

UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA

FACULTE DES SCIENCES APPLIQUEES

Département de Génie des Procédés



Mémoire

MASTER ACADEMIQUE

Domaine : Sciences et Techniques

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie de Raffinage

Présentés par : M^{elle} BOUHALI Aicha et M^{elle} KOUIDRI Fatima Zahra

Thème

**Amélioration de l'efficacité de l'unité prétraitement
de la charge du reforming**

Soutenu publiquement le

26/06/2018

Devant le jury

| | | | |
|-------------------------------|----|--------------|-------------|
| Dr. ACHI Fethi | MA | Président | UKM Ouargla |
| Melle . MOKHBI Yasmina | MA | Examinatrice | UKM Ouargla |
| Dr. SELLAMI Med Hassen | MC | Encadreur | UKM Ouargla |

Année universitaire : 2017/2018

Remerciements

Tout d'abord, et avant tout nous tenons à remercier ALLAH le tout puissant de nous avoir donné la foi, la force et la patience pour pouvoir terminer nos études et à faire de nous ce que nous sommes aujourd'hui.

Tous nos remerciements à notre Encadreur Mr SELAMI MED HASSEN qui nous a guidés à réaliser ce travail pour son suivi et son orientation. Et notre Co-encadreur Mr SELAMA AMARA (chef service de RHM2), pour avoir accepté de suivre cette étude durant notre stage.

On tient à remercier Mr MERIBAI DJAMEL, Chef de Département de RHM2 pour son accueil son aide et ses bons conseils

Nous tenons aussi à exprimer nos profonds remerciements aux membres de jury qui ont accepté de juger ce modeste travail. Nous tenons aussi à remercier nos enseignants de département de génie des procédés pour la formation que nous avons reçue.

Nous adressons aussi nos remerciements à Mr DOUNIT SALAH pour son aide

Nos plus vifs remerciements à M^{lle} AZZEDINE AMEL pour son soutien, sa bonne orientation, ainsi pour ses conseils considérable.

Enfin, nous tenons également à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicace

Je dédie ce travail à ...

*A mes chers parents ma mère et mon père que dieu me les
garde.*

*Pour leur patience, leur amour, leur soutien et leur
encouragement*

A mes très chère sœur: leïla et zahra

A mon frères: faiçal

A mon grande frère habib et sa femme et leur petite fille ranim

A mes cousines nesrine et khadidja, libya

Mes oncles et Mes tantes, à toute la Famille

BOUHALI, FERIDJA

Mes très chère amis: wafia ,asma, ikram, nesrine

« Hanin »

Mes collègues de ma classe de raffinage

*A ma collègue et amie d'enfance qui m'a aidé pour réaliser ce
travail :fatima zahra(mazollla)*

À toutes personnes qui me connais.

Aicha

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

A mes très chers parents que je remercie du fond du cœur pour leur amour, leur soutien, et leur dévouement dans le but de me voir réussir.

A l'être le plus cher à mon cœur, à celle qui m'a guidée pour faire mes Premiers pas et qui m'a appris mon premier mot, à celle qui est toujours à Mes côtés, qui a illuminé mes nuits sombres et a ensoleillé mes jours avec son Inépuisable affection, à ma mère à qui je voue tous mes sentiments

A mes chères sœurs : Faiza Lila Ikram

A mes chers frères : Krimo Mehdi

A mes chères belles sœurs : Assia Amel

Mes nièces : Feriel Sirine Wissem Assil

A mon neveu : Nassim

A ma chère tante : Tata Nora

A mes chéries : Rayane Sarah Asma Wafia Aya Wisso Chahra

A mon binôme et ma sœur Aïcha (Hassiba)

Que Dieu les garde pour moi.

A toute la promotion de master génie de raffinage

Aux personnes qui m'ont toujours aidé et encouragé, qui étaient toujours à mes côtés, et qui m'ont accompagné durant mon chemin d'études supérieures Et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que ce projet soit possible.

Tout simplement, à tous ceux que j'aime et qui m'aiment.

Fatima Zahra

LISTE DES ABRÉVIATIONS

LISTE DES ABRÉVIATIONS

| | |
|------------------------------------|--|
| RHM2 | Raffinerie de HASSI MESSAOUD |
| PTE | Plomb Tétra Ethyle. |
| NO | Nombre d'Octane |
| Al₂O₃ | l'alumine |
| FA | ballon séparateur |
| EA | échangeur de chaleur |
| EC | échangeur de chaleur a air humidifié |
| GA | Pompe |
| BA | four |
| K | Réacteur |
| GB | compresseur |
| HC | Hydrocarbures |
| P | hydrocarbures paraffiniques |
| O | hydrocarbures oléfiniques |
| N | hydrocarbures naphthéniques |
| A | hydrocarbures aromatiques |
| VVH | La vitesse spatiale. |
| TVR | Tension de Vapeur Reid. |
| ASTM | American Society for Testing and Materials. |
| CoO₃ | Cobalt |
| MoO₃ | Molybdène |
| Pt | Platine |

LISTES DES FIGURES

| LISTES DES FIGURES | | |
|---------------------------|---|-------------|
| N° | Désignation | Page |
| Chapitre I | | |
| I.01 | Schéma synoptique de la raffinerie | 04 |
| I.02 | Schéma de procédé Topping | 09 |
| I.03 | Schéma du procédé de prétraitement de naphta de RHM2 | 12 |
| I.04 | Schéma du procédé de reforming catalytique de RHM2 | 15 |
| I.05 | Schéma de procédé de reforming | 17 |
| Chapitre II | | |
| II.01 | Réactions chimiques du prétraitement | 20 |
| II.02 | Influence de la pression partielle d'hydrogène sur la performance en hydrodésulfuration d'une charge | 21 |
| II.03 | Influence de temps de contact sur la performance en HDS d'une charge donnée | 24 |
| II.04 | Différentes étapes d'une réaction catalytique | 26 |
| Chapitre III | | |
| III.01 | Mesure de la densité. | 36 |
| III.02 | Mesure de la TVR | 36 |
| III.03 | Distillation ASTM | 36 |

LISTE DES TABLEAUX

| LISTE DES TABLEAUX | | |
|---------------------------|---|-------------|
| N° | Désignation | Page |
| Chapitre I | | |
| I.01 | Capacité de production design | 04 |
| I.02 | Spécifications de la charge naphta (design) | 10 |
| I.03 | Répartition de la charge catalytique dans les réacteurs | 11 |
| I.04 | Répartition de la charge catalytique dans les réacteurs | 15 |
| I.05 | Poisons du catalyseur | 16 |
| Chapitre II | | |
| II.01 | Chaleurs de reaction de certains composés pur traité par l'hydrotraitement | 20 |
| Chapitre III | | |
| III.01 | Impuretés dans la charge | 32 |
| III.02 | Teneur en soufre en PPM (résultat des analyses) | 32 |
| III.03 | Débits volumiques Indiqués par les FRC | 35 |
| III.04 | L'analyse chromatographique de naphta stabilisée charge de reforming | 36 |
| III.05 | La gamme de distillation ASTM : 75-163. | 37 |
| III.06 | Composition molaire, et la masse moléculaire moyenne de la charge | 37 |
| III.07 | Composition molaire et la masse moléculaire moyenne de gaz de FA 801 | 38 |
| III.08 | Quelques paramètres de marche actuelle et de design. | 39 |

SOMMAIRE

| SOMMAIRE | |
|--|-----------|
| Introduction générale. | 01 |
| Chapitre I : Présentation de la raffinerie de Hassi Messaoud RHM2 | |
| I.1.Présentation des unités | 02 |
| I.1.1 Section U200 | 02 |
| I.1.2 Section U300 | 02 |
| I.1.3 Section U800 | 03 |
| I.1.4 Section U900 | 03 |
| I.2.Description de l'unité Topping | 04 |
| I.3.Prétraitement du naphta unité 300 | 10 |
| I.3.1.Catalyseur de prétraitement | 11 |
| I.4.Reforming catalytique | 12 |
| I.4.1.Injections des produits chimiques | 14 |
| I.4.2.Catalyseur de reforming catalytique RG451 | 14 |
| I.4.3.Poisons du catalyseur | 16 |
| Chapitre II: Partie théorique | |
| Introduction | 18 |
| II.1.Prétraitement de naphta | 19 |
| II.1.1.Utilité de l'hydrotraitement dans le reforming | 19 |
| II.1.2.Réactions de l'hydrotraitement | 19 |
| II.1.3.Caractéristiques thermodynamiques | 20 |
| II.1.4.Variables opératoires | 21 |
| II.1.5.Catalyseurs du prétraitement | 24 |
| II.1.6.Support | 25 |
| II.1.7.Différentes étapes d'une réaction catalytique | 25 |
| II.1.8.Régénération de catalyseur | 26 |

| | |
|---|-----------|
| II.1.9.Caractéristiques des catalyseurs | 27 |
| II.2.Le Reforming catalytique | 27 |
| II.2.1.L'indice d'octane | 27 |
| II.2.2.Principales réactions chimiques reforming | 28 |
| II.2.3.Variables opératoires | 28 |
| II.2.3.1. Température | 28 |
| II.2.3.2.Pression | 29 |
| II.2.3.3.Vitesse spatiale VVH | 29 |
| II.2.3.4.Rapport hydrogène sur hydrocarbures (H₂/HC) | 29 |
| II.2.3.Catalyseur de reforming catalytique | 30 |
| II.2.3.2.Poisons des catalyseurs | 30 |
| Chapitre III : étude de l'efficacité de prétraitement | |
| III.1. Position et analyse de problème | 32 |
| III.1.1.Analyse de problème | 33 |
| III.2. Etude du réacteur K301 (la section réactionnelle) | 34 |
| III.2.1.Caractéristiques de la charge | 36 |
| III.2.2.Calcul des débits intermédiaires (gaz de recyclage) | 38 |
| III.2.3.Calcul de rapport molaire hydrogène sur hydrocarbures (H_2 / HC) vers unité | 39 |
| III.2.4.Calcul de la pression partielle en hydrogène(P_{H_2}) a la sortie de réacteur k301 | 39 |
| III.2.5. Effet de la pression de l' H_2 | 39 |
| III.2.5.1.Calcul de la constante de vitesse | 40 |
| III.2.5.2.Choix de la température | 40 |
| III.3. Vérification des catalyseurs de prétraitement et de reforming | 42 |
| III.3.1. Catalyseur du prétraitement HR306 | 42 |
| III.3.2. Catalyseur de la section reforming | 42 |
| III.3.3Conclusion et recommandations | 43 |
| Conclusion Générale | 44 |

Introduction Générale

Introduction générale

Depuis de nombreuses années, le procédé de reforming catalytique est la pierre angulaire de la plupart des raffineries du monde entier.

La fonction originale de ce procédé était de valoriser les naphthas de distillation directe à faible indice d'octane pour obtenir un mélange de carburants pour moteur à indice d'octane élevé en favorisant d'une manière catalytique des groupes spécifiques des réactions chimiques. A l'origine, le reforming catalytique était pratiqué dans des différents types d'installation, selon son utilisation en raffinerie ou en pétrochimie.

Par la suite, cette distinction liée à la sévérité des conditions opératoires, s'est estampée en raison, d'une part de l'accroissement des besoins en carburants de haute performance, plus rapide que celui en benzène, toluène ou xylènes pour la chimie et d'autre part en raison de la recherche d'un indice d'octane élevée, c'est à dire d'une augmentation de la teneur en aromatiques des reformats.

Cette tendance s'est trouvée renforcée dans un premier temps par les mesures de l'antipollution et l'élimination partielle du plomb des essences, ainsi que par les mesures d'économie d'énergie poussant à une meilleure valorisation des coupes pétrolières.

Les essences obtenues par simple distillation ou celles provenant d'une autre unité étant insuffisantes en qualité ce qui impliquent la nécessité de la construction d'une unité de reforming catalytique même dans le cas d'une simple raffinerie comme la nôtre.

Le catalyseur de reforming de son côté et les caractéristiques de la charge du reforming déterminent l'unité de prétraitement (désulfuration) de cette charge.

Pour mieux comprendre l'influence des performances de l'unité de prétraitement sur celle de reforming notre travail consiste à améliorer l'efficacité de l'unité de prétraitement.

Chapitre 1

Présentation de la raffinerie de Hassi Messaoud RHM2

I.1.Présentation des unités

La raffinerie se trouve au complexes industriel sud, situé à 3 Km de la ville de HMD la raffinerie RHM2 a été construite en 1979 pour la production des produit commerciaux à savoir : essence, kérosène, gasoil.... Elle a été conçue pour traiter 1.070.000tonnes/an de brut de HASSI-MESSOUD.

Cette raffinerie se compose de quatre sections :

- ✓ Section 200 : distillation atmosphérique.
- ✓ Section 300 : prétraitement du naphta.
- ✓ Section 800 : reforming catalytique.
- ✓ Section 900 : stockage et utilités.

L'alimentation de cette unité se fait à partir de brut de HASSI-MESSAOUD provenant du pression de 4,4 bar et possède une densité d'environ 0.783-0.787. [1]

I.1.1 Section U200

l'unité est alimentée en pétrole brut provenant du centre de traitement sud C.I.S TRT ou UTBS à une pression d'environ 4 bars et une température ambiante, cette unité a pour but traiter le pétrole brut et de le fractionner en plusieurs coupes pour obtenir des produits finis tel que le kérosène, le gasoil, et des produits semi finis servants comme charges pour les autres unités tel que le naphta pour le reforming.

La colonne de fractionnement produira :

- Une coupe gazoline utilisée après stabilisation dans une colonne pour la fabrication d'essence normale et super0.
- Une coupe Naphta destinée à l'alimentation du reforming.
- Une coupe Kérosène, qui après traitement, sera commercialisée comme carburant avion.
- Une coupe Gas-oil commercialisée comme Gas-oil et fuel-oil domestique.
- Un brut réduit qui sera retourné vers l'oléoduc. [2]

I.1.2 Section U300

Le prétraitement du naphta est un procédé de Hydrodésulfuration, le but de prétraitement est de réduire la quantité de soufre, ainsi que d'autre impuretés tel que : l'azote, l'oxygène, l'arsenic, Afin d'éviter l'empoisonnement du catalyseur du reforming.

Le catalyseur utilisé dans ce procédé est le : CoMo / Al₂O₃. [2]

I.1.3 Section U800

La matière première de cette section est le naphta désulfuré, le but du reforming catalytique est de transformer les hydrocarbures à bas nombre d'octanes en hydrocarbures à nombre d'octane élevés, ce dernier avec la gazoline forment la base pour la préparation d'une essence normale ou super. Le catalyseur utilisé dans ce procédé est le : Pt / Al₂O₃. [2]

I.1.4 Section U900**A/ stockage**

Les produits des unités 200 et 800 sont stockés dans 16 bacs de stockage pour les différents :

- Kérosène : 3 bacs à toi flottant de 2520 m³ chacun
- Gasoil : 3 bacs à toi fixe de 16620 m³ chacun
- Reformat : 6 bacs à toi flottant de 2520 m³ chacun
- Naphta : 1 bac a toi flottant de 2520 m³ chacun
- Gazoline : 3bacs à toi flottant de 2520 m³ chacun
- Essence normal : 2 bacs à toi flottant de 2520 m³ chacun
- Une pomperie assurant :
 - le transfert entre les bacs.
 - Le brassage.
 - Le remplissage.

B/ utilités

La zone utilité comprend :

- La production d'air service et instrument
- Le réseau de fuel gaz
- La production de l'eau distillée
- Une chaudière pour la production de la vapeur d'eau [3]

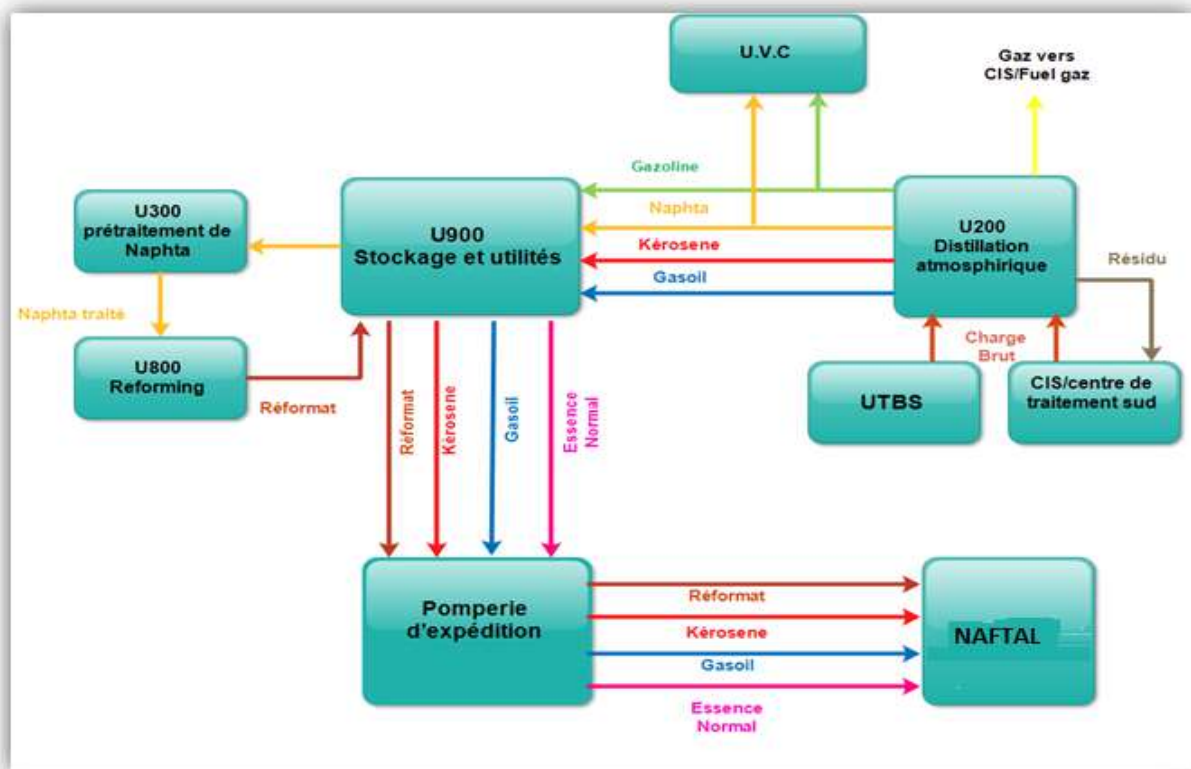


Figure I.01. Schéma synoptique de la raffinerie [1]

I.2. Description de l'unité Topping

La production annuelle de la raffinerie dans le design et dans le cas actuel est mentionnée dans les tableaux I.1.

Tableau I.01. Capacité de production design [1]

| Produits | Production design T/An |
|-----------------|------------------------|
| Charge Topping | 1 070 000 |
| Gas-oil | 412 000 |
| Kérosène | 40 500 |
| Essence Normale | 42 000 |
| Essence Super | 42 000 |
| Reformat | 100 000 |

- **La charge de brut**

Celle-ci provient de la pomperie d'expédition du service traitement à une pression de 3,5 bars. Elle est reprise par la pompe de charge GA 201 en amont de laquelle on lui injecte, à l'aide de la pompe GA 213, environ 5% volume d'eau préalablement préchauffée dans l'échangeur EA 219 et environ 5 ppm vol. De dés émulsifiant à l'aide de la pompe doseuse GA214 par rapport au débit volumique de la charge de brut qui est régulé par le FRC215. Le mélange est préchauffé à ~70°C dans 02 échangeurs EA201-202 en parallèle, puis amené dans le champ électrique du dessaleur FA 205 entre 2 électrodes HT. L'action du champ électrique provoque la coalescence et la précipitation de l'eau qui entraîne, avec elle, les sels contenus dans le brut.

L'eau saturée en sel est envoyée par gravité sous régulation du niveau interface vers le borbier après avoir cédé ses calories à l'eau d'injection dans l'échangeur EA219.

- **Le brut dessalé :**

Le brut dessalé est repris par la pompe booster GA212, préchauffé dans une série d'échangeurs (EA204-EA203-EA205) à ~170°C, puis chauffé à 330°C dans le four BA 201 sous contrôle du TRC 203. Le brut pénètre ensuite dans la zone d'expansion de la colonne DA201 ; celle-ci est équipée de 29 plateaux à clapets répartis dans 02 zones :

- 1ère zone d'expansion constituée de 03 plateaux
- 2ème zone de fractionnement comprenant 26 plateaux

La partie vaporisée sort du sommet de la zone d'expansion vers 220°C pour alimenter la zone de fractionnement au 21ème plateau de la colonne DA201.

Les produits soutirés sont :

- ✚ Résidu ou brut réduit
- ✚ Gas-oil
- ✚ Reflux circulant
- ✚ Kérosène
- ✚ Naphta
- ✚ Gazoline + gaz

- **Le résidu :** est soutiré à ~325°C du fond de la colonne DA 201 à l'aide de la pompe GA207 ; il est envoyé vers slop sous contrôle du régulateur de niveau LRC 201 après avoir cédé ses calories d'une part au kérosène dans l'échangeur EA208 et d'autre part au brut charge dans l'échangeur EA205. Ensuite, il est refroidi dans une batterie d'aéro réfrigérants à air humidifié (EC218A-B) pour être mélangé avec le brut au service traitement.

- **Le gas-oil** : est soutiré à $\sim 325^{\circ}\text{C}$ du fond de la colonne de fractionnement DA201 à l'aide de la pompe GA 206. Une partie est réchauffée à $\sim 350^{\circ}\text{C}$ dans le four BA202 sous contrôle du TRC204 pour éliminer les fractions légères et maintenir le gradient de température dans la colonne de fractionnement.

L'autre partie est envoyée au stockage sous contrôle du LRC 204 après avoir cédé ses calories au brut charge dans l'échangeur EA203, puis elle est refroidie dans une batterie d'aéroréfrigérants à air sec (EA 217A-B).

- **Le reflux circulant** : est soutiré à $\sim 230^{\circ}\text{C}$ du 16ème plateau de la colonne de fractionnement à l'aide de la pompe GA 208 sous contrôle du régulateur de débit FRC214. Une partie est envoyée sous contrôle du DPIC 228 qui permet de compenser les variations de perte de charge ΔP à travers les rebouilleurs EA207 et EA209 pour céder ses calories au rebouillage du naphta sous contrôle du TRC207 et de la gazoline sous contrôle du TRC209.

Le retour des rebouilleurs et l'autre partie du reflux circulant retournent sur le 13ème plateau de la colonne de fractionnement après avoir cédé leurs calories au brut charge dans l'échangeur EA204 et avoir été refroidis à $\sim 110^{\circ}\text{C}$ sous contrôle du TRC218 dans une batterie d'aéro-réfrigérants à air sec (EA212A-B).

Le but du reflux circulant est d'assurer le rebouillage du naphta, de la gazoline, du brut préchauffé, mais également de générer le reflux interne nécessaire à la qualité de fractionnement. Cet apport de frigories permet de réduire la charge thermique des aéro-réfrigérants de tête de la colonne DA 201.

- **Le kérosène** : est soutiré à $\sim 200^{\circ}\text{C}$ au niveau du 12ème plateau de la colonne de fractionnement ; il s'écoule par gravité sous contrôle du LIC 207 dans une petite colonne (Stripper DA 202B) de 06 plateaux.

Le rebouillage du fond de la colonne DA202A se fait dans le rebouilleur EA208 à $\sim 240^{\circ}\text{C}$ par le résidu, sous contrôle du TRC207 afin d'éliminer les fractions légères (réglage du point d'éclair) ; les vapeurs de tête de cette colonne retournent sur le 11ème plateau de la colonne de fractionnement DA201.

A la sortie du stripper, le kérosène est repris par la pompe GA 204 puis refroidi dans un aéro-réfrigérant humidifié (EC216) après avoir cédé ses calories au brut charge dans l'échangeur EA202 ; une partie est reprise par la pompe GA 219 sous contrôle du FRC227 pour être envoyée vers le précipitateur électrostatique (FA 214) afin d'éliminer les traces d'eau et subir un traitement à la soude pour le réglage de l'acidité. Avant d'être envoyé au stockage, on lui injecte un produit antistatique (STADIS 450) à l'aide de pompe doseuse

GA218 pour ajuster la conductivité électrique. L'autre partie du kérosène est mélangée au gas-oil.

- **Le naphta** : est soutiré à $\sim 160^{\circ}\text{C}$ du 6ème plateau de la colonne de fractionnement ; il s'écoule par gravité sous contrôle du LIC209 dans une petite colonne (Stripper) DA 202A composée de 06 plateaux à clapets.

Le rebouillage au fond du DA 202A se fait par le reflux circulant dans le rebouilleur EA207 à environ 170°C sous contrôle du TRC208 pour éliminer les fractions légères (réglage du point initial) ; les vapeurs de tête de cette colonne retournent sur le 5ème plateau de la colonne de fractionnement.

A la sortie du stripper, le naphta est repris par la pompe GA205, puis refroidi dans un aéro-réfrigérant à air humidifié (EC215) après avoir cédé ses calories au brut charge dans l'échangeur EA201. Il est ensuite envoyé au stockage sous contrôle du FRC217 pour servir de charge à la section prétraitement du naphta et reforming.

- **Les vapeurs de tête** : de la colonne de fractionnement DA201 à la température de 90°C sont refroidies dans une batterie d'aéro-réfrigérants à air sec (EA211A à F) puis condensées et séparées dans le ballon FA201. La phase gazeuse (riche en C3 - C4) est envoyée sous régulation de pression du ballon (PRC 224) à 1,5 bars au service traitement vers l'unité de récupération 3ème étage.

La phase eau est recueillie dans un appendice du FA 201, puis purgée par gravité vers le borbier ou vers l'égout.

Une partie de la phase liquide (condensat) est reprise par la pompe GA 203 pour être envoyée à la colonne de fractionnement DA 201 comme reflux de tête sous contrôle du FRC 209 ; l'autre partie est reprise par la pompe GA 202 pour être envoyée sous contrôle du LRC 211 du FA 101 vers une colonne de stabilisation (DA 203) constituée de 26 plateaux à clapets.

Le rebouillage au fond de la colonne DA 203 se fait par le reflux circulant dans le rebouilleur EA 209 à $\sim 120^{\circ}\text{C}$ sous contrôle du TRC 209 afin d'ajuster la tension de vapeur TVR de la gazoline.

La gazoline stabilisée est envoyée vers stockage par gravité sous contrôle du LRC 215 après avoir cédé ses calories à la charge de la colonne DA 203 dans l'échangeur EA210. Elle est ensuite refroidie dans un aéro-réfrigérant à air humidifié (EA214) pour être utilisée dans la section préparation des essences.

- **Qualité de la gazoline :**

Densité 15/4 : 0,6500 à 0,6700

TVR : 700 à 900 mbar

Les vapeurs de tête de la colonne de stabilisation DA 203 sont refroidies dans une batterie d'aéro-réfrigérants à air sec (EA 213A-B), puis elles sont condensées et séparées dans le ballon FA202. La phase gazeuse (riche en C3-C4) est envoyée sous régulation de pression du ballon (PRC226) à 7 bars au service traitement vers le 3ème étage de l'unité de récupération tandis que la phase liquide est envoyée à l'aide de la pompe GA209 en totalité comme reflux de tête de la colonne DA 203 sous contrôle du LRC209. [1]

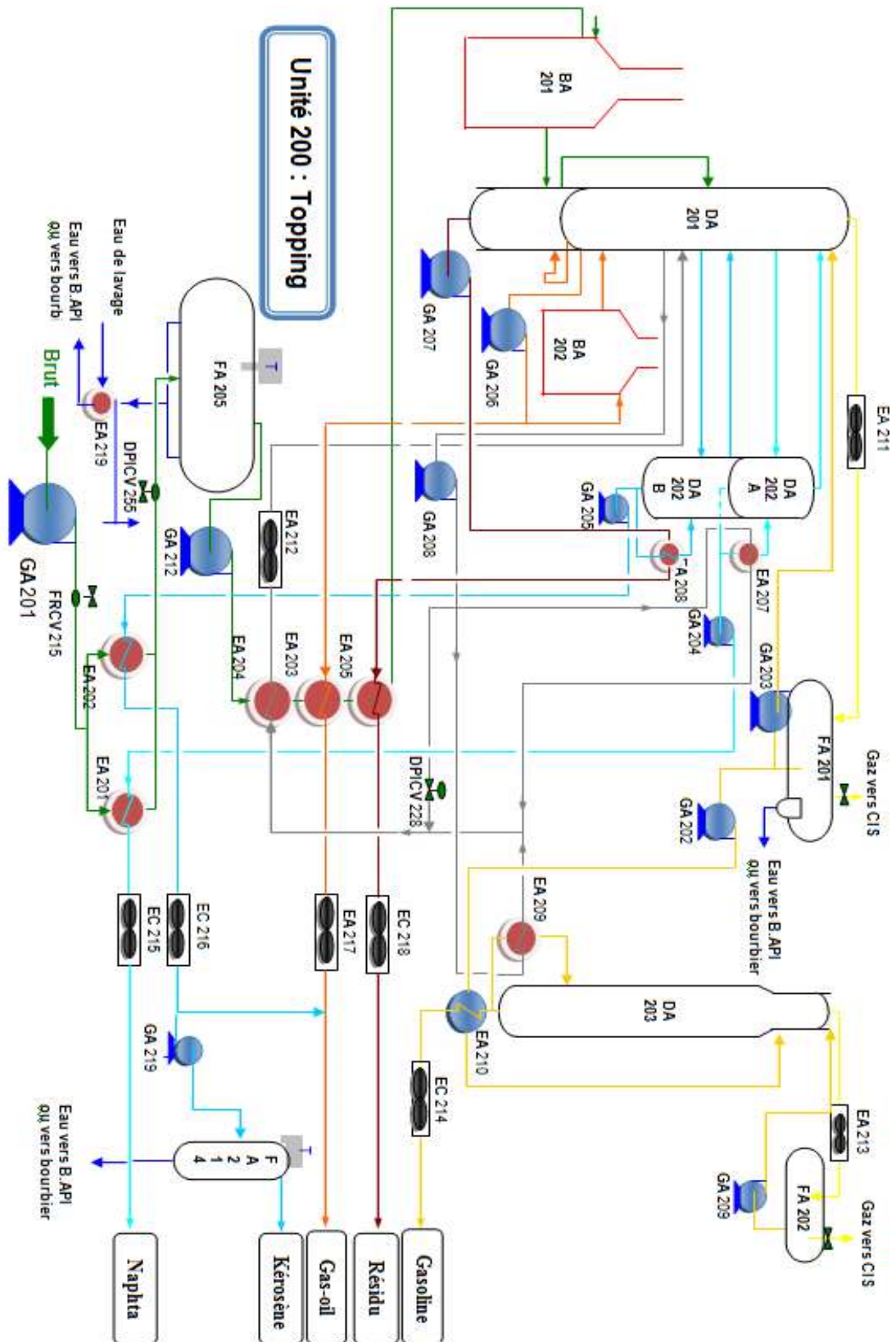


Figure I.2. schéma de procédé Topping [1]

I.3.Prétraitement du naphta unité 300

La capacité annuelle de la section prétraitement de naphta (design) est de : 100 022 tonnes.

Les spécifications de la charge naphta alimentant la section prétraitement sont représentées dans le suivant :

Tableau I.02.Spécifications de la charge naphta (design) [1]

| Densité à 15°C | ASTM | | | Composition de la charge (PONA) % | | | Impuretés mg/kg | | | |
|-------------------|------|-----|-----|--------------------------------------|------|-----|-----------------|-------|---------|-------|
| | PI | 50% | PF | P | N | A | Soufre | Azote | Arsenic | Plomb |
| 0.7437 | 98 | 119 | 160 | 60.7 | 32.6 | 6.7 | 12.2 | 0.3 | 2 | 2 |

La charge de la section prétraitement provenant d'un bac de naphta est mélangée au refoulement de la pompe de charge GA301 avec un débit ($> 1000 \text{ Nm}^3/\text{h}$) d'hydrogène provenant du compresseur GB 801 du reforming.

Ce mélange (Naphta+H₂) est préchauffé dans une batterie d'échangeurs (EA301C-B-A) par l'effluent sortie réacteur K301 à T=230°C, puis chauffé dans le four BA301 à T=320°C (Température requise pour la réaction de désulfuration) avant de rentrer dans le réacteur catalytique K301.L'effluent sortie réacteur est refroidi à environ de 40°C dans une batterie d'aéroréfrigérants à air humidifié (EC302A-B) après avoir cédé ces calories à la charge dans une série d'échangeurs (EA301A-B-C et EA304), puis flashé dans le ballon séparateur FA301; la phase gazeuse est envoyée sous régulation de pression du ballon FA301 à 20 bars vers torche ou fuel gaz.

La phase liquide est strippée dans une colonne (DA 301) de 28 plateaux à clapets après avoir préchauffée à T=95°C dans l'échangeur EA 304 par l'effluent sortie de réacteur K301.

Le fond de la colonne DA301 est repris par la pompe GA303 pour être réchauffé à T=220°C dans le four BA302 pour servir de charge au reforming.

La vapeur de tête de la colonne DA301 est refroidie dans une batterie d'aéroréfrigérants à air humidifié (EC303A-B), puis condensée et séparée dans le ballon FA302 ; la phase gazeuse est envoyée sous régulation de pression du ballon à 7,5 bars vers torche et la phase liquide est envoyée en totalité comme reflux de tête de la colonne à l'aide de la pompe GA302.

Le but du prétraitement est d'éliminer les principaux poisons contenus dans la charge (tels que : soufre, composés azotés, oxygène arsenic etc.) et donc d'allonger la durée de vie du catalyseur du reforming.

Ces poisons sont transformés en produits éliminatoires ou retenus sur le catalyseur du prétraitement. [1]

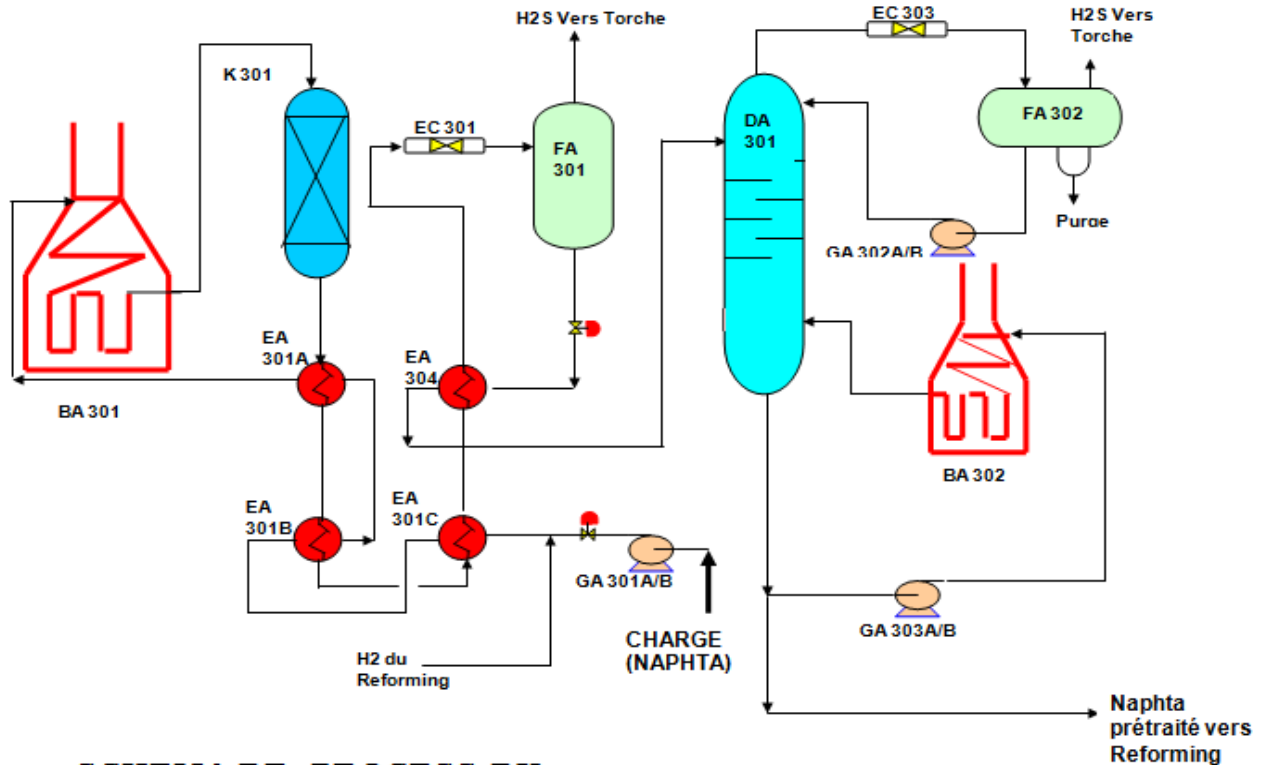
I.3.1. Catalyseur de prétraitement :

Le catalyseur choisi pour cette unité est le catalyseur PROCATALYSE HR 306 Il se présente sous forme d'extrude d'alumine de très haute pureté de 1,2 mm de diamètre, imprègne d'oxydes de Cobalt et de Molybdène. [1]

- Densité moyenne de remplissage **g/cm³**.....0.75
- Surface spécifique **m²/g**180
- Volume poreux total **cm³/g**0,43
- Résistance moyenne à l'écrasement **kg/cm²**.....10
- Composition % poids mini **MoO₃**.....14
CoO₃3

Tableau I.03. Répartition de la charge catalytique dans les réacteurs [1]

| Réacteurs | De bas en haut | Volume m ³ | Hauteur m | Poids kg |
|-----------|----------------|-----------------------|-----------|----------|
| K301 | Alumine 3/4'' | 0.084 | Fond | / |
| | Alumine 1/4'' | 0.143 | 0.15 | |
| | Catalyseur | 1.72 | 1.85 | |
| | Alumine 3/4'' | 0.120 | 0.14 | |



SCHEMA DE PROCESS DU PRETRAITEMENT DE NAPHTA

Figure I.3. Schéma du procédé de prétraitement de naphta de RHM2 [1]

I.4.Reforming catalytique

La capacité annuelle de production de la section reforming (design) est de : 100 000 tonnes de réformât.

Le but du reforming catalytique est de transformer les hydrocarbures à bas nombre d'octane en hydrocarbures à nombre d'octane élevé.

Le nombre d'octane d'une essence est une caractéristique fondamentale pour un carburant, son augmentation permet d'augmenter le rapport de compression des moteurs, et donc d'améliorer leur performance.

La charge désulfurée est mélangée au refoulement de la pompe de charge GA801 avec un débit de 25.103 Nm³ d'hydrogène provenant du compresseur volumétrique (GB801).

Le mélange qui constitue la charge des réacteurs est préchauffé dans une série d'échangeurs (EA803 A-B et EA801) par échange thermique à T=390°C avec les effluents des réacteurs, puis chauffée dans le premier four BA 801 à T=500°C avant de pénétrer dans le premier réacteur K801, puis le même cycle successif (BA 802 K802 BA803 K803).

Ce processus étant endothermique c'est pour cela qu'il est nécessaire de réchauffer le mélange au cours de la réaction pour maintenir un niveau de température suffisant dans les réacteurs.

A la sortie du dernier réacteur, les effluents sont d'abord refroidis à $T=346^{\circ}\text{C}$ dans l'échangeur EA 801 pour céder leurs calories à la charge des réacteurs.

Une partie des effluents est utilisée pour le rebouillage du fond de colonne dans le rebouilleur EA 802 à $T=210^{\circ}\text{C}$ pour le réglage de la TVR du réformât.

Les effluents mélangés sont refroidis à $T=160^{\circ}\text{C}$ dans une batterie d'échangeurs (EA803A-B) pour céder leurs calories à la charge, puis refroidis dans une batterie d'aéroréfrigérants à air humidifié (EC 804 A-B) avant d'être flashés dans un ballon séparateur vertical (FA801).

La phase gazeuse riche en hydrogène, une partie est reprise par l'un des compresseurs volumétrique GB801 pour être mélangée avec la charge au refoulement de la pompe de charge et l'autre partie (issue de la régulation de la PRCV 844) est envoyée au prétraitement sous régulation de pression du ballon FA801 à 20 bars pour être mélangée avec la charge de naphta du prétraitement.

Le stockage d'hydrogène nécessaire au démarrage de l'unité de reforming se fait dans un ballon FA 807 d'une capacité de 50 Nm³ à l'aide d'un compresseur volumétrique à membrane (GB 802) lorsque la pression du ballon est inférieure à 45 bars.

La phase liquide (réformât non stabilisé) qui constitue la charge de la colonne de stabilisation DA 801 est préchauffée à $T=150^{\circ}\text{C}$ dans une batterie d'échangeurs (EA805A-B) par le fond de la colonne, stabilisée dans une colonne (DA801) de 29 plateaux à clapets, puis envoyée au stockage après refroidissement dans un aéroréfrigérants à air humidifié (EC807) pour servir à la préparation des essences.

Le rebouillage de fond de colonne DA 801 se fait par une partie des effluents sorties réacteurs dans le rebouilleur EA801 à $T=210^{\circ}\text{C}$ sous contrôle d'une TRCV (vanne à 03 voies) pour le réglage de la tension de vapeur du réformât.

Les vapeurs de tête de la colonne de stabilisation DA801 sont refroidies dans une batterie d'aéroréfrigérants à air humidifiés (EC806 A-B) puis condensées et séparées dans le ballon FA802 ; la phase gazeuse est envoyée sous régulation de pression du ballon à 15 bars vers fuel gaz ou vers torche. La phase liquide est envoyée comme reflux de tête à l'aide de la pompe GA802 [1]

Qualité du reformat :

- Densité 15/4 : 0,7600 à 0,7700
- TVR (bars) : 0,300 à 0,550
- NO : 86 à 92

Réactions chimiques fondamentales qui se produisent dans les réacteurs sont :

- ✓ Déshydrogénation des hydrocarbures naphthéniques
- ✓ Isomérisation des hydrocarbures paraffiniques et naphthéniques
- ✓ Déshydrocyclisation des hydrocarbures paraffiniques et naphthéniques
- ✓ Hydrocraquage des hydrocarbures paraffiniques et naphthéniques [1]

I.4.1. Injections des produits chimiques

Les injections des produits chimiques se font aux endroits suivants :

- Inhibiteur de corrosion en tête de colonnes DA 301 et DA 801
- CCl_4 dans la charge entrée Reforming lorsque l'unité est en service et à l'entrée des réacteurs (K 800) après régénération du catalyseur en vue de la chloration du catalyseur
- DMDS entrées des réacteurs K 301 et K 800 après régénération des catalyseurs en vue de la désactivation des catalyseurs.
- L'eau est injectée pour ajuster l'humidité nécessaire des réactions de reforming. [1]

I.4.2. Catalyseur de reforming catalytique RG451

Le catalyseur choisi pour cette unité est le catalyseur **PROCATALYSE** qui est un catalyseur multi-métallique. [1]

- Type RG :..... 451
- Forme :..... bille
- Diamètre :..... 1,8
- Teneur en platine :..... 0,35% pds

Tableau I.04. Répartition de la charge catalytique dans les réacteurs [1]

| Réacteurs | De bas en haut | Volume m ³ | Hauteur m | Poids kg |
|-----------|----------------|-----------------------|-----------|----------|
| K801 | Alumine 3/4'' | 0.342 | 0.390 | 940 |
| | Alumine 1/4 '' | 0.270 | 0.150 | |
| | Catalyseur | 1.350 | 0.620 | |
| | Alumine 3/4 '' | 0.231 | 0.150 | |
| K802 | Alumine 3/4'' | 0.590 | 0.473 | 1580 |
| | Alumine 1/4 '' | 0.374 | 0.150 | |
| | Catalyseur | 2.260 | 0.754 | |
| | Alumine 3/4 '' | 0.334 | 0.150 | |
| K803 | Alumine 3/4'' | 0.393 | Fond | 3790 |
| | Alumine 1/4 '' | 0.348 | 0.150 | |
| | Catalyseur | 5.410 | 1.305 | |
| | Alumine 3/4 '' | 0.471 | 0.150 | |

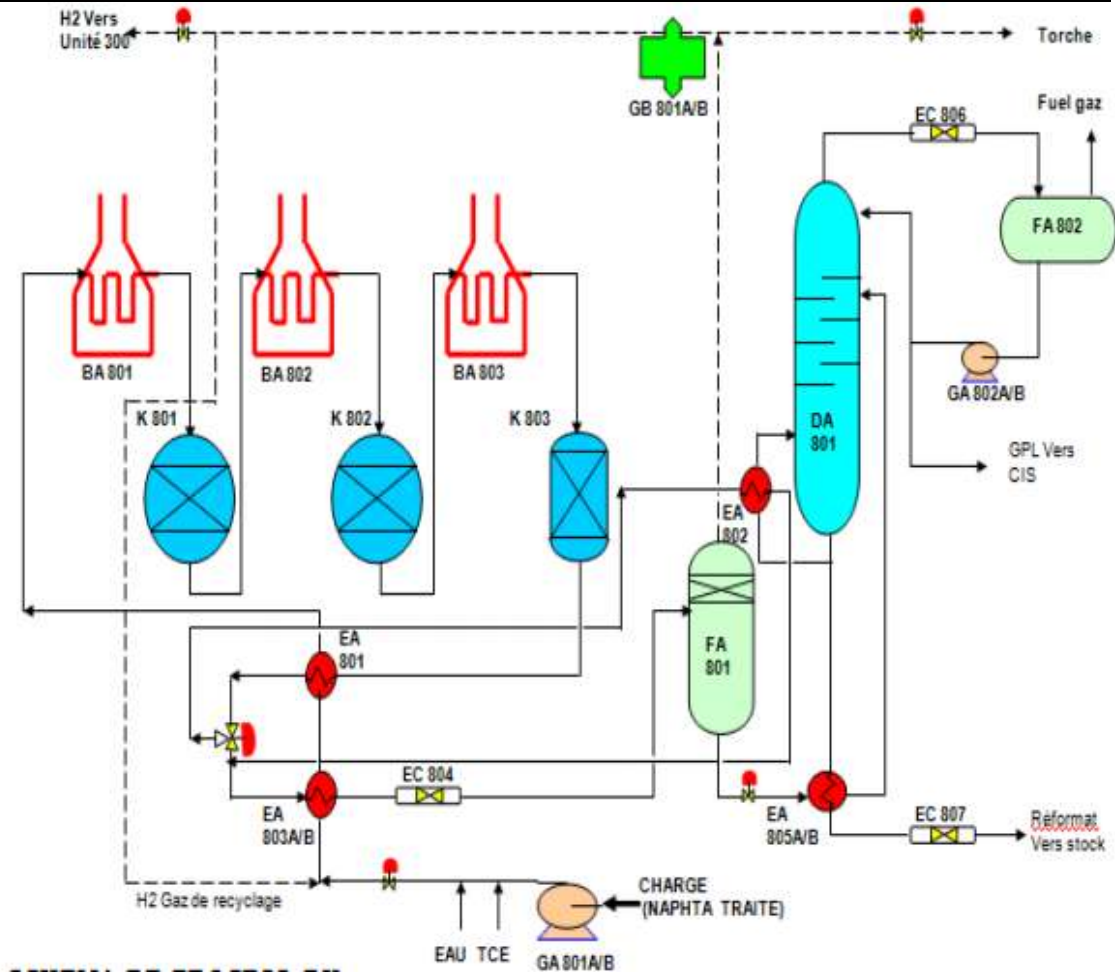


Figure I.4. Schéma du procédé de reforming catalytique de RHM [1]

I.4.3. Poisons du catalyseur :

Le poison endommage de façon permanente le catalyseur. L'arsenic est le plus dangereux à cause de sa grande affinité pour le platine, ces poisons sont éliminés par le prétraitement qui joue le rôle d'un filtre. [1]

Tableau I.05. Poisons du catalyseur [1]

| Poisons | Teneur maximale |
|----------------|------------------------|
| Arsenic | 5 ppm |
| Plombe | 5 ppm |
| Cuivre | 5 ppm |
| Soufre | 1 ppm |

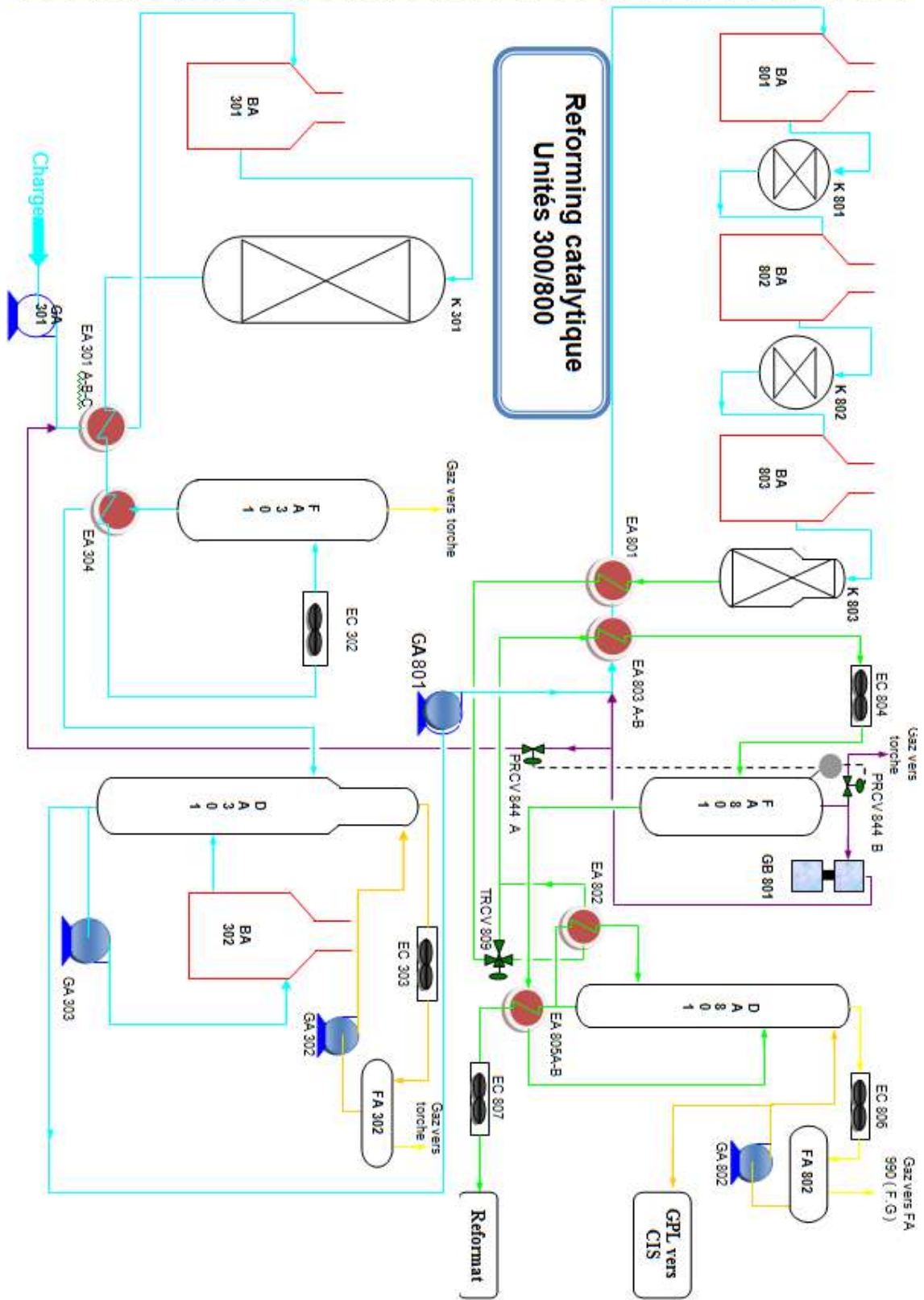


Figure I.6. schéma de procédé de reforming [1]

Chapitre II

Partie théorique

Introduction

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 Etats-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 Kellog** 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.

II.1.Prétraitement de naphta**II.1.1.Utilité de l'hydrotraitement dans le reforming**

L'élimination du soufre s'effectue principalement à partir du procédé d'hydrodésulfuration (HDS). Pour le traitement des essences, les raffineurs se doivent développer des techniques de désulfuration qui soient les plus sélectives possibles afin d'éliminer les composés soufrés.

L'objectif principal de prétraitement de naphta est de diminuer les effets néfastes des rejets de soufre qui sont :

- L'empoisonnement des catalyseurs à base de métaux utilisés dans le procédé de reforming catalytique
- La formation d'oxydes de soufre SO_x et surtout du dioxyde de soufre SO₂ qui, une fois dans l'atmosphère, peuvent s'hydrolyser et se transformer en H₂SO₄, responsable des pluies acides.
- L'utilisation de technologies plus performantes dans le traitement des émissions Gazeuses en sortie de pots d'échappement.

En effet, ces dispositifs présentent une olérance limitée à la présence de soufre. **[10]**

II.1.2.Réactions de l'hydrotraitement

Les différents hétéroatomes présents dans les coupes pétrolières sont enlevés des molécules qui les contiennent par réaction avec l'hydrogène à la surface du catalyseur. Ces réactions conduisent à la formation d'hydrocarbures plus ou moins saturés et à l'élimination du S, O et N sous la forme d'H₂S, d'H₂O et d'NH₃.

Les plus importantes réactions chimiques sont

- Conversion des composés de soufre organiques en sulfures d'hydrogène.
- Conversion des composés d'azote organique en ammoniac.
- Conversion des composés d'oxygène organique en eau.
- Saturation des oléfines.
- Conversion des halogénures organiques en halogénures d'hydrogène. **[5]**

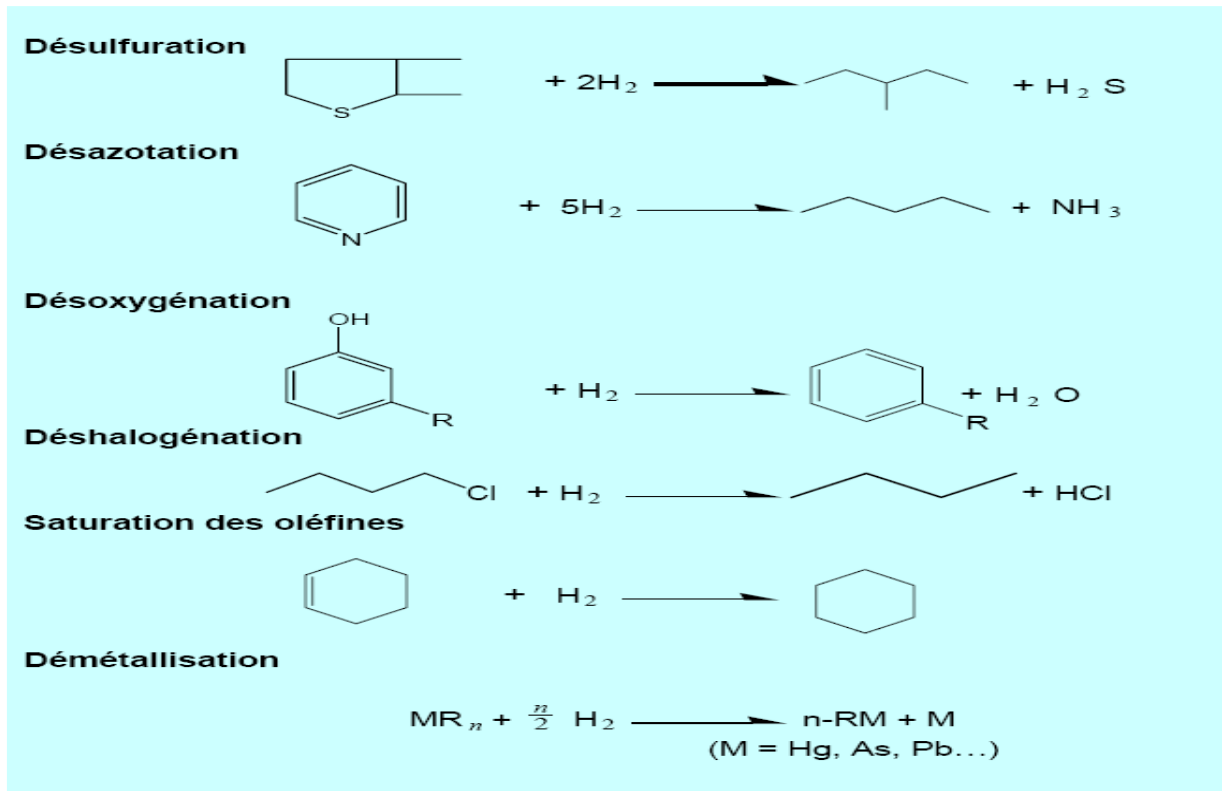


Figure II.1. Réactions chimiques du prétraitement [5]

II.1.3. Caractéristiques thermodynamiques

Les réactions de rupture des liaisons carbone-hétéroatome sont des réactions exothermiques comme l'indiquent les valeurs négatives des chaleurs de réactions du tableau suivant. Ces réactions sont complètes dans les conditions opératoires habituelles de l'hydrotraitement.

Tableau II.01. Chaleurs de réaction de certains composés pur traité par l'hydrotraitement [5]

| Réaction | Chaleur de réaction (kJ/mol) |
|---|------------------------------|
| $R-S-R + 2H_2 \longrightarrow 2RH + H_2S$ | -117 |
| $R-S-S-R + 3H_2 \longrightarrow 2RH + 2H_2S$ | -209 |
| $\text{Thiophène} + 4H_2 \longrightarrow \text{n-butane} + H_2S$ | -284.2 |
| $\text{2-propanethiol} + H_2 \longrightarrow \text{propane} + H_2S$ | -54.3 |
| $R-NH_2 + H_2 \longrightarrow RH + NH_3$ | -79.4 |

Les réactions d'hydrogénation sont réversibles dans les conditions opératoires de l'hydrotraitement. L'hydrogénation est favorisée par une augmentation de la pression d'hydrogène et une diminution de la température.

L'hydrogénation des oléfines est généralement quasi complète dans les conditions de l'hydrotraitement. par contre les réactions d'hydrogénation des aromatiques peuvent dans certaines conditions atteindre l'équilibre thermodynamique. [5]

II.1.4. Variables opératoires

Les variables opératoires cinétiques et thermodynamiques principales des procédés sont :

- La pression partielle d'hydrogène
- La température moyenne pondérée de réacteur
- La vitesse spatiale
- Le taux de recyclage et la pureté de l'hydrogène recyclé [5]

Le choix de ces variables conduit à la détermination :

- de la pression opératoire
- de schéma de procédé
- de l'investissement et du coût opératoire

Un facteur très important pour la définition des conditions opératoires est la nature de la charge.

A. Pression partielle d'hydrogène

L'hydrogène étant l'un des réactifs principaux, le choix de son niveau de pression est capital pour le bon fonctionnement du procédé. La figure II.2 illustre l'influence de la pression partielle d'hydrogène sur la performance en hydrodésulfuration d'une charge.

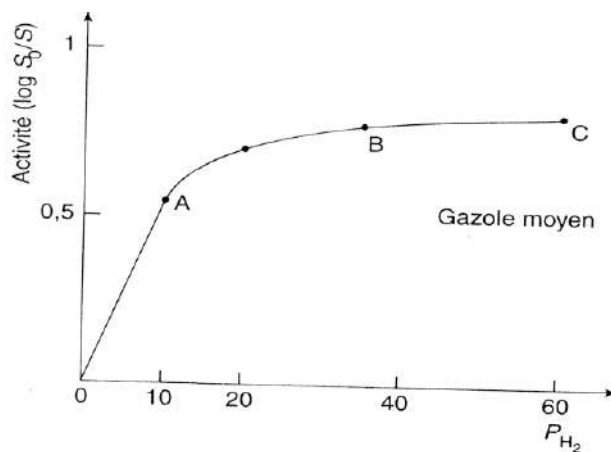


Figure II.2. Influence de la pression partielle d'hydrogène sur la performance en hydrodésulfuration d'une charge [5]

La zone A indique que la concentration en hydrogène à la surface du catalyseur augmente lorsque la pression d'hydrogène augmente, entraînant un accroissement de la vitesse de réaction.

La zone BC montre que la pression d'hydrogène a peu d'influence sur la vitesse de désulfuration car la surface du catalyseur est saturée en hydrogène

La pression partielle d'hydrogène a donc pour but de :

- déplacer les réactions dans le sens favorable
- minimiser les réactions parasites telles que la production de gaz et le dépôt de coke a la surface de catalyseur
- assurer une longue durée de fonctionnement stable de catalyseur

La pression partielle d'hydrogène nécessaire croit avec la lourdeur de la charge.

Pour une charge donnée elle varie avec la performance

La pression partielle d'hydrogène nécessaire pour l'hydrodésulfuration est 15-25 bars.

Le choix de la pression partielle est donc réalisé sur la base de considération suivante :

- Assurer des réactions rapides pour minimiser la quantité de catalyseur et donc la taille de réacteur

B. Température moyenne pondérée du lit catalytique

Les unités d'hydrotraitement sont opérées à performance constantes et à pression constante. Compte tenu de la désactivation progressive du catalyseur, le maintien du niveau de performance est assuré par l'augmentation de la température de réaction. On définit ainsi une température de début de cycle T_{DC} et une température de fin de cycle T_{FC} .

De plus les réactions de l'hydrotraitement étant exothermiques, un gradient croissant de température s'établit dans le lit catalytique.

A défaut de connaître exactement la température en chaque point du lit catalytique, le positionnement de thermocouples permet de mesurer les températures de plusieurs tranches de lit catalytique.

La température moyenne pondérée du catalyseur caractérise l'état thermique du lit catalytique. Néanmoins, en ce qui concerne la cinétique des réactions chimiques c'est évidemment le gradient de température du lit catalytique qui est déterminant.

Plusieurs autres températures peuvent être mesurées pour un réacteur d'unité d'hydrotraitement et en particulier :

- La température à la sortie du four de chauffage de la charge
- La température à l'entrée de réacteur
- La température à la sortie de réacteur

B.1. Température moyenne pondérée de fin de cycle

La température moyenne pondérée de fin de cycle est la température maximale que peut tolérer le catalyseur, elle est en fonction de la charge. En effet lorsque la température devient plus grande, le craquage thermique devient important et ne peut plus être modéré par une augmentation de la pression partielle d'hydrogène. A haute température, l'hydrogénation des aromatiques précurseurs de coke devient limitée thermodynamiquement et d'autre part les composés insaturés ont tendance à s'agglomérer ce qui mène à une désactivation accélérée du catalyseur par dépôt de coke. Cette température maximale définit la température de fin de cycle du catalyseur. Elle est en fonction de la nature de la charge et des qualités requises pour le produit (teneur en soufre, stabilité thermique, teneur en aromatiques, etc.)

B.2. Température moyenne pondérée de début de cycle

La température moyenne pondérée de début de cycle est choisie afin d'assurer une durée de fonctionnement stable de l'unité de un à trois ans, en générale compte tenu de la température moyenne pondérée de fin de cycle.

La température moyenne pondérée de début de cycle dépend des caractéristiques physicochimiques de la charge. par exemple, lorsque le poids moléculaire moyen de la charge augmente, la quantité de composés soufrés à traiter et la difficulté de la désulfuration augmentent. ceci se traduit par une diminution de la vitesse spatiale et une augmentation de la température de début de cycle.

La température moyenne pondérée de début de cycle du catalyseur est donc la variable principale d'une unité en fonctionnement, elle a une influence très importante sur la performance et sur la durée de cycle du catalyseur.

C. Vitesse spatiale horaire

La vitesse spatiale horaire (VVH) permet de connaître la quantité de catalyseur à mettre en place pour obtenir une performance donnée. Elle s'exprime en m^3 de charge (à 15°C) par m^3 de catalyseur et par heure. L'inverse de la VVH est généralement appelé temps de séjour.

La VVH dépend de l'activité du catalyseur, de la nature de la charge, et de la pression partielle d'hydrogène. pour une charge donnée il y a donc un compromis entre P_{H_2} , VVH et ΔT entre début et fin de cycle.

L'influence de taux de séjour sur le taux de désulfuration est matérialisée par la courbe de la figure II.2. Pour une charge donnée et un catalyseur CoMo /alumine

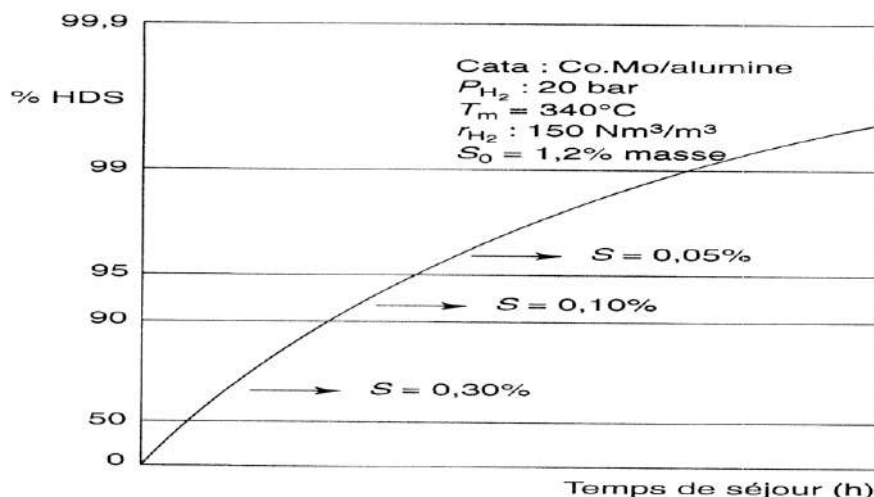


Figure II.3. Influence de temps de contact sur la performance en HDS d'une charge donnée [5]

D. Taux d'hydrogène ou taux de recyclage

L'utilisation optimale du catalyseur impose des pressions partielles d'hydrogène relativement importantes. Il est donc nécessaire d'introduire avec la charge des quantités d'hydrogène notablement supérieures à celle qui correspondent à la consommation chimique, afin de minimiser le besoin en hydrogène, un recyclage de gaz est prévu à partir du ballon séparateur, qui est complété par un appoint.

La pression partielle d'hydrogène dépend donc du rapport entre débit de recyclage d'hydrogène, de sa pureté, et du débit d'hydrocarbure.

Dans le réacteur, en dehors du maintien de la pression partielle d'hydrogène, le gaz de recyclage assure aussi la turbulence nécessaire au contact des réactifs dans le réacteur, de plus le gaz recyclé à l'entrée de l'unité augmente la turbulence dans les échangeurs et le four et améliore les conditions de transfert de chaleur.

II.1.5. Catalyseurs du prétraitement

Les catalyseurs d'hydrotraitement sont composés d'un support oxyde et d'une phase active sous la forme de sulfure de molybdène ou de tungstène promu par le cobalt ou le nickel.

Les formules communément employées sont les associations CoMo, et NiMo pour la phase active et l'alumine de grande aire spécifique pour le support.

Les teneurs en métaux sont habituellement de l'ordre de 9% masse de Mo et 2.5% masse de Co ou Ni. De nos jours les catalyseurs sont de plus en plus chargés en métaux avec des compositions de 12 à 15% masse de Mo et 3 à 5% masse de Co ou Ni.

D'une manière générale, la formule de type CoMo est employée pour l'hydrodésulfuration, la formule de type NiMo pour l'hydrogénation et l'hydrodésazotation. Certaines de ces formules catalytiques sont parfois dopées par le phosphore ou le fluor. On trouve également des formules contenant trois métaux NiCoMo ou FeCoMo.

Un catalyseur d'hydrotraitement est fabriqué avec ses métaux à l'état d'oxyde puis est ensuite activé par sulfuration dans le réacteur. Il se présente sous la forme de billes, extrudés cylindrique, anneaux, etc. La forme la plus communément employée est l'extrudé cylindrique de petit diamètre : 1.2 à 1.6 mm [5]

II.1.6 Support

Le support oxyde a plusieurs rôles, il doit tout d'abord fournir une grande aire spécifique pour permettre de déposer une grande quantité de phase active sous la forme la plus dispersée possible. Il doit ensuite conférer au catalyseur des propriétés mécaniques tels que résistance à l'encrassement. D'autres caractéristiques importantes de support sont la dimension des grains et la taille des pores. Ces dernières caractéristiques sont optimisées pour s'affranchir des limitations diffusionnelles. [5]

II.1.7. Différentes étapes d'une réaction catalytique

En catalyse de contact, la réaction se déroule entre les réactifs adsorbés à la surface du catalyseur. Le cycle catalytique comporte cinq étapes consécutives qui peuvent avoir une influence plus ou moins importante sur la vitesse globale de la transformation ; ces étapes sont les suivantes :

- 1) diffusion des réactifs sur le catalyseur.
- 2) Adsorption des réactifs sur le catalyseur.
- 3) Interaction en surface des réactifs adsorbés
- 4) Désorption des produits de la surface du catalyseur
- 5) Diffusion des produits quittant la surface vers le milieu entourant le catalyseur. [12]

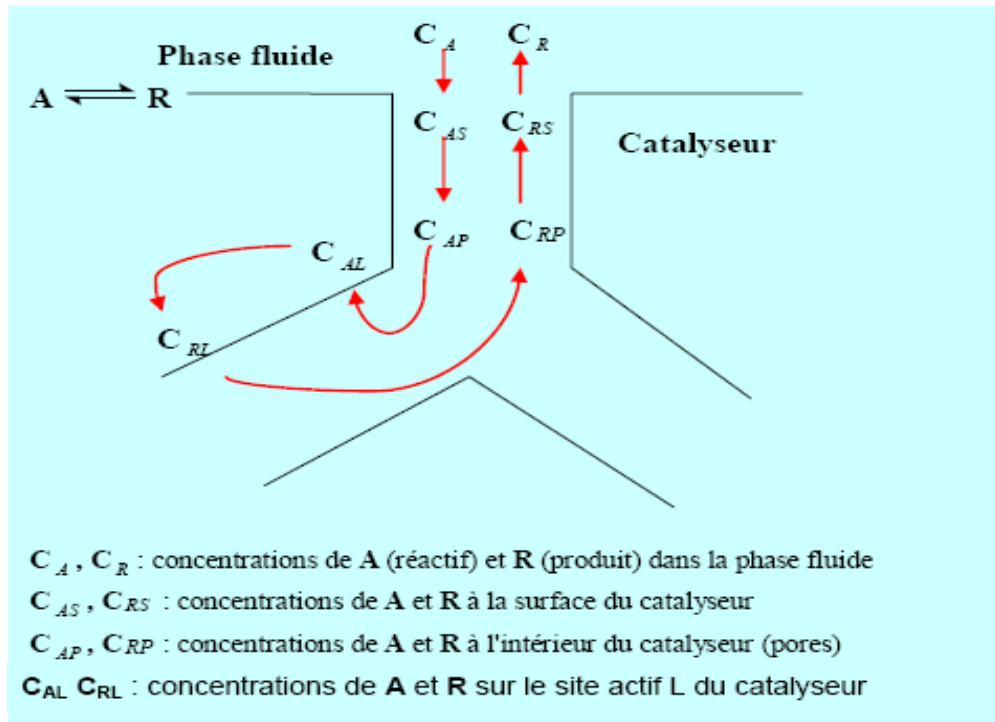


Figure II.4. différentes étapes d'une réaction catalytique [5]

II.1.8. Régénération de catalyseur

Les catalyseurs d'hydrotraitement se désactivent en fonction de temps principalement par dépôt de coke, la désactivation est rapide en début de cycle et devient lente en cours de cycle. ces dépôts de carbone sont favorisés par une haute température de réaction et une faible pression d'hydrogène. ce type de désactivation est réversible car le carbone peut être brûlé lors de la régénération.

Une autre source importante de désactivation est le dépôt des impuretés métalliques tels que Ni, V, Pb, As, etc. ces poisons sont irréversibles mais en générale ils se déposent en tête de lit catalytique. on peut donc procéder à un écrémage de la tête du lit et rajouter du catalyseur neuf si l'on souhaite économiser le catalyseur.

Les catalyseurs d'hydrotraitement sont régénérés plusieurs fois au cours de leur vie. la régénération consiste brûler le coke $C_x H_y$ et le soufre et l'azote qu'il contient, et à enlever le soufre de la phase sulfure.

Lorsque la régénération est réalisée dans le réacteur les étapes de combustion doivent être très précisément contrôlées. On les réalise par injection d'un mélange vapeur d'eau-air ou azote-air. dans les deux cas, la teneur en oxygène doit être très faible pour éviter un emballement de la combustion à cause de la très forte exothermicité des réactions de combustion. on procède généralement en augmentant très progressivement la concentration en

oxygène et la température. Grace à la régénération, la durée de vie d'un catalyseur peut ainsi atteindre une dizaine d'années. [5]

II.1.9. Caractéristiques des catalyseurs

Trois grandeurs fondamentales caractérisent l'action du catalyseur : l'activité, la sélectivité et la stabilité.

a. L'activité d'un catalyseur exprime sous différentes formes, on peut dire qu'elle est la vitesse de transformation des réactifs dans les conditions opératoires données. Une bonne activité se traduit par une vitesse de réaction élevée permettant soit d'utiliser peu de catalyseur, soit d'opérer dans des conditions opératoires peu sévères et notamment à une température relativement basse.

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

c. Stabilité : est définie par le temps pendant lequel l'activité et la stabilité du catalyseur restent inchangées. [5]

II.2. Le Reforming catalytique

Le reformage catalytique est le procédé de raffinage qui permet à partir d'essences de distillation direct d'obtenir un carburant à haut indice d'octane .les essences légère de distillation directe ont des indice d'octane 60a70 .les essences lourde ou naphtas des indice d'octane encore plus bas .[6]

II.2.1. L'indice d'octane

L'indice d'octane est une caractéristique essentielle qui détermine la qualité de l'essence et ces conditions optimales d'utilisation sont liées au rendement thermodynamique du moteur qui lui, augmente quand le taux de compression augmente.

On dira qu'une essence à un $NO=X$ si dans ce moteur elle se comporte au point de vue détonation comme un mélange étalon composé de X% volumique d'isooctane et de (100-X%) de n-heptane. [4]

II.2.2.Principales réactions chimiques reforming

Comme dans le cas où l'on cherche à obtenir un nombre d'octane élevé à partir d'un mélange d'hydrocarbures, la production d'aromatiques est issue des réactions suivantes

a) Réactions désirables

Les plus importantes réactions chimiques sont :

- la déshydrogénation des naphènes en aromatiques,
- la déshydrocyclisation des Paraffines,
- l'isomérisation,
- l'hydrocraquage des paraffines. [4]

b) Réactions parasites :

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 :

Formation de coke :

La réaction de formation de coke est irréversible et complète. Elle est la conséquence de la polymérisation des oléfines et des aromatiques lourds présents dans la charge.

La formation de coke est caractérisée par :

- une vitesse très lente,
- une haute température,
- une faible pression,
- un faible rapport H₂/HC. Le coke qui se dépose sur le catalyseur et réduit son efficacité. Le coke doit être éliminé périodiquement. [7]

II.2.3.Variables opératoires

Les variables opératoires étudiées ici seront : la température, la pression, la vitesse spatiale, le rapport molaire H₂ / HC et le type du catalyseur.

Il faut comprendre que 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, pour maintenir la valeur du NO, malgré la baisse de performances du catalyseur. La vitesse spatiale et le rapport H₂/HC sont également susceptibles d'être modifiés en cours de marche. L'étude de l'influence intrinsèque de ces paramètres va permettre de préciser ces généralités. [11]

II.2.3.1. Température

En règle générale, toute augmentation de la température d'entrée aux réacteurs se traduit par une augmentation de la sévérité.

Les réactions d'hydrocracking sont plus sensibles que les réactions d'aromatisations à l'élévation de température.

Pour des indices d'octane inférieur à 98, une élévation de température de 2°C élève l'indice d'octane de un point (cette élévation de 2°C doit être considérée comme l'élévation maximale de température à effectuer en une fois).

II.2.3.2. Pression

L'augmentation de sévérité par diminution de pression provoque une augmentation du NO, plutôt une légère augmentation de rendement et une diminution des légers d'où une essence plus lourde et un hydrogène plus pur, mais ceci au prix d'un cokage important qui nécessite des régénérations fréquentes.

Après une période de convergence vers les marches à moyenne pression et à longue durée de cycle, on assiste aujourd'hui à une évolution vers les basses pressions, qui permettent d'excellentes performances en NO et en rendement plateforme.

II.2.3.3. Vitesse spatiale VVH

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

Une diminution de la vitesse (diminution du débit de charge) favorise les réactions d'hydrocrackings mais n'a pratiquement pas d'influences sur les réactions d'aromatisations.

Ainsi une diminution de la vitesse spatiale à température constante augmente l'indice d'octane et diminue les rendements. Pour maintenir ces caractéristiques, il faudra donc diminuer les températures lors de toute réduction de débit.

D'une manière générale, toutes les fois que l'on réduit le débit de charge il faudra diminuer d'abord les températures ; si le débit est réduit en premier, il en résulterait un hydrocraquage élevé qui provoquerait un cokage du catalyseur. Inversement toutes les fois que l'on désire augmenter le débit de charge il faudra en premier lieu, élever le débit avant d'élever les températures.

II.2.3.4. Rapport hydrogène sur hydrocarbures (H₂/HC)

Ce rapport (molaire) est exprimé par la quantité d'hydrogène contenue dans les gaz recyclés sur la quantité de charge introduite. Le rôle du recyclage d'H₂ est de réduire la formation de coke sur le catalyseur. Par contre, ce recyclage au-dessus d'un minimum, n'a qu'une faible influence sur les réactions mises en œuvre.

Règles Opératoires :

Les mesures suivantes permettent d'accroître le rapport H₂/HC :

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

Ces mesures sont les seules qui aient une action directe sur le rapport H₂/HC. Cependant, certaines conditions de marche ont une influence négative sur ce rapport ; qui sont :

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

II.2.3.Catalyseur de reforming catalytique

Dans les procédés de reforming catalytiques deux types de catalyseurs sont employés à savoir :

- Catalyseurs monométalliques comportent du platine sur alumine chloré (Pt/Al₂O₃).
- Catalyseurs bimétalliques comportent du platine associé à un deuxième métal tel que le Rhénium (Rh), L'Iridium (Ir), le Germanium (Ge) ou L'étain (Et). [8]

II.2.3.2.Poisons des catalyseurs

Les catalyseurs au platine sont particulièrement sensibles à l'empoisonnement qui peut être provoqué :

- De façon permanente par les métaux : arsenic, plomb, cuivre et mercure.
- De façon réversible par le soufre, l'azote, l'eau et les halogénures.

Il est donc nécessaire d'effectuer une purification préalable de la charge.

- **Le soufre** et les composés soufrés conduisent à la formation d'H₂S qui inhibe la fonction hydrogénation-déshydrogénation du système catalytique par adsorption de ce dernier sur le platine. Cette inhibition temporaire est mise à profit avec les catalyseurs conventionnels neufs dont on limite temporairement la trop grande activité par l'injection de 0,2 à 0,4 % poids d'H₂S dans la charge afin d'éviter une formation prématurée de coke. Les systèmes bimétalliques sont dans l'ensemble plus sensibles que le platine seul à la présence de poison dans les charges (soufre en particulier). La spécification demandée est alors en général inférieure à 3 ppm ; certains catalyseurs peuvent néanmoins travailler avec une teneur supérieure (5 ppm).

- **L'azote** et ses dérivés agissent par production d'ammoniac qui inhibe la fonction acide du catalyseur.

- **L'eau** et les composés halogénés ont des rôles complémentaires. L'eau présente en excès provoque un entraînement des halogènes et une diminution de l'activité isomérisante et

craquante du catalyseur. Présente en trop faible quantité, l'eau facilite la formation de méthane. La teneur optimale en eau du gaz de recyclage doit être comprise entre 5 et 60 ppm suivant les types de catalyseurs utilisés. On peut réajuster les proportions par injection d'eau ou d'halogènes (sous forme de CCL_4 par exemple) selon le cas.

- La sensibilité aux poisons permanents est la même pour les divers types de catalyseurs (As <0,001 ppm, Pb, Cu ou Hg <0,05 ppm chacun à l'entrée des réacteurs).

Le prétraitement vise principalement à l'élimination des composés soufrés, généralement par une hydrodésulfuration de la charge, suivie d'une colonne de stabilisation pour séparer l' H_2S formé. Cette opération a l'avantage d'éliminer simultanément les autres contaminants. [9]

Chapitre III

Etude de l'efficacité du prétraitement

III.1. Position et analyse de problème

Sachant que le catalyseur du reforming (Platine) est un produit noble et cher, le design prévoit une pureté bien définie pour sa charge, donnée par le tableau III.1.

Tableau III.01 : Impuretés dans la charge [2]

| Impuretés | Teneur (entrée) ppm | Teneur (sortie) ppm |
|-----------|---------------------|---------------------|
| Soufre | 12,2 | 1 |
| Azote | 0.3 | 0.1 |
| Arsenic | 2 | 0.5 |
| Plomb | 2 | 0.2 |

La comparaison des différentes valeurs rend évident le choix de catalyseur du prétraitement qui consiste essentiellement à une désulfuration en présence du catalyseur HR306.

La teneur de la charge en azote, plomb et arsenic étant inférieur à celle donnée par le tableau des spécifications de la charge de reforming, parler donc de l'efficacité de l'unité de prétraitement veut dire, dans notre cas , parler sur le taux de désulfuration de naphta .

Le tableau III.2 donne les résultats des analyses sur la teneur en soufre et donc l'efficacité de l'unité calculée selon la formule suivante : $\text{Efficacité} = \frac{s_0 - s}{s_0} \times 100$

Avec S_0 : la teneur en soufre à l'entrée de l'unité 300

S : la teneur en soufre à la sortie de l'unité 300

Tableau III.2 : teneur en soufre en PPM (résultat des analyses)

| Echantillon | Entrée U 300 (ppm) | Sortie U300 (ppm) | Efficacités |
|-------------|--------------------|-------------------|-------------|
| Design | 12.2 | < 1 | 91.8 |
| 1 | 19 | 8.1 | 57.36 |
| 2 | 18,7 | 7.3 | 60.96 |
| 3 | 16.7 | 7.2 | 56.88 |
| 4 | 13.6 | 5.5 | 59.55 |
| Moyenne | 17 | 7.025 | 58.67 |

On remarque que l'efficacité de l'unité de désulfuration est effectivement très basse à une valeur moyenne de 58,67% ; par contre le design prévoit un taux de désulfuration plus de 91,8% .

III.1.1. Analyse de problème :

La position de problème ,que ce soit en terme d'une basse efficacité de désulfuration ou bien en terme d'une valeur moyenne assez élevée de la teneur en soufre de la charge de reforming rend nécessaire une étude plus détaillée qui doit consister à préciser :

- Quelles sont les conséquences d'une teneur élevée en soufre de la charge de reforming
- Quelles sont les causes de cette mauvaise efficacité
- Quelle est la solution possible tenant compte des causes et des conséquences (solution optimale)

a. Conséquences d'une teneur élevée en soufre

Les composés sulfurés présentent dans la charge du reforming catalytique sont décomposés par hydrogénation destructive en H_2S .

L' H_2S formé provoque l'inhibition cinétique de la fonction métallique selon la réaction réversible : $Pt + H_2S \rightleftharpoons PtS + H_2$

Le PtS n'étant pas aussi actif que le Pt, il s'ensuit donc par une réduction des fonctions de déshydrogénation et de deshydro-cyclisation sans que les réactions d'isomérisation et d'hydrocracking soient éprouvées.

Le soufre est donc un poison réversible pour le catalyseur au platine, mais il n'est considéré comme un poison temporaire que s'il est présent dans la charge pendant une courte période.

Il est cependant connu que le soufre provoque une désactivation du catalyseur ; son action désactivatrice est d'autant plus grande que la sévérité de marche.

D'autre part, une partie du soufre présent dans la charge se combine aux parois métalliques de l'installation pour donner des sulfures de fer qui se déposent sur le catalyseur. pendant la régénération ces sulfures métalliques sont transformés en SO_2 et SO_3 qui peuvent se combiner à l'alumine (sulfatation du catalyseur) pour donner des produits stables .il en résulte une désactivation du catalyseur (rappelons que le filtre de la pompe de charge de reforming GA801 se bouche de temps en temps et que d'après une simple analyse par combustion nous avons trouvé que seulement 18% poids était du coke et que le reste a donné

après l'attaque par l'acide HCl une solution jaune qui probablement indique la présence du fer.

b. Causes de cette mauvaise qualité

La réponse sur cette question constitue en partie l'objectif de notre étude. Rappelons que l'unité d'hydrotraitement est constituée d'une section réactionnelle où l'attaque sélective des composés sulfurés qui se réalisent dans le réacteur K301.

Le produit de la réaction (H_2S) est éliminé en partie sous forme gazeuse dans le gaz de purge du ballon séparateur FA301. L'autre partie se trouve dissous dans la phase liquide qui constitue l'alimentation du stripper DA 301 où le gaz H_2S sera éliminé.

Dans le cas d'une marche normale de la colonne DA 301, l' H_2S est éliminé à 100% et la teneur en soufre dans le liquide à la sortie de cette colonne ne correspond qu'au soufre non transformé.

Dans notre cas les teneurs en soufre figurant dans le tableau 3-2 correspondent au soufre total sans pouvoir distinguer les deux formes ; ainsi donc si on écrit la moyenne de 7 ppm sous forme d'une somme de deux composantes X et Y

$$7 = X + Y \quad \text{Avec :}$$

X : la teneur en soufre en ppm à la sortie de l'unité correspondante au soufre combiné (non transformé)

Y : la teneur en soufre en ppm à la sortie de l'unité correspondante au soufre sous forme H_2S (non strippé)

L'efficacité de l'unité est dans notre cas le résultat de fonctionnement des deux sections.

Cette analyse du problème impose le suivi et l'étude des deux sections de l'unité.

III.2. Etude du réacteur K301 (la section réactionnelle)

On commence l'étude du réacteur d'hydrodésulfuration, K301 par :

- Un bilan massique des unités 300 qui nous permettra de calculer d'une façon précise la VVH et la pression partielle à la sortie du réacteur.
- La comparaison de la pression partielle d'hydrogène avec la valeur du design.
- L'étude du couple (Température-VVH) sera le deuxième point de cette étude qui consiste essentiellement à la détermination de l'intervalle de température (début-fin) de cycle en fonction de la VVH de marche.
- Vérification des catalyseurs de prétraitement et de reforming

Les données de départ :

Les débits volumiques Indiqués par les FRC

Tableau III.3 : Débits volumiques Indiqués par les FRC [2]

| Produits | FRC | Débit |
|-----------------|---------|-------------------------|
| Naphta (charge) | FRCV301 | 13,5 m ³ /h |
| Reformat | FRCV812 | 11,5 m ³ /h |
| Gaz FA 301 | FR305 | 1050 Nm ³ /h |
| Gaz FA302 | FR310 | 360 Nm ³ /h |
| Gaz FA802 | FR815 | 120 Nm ³ /h |

Les débits volumiques indiqués dans le tableau doivent être corrigés par des formules de corrections :

Pour les gaz

$$Q = \frac{(\text{indication FR})}{22.4} \cdot \left(\frac{P_r \cdot M_r}{T_r} \cdot \frac{M_d \cdot T_d}{P_d} \right)^{\frac{1}{2}}$$

P_r : Pression réelle du gaz en Kg/cm²

P_d : Pression design du gaz en Kg/cm²

T_d : Température design du gaz en °K.

T_r : Température réelle du gaz en °K.

M_r : Poids moléculaire réelle du gaz en kg/k mole.

M_d : Poids moléculaire design du gaz en kg/k mole.

Pour les liquides

$$Q = \text{indication FR} \cdot \sqrt{(d_{rcor}/d_{dcor})} \cdot d_{4d}^{15} \cdot 10^3$$

d_{rcor} : Densité réelle corrigée.

d_{dcor} : Densité design corrigée.

d_{4d}^{15} : Densité design à 15 °C

III.2.1. Caractéristiques de la charge

- ✓ La densité à 15 °C = 0.7442.



Figure III.01. Mesure de la densité.

- ✓ La TVR à 37,8°C = 0.160 bar.



Figure III.02. Mesure de la TVR

- ✓ Le débit volumique = 13.5 m³ /h.

Tableau III.4 : L'analyse chromatographique de naphta stabilisée charge de reforming.

| Composition | C3 | iC4 | nC4 | iC5 | nC5 | C6 | C7 | C8 | C9 | C10 |
|-------------|------|------|------|-----|------|------|-------|-------|-------|-------|
| % | 0.24 | 0.11 | 0.62 | 0.5 | 1.21 | 5.32 | 25.75 | 28.47 | 24.17 | 13.61 |

- ✓ Distillation ASTM



Figure III.03. distillation ASTM

Tableau III.5 : La gamme de distillation ASTM : 75-163.

| PI% | 5% | 10% | 20% | 30% | 50% | 70% | 80% | 90% | 95% | PF% |
|-----|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 75 | 95 | 100 | 105 | 110 | 119 | 128 | 133 | 144 | 150 | 163 |

La composition molaire, et la masse moléculaire moyenne de la charge sont représentées dans le tableau suivant :

Tableau III.6 : La composition molaire, et la masse moléculaire moyenne de la charge.

| N° | Constituants | M _i | X _i | M _i .X _i |
|----|-----------------|----------------|----------------|--------------------------------|
| 01 | C ₃ | 44 | 0,0024 | 0,1056 |
| 02 | iC ₄ | 58 | 0,0011 | 0,0638 |
| 03 | nC ₄ | 58 | 0,0062 | 0,3596 |
| 04 | iC ₅ | 72 | 0,005 | 0,36 |
| 05 | nC ₅ | 72 | 0,0121 | 0,8712 |
| 06 | C ₆ | 86 | 0,0532 | 4,5752 |
| 07 | C ₇ | 100 | 0,2575 | 25,75 |
| 08 | C ₈ | 114 | 0,2847 | 32,4558 |
| 09 | C ₉ | 128 | 0,2417 | 30,9376 |
| 10 | C ₁₀ | 142 | 0,1361 | 19,3262 |
| Σ | | | 1 | 114,805 |

La masse moléculaire moyenne : $M_{moy} = \sum M_i \cdot X_i$

$$M_{moy} = 114,805 \text{ kg/ kmol}$$

Calcul de débit massique de la charge:

T= 30°C

$d_{r\text{cor}} = 0,73145$

$d_{4d}^{15} = 0,7437$

$d_{d\text{cor}} = 0,73095$

Le débit massique de la charge :

$$Q = 10043,38 \text{ kg/h}$$

Le débit molaire:

$$Q = 87,482 \text{ kmol/h}$$

III.2.2. Calcul des débits intermédiaires (gaz de recyclage)

La composition molaire et la masse moléculaire moyenne de gaz de FA 801 sont représentées dans le tableau suivant :

Tableau III.7 : La composition molaire et la masse moléculaire moyenne de gaz de FA 801

| Constituants | M _i | X _i | M _i .X _i |
|-----------------|----------------|----------------|--------------------------------|
| H ₂ | 2 | 0,6320 | 1,264 |
| C ₁ | 16 | 0,1730 | 2,768 |
| C ₂ | 30 | 0,1110 | 3,33 |
| C ₃ | 44 | 0,0497 | 2,1868 |
| iC ₄ | 58 | 0,009 | 0,522 |
| nC ₄ | 58 | 0,0098 | 0,5684 |
| iC ₅ | 72 | 0,0038 | 0,2736 |
| nC ₅ | 72 | 0,0023 | 0,1656 |
| C ₆ | 86 | 0,0094 | 0,8084 |
| Σ | | 1 | 11,8868 |

La masse moléculaire moyenne de gaz de recyclage :

$$M_{\text{moy}} = 11,8868 \text{ kg/kmol}$$

Calcul de débit de gaz de recyclage vers U300

On a:

$$P_r = 26 \text{ bar}$$

$$T_r = 45 \text{ °C}$$

$$M_r = 11,8868 \text{ Kg/Kmol}$$

$$P_d = 29 \text{ bar}$$

$$T_d = 64 \text{ °C}$$

$$M_d = 9,7 \text{ Kg/Kmol}$$

Le débit volumique de gaz de recyclage vers U300 est de 1250 N m³ /h

$$\text{Le débit massique } Q = \frac{1250}{22,4} \times \left(\frac{26 \times 11,88}{45 + 273} \cdot \frac{9,7 \times (64 + 273)}{29} \right)^{\frac{1}{2}} = 583,908 \text{ kg/h}$$

Donc le débit massique :

$$Q = 583,908 \text{ kg/h}$$

Le débit molaire :

$$Q = 49,122 \text{ kmol/h}$$

III.2.3. Calcul de rapport molaire hydrogène sur hydrocarbures (H_2 / HC) vers unité 300 :

Le débit molaire d'hydrogène dans le gaz de recyclage F_{H_2} est égale au débit molaire de gaz de recyclage F_{recy} multiplié par la fraction molaire d'hydrogène dans ce gaz X_{H_2}

$$F_{H_2} = F_{recy} \times X_{H_2} = 0,6320 \times 49,122 = 31,045 \text{ kmol/h}$$

Le rapport molaire $H_2 / HC = 31,045/87,482 = 0,354$

Donc :

$$H_2 / HC = 0,354$$

III.2.4. Calcul de la pression partielle en hydrogène (P_{H_2}) à la sortie de réacteur k301

$$P_{H_2} = n_{H_2} \times P_{tot}$$

$$n_{H_2} = \frac{\text{débit molaire } H_2}{\text{débit molaire total}} \quad , \quad P_{tot} = 22,2 \text{ bar}$$

Le débit molaire totale = débit molaire de gaz de recyclage + débit molaire des HC

$$P_{H_2} = \frac{31,045}{49,122 + 87,482} \times 22,2 = 5,045 \text{ bar}$$

Donc la pression partielle de l'hydrogène

$$P_{H_2} = 5,045 \text{ bar}$$

III.2.5. Effet de la pression de l' H_2

La pression d'hydrogène dans le réacteur à un double rôle d'une part favorise la réaction chimique de décomposition des composés sulfurés avec formation de l' H_2S , d'autre part empêche la formation de coke sur le catalyseur.

Le tableau III.8 donne des renseignements sur quelques paramètres de marche actuelle et de design.

Tableau III.8 : quelques paramètres de marche actuelle et de design.

| Paramètre | Design | Actuels |
|-----------------------------------|----------|-------------|
| V _{vh} (h^{-1}) | 12,02 | 7,84 |
| Pression totale (bar) | 21,68 | 22,2 |
| Pression partielle d' H_2 (bar) | 9,57 | 5,045 |
| Débit de gaz vers U300 m^3 / h | 3841 | 1250 |
| Pureté gaz recyc $H_2\%$ | 76,8 | 63,2 |
| H_2/HC U300 (mol/mol)/(l/l) | 0,95/143 | 0,354/92,59 |
| H_2/HC reforming (mol/mol) | 5 | 10,1 |

Remarque : dans les conditions actuelles la chute de la pression partielle doit être Compensée par la chute de la vitesse spatial VVH pour garder la performance de marche.

III.2.5.1. Calcul de la constante de vitesse :

La relation (1) montre comment la pression partielle de l'hydrogène influe sur le Taux de désulfuration.

$$\ln \frac{s_0}{s} = k\phi = \frac{k.p.\left(\frac{H_2}{HC}+1\right)}{VVH} \dots\dots\dots(1)$$

k : constante de vitesse.

p : pression totale.

VVH : débit de la charge /volume de catalyseur.

$\frac{H_2}{HC}$: Litres d' H_2 /litres charge.

s_0, s : % soufre entrée et sortie.

Pour un catalyseur neuf : $S_0 = 12.2$ ppm et $S = 1$ ppm.

$$k = \ln \frac{12.2}{1} \cdot \frac{12.02}{(143+1) \cdot 21.68} = 9.6 \cdot 10^{-3} h^{-1} \cdot bar^{-1}.$$

La constante de vitesse : $k = 9.6 \cdot 10^{-3} h^{-1} \cdot bar^{-1}$

Le même pour nos conditions actuelles ($VVH = 7.84 h^{-1}$, $p = 22.2$ bar, $\frac{H_2}{HC} = 92.59$)

$$\ln \frac{12.2}{s} = \frac{9.6 \cdot 10^{-3} \cdot (92.59+1) \times 22.2}{7.84} = 2.544.$$

$s = 0.95$ ppm pour une $Vvh = 65\%$ VVH design

Alors si on marche au même Vvh de design on trouve $s = 2.32$ ppm ce qui se traduit par une chute d'efficacité de **91,8% à 80,98%**

III.2.5.2. Choix de la température

L'élévation ou la diminution de la température du réacteur modifie la vitesse des réactions chimiques ceci se traduit par une variation de la valeur pseudo-constante de vitesse K relative à la relation suivante :

$$\text{Log} \frac{s_0}{s} = k \times \frac{1}{VVH}$$

Connaissant une valeur de k à une température, on peut calculer la nouvelle valeur à une autre température selon la formule d'Arrhénius suivante :

$$\text{Log} \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{4.575} \times \left(\frac{1000}{T_1} - \frac{1000}{T_2} \right).$$

Avec E_a l'énergie d'activation apparente en Kcal/mol dépendante du type de catalyseur et de sa nature ainsi que de la nature de la charge, dans notre cas $E_a = 13$ kcal/mole est une bonne approche.

Le réglage de la température se fait suivant la performance désirée et donc elle varie du début à la fin de cycle, suivant la nature et le débit de la charge.

Il est donc très intéressant de savoir quelle est la température nécessaire ou bien les limites pour différentes valeurs de la VVH.

Sachant que dans notre cas les températures limites sont 330 début de cycle et 370 fin de cycle donnée par le design ; nous pouvons calculer quelles sont les valeurs correspondant pour des débits plus faibles ou plus élevées que 100%.

On fixe la VVH a une valeur est égale a 65% du design (la marche actuelle).

- au début de cycle on peut écrire :

$$\text{Log} \frac{12,2}{1} = k \times \frac{1}{VVH} = k \times \frac{1}{12,02} \dots\dots\dots(1).$$

k= 13,05804 h⁻¹

Donc : **k=13,05804 h⁻¹** pour un catalyseur neuf au début de cycle à **T₁ =330 C⁰**.

Si maintenant on est à 65 % du design alors on a :

$$\text{Log} \frac{12,2}{1} = k' \times \frac{1}{VVH \times 0,65} \dots\dots\dots(2).$$

Divisant (2) sur (1) on trouve : **k'=0.65 k**.

Et $\text{Log} \frac{k'}{k} = \log 0,65 = \frac{13}{4,57} \times \left(\frac{1000}{603} - \frac{1000}{T_2} \right)$.

Donc si on travaille avec une VVH=65% du design, La température de début de cycle est devient : **T₂=307C⁰**

- à la fin du cycle on a toujours **k=13,05804 h⁻¹** à **T₁=370C⁰** .

Si on est à 65 % du design alors $\log \frac{12,2}{1} = k' \times \frac{1}{VVH \times 0,65}$.

k'=0,65 k.

Et $\text{Log} \frac{k'}{k} = \log 0,65 = \frac{13}{4,57} \times \left(\frac{1000}{643} - \frac{1000}{T_2} \right)$.

Donc Si on travaille avec une VVH=65% du design, La température de fin de cycle est devient **T₂=344C⁰**

- **Remarque** : Rappelons que les valeurs de design de la température au début de cycle **T₁ =330 C⁰** et à la fin du cycle **T₁=370C⁰** .

Les valeurs qu'on a trouvée sont égales à : **T₂=307C⁰** début de cycle et **T₂=344C⁰** fin de cycle donc elles sont basses ces dernier temps avec une diminution inférieure à 7% qui reste dans les normes (<10%).

III.3. Vérification des catalyseurs de prétraitement et de reforming

III.3.1. Catalyseur du prétraitement HR306

Selon les données industrielles des manuelles opératoires de la nouvelle raffinerie, Le catalyseur chargé dans le réacteur de prétraitement K301 est le catalyseur Pro-catalyse HR306 (Axens).

Il se présente sous la forme d'un extrudé d'alumine Al_2O_3 de très haute pureté de 1.2 mm de diamètre, imprégnés d'oxydes de Cobalt CoO_3 et de molybdène MoO_3 .

La durée de vie de ce catalyseur n'est pas mentionnée dans la fiche technique de l'unité ; Le catalyseur voit son activité décroître au cours du déroulement du cycle. Ceci est du principalement à la formation de dépôt de coke de gommes dans le lit catalytique ce qui augmente progressivement la température réactionnelle pour obtenir le produit aux spécifications désirées ce qui diminue son activité.

L'opération de régénération aura pour but d'enlever ce coke et ces gommes par combustion et de restituer ainsi l'activité après initiale.

La date de la mise en place début de mise en service c'est 1980. La durée de cycle est d'une année ; si certains poisons ne sont pas présents dans la charge le catalyseur vivra longtemps avec des bonnes régénérations chaque fin de cycle.

Il est alors à signaler que ce catalyseur qui date depuis 1980 et qui opère face aux poisons durant 28 ans est déjà amorti et il doit être changé immédiatement.

III.3.2. Catalyseur de la section reforming

Le catalyseur de la section de reformage est du Platine Pt ; ce dernier est très sensible vis-à-vis du soufre et des composés soufrés, malgré cette sensibilité la section reçoit du naphta non-désulfuré ce qui nous ramène à souligner que ce catalyseur est empoisonné depuis longtemps et cette section travaille sans catalyseur. Alors ce catalyseur n'est plus actif et il faut le changer immédiatement.

III.3.3. Conclusion et recommandations

D'après les calculs de vérification des paramètres de marche et de taux de charge de l'unité de prétraitement, et d'après ceux de design on peut conclure après remarques que les valeurs trouvées sont acceptables et ne sont pas loin des conditions opératoires de design.

Alors le problème d'un mauvais prétraitement et d'un mauvais reformage de naphta réside dans le catalyseur en lui-même qui n'a pas été changé depuis 1980.

On suggère le remplacement de cet ancien catalyseur (CoO₃) par un nouveau catalyseur plus actif et de cesser les opérations de régénérations inutiles qui gaspillent de l'énergie.

On recommande aussi le changement imminent du catalyseur de la section de reformage qui est esquiné et épuisé par les produits soufrés venant avec le naphta mal traité.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Le procédé de reforming catalytique dans la nouvelle raffinerie RHM2/HMD a pour but de produire l'essence automobile à haut indice d'octane, La baisse de l'indice d'octane du reformat est due essentiellement à la présence des principaux poisons contenus dans la charge naphta tels que : le soufre, les composés soufrés et/ou azotés, l'arsenic etc...

Le procédé de reforming est très difficile à exploiter car il dépend d'un autre procédé de prétraitement et de plusieurs paramètres opératoires qui ne sont pas faciles à maîtriser.

L'élimination du soufre, des composés soufrés et des autres poisons s'effectue principalement durant la phase du procédé de l'hydrotraitement qui est l'hydrodésulfuration (HDS) en présence de l'hydrogène et du catalyseur HR 306 qui est un mélange d'oxydes de Cobalt et de Molybdène sur support d'Alumine.

L'objectif principal de prétraitement de naphta est de diminuer les effets néfastes du soufre et des autres poisons sur le catalyseur de la section de reforming qui est le Platine.

Depuis quelques temps on a remarqué que la qualité de naphta n'a pas amélioré et son indice d'octane demeure presque inchangé, depuis lors un diagnostic des deux sections de prétraitement et de reforming est lancé.

Les prélèvements des échantillons de naphta désulfuré montrent que sa teneur en soufre dépasse parfois 12 ppm ce qui implique que la section de désulfuration ne fonctionne pas correctement.

La vérification et les calculs des paramètres opératoires de cette unité montrent que ces derniers ne sont pas vraiment loin de ceux conçus par le design sauf pour la pression de l'hydrogène ou autrement le taux de charge qu'il faut élever.

Quand on s'est penché sur l'étude du catalyseur de prétraitement on s'est aperçu qu'il date de 1980 son recyclage se fait après chaque durée de cycle de 12 mois donc on peut dire aisément que ce catalyseur doit être changé car sa durée de vie sera expirée après 38 de service.

Il est aussi à signaler que le catalyseur de la section de reforming qui est exposé d'une façon journalière aux poisons est anéanti et est expiré ce qui nécessite son changement immédiat.

Donc pour assurer un bon fonctionnement du reforming catalytique on suggère les points suivants :

- ❑ Ajuster la pression partielle d'hydrogène dans l'unité de prétraitement à une valeur plus proche de celle donnée par le design.

- ❑ Changer immédiatement les catalyseurs des deux sections par de nouveaux catalyseurs en respectant la durée de cycle et les conditions de régénération de chacun.

Références Bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] Présentation de la nouvelle raffinerie de Hassi Messaoud, RHM2.
Mars 2007
- [2] Manuel opératoire de l'unité de distillation atmosphérique.
- [3] Hellali Naima : Production de l'essence sans plomb la nouvelle raffinerie de Hassi-Messaoud plomb Mémoire de Master, Université de Kasdi Merbah Ouargla 2005
- [4] PIERRE WUITHIER. LE PETROLE : Raffinage et génie chimique (Tome I) 2eme édition. Paris : Edition Technip, 1972
- [5] PIERRE LEPRINCE : "le Raffinage du pétrole " : Procédés de transformation (tome 3) Edition Technip -Paris1998.
- [6] G.LEFEBVRE : Chimie des hydrocarbures Edition Technip 1978
Paris
- [7] IFP training- 2005 ENSPM formation industrie
- [8] LATTAMN SARA ; Rapport de stage, 2015.
- [9] A.Chauvel, G.Lefebvre, C. Raimbault :Production d'oléfines et d'aromatiques: le vapocraquage et les BTX Éditions Technip (mars 1980)
- [10] European Commission AEAT/ENV/R/0372, Novembre 2000, issue 5
- [11] Bensaddik Hanane et Bensaoud Oulfa Etude de l'augmentation de taux de charge de l'unité du reforming catalytique à la RHM2 plomb Mémoire de Master, Université de Kasdi Merbah Ouargla 2006
- [12] J. F. Le Page Catalyse de contact : conception, préparation et mise en œuvre des catalyseurs industriels Éditions Technip 1978 paris

تم بناء المصفاة RHM2 / HMD للحصول على المنتجات التجارية وهي : (البنزين ، الكيروسين ، الديزل ...) كما تم تصميم وحدة الإصلاح التحفيزي لإنتاج البنزين عالي الأوكتان. خلال تواجدها بالمصفاة لم تكن هذه الوحدة تشتغل طبيعيًا لأن عدد الأوكتان ظل دون تغيير تقريبًا ؛ كان إلزاما علينا التحقق من وحدة المعالجة المسبقة ووحدة الإصلاح التحفيزي. بعد حساب المقادير الفيزيائية للتشغيل وجدنا أن الاختلافات بينها وبين قيم التصميم لا تتجاوز 7% (>10%) مما يلغي احتمال وجود مشكلة في المقادير الفيزيائية للتشغيل. يبين التحقق من الوسائط المحفزة لوحدة المعالجة المسبقة ووحدة الإصلاح أن المحفز الأول لم يتم تغييره ويعود تاريخه إلى عام 1980 ، وهو ما يفسر ارتفاع كمية الكبريت في البنزين منزوع الكبريت و التي تتجاوز في بعض الأحيان 12 جزءًا في المليون ؛ وقد أثرت كمية الكبريت هذه بمرور الوقت على المحفز الثاني (Pt) لوحدة الإصلاح و عليه يجب التغيير الفوري للمحفزين معا

الكلمات المفتاحية: البترول ، البنزين ، التكرير ، الإصلاح التحفيزي ، المعالجة المسبقة ، الأوكتان ، المحفز

Résumé :

La raffinerie RHM2/HMD a été construite pour la production des produits commerciaux à savoir : (essence, kérosène, gasoil...). L'unité de reforming catalytique a été conçue pour produire de l'essence super à indice d'octane élevé. Durant notre présence, le fonctionnement de l'unité n'était pas normal car l'indice d'octane de l'essence demeure presque inchangé ; notre but était de vérifier l'unité de prétraitement et celle de reformage catalytique. Après les calculs les paramètres opératoire on a trouvé que les différences entre elles et les valeurs de design ne dépasse pas 7% (< 10%) ce qui élimine la probabilité d'un problème de paramètres opératoires. La vérification des catalyseurs de l'unité de prétraitement et celle de reformage montre que le premier n'a pas été changé et date de 1980 ce qui explique la teneur élevé du soufre dans le naphta désulfuré qui dépasse parfois 12 ppm ; cette teneur qui avec le temps a esquiné et épuisé le deuxième catalyseur (Pt) de l'unité reformage ce qui nous oblige à recommander le changement immédiat des deux catalyseurs.

Mots clés : pétrole, naphta, raffinage, reformage catalytique, prétraitement, indice d'octane, catalyseur.

Abstract

The refinery RHM2 / HMD was built for the production of commercial products namely: (gasoline, kerosene, diesel ...). The catalytic reforming unit was designed to produce high octane gasoline. During our presence, the operation of the unit was not normal because the octane number of gasoline remains almost unchanged; our goal was to check the pretreatment unit and the catalytic reformer unit. After the calculations of the operating parameters we found that the differences between them and the design values do not exceed 7% (<10%) which eliminates the probability of an operating parameters problem. The verification of the both catalysts of the pretreatment unit and the reforming unit shows that the first has not been changed and dates from 1980, which explains the high sulfur content in desulfurized naphtha which sometimes exceeds 12 ppm; This sulfur amount has over time exhausted the second catalyst (Pt) of the reforming unit which requires the immediate change of the two catalysts.

Keywords: petroleum, naphtha, refining, catalytic reforming, pretreatment, octane number, catalyst.