centrale thermique électrique (C. T. E).
- ✓ Unité 900 : purification de l'hydrogène.

I.4.3.1. Unités 10-11 (Distillation atmosphérique)

Le Topping ou la distillation atmosphérique a pour but de fractionner le brut en différentes coupes stabilisées pouvant être utilisées pour l'obtention de produits finis (naphta, gas-oil, jet). Les unités U10-11 traitent le brut de Hassi Messaoud pour avoir les produits suivants : G.P.L, Iso-pentane, Naphta A, Naphta B (89.5°-155°), Naphta C (155°- 180°), Kérosène (180°-225°), Gasoil léger (225°-320°), Gasoil lourd (320°-360°), et Résidu (>360°). [9]

I.4.3.2. Unités 100 et 103 (Unités Magnaforming, Platforming)

La Magnaforming et le Platforming ont pour but de transformer la naphta moyenne et lourde obtenues du Topping en réformât utiliser comme charge pour les unités d'aromatiques (unité 200 et 400). Cette transformation a pour conséquence une augmentation de l'indice d'octane de 45 à 99 permet ainsi d'utiliser le réformât obtenu pour la fabrication des essences. [9]

I.4.3.3. Unités 30-31-104 (Séparation et Traitement des Gaz)

Ces unités sont destinées à traiter les gaz liquides venant des unités 10, 11, 100 et 103 dans l'ordre suivant : [9]

- Unité 30 : traite le gaz liquide qui vient de l'unité 100 en particulier ceux de tête de la colonne C7 où les GPL sont séparés du pentane.
- Unité 31 : reçoit les gaz provenant de la tête des colonnes de stabilisation de l'essence des deux unités de Topping.
- Unité 104 : elle a été conçue dernièrement avec la nouvelle unité de Platforming 103 afin de traiter les GPL venant de cette unité.

I.4.3.4. Unité 200 (Extraction des Aromatiques)

L'installation d'extraction des aromatiques a été projetée pour extraire de l'essence réformée des aromatiques qui seront fractionnées par la suite en benzène et toluène très pures.

La charge est constituée par la coupe de réformât léger provenant directement ou à travers un réservoir de la colonne C₅ splitteur du réformât de l'unité 100. [9]

I.4.3.5. Unité 400 (Séparation du Paraxylène)

Cette unité est conçue pour récupérer le para-xylène produit très recherché sur le marché. La charge venant de l'unité de Magnaforming, permet par cristallisation de séparer le para- xylène des autres xylènes (métha-ortho) et l'éthyle-benzène. Le para-xylène est commercialisé tel qu'il est, le reste peut être utilisé comme base pour l'obtention des essences ou commercialisé sous forme de mélange xylène pouvant être utilisé comme solvant pour la fabrication des peintures, etc. [9]

I.4.3.6. Unité 500 (Isomérisation du M-xylène)

L'installation d'isomérisation des aromatiques a été projetée pour récupérer le filtrat des cristalliseurs de l'Unité 400 (unité de l'extraction du p-xylène) et l'isomérisation, après l'isomérisat obtenu sera séparé en deux fractions essentielles :

- Une fraction riche en benzène envoyée vers l'Unité 200.
- L'autre riche en p-xylène envoyée vers l'Unité 400.

Le but principal de cette unité est d'augmenter la production en p-xylène. [9]

I.4.3.7. Unités 700/701/702/703 (Unité d'isomérisation du naphta léger A)

Leur but est la conversion des paraffines normales en iso paraffines est une réaction de plus en plus recherchée par le raffineur pour obtenir un indice d'octane élevé sans ajout des additifs. Les paraffines allant du butane à l'hexane peuvent être isomérisées en utilisant des catalyseurs modernes, très actifs à base de platine. L'isomérisation peut être poussée à l'extrême par l'utilisation de séparation par distillation et/ou par tamis moléculaire des paraffines normales non converties. Les coupes C₅- C₆, peuvent également être totalement isomérisées en composants à haut indice d'octane très recherchés pour le pool essence. [9]

Le procédé d'isomérisation est devenu pour le raffineur un outil précieux pour élargir la gamme de ses produits et améliorer leurs qualités, tout en augmentant la flexibilité d'opérations et leur rentabilité. De plus, la production de ces constituants à haute indice d'octane, mais exempts d'aromatiques, permet de réduire la contribution au pool essence du reformât, riche en aromatiques, améliorant ainsi la qualité de l'essence en terme de protection de l'environnement, ce qui est aujourd'hui un facteur très important.

Dans la raffinerie de Skikda on a installé deux trains pour l'isomérisation de la fraction légère des essences produites aux topping (U10&U11) afin de fournir un additif sans aromatiques au pool des essences pour la fabrication des carburants.

I.4.3.8. Unité 70 (Production de Bitume)

L'unité 70 a été conçue pour traiter 271 100 t/an de brut réduit importé (BRI) qui peut être :

- Charge A : résidu TIA juan médium 372°C plus.
- Charge B : résidu TIA juan lourd 450°C plus.
- Charge C : résidu du brut du Koweït.

L'unité se compose principalement d'une colonne de distillation sous vide et d'un réacteur d'oxydation des bitumes. Le produit de fond de colonne est le bitume routier ordinaire qui est envoyé : [9]

- Une partie vers le stockage.
- L'autre partie comme charge à la section d'oxydation où elle sera oxydée au moyen de l'air en bitume oxydé.

I.4.3.9. Unité 600 (Unité Melexe)

Mélange, chargement et expédition, il s'occupe de :

- Bacs de stockage des différentes charges et produits des unités.
- Expédition des produits vers les différents dépôts de stockage, exemple : dépôt d'El-Kheroub.
- Mélange des gasoils.
- Contrôle le chargement des produits qui est au niveau du port de Skikda. [9]

I.4.3.10. Centrale thermoélectrique

C'est le système nerveux de la raffinerie, La CTE se compose de 11 sections à savoir :

- La section 62 : pour la production d'eau déminéralisée.
- La section 1020 : pour tours de refroidissement de l'eau.
- La section 1030 : pour le stockage et le pompage de l'eau de barrage ou de l'eau potable.
- La section 1040 : pour le stockage et le pompage de l'eau anti-incendie.
- La section 1050 : pour la génération de la vapeur « chaudières ».
- La section 1060 : pour la récupération et le traitement du condensât.
- La section 1070 : ou système Fuel-gas.

- La section 1080 : pour la production de l'air instrument et l'air service.
- La section 1100 pour le traitement des effluents.
- La section 1110 : de production de l'azote (N₂).
- La section de production de l'électricité. [9]

I.4.3.11. Unité 900 (Unité de purification de l'hydrogène)

Elle a pour but l'augmentation de la pureté de l'hydrogène issu de l'unité 100, afin de l'envoyer vers les autres unités consommatrices de l'hydrogène (unité 500...).

Tableau I.3 : les produits au niveau du port de Skikda. [10]

Produits	Nombre de bacs	Capacité totale en m³
Pétrole brut	3	179850
Propane	3	780
Butane	4	6600
Essences	10	360900
Naphtas	8	230000
Kérosène	6	197000
	4	22000
Gasoil	14	668300
	8	45000
Fuel Oil BTS	8	468640
BRI	2	61814
Fuel Oil HTS	2	17472
Bitume routier	2	22270
Bitume oxydé	3	714
Benzène	2	13690
Toluène	1	835
Paraxylène	2	6110
Mélange xylène	2	38416

BTS : basse teneur en soufre, **HTS** : haute teneur en soufre, **BRI** : brut réduit importé.

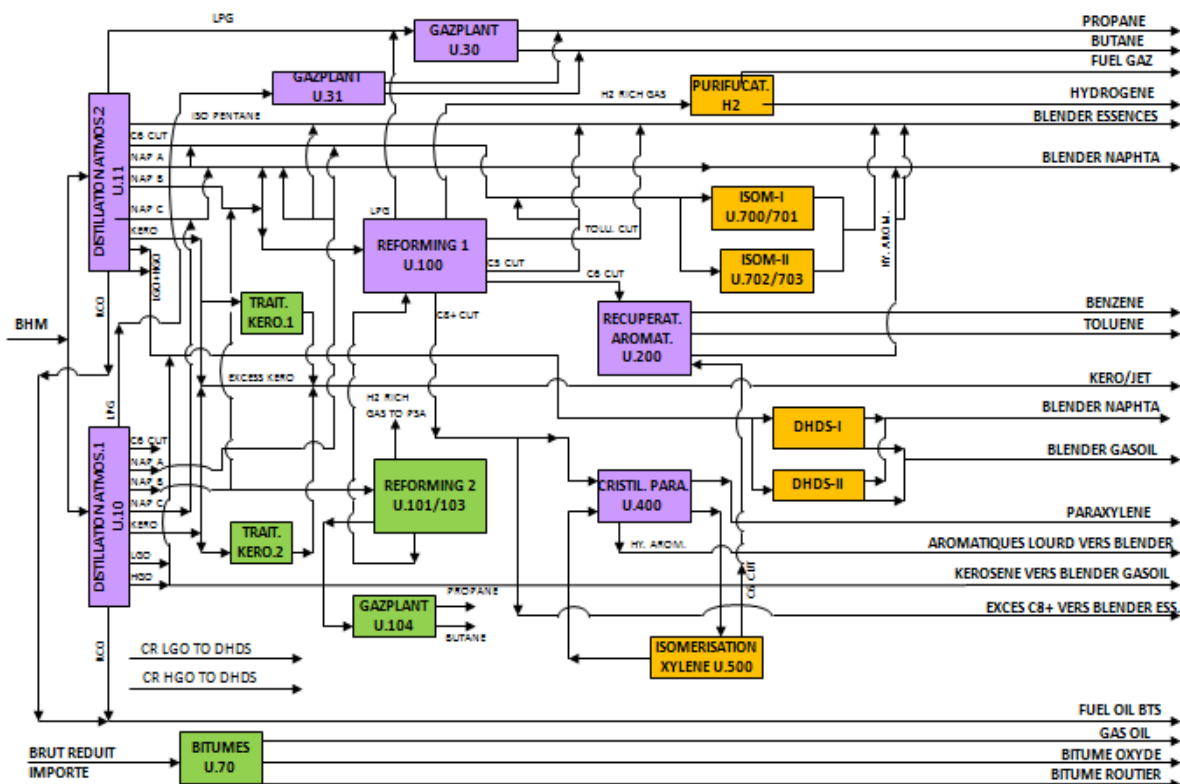


Figure I.3 : Schéma des principaux procédés dans la raffinerie de Skikda. [10]

I.4.4. Projets de réhabilitation et adaptation de la raffinerie de Skikda

I.4.4.1. Bilan de production de la raffinerie RA1K

Tableau I.4 : Bilan de production de la RA1K avant et après la réhabilitation. [9]

Charges	Avant Réhabilitation	Après Réhabilitation
Pétrole brut, TPA	15 000 000	18 000 000
Produits		
GPL	365 000	644 200
Naphta	1 700 000	3 753 800
Essence	2 180 000	2 135 400
Jet a1	1 500 000	1 500 000
Diesel	4 250 000	5 913 800
Fuel oil	4 300 000	4 270 800
Benzène	90 000	197 300
Toluène	11 000	16 900
Paraxylène	38 000	22 0100

I.4.4.2. Plan et programme de réhabilitation

Tableau I.5 : Plan de réhabilitation des unités de la RA1K. [9]

N°	Unités	Désignation	Capacité avant Réhabilitation (kg/h)	Capacité après Réhabilitation (kg/h)
1	Topping-1 (*)	10	7 500 000	9 375 000
2	Topping-2 (*)	11	7 500 000	9 375 000
3	GasPlant-1 (*)	30	306 500	339 500
4	GasPlant-2 (*)	31	283 000	339 500
5	GasPlant-3	104	96 000	Instrument revamp @
6	Prétraitement Naphta	100	1 165 000	Instrument revamp @
7	Reforming I (*)	100	1 165 000	1 174 600
8	Section Splitteur Platformat (**)	100	/	989 950
9	Prétraitement Naphta	101-103	1 165 000	Instrument revamp @
10	Extraction des aromatiques (*)	200	285 000	627 100
11	Extraction du Paraxylène (#)	400	430 000	1 782 800
12	Isomérisation du Xylène (**)	500	/	1 380 400
13	Purification d'Hydrogène (**)	900	/	27 200
14	Strippeur des eaux acides II (*)	10	33 530	28 000
15	Stripper des eaux acides I (**)	12	/	17 070
16	Unité soufflage du Bitume	70	277 000	Instrument revamp @
17	Unité traitement du Kérosène N° 1	20	750 000	Instrument revamp @
18	Unité traitement du Kérosène N° 2	21	750 000	Instrument revamp @

(*) = rénové ; (**) = Nouveau ; (#) = déplacé et rénové ; @ = y compris HAZOP

I.5. Description générale de l'unité Reforming II

I.5.1. Présentation du service (Reforming catalytique 02)

L'unité de reforming catalytique est la deuxième unité de réformation dans la raffinerie de Skikda avec une capacité de 200 m³/h et traite une coupe de naphta de point initial égale à 68°C et de point final égale à 157°C, issue du traitement du brut de Hassi-Messaoud. Construite récemment pour la production d'un réformât avec un indice d'octane élevé (NO=96) utilisé comme base d'essence ultérieurement, et comme sous-produits (GPL, gaz combustible et le pentane). Cette unité est conçue sous licence d'UOP (USA) et construite par une entreprise japonaise (JGC).

L'unité est subdivisée en deux sections appelées ; unité de prétraitement NHT (101) et l'unité de Platforming (103). La première assure une charge traitée pour la seconde section qui est conçue pour travailler avec une charge constituée par un mélange de naphta B (30%vol) et naphta C (70%vol) sous un mode semi régénératif mais actuellement l'unité travaille avec une charge 100% naphta B. [11]

I.5.2. Les différentes sections de l'unité Reforming II

I.5.2.1. Prétraitement de naphta (unité 101)

L'unité est conçue pour produire la charge prétraitée de naphta pouvant être transformé ultérieurement dans l'unité de Platforming, ayant une capacité d'approvisionnement du Platformer de 30.000 BPSD.

L'unité 101 se compose principalement d'un réchauffeur de charge, d'un réacteur, de compresseurs de recyclage, de compresseurs de gaz d'appoint, d'une colonne de stripper, d'échangeurs de chaleur, de pompes, etc.

Le catalyseur utilisé dans le réacteur est le S-120 fourni par UOP qui peut être régénéré à la vapeur et à l'air.

L'unité est conçue pour le traitement de mélanges de naphta "B" (70% vol.) et de naphta "C" (30% vol.) produits par l'unité de distillation de pétrole brut existante (Unité 10) et passant par les réservoirs de stockage S-201 et S-202 qui sont en construction pour la nouvelle unité. Les propriétés physiques du naphta "B" et "C" sont mentionnées plus loin.

Les hydrocarbures légers (pentanes et plus légers) produits par les réactions sont séparés dans la colonne de stripper en tant que produits de tête. Le liquide de tête ainsi séparé est envoyé vers les unités de pétrole brut existantes (Unités 10 et 11) et le gaz séparé sert de gaz combustible. L'unité est aussi capable de traiter du naphta "B" seul.

Le compresseur de gaz de recyclage et le compresseur de gaz d'appoint sont du type alternatif et entraînés par moteur électrique ils sont équipés à 100% de machines de réserve. Dès que l'unité de Platforming sera équipée d'une section de régénération de catalyseur en continu, il sera nécessaire d'ajouter des compresseurs booster 1er en raison du passage à une pression de service plus basse de l'unité de Platforming. [12]

❖ Description du procédé

On peut distinguer deux parties principales dans les installations d'hydrorafinage : La section réactionnelle et la section de stabilisation.

La présence simultanée de quantités importantes de soufre et d'azote conduisant à la formation de H_2S et de NH_3 peut causer des bouchages, notamment sur le circuit de recyclage par le chlorure d'ammonium NH_4Cl , On remédie à cet inconvénient par l'injection d'eau avant le séparateur, ce qui permet d'entraîner l'ammoniac.

La charge est aspirée par la pompe (101-MP-01) à une température de $42^\circ C$ et une pression de $1,2 \text{ Kg/cm}^2$. Puis elle est combinée avec le gaz de recyclage riche en H_2 provenant du refoulement du compresseur de recyclage (101-MK-01) à une température de $80^\circ C$ et une pression de 39 Kg/cm^2 ; et entre dans les huit échangeurs de chaleur (101-E-01 A à H) type faisceaux et calandre et s'échauffe jusqu'à la température $285^\circ C$ passant du côté calandre. Puis, elle est réchauffée jusqu'à la température de réaction de $325^\circ C$ par le four (101-F-01).

Ensuite la charge est amenée à la tête du réacteur (101-R-01) et ressort par son fond à une température de $323^\circ C$ à cause de l'exothermicité des réactions chimiques. A ce niveau aura la formation de l'ammoniac NH_3 qui peut être combinée avec les halogènes pour la formation du sel d'ammonium (NH_4Cl) qui peut

provoquer le bouchage au niveau des tubes des aéroréfrigérants ; pour cette raison on injecte l'eau de lavage par la pompe (101-MP-03) pour dissoudre le sel.

Les effluents sortant du réacteur cèdent de la chaleur dans les échangeurs de chaleur combinés, puis ils sont refroidis encore avant d'être condensés dans le condenseur des produits (101-EA-01) jusqu'à la température de 57°C.

L'appoint d'hydrogène consommé par les réactions chimiques et les pertes mécaniques aspirés par le compresseur d'appoint (101-MK-02) à une température de 38°C et une pression de 12,5 Kg/cm² de la section Platforming et refoulé à une température de 88°C et à une pression de 26 Kg/cm².

Les effluents du réacteur, après avoir été refroidis et condensés, sont séparés dans le séparateur de produits (101-V-02) en produit liquide d'un côté et d'un côté en gaz riche en hydrogène de l'autre côté à une température de 57°C et une pression de 25 Kg/cm². Ce gaz étant recyclé à nouveau dans le circuit du réacteur par le compresseur de recyclage (101-MK-01). Le liquide du séparateur est envoyé à la colonne (101-C-01) en passant par les échangeurs de chaleur (101-E-02) du côté calandre à une température de 57°C et une pression de 24 Kg/cm².

La charge de la colonne entre au niveau du sixième plateau dans la zone de flash à une température de 182°C et une pression de 6,75 Kg/cm² ou la fraction la plus légère est séparée comme produit de tête et la charge de Platforming est séparée comme produit de fond de la colonne. Les gaz sortant de la tête de la colonne ont une température de sortie de 108°C et une pression de 6,75 Kg/cm³ seront condensés dans des aéroréfrigérants (101-EA-02) ou sa température baissera jusqu'à 57°C, la sortie est envoyée vers le ballon séparateur (101-V-05) pour qu'elle se sépare en deux phases :

Une phase liquide qui sera aspirée par la pompe (101-MP-05) ou une partie sera utilisée comme reflux de tête de la colonne et l'autre est envoyée vers l'unité de la distillation atmosphérique. Les gaz non condensables dans la (101-V-05) seront utilisés comme gaz combustibles. On utilise un inhibiteur de corrosion "DARACOR-2915" qui sera injecté dans la ligne de tête du ballon par la pompe (101-MP-06). Le fond de la colonne (101-C-01) est aspiré par la pompe (101-MP-04) et se divise en deux parties :

Une partie utilisée comme rebouillage, réchauffée dans le réchauffeur (101-F-02) à la température 225°C. L'autre partie sert à échauffer la charge des ballons séparateurs dans les échangeurs au nombre de 3 jusqu'à la température 57°C. [12]

I.5.2.2. Unité Platforming (unité 103)

L'unité est conçue pour produire du reformat stabilisé ayant un RON (Indice d'Octane "Recherche") de 100 sous le mode semi régénéré.

Le catalyseur utilisé pour le mode semi régénératif est le R-98 fourni par UOP. Le catalyseur peut être régénéré sur le site dans une atmosphère d'azote et d'air.

L'unité se compose de (4) réacteurs servant à l'achèvement des réactions.

Les réacteurs sont divisés et superposés deux par deux, soit, le N°1 et le N°2 forment un groupe et les N°3 et N°4 forment un autre. Les deux paires se situent côte à côte sur un même support haut en forme de table ("table top" support). La section de convection de charge et les fours intermédiaires sont conçus pour produire de la vapeur à moyenne pression qui sert à entraîner la turbine à vapeur du compresseur de gaz de recyclage. La vapeur superflue, ne pouvant être utilisée dans la nouvelle unité, sera conduite vers le réseau de vapeur à moyenne pression existant de la raffinerie.

Le compresseur de gaz de recyclage est du type centrifuge, entraîné par une turbine à vapeur, pouvant travailler dans les différents cas de charge mentionnée ci-dessous. L'unité comprend un débutaniseur comme stabilisateur, produisant du réformât, du GPL (comme liquide de tête) et de l'off gaz.

Le réformât est conduit aux bacs S-71 et S-72 (existants) pour le stockage soit vers l'unité 100P fractionné pour produire la charge de l'unité 200. Le GPL récupéré est envoyé dans la nouvelle unité de récupération de gaz pour en séparer les produits commerciaux de propane et de butane. Les deux cas de charge suivants sont pris en compte dans la conception de l'unité : Charge de naphta "B", mode semi régénératif, et Charge de mélange de naphta "B" et "C", mode semi régénératif. [12]

❖ **Description du procédé**

L'unité est conçue pour produire du platformat stabilisé ayant un haut indice d'octane. Le catalyseur utilisé est le Pt-Re (R-98) sur un support d'alumine.

La charge prétraitée venant du fond de la colonne (101-C-01) est divisée en deux courants parallèles qui entrent dans deux échangeurs de chaleur (103-E-31A/B) à une température de 57°C et une pression de 15,5 Kg/cm².

Une pompe d'injection de produits chimiques et de condensât (103-MP-37A) est conçue pour les injectés à l'entrée et à la sortie des échangeurs et cela pour contrôler la balance des réactions dans les réacteurs.

La charge combinée préchauffée dans les échangeurs jusqu'à la température 450°C est chauffée encore plus tard dans le four (103-F-31) à la température 510°C et à la pression 15.3 Kg/cm², puis entre dans le réacteur (103-R-31) où la température diminue par suite de l'endothermicité des réactions.

À la sortie du réacteur (103-R-31) à la température 452°C les effluents traversent le four (103-F-32) et sortent à la température 485°C pour traverser ensuite le four intermédiaire (103-F-33) pour obtenir la température de réaction à 508°C à l'entrée du troisième réacteur (103-R-33) où aura lieu les réactions d'isomérisation, d'hydrocraquage et de déshydrocyclisation des paraffines en aromatiques.

Les effluents passent vers le four (103-F-34) pour avoir une température de 508°C à l'entrée du quatrième réacteur (103-R-34). Dans ce quatrième réacteur aura les réactions d'hydrocraquage des paraffines et la déshydrocyclisation des paraffines en aromatiques.

Les effluents sortants du dernier réacteur à la température 505°C se divisent en deux courants et traversent les échangeurs de chaleur (103-E-31A/B) puis se refroidissent dans les aérorefrigérants (103-EA-31A/B) à la température 57°C et ensuite dans les refroidisseurs (103-E-33A/B) à la température de sortie 38°C, puis écoulé vers le ballon séparateur (103-V-31) où on récupère le gaz riche en hydrogène et un liquide condensé d'hydrocarbures. Le gaz riche en hydrogène est dirigé vers :

- ✓ La section des réacteurs de Platforming comme gaz de recyclage ;
- ✓ La section de prétraitement comme gaz d'appoint ;
- ✓ Vers l'unité U900.

Une autre partie des gaz traverse l'échangeur de chaleur (103-E-34) ou elle sera refroidie jusqu'à la température 9°C.

L'échange se fait avec le gaz du (103-V-32) et ensuite refroidi à (-18°C) par passage dans l'échangeur de refroidissement (103-E-35) à la température 42°C. La séparation se fait à (-18°C) et une pression de 11,7 Kg/cm². Les gaz sortant du (103-E-34) entrent dans un traicteur de gaz chlorure (103-V-39) qui contient de l'alumine activée qui absorbe le chlore ; puis envoi le gaz purifié vers la section fuel gaz.

Le platformat non stabilisé sortant du fond des ballons (103-V-31) et (103-V-32) sont combinés et traversent les échangeurs de chaleur (103-E-36) et entrent dans la colonne (103-C-31) au travers du 25ème plateau à la température 198°C. La tête de la colonne fonctionne à une température de 80°C et une pression de 17,9 Kg/cm². Les gaz sont refroidis dans l'aéroréfrigérants (103-EA-33) jusqu'à 53°C et ensuite passant par le condenseur (103-E-38), la température de sortie est égale à 38°C.

La séparation dans le ballon de reflux (103-V-33) à une température de 39°C et une pression de 17,2 Kg/cm² se fait en deux phases : liquide et gaz. Une partie du gaz est envoyée directement vers le réseau fuel gaz, tandis que la 2ème traverse le ballon (103-V-39) puis se dirige vers le réseau fuel gaz. Le liquide est aspiré par la pompe (103-MP-33 A/B), et le refoulement se divise en deux parties :

Une partie est utilisée comme reflux de tête de la colonne (103-C-31) et l'autre constituée de GPL est envoyée vers l'unité 104. Dans le fond de la colonne (103-C-31) ou la température est de 241°C, une partie du reformat est aspirée par la pompe (103-MP-32) et utilisée comme rebouillage jusqu'à 267°C. L'autre partie est envoyée vers les échangeurs de chaleur (103-E-36 A/B) pour céder la chaleur à la charge et sort à une température de 94°C, puis refroidis successivement dans les aéroréfrigérants (103-EA-32) et le refroidisseur (103 EA-37). Le platformat stabilisé est envoyé vers l'unité 100P du Magnaforming pour le fractionnée. [12]

I.6. Conclusion

La raffinerie de Skikda est constituée de plusieurs unités de base. Parmi ses unités, l'unité de reformage catalytique (REF II) a une grande importance en termes de production et les produits qu'ont extraits lors de son fonctionnement. Dans le prochain chapitre, on donne un aperçu général sur le procédé de reformage et les phénomènes catalytiques.

CHAPITRE II
Procédé de reformage
catalytique

Chapitre II : Procédé de reformage catalytique

II.1. Introduction

Le reforming catalytique est, depuis son origine aux États-Unis, un procédé de raffinage des essences, mais il assure aussi une partie non négligeable de l'approvisionnement de la pétrochimie en hydrocarbures aromatiques. Le but du reformage catalytique était essentiellement la transformation de coupes pétrolières à faible indice d'octane (40 à 60), couramment appelées naphtas, en bases pour carburant à haut indice d'octane. Cette amélioration de l'indice résultant essentiellement d'une forte augmentation de la teneur en aromatiques. [13]

La recherche d'un indice d'octane élevé (90 à 100) liée à la teneur en aromatiques des reformats et à la sévérité du traitement a conduit à des conditions de fonctionnement et à des résultats sensiblement analogues pour les deux types de production. [14]

II.2. Historique et évolution du reforming catalytique

La demande accrue en carburants automobile de haute performance et, par conséquent, à teneur en aromatiques élevées et à haut indice d'octane a fait que, des reformeurs opérant à haute sévérité et une plus grande stabilité ont vu le jour.

Pour cela. En 1930, l'industrie aux États-Unis d'Amérique a mis au point une technique sous forme de procédé de reforming des essences moyennes et lourdes (Naphta) provenant de la distillation directe du pétrole brut, afin d'accroître leurs indices d'octane (NO). Dans ce domaine, la première unité de reforming catalytique a été construite en 1939 au Texas par la Compagnie Kellogg selon le procédé d'hydroformage de la Standard Oil Développement. A travers les années, il y eu un développement du procédé, des premiers temps, jusqu'à la mise au point d'un catalyseur plus performant. Cependant, le plus grand pas dans ce domaine a été franchi en 1959 par Chevron Oil Company qui a publié les premiers résultats industriels obtenus avec un catalyseur bimétallique (Platine/Rhénium) qui présentait une stabilité et une sélectivité meilleures à celles réalisées par un catalyseur monométallique seulement du platine.

Ces avantages ont permis de faire évoluer le procédé vers un fonctionnement à basse pression apportant, ainsi une amélioration très nette en rendement des essences et en production d'hydrogène.

Tous ces progrès se traduisent par :

- ✓ Un meilleur rendement en essence de haute qualité ;
- ✓ Une production d'hydrogène plus importante ;
- ✓ Une baisse du coût de fonctionnement.

Ces facteurs conduisent à un bilan économique plus favorable dans l'exploitation du procédé. [15]

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

- Ultaforming (standard oil) ;
- Houdriforming (Houdry) ;
- Powerforming (ESSO) ;
- Platforming (U.O.P) ;
- Rheniforming (chevron) ;
- Magnaforming (engelhard, Atlantic Richfield)
- Reforming catalytique (I.F.P, Engelhard, kellog, asohi, Amoco...etc).

II.3. Définitions

II.3.1. Les aromatiques

Les aromatiques sont des hydrocarbures non saturés contenant un ou plusieurs noyaux aromatiques (benzène, naphthalène, phénanthrène). Leur formule générale est (C_nH_{2n-6}).

Le pourcentage d'aromatiques dans le pétrole est plus faible que celui des paraffines ou des naphtés. Le benzène, le toluène, les xylènes, triméthylbenzène sont les composants les plus usuels. Les aromatiques sont les espèces essentielles de l'essence à cause de leurs propriétés antidétonantes et certains d'entre eux sont des matières premières dans l'industrie pétrochimique. [16]

II.3.2. L'indice d'octane

Indice d'octane ou nombre d'octane NO mesure le pouvoir antidétonant d'une essence. Certains composés chimiques et gaz de pétrole, hydrocarbures aromatiques, alcools se caractérisent par des indices d'octane supérieurs à 100.

En comparant les différentes séries d'hydrocarbures, les aromatiques sont les hydrocarbures qui ont un indice d'octane le plus élevé, d'où l'énorme importance du procédé de reformage catalytique qui transforme les paraffines et les naphènes en aromatiques. [16]

II.4. Principe du procédé de reformage catalytique

Le procédé de reformage catalytique (Figure II.1) consiste, en première approximation, à produire des aromatiques ayant de 6 à 10 atomes de carbone, avec un maximum n'en ayant que 7, 8 ou 9. Pour cela, on part de charges contenant des paraffines ou des naphènes ayant un nombre équivalent d'atomes de carbone.

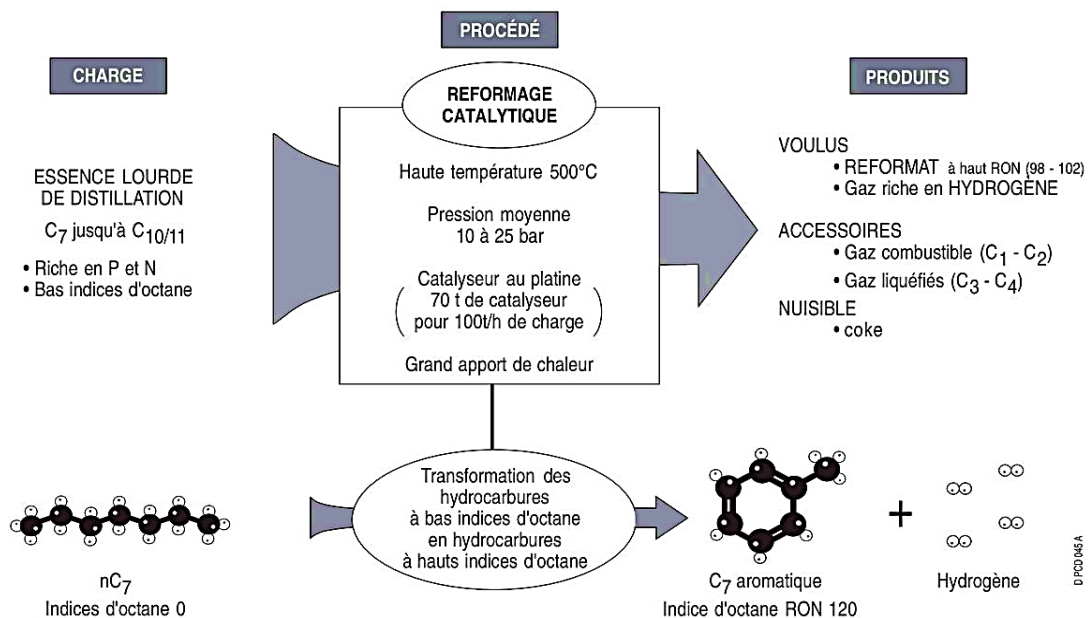


Figure II.1 : Principe de reformage catalytique. [17]

II.5. Différents types de procédés de reformage catalytique

Jusqu'en 1971, on distinguait deux types d'unités :

Les usines semi-régénératives, avec traitement in situ du catalyseur, l'inconvénient majeur de ces unités est la nécessité d'arrêter l'unité pour régénérer le catalyseur (Procédure d'environ 8 à 10 jours). Les autres régénératives cycliques, avec utilisation d'un réacteur supplémentaire dit « swing » à même, lors des régénérations, de remplacer successivement chacun des autres réacteurs et d'assurer ainsi une production ininterrompue. Les inconvénients majeurs de ces unités sont la difficulté d'optimiser les rendements du processus et le dimensionnement équipements très sollicités mécaniquement. [18]

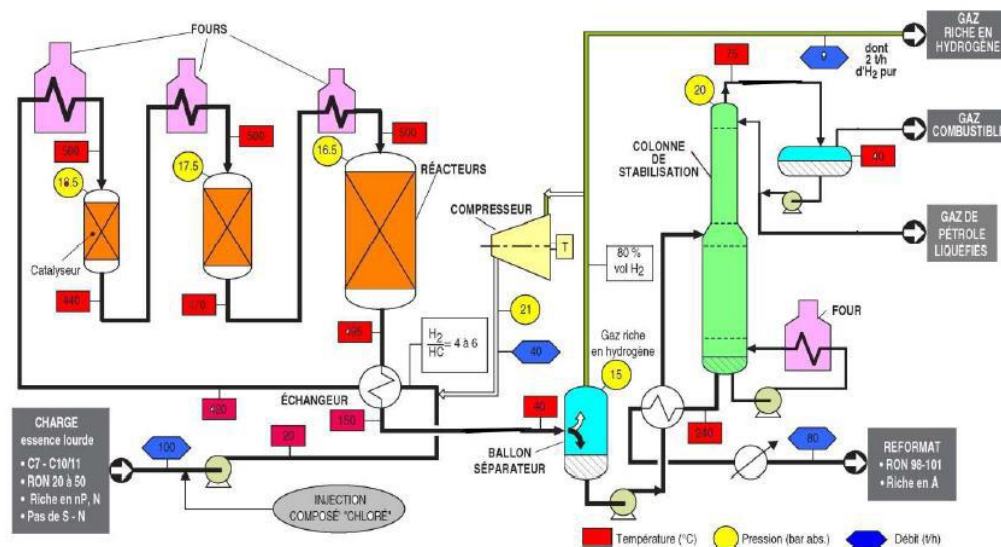


Figure II.2 : Schéma du procédé du reformage catalytique semi-régénératif. [19]

Avec le développement des systèmes catalytiques multi métalliques est apparue une nouvelle génération de procédés, dits régénératifs. Ils opèrent par soutirage et régénération en continu du catalyseur qui est ensuite recyclé aux réacteurs. Cette technologie s'applique à la production d'essences et spécifiquement celle d'aromatiques, elle supporte en effet des conditions de traitement plus sévères qui permettent une cyclisation poussée des paraffines, l'hydrodésalkylation des composés les plus lourds.

Les inconvénients majeurs de ces unités sont : la nécessité d'un catalyseur ayant une forte stabilité mécanique (lutte contre l'attrition) et hydrothermale (résistance aux changements fréquents de température). [18]

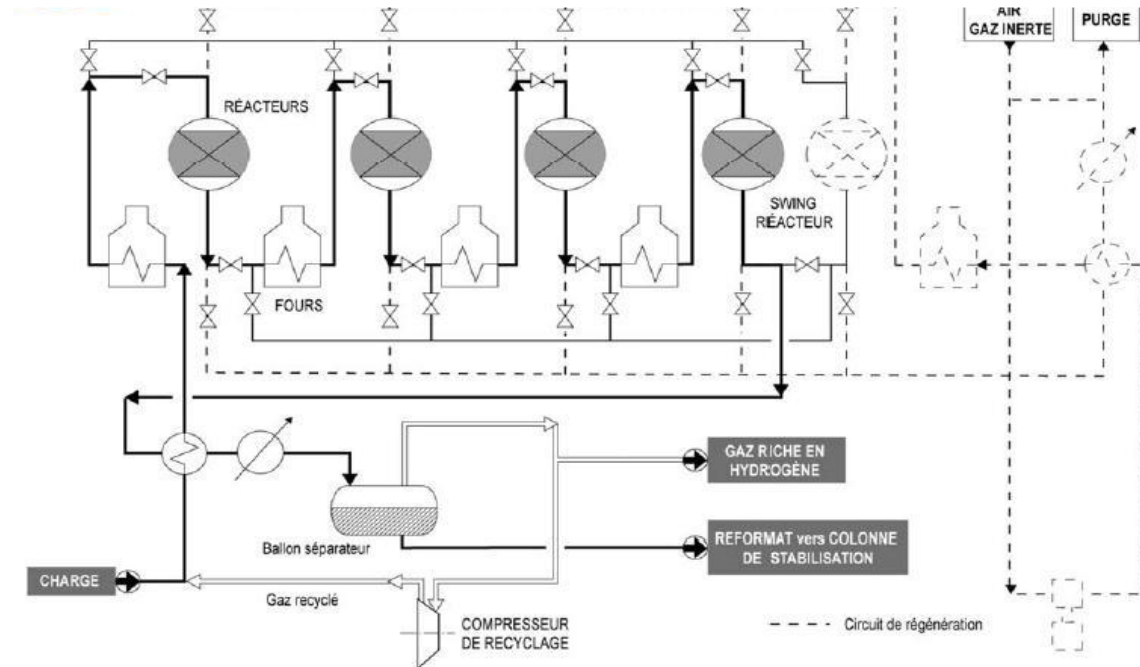


Figure II.3 : Schéma du procédé de reforming catalytique cyclique. [18]

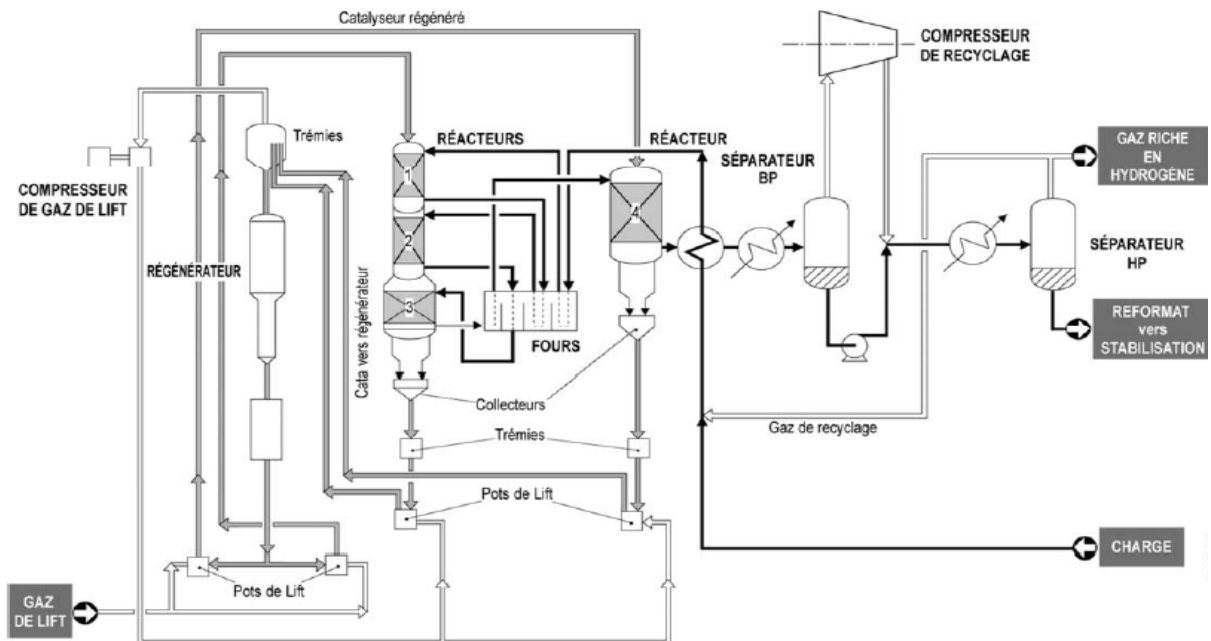


Figure II.4 : Schéma du procédé de reforming catalytique régénératif (UOP). [18]

II.6. Chimie du procédé

II.6.1. Réactions mise en jeu dans le reforming catalytique

II.6.1.1. Principales réactions chimiques du prétraitement de naphta

L'objectif principal de l'unité de prétraitement de naphta consiste à épurer la fraction du naphta pour que celle-ci puisse être utilisée comme charge à la section de reforming.

Les plus importantes réactions chimiques sont : [20]

- ✓ Conversion des composés de soufre organiques en sulfures d'hydrogène ;
- ✓ Conversion des composés d'azote organique en ammoniac ;
- ✓ Conversion des composés d'oxygène organique en eau ;
- ✓ Conversion des halogénures organiques en halogénures d'hydrogène
- ✓ Élimination des composés organométalliques.

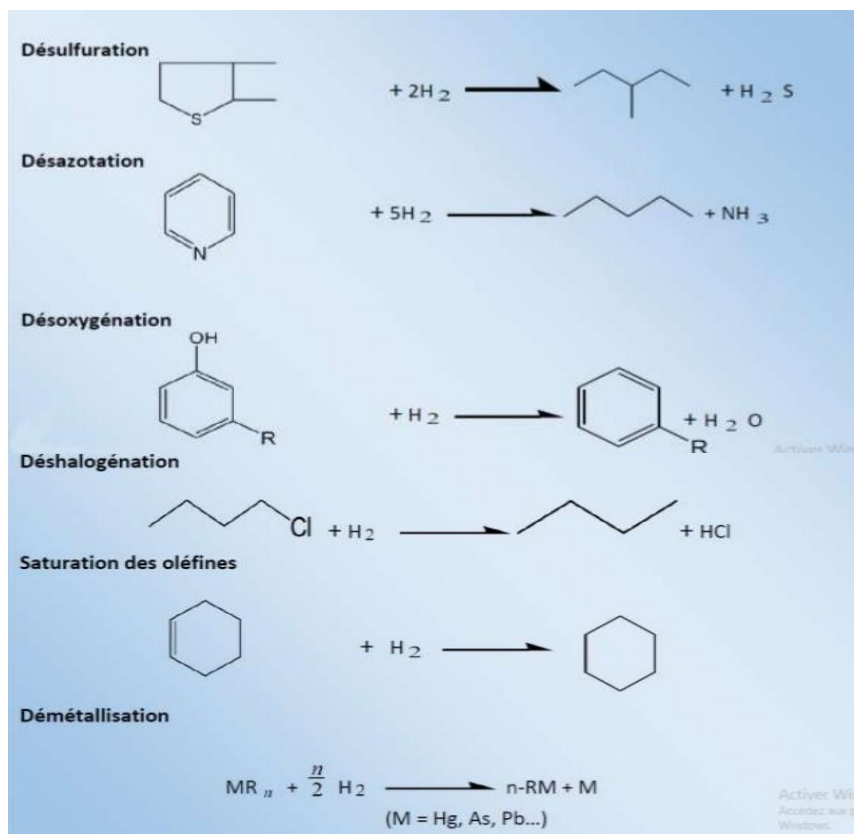


Figure II.5 : Réactions chimiques du prétraitement. [11]

II.6.1.2. Principales réactions chimiques du Platforming

Les plus importantes réactions chimiques sont : [18]

- Formation d'aromatiques à partir des naphènes : Déshydrogénation des naphènes ;
- Formation d'aromatiques à partir des paraffines : Déshydrocyclisation des paraffines ;
- Formation d'iso-paraffines et de naphènes cyclohexaniques : Isomérisation des paraffines et des naphènes cyclopentaniques ;
- Formation de GPL et gaz : Hydrocraquage des paraffines et des naphènes ;
- Formation de coke.

➤ La déshydrogénation des naphènes en aromatiques

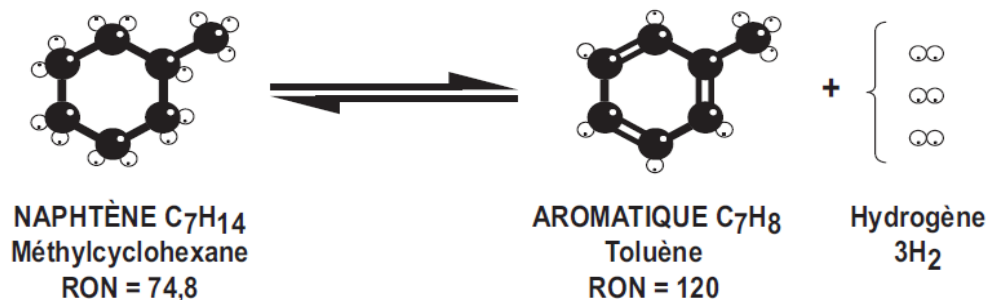


Figure II.6 : Exemple de déshydrogénation des naphènes en aromatiques. [18]

Cette réaction est très endothermique ($\Delta H = 210$ kJ/mole) et s'accompagne d'une augmentation du nombre de moles ; elle est donc favorisée par un accroissement de la température et un abaissement de la pression. [14]

La vitesse de la réaction diminue avec l'augmentation du nombre d'atomes de carbone de la charge mais demeure notablement plus élevée que celles des autres réactions [14], c'est la réaction la plus rapide de toutes les réactions de reforming, elle dépasse de 10-100 fois les autres réactions. L'énergie d'activation de la déshydrogénation des naphènes est ($E = +20$ Kcal/mole). [21]

➤ **Déshydrocyclisation des paraffines**

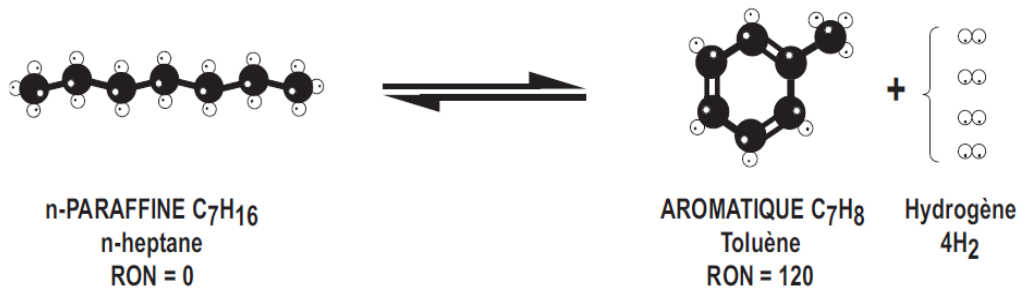


Figure II.7 : Exemple de déshydrocyclisation des paraffines en aromatiques. [18]

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

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

- ✓ Température élevée ;
- ✓ Réaction se déroule dans R2, R3 et R4 ;
- ✓ Importance de fractionner la quantité de catalyseur en X réacteurs.

➤ **Isomérisation des n-paraffines en isoparaffines et des alkylcyclopentanes en alkylcyclohexanes**

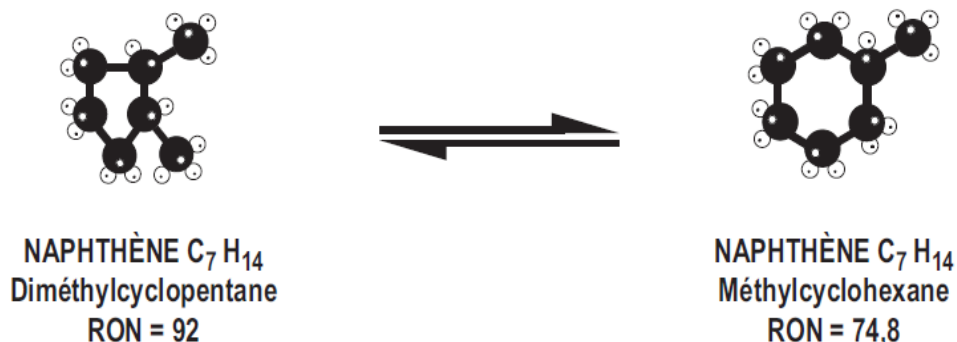


Figure II.8 : Exemple d'isomérisation des alkylcyclopentanes en alkylcyclohexanes. [18]

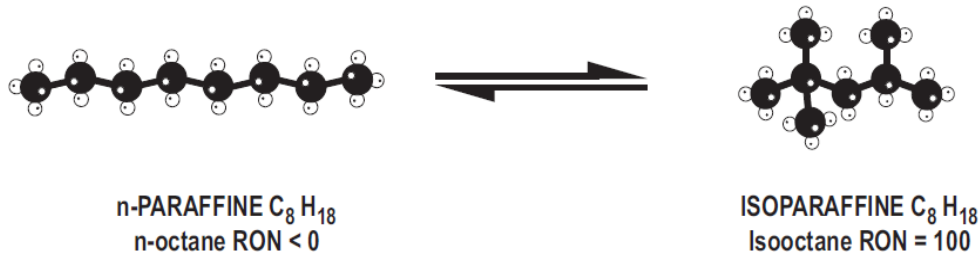


Figure II.9 : Exemple d'isomérisation des paraffines en iso-paraffines. [18]

L'isomérisation, est faiblement exothermique. L'équilibre thermodynamique de l'isomérisation est constamment déplacé par les deux réactions précédemment décrites.

L'isomérisation est très rapide dans les conditions usuelles de fonctionnement. De ce fait, elle est peu sensible à une variation de température et insensible à la pression, mais elle est inhibée par les composés aromatiques formés dans la réaction globale de reformage. [14]

- Pour le rendement en volume du réformât : Transformation des naphènes en aromatiques : les naphènes à 5 atomes de carbone offrent un mauvais rendement, Transformation des nP en iP : donne un bon rendement donc un gain de volume.
- Pour le gain d'octane : Il est modeste, car le rendement est limité à 60 % – 7 %.

➤ Hydrocraquage et hydrogénolyse des paraffines et des naphènes

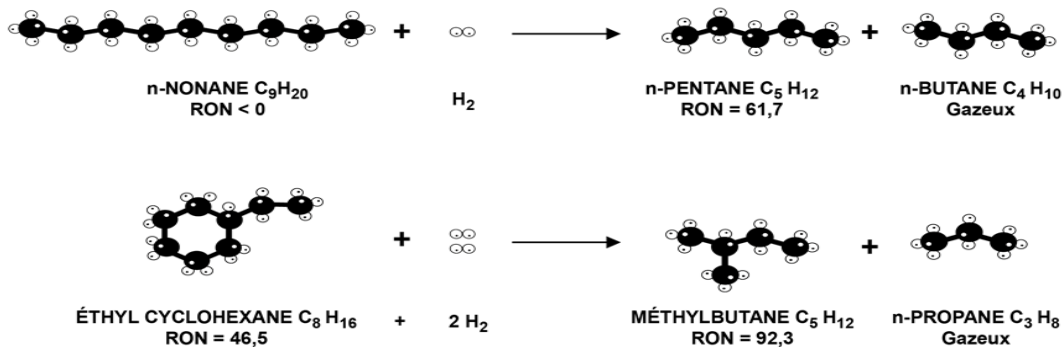


Figure II.10 : Exemple d'hydrocraquage des paraffines et des naphènes. [18]

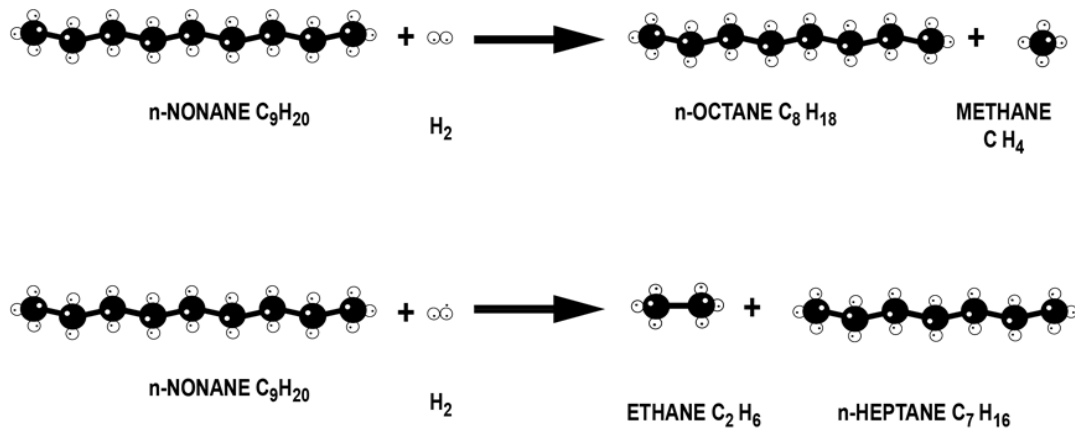


Figure II.11 : Exemple d'hydrogénolyse des paraffines. [18]

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

Ce sont des réactions lentes en compétition avec la réaction de déshydrocyclisation, elles sont accélérées lorsque la pression augmente, de plus, lorsque la température s'élève ces transformations peuvent devenir plus importantes que l'isomérisation et la déshydrogénation. [14]

- ✓ Le craquage ne produit pas d'octane en soi, cependant la formation de gaz concentre les aromatiques, d'où une augmentation de l'indice d'octane ;
 - ✓ L'hydrocraquage consomme de l'hydrogène en faible quantité ;
 - ✓ Dilution de l'hydrogène par augmentation du pourcentage d'hydrocarbures légers dans le gaz de recycle et le gaz d'export ;
- **Conséquences et servitudes de la réaction :**
- Diminution du rendement en réformât ;
 - Diminution de la quantité d'hydrogène produite ;
 - Destruction de paraffines pouvant potentiellement se transformer en aromatiques et ainsi améliorer l'octane ;
 - Diminution de la pureté en hydrogène dans le gaz de recycle et le gaz d'export ; [18]
 - Pour réduire de l'hydrocraquage, il faut diminuer les pressions partielles de l'hydrogène. Une diminution de la pression partielle de l'hydrogène permet

d'augmenter le cokage du catalyseur. C'est pourquoi il est nécessaire d'effectuer des régénérations périodiques du catalyseur. [19]

➤ Formation de coke

C'est une réaction complète, avec un temps de séjour suffisamment long, il est possible de transformer tous les hydrocarbures en coke. Elle résulte de la condensation des molécules insaturées sur des cycles poly aromatiques lourds. [18] Cette réaction constitue l'une des réactions parasites les plus gênantes puisqu'elle entraîne une diminution de l'activité des catalyseurs. Elle est combattue en maintenant une pression d'hydrogène qui oriente vers l'hydrocraquage mais exerce un effet défavorable sur la thermodynamique de la déshydrogénation. [14]

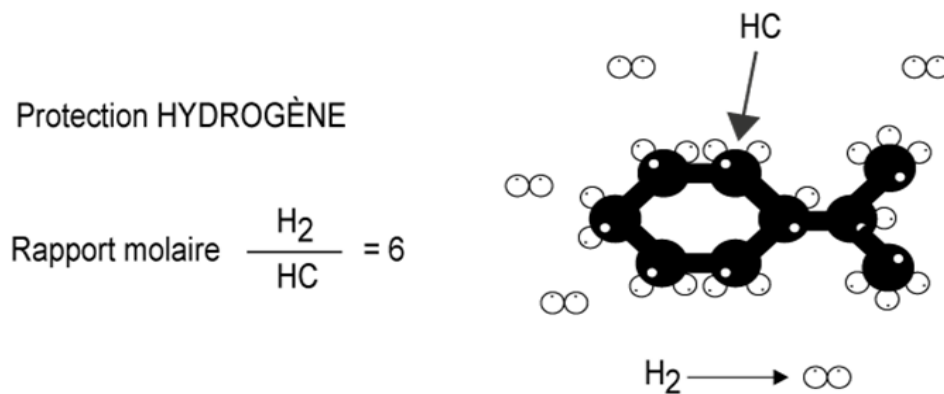


Figure II.12 : Protection hydrogène contre la formation du coke. [18]

➤ Conséquences et servitudes de la réaction

- Diminution de l'activité du catalyseur ;
- Nécessité d'augmenter la température pour contrer cette baisse d'activité ;
- Nécessité de régénérer le catalyseur pour brûler le coke ;
- Importance du recyclage du gaz riche en hydrogène pour protéger le catalyseur ;
- Dernier réacteur est le plus coké, car il est le plus haut en température. [18]

Les catalyseurs en platine sur alumine, dans les conditions de mise en œuvre du reformage, catalysent diverses autres réactions parasites. Les plus importantes sont les suivantes :

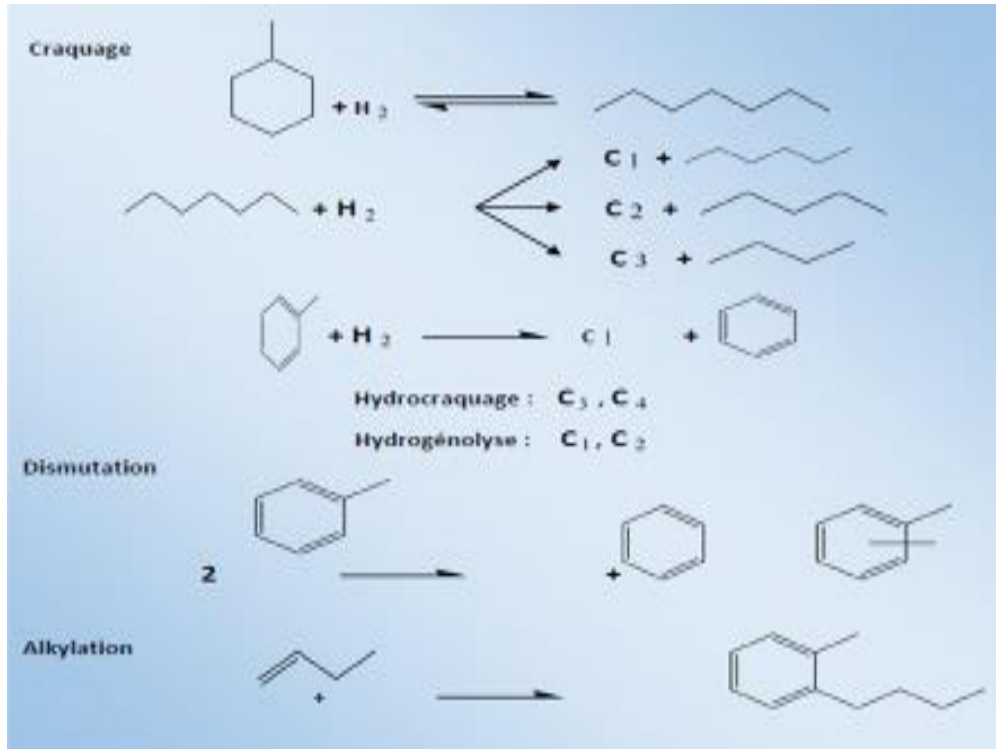


Figure II.13 : Réactions parasites. [11]

II.7. Impact des variables opératoires

Les quatre variables opératoires étudiées ici seront : la température, la V.V.H, la pression totale et le rapport molaire hydrogène / hydrocarbures de la charge. Il faut bien comprendre que ces quatre variables ne se présentent pas toutes sur un même 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 du NO, malgré la baisse des performances du catalyseur. La V.V.H. et le rapport 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. [21]

❖ Température :

La variable température est un paramètre 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.

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 (C_1, C_2, C_3, C_4), d'où dilution de l' H_2 de recyclage, et d'augmenter le cokage.

De toute façon, la baisse d'activité du catalyseur oblige à augmenter régulièrement la température pour travailler à NO constant. [21]

❖ Pression :

L'augmentation de la sévérité, par diminution de pression, provoque :

- ✓ Une augmentation de NO.
- ✓ Une légère augmentation de rendement.
- ✓ Une diminution des légers, d'où une essence plus lourde et un hydrogène plus pur.
- ✓ La production des aromatiques et le cokage.

Les très basses pressions utilisées provoquent néanmoins un cokage important qui nécessite une technologie régénérative, mais qui peut être économiquement accepté en raison de valeurs excellentes du NO et du rendement. [21]

L'utilisation des catalyseurs plus stables et sélectifs a permis de faire fonctionner les unités de reformage à plus basse pression. [18]

❖ Vitesse spatiale :

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

$$PPH = \frac{\text{Débit massique de la charge (t / h)}}{\text{Poids total du catalyseur (t)}} \quad (\text{II.1})$$

$$VVH = \frac{\text{Débit volumique de la charge } m^3/h}{\text{Volume du catalyseur } (m^3)} \quad (\text{II.2})$$

Une diminution de la vitesse spatiale implique une augmentation du temps de résidence, causant : [18]

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

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

❖ Rapport molaire H₂/ HC

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. Le taux de recyclage est défini comme le rapport molaire de l'hydrogène pur à la charge d'hydrocarbures.

Le ratio H₂/HC à l'entrée de la section réactionnelle dépend des paramètres suivants : [21]

- Débit du gaz de recycle : plus ce débit est important, plus le ratio H₂/ HC est important ;
- Concentration d'hydrogène dans le gaz de recycle : plus la concentration est importante, plus le ratio H₂/ HC est important ;
- Débit de charge.

Une diminution du ratio H_2/HC a les conséquences suivantes :

- ✓ Cokage du catalyseur plus rapide.
- ✓ Diminution de la durée de cycle.
- ✓ Légère baisse de l'indice d'octane du réformât, à cause d'une baisse de la TMP (la température moyenne pondérée 'TMP' est diminuée lorsque le débit d'hydrogène est diminué à cause de l'effet thermique : moins d'énergie est apportée aux réacteurs).
- ✓ Légère augmentation de la production d'hydrogène.
- ✓ Légère diminution de la consommation d'énergie au compresseur et aux fours.

En effet, on cherche à utiliser le rapport molaire minimal compatible avec la formation de coke que l'on accepte car le recyclage de gaz d'hydrogène (dilué par les gaz en C_1 , C_2) exige une dépense de compression très lourde et d'autre part entraîne un surdimensionnement des fours par suite de la grande quantité de matière à réchauffer. [21]

Mais un ratio H_2/HC plus faible signifie des conditions de fonctionnement plus sévères pour le catalyseur. [18]

II.8. Influence des caractéristiques de la charge

II.8.1. Intervalle de distillation de la charge

Au sens le plus large, toute charge entre C_5 et C_{11} peut être considérée comme une charge de reformage pour donner un reformat utilisable comme constituant d'essence. [22]

- **Point initial** : en pratique cependant, le C_5 est rarement utilisé, car les conditions d'opération ne permettent pas une isomérisation efficace, le C_6 et les $i-C_6$ sont aussi rarement utilisés, car leur isomérisation et leur déshydrogénation en benzène est difficile de telle sorte que le point initial d'ébullition se situe environ de $80^\circ C$. Les C_5 et les C_6 sont isomères dans des unités spécifiques d'hydro isomérisation. [22]
- **Point final** : il est limité en pratique par un nombre grand de facteurs. Si un maximum de distillats moyens et un minimum d'essence sont normalement désirés, il est usuel de limiter la charge à $150^\circ C - 170^\circ C$. si le maximum de

l'essence est désiré, les points finals de 190°C - 210°C sont parfois utilisés ; du fait que le reformage fournit une essence de point final supérieur de 10°C à 30°C à celui de la charge, pour maintenir le point final de l'essence à 205°C maximum. Le reformat catalytique doit être redistillé si le point final de la charge est supérieur à 170°C - 180°C. La vitesse de cokage de catalyseur augmente très vite avec l'élévation du point final de la charge. [22]

II.8.2. Composition de la charge

Deux types opposés de charges apparaissent :

- La charge riche en promoteurs simples d'aromatiques (naphtènes et aromatique) ; la charge dite « naphténiq ue » et sers reformée en NO élevé dans des conditions faible sévérité.
- La charge riche en paraffines, doit transformer les paraffines par craquage ou mieux par cyclisation pour avoir un NO élevé, ce qui implique une grande sévérité en jouant sur la température ou en abaissant la pression. [22]

II.9. Les catalyseurs

Un catalyseur est une substance qui augment notablement la vitesse d'une réaction sans être transformée de manière définitive. C'est l'association provisoire du catalyseur avec les réactifs qui permet un abaissement de l'énergie nécessaire à la réaction, appelée énergie d'activation. Le catalyseur offre aux réactifs mis en jeu un parcours énergétique simplifié, donc plus économique tout en garantissant le même résultat final.

Un catalyseur permet l'accélération de la réaction thermodynamiquement possible. Il existe une très grande variété de catalyseur, chacun est adapté aux réactions souhaitées. Selon qu'ils sont solubles ou non dans le milieu réactionnel, on parle de catalyseur homogène ou de catalyseur hétérogène. [23]

II.9.1. Classification des catalyseurs solides

On distingue les catalyseurs massiques, constitués uniquement d'une phase active, des catalyseurs déposés sur un support. Ces derniers possèdent l'avantage d'offrir une bonne dispersion de l'agent actif.

Les agents actifs sont généralement différenciés selon trois grandes classes, les métaux, les oxydes et les oxydes isolants : [20]

- Les Métaux : Co, Ni, Ru ;
- Les Oxydes, les semi-conducteurs, ou autres ions supportés : NiO, ZnO ;
- Oxyde isolants, acides ou basiques : SiO₂, Al₂O₃, MgO.

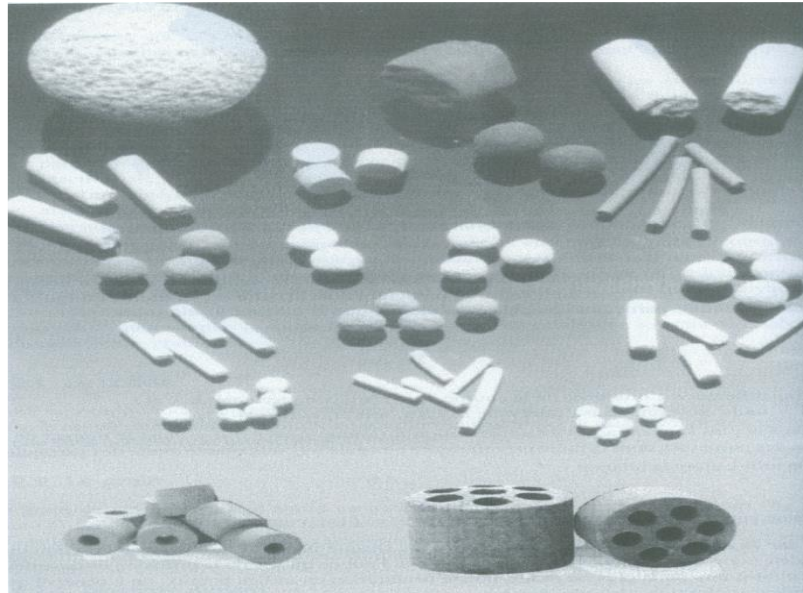


Figure II.14 : Diverses formes de grains de catalyseur. [24]

II.9.2. Propriétés des catalyseurs industriels

Pour qu'un catalyseur soit industriellement efficace, il faut qu'il présente certaines propriétés intrinsèques qui doivent répondre aux exigences de l'utilisateur.

Nous distinguons les propriétés fondamentales qui résultent de la définition même du catalyseur, à savoir : l'activité, la sélectivité, la stabilité et les propriétés dites secondaires ou industrielles qui sont : la morphologie, la résistance mécanique, la résistance thermique, la régénéralité, la reproductibilité, prix. [25]

II.9.2.1. Activité du catalyseur

Par définition c'est la capacité d'un catalyseur à activer la transformation d'un catalyseur à activer la transformation d'une charge en produit. Elle exprime la vitesse nette de transformation des réactifs dans des conditions opératoires données. Une activité meilleure se traduit par une vitesse de réaction élevée permettant soit utiliser peu de catalyseur, soit d'opérer dans des conditions très sévères et notamment à une température basse.

II.9.2.2. Sélectivité du catalyseur

Une bonne sélective permet d'obtenir de bon rendement en produits désirés, en évitant les réactions parasites. La texture du catalyseur (en particulier volume poreux et répartition poreuse) devra être optimisée pour atténuer les effets de la diffusion internes.

II.9.2.3. Stabilité du catalyseur

La stabilité nous renseigne sur le maintien de l'activité et la sélectivité en fonction du temps dans des conditions de mise en régénération. Suivant les conditions d'opération, les propriétés du catalyseur peuvent être altérées par : [26]

- ✓ Le dépôt du coke sur certains catalyseurs (bouchage des pores) par intervention de réaction parasites.
- ✓ Perte d'activité par destruction physique ou chimique des agents activant.
- ✓ Agglomération des sites actifs par frittage.
- ✓ L'adsorption progressive de poisons présents dans la charge ou les produits.

II.9.3. Régénération du catalyseur

Après un certain temps d'activité, les catalyseurs perdent leur activité par vieillissement. Quand leur activité et leur sélectivité sont devenues insuffisantes, ont procédé à leur régénération pour leur permettre de retrouver leurs propriétés initiales. [26]

Le traitement le plus utilisé est le brûlage du carbone, mais nous pouvons également effectuer un balayage avec des gaz convenables afin de désorber certains poisons réversibles, ou bien une injection de certains composés chimiques.

II.10. Catalyseurs de reforming catalytique

II.10.1. La nature du catalyseur

Les catalyseurs de reformage qui restent actuellement les plus utilisés à l'échelle industrielle sont le platine sur alumine chlorée $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et le bimétallique $\text{Pt-Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Le monométallique est préparé par imprégnation d'un gamma alumine par une solution d'acide hexachloroplatinique H_2PtCl_6 , appelé précurseur, solution stable seulement dans un environnement acide obtenu par addition de HCl . Pour le bimétallique $\text{Pt-Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$, on procède généralement à une imprégnation successive du gamma alumine par une solution du précurseur H_2PtCl_6 suivie par celle du précurseur NH_4ReO_4 . [28]

II.10.2. La composition du catalyseur

Le catalyseur est composé d'une base ou support, généralement l'alumine (Al_2O_3) et de certains métaux catalytiquement actifs dans les réactions de reformage exemple le platine. La teneur en métal dans le catalyseur est de l'ordre de 1% seulement afin d'assurer une bonne dispersion des particules métalliques sur la surface et dans les pores de support. L'acidité du support est généralement maintenue par injection d'une faible quantité de composés chlorés avec la charge initiale. [27]

Les supports des catalyseurs doivent répondre à des exigences physiques d'une part (texture, résistance mécanique) et chimiques d'autre part, notamment s'ils doivent être portés à haute température en présence d'air ou de vapeur d'eau lors de la régénération. Les supports les plus employés sont l'alumine, la silice, le charbon actif, les silico-aluminates, les oxydes céramiques. [28]

De plus, on ajoute souvent au catalyseur des éléments ou des composés promoteurs, qui ont pour effet d'améliorer son activité, sa sélectivité (chacun étant spécifique à un catalyseur et à une réaction donnée) ou sa résistance à l'empoisonnement. [28]

II.10.3. Mécanisme réactionnel

Les réactions chimiques que l'on cherche à favoriser le reformage catalytique repose essentiellement sur la fonction hydrogénante-déshydrogénante du métal noble (le platine) et sur la fonction acide apportée par le support (l'alumine). Font appel à deux mécanismes de base qui sont les suivants :

- La déshydrogénation et l'hydrogénation qui interviennent aussi bien dans les réactions d'aromatization que dans les réactions de modification de structure des molécules.
- Les modifications de structure des molécules, qui intervient en particulier dans les réactions de cyclisation des paraffines, d'isomérisation et d'hydrocraquage.

Il est à signaler que la déshydrogénation des naphthènes cyclohexanique en aromatique ne fait appel qu'au premier mécanisme. Toutes les autres les autres transformations nécessitent l'intervention des deux mécanismes. En conséquence, on comprend que les catalyseurs de reformage catalytique qui doivent favoriser ces deux types de mécanisme, présentent deux types d'activités, on dit qu'ils sont bifonctionnels. [29]

II.10.4. Principe de bi-fonctionnalité

Quand un système catalytique implique deux types de sites pour activer une ou plusieurs réactions, il est dit bifonctionnel. Les catalyseurs de reformage font partie de cette catégorie de matériaux. Comme nous l'avons déjà signalé, lors du reformage catalytique, les différentes réactions de ce procédé font intervenir deux types de sites actifs, la phase métallique et les sites acides du support. L'intervention de ces deux facteurs est en fait souvent nécessaire pour obtenir les produits recherchés. [29]

II.10.5. Effet des poisons désactivant sur les catalyseurs au platine

En général, les produits considérés comme poison pour le catalyseur sont des molécules hétéros atomiques portant des doublets libres.

Le Plomb, le Mercure, le Cuivre de même que les amines empoisonnent les catalyseurs acides employés en craquage et en isomérisation.

On peut considérer qu'il y'a trois types de matériaux qui empoisonne le catalyseur :

- Matériaux qui suppriment l'activité d'hydrocraquage du catalyseur tel que l'eau, l'Azote, l'Ammoniac ou les amines.
- Matériaux qui accentuent l'activité d'hydrocraquage du catalyseur au point de déséquilibrer les réactions tel que les chlorures organiques ou quelques autres halogènes. [27]

II.11. Conclusion

Le procédé de reforming catalytique a pour but de produire le maximum d'aromatiques et de l'essence automobile à haut indice d'octane. Ce procédé est très difficile à exploiter car il dépend de plusieurs paramètres opératoires qui ne sont pas faciles à maîtriser.

Le catalyseur constitue le cœur des procédés de reformage catalytique. Les catalyseurs bimétalliques, comparés au monométallique, ont une meilleure sélectivité en produits recherchés ou une stabilité plus grande. Ils présentent parfois les deux avantages en même temps.

Dans le chapitre suivant on donne des généralités sur les réacteurs et comment les calculer, notamment les réacteurs catalytiques et leur principe de fonctionnement.

CHAPITRE III
Généralités sur les
Réacteurs chimiques

Chapitre III : Généralités sur les Réacteurs chimiques

III.1. Introduction

L'une des branches importantes du génie des procédés est le génie de la réaction chimique, qui s'intéresse aux méthodes de mise en œuvre rationnelles des transformations chimiques et en particulier aux appareils dans lesquels sont conduites les réactions : « les réacteurs chimiques ». Même si le réacteur ne représente qu'une part modeste de l'investissement dans un procédé industriel, son fonctionnement conditionne en grande partie les installations placées en amont (préparation des charges de réactif, choix des conditions de température et de pression) et les installations situées en aval (dispositifs de séparation des produits notamment). [30]

Une amélioration du rendement du réacteur de quelques unités peut donc se traduire par un abaissement notable des coûts d'investissement et des consommations de matière et d'énergie. En ce sens, on peut dire que le réacteur est véritablement le cœur du procédé, qui requiert toute l'attention de l'ingénieur.

III.2. Définition d'un réacteur chimique

Un réacteur est un appareil permettant d'accomplir une transformation chimique ou biochimique pour convertir des constituants moléculaires en d'autres constituants. Seulement, cette notion est limitée aux cas où la transformation est effectuée dans l'objectif de produire une ou plusieurs espèces chimiques prédéfinies. [32]

III.3. Classification des réacteurs chimiques

Les réacteurs chimiques occupent une place centrale dans les entreprises du secteur de la chimie et des sciences de la vie. Par la mise en présence de réactifs dans des conditions adaptées, ils permettent de combiner et de transformer par réaction(s) chimique(s) les matières premières en produits utiles. On peut classer les réacteurs selon plusieurs critères : [31]

Tableau III.1: Les différents critères de classification des réacteurs chimiques. [31]

Critères	Caractéristiques
➤ Circulation du mélange réactionnel	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Discontinu (ou fermé) ✓ Semi-continu (ou semi-fermé) ✓ Continu (ou ouvert)
➤ Evolution dans le temps	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Régime transitoire (opération discontinue ou démarrage ou arrêt) ✓ Régime permanent (marche continue des réacteurs ouverts)
➤ Degré de mélange	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Réacteur parfaitement agité (Réacteur discontinu parfaitement agité (RDPA), ✓ Réacteur continu stationnaire parfaitement agité (RCPA), de concentrations et température uniformes) ✓ Réacteur continu tubulaire stationnaire à écoulement piston (RCP) ou réacteur piston (RP) (progression de la charge sans mélange)

III.3.1 La nature et le nombre des phases en présence

Ce critère concerne l'état physique du mélange réactionnel. On peut distinguer deux types de réacteurs suivant ce critère :

➤ Réacteurs monophasiques :

Où le mélange réactionnel (considéré homogène) est alors sous forme d'une seule phase qui peut être gazeuse ou liquide.

➤ **Réacteurs polyphasiques :**

Dans ce type de réacteurs, appelés aussi réacteurs hétérogènes, le mélange réactionnel est constitué de plusieurs phases. On distingue deux types de mélanges

1. Mélanges polyphasiques composés de trois phases : Gaz, Liquide, Solide
2. Mélanges polyphasiques composés de deux phases appelés aussi mélanges biphasiques. [32]

II.3.2. Le mode de fonctionnement du réacteur

Ce critère dépend de la construction interne du réacteur et de l'écoulement du mélange réactionnel.

En effet, ce sont les exigences pratiques de l'exploitation de l'installation qui déterminent le choix du mode de fonctionnement pour accomplir un processus désigné. Ainsi, on a le choix entre différents modes de fonctionnement, toutefois on a deux cas de réacteurs : 1^{er} cas on se base beaucoup plus sur un critère de classification lié à la construction interne du réacteur, par exemple on a réacteurs à lit fluidisé ; réacteurs à lit fixe ; réacteurs fluidisés ; ...etc. Ces réacteurs sont dans l'ensemble des réacteurs hétérogènes (beaucoup plus de détails seront donnés dans la partie concernant la modélisation par bond graph des réacteurs hétérogènes). 2^{ème} cas on se base sur un critère de classification lié au mode d'écoulement du mélange réactionnel, on distingue alors : les réacteurs fermés ; les réacteurs semi continus ; les réacteurs continus ; ...etc.). [32]

Nous ne considérons ici que les modes de fonctionnement discontinu ou à écoulement stationnaire.

- **Réacteur fermé (batch reactor) :** Réacteur discontinu parfaitement agité (RDPA) ou réacteur fermé (RF). Les réactifs sont initialement introduits dans le réacteur, bien mélangés, et laissés dans l'appareil de manière ce que la réaction se déroule pendant un certain temps. [32]
- **Ouvert-RCPA :** (Continuous Stirred Tank Reactor CSTR) noté également : Réacteur continu stationnaire parfaitement agité (R.C.P.A) ou réacteur agité continu (RAC) ou encore réacteur agité ouvert (RAO). Il s'agit d'un réacteur de type stationnaire à écoulement idéal dont le contenu est bien mélangé et

uniforme. Le débit de sortie a donc la même composition que le fluide dans le réacteur. [32]

- **Ouvert-RCP** : Réacteur continu tubulaire stationnaire à écoulement piston (RCP) ou réacteur piston (RP) (Plug Flow Reactor (PFR) ou Piston Flow Tubular Reactor (PFTR)). Il s'agit également d'un réacteur de type stationnaire à écoulement idéal. [32]

Il est caractérisé par le fait que l'écoulement du fluide à travers le réacteur est ordonné, aucun élément ne se mélangeant avec un autre ou ne dépassant un autre.

On traitera ici le cas de ces trois réacteurs idéaux homogènes où la réaction se déroule dans une seule phase liquide ou gazeuse. On verra le cas d'une réaction simple, puis le cas de réactions multiples.

III.4. Les réacteurs homogènes

III.4.1. Bilans matière dans les réacteurs idéaux

L'objectif est d'établir les équations de bilans matière dans les réacteurs idéaux fermés (RF) Ou ouverts en régime permanent (RAC, RP), avec un système réactionnel simple ou multiple.

III.4.1.1. Formulation générale

Le bilan de matière global sur un système quelconque s'écrit en terme de débits

(flux) massiques :

$$Q_m^e = Q_m^s + \frac{dm}{dt} \quad (\text{III.1})$$

Q_m^e et Q_m^s sont respectivement les débits massiques totaux entrant et sortant du système ; $\frac{dm}{dt}$ est le terme d'accumulation de masse totale.

En régime permanent, il n'y a pas de terme d'accumulation. Pour un système fermé, il n'y a pas de termes d'entrée ni de sortie. [33]

- La loi de conservation de la matière :

$$[\text{Ce qui entre}] + [\text{Ce qui produit}] = [\text{Ce qui sort}] + [\text{Ce qui s'accumule}]$$

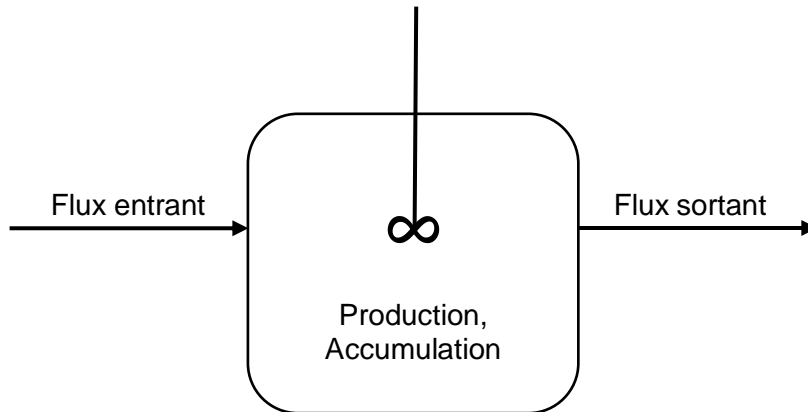


Figure III.1 : formule générale de bilans matière dans les réacteurs idéaux. [33]

➤ Bilan sur un constituant chimique A :

$$F_{Ae} + r_A V = F_{As} + dn_A/dt \quad (\text{III.2})$$

III.4.1.2. Réacteur fermé (batch reactor)

Le réacteur est parfaitement mélangé. La concentration est uniforme dans le réacteur. Ce type de réacteur est beaucoup utilisé en laboratoire pour générer des données cinétiques et en industrie pour la production de faibles tonnages (industrie pharmaceutique). Dans ce réacteur, il n'y a ni flux d'entrée ni flux de sortie. [32]

Le bilan se réduit à : [Production] = [Accumulation]

$$\alpha r_A V = dn_A/dt \quad (\text{III.3})$$

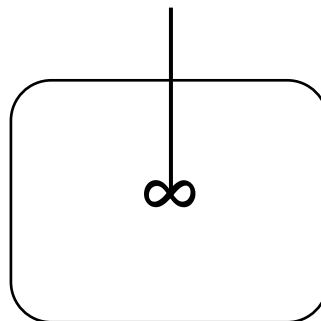


Figure III.2 : Schéma d'un réacteur fermé. [33]

III.4.1.3. Réacteur agité continu (RAC)

La plupart des réacteurs industriels fonctionnent en mode continu (Réacteur agité (RAC) et réacteur à écoulement piston (RP)).

Avant d'aborder le bilan de matière dans les réacteurs ouverts fonctionnant en régime permanent, il est important de définir les paramètres opératoires permettant de mesurer la capacité de traitement de ces réacteurs. [32]

En régime permanent, le bilan de matière sur le constituant A dans tout le réacteur s'écrit :

$$F_{Ae} + r_A V = F_{As} \quad (\text{III.4})$$

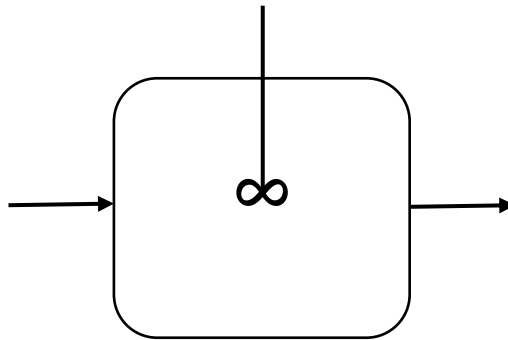


Figure III.3 : Schéma d'un réacteur agité continue (RAC). [33]

III.4.1.4. Réacteur Piston (RP)

Contrairement au RAC, le RP est un réacteur non mélangé. La composition du fluide varie le long du réacteur. Le mélange progresse dans l'appareil par tranches qui n'échangent pas de la matière entre elles.

Ce réacteur est caractérisé par la non-uniformité des concentrations, lesquelles varient avec la composition longitudinale z le long de l'écoulement. Puisque la composition du fluide est uniforme sur une section de réacteur, mais varie axialement entre l'entrée et la sortie du réacteur, le bilan de matière doit être effectué sur un élément de volume différentiel. [32]

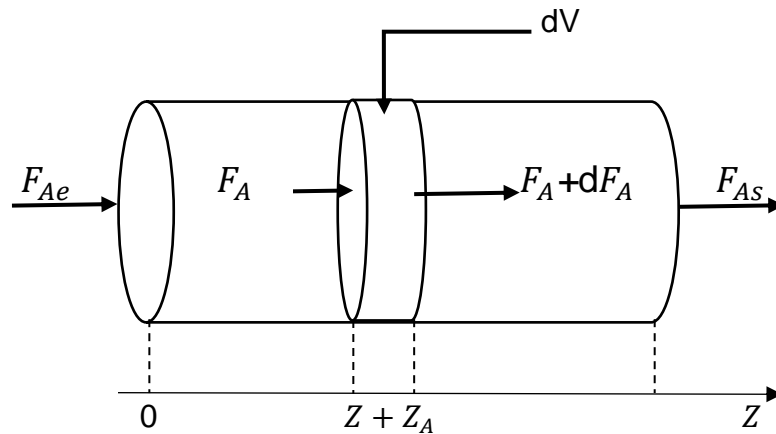


Figure III.4 : Schéma d'un réacteur à piston (RP). [33]

En régime permanent, le bilan de matière sur le constituant A dans la tranche dV s'écrit :

$$F_A + \alpha A r dV = F_A + dF_A \quad (\text{III.4})$$

III.4.2. Taux de conversion

Dans le cas d'une opération mettant en jeu une seule réaction, on caractérise le déroulement de cette réaction à l'aide d'un taux de conversion. Il est toujours défini par rapport à un réactif clé que l'on choisit. Généralement c'est le réactif présent en défaut étant donné d'une part la stœchiométrie de la réaction et d'autre part les nombres de moles initiaux de réactifs pour une opération discontinue ou les débit (flux) molaires entrants pour une opération continue. Ce réactif est parfois appelé réactif limitant. [33]

$$\text{En réacteur fermé} \quad n_A = n_{A0}(1 - X_A) \quad (\text{III.5})$$

$$\text{En réacteur ouvert} \quad F_A = F_{A0}(1 - X_A) \quad (\text{III.6})$$

L'indice 0 correspond à l'état de référence. L'état de référence choisi est le plus souvent l'instant initial dans le cas d'une opération discontinue ou l'entrée du réacteur pour une opération continue en régime permanent.

III.5. Les réacteurs polyphasiques

De nombreux procédés industriels utilisent des réacteurs polyphasiques gaz-liquide-solide catalytiques. Citons par exemple, dans l'industrie pétrolière, les opérations d'hydra-traitement et d'hydra-conversion de coupes lourdes, l'isomérisation de coupes légères, l'hydro ou la deshydrogénation d'oléfines, dans l'industrie chimique de synthèse les réactions d'hydrogénation et d'oxydation et dans le contrôle de pollution, l'oxydation de polluants organiques. [34]

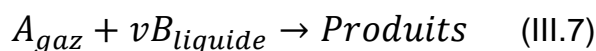
III.5.1. Types des réacteurs polyphasiques

Les réacteurs qui peuvent être employés pour des réactions catalytiques polyphasiques dépendent généralement des phases impliquées. Les réacteurs mécaniquement agités sont très flexibles pour conduire une variété d'opérations gaz - liquide, avec ou sans réaction chimique et en présence ou absence de particules solides. Ces réacteurs sont aussi très utilisés pour des réactions liquide - liquide et gaz – liquide - liquide. Ils peuvent fonctionner en modes fermé, semi-fermé ou continu, et, le transfert de matière et de chaleur y jouant un rôle très important, le type et le nombre d'agitateurs, la surface d'échange thermique, les chicanes font souvent l'objet d'une considération particulière.

Pour les réactions catalytiques comme l'hydrogénation de composés organiques, l'efficacité du transfert de matière gaz – liquide et la commande de température sont souvent les facteurs importants dans le choix du type de réacteur. Pour ces réactions, un type dead-end en mode semi-fermé est parfois employé. Dans ce cas, l'alimentation continue en réactif gazeux est commandée par la réaction.

III.5.2. Réacteurs gaz-liquide

On s'intéressera à la réaction type suivante :



➤ Théorie du double-film pour une interface gaz/liquide

Selon la théorie du double film de WHITMAN (1924), il existe de part et d'autre de l'interface une couche limite laminaire où le transfert de matière est régi par la diffusion. On peut représenter ce transfert de matière à l'interface entre les deux

phases fluides, ainsi que les profils de pression partielle et de concentration, selon le schéma ci-dessous. [24]

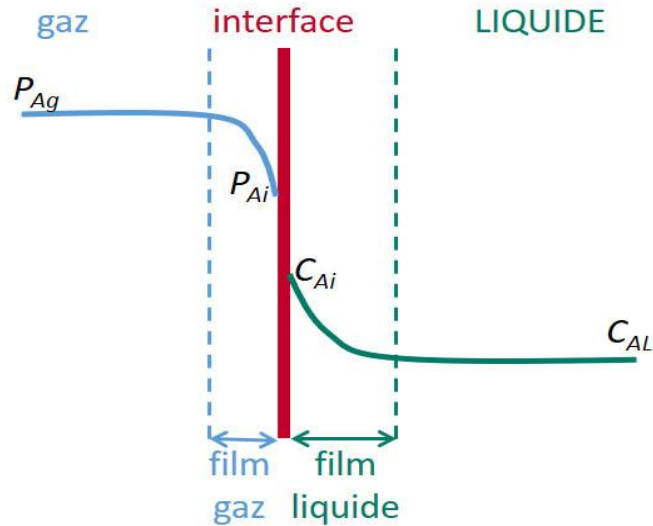


Figure III.5 : Double-film de WHITMAN. [24]

Le flux molaire d'espèce transféré par unité de volume de contacteur est donné par l'expression :

$$\Phi_A = K_G \cdot \alpha \cdot \frac{P_{Ag} - P_A^*}{R.T} = K_L \cdot \alpha \cdot (C_A^* - C_{AL}) \quad (\text{III.8})$$

Où :

- C_A^* : la concentration fictive en équilibre avec P_{Ag} ;
- P_A^* : la pression fictive en équilibre avec C_{AL} ;
- α : l'aire interfaciale par unité de volume de contacteur [$m^2 \cdot m^{-3}$] ;
- K_L et K_G sont les conductances de transfert pour chaque phase [$m \cdot S^{-1}$] et selon la théorie de WHITMAN, le transfert dans les films étant régi par la diffusion. [24]

$$K_L = \frac{D_{Aliq}}{\text{épaisseur du film liquide}} \text{ et } K_G = \frac{D_{Agaz}}{\text{épaisseur du film gazeux}} \quad (\text{III.9})$$

Où D_{Aliq} est le coefficient de diffusion à la phase liquide et D_{Agaz} le coefficient de diffusion à la phase gazeuse.

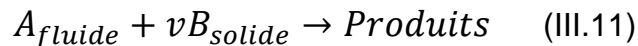
Les coefficients de transfert globaux s'obtiennent à partir des conductances de transfert selon :

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_L} + \frac{R.T}{H_e.k_G} \quad \text{et} \quad \frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_G} + \frac{H_e}{R.T.k_L} \quad (\text{III.10})$$

Lorsque la constante de HENRY H_e est élevée (ce qui correspond à une faible solubilité du gaz), la résistance au transfert est principalement localisée dans le film liquide. Lorsque la constante de HENRY H_e est faible (ce qui correspond à une forte solubilité du gaz), la résistance au transfert est principalement localisée dans le film gazeux. [24]

III.5.3. Réacteurs à solide consommable

Dans les réacteurs à solide consommable, un réactif solide **B** est consommé en présence d'un réactif **A** disponible en phase fluide (liquide ou gazeuse). Le ou les produit(s) de réaction peuvent être fluides et/ou solides. La réaction s'écrit de manière générique :



L'illustration suivante présente les différents types de réacteurs à solide consommable (essentiellement des réacteurs gaz/solide, mais certains peuvent aussi être utilisés avec une phase liquide).

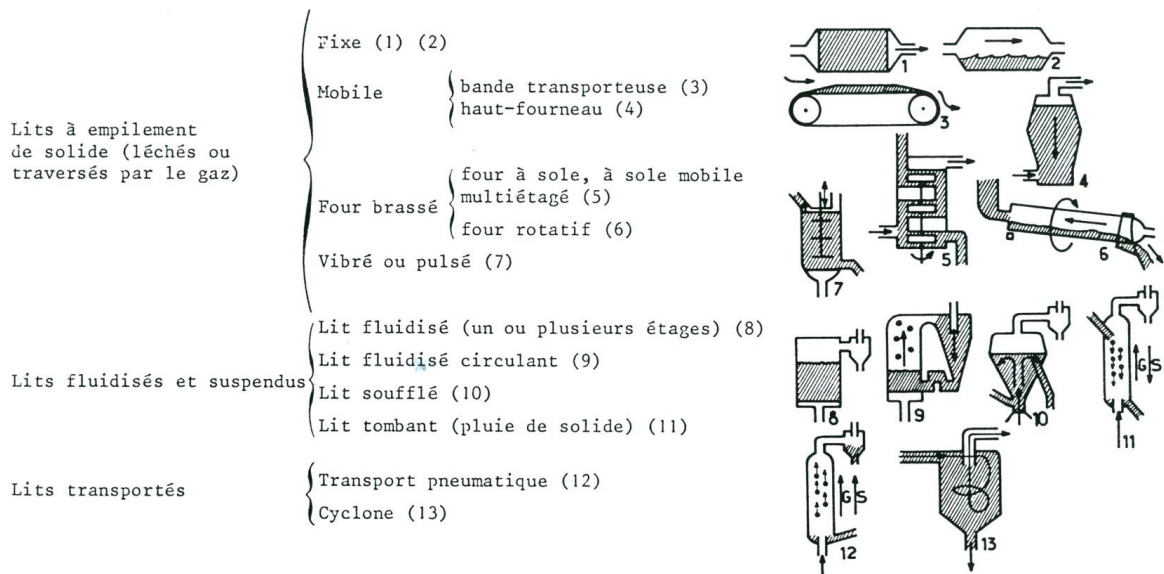


Figure III.6 : Différents types de réacteurs à solide consommable. [24]

Lorsque l'on travaille sur les réactions et réacteurs polyphasiques, on est amené à s'intéresser à plusieurs échelles de taille, du réacteur au site actif, en passant par les grains et leurs pores.

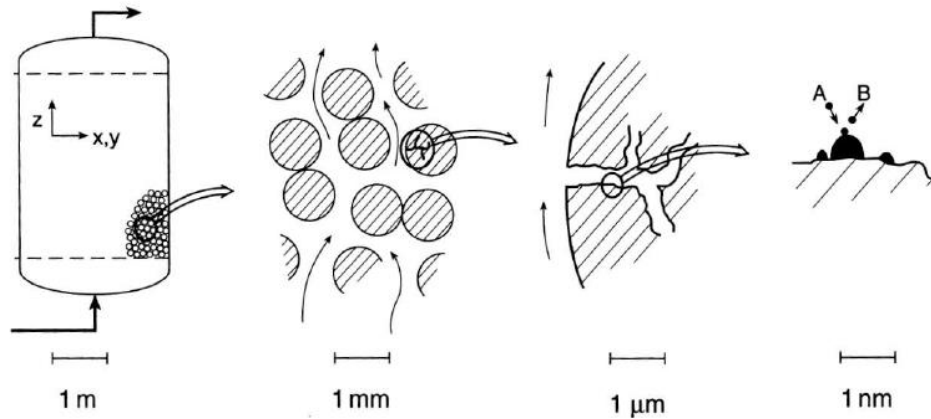


Figure III.7 : Échelles de travail en génie des procédés en milieu hétérogène en présence d'un solide. [24]

III.6. Les réacteurs catalytiques

III.6.1. Réactions catalytiques homogènes

Pour des réactions catalytiques homogènes, le catalyseur est habituellement totalement soluble dans la phase liquide et les réactions peuvent être classifiées selon les phases en présence : gaz - liquide, liquide - liquide ou gaz - liquide - liquide.

Les processus catalytiques homogènes se retrouvent principalement dans les réactions gaz - liquide, telles que la carbonylation, l'hydroformylation et l'oxydation, la fabrication de produits chimiques de parfumerie ou d'intermédiaires pour l'industrie pharmaceutique.

Bien que les processus catalytiques homogènes aient un impact significatif sur différents processus synthétiques en raison de leur sélectivité élevée dans des conditions de fonctionnement relativement douces, un inconvénient important de ces systèmes est la difficulté dans la séparation et l'élaboration des méthodes économiquement fiables pour la réutilisation de catalyseurs, souvent chers. Dans

ce contexte, un développement important ces dernières années consiste en l'utilisation de la catalyse hydrosoluble qui présente l'avantage d'une séparation facile du catalyseur des produits grâce à leur immiscibilité. Les deux facteurs importants qui augmenteraient le développement et l'application de la catalyse homogène dans l'industrie pharmaceutique, les produits de chimie fine et de spécialité incluent : [35]

- La concurrence accrue dans l'industrie pharmaceutique, avec un besoin de procédés sélectifs, efficaces et acceptables de point de vue environnemental ;
- Une nouvelle catalyse homogène qui peut produire des molécules biologiques actives avec des centres asymétriques qui permettent la commande précise de chiralité.

III.6.2. Réactions catalytiques hétérogènes

Les réactions catalytiques hétérogènes peuvent être classifiées en réactions gaz - liquide - solide, liquide - solide, ou gaz - liquide - liquide - solide où à chaque fois le catalyseur est présent en phase solide avec des réactifs et des produits en phases gazeuse et liquide.

Les processus catalytiques polyphasiques sont utilisés pour la fabrication de produits agrochimiques, de produits pharmaceutiques, de détergents, de colorants, de parfums, de saveurs, de produits alimentaires, de polymères, d'agents dépolluants, de textiles ou encore de fibres synthétiques. Une grande variété de réactions utilisées dans l'industrie pharmaceutique et la chimie fine utilise des catalyseurs solides, tels que des métaux et des zéolites. [36]

Les applications importantes incluent : l'hydrogénation, l'oxydation, l'alkylation, l'amination, l'hydroxylation, l'isomérisation, l'acylation et la carbonylation. Ces réactions ont remplacé des processus stoechiométriques conventionnels tout en fournissant des technologies plus conformes du point de vue environnemental et ce en raison de la réduction des pertes ou de formation de produits non désirés.

III.6.3. Etapes pour réaliser une réaction catalytique

On s'intéresse à une réaction de type $A \rightarrow$ produits catalysés par un solide. Le réactif A est fluide, ainsi que les produits de réaction. On distingue habituellement 7 étapes pour réaliser une réaction catalytique : [24]

1. L'espèce(s) réactive(s) présente(s) dans la phase fluide vien(nen)t en surface du grain de catalyseur (phénomène de transfert externe) ;
2. L'espèce(s) réactive(s) présente(s) dans la phase fluide migre(nt) à l'intérieur d'un pore du grain de catalyseur par diffusion ;
3. L'espèce(s) réactive(s) présente(s) dans la phase fluide s'adsorbe(nt) sur un site actif de catalyseur ;
4. La réaction a lieu ;
5. Les produits de réaction non solide désorbe ;
6. Les produits de réaction migrent vers l'extérieur du catalyseur via un pore du grain de catalyseur par diffusion ;
7. Les produits de réaction s'éloignent du grain de catalyseur (phénomène de transfert externe).

Selon la réaction étudiée et selon la configuration du catalyseur utilisé, certaines de ces étapes sont rapides, d'autres plus lentes. La vitesse globale de la réaction sera la combinaison des vitesses de toutes ces étapes. En particulier si l'une des étapes est très lente, sa vitesse s'imposera à l'ensemble du processus ; on la qualifiera alors d'étape limitante.

Généralement on rassemble les cinétiques d'adsorption/désorption et la loi de vitesse de la réaction au sein d'une même expression, qui a typiquement (dans les cas les plus simples) la forme suivante :

$$\bar{r} = \frac{k_1.C_A}{1+k_2.C_A} \quad \text{et par fois} \quad \bar{r} = \frac{k_1.C_A}{1+k_2.C_A+k_3.C_P} \quad (\text{III.12})$$

où **A** est le réactif et **P** le produit de la réaction ; \bar{r} est la vitesse moyenne rapportée à l'unité de volume du catalyseur.

Pendant sur un intervalle de concentration limité, cette expression peut se ramener à $\bar{r} = k.C_A$, où **k** ne suit généralement plus une loi d'ARRHÉNIUS pour la dépendance en température.

Dans un certain nombre de démonstrations qui vont suivre, nous nous limiterons au premier ordre ($n=1$).

III.6.4. Technologies de réacteurs à catalyseur solide

➤ Les réactions catalytiques dans l'industrie

Le catalyseur peut être mis en œuvre sous forme de lit fixe ou bien en suspension (agitation, lit fluidisé ou transporté).

Ce second mode de mise en œuvre ne convient que pour des grains de catalyseurs relativement petits (50 μm à 1 mm). Pour le cas du lit transporté, les particules doivent faire moins de 0,5 mm, avoir une faible densité et on les utilise en faible concentration (environ dix fois moins que dans un lit fixe). [24]

Tableau III.2 : Exemples quelques réactions rencontrées dans l'industrie. [24]

	Réaction	Catalyseur et support	Réacteur
Déshydrogénation	- Butane	- $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$	- Lit fixe
	- Butènes	- $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$	- Lit fixe
	- Ethylebenzène	- $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$	- Lit fixe
Hydrogénation	- C_6H_6	- Ni	- Lit fixe
	- N_2	- $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$	- Lit fixe
Oxydation	- SO_2	- $\text{V}_2\text{O}_5+\text{K}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$	- Lit fixe
	- NH_3	- Pt-Rh	- Lit fixe
	- benzène, butène	- V_2O_5	- multitubulaire
	- ortho-xylène (BASF)	- V_2O_5 sur TiO_2	- Lit fixe - multitubulaire
Catalyse acide	- Craquage Catalytique	- Zéolithe $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	- Lit fluidisé
	- Hydrocraquage	- Zéolithe $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	- Lit fluidisé
	- Isomérisation	- Pd/zéolithe	- Lit fixe adiabatique
	- Reformage	- Pd/zéolithe	- Lit fixe
	- Polymérisation	- Pt, Pd, Re,	- Lit fixe ou lit mobile
		- Pt, Ir / Al_2O_3 ou H_3PO_4 / argile	- Lit fixe
Gaz de synthèse	- Production du formol	- $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$	- Lit fixe adiabatique ou multitubulaire
	- Méthanation	- Ni	- Lit fixe
Autres	- $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{S}$ (Claus)	- Al_2O_3	- Lit fixe
	- $\text{H}_2\text{O}+\text{CO}$	- Fe_3O_4	- Lit fixe adiabatique

III.6.5. Différents types des réacteurs catalytiques industriels

Le réacteur constitue le cœur des unités de fabrications chimiques, rencontrées aussi bien dans les raffineries que dans les usines chimiques. Dans de telles unités industrielles, le réacteur est généralement entouré d'appareillages, placés en amont et en aval, permettant les traitements physiques des matières premières et des produits de la réaction. [37 ,38]

D'après les caractéristiques principales d'une réaction chimique, il est facile de définir le type de réacteur convenable. Donc, le fonctionnement des réacteurs industriels nécessite un classement bien caractérisé.

Ces réacteurs catalytiques industriels sont classés en trois groupes principaux, réacteur catalytique à lit fixe, à lit mobile et à lit fluidisé. [39]

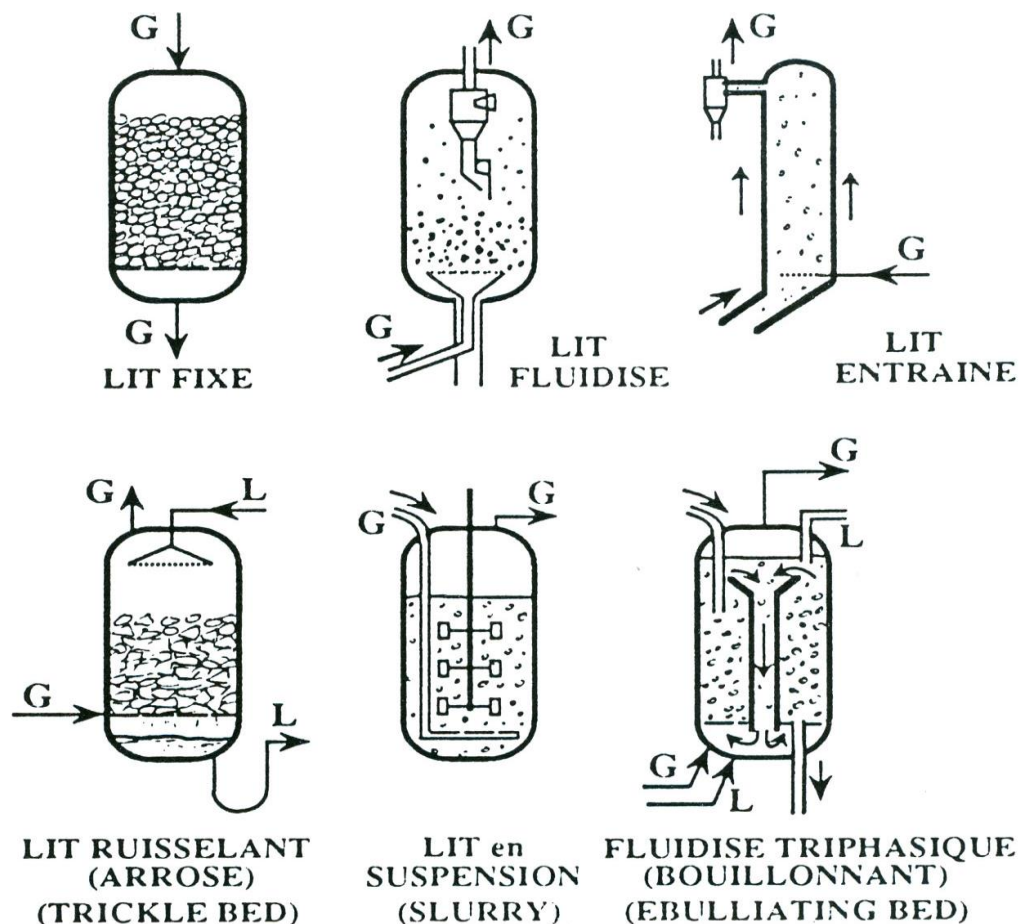


Figure III.8 : Différents types de réacteurs à catalyseur solide. [24]

III.6.5.1. Réacteurs à lit fixe

Ce type réacteur est constitué essentiellement d'un lit fixe catalytique traverse par mélange réactionnel. Le lit fixe est un réacteur tubulaire contenant un empilement compact et immobile de grains de catalyseur. Ces grains ont généralement un diamètre allant de 1 à 5 mm. [40]

Lorsque l'empilement est contenu dans un seul tube qui constitue l'enveloppe du réacteur, le lit fixe est adiabatique. La technologie la plus souvent rencontrée dans l'industrie est Celle du lit fixe adiabatique, du fait de sa simplicité.

La technique adiabatique est même utilisée dans le cas où la thermicité de la réaction n'est pas négligeable. Le lit catalytique est divisé en plusieurs sections entre lesquelles la température est réajustée soit par un échange thermique, soit par injection de fluide froid. [39]

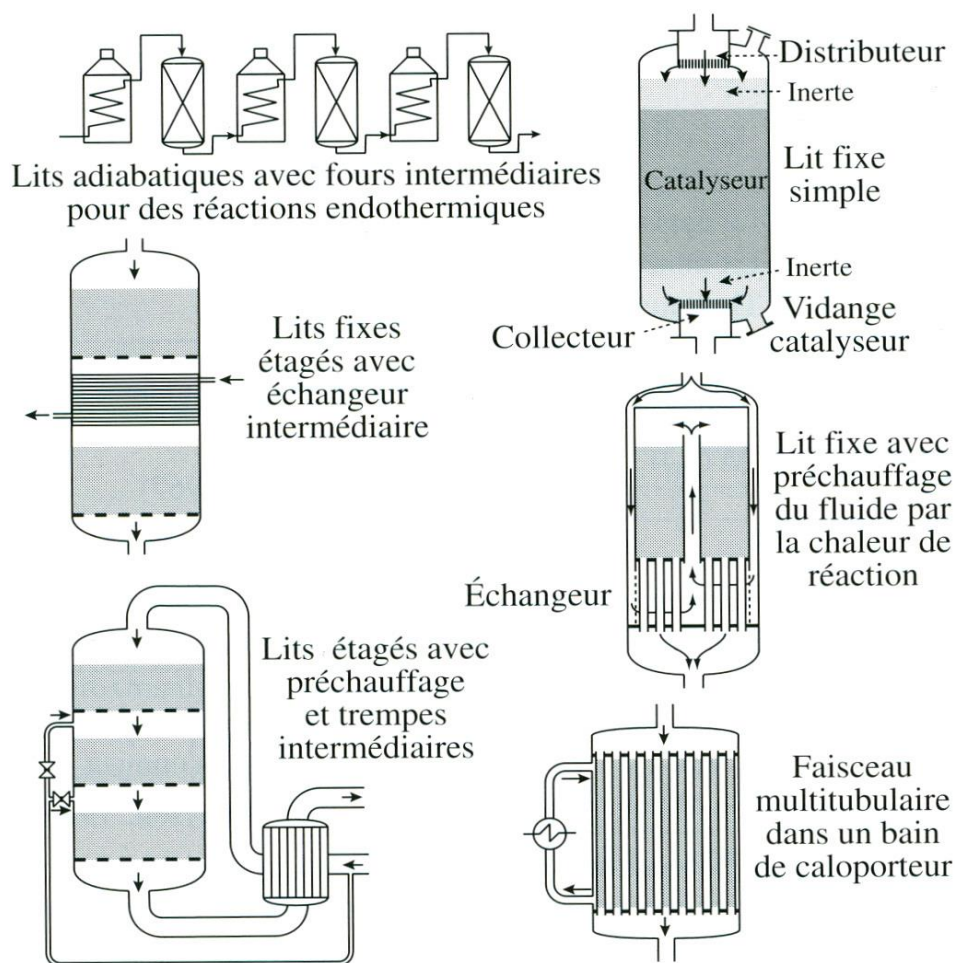


Figure III.9 : Schémas des réacteurs catalytiques à lit fixe. [24]

III.6.5.2. Réacteurs à lit mobile

Comme pour le lit fixe, le lit mobile est constitué d'un empilement de grains de catalyseur mais qui, dans ce cas, est animé d'un mouvement de translation sous l'effet de la gravité. Suivant le sens d'écoulement du fluide, il est possible d'avoir une configuration en co-courant, contre-courant ou courant croisé. Le seul avantage de cette configuration est de pouvoir régénérer le catalyseur en continu. En conséquence, les applications pratiques de cette technologie sont réservées à des cas de désactivation rapide du catalyseur que l'on rencontre, dans le procédé de reformage catalytique

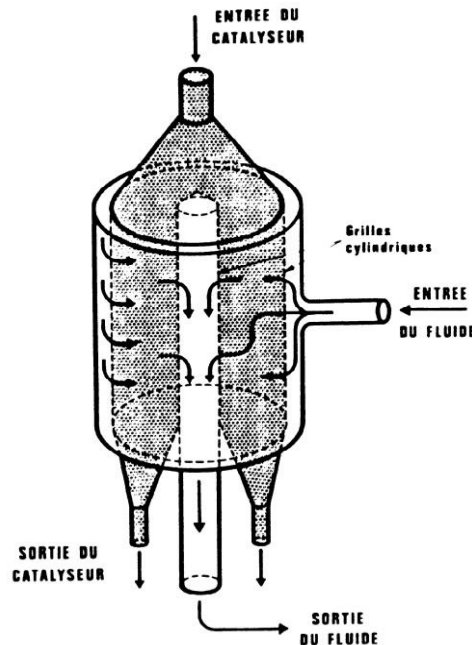


Figure III.10 : Schéma d'un réacteur catalytique à lit mobile à courants croisés. [41]

III.6.5.3. Réacteurs à lit fluidisé

Les grains de catalyseur sont placés dans un réacteur tubulaire et retenus par une grille placée en bas du réacteur. L'écoulement du fluide se fait de la grille vers le haut et permet donc un mouvement aléatoire de toutes les particules : c'est l'état de fluidisation. Dans le cas de l'utilisation d'un fluide gazeux, le lit fluide n'est pas homogène et est constitué de zones plus ou moins riches en particules. Cette technique est plus délicate à mettre en œuvre que celle des lits fixes mais apporte plusieurs avantages pour les cas suivants : lorsque l'opération nécessite un apport

ou une élimination de chaleur (pour les réactions exothermique ou endothermique) et lorsque le catalyseur doit être régénéré fréquemment. [41]

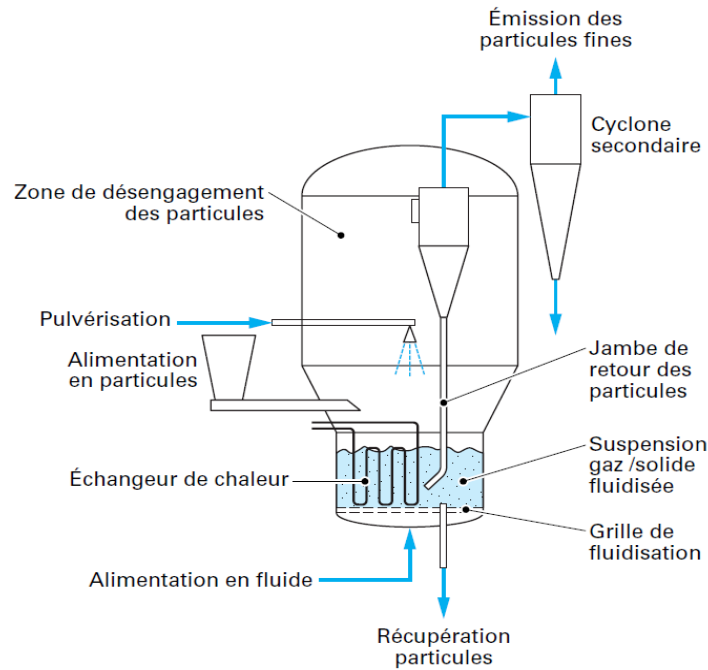


Figure III.11 : Réacteur à lit fluidisé et ses périphériques les plus courants. [24]

III.6.5.4. Réacteurs structurés

Ces réacteurs ont pour but de diminuer les échelles offertes aux phénomènes de transport et de transfert, en canalisant l'écoulement dans des conduites fines ou dans des milieux macro-poreux (nid d'abeilles, mousses solides, etc), imprégnés de substance catalytique ou recouverts de dépôt catalytiques de quelques dizaines de microns d'épaisseur.

Les illustrations ci-dessous montrent des exemples de mousses métalliques servant de support catalytique (aire spécifique = 500 à 6000 m²/m³).



Figure III.12 : Exemple de mousses métalliques servant de support catalytique. [24]

III.7. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les réacteurs chimiques de façon générale. À partir de montrer quelques définitions, différents types, leurs classifications et des expressions générales des bilans dans ces réacteurs. Ainsi représente les différents types des réacteurs chimiques industriels avec montrer que chaque procédé chimique dépend un réacteur spécial.

Dans le chapitre suivant, nous allons introduire le programme de simulation et l'appliquer à la section de réaction de l'unité platforming.

CHAPITRE IV

Simulation de la section réactionnelle U/103

Chapitre IV : Simulation de la section réactionnelle U/103

IV.1. Introduction

Il existe plusieurs logiciels de simulation dans le domaine de génie chimique, où le logiciel est choisi selon le type d'étude à réaliser et selon les caractéristiques et les avantages requis par le procédé. Le logiciel dont nous disposons est « Aspen HYSYS » de la société Hyprotech qui est une filiale du groupe Aspen Tech, c'est le plus approprié pour simuler la section réactionnelle dans l'unité de reformage catalytique.

Nous divisons ce chapitre en deux parties principales : dans la première partie on donne une présentation sur le simulateur Aspen HYSYS, tandis que la deuxième partie est centrée sur la simulation et la discussion des résultats obtenus.

IV.2. Présentation simulateur Aspen HYSYS

HYSYS n'est pas le logiciel de simulation le plus flexible, ni le plus utilisé dans l'industrie, mais il possède l'avantage d'être convivial et facile à utiliser une fois que les éléments de base sont compris. HYSYS a été développé pour l'industrie du pétrole, bien qu'il soit utilisé pour d'autres types de procédés chimiques. Les simulations sont accomplies en utilisant les outils des menus. En plus, il dispose d'une interface graphique pour la construction des diagrammes du procédé (PFD-Process Flow Diagrams).

IV.2.1. Définition

Aspen HYSYS est un outil de modélisation du processus et de simulation, la conception performance, le suivi, l'optimisation et la planification des activités pour les produits chimiques, les produits chimiques de spécialité, la pétrochimie et les industries et la métallurgie.

On désigne deux versions du logiciel : HYSYS.Process (simulation à l'état stationnaire) et HYSYS.Plant (simulation dynamique).

IV.2.2. Utilisation de la simulation

Les différentes tâches qu'un simulateur de procédé devraient effectuer sont :

- Dans la conception (engineering) :
 - La résolution des bilans de matière et d'énergie.
 - Le dimensionnement des équipements.
 - L'évaluation économique du procédé.
 - L'optimisation du procédé.
- Dans le suivi des procédés :
 - Réajustement des paramètres de fonctionnement dans le cas des changements de composition de l'alimentation.
 - Détermination de la performance des équipements.

IV.2.3. Principes de fonctionnement et rôle des simulateurs

Les simulateurs de procédés utilisés classiquement dans l'industrie, peuvent être considérés comme des modèles de connaissances. Ils sont basés sur la résolution de bilans de masse et d'énergie, des équations d'équilibres thermodynamiques, ... et sont à même de fournir l'information de base pour la conception.

Ils sont principalement utilisés pour la conception de nouveaux procédés (dimensionnement d'appareil, analyse du fonctionnement pour différentes conditions opératoires, optimisation), pour l'optimisation de procédés existants et l'évaluation de changements effectués sur les conditions opératoires.

Tout simulateur industriel de procédés chimiques est organisé autour des modules suivants :

- Une base de données des corps purs et un ensemble de méthodes pour estimer les propriétés des mélanges appelés aussi modèles thermodynamiques.
- Un schéma de procédé permettant de décrire les liaisons entre les différentes opérations unitaires constituant l'unité (PFD pour Process Flow Diagram).
- Des modules de calcul des différentes opérations unitaires contenant les équations relatives à leur fonctionnement : réacteur chimique, colonne de distillation, colonne de séparation, échangeurs de chaleur, pertes de charges, etc.

- Un ensemble de méthodes numériques de résolution des équations des modèles.

IV.2.4. Les modèles thermodynamiques de HYSYS

➤ Les équations d'état :

Les modèles basés sur les équations d'état (RK, SRK, PR....etc.), sont souvent utilisés pour le calcul des systèmes d'hydrocarbures et des systèmes presque idéaux. Leurs avantages par rapport aux autres modèles résident dans le fait de l'utilisation des coefficients d'interaction-binaire. En générale les équations d'état permettent de calculer l'ensemble des propriétés des produits par rapport à la température et aux fractions molaires.

✓ Equation de REDLICH-K WONG (RK) :

Considérer comme la plus simple des équations d'état, elle est très utilisée pour prédire d'état de la phase vapeur.

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

✓ Equation de SOAVE-REDLICH-KWONG (SRK) :

Cette équation modifiée celle de REDLICH-KWONG, par l'introduction d'une fonction $a(T)$ qui dépend du facteur acentrique. L'équation de SOAVE est de la même forme générale que l'équation (IV.1)

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)} \quad (\text{IV.2})$$

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

$$a(T) = a_c \cdot a(T_R) \quad (\text{IV.3})$$

$$\text{Avec : } a(T_R) = [1 + m(1 - T_R^{0.5})]^2 \quad (\text{IV.4})$$

Le coefficient m est calculé en fonction du facteur acentrique ω :

$$m = 0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2 \quad (\text{IV.5})$$

✓ **Equation de PENG-ROBINSON :**

L'équation de PENG-ROBINSON diffère de l'équation de SOAVE par l'expression du terme d'attraction. Elle a été introduite en vue d'améliorer les résultats obtenus par l'équation de SAOVE, notamment en ce qui concerne le calcul des densités en phase liquide, sans modifier le nombre de paramètres :

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+B)+b(V-b)} \quad (\text{IV.6})$$

$$a(T) = 0.45724 \cdot \frac{R^2 T_C^2}{P_C} a(T_R) \quad (\text{IV.7})$$

Le terme (T_R) présente la même forme générale que dans le cas de l'équation de SOAVE. Il suit la relation (IV.4), mais la fonction reliant le paramètre m au facteur acentrique est différente :

$$m = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (\text{IV.8})$$

- P, V et T sont les variables d'état dans la lois des gaz ;
- P_C : la pression critique ;
- T_C : la température critique ;
- T_R : la température réduit ;
- α : le paramètre spécifique des équations ;
- ω : le facteur acentrique des substances.

Ces équations sont très largement utilisées dans les modèles de simulation, en production et traitement de gaz. L'équation la plus recommandée pour les systèmes d'hydrocarbures est l'équation de PENG ROBINSON, car elle résout correctement les problèmes d'équilibre et permet de prédire des densités liquides plus en accord avec les valeurs réelles que les autres équations.

IV.2.5. Choix des composés (Components)

Il y a beaucoup de composés dans la bibliothèque et ils sont classés en groupes. Lorsqu'il est possible, les composés peuvent être trouvés en utilisant des filtres et

ajoutés à la liste des composés du procédé à simuler. Des difficultés peuvent se produire lorsque :

- a. le fluide ne peut pas être séparé en composés individuels, comme dans le cas du pétrole.
- b. le composé n'est pas dans la bibliothèque du logiciel. Dans ces cas, les difficultés peuvent souvent être surmontées en définissant un composé hypothétique, avec une quantité minimale de propriétés de base spécifiées par l'utilisateur. L'ensemble complet des propriétés pour le composé sera alors estimé par le logiciel. Dans ces cas, l'utilisateur doit être vigilant pour s'assurer que les composés se comportent correctement dans la simulation.

IV.2.6. Concepts et caractéristiques du simulateur Aspen HYSYS

IV.2.6.1. Concepts de base du simulateur HYSYS

On définit les principaux concepts de base et vocabulaires associés, qui sont utilisés pendant les étapes de construction d'un modèle dans le simulateur HYSYS :

- «Flowsheet» : c'est un ensemble d'objets «Flowsheet Elements» (courants de matière, d'énergie, d'opérations unitaires, de variables opératoires) qui constituent tout ou une partie du procédé simulé et qui utilisent la même base de données thermodynamique «Fluid Package». Il possède un certain nombre d'entités particulières : un «Process Flow Diagram» (PFD), un «Workbook».
- «Fluid Package» : il permet de définir les composants chimiques présents dans le procédé simulé et leurs affecte, les propriétés chimiques et physiques contenues dans la base de données des corps purs. Il permet aussi de définir les modèles thermodynamiques qui seront utilisés pour le calcul des propriétés des mélanges et de définir les cinétiques des réactions chimiques mises en jeu dans le procédé.
- «Process Flow Diagram» : ce diagramme permet de visualiser les courants et les opérations unitaires, représentées par des symboles dans le «Flowsheet», ainsi que la connectivité entre les courants, les opérations unitaires et les tableaux des propriétés des courants.
- «Workbook» : il permet d'avoir accès à l'information sur les courants et les opérations unitaires sous forme de tableau de données.

- «Desktop» : c'est l'espace principal de HYSYS pour visualiser les fenêtres lors de la conception.
- «Property view» : il contient l'information décrivant un objet (opération ou flux).
- «Simulation Case» (fichier de simulation) : c'est l'ensemble des «Fluid Packages», «Flowsheets» et «Flowsheet Elements» qui constituent le modèle.

IV.2.6.2. Environnement de simulation

Il existe 5 environnements de développement pour manipuler et mettre en forme l'information dans le simulateur :

- Environnement «Basis Manager» : cet environnement permet de créer et modifier le «Fluid Package».
- Environnement « Oil Characterization » : il est utilisé pour caractériser les fluides de type pétrolier.
- Environnement «Main Flowsheet» : il permet de définir la topologie du Flowsheet principal de la simulation. Il est utilisé pour placer et définir les différents courants, opérations unitaires et «Sub-Flowsheets» qui constituent le procédé simulé.
- Environnement «Sub-Flowsheet» : il permet de définir la topologie d'un sous ensemble particulier du schéma principal (un courant ou une opération particulière et des autres Sub-Flowsheets).
- Environnement «Column» : c'est un objet particulier permettant de définir la topologie de l'opération unitaire colonne à distiller. Il possède ses propres «Flowsheet», «Fluid Package», «PFD» et «Workbook».

IV.2.6.3. Caractéristiques principales de HYSYS

Cette partie décrit brièvement les caractéristiques importantes qui font de HYSYS une plateforme de simulation et de développement très puissant.

- ✓ (The Integrated Engineering Environment) : Toutes les applications nécessaires sont utilisées dans un environnement de simulation commun.
- ✓ Il intègre la possibilité d'une modélisation dans un état stable ou stationnaire et en régime dynamique.

- ✓ Programmation de HYSYS : HYSYS contient un Internal Macro Engine qui supporte la même syntaxe que Microsoft Visual Basic. On peut automatiser différentes tâches dans HYSYS sans avoir besoin d'un autre programme.

Voici quelques caractéristiques de HYSYS sur la manière dont sont réalisés les calculs :

- ✓ Gestion des événements (Event Driven) : HYSYS combine le calcul interactif (les calculs sont exécutés automatiquement chaque fois que l'on fournit une nouvelle information) avec un accès instantané à l'information (à tout moment on peut avoir accès à l'information depuis n'importe quel environnement de simulation).
- ✓ Gestion intelligente de l'information (Built-in Intelligence) : Les calculs des propriétés thermodynamiques s'effectuent instantanément et automatiquement dès qu'une nouvelle information est disponible.
- ✓ Opérations Modulaires : Chaque courant ou unité d'opération peut réaliser tous les calculs nécessaires, en utilisant l'information soit indiquée dans l'opération ou communiquée depuis un courant. L'information est transmise dans les deux directions à travers les Flowsheets.
- ✓ Algorithme de résolution non séquentielle : on peut construire des Flowsheets dans n'importe quel ordre.

IV.2.7. Les étapes d'utilisation du logiciel HYSYS

Pour réaliser une simulation en HYSYS, les pas suivants sont nécessaires :

1. Choix des composés ;
2. Sélection d'un modèle thermodynamique ;
3. Construction du PFD ;
4. Spécification des courants et des unités ;
5. Exécution du programme de simulation ;
6. Interprétation des résultats.

IV.3. Méthode de Simulation Reformeur catalytique

➤ Étape 1 : créer un modèle reformeur

- Commencez par un fichier de modèle reformeur vide ou existant et modifiez-le (figure IV.1).
- Il existe plusieurs modèles prédéfinis disponibles dans le répertoire d'installation HYSYS.

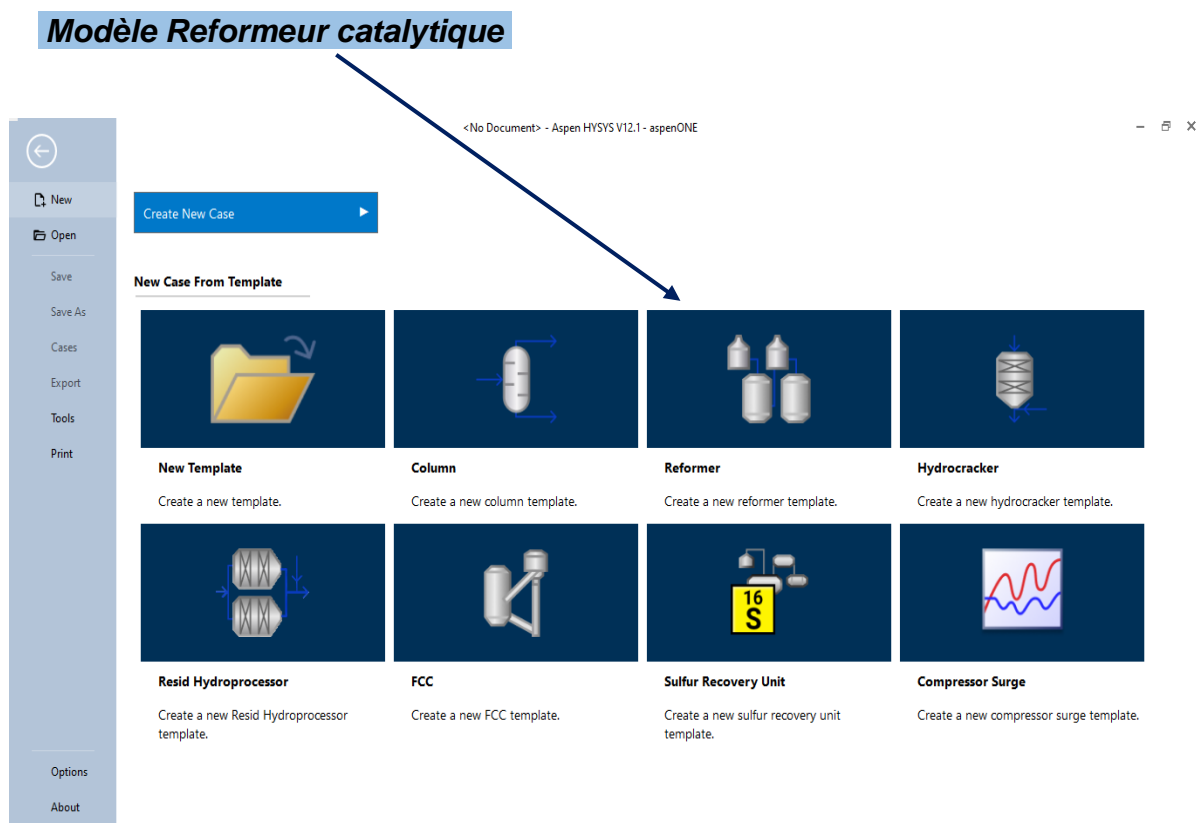


Figure IV.1 : Modelés disponibles dans le répertoire d'installation HYSYS.

➤ Étape 2 : configurer le modèle

- Fournir la géométrie du reformeur (figure IV.2).
- Fournir des informations sur le catalyseur, le type d'alimentation, etc.

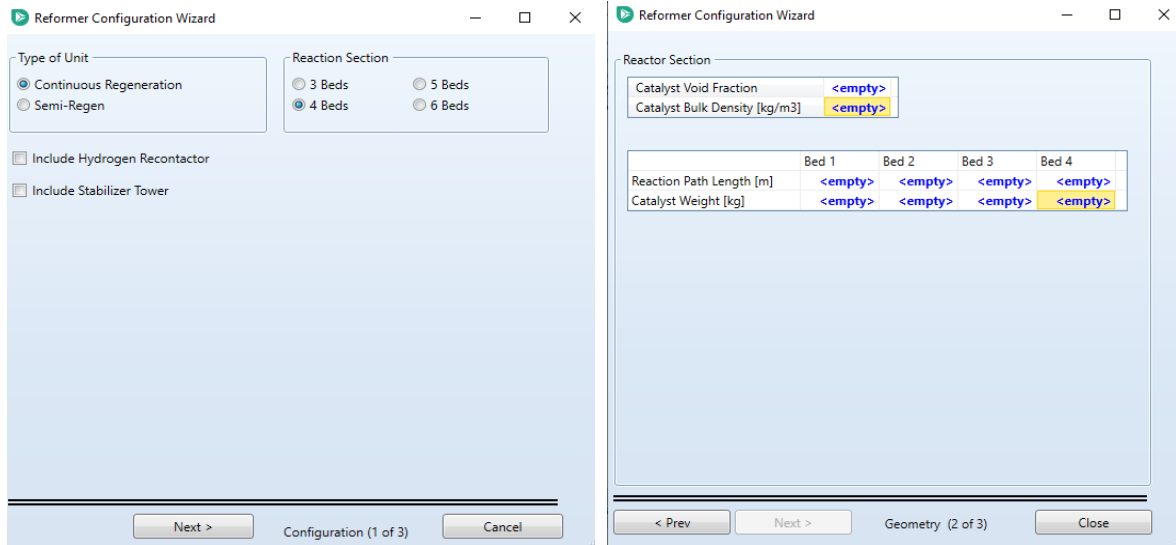


Figure IV.2 : Configuration du modèle reformeur.

➤ Étape 3 : Simulation

- Exécuter le modèle configuré avec différentes conditions de fonctionnement.

➤ Étape 4 : calibrage

- Saisir les données mesurées de l'installation.
- Calibrer le reformeur pour correspondre aux observations de la plante.
- Valider, accepter et utiliser les facteurs d'étalonnage dans le reformeur.

➤ Étape 5 : intégration avec le schéma de traitement HYSYS

- Placer un bloc reformeur catalytique sur le schéma.
- Remplacer les flux internes du reformeur par des flux de matériaux HYSYS.

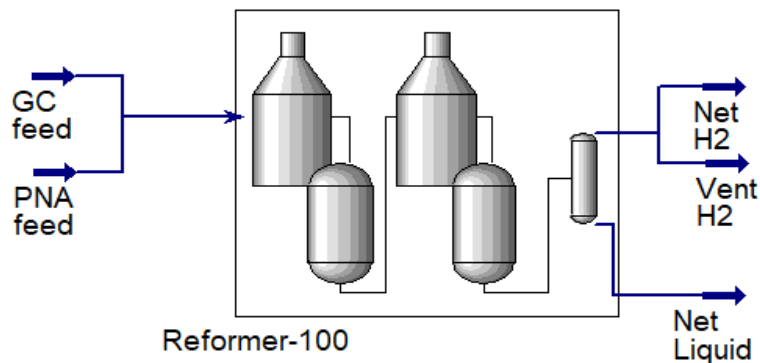


Figure IV.3 : Simulation reformeur catalytique.

IV.4. Simulation réacteurs catalytiques U-103

IV.4.1. Calcul des grandeurs de configuration

➤ **Calcul de la quantité de catalyseur dans chaque réacteur :**

- Poids total du catalyseur = 135040 kg

La répartition du catalyseur sur les quatre réacteurs est la suivante :

R₃₁ : nécessite 10% de la quantité totale du catalyseur

R₃₂ : nécessite 15% de la quantité totale du catalyseur

R₃₃ : nécessite 25% de la quantité totale du catalyseur

R₃₄ : nécessite 50% de la quantité totale du catalyseur

➤ **Calcul de la densité du catalyseur**

- La densité du catalyseur est calculée par la relation suivante :

$$d_{Cat} = \frac{\text{la masse totale du catalyseur}}{\text{le volume total du catalyseur}} \quad (\text{IV.9})$$

Tableau IV.1 : Caractéristiques physiques et géométrie des réacteurs.

Réacteurs	Langueur (m)	Quantité (%)	Poids du catalyseur (kg)	Volume du catalyseur (m ³)
R ₃₁	7.5	10	13504	19.65
R ₃₂	8.6	15	20256	29.72
R ₃₃	9.6	25	33760	49.48
R ₃₄	10.8	50	67520	100.19
Densité		d = 678.456 kg/m ³		
Total	/	100	135040	199.04

IV.4.2. Saisie les données des réacteurs dans HYSYS

➤ **Données relatives à la charge**

La charge de la section réactionnelle provient du fond de la colonne stripping (C30) de la section prétraitement du naphta, où la température et la pression sont 194°C et 17 bar respectivement. Le tableau suivant présente les caractéristiques de la distillation ASTM de la charge.

Tableau IV.2 : Caractéristiques de la distillation ASTM (fond de la colonne C30).

Température d'entrée	T = 194 °C
Pression d'entrée	P = 17 bar
Densité	0.7437
ASTM D86 IBP	85 °C (Ti)
10 %	105 °C
30 %	115 °C
50 %	125 °C
70 %	137 °C
90 %	152 °C
EP	168 °C (Tf)

Tableau IV.3 : Composition PONA du fond de la colonne stripping.

PONA	
Paraffines	61.39 LV %
Oléfines	00.00 LV %
Naphtènes	30.03 LV %
Aromatiques	8.58 LV %
i-C5	00.00 LV %
n-C5	1.07 LV %
Cyclo-C5's	0.54 LV %
Octane	RON
Water content	1 ppm
MW	111.00 kg/kg-mol

Pour les données relatives à la charge, il existe deux flux dans lesquels chaque caractéristique doit être définie. Le premier flux est interne dans la zone de réaction pour déterminer les propriétés de distillation de l'ASTM en remplissant le tableau (figure IV.4)

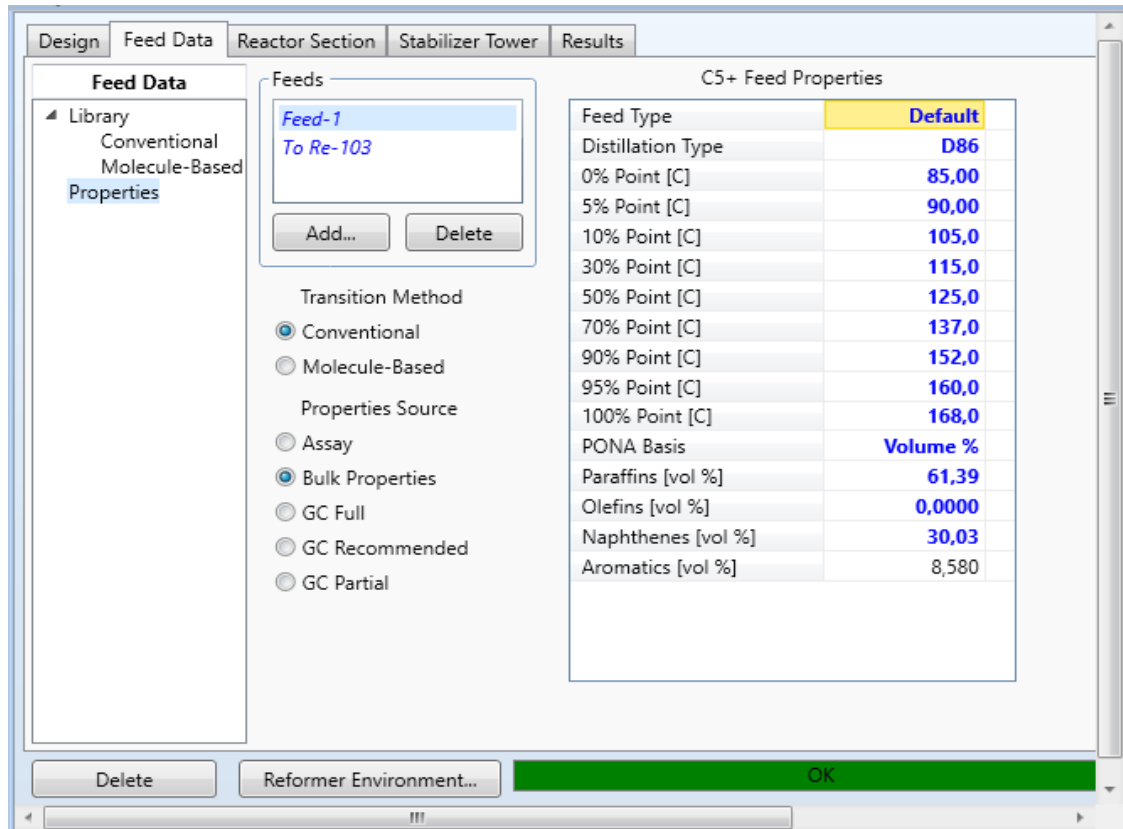


Figure IV.4 : Propriétés de distillation ASTM.

Le second flux est lié aux fractions volumiques (LV %) composant le mélange d'alimentation et aux conditions de fonctionnement requises pour entrer dans la section réactionnelle, telles que la température (°C), la pression (bar) et le débit volumique (m³/h) (figures IV.5 et IV.6).

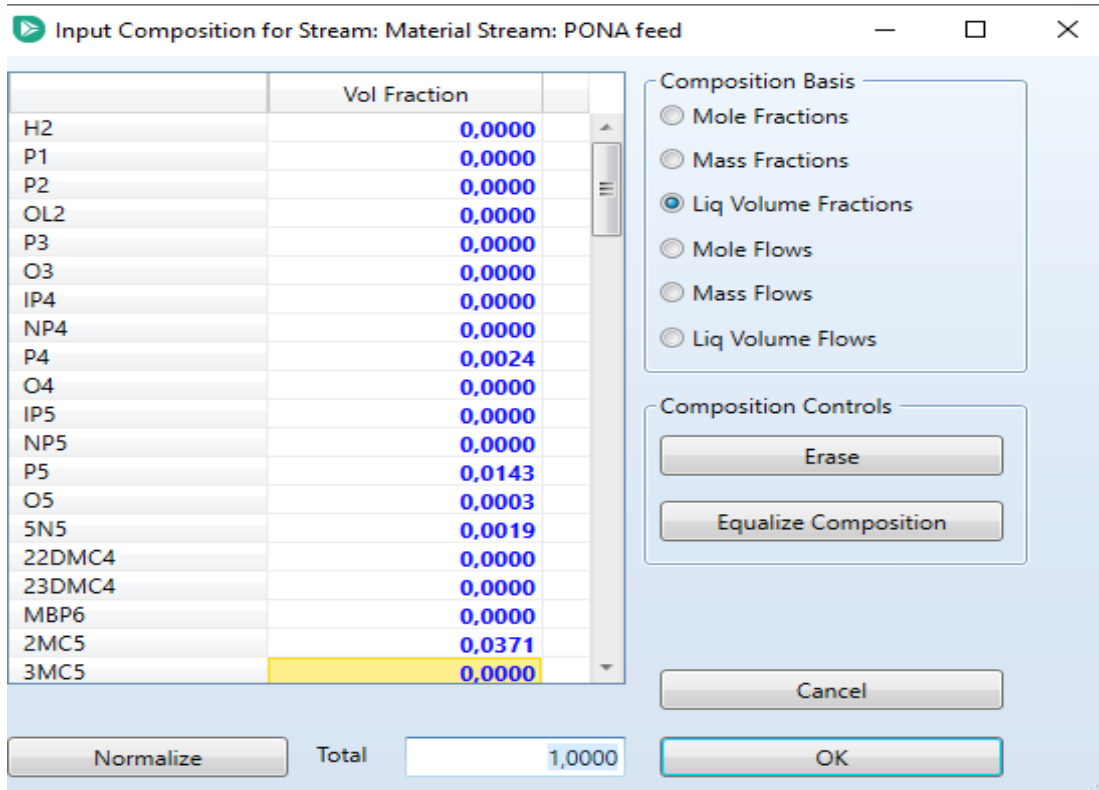


Figure IV.5 : Compositions volumique de la charge.

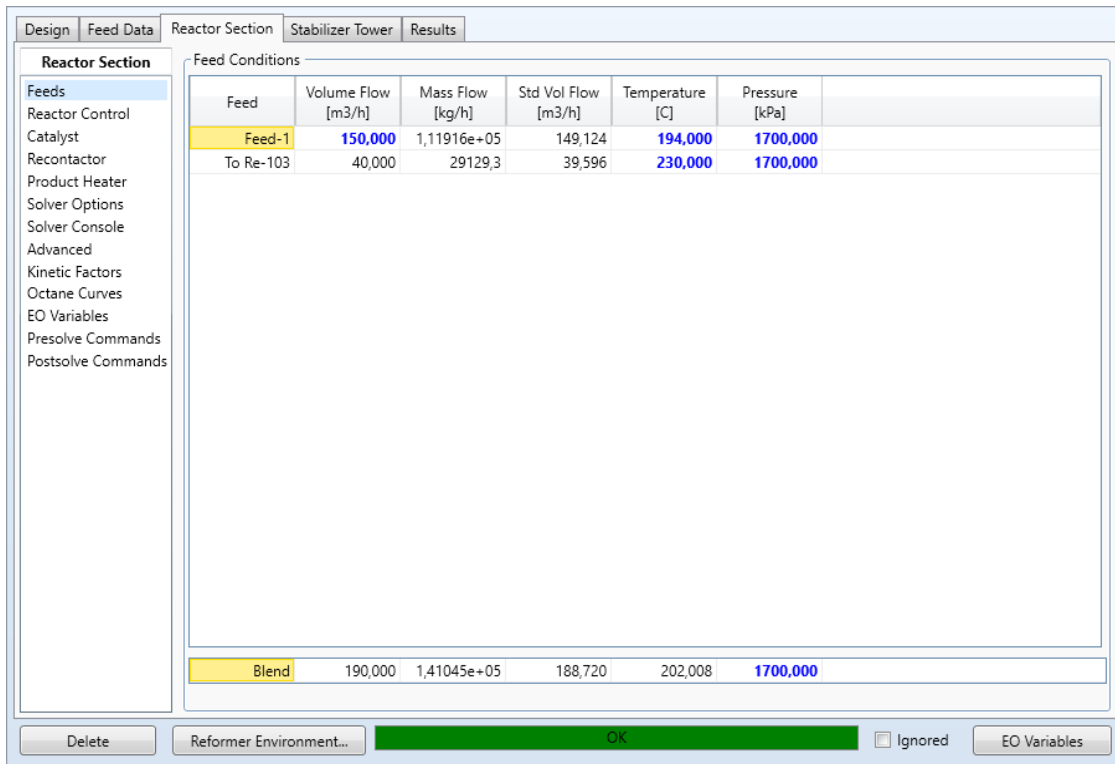


Figure IV.6 : Conditions internes et externes de la charge.

Une fois les données de l'alimentation saisies, nous passons à la section des réacteurs afin de déterminer les conditions de travail dans les réacteurs (température de référence à l'entrée des réacteurs ; la chute de température après les réactions), ainsi que celles liées au catalyseur (la durée de régénération du catalyseur et les pourcentages massiques de formations du coke dans réacteurs (figure IV.7 et figure IV.8).

➤ **Calcul des différences des températures dans les réacteurs (ΔT)**

La température de référence est 490°C

La différence de température est calculée par la relation suivante :

$$\Delta T = T_s - T_e \quad (\text{IV.10})$$

La chute de température dans chaque réacteur, est due à l'exothermicité des réactions chimiques de reformage catalytique, donc les différences des températures dans les réacteurs (Tableau IV.4), donne une idée claire sur la contribution de chaque réacteur dans le gain d'octane, et l'importance des réactions dans chaque réacteur.

Tableau IV.4 : Calcul des différences des températures dans les réacteurs (ΔT).

Réacteur	Température de référence (°C)	Chute de température (°C)	(ΔT) (°C)
R ₃₁	490	444	-64
R ₃₂	490	472	-18
R ₃₃	490	479	-11
R ₃₄	490	484	-6

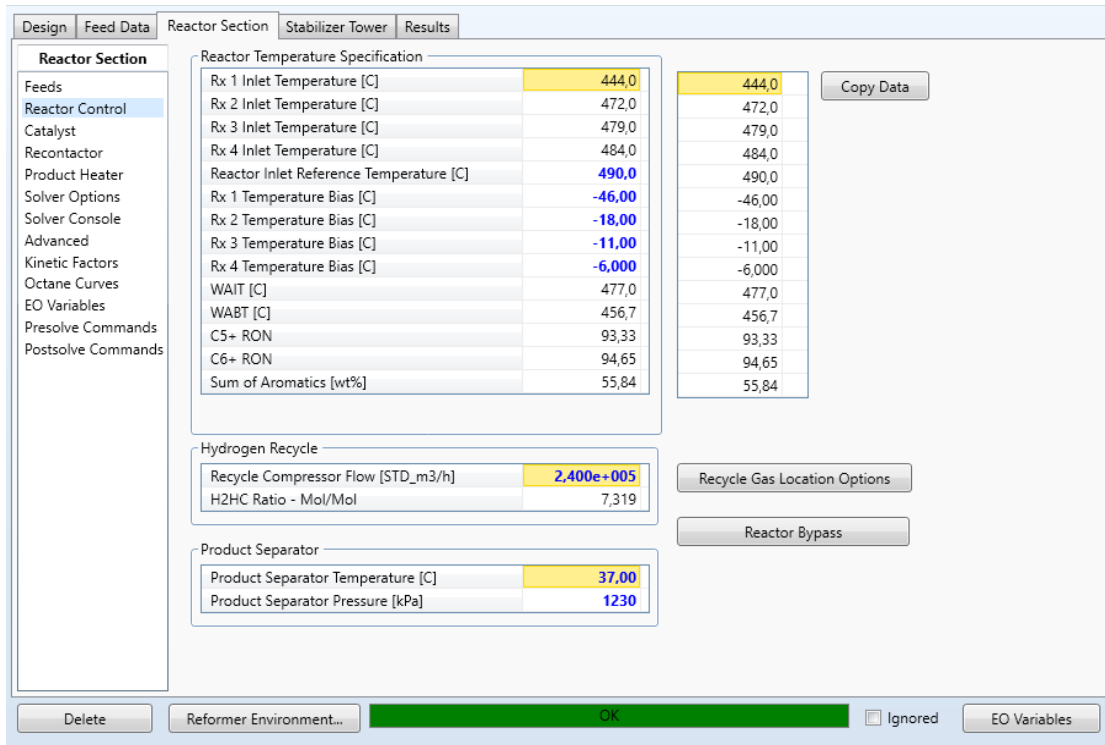


Figure IV.7 : Conditions de fonctionnement des réacteurs.

➤ **Calcul des pourcentages massique du coke brûlé par l'air dans les réacteurs :**

- ✓ La durée de régénération du catalyseur est : 18 mois (540 jours)
- ✓ Poids total du coke est : 21131 kg
- ✓ Poids du coke dans chaque réacteur est :

$$R_{31} = 2790 \text{ kg} \qquad R_{32} = 2916 \text{ kg}$$

$$R_{33} = 3923 \text{ kg} \qquad R_{34} = 11502 \text{ kg}$$

Tableau IV.5 : Calcul des pourcentages massique du coke dans les réacteurs.

Réacteur	Coke (%) 00 jours	Coke (%) 540 jours
R₃₁	0.024	13.20
R₃₂	0.025	13.79
R₃₃	0.034	18.56
R₃₄	0.1	54.43

Le pourcentage massique de formation du coke à l'intérieur des quatre réacteurs est différent, et ceci depuis le début de cycle jusqu'à la régénération du catalyseur. Cette différence due à la distribution de la quantité de catalyseur au sein des lits catalytiques, et cela illustré par le graphe ci-dessous (figure IV.8).

	Start	Midpoint	End
Time (days)	0,0000		540,0
Reactor 1 total time period (days)		361,8	540,0
Reactor 2 total time period (days)		361,8	540,0
Reactor 3 total time period (days)		361,8	540,0
Reactor 4 total time period (days)		361,8	540,0
Reactor 1 midpoint weighting factor		0,6700	
Reactor 2 midpoint weighting factor		0,6700	
Reactor 3 midpoint weighting factor		0,6700	
Reactor 4 midpoint weighting factor		0,6700	
Reactor 1 Coke on catalyst (COC) Wt%	2,400e-002	1,197	1,775
Reactor 2 Coke on catalyst (COC) Wt%	2,500e-002	0,6280	0,9250
Reactor 3 Coke on catalyst (COC) Wt%	3,400e-002	0,7352	1,081
Reactor 4 Coke on catalyst (COC) Wt%	0,1000	1,097	1,588
Reactor 1 Coke inventory [kg]		3,241	161,6
Reactor 2 Coke inventory [kg]		5,064	127,2
Reactor 3 Coke inventory [kg]		11,48	248,2
Reactor 4 Coke inventory [kg]		67,52	740,7
Total coke inventory [kg]		87,30	1278
Reactor 1 coke rate [kg/h]			1,824e-002
Reactor 2 coke rate [kg/h]			1,407e-002

Figure IV.8 : Pourcentage massique du coke et régénération du catalyseur.

Passons maintenant aux caractéristiques du gaz de recyclage (hydrogène), où les conditions de travail du compresseur sont déterminées, car ce dernier prend des valeurs minimales et maximales de température et de pression à la sortie. Le compresseur produit une pression entre (15.11 et 24.52 bar) et une température entre (58.2 et 115.0 °C) (figure IV.9).

Les caractéristiques de production de chaleur dans les dispositifs thermiques internes du reformeur (échangeurs de chaleur, fours) doivent également déterminer. La température générée par les fours atteint 491°C ce qui fait augmenter la pression à 17 bar.

The screenshot displays two windows from the HYSYS software interface, both showing simulation results for the Reactor Section.

Top Window: Reactor Section Results

	Low Pressure	High Pressure
Booster Compressor		
Outlet Pressure [kPa]	1511	2452
Outlet Temperature [C]	58,20	115,0
Recontactor Drum		
Inlet Stream DP [kPa]	0,0000	0,0000
Product Temperature [C]	30,00	10,00
Murphree Efficiency	1,000	1,000
H2 Vent		
Fraction of H2 to Vent H2	0,0000	
Flow of H2 to Vent H2 [STD_m3/h]	4,643e-002	

Bottom Window: Product Heater Details

Temperature [C]	491,0
Heat Duty [kJ/h]	1,820e+008
Pressure [kPa]	1700
Delta P [kPa]	-188,8

At the bottom of the interface, there are buttons for 'Delete', 'Reformer Environment...', 'OK', 'Ignored', and 'EO Variables'.

Figure IV.9 : Conditions gaz de recyclage et production de chaleur.

IV.5. Résultats de simulation et discussions

Après avoir entré toutes les données relatives à la section réactionnelle dans les rebrriques du logiciel, la convergence de HYSYS a donné les résultats indiqués dans la table des résultats principaux ci-dessous (figure IV.10).

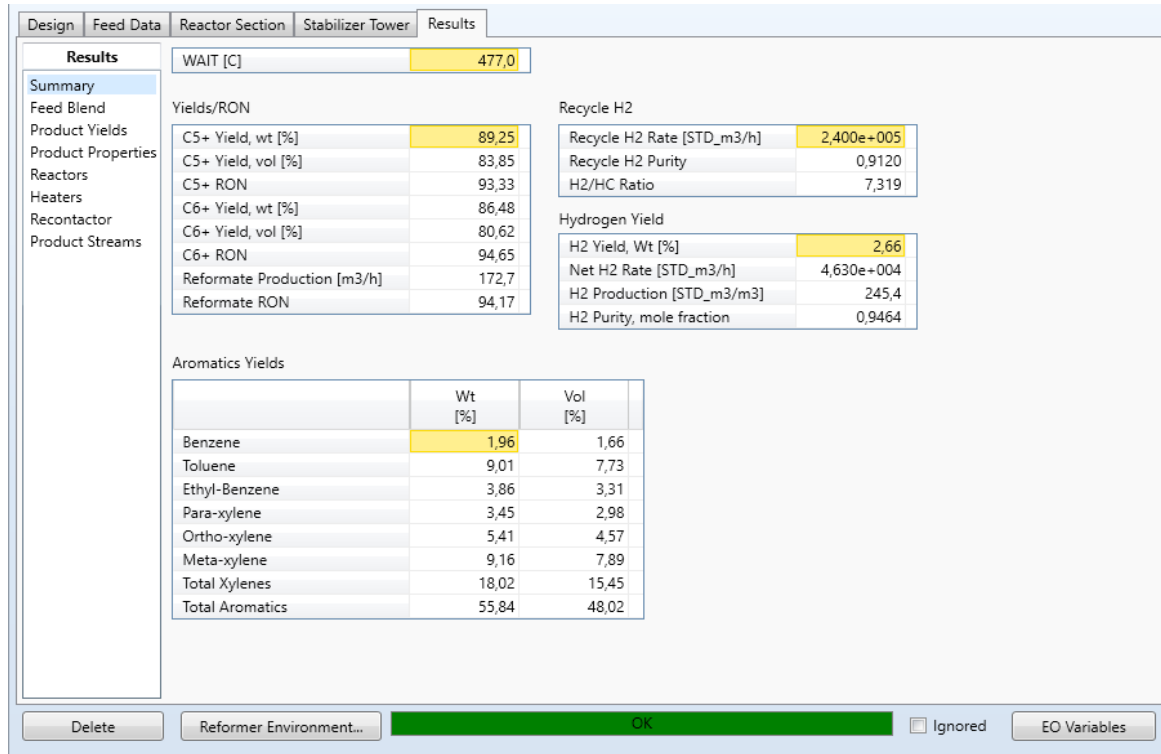


Figure IV.10 : Résultats principaux de simulation par Aspen HYSYS.

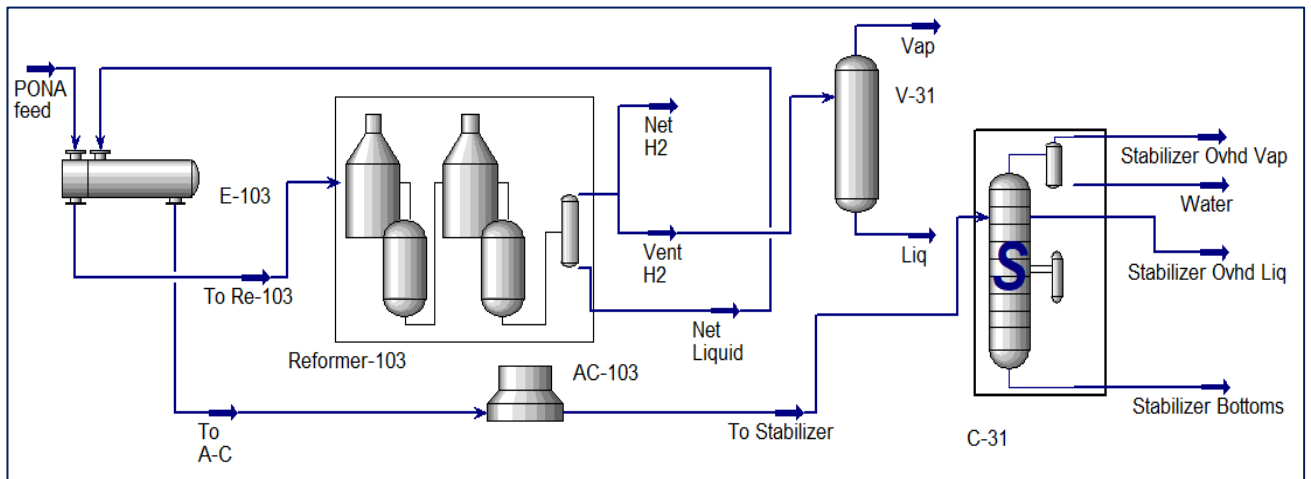


Figure IV.11 : Schéma général de simulation de la section réactionnelle U/103.

IV.5.1. Comparaison des résultats de simulation

Sur la base des résultats obtenus, nous pouvons les comparer avec les résultats réels de l'unité reformage catalytique II et design (produits analyse chromatographie) et discuter les paramètres affectant les performances de l'unité platforming. Les résultats réels de l'unité 103 par analyse chromatographique, design et ceux issus de la simulation sont illustrés dans le tableau ci-dessous

En ce qui concerne les résultats totaux paraffines, oléfines, naphthènes et aromatiques. La simulation a donné les résultats suivants (figure IV.12).

	Wt %	Vol %
Total normal paraffins	17,77	20,49
Total single-branched paraffins	10,79	12,38
Total multi-branched paraffins	4,94	5,19
Total paraffins	33,51	38,06
Total olefins	1,05	1,16
Total 5C ring naphthenics	6,20	5,97
Total 6C ring naphthenics	0,75	0,71
Total naphthenics	6,94	6,68
Total aromatics	55,84	48,02
Total C4 plus	93,45	89,31
Total C5 plus	89,25	83,85
Total C6 plus	86,48	80,62
Total C8 aromatic	21,88	18,76

	Weight Ratios
C6+ Iso to Normal Ratio	1,334
C6+ Single-branch to Multi-branch Ratio	4,549
C4 Iso to Normal Ratio	0,5084
C5 Iso to Normal Ratio	0,9272
C6 Iso to Normal Ratio	0,8659
C7 Iso to Normal Ratio	1,030
C8 Iso to Normal Ratio	2,554
C9 Iso to Normal Ratio	4,271
A8 Para-xylene Percent	15,76

Figure IV.12 : Résultats total PONA produits.

Tableau IV.6 : Résultats d'analyse chromatographie des produits platforming.

Composition	Design	Unité 103	Simulation
C4-HC Lights	0,78	0.072	0.5
Paraffines-C5	6,88	8.00	2.29
Naphtènes -C5	0,38	0.13	/
Paraffines-C6	10,02	14.87	9.25
Naphtènes -C6	0,61	0.67	/
Paraffines-C7	8,98	10.51	6.63
Naphtènes -C7	0,83	0.53	/
Paraffines-C8	2,59	2.19	3.39
Naphtènes -C8	0	0.89	/
Paraffines-C9	0,36	1.34	2.15
Naphtènes -C9	0	0.80	/
Paraffines-C10	0	0.39	1.62
Total Oléfines	0,51	0.65	1.05
Benzène	5,56	5.36	1.96
Toluène	20,49	15.92	9.01
M-Xylène	8,68		
O-Xylène	4,92	16.52	21.88
P-Xylène	4,53		
Ethyle benzène	5,72		
Aromatiques -C9	14,11	12.53	/
Aromatiques -C10	4,05	7.28	/
Total Paraffines	29,61	37.4	33.51
Total Naphtènes	1,82	3.71	6.94
Total Oléfines	0,51	0.65	1.05
Total Aromatiques	68,06	58.36	55.84
Total	100	100.12	97.34
Pds%			
Indice d'octane	101	94.5	94.17

En comparant les résultats de l'unité résultant de l'analyse chromatographie (tableau IV.6) avec ceux qui sont résulté du logiciel de simulation (figure IV.10 et figure IV.12), on constate qu'ils sont similaires avec une légère différence dans les valeurs des compositions volumiques totales de PONA produites, la valeur de l'indice d'octane, etc... Cette différence peut être expliquée par l'étendue de l'erreur dans logiciel.

IV.5.2. Calcul le taux de conversion en PONA lors de la simulation

➤ **Taux de conversion en paraffines :**

$$61.39 \text{ LV } \% \rightarrow 100 \% P \quad 38.06 \text{ LV } \% \rightarrow X \% P$$

$$X = \frac{33.51 \times 100}{61.39} = 62 \% P$$

$$100 \% - 62 \% = 38 \%$$

Le taux de conversion des paraffines en aromatiques est 38 %.

➤ **Taux de conversion en oléfines :**

$$00 \text{ LV } \% \rightarrow 100 \% O \quad 1.16 \text{ LV } \% \rightarrow X \% O$$

$$X = 00 \% O$$

➤ **Taux de conversion en naphènes :**

$$30.03 \text{ LV } \% \rightarrow 100 \% N \quad 6.68 \text{ LV } \% \rightarrow X \% N$$

$$X = \frac{6.68 \times 100}{30.03} = 22.24 \% N$$

$$100 \% - 22.24 \% = 77.76 \%$$

Le taux de conversion des naphènes en aromatiques est 77.76 %.

➤ **Taux de conversion en aromatiques :**

$$48.02 \text{ LV } \% \rightarrow 100 \% A \quad 8.58 \text{ LV } \% \rightarrow X \% A$$

$$X = \frac{8.58 \times 100}{48.02} = 17.86 \% A$$

$$100 \% - 17.86 = 82.14 \%$$

Le taux de conversion en aromatiques est 82.14 %.

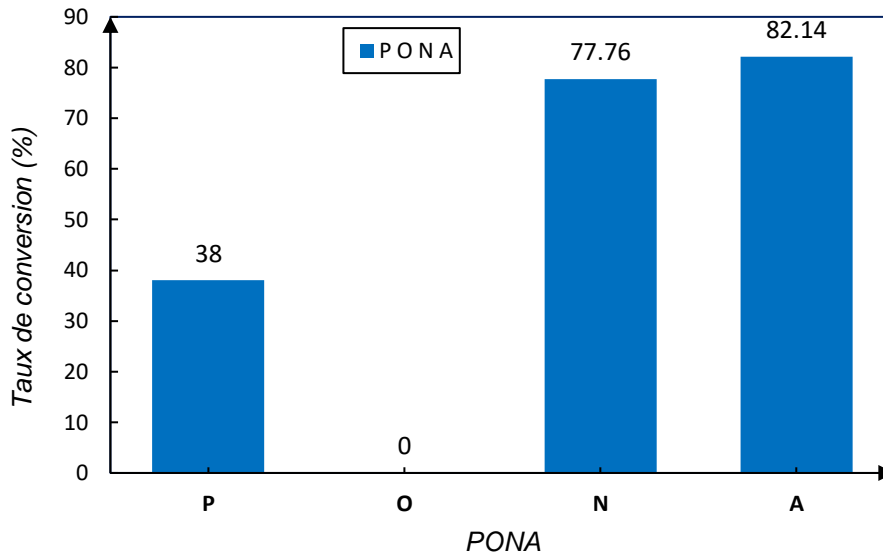


Figure IV.13 : Histogramme représente le taux de conversion de PONA.

IV.5.3. Interprétation des variables opératoires

Dans cette partie, l'étude sera axée sur le calcul des paramètres qui affectent directement ou indirectement les performances de l'unité 103 de reformage catalytique (Platforming). Le calcul des différents paramètres (indice d'octane RON, total aromatiques produits, rapport hydrogène / hydrocarbure, la vitesse spatiale) a été effectué à l'aide des données de marche actuelles saisies dans logiciel.

➤ Méthodologie de calcul

Le travail sera réalisé par le calcul en fonction des variables suivants :

- Température de référence à l'entrée du réacteur ;
- La pression totale de la charge ;
- Le débit volumique de la charge ;
- Le débit de gaz de recyclage (H_2).

IV.5.3.1. Température de référence à l'entrée du réacteur

La température de référence à l'entrée du réacteur est l'un des paramètres les plus importants affectant le rendement et les performances du réacteur catalytique car elle contrôle la quantité des aromatiques produites ainsi que la valeur de l'indice d'octane. La simulation a donné les résultats indiqués dans le tableau suivant.

Tableau IV.7 : Résultats quantité des aromatiques produits et l'indice d'octane en fonction de température de référence.

État	Température référence (°C)	Aromatiques total (pds%)	Indice d'octane (RON)
Cas 1	390	18,516	67,871
Cas 2	410	25,244	71,505
Cas 3	430	32,900	76,002
Cas 4	450	40,960	81,328
Cas 5	470	48,804	87,445
Cas 6	490	55,838	94,173
Maximum	490	55,838	94,173
Minimum	390	18,516	67,871

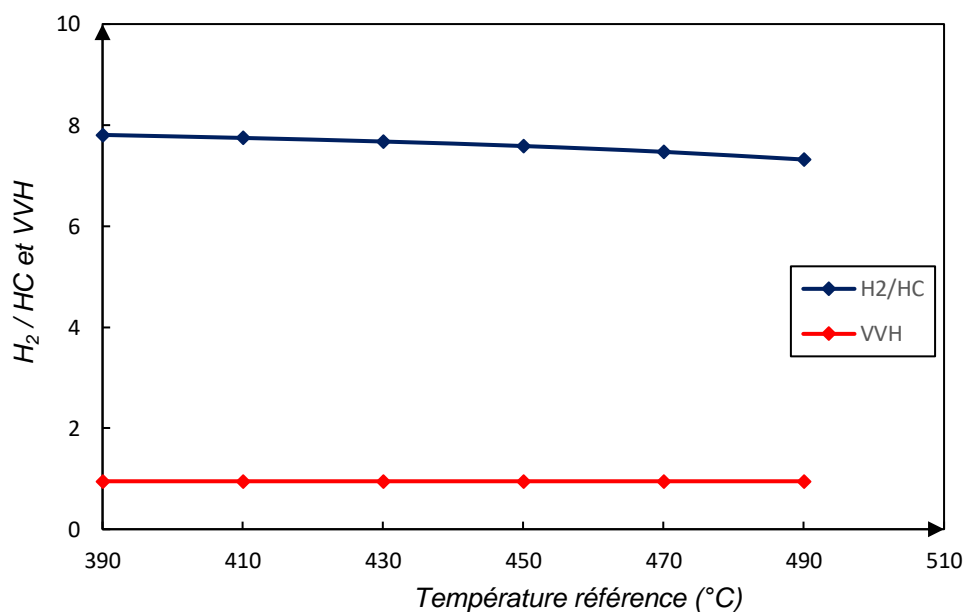


Figure IV.14 : Variations du rapport molaire H₂ / HC et de la vitesse spatiale VVH en fonction de la température de référence à l'entrée du réacteur.

Selon les résultats consignés dans le tableau IV.7, nous constatons que la température de référence à l'entrée du réacteur a un effet significatif et direct sur les variations de la quantité des aromatiques produites ainsi que la valeur de l'indice d'octane, où à une température de 390°C, la quantité des aromatiques était 18.51

pds% et la valeur de l'indice d'octane était 67.87 mais à une température maximale de 490°C les résultats étaient meilleurs, car nous avons obtenu 55.83 et 94.17 respectivement. Cela est dû au fait que les réacteurs nécessitent des températures élevées pour assurer certaines réactions difficiles telles que l'hydrocraquage.

Pour le rapport molaire H₂/ HC et la vitesse spatiale VVH, les courbes de la figure IV.14 montrent que la température de référence a un effet sur le rapport H₂/HC. À mesure que la température augmente, le rapport molaire diminue progressivement, mais la vitesse spatiale reste constante quels que soient les changements de la température de référence.

IV.5.3.2. Pression totale de la charge

La pression totale de la charge ou la pression du mélange parmi les paramètres qui permettent le déroulement du processus. Les résultats de simulation liés à la pression sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Tableau IV.8 : Résultats quantité des aromatiques produits et l'indice d'octane en fonction de la pression totale.

État	Pression (bar)	Aromatiques total (pds%)	Indice d'octane (RON)
Cas 1	15	55.840	94,173
Cas 2	16	55.840	94,173
Cas 3	17	55.840	94,173
Cas 4	18	55.840	94,173
Cas 5	19	55.840	94,173
Cas 6	20	55.840	94,173
Maximum	20	55.840	94.173
Minimum	15	55.840	94.173

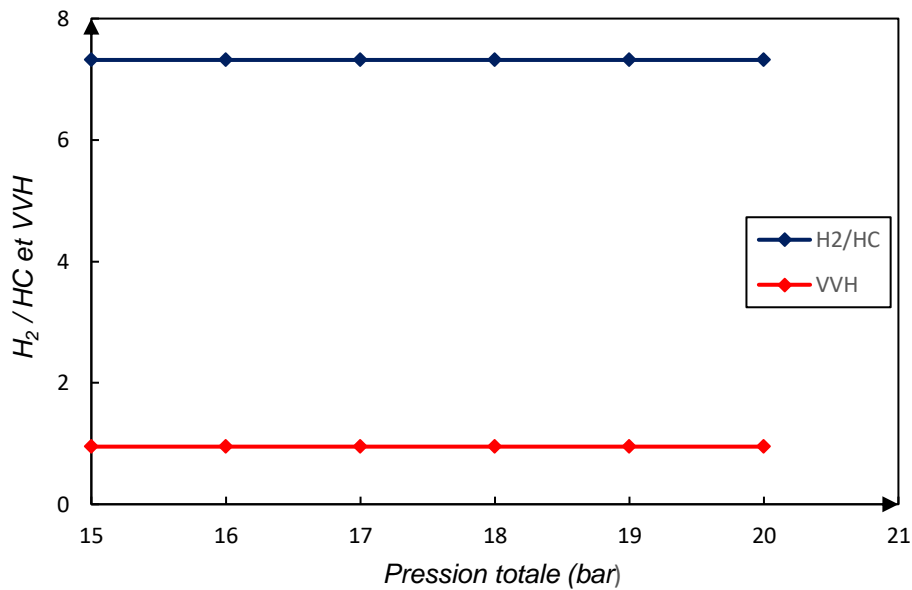


Figure IV.15 : Variations du rapport molaire H₂ / HC et de la vitesse spatiale VVH en fonction de la pression totale.

Les résultats illustrés dans tableau IV.8, montrent que la pression totale n'a eu aucun effet sur la quantité des aromatique produites ou sur la valeur de l'indice d'octane.

Il en est de même pour le rapport molaire H₂ / HC et la vitesse spatiale VVH, c'est ce que montre dans la courbe ci-dessus (figure IV.15).

Selon le logiciel de simulation, la pression n'a pas d'impact direct sur les résultats du procédé, mais elle reste une condition nécessaire car certaines réactions ne peuvent pas avoir lieu en dehors du domaine de pression souhaitée.

IV.5.3.3. Débit volumique de la charge

Le débit volumique de la charge est également considéré comme l'un des paramètres affectant le processus, les résultats de simulation liées au débit de la charge sont reportés dans le tableau ci-dessous.

Tableau IV.9 : Résultats quantité des aromatiques produits et l'indice d'octane en fonction du débit volumique de la charge.

État	Débit volumique naphta (m ³ /h)	Aromatiques total (pds%)	Indice d'octane (RON)
Cas 1	100	58,182	95,980
Cas 2	110	57,689	95,57
Cas 3	120	57,210	95,196
Cas 4	130	56,743	94,838
Cas 5	140	56,287	94,498
Cas 6	150	55,838	94,173
Maximum	150	58.182	95.980
Minimum	100	55.838	94.173

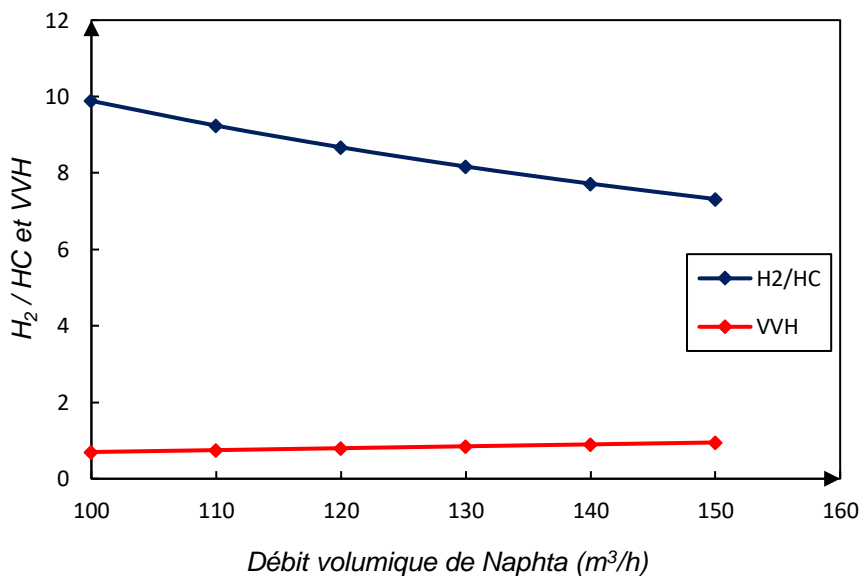


Figure IV.16 : Variations du rapport molaire H₂ / HC et de la vitesse spatiale VVH en fonction du débit volumique de la charge.

Selon les résultats du tableau IV.9, la quantité d'aromatiques produits et l'indice d'octane diminuent avec l'augmentation du débit de la charge, nous expliquons cela par la présence de la charge en excès à l'intérieur des réacteurs, ce qui rend le catalyseur incapable d'effectuer les réactions de conversion recommandées par le processus.

D'après la figure IV.16 nous constatons diminuant du rapport molaire H₂ / HC (9.88 à 7.31) cette valeur est incluse dans le domaine requis.

La vitesse spatiale (VVH) augmentait également avec l'augmentation du débit volumique de la charge ce qui fait diminuer le temps de séjour dans les réacteurs et les réactions sont mauvaises.

IV.5.3.4. Débit de gaz de recyclage

Le débit de l'hydrogène joue un rôle majeur dans le déroulement du procédé car ce dernier contrôle également le rapport molaire hydrogène-hydrocarbure qui doit être confiné entre (6 et 8). Le tableau suivant montre les résultats de simulation liées au débit de l'hydrogène entrant dans les réacteurs.

Tableau IV.10 : Résultats quantité des aromatiques produits et l'indice d'octane en fonction du débit volumique de l'hydrogène.

État	Débit volumique H ₂ (m ³ /h)	Aromatiques total (pds%)	Indice d'octane (RON)
Cas 1	220000	56,209	94,391
Cas 2	230000	56,033	94,286
Cas 3	240000	55,838	94,173
Cas 4	250000	55,635	94,056
Cas 5	260000	55,429	93,937
Cas 6	270000	55,220	93,816
Maximum	270000	56.209	94.391
Minimum	220000	55.220	93.816

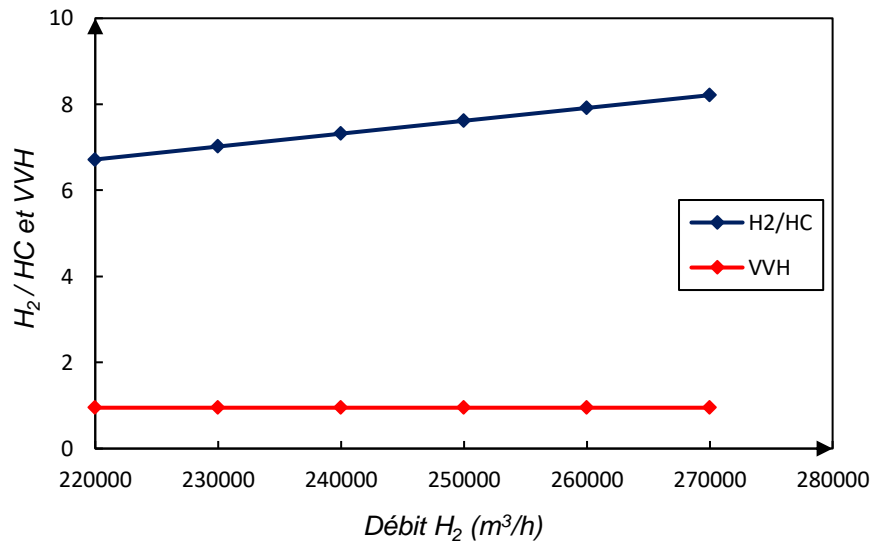


Figure IV.17 : Variations du rapport molaire H_2 / HC et de la vitesse spatiale VVH en fonction du débit volumique de l'hydrogène.

Selon les résultats du tableau IV.10, la quantité des aromatiques produite et la valeur de l'indice d'octane diminuent avec l'augmentation du débit de l'hydrogène. Nous expliquons cela par l'existence du gaz d'hydrogène en excès et il ne correspond pas au débit de l'alimentation à l'intérieur des réacteurs par conséquent, les réactions de conversion sont faibles.

Pour le rapport molaire H_2 / HC de la courbe figure IV.17 nous avons constaté qu'il augmente de (6.71 à 8.21) et reste dans le champ requis.

Concernant la vitesse spatiale (VVH) la courbe est restée constante et la vitesse n'a pas été affectée par les variations de l'écoulement du gaz recyclé.

IV.6. Optimisation des conditions opératoires de l'unité

L'analyse et l'interprétation des résultats obtenus jusqu'à présent montrent que certaines modifications doivent être apportées aux variables affectant le procédé. Il est également recommandé de modifier les paramètres contrôlant le processus afin d'optimiser les conditions d'exploitation et d'améliorer le rendement de l'unité.

IV.6.1. Recommandations pour améliorer le rendement

Dans le but d'améliorer la section réactionnelle de l'unité reforming II et assurer la conversion maximale des paraffines et naphènes en aromatique on propose les recommandations suivantes :

- ❖ Les résultats montrent que la température référence à l'entrée du réacteur n'est pas suffisante pour les réactions de conversion (hydrocraquage des paraffines, déshydrogénation des naphènes...) qui nécessitent des températures nettement plus élevées, notamment dans le réacteur R31 qui réalise des réactions exothermiques, et donc la température référence doit être augmentée.

The screenshot shows the 'Reactor Section' configuration window. The 'Reactor Temperature Specification' table is highlighted, showing the following data:

Parameter	Value	Value
Rx 1 Inlet Temperature [C]	451,0	451,0
Rx 2 Inlet Temperature [C]	481,0	481,0
Rx 3 Inlet Temperature [C]	491,0	491,0
Rx 4 Inlet Temperature [C]	496,0	496,0
Reactor Inlet Reference Temperature [C]	496,0	496,0
Rx 1 Temperature Bias [C]	-45,00	-45,00
Rx 2 Temperature Bias [C]	-15,00	-15,00
Rx 3 Temperature Bias [C]	-5,000	-5,000
Rx 4 Temperature Bias [C]	0,0000	0,0000
WAIT [C]	488,0	488,0
WABT [C]	465,7	466,9
C5+ RON	99,95	97,23
C6+ RON	101,6	98,72
Sum of Aromatics [wt%]	62,28	59,04

Other parameters shown in the interface:

- Hydrogen Recycle: Recycle Compressor Flow [STD_m3/h] = 2,000e+005; H2HC Ratio - Mol/Mol = 7,676
- Product Separator: Product Separator Temperature [C] = 37,00; Product Separator Pressure [kPa] = 1230

Buttons at the bottom include: Delete, Reformer Environment..., OK, Ignored, and EO Variables.

Figure IV.18 : Augmentation de la température référence à l'entrée des réacteurs et la diminution du débit de gaz de recyclage.

Feed	Volume Flow [m3/h]	Mass Flow [kg/h]	Std Vol Flow [m3/h]	Temperature [C]	Pressure [kPa]
Feed-1	120,000	89532,7	119,299	194,000	1700,000
To Re-103	30,000	21847,0	29,697	230,000	1700,000
Blend	150,000	1,11380e+05	148,996	201,612	1700,000

Figure IV.19 : Diminution du débit de la charge.

- ❖ Diminuer la valeur du débit d'alimentation à l'entrée dans les réacteurs afin de garantir des réactions complètes avec une bonne conversion dans les quatre réacteurs.
- ❖ La diminution du débit de l'alimentation suivie d'une diminution du débit d'hydrogène afin que le rapport hydrogène-hydrocarbure resté dans l'intervalle requise (entre 6 et 8).
- ❖ Pour produire une grande quantité des aromatiques avec haute qualité en terme indice d'octane il faut maintenir le débit maximum de la charge et de gaz de recyclage, mais à condition d'ajouter un cinquième réacteur pour assurer la conversion totale de la coupe naphta en aromatique ce qui se traduit une augmentation du rendement.
- ❖ Diminuer la pression moyenne des réacteurs à la valeur recommandée par le design afin de favoriser les réactions d'aromatization.
- ❖ Les réacteurs à lit fixe présentent des inconvénients notamment un mauvais transfert de chaleur et un faible facteur d'efficacité des particules catalytiques de sorte qu'il peut être compensé par un réacteur à lit fluidisé pour aider à surmonter les limitations de taille des particules catalytiques dans les réacteurs à lit fixe.

IV.6.2. Résultats d'optimisation

Les optimisations nécessaires décrites dans les recommandations précédentes ont été apportées et appliquées au logiciel de simulation (Aspen HYSYS) nous avons obtenu les résultats présentés dans la figure IV.20. Les résultats sont satisfaisants, confirmant une augmentation de la production des aromatiques de (55,84 à 62,28% en poids) et une augmentation de l'indice d'octane de (94,17 à 100,3).

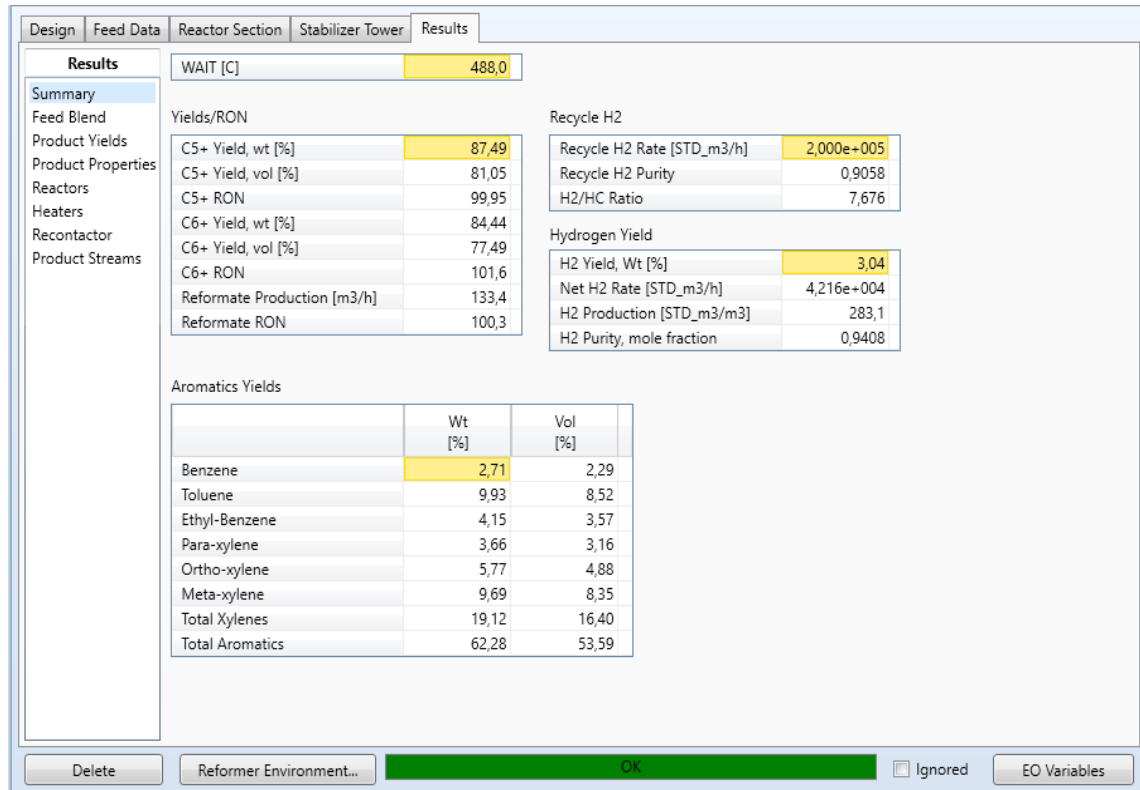


Figure IV.20 : Résultats principaux d'optimisation simulés par Aspen HYSYS.

IV.7. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons d'abord présenté le simulateur en génie chimique Aspen HYSYS. Ensuite nous avons simulé la section réactionnelle de l'unité reformage catalytique II, l'étude a été réalisée selon un ensemble d'étapes partant de l'introduction des données nécessaires jusqu'au calcul des variables qui influent le processus.

Enfin, nous avons apporté des améliorations pour obtenir des résultats à la hauteur des exigences du marché pétrolier.

***CONCLUSION
GENERALE***

Conclusion générale

Compte tenu des difficultés auxquelles font face les ingénieurs et les techniciens dans le domaine du raffinage et de la pétrochimie notamment celle qu'ils rencontrent dans le domaine du procédé reformage catalytique. Comme indiqué précédemment, il s'agit de l'un des processus les plus complexes à contrôler, en raison de la multitude de variables et de paramètres qui l'affectent. Les chercheurs en affaires pétrolières cherchent aujourd'hui à surmonter ces difficultés qui influencent les procédés de production et fatiguent l'élément humain travaillant dur pour assurer la réalisation de la plus grande quantité de production à haute qualité avec des coûts réduits.

Dans le cadre de notre étude, nous avons examiné en détail le procédé de reformage catalytique au sein de l'unité de reforming II.

Au cours de ce travail, les résultats de simulation ont également permis d'obtenir des profils du rapport molaire hydrogène-hydrocarbure (H_2 / HC) et de la vitesse spatiale (VVH) en fonction de température, de pression et du débit de la charge et gaz de recyclage.

L'optimisation des conditions opératoires pour obtenir un rendement élevé en composés aromatiques : benzène, toluène, xylène (BTX) et en H_2 nécessite la bonne maîtrise de l'impact des paramètres suivants : la température référence à l'entrée des réacteurs, la pression totale du mélange, débit de la charge et d'hydrogène, le rapport H_2/HC , la vitesse spatiale. Par ailleurs, la prise en compte la nature de la charge à traiter et les pertes de charge le long des réacteurs serait intéressante à inclure.

Enfin, et bien que nous ayons réussi à simuler la section principale de l'unité reforming II les résultats restent incomplets du fait de l'absence du programme Aspen HYSYS traitant tous les paramètres et les conditions opératoires de l'unité à savoir les informations relatives au catalyseur utilisé ce qui réduit les chances d'obtenir des résultats plus précis. Nous espérons que cette étude a été bénéfique pour le domaine du reformage catalytique, et nous sommes impatients de simuler à l'avenir toutes les sections et les différents dispositifs de l'unité afin d'assurer une convergence précise des résultats avec la réalité.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [1] : M. Durousset ; « Le marché du pétrole, Paris Collection HISTEGE » ; 1999.
- [2] : L. Nouh, M. Bebboukha ; « Optimisation de la TVR de l'Essence par l'Etude des Paramètres de March du Débutaniseur et la Vérification du Rebouilleur » ; 2015.
- [3] : H. Shigeaki, K. Hideo, K.Yuki et S. Kazuaki ; « Petroleum biodegradation in marine environements » ; 63-70 ; 1999.
- [4] : M.T. Balba, N. Al-Awadhi and R. Al-Daher ; « Microbiological methods for feasibility assessment and field evaluation » ; Journal of Methods Microbiological, 55-164 ; 1998.
- [5] : T. Aldarouich ; these, « Stabilité thermique de la fraction aromatique de l'huile brute », page 30 juillet ; 2005.
- [6] : R. S. Kraus ; Encyclopédie de sécurité et de santé au travail, « Le raffinage du pétrole : chapitre 78 ».
- [7] : L. Carlos Pereira de Oliveira ; « Développement d'une méthodologie de modélisation cinétique de procédés de raffinage traitant des charges lourdes » ; Ecole normale supérieure de Lyon ; 2013.
- [8] : P. Leprince ; Procédés de transformation ; « Le Raffinage Du Pétrole, Editions Technip, Chap : 3 » ; 1998.
- [9] : Aval Naftec spa Raffinerie de Skikda, « Présentation de la Raffinerie de Skikda » ; Février 2008.
- [10] : W. Pierre ; Le raffinage du pétrole, produits pétroliers, « schémas de fabrication » ; Tome1 ; 1994.
- [11] : H. Abd Essalem ; « Rapport de Fin de stage MSP » ; novembre 2019.
- [12] : M-PROD-6 Reforming II ; « Document Manuel Opérateur » ; (unité101-103).
- [13] : A. Chauvel, G. Lefebvre, L. Castex ; « Procédés de pétrochimie » Tome 1 - 2ème édition, édition Technip ; paris ; 1985.
- [14] : F. Gille, J. Jean-François ; « Reformage catalytique » ; édition Technique de l'ingénieur ; paris ; 1978.
- [15] : P. Le prince ; Le raffinage de pétrole ; « Procèdes de transformation » Tome 3 - 3ème édition, édition Technip ; paris ;1998.
- [16] : B. Tayeb Fakhreddine ; Thèse de doctorat, « Contribution à l'étude des catalyseurs bifonctionnels appliqués au reformage catalytique... » ; université Ferhat Abbas Setif-1 ; 2019.

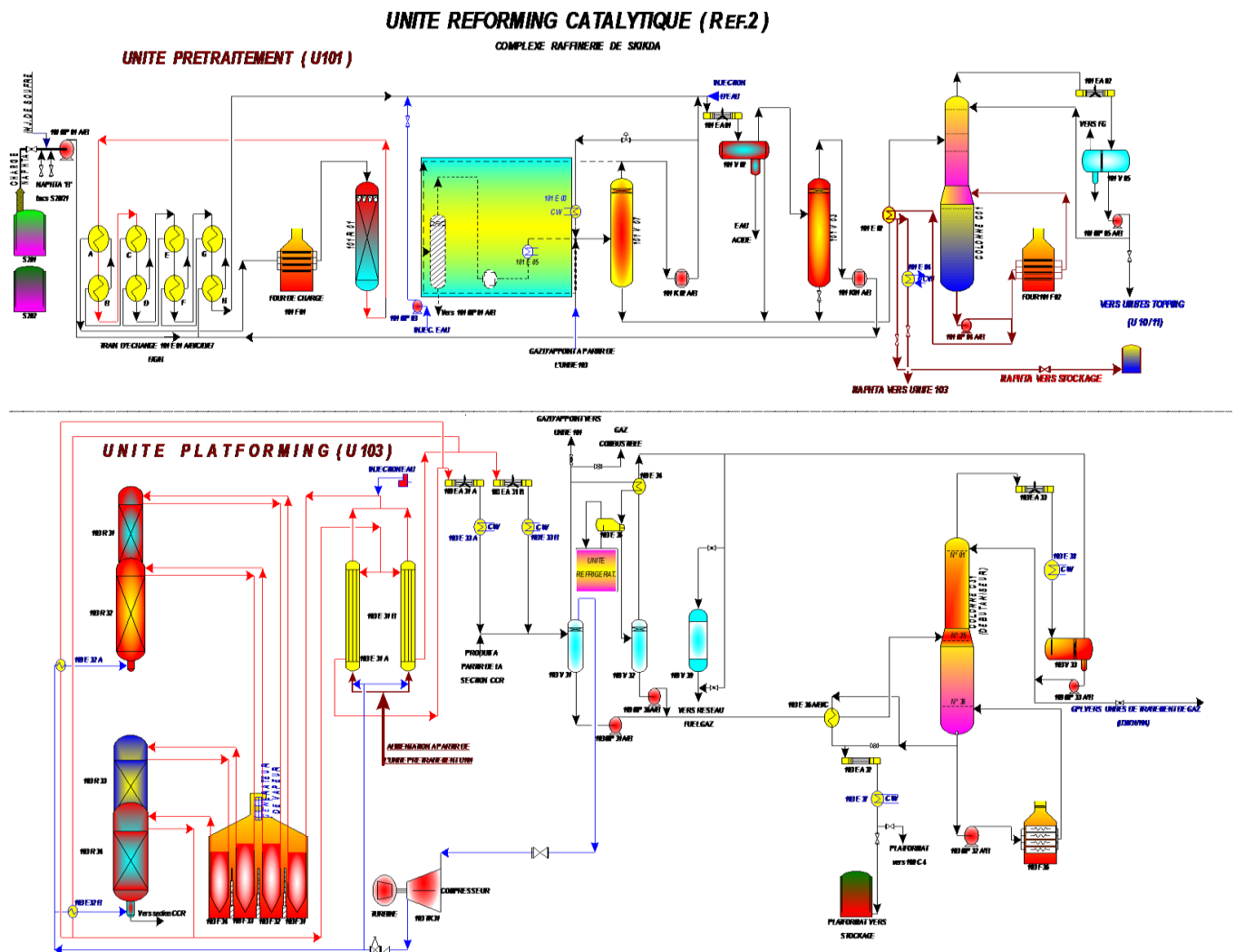
- [17] : Technique de l'ingénieur IFP, « ENSPM formation industrie » ; 2005.
- [18] : IFP Training ; « Traitement des coupes légères et des distillats moyens » ; Ecole nationale supérieure du pétrole et des moteurs ; 2015.
- [19] : B. Hamada ; « Cours de Pétrochimie- Reforming Catalytique » ; Laboratoire de Synthèse Pétrochimique, Université de Boumerdes ; 2009.
- [20] : J.F. Le page ; « Catalyse de contact » ; édition Technip ; paris ; 1978.
- [21] : P. Withier ; « Raffinage et génie chimique » ; Tome 1-1^{ère} édition, édition Technip ; paris ; 1972.
- [22] : A. Abd elmadjid ; Projet professionnel de fin de formation Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur ; « Amélioration des performances du catalyseur R-98 du reforming II RA1k Skikda » ; Ecole de Boumerdes ; 2017.
- [23] : A. Farid ; mémoire magister ; « synthèse et caractérisation xérogels et aérogels à base de molybdène et de tungstène et leur application dans l'isomérisation des paraffines » ; Université de Boumerdes ; 2008.
- [24] : B. Veronica, B. Anne-Marie, D. Marie, L. Olivier, S. Eric ; Génie de la Réaction Chimique, « les réacteurs polyphasiques » ; version 1.1 ; janvier 2019.
- [25] : J.F. Lepage ; « catalyse de contacte » ; paris ; 1971.
- [26] : A. Ahmed ; « influence de la qualité de la charge sur spécifications et rendement des essences d'isomérisation ».
- [27] : B. Walid ; Mémoire de magister, « Etude théorique du reformage catalytique : Application à l'échelle industrielle » ; Université de Sétif ; 2012.
- [28] : B. Khaled ; Projet professionnel de fin de formation pour l'obtention du diplôme d'ingénieur, « Etude de la régénération de catalyseur R62 de l'unité reforming catalytique II » ; IAP, école de Boumerdes ; 2017.
- [29] : B. Khaled, O. Abderrezak ; Mémoire de master, « Amélioration de l'indice d'octane par reformage catalytique au niveau de la raffinerie d'Adrar RA1D » ; Université d'Adrar ; 2019.
- [30] : V. Jacques ; « Réacteurs chimiques – Principes » ; Laboratoire des sciences du génie chimique ; Institut national polytechnique de Lorraine ; 21 avril 2022.
- [31] : C. Nabila ; cours réacteurs homogènes, « Ch. Classification des réacteurs chimiques » ; université de Bejaïa ; 2016-2017.
- [32] : A. Kaltoum ; cours réacteurs homogènes, « Bilan dans les réacteurs idéaux » ; Université Mohamed khider-biskra ; 2020-2021.
- [33] : C. Lætitia, C. Alain, C. Patrick, D. Marie, S. Éric et V. Stéphane ; Génie de la Réaction Chimique, « les réacteurs homogènes » ; version 1.3 ; juillet 2022.

- [34] : V. H. César ; Thèse de doctorat ; Institut de de lorraine ; « Les réacteurs catalytiques a lit fixe avec écoulement de gaz et de liquide » ; septembre 1993.
- [35] : R. Chaudhari, A. Bhattacharya, B. Bhanage ; Catalysis Today « Catalysis with soluble complexes in gas - liquid - liquid systems », 24, pp. 123-133 ; 1995.
- [36] : M. Dudukovic, F. Larachi, P. Mills ; Chemical Engineering Science, « Multiphase reactor- revisited », pp.1975-1995 ; 1999.
- [37] : P. Trambouze ; technique de l'ingénieur génie de procédé, « Les Réacteurs chimiques technologie » ; J4020.
- [38] : J. Villermaux ; Laboratoire des sciences du génie chimique (CNRS-ENSIC), institut national polytechnique de lorraine, « Réacteur chimique principe » ; J4010 ; sept 1996.
- [39] : R. Nardjes ; Mémoire de magister, « Simulation du réacteur de craquage catalytique du gasoil » ; universite de Boumerdes ; 2005.
- [40] : G. Aurelie ; titre de docteur, « Etude expérimentale et modélisation d'échangeur compact multifonctionnel en réaction catalytique » ; Institut national polytechnique Toulouse ; 2007.
- [41] : P. Trambouze, V. Landeghem, W. J.P ; « Les réacteurs chimique conception-calcul-mise en œuvre » ; édition technip, paris, France ; 1984.


ANNEXES


ANNEXES


Annexe 1 : Schéma PFD de l'unité reforming catalytique II




Annexe 3 : Tableau des résultats catalytic reformer fourni par HYSYS

1	 Company Name Not Available Bedford, MA USA		Case Name: 16-05-2023.tpl
2			Unit Set: SI10
3			Date/Time: Tue May 23 20:24:44 2023
4			
5			
6	Catalytic Reformer: Reformer-103 @Main		
7			
8	DESIGN		
9			
10	Connections		
11			
12	H2 Product		
13	Internal	External	Transition
14	Net H2	Net H2 @Main	Petroleum Transition
15	Vent H2	Vent H2 @Main	Petroleum Transition
16	Net Liquid		
17	Net Liquid		Transition
18	Net Liquid @Main		Petroleum Transition
19	Reformer Feeds		
20	Internal	External	Feed Type
21	Feed-1		Default
22	To Re-103	To Re-103 @Main	
23			
24			
25	Calibration Factors		
26			
27	Calibration Factor Set		Default
28	Kinetic Tuning Factors		
29	Isomerization Tuning Factors		
30	EthylBenzene Isomerization Factor		2.119
31	MetaXylene Isomerization Factor		1.596
32	OrthoXylene Isomerization Factor		1.770
33	IC4 Isomerization		-46.81
34	IC5 Isomerization		-59.32
35	Olefin Distribution Factor		
36	Ethylene Isomerization Factor		-2.035
37	Propylene Isomerization Factor		-1.981
38	Butylene Isomerization Factor		-2.303
39	Pentene Isomerization Factor		13.01
40	Hexene Isomerization Factor		3.219
41	Heptene Isomerization Factor		1.446
42	Octene Isomerization Factor		-2.767
43	Equilibrium Constant Tuning Factors		
44	C5 Cyclization		1.000
45	C6 Multi-branch isomerization		100.0
46	C7 Multi-branch isomerization		100.0
47	C8 Multi-branch isomerization		100.0
48	C6 Single-branch isomerization		100.0
49	C7 Single-branch isomerization		100.0
50	C8 Single-branch isomerization		100.0
51	Light Ends Tuning Factors		
52	C1		0.3064
53	C2		2.470
54	C3		1.568
55	C4		5.000
56	Kinetic Pathways Tuning Factors		
57	Dehydrogenation		0.9478
58	Hydrocracking		0.7520
59	Multi-Branch Isomerization		0.8826
60	Single-branch isomerization		0.9255
61	Ring Closure		0.5228
62	Ring expansion		0.9393
63	Dehydrogenation Tuning Factors		
64	C7 Naphthenics		0.8474
65	C8 Naphthenics		0.4073
66	Ring Closure Tuning Factors		
67	C5		0.8478
68	C6		20.69
69	Aspen Technology Inc.	Aspen HYSYS Version 12.1	Page 1 of 5

1	 Company Name Not Available Bedford, MA USA		Case Name: 16-05-2023.tpl
2			Unit Set: SI10
3			Date/Time: Tue May 23 20:24:44 2023
4			
5			
6			
7	Catalytic Reformer: Reformer-103 @Main (continued)		
8			
9	Kinetic Tuning Factors		
10	Ring Closure Tuning Factors		
11	C7		0.1816
12	C8		0.2462
13	C9		0.4465
14	C10		0.7366
15	Cracking Tuning Factors		
16	C5		1.000e-001
17	C6		1.754
18	C7		1.443
19	C8		3.177
20	C9		1.892
21	C10		1.288
22	C11		0.1000
23	Paraffin Isomerization Tuning Factors		
24	C6 Multi-branch isomerization		1.000
25	C7 Multi-branch isomerization		1.000
26	C6 Single-branch isomerization		1.000
27	C7 Single-branch isomerization		1.000
28	Ring Expansion Tuning Factors		
29	C6		3.703
30	C7		1.702
31	C8		6.114
32	General Coke Activities		
33	General Coke Activity for All Reactors		0.4080
34	Reactor 2 Coke Activity		0.5610
35	Reactor 3 Coke Activity		1.080
36	Reactor 4 Coke Activity		2.764
37	Miscellaneous Tuning Factors		
38	DP Factors		
39	Reactor 2 Heater		1781
40	Reactor 3 Heater		1485
41	Reactor 4 Heater		1302
42	Product Separator		591.3
43	Compressor Discharge		1.301e+004
44	Compressor Suction		-6153
45	Reactor 1		0.4548
46	Reactor 2		0.2180
47	Reactor 3		0.1401
48	Reactor 4		0.1233
49	Base Heat Flux		
50	Reactor 1		4.666
51	Reactor 2		2.587
52	Reactor 3		1.209
53	Reactor 4		0.8526
54	Pinning Coefficients		
55	Reactor 1		0.1590
56	Reactor 2		0.2054
57	Reactor 3		0.2557
58	Reactor 4		0.3151
59	RON Activity Factors		
60	C5+ RON		7.382
61	C6+ RON		8.460
62	Notes		
63			
64			
65	REACTOR SECTION		
66			
67			
68			
69	Aspen Technology Inc.	Aspen HYSYS Version 12.1	Page 2 of 5

1	 Company Name Not Available Bedford, MA USA		Case Name: 16-05-2023.tpl			
2			Unit Set: SI10			
3			Date/Time: Tue May 23 20:24:44 2023			
4						
5						
6	Catalytic Reformer: Reformer-103 @Main (continued)					
7						
8	Feeds					
9						
10	Feed Conditions					
11	Feed	Volume Flow (m3/h)	Mass Flow (kg/h)	Std. Vol Flow (m3/h)	Temperature (C)	Pressure (kPa)
12	Feed-1	150.0 *	1.119e+005	149.1	194.0 *	1700 *
13	To Re-103	40.00	2.913e+004	39.60	230.0 *	1700 *
14	Blended Feed					
15	Blended Feed	Volume Flow (m3/h)	Mass Flow (kg/h)	Std. Vol Flow (m3/h)	Temperature (C)	Pressure (kPa)
16	Blend	190.0	1.410e+005	188.7	202.0	1700 *
17						
18	Reactor Control					
19						
20	Reactor Temperature Specification					
21	WAIT		(C)			---
22	WABT		(C)			---
23	Reactor Inlet Reference Temperature		(C)			---
24	Rx 1 Temperature Bias		(C)			-46.00 *
25	Rx 1 Inlet Temperature					444.0
26	Rx 2 Temperature Bias		(C)			-18.00 *
27	Rx 2 Inlet Temperature		(C)			472.0
28	Rx 3 Temperature Bias		(C)			-11.00 *
29	Rx 3 Inlet Temperature		(C)			479.0
30	C5+ RON					---
31	C6+ RON					---
32	Sum of Aromatics		(%)			---
33	Hydrogen Recycle					
34	Recycle Compressor Flow		(m3/h)			2.400e+005 *
35	H2HC Ratio - Mol/Mol					7.319
36	Reactor Temperature Specification					
37	Product Separator Temperature		(C)			37.00 *
38	Product Separator Pressure		(kPa)			1230 *
39						
40	Catalyst					
41						
42	Reactor					
43	Booster Compressor					
44	Pressure Type					High Pressure
45	Outlet Pressure		(kPa)		1511 *	2452 *
46	Outlet Temperature		(C)		58.20 *	115.0 *
47	Reactor Drum					
48	Pressure Type					High Pressure
49	Inlet Stream DP				0.0000 *	0.0000 *
50	Product Temperature		(C)		30.00 *	10.00 *
51	Murphree Efficiency				1.000 *	1.000 *
52	H2 Vent					
53	Fraction of H2 to Vent H2					---
54						
55	Product Heater					
56	Temperature		(C)			491.0 *
57	Heat Duty		(kJ/h)			1.861e+008
58	Pressure		(kPa)			1700 *
59	Delta P					-188.8
60						
61	Solver Options					
62	Iteration Limits					
63			Maximum Iterations			Minimum Iterations
64			50.00 *			0.0000 *
65	Convergence Tolerance					
66	Residual					1.000e-006 *
67	Variable Scaling Parameter					
68	On/Off Switch					On
69	Aspen Technology Inc.		Aspen HYSYS Version 12.1		Page 3 of 5	

1	 Company Name Not Available Bedford, MA USA		Case Name: 16-05-2023.tpl
2			Unit Set: SI10
3			Date/Time: Tue May 23 20:24:44 2023
4			
5			
6	Catalytic Reformer: Reformer-103 @Main (continued)		
7	Solver Options (continued)		
8	Failure Recovery Action		
9	Action	Revert to the previous results	
10	Creep Step Parameters		
11	On/Off Switch		On
12	Iterations		3.000 *
13	Step Size		0.1000 *
14	SQP Hessian Parameters		
15	Initialization		Normal
16	Scaling Factor		1.000 *
17	Updates stored		10.00 *
18	Linear Search Parameters		
19	Algorithm		Normal
20	Step Control		Normal
21	Step Control Iterations		0.0000 *
22	Advanced		
23	FOE Densities		
24	H2		0.3496
25	Methane		0.8370
26	Ethane		0.8805
27	Ethylene		0.8877
28	General Calibration Factors		
29	Reactor 1 Overall Catalyst Activity		1.000
30	Reactor 1 Single-Branch Isomerization		1.000
31	Reactor 1 Multi-Branch Isomerization		1.000
32	Reactor 1 Iso-paraffin Isomerization		1.000
33	Reactor 1 Ring Closure		1.000
34	Reactor 1 Ring Expansion		1.000
35	Reactor 1 Dehydrogenation		1.000
36	Reactor 1 Hydrogenolysis		1.000
37	Reactor 1 Hydrocracking		1.000
38	Reactor 1 Hydrogenolysis/Dealkylation		1.000
39	Reactor 1 Hydrocracking/Dealkylation		1.000
40	Reactor 1 Polymerization		1.000
41	IC4 Isomerization		7.000
42	IC5 Isomerization		9.000
43	Activity Profile Constants		
44	Minimum Activity		1.000
45	COC Response Factor		0.0000
46	Distribution Factor		1.000
47	Heater Efficiencies		
48	Reactor 1		---
49	Reactor 2		---
50	Reactor 3		---
51	Reactor 4		---
52	Metal Deactivation Function Parameters		
53	Intercept		1.000
54	First Order Coefficient		-0.2519
55	Second Order Coefficient		2.413e-002
56	Third Order Coefficient		-9.900e-004
57	Fourth Order Coefficient		1.460e-005
58	Metal Deactivation Function Parameters		
59	Intercept		1.012
60	Aspen Technology Inc.		Page 4 of 5
61	Aspen HYSYS Version 12.1		

Annexe 4 : Résultats de la colonne stabilisateur fourni par HYSYS