

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



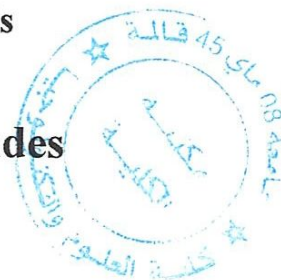
Université 8 Mai 1945 Guelma

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Génie des Procédés

Mémoire de Projet de Fin d'Etudes

2^{ème} Année Master



***SIMULATION PAR HYSYS DE LA COLONNE DE
FRACTIONNEMENT C4 AU NIVEAU DE LA
RAFFINERIE DE SIKDA (RAIK)***

Filière : Génie des Procédés

Spécialité: Génie Chimique

Présenté par :

Melle. HEURMI IMENE

Sous la direction de :

Dr. M. BENDJABALLAH

Juin 2012



REMERCIEMENTS



Je remercie

Le Bon Dieu de m'avoir grâcié pour vivre,

Apprendre davantage et découvrir ...

Je tiens tout d'abord à exprimer toute ma gratitude à Monsieur MALEK BENDJABALLAH qui m'a aidé à réaliser ce travail. Ses conseils avisés, sa rigueur scientifique et son soutien permanent m'ont permis de mener à bien ce travail.

Je tiens à exprimer mes remerciements à tous les ingénieurs et techniciens de l'unité de reforming catalytique et surtout Monsieur Arbi Agoun, IBTISSEM, MATLAOUI AISSA, TABOUCH, NAFIR AZIZ, ROUABAH OMAR.

Je remercie également les examinateurs

De ce modeste mémoire

Et tous ceux qui m'ont aidé à réaliser ce

Projet

Sans oublier de remercier tous mes enseignants du département de génie des procédés de l'université 08 Mai 1945 Guelma.



DEDICACE

A ma chère mère et mon cher père

*Pour l'éducation et le grand amour dont ils m'ont entouré
depuis ma naissance. Et pour leurs patiences et leurs sacrifices*

A mes chers grands parents et à l'esprit de ma grande mère

*A ma chère sœur *IBTISSEM**

*A mes chers frères *MOHAMED, AMAR, SALEM, BADISS**

A tous mes proches

A tous mes amies

A tous ce que j'aime

Je dédie ce travail

IMENE



Sommaire

Liste de tableaux.....	i
Liste de figures.....	ii
Glossaires des abréviations et symboles.....	iii
Introduction générale.....	1
Positionnement de problème.....	3

Chapitre -I- présentation du complexe

Introduction.....	4
I.1-.Situation géographique.....	4
I.2- Objectif.....	5
I.3-Les principales unités de raffinage.....	5
I.4-Principales installations de la raffinerie	6
I.5-Procédés d'obtention des bases pour essences	7
I. 5.1- Distillation du pétrole.....	7
I. 5.2- Craquage catalytique.....	7
I. 5. 3- Alkylation	8
I. 5. 4-Isomérisation	8
I. 5. 5-Oligomérisation.....	8
I. 5.6- Reformage catalytique	9
I.6- Les hydrocarbures aromatiques	9
I. 6. 1- Définition.....	9
I.6.2- Importance des aromatiques	9
I.7- Caractéristiques des essences	9
I .7. 1-L'indice d'octane	9
I.7. 2-Tension de vapeur (TVR).....	10
I .7. 3- La densité	10
I. 7. 4- Distillation ASTM	11

Chapitre -II- Unité d'affectation

Introduction.....	12
II.1. But de l'installation de reforming catalytique.....	13
II.2-Les différents procédés de reformage catalytique	13

II.3- Description du reforming catalytique “ Magnaforming”.....	14
II .3. 1-Objectif de l'unité	14
II. 3. 2. 1-Section prétraitement.....	15
II. 3.2. 2-Section Magnaforming	16
II. 3. 2 .3-Section Fractionnement.....	18
Chapitre –III-chimie du procédé	
Introduction.....	20
III.1- Réactions de reforming catalytique	20
III.1.1-Réactions du prétraitement	20
III .1. 1.1-Elimination du soufre	21
III 1.1 2-Elimination de l'Azote.....	21
III .1.1. 3- Elimination de l'oxygène.....	22
III .1. 1. 4-Saturation des oléfines	23
III. 1 .1 .5- Elimination des métaux.....	23
III.1.2. Les réactions du Magnaforming	23
III .1 .2 .1-Déshydrogénation des naphitènes en aromatiques	23
III .1 .2.2-Hydrocraquage des paraffines	24
III .1 .2 .3-Isomérisation	25
III .1. 2. 4-Déshydrocyclisation des paraffines en naphènes	25
III .1 .2 .5-Formation du coke	26
III.2-La répartition des réactions dans les réacteurs	27
III .2. 1-Capacité et paramètres essentiels de marche de l'unité Magnaforming.....	27
III.3- Influences des paramètres opératoires.....	28
III.3. 1-La température.....	28
III.3. 2-La Pression.....	28
III.3. 3-Le rapport H ₂ /HC.....	29
III.3. 4-La vitesse spatiale de la charge.....	29
III. 4-Nature de La charge.....	30
III .4 .1-Caractéristiques de la charge.....	31
III.5-Les catalyseurs de l'unité de reformage catalytique (Magnaforming).....	32
III.5.1-Définition et rôle des catalyseurs.....	32

III.5 2-Composition chimique du catalyseur de prétraitement (Ni/Mo).....	33
III .5. 3-Présentation du catalyseur E801/E803.....	33
III.5.3.1- Composition.....	33
III.5.3.1.1-Platine.....	34
III.5.3.1.2- Rhénium.....	34
III.5.3.1.3-Le support acide.....	34
III.5.3.2- Équilibre eau / chlore.....	34
III.5.3.2.1- L'eau.....	35
III.5.3.2.2-Le chlore.....	35
III.6-Caractéristiques catalytiques fondamentales.....	36
III.6.1- Activité du catalyseur.....	36
III.6.2- Sélectivité.....	36
III. 6. 3- Stabilité.....	36
III.7- Les poisons catalytiques.....	36
III.7.1- Poisons permanents.....	37
III.7.2- Poisons temporaires.....	37

Chapitre -IV- Partie Calcul

IV.1-Objectif préconisé.....	38
IV.2-Comparaison entre les procédés de Reforming I et Reforming II.....	39
IV.3- Simulation.....	39
IV.3.1-Principe de fonctionnement et rôle des simulateurs.....	39
IV.3.2- Concepts et caractéristiques du simulateur HYSYS.....	40
IV .4-Cas de stabilisation du Reforming I.....	46
IV.5- Cas de stabilisation d'un ratio de Reforming II / Reforming I.....	46
IV.6- Résultats des différents cas simulés.....	47
IV.7-Présentation graphiques des résultats de simulation.....	57
IV.7.1- Effet de la température.....	58
IV.7.1- Effet de la pression.....	59
Conclusion Générale.....	61
Bibliographie	
ANNEXE	

Tableaux	Page
Tableau n°01: Nature de la charge et capacités de traitement des différentes raffineries.....	05
Tableau n°02: spécifications de la charge.....	16
Tableau n°03: Répartition des réactions dans les réacteurs.....	27
Tableau n°04: Caractéristiques principales de fonctionnement de l'unité Magnaforming	27
Tableau n°05: Température et pression dans les différents réacteurs de l'unité Magnaforming.....	28
Tableau n°06: Distillation ASTM de la charge.....	32
Tableau n°07: Composition de la charge, Naphta B.....	32
Tableau n°08 : Composition du catalyseur.....	34
Tableau n°09: Comparaison des caractéristiques des unités de reforming de Skikda.....	39
Tableau n°10: Caractéristiques de la stabilisatrice.....	45
Tableau n°11: Bilan matière autour du Reforming	46
Tableau n°12: les conditions de marche de la colonne C4(cas design).....	47
Tableau n°13: Analyse par chromatographie de la composition de la charge C4 (cas design).....	48
Tableau n°14: La composition de fuel gaz(cas design).....	48
Tableau n°15: La composition de la tête C4(cas design).....	49
Tableau n°16: La composition du fond C4(cas design).....	49
Tableau n°17: Conditions de marche de la colonne C4 (cas actuel).....	50
Tableau n°18: Analyse par chromatographie CPG de la composition de la charge C4.....	51
Tableau n°19: La composition de fuel gaz(cas actuel).....	52
Tableau n°20: La composition e la tête C4 (cas actuel).....	52
Tableau n°21: La composition du fond C4 (cas actuel).....	53

Tableau n°22: Conditions de marche de la colonne C4 (cas del'appoint).....54

Tableau n°23: Analyse par chromatographie de la composition CPG de la charge C4.....54

Tableau n°24: Tableau n°24: La composition de fuel gaz (cas d'appoint).....55

Tableau n°25: La composition de la tête C4 (cas d'appoint).....55

Tableau n°26: La composition du fond C4 (cas d'appoint).....56

Figures	page
Fig.1: Schéma d'implantation de la raffinerie de Skikda (RAIK).....	4
Fig.2: Les principales installations de la raffinerie.....	6
Fig.3: Schéma synoptique de l'unité Magnaforming.....	14
Fig.4: Schéma simplifié de la section prétraitement.....	16
Fig.5: Schéma simplifié de la section Magnaforming.....	18
Fig.6: Schéma simplifié de la section fractionnement.....	19
Fig. 7: Les réactions chimiques d'élimination du soufre.....	21
Fig. 8: Les réactions chimiques d'élimination de l'azote.....	22
Fig. 9: La réaction chimique d'élimination de l'oxygène.....	22
Fig.10: Les réactions chimiques de saturation des oléfines.....	23
Fig.11: Les réactions chimiques de déshydrogénation des naphènes en aromatiques.....	24
Fig.12: Réactions chimiques d'hydrocraquage des paraffines.....	24
Fig. 13: Les réactions chimiques d'isomérisation.....	25
Fig.14: Les réactions chimiques déshydrocyclisation.....	26
Fig.15: Interface de HYSYS : concepts et vocabulaires.....	41
Fig.16 : Procédures de simulation et environnement du HYSYS.....	44
Fig.17 : Schéma synoptique des calculs de simulation par HYSYS du train de fractionnement d'augmentation de capacité.....	45
Fig.18: Schéma de stabilisation du reforming I (cas général).....	46
Fig.19: Schéma d'alimentation de la colonne C4 par le reformat et la platformat (ratio).....	47
Fig. 20 : Profil de la température le long de la colonne C4.....	58
Fig. 21: Evolution de la pression au long de la colonne C4.....	59

Section de prétraitement

P2 : pompe de charge Naphta « B ».

E1-A-B : échangeur de préchauffage de la charge et refroidissement de la charge du réacteur.

F-1 : four de chauffage de la charge.

R1 : réacteur de prétraitement.

E-2 : échangeur de refroidissement de la charge du réacteur et préchauffage de la charge V1.

E-3A/B : échangeurs à eau (condenseur) de la charge du réacteur R-1.

V-1 : ballon séparateur.

K-2A/B : compresseurs de recyclage d' H_2 .

K-1A/B : compresseurs d'appoint d' H_2 .

E-8 : échangeur de préchauffage de la charge C1.

C1 : colonne de séparation du naphta prétraité et les gaz nuisibles (H_2S , NH_3 , H_2O).

E-A-1 : aéro-réfrigérant de refroidissement de la charge de tête du C1.

E-4 : échangeur à eau (condenseur) de la charge de tête du C1.

V-2 : ballon d'élimination des gaz nuisibles (H_2S , NH_3 , H_2O) et assure le reflux de tête C1.

P-3 : pompe de reflux de tête C1.

F-2 : rebouilleur du C1.

P-4 : pompe assure la circulation du fond du C1.

E-15 : échangeur à eau pour refroidir le naphta prétraité à stockage.

E-9 : échangeur de refroidissement du compresseur K-1 A/B.

Section Magmaforming

P-7 : pompe de la charge Magmaforming.

E-11 A/B : échangeurs de préchauffage de la charge Magmaforming et refroidissement de la charge réagie.

F4, F5, F6, F7 : fours de chauffage de la section réactionnelle du Magmaforming.

R2, R3, R4, R5 : réacteurs Magmaforming.

E10 A/B : échangeurs de préchauffage d' H_2 d'appoint et refroidissement de la charge réagie.

E A3 : aéro-réfrigérant de la charge réagie.

E12 A-C : échangeurs condenseur de la charge réagie.

V5 : ballon séparateur d' H_2 de la charge de la section Magmaforming.

TK3 A/B : turbocompresseur d'appoint.

Section fractionnement

C4 : colonne de stabilisation.

C5 : colonne séparation reformat légers et mélange Toluène et Xylène.

C6 : colonne séparation Toluène et Xylène.

C7 : colonne de séparation GPL et pentane.

EA4, EA5, EA9:aéro-réfrigérants des colonnes.

V6, V11, V12, V15:ballons de reflux des colonnes.

E18, E19, E20, E25:Condenseurs pour maintient la température de stockage des produits fines ou semi-fines.

P8, P13, P15, P18:pompes de reflux des colonnes.

S20:réservoir du Naphta B non traite.

E23, E13: condenseur de la charge de tête.

F10, F9: fours rebouilleurs des colonnes C5 et C6.

P14, P10: pompes de reflux de fond.

EA7 : aéro-réfrigèrent de Xylène.

E24, E16: échangeurs des colonnes C7 et C4 progressivement.


Les instruments de mesure

PRC: régulateur de pression lié à la sale de contrôle et PR : sur site.

FRC : régulateur de débit lié à la sale de contrôle et FR : sur site.

TRC : régulateur de température lié à la sale de contrôle et TR : sur site.

LIC : régulateur de niveau lié à éa sale de contrôle et LI : sur site.

A decorative border with a repeating pattern of stylized, symmetrical scrollwork and floral motifs in shades of brown and white, framing the central text.

Introduction

INTRODUCTION GENERALE :

Aujourd'hui plus que jamais, les besoins en énergie de l'humanité sont colossaux et en progression. Ainsi, la consommation d'énergie primaire augmente lorsqu'il faut la transformer avant de la consommer. Cette énergie consommée chaque jour dans le monde provient en grande partie d'une matière première que l'on extrait du sous-sol appelée. **Pétrole brut.**

L'activité du raffinage consiste à traiter ce pétrole brut et le condensât des gisements de gaz pour obtenir les produits raffinés qui sont les carburants, les lubrifiants et certains produits de base pour la pétrochimie tels que le Benzène, Toluène et Xylènes ; qui sont obtenus à partir des procédés de Reforming Catalytique.

Ainsi la demande accrue en carburant automobile à haute indice d'octane et par conséquent en aromatiques élevées ont poussé les reformeurs à développer des procédés d'une grande sévérité (une haute température de l'ordre de 420°C à 550°C et une pression totale de 12 à 40 kg/cm² et en présence de catalyseurs). Tous les procédés de reforming dépendent du catalyseur utilisé. 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) [4], [7], [13] qui présentait une stabilité et une sélectivité meilleures à celles réalisées par un catalyseur monométallique (Platine). Seulement ces procédés souffrent du problème de cokage déposé sur la surface du catalyseur, qui désactive ce dernier et colmate ses sites actifs. Le cokage rend l'exploitation très difficile car on est obligé de travailler dans des conditions de températures très élevées ce qui raccourcit rapidement le cycle. Le problème de cokage est un phénomène inéluctable, le but du reformeur est de pouvoir contrôler et maîtriser ce phénomène par une bonne exploitation du procédé et un meilleur contrôle des paramètres opératoires.

Pour répondre à la demande croissante en ce type d'énergie on doit maintenir en permanence un équilibre entre l'offre et la demande de marché national et international. C'est pour cela qu'on a proposé d'augmenter la capacité de production de la Raffinerie de SKIKDA.

Le sujet qu'on traite consiste à faire une étude autour des deux reformats de la raffinerie de Skikda, **Reforming I** (Magnaforming) et **Reforming II** (Platforming) et ce, en vue de combler le déficit de production d'aromatiques à partir de la section du Platforming.

L'objectif de cette étude est d'alimenter en mélange combiné de 70% de Reforming I et de 30% de Reforming II, afin de maximiser la teneur en aromatiques en comblant ainsi le déficit manqué du taux de marche des unités de reforming catalytique et par ce fait, augmenter l'indice d'octane de l'essence commerciale. Ceci est réalisé par une simulation par le logiciel Hysys de la colonne de fractionnement aux nouvelles conditions.

Notre manuscrit s'organise comme suit :

Dans le premier chapitre nous avons essayé de présenter la raffinerie de Skikda, lieu de notre affectation et ses principaux installations et procédés.

Dans le deuxième chapitre, on a discuté le procédé de « **Magnaforming** », avec ses différentes sections.

Le troisième chapitre est consacré aux différentes réactions qui peuvent se dérouler dans les différents réacteurs catalytiques, représentant le cœur de cette unité bien évidemment les influences des différents paramètres qui régissent ces processus.

Enfin, dans le quatrième chapitre, on a réalisé une simulation de la colonne de fractionnement par le logiciel Hysys en vue d'augmenter sa capacité de production en BTX. Et consacré la partie calcul, interprétations des résultats et aux recommandations en fonction des conclusions déduites de cette étude ; qu'on espère capables d'améliorer la qualité des produits. Enfin on termine par une conclusion générale.

A decorative rectangular frame with ornate, symmetrical scrollwork and flourishes in brown and white, surrounding the central text.

Positionnement du problème

Le premier reforming (**Reforming I: Magnaforming (Englehard)**), prévu pour traiter 140T/h.de charge, est à vocation aromatique et devrait assurer les alimentations à 100 % les unités d'extraction du benzène et l'unité de cristallisation du Para-Xylène.

Depuis sa mise en service, cette unité n'a fonctionné que pendant quelques mois à 100 % de sa capacité.

- Des lors, plusieurs modifications ont été proposées. Quelques unes ont été réalisées, ces dernières années, que l'on peut citer :

- Changement du catalyseur E601 par l'E801/E803. Ce dernier n'exige pas un rapport H_2/HC élevé (9 pour l'E601 contre 11,7 pour l'E801/803),

- Changement des échangeurs de préchauffe de la charge mixte et du gaz GRM du premier étage du compresseur,

- Changement de la tuyauterie de refoulement du compresseur jusqu'à l'échangeur précité avec une précision de 93% de la capacité seulement. Toutefois, jusqu'à ce jour, aucun test n'a été fait pour vérifier cette valeur.

Le deuxième reforming (**Reforming II: Platforming (UOP)**) à vocation essence a été réalisé en 1993. Il est prévu pour combler le déficit en essence sur le marché national, en premier lieu, et exporter l'excédent de production comme essence sans plomb.

Des essais d'augmentation du taux de marche de l'unité 100 (Magnaforming) avec une ligne d'appoint de l'unité 103 (Platforming) ont été tenté en 2010 mais sans aucune suite.



Chapitre I

présentation du complexe

Introduction

La raffinerie de Skikda (RA1K).

- Traiter le brut réduit importé pour produire des bitumes routiers et oxydés,
- Traiter la naphta pour produire des bases pour essences et des aromatiques,
- Raffiner le pétrole brut provenant de Hassi Messaoud, car le pétrole tel qu'il a été entreposé à la sortie des pipelines de Hassi Messaoud est pratiquement inutilisable. Il faut donc traiter le pétrole brut pour obtenir la gamme des produits pétroliers. Dans ce traitement qu'on appelle "le raffinage", on peut distinguer les opérations suivantes: la distillation fractionnelle, le cracking, le reforming ainsi que d'autres traitements chimiques qui permettent d'améliorer ou de modifier certains des produits.

I.1.Situation géographique

Cette raffinerie est située dans la zone industrielle à 7.00 km à l'est de Skikda et à 2km de la mer (figure n°1), 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 l'unité de transport-Est UTE de Skikda (c'est une station intermédiaire de Hassi Messaoud).

Le transport du pétrole brut est réalisé à l'aide d'un pipe-line à une distance de champs pétroliers jusqu'au complexe de 760 Km.

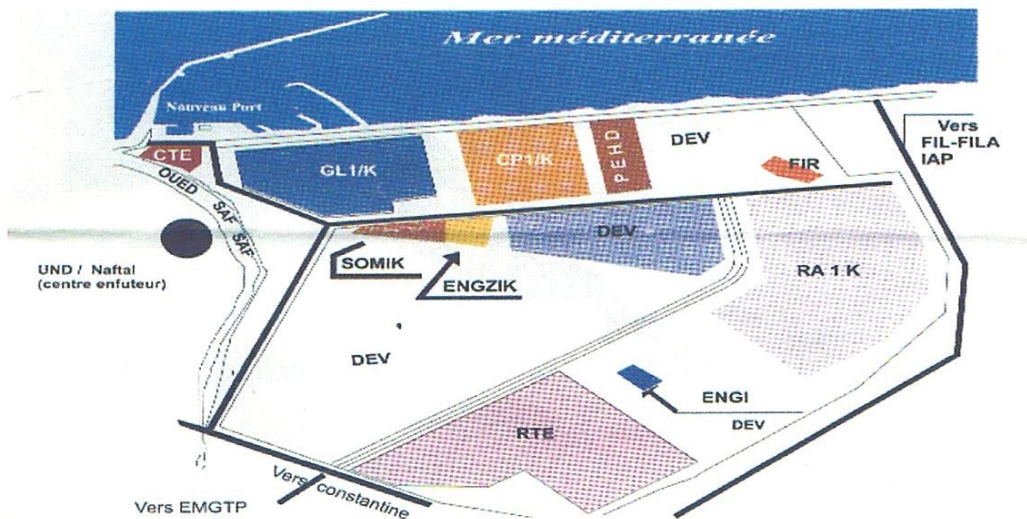


Fig.1:Schéma d'implantation de la raffinerie de Skikda (RA1K)

I.2-Objectifs

Les objectifs sont deux et consistent, essentiellement à :

- Continuer à assurer la couverture des besoins du marché national en produits raffinés et ce, sur le plan quantitatif et qualitatif.
- Continuer à offrir des produits raffinés destinés à l'exportation et qui répondent aux normes en vigueur sur les marchés ciblés [9].

I.3-Les principales unités de raffinage

La nature de la charge ainsi que les capacités de traitement de différentes raffineries sont données dans le tableau n°01.

Tableau n° 01: Nature de la charge et capacités de traitement des différentes raffineries

Raffineries	Nature de la charge	Capacité de traitement (tonnes / an)
RA1 K (Skikda)	-Pétrole brut	15 000 000
	-Brut réduit importé	271 100
RA1 G (Alger)	-Pétrole brut	2 700 000
RA1 Z } RA2 Z } (Arzew)	-Pétrole brut /BRI	2 500 000/ 320 000
	-GPL/ condensât	1 000 000 / 3 000 000
RA1 H. M (Hassi Messaoud)	-Pétrole brut	1400 000

La Raffinerie de Skikda est alimentée en brut Algérien par l'unité de transport-est (UTE) de Skikda. Cette dernière est une station intermédiaire de Hassi Messaoud.

La raffinerie de Skikda a été construite en janvier 1976 à la suite d'un contrat signé le 30/04/1974 entre le gouvernement Algérien et les Constructeurs Italiens (SNAM PROGETTI et SAIPEM)

I. 4-Principales installations de la Raffinerie :

- 02 unités de distillation atmosphérique (unité 10 et unité 11) d'une capacité de : 15.000.000 T/AN.
- 02 unité de reforming catalytique (unité 100 et unité 103) d'une capacité de : 2.330.000 T/AN.
- 03 unité de traitement et de séparation GPL (unité 30, unité 31 et unité 104) d'une capacité de : 684.000 T/AN.
- 01 unité d'extraction et de fractionnement des aromatiques (unité 200) d'une capacité de : 285.000 T/AN.
- 01 unité de cristallisation et séparation de para xylène (unité 400) d'une capacité de : 430.000t/an
- 01 unité de distillation sous vide (unité 70) d'une capacité de : 277.000 T/AN.
- Unité 600 de stockage, mélange et expédition.
- Utilités, central thermique électrique (CTE).

Le schéma suivant (figure n°2), présente les principales installations de la raffinerie.[6]

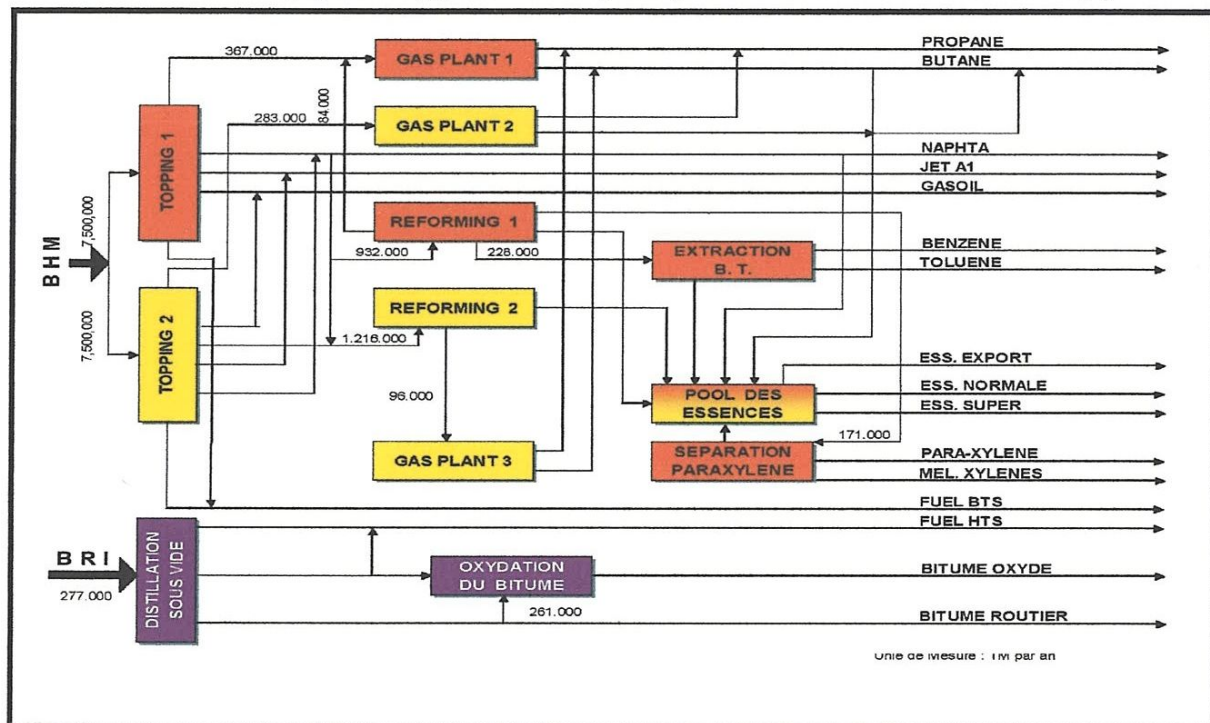


Fig.2: Les principales installations de la raffinerie

I. 5- Procédés d'obtention des bases pour essences:

I. 5.1- Distillation du pétrole:

Ce procédé est effectué après dégazage et dessalage qui ont lieu sur les sites d'extraction. L'unité de distillation initiale ou le topping a pour but de fractionner le pétrole brut en un certain nombre de groupes ou fractions classées en fonction des températures d'ébullition des hydrocarbures. Le procédé de distillation atmosphérique est effectué selon la densité du pétrole brute.

La distillation initiale s'effectue entre **30°C** et **380°C** en obtenant les produits principaux suivant :

- Les gaz de pétrole liquéfiés (**GPL**) constitués de propane et de butane.
- Les essences légères et lourdes ;
- La coupe kérosène ;
- Les gazoles et fuels domestiques ;
- Le résidu atmosphérique ;

I. 5.2- Craquage catalytique:

Le procédé de craquage catalytique est un élément clé du raffinage dans la chaîne de production des essences. Il est effectué à une température de **440°C** et sous une pression légèrement supérieure à la pression atmosphérique, ou bien sous l'action combinée de température élevée et d'un catalyseur.

Les réactions impliquées dans le craquage sont très complexes, de longues molécules se décomposent en fragments, qui peuvent subir spontanément une modification ou se combiner avec d'autres fragments.

Dans les conditions normales, les principaux produits du craquage des huiles pétrolières sont des hydrocarbures de faible masse moléculaire dont la plus grande partie est constituée par une coupe essence allant de C_5^+ présentant un indice d'octane élevé, principalement les composés insaturés.

Le craquage a acquis une grande importance dans l'industrie du raffinage du pétrole, c'est un moyen d'augmenter la production d'essence au pris des produits plus lourds et de moindre valeur tels que le kérosène et le fioul.

I. 5. 3- Alkylation:

L'alkylation est un procédé qui permet de produire, à partir d'oléfines légères (C_3 , C_4 , C_5) par addition d'isoparaffines (essentiellement l'isobutane) des paraffines ramifiées qui sont d'excellents composants des carburants de fait de leurs indices d'octane élevé. La réaction la plus typique est l'addition de l'isobutanes sur les butènes pour l'obtention de l'isooctane. L'alkylation utilise comme charges les paraffines possédant un carbone tertiaire dont la plus utilisée industriellement est l'isobutane issu généralement des coupes C_4 de distillation directe du pétrole brut et de reformage catalytique et des oléfines qui proviennent le plus souvent du craquage catalytique.

L'alkylation est une réaction exothermique, elle se déroule en phase liquide, à basse température et à haute pression en présence des catalyseurs acides forts.

Industriellement les catalyseurs utilisés sont l'acide sulfurique (H_2SO_4) et l'acide fluorhydrique (HF) selon un mécanisme cationique [1].

I. 5. 4-Isomérisation:

L'isomérisation est une technique permettant l'amélioration de l'indice d'octane d'essences légères contenant des hydrocarbures en C_5 et C_6 , non traitable par le reformage catalytique car peu susceptibles de conduire à la formation des hydrocarbures aromatiques. L'essence légère provenant de la distillation atmosphérique est composée principalement de n-hexane et n-pentane qui par isomérisation donneront des méthylbutanes, méthylpentanes, diméthylbutanes, etc. dont l'indice d'octane est plus élevé que celui, très mauvais, des hydrocarbures de départ [11].

I. 5. 5-Oligomérisation:

La réaction d'oligomérisation a un certain intérêt en raffinage dans deux directions principales:

- La valorisation des coupes C_2 et C_3 de craquage catalytique dans lesquelles l'éthylène et le propylène sont transformés en essence oléfinique.
- La production de distillat moyen de haute qualité à partir d'oléfines légères.

La dimérisation du propène en isohéxène se déroule à une température d'environ $50^\circ C$ et à basse pression en utilisant des catalyseurs complexes dont l'effluent constitue une base intéressante pour la fabrication des essences (**RON** proche de **100**).

I. 5.6- Reformage catalytique:

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

I.6- Les hydrocarbures aromatiques :

I. 6. 1- Définition :

Les hydrocarbures aromatiques sont des composés insaturés qui contiennent un ou plusieurs cycles à six atomes de carbone comme celui de benzène.

Le benzène est le premier terme de cette famille de structure cyclique et de formule globale C_6H_6 . Les six atomes de carbone sont reliés apparemment, soit par des liaisons simples, soit par des liaisons doubles. En fait, ces six liaisons sont équivalentes et intermédiaires entre une liaison simple et une liaison double.

Il n'existe pas de règle précise de nomenclature pour désigner les hydrocarbures aromatiques qui pour la plupart portent un nom particulier consacré par l'usage.

Dans le cas de la fixation, sur le cycle, de deux groupements CH_3 , il existe selon les positions de ces derniers, trois isomères possibles que l'on appelle respectivement ortho-xylène, méta-xylène, para-xylène [11].

I.6.2- Importance des aromatiques :

Le développement considérable de la pétrochimie dans le monde entier, lié à la croissance des industries productrices de matières plastiques, de fibres synthétiques, de caoutchoucs synthétiques, de détergents et de nombreux autres produits de la chimie organique requiert chaque année des quantités plus importantes de matières premières hydrocarbonées.

Etant donné que la charge des complexes pétrochimiques provient majoritairement, du pétrole et du gaz naturel, il résulte une augmentation de la demande en matières premières. C'est principalement le benzène et le para xylène qui présentent une demande croissante.

I.7- Caractéristiques des essences:

I.7. 1-L'indice d'octane:

C'est la caractéristique essentielle des essences ou carburants utilisés dans les moteurs à allumage commandé improprement dénommé moteur à explosion.

Elle détermine les qualités de combustion du carburant et ses conditions optimales d'utilisation et elle est étroitement associée à la notion de rendement du moteur [10].

Les hydrocarbures paraffiniques normaux brûlent lors du fonctionnement du moteur à explosion avec une forte détonation, ce qui conduit à l'usure rapide du moteur.

Par contre, les isoparaffiniques avec une très bonne résistance à l'auto-inflammation, brûlent harmonieusement (sans forte détonation), ce qui assure un fonctionnement normal du moteur. Cette différence de comportement des hydrocarbures dans le moteur est exprimée par l'indice d'octane du carburant essence qui caractérise sa qualité.

L'indice d'octane d'une essence est donc sa propriété antidétonante. Plus l'indice d'octane est grand plus la qualité de l'essence est meilleure.

Pour augmenter l'indice d'octane, on utilise les méthodes suivantes :

- On augmente la teneur en hydrocarbures ramifiés dans l'essence (paraffine et oléfine fortement ramifiées).
- On augmente la teneur en hydrocarbures aromatiques dans l'essence.
- On diminue la teneur en hydrocarbures à chaînes droites (n-paraffines).
- On ajoute des agents chimiques spéciaux dits antidétonants qui diminuent les propriétés d'oxydation des hydrocarbures (Plomb Tétréthyle et Plomb Tétraméthyle...).

I.7. 2-Tension de vapeur (TVR):

Elle caractérise la volatilité de l'essence et par conséquent la teneur en éléments légers. Ces derniers favorisent le démarrage en hiver mais risquent en été de provoquer la formation de bouchon de vapeur, et donc l'arrêt du moteur[10].

$$\text{TVR} = 0.650 \text{ kg / cm}^2 \text{ en été.}$$

$$\text{TVR} = 0.800 \text{ kg / cm}^2 \text{ en hiver.}$$

La TVR conditionne directement les fuites et les pertes pendant le stockage.

I.7. 3- La densité:

La densité est le rapport du poids d'un certain volume d'échantillon à une température $T(^{\circ}\text{C})$ au poids du même volume d'eau à une température standard.

Elle caractérise dans une certaine mesure la puissance du moteur et la consommation en carburant. Si la densité diminue, la consommation spécifique augmente inversement.



Chapitre II

unité d'affectation

Introduction:

Le reformage catalytique est, depuis son origine en 1939 aux États-Unis, est un procédé de raffinage des essences, mais il assure aussi une partie non négligeable de l'approvisionnement de la pétrochimie en hydrocarbures aromatiques, le procédé de vapocraquage de coupes pétrolières étant la deuxième voie principale de production du benzène, du toluène et des xylènes.

À l'origine, 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, on envisagea l'utilisation du procédé pour la production de ceux-ci. On opérait alors, dans des conditions particulières, sur une coupe d'essence sélectionnée, en vue de produire plus spécifiquement des hydrocarbures destinés à la chimie.

Cependant, à la fois pour des raisons économiques et techniques, cette distinction s'est estompée. En effet, les besoins en carburants à hautes performances ont crû plus vite que ceux de la chimie en benzène, toluène et xylènes. 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. Deux événements plus récents ont contribué par la suite à accentuer encore cette tendance à accroître les rendements en composés aromatiques. Il s'agit de la mise en place d'une réglementation antipollution préconisant, en particulier, une diminution de la teneur en plomb des essences, et de l'obligation de pratiquer des économies d'énergies et, pour ce faire, de mieux valoriser les coupes pétrolières. Ainsi, les industriels ont mis au point des procédés plus spécifiques et mieux adaptés à leurs contraintes et il existe actuellement :

- pour le raffinage, des procédés de reformage opérant dans des conditions sévères, avec une plus grande stabilité de fonctionnement et des rendements en essences plus élevés.
- pour la pétrochimie, des techniques fonctionnant à plus haute température et dont la production d'aromatiques est optimisée [7].

Le raffinage du pétrole comprend, en général, deux groupes d'unités de production qui sont les unités de séparation et les unités de conversion. L'opération fondamentale de séparation est la distillation atmosphérique. Elle est appelée aussi la distillation fractionnée

primaire; son fonctionnement est basé sur la différence des points d'ébullitions des différents composants du brut comme le GPL, les essences, le kérosène, le gaz oil et les résidus. Ces

Produits sont considérés semi-finis puisqu'ils ne peuvent pas être utilisés directement. Il faut améliorer les propriétés physico-chimiques de ces produits pétroliers par les unités de conversion. Parmi ces unités de conversion, il existe une unité de reforming catalytique.

II.1- But de l'installation de reforming catalytique:

L'installation de reforming catalytique est composée de trois sections principales, chaque section à un rôle différent de l'autre. Le but de la première section est d'épurer la naphta qui provient de la distillation primaire. Elle permet d'éliminer les éléments nocifs et indésirables (sulfures, azote, oxygène). La naphta prétraitée pauvre en aromatiques, est dirigée vers la deuxième section dont l'objectif est d'augmenter l'indice d'octane. Cette section est le cœur de l'unité, car toutes les réactions chimiques responsables de l'augmentation de l'indice d'octane s'y déroulent et la troisième section dite section de fractionnement où on sépare les produits issus de la deuxième section. Les produits obtenus dans cette unité sont :

- Fuel gaz;
- Lcs GPL;
- Pentane;
- Reformât léger;
- Toluène brut;
- Mélange d'Xylènes;

II.2-Les différents procédés de reformage catalytique:

Parmi les nombreux procédés actuels, on distingue les techniques de reformage proprement dites [5]:

- Ultaforming;
- Houdriforming;
- Powerforming;
- Platforming (U.O.P);
- Magnaforming; }
- Reforming catalytique (I.F.P);

II.3- Description du reforming catalytique “Magnaforming” :

Le Magnaforming est un reforming catalytique de moyenne pression et à vocation aromatique. Il est construit selon le procédé *ENGELHARD/ARCO* et à une capacité de traitement de 200 m³/h.

Le Magnaforming se caractérise par la modification de la structure moléculaire, ainsi que des caractéristiques physico-chimiques des essences (Naphta B), issues de la première distillation du pétrole brut. C'est un procédé qui utilise un catalyseur bimétallique [6].

II .3. 1-Objectif de l'unité :

Comme il a été évoqué précédemment, les essences, qui proviennent de la distillation primaire, contiennent des éléments nocifs ou indésirables tels que le soufre, l'azote, l'oxygène...etc. De plus, à cause du faible indice d'octane qu'elles renferment, elles ne peuvent pas être utilisées dans les moteurs à combustion interne.

Le reforming est surtout employé pour obtenir un reformat à haut indice d'octane. Etant donné que la raffinerie de Skikda est prévue conjointement pour la production des produits aromatiques et pour celle des carburants, les conditions fonctionnelles du reforming catalytique (Magnaforming) sont telles pour une amélioration au maximum de la production des hydrocarbures aromatiques.

Le schéma synoptique de l'unité magnaforming est donné dans la figure n°3.

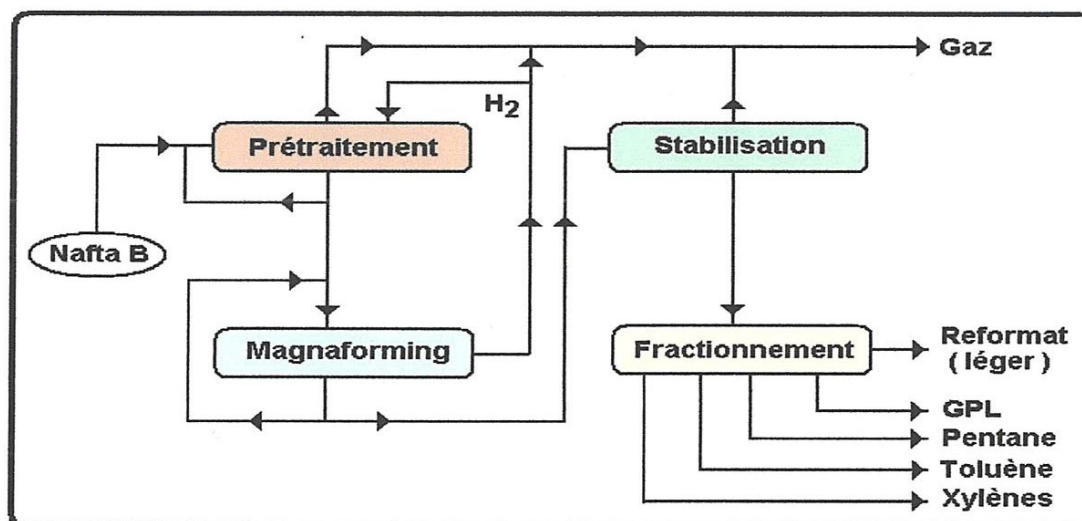


Fig.3: Schéma synoptique de l'unité Magnaforming

L'unité Magnaforming se compose de trois sections, à savoir:

- Section prétraitement,
- Section Magnaforming,
- Section fractionnement [6]

II. 3. 2. 1-Section prétraitement:

La naphta B de charge, provenant des réservoirs de stockage, alimente la section de prétraitement (figure n° 4) au moyen de la pompe 100 P2 A/B.

Le débit de la charge réglé au moyen du 100 FRC5 avec l' H_2 de recyclage après le préchauffage dans le train d'échange 100 E1 A/B/C/D et dans le four 100 F1 arrive au réacteur R1.

L'effluent réacteur contenant du naphta désulfuré, de l' H_2 et H_2S est refroidi en contre courant avec la charge dans le train d'échange : 100 E1 A/B/C/D, et dans l'échangeur 100 E2, et dans les réfrigérateurs 100 E3 A/B, parvient ensuite au séparateur 100 V1. A partir de la tête du séparateur 100 V1 l'hydrogène est aspiré par le compresseur de recyclage 100 K2 A/B. depuis le fond, le naphta désulfuré sous contrôle de niveau après le préchauffage dans le 100 E2 et 100 E8 va en charge au stripper 100 C1.

L'effluent du réacteur du prétraitement parvenu au stripper 100 C1 prélevé du fond du même par les pompes 100 P4 A/B est préchauffé dans le four rebouilleur du stripper 100F2.

Le four rebouilleur à 8 passes, où la charge se divise en 8 courants, chacun avec réglage de débit au moyen des FRC7 A/H.

Le produit réchauffé à une température de $200^{\circ}C$ dans le F2 retourne dans la colonne ou tout l' H_2S et les fractions légères sont distillées.

Une partie du produit du fond de stripper est aspiré par la 100 P7A/B est envoyé comme charge pour la section Magnaforming.

Les gaz de tête de stripper sont refroidis dans les aeros 100 EA1 A/B puis dans le réfrigérant 100 E4. La phase liquide est séparée des incondensables dans le séparateur V2.

Le liquide est aspiré par la 100 P3 A/B et envoyé dans le stripper 100 C1 à une température de $38^{\circ}C$ comme reflux froid [6]

La charge (naphta traité) doit avoir les spécifications suivantes (tableau n°02) [5]:

Tableau n°02: spécifications de la charge

Composés		Teneur en poids
Soufre	(ppm)	<5-10
Azote	(ppm)	<1
Chlore	(ppm)	<1
Métaux (Pb, Ar, Sb, Cu...)	(ppb)	<5
Composés Oxygénés	(ppm)	<5

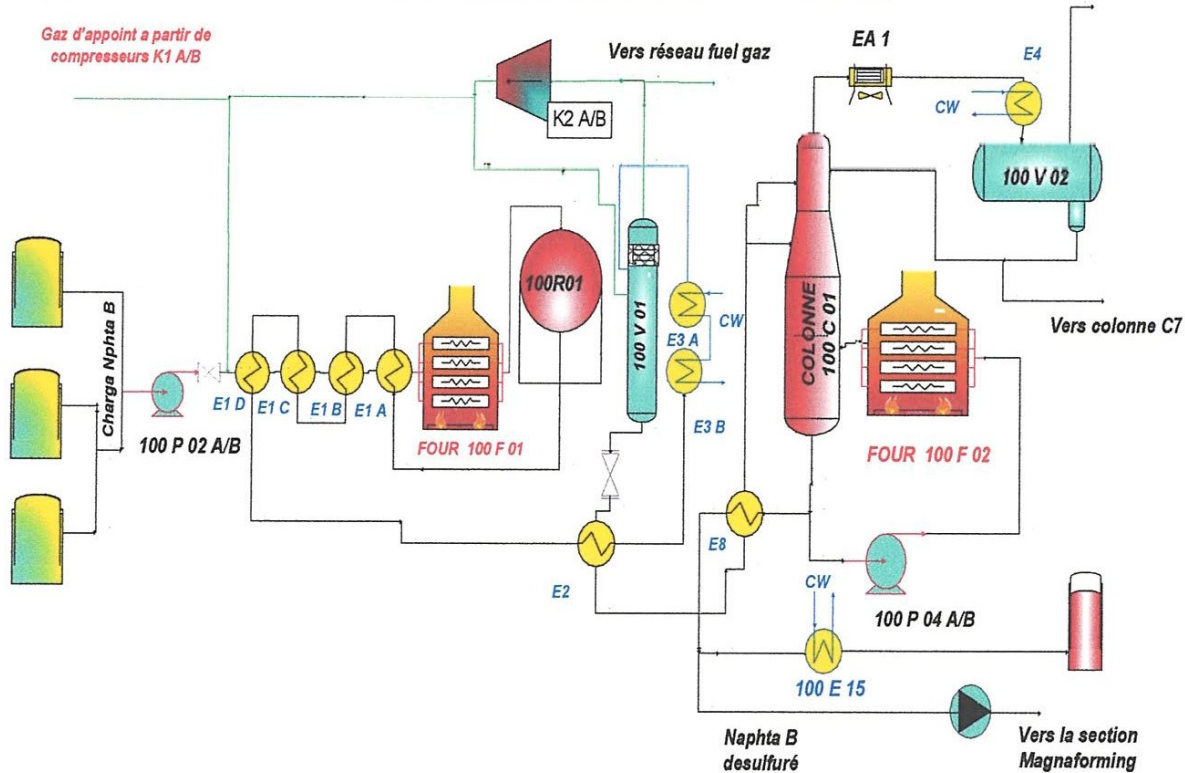


Fig. 4: schéma simplifié de la section de prétraitement

UNIVERSITE DE GUELMA	
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES	
Établi par: HEURMI IMENE	UNITE DE REFORMING CATALYTIQUE
ENCADR PAR: DR. M.BENDJABALLAH	

II .3.2. 2-Section Magnaforming:

L'unité Magnaforming utilise un catalyseur bimétallique (Platine/Rhénium) (E801/E803) avec un support d'alumine à haute activité. Elle est aussi dotée de quatre réacteurs et de quatre fours pour rétablir la température entre un réacteur et l'autre cela est dû au fait que les réactions du magnaforming sont endothermiques.

La distribution du catalyseur est proportionnelle à l'augmentation de la charge au troisième réacteur, le volume du catalyseur dans les deux réacteurs terminaux et l'utilisation d'un profil de température ascendant sont des facteurs importants dans le concept du magnaforming. de plus, une partie seulement du gaz de recyclage est alimentée au premier réacteur, l'autre est chargée directement au troisième réacteur.

La charge traitée provenant de la section prétraitement avec l' H_2 du 2^{ème} étage du TK3 sont préchauffés dans les échangeurs E11A/B, puis chauffés dans le four 100 F4 ensuite, la charge passe au réacteur 100 R2 à la sortie du quel, la température décroît à cause de l'effet endothermique et à nouveau réchauffée dans le four 100 F5 puis passe dans le réacteur 100 R3.

Le produit effluent du réacteur 100 R3, est lié avec la quantité préétablie de gaz de recyclage, lui-même réchauffé.

La charge combinée avec le nouveau gaz de recyclage est réchauffée ensuite dans le four 100 F6, passe ensuite dans le réacteur 100 R4 et ensuite dans le four 100 F7 puis dans le réacteur 100 R5.

L'effluent du dernier réacteur 100 R5 préchauffe la charge magnaforming dans les deux échangeurs 100 E11 A/B tandis que l' H_2 de recyclage intermédiaire est préchauffé dans les deux échangeurs 100 E10 A/B. l'effluent est ensuite refroidi dans les réfrigérants à air 100E A3 et dans les réfrigérants à eau 100E12 A/B/C avant d'arriver au séparateur de l'effluent 100 V5.

Le produit de tête constitué essentiellement de l'hydrogène est aspiré par le compresseur 100 TK3.

Du fond du Ballon Séparateur 100V5, La Naphta reformée en contrôle de niveau va alimenter la colonne de stabilisation 100C4.

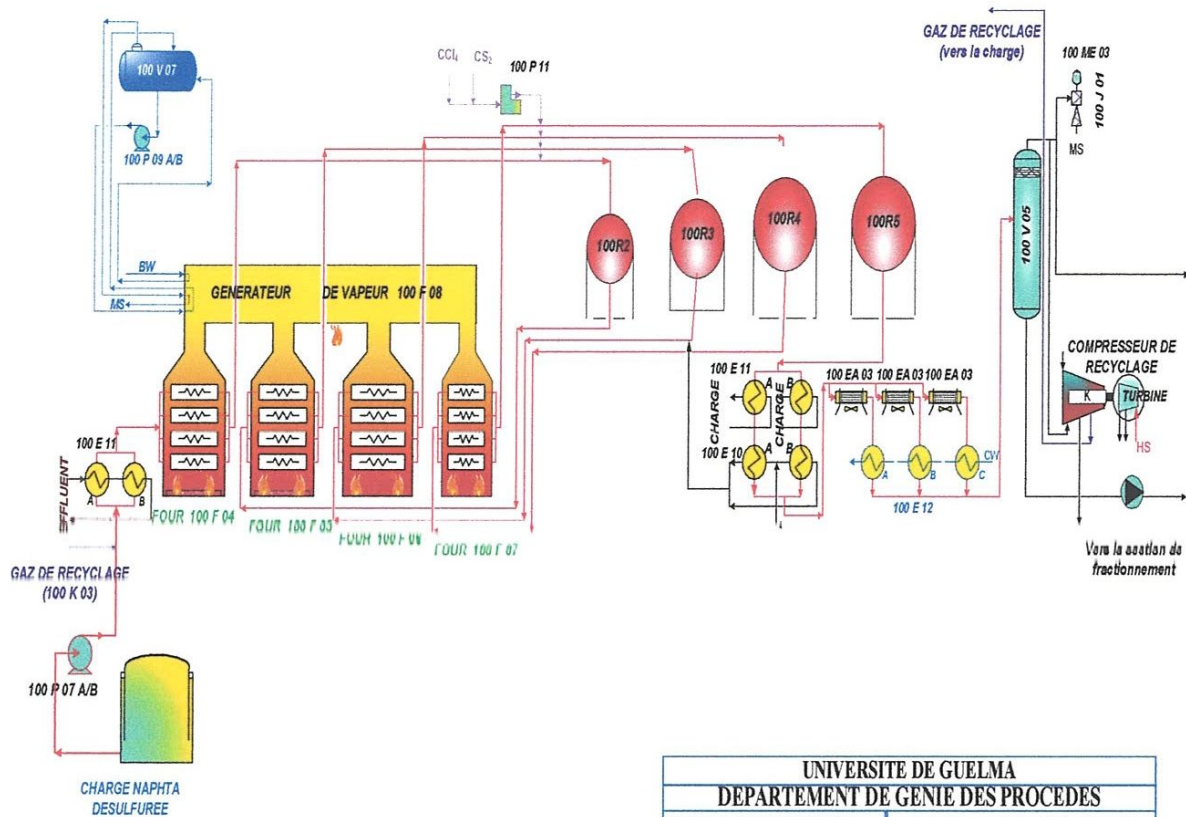


Fig. 5: Schéma simplifié de la section de magnaforming

UNIVERSITE DE GUELMA	
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES	
Établi par: HEURMIIMENE	UNITE DE REFORMING CATALYTIQUE
Encadré par: M.BENDJABALLAH	

II. 3. 2 .3-Section Fractionnement

La section de fractionnement est composée de :

- Une colonne stabilisatrice, C4
- Trois colonnes de distillations qui sont munies de quatre ballons de reflux de deux fours pour C5 et C6 et un rebouilleur pour le C7,
- Une série d'échangeur pour le refroidissement des produits.

La phase liquide, récupérée du fond de séparateur V5, alimente la stabilisatrice C4 où les légers sont récupérés en tête. Ces derniers passent aux ballons de reflux V6. La phase gazeuse est envoyée vers le réseau fuel gaz et la phase liquide alimente le splitter GPL/C₅ (colonne C7): dans ce dernier, on récupère, en tête, le GPL qui sera envoyé vers le "gaz plant" et, au fond, on récupère les pentanes qui sont dirigés vers le stockage.

Au fond de la stabilisatrice, on obtient l'essence réformée qui alimentera, par la suite, le splitter du reformat. Ce dernier est obtenu en tête pour qu'il soit traité à l'unité 200 (extraction du benzène).

Le fond, contenant le reformat lourd, alimente le splitter de toluène (colonne C6) que l'on récupérera en tête en destination du pool des essences.

Au fond de C6, on récupère le mélange des xylènes et des aromatiques lourds qui serviront comme charge dans l'unité 400 (cristallisation du p-Xylène).

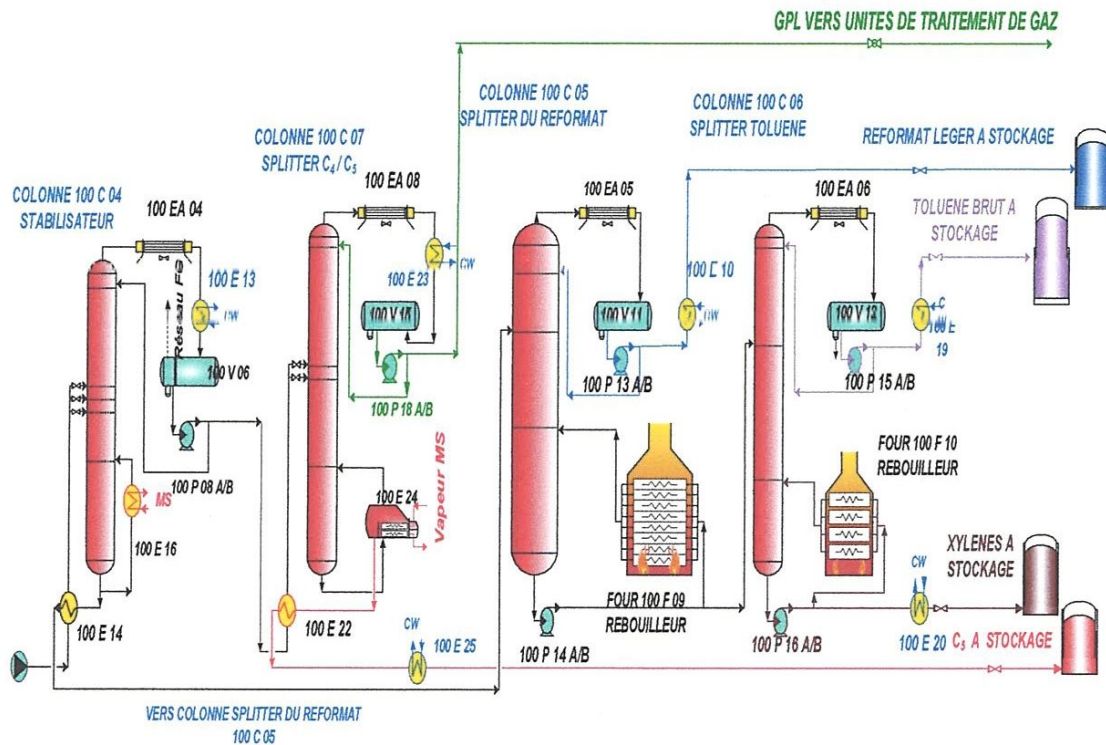


Fig.n06:schéma simplifié de la section de fractionnement

UNIVERSITE DE GUELMA	
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES	
Etabli par: HEURMI IMENE	UNITE DE REFORMING CATALYTIQUE
ENCADRE PAR: DR M.BENDJABALLAH	



Chapitre III

Chimie de Procédé

Introduction:

Comme objectif principal est d'augmenter l'indice d'octane des essences provenant de la distillation atmosphérique par l'unité de reformage catalytique. Cette dernière, comme on l'a déjà cité, se divise en trois sections principales: la section de prétraitement appelée aussi la section d'hydrotraitement, la section catalytique et la section de fractionnement.

Les deux premières sections sont le siège de plusieurs réactions chimiques se déroulant dans des réacteurs chimiques garnis avec un catalyseur bimétallique.

L'objectif principal de la section de prétraitement est l'épuration du naphtha pour que celui-ci puisse être utilisé comme charge de la section catalytique. Toutes les réactions qui se manifestent dans le réacteur de prétraitement sont soit utiles, soit non désirables et consommant beaucoup d'hydrogène.

La section catalytique est plus complexe que celle d'hydrotraitement et cela est dû au type de réactions qui ont lieu dans des réacteurs catalytiques de reforming.

La charge de la section catalytique contient des compositions différentes de paraffines, des naphthènes, des aromatiques et éventuellement des traces d'oléfines. La majorité des oléfines, existant dans la charge est hydrogénée en paraffines. La part des aromatiques dans la charge est relativement stable et passe donc à travers des réacteurs de Magnaforming pratiquement inchangée. L'amélioration de la charge doit donc être effectuée par une modification de la structure moléculaire des paraffines et des naphthènes. Cette modification produit une grande quantité d'hydrogène, et cela en explique la dépendance de l'unité de reforming.

III.1- Réactions de reforming catalytique :

III.1.1-Réactions du prétraitement:

Les cinq réactions de base qui se déroulent dans la section de prétraitement sont [2] :

- Conversion des composés de soufre organique en sulfures d'hydrogène.
- Conversion des composés d'azote organiques en ammoniac et produits hydrocarbonés.
- Conversion des composés d'oxygène organique en eau et produits hydrocarbonés.
- Saturation des oléfines.
- Elimination des composés organométalliques.

III .1. 1.1-Elimination du soufre:

La présence du sulfure d'hydrogène (H₂S) ou des composés qui, aux conditions opératoires du reforming, se transforment en H₂S, inhibe la fonction hydrogénante du catalyseur de reforming. Pour le catalyseur bimétallique du Magnaforming, la charge du naphta doit contenir moins de 0.5 ppm en poids de soufre, pour optimiser les caractéristiques de sélectivité et de stabilité du catalyseur. Les composés soufrés des essences sont principalement des mercaptans, sulfures, bisulfures, polysulfures, tandis que les thiophènes se trouvent plus spécialement dans les essences de pyrolyse. Les premiers sont facilement transformables en H₂S, et le thiophène plus difficilement.

Les réactions spécifiques de l'élimination du soufre détaillées sur la figure n° 07.

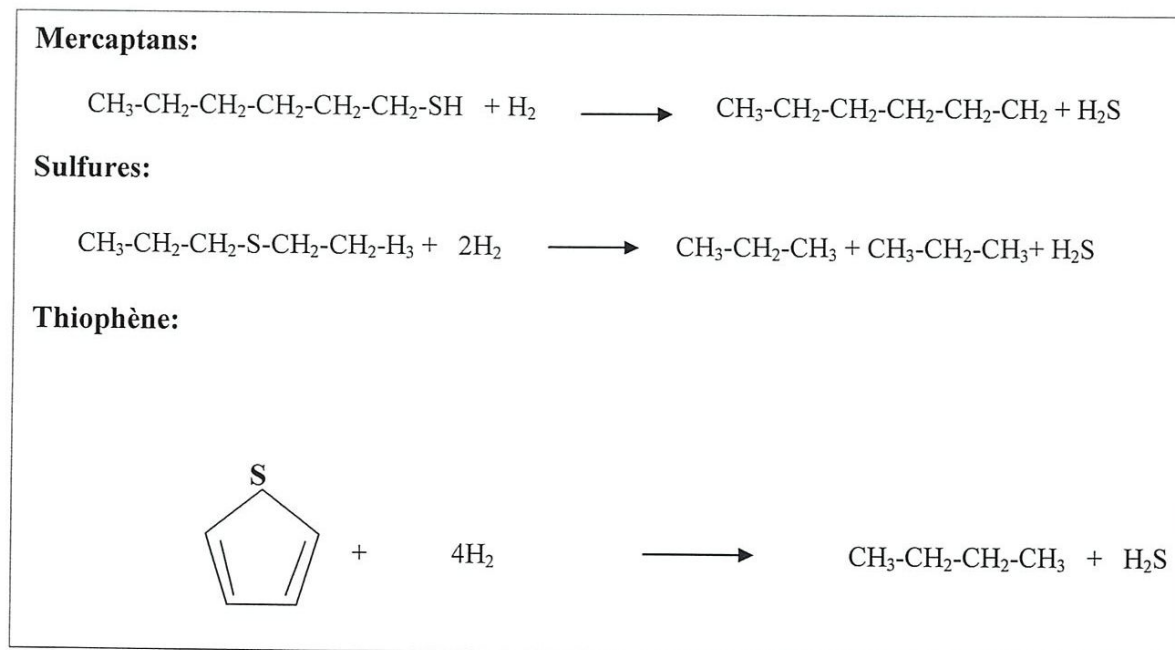


Fig. 7: Les réactions chimiques d'élimination du soufre

III 1.1 2-Elimination de l'Azote

L'élimination de l'azote est plus difficile que l'élimination du soufre dans l'hydrotraitement du naphta. Dans la plupart des cas, le naphta provenant de la colonne de distillation contient beaucoup moins d'azote que de soufre, mais il faut faire attention pour s'assurer que le naphta qui alimente le catalyseur bimétallique du Magnaforming contient 0.5 ppm poids maximum et, normalement, bien moins. L'élimination de l'azote avec formation de l'ammoniac, formé par les réactions de dénitrification détaillées sur la figure n° 08

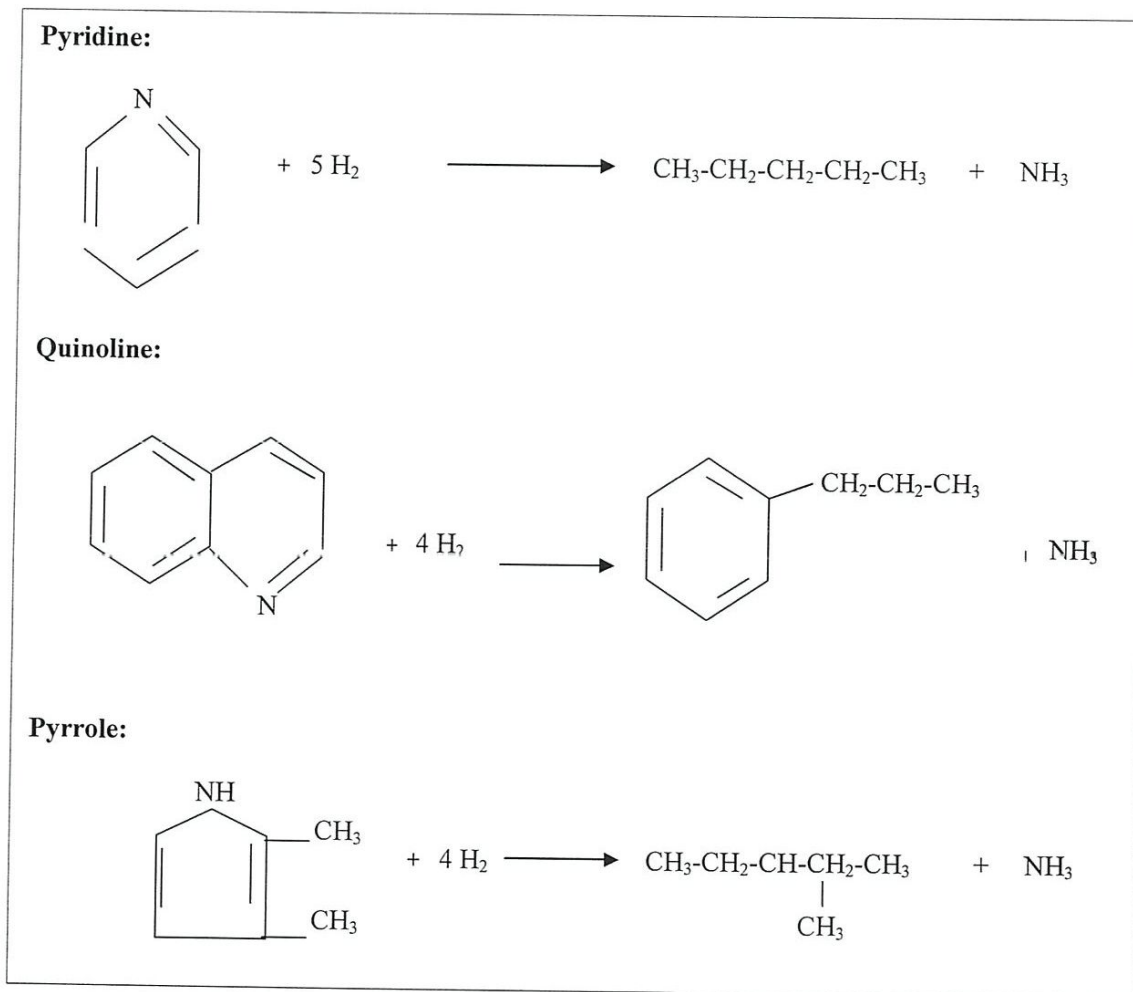


Fig. 8: Les réactions chimiques d'élimination de l'azote

III. 1.1. 3- Elimination de l'oxygène :

L'oxygène organiquement combiné, comme par exemple les phénols, est éliminé dans la section de prétraitement du naphta par hydrogénation du pont d'hydroxyle-carbone, formant de l'eau et les molécules aromatiques correspondantes. La réaction est détaillée sur la figure 9.

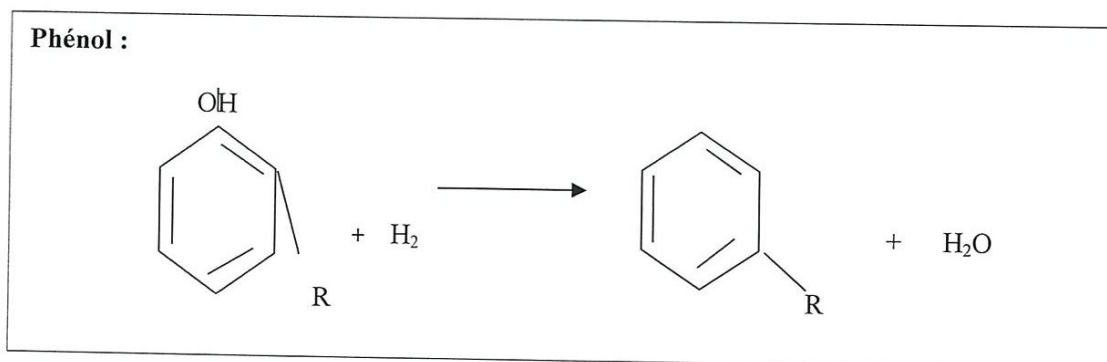


Fig. 9: La réaction chimique d'élimination de l'oxygène

III .1. 1. 4-Saturation des oléfines:

Les hydrocarbures oléfiniques portés à haute température forment des dépôts de coke sur le catalyseur ou dans les fours. Ils sont facilement transformés en hydrocarbure paraffiniques plus stables par hydrogénation.

Les réactions sont détaillées sur la figure n° 10.

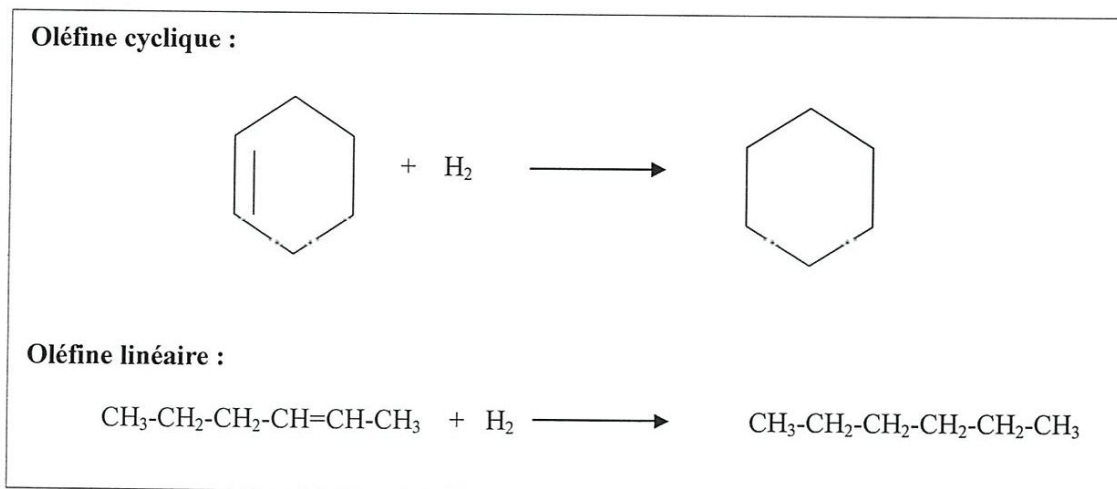


Fig.10: Les réactions chimiques de saturation des oléfines

III. 1 .1 .5- Elimination des métaux :

Les métaux tels que le plomb, le cuivre, le nickel, sont éliminés pour protéger l'activité du catalyseur de reformage car ils sont des poisons pour la phase active.

III.1.2. Les réactions du Magnaforming:

Les réactions principales sont :

III .1 .2 .1-Déshydrogénation des naphènes en aromatiques :

Les aromatiques sont formés à partir des naphènes par déshydrogénation. Les naphènes sont les composants de la charge les plus désirables, car la réaction de déshydrogénation est facile à réaliser et elle produit de l'hydrogène, ainsi que des hydrocarbures aromatiques. La réaction de déshydrogénation est très endothermique, facilement réalisée par la fonction métallique du catalyseur, elle est favorisée par une augmentation de température et une diminution de pression dans les réacteurs. C'est une réaction qui atteint un indice d'octane élevé, mais aussi une chute importante de température dans le premier réacteur. Elle se déroule à une vitesse très grande. Les réactions les plus courantes sont représentées sur la figure n°11.

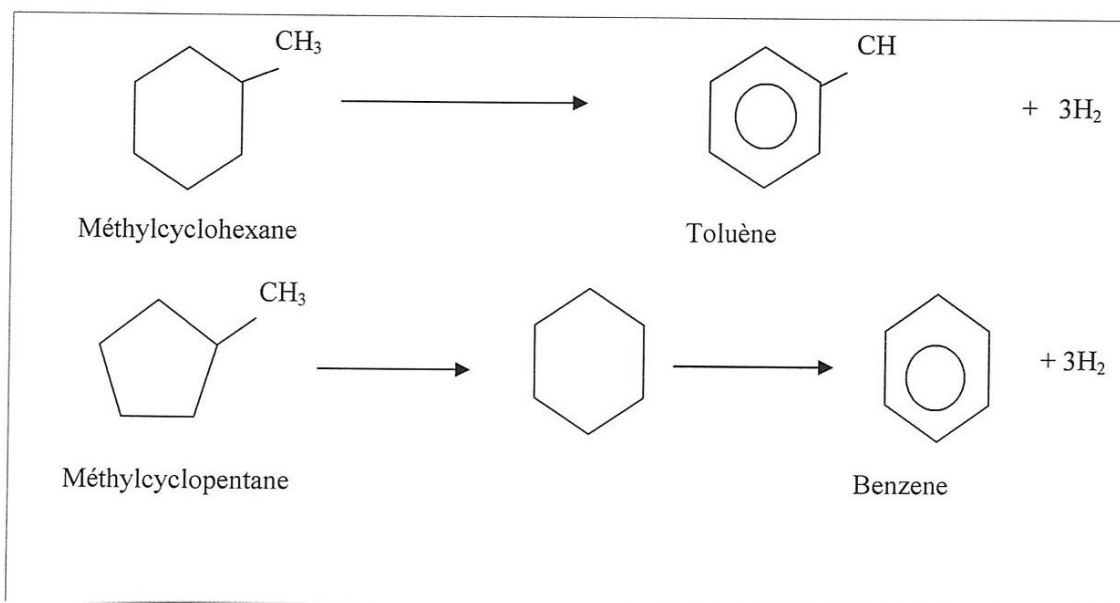


Fig.11: Les réactions chimiques de déshydrogénation des naphthènes en aromatiques.

III .1 .2.2-Hydrocraquage des paraffines:

L'hydrocraquage est une réaction partiellement favorisée qui a pour but de diviser les grandes molécules de paraffines en produits plus légers liquides et gazeux. Cette réaction de craquage consomme de l'hydrogène, elle est exothermique et mène toujours à une baisse du volume de liquide. Un hydrocraquage modéré donne une part de produit liquide élevée et une production minimale de gaz de stabilisateur. Un hydrocraquage sévère réduit la part de liquide, en conséquence une production de molécules plus petites de gaz et mène à une production finale importante de produits légers, les réactions sont détaillées sur la figure n° 12

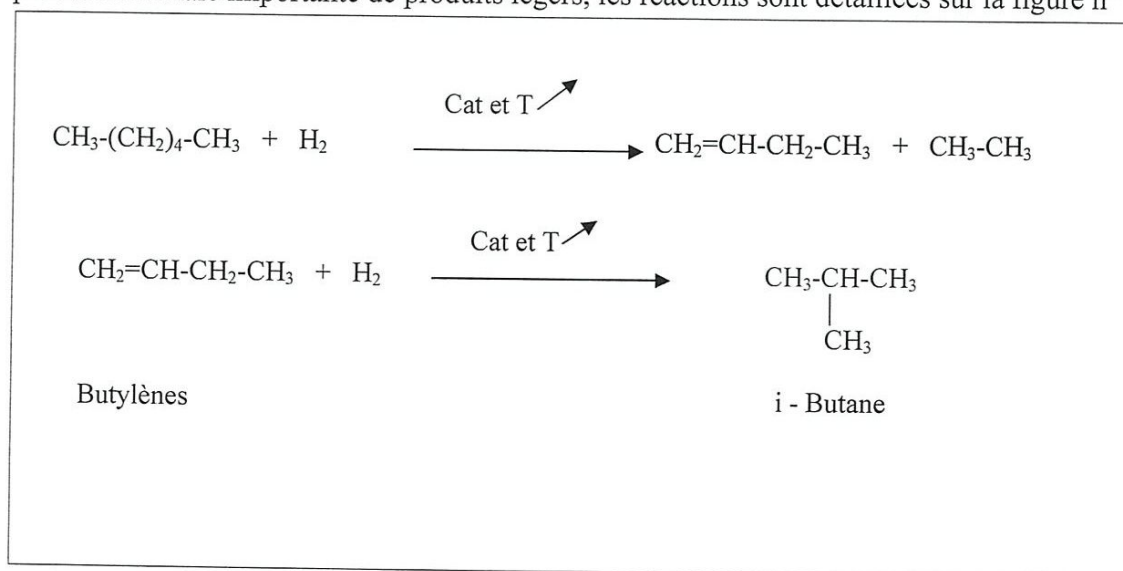


Fig.12: Réactions chimiques d'hydrocraquage des paraffines.

III .1 .2 .3-Isomérisation:

La réaction d'isomérisation est une réaction où la formule de l'hydrocarbure reste la même, mais la forme de l'hydrocarbure change, c'est-à-dire qu'il se passe un réarrangement de la structure. Les réactions d'isomérisation sont légèrement exothermiques mais la chaleur dégagée est négligeable en comparaison avec d'autres réactions pour former des aromatiques ou des paraffines plus petites. Les réactions sont détaillées sur la figure n° 13

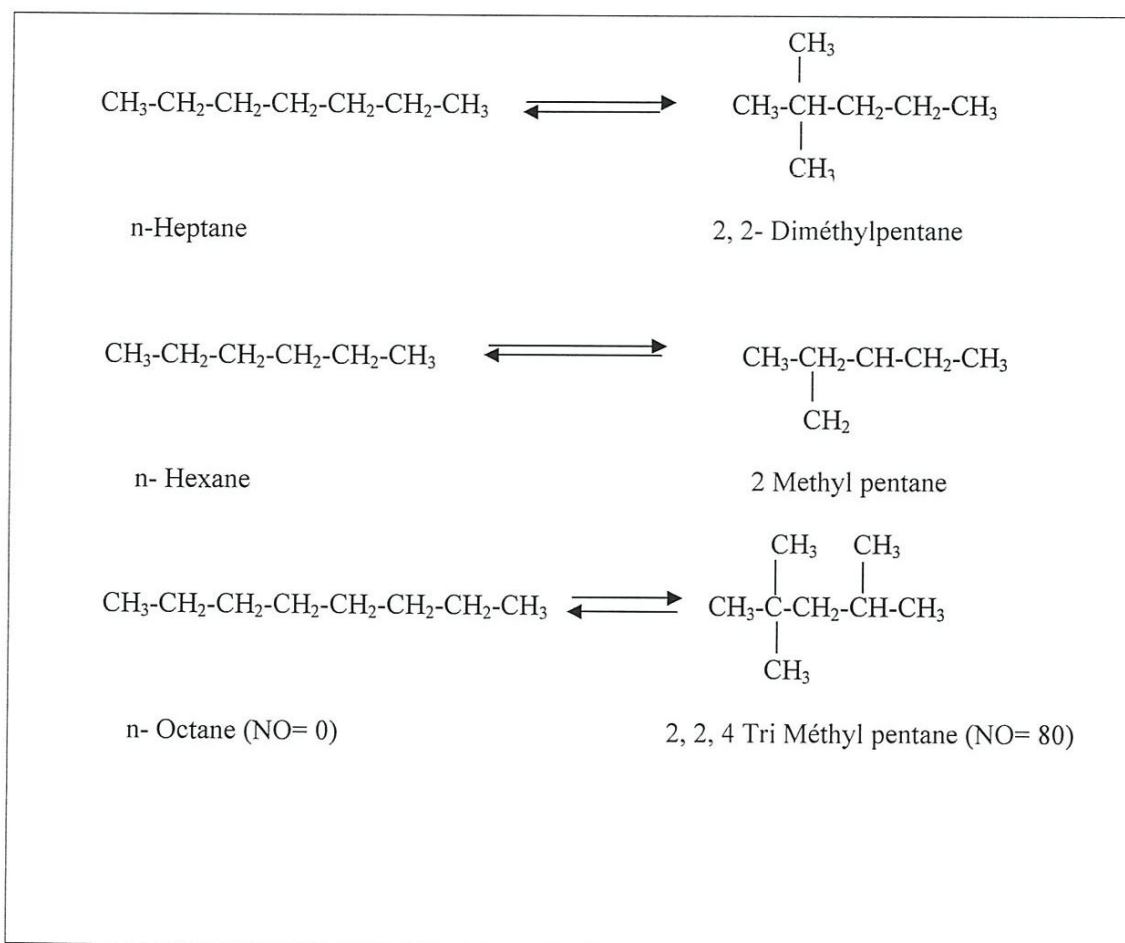


Fig. 13: Les réactions chimiques d'isomérisation

III .1 .2 .4-Déshydrocyclisation des paraffines en naphènes:

La cyclisation des paraffines en naphènes est la réaction la plus difficile à réaliser en reforming, c'est une réaction endothermique. Les réactions de déshydrocyclisation sont favorisées par une augmentation de température et diminution de pression. C'est une réaction très lente qui se déroule dans des conditions difficiles (risque du cracking), mais on observe que c'est une réaction intéressante par l'augmentation de l'indice d'octane.

Les réactions sont détaillées sur la figure n° 14.

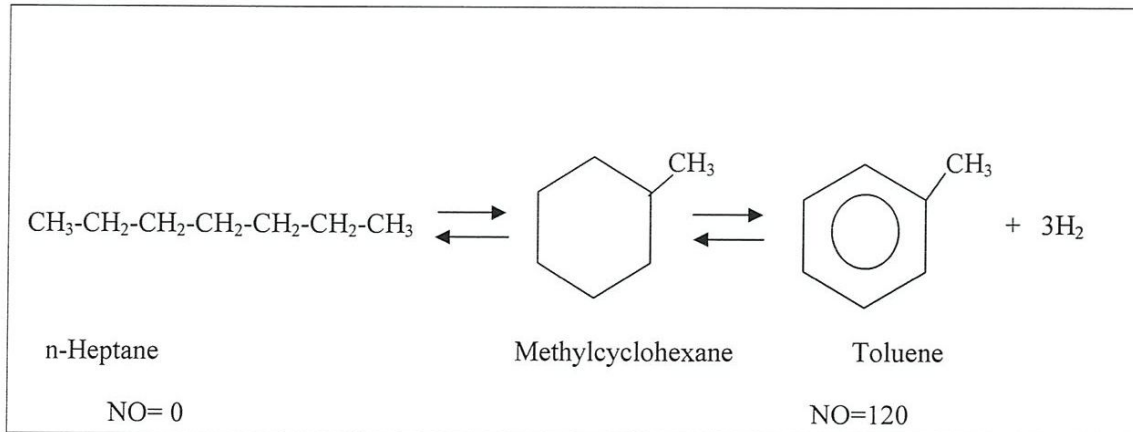


Fig.14: Les réactions chimiques déshydrocyclisation

III .1 .2 .5-Formation du coke:

Elle résulte d'un craquage poussé des hydrocarbures, favorise par une haute température et une basse pression. Elle 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.

Le coke se forme par une suite de déshydrocyclisation qui donnent des poly-aromatiques condensés, très lourds et de structure graphique. Les poly-cyclisations peuvent se produire à partir d'alkyl-aromatiques ou de molécules

Très insaturées, telles que les dioléfiniques qui pourraient se former sur le catalyseur. C'est pour éviter ou réduire la formation de coke que l'on doit opérer sous pression d'hydrogène assez élevée. Les structures très insaturées de polyaromatiques de la charge, qui sont des précurseurs de coke, sont sélectivement hydrogénées sur le platine.

La formation de coke est caractérisée par :

- Une vitesse très lente.
- Une haute température.
- Une faible pression
- Un faible rapport H_2/HC [2], [4], [7].

III.2-La répartition des réactions dans les réacteurs:

Les réactions précédentes sont réparties dans quatre réacteurs, chaque réacteur comprend une ou deux jusqu'à trois réactions, mais avec des pourcentages différents, la répartition des réactions chimiques dans les réacteurs est présentée dans le tableau n° 03[13].

Tableau n° 03: Répartition des réactions dans les réacteurs

Réacteur 1	Réacteur 2	Réacteur 3	Réacteur 4
Déshydrogénation	Déshydrogénation	Isomérisation	Hydrocraquage
Isomérisation	Hydrocraquage	Hydrocraquage	Déshydrocyclisation
		Déshydrocyclisation	

III .2. 1-Capacité et paramètres essentiels de marche de l'unité Magnaforming:

Les caractéristiques et les valeurs de marche de l'unité Magnaforming, ainsi que les pressions et températures dans chacun des réacteurs, sont données dans les tableaux n° 04 et 05[12].

Tableau n° 04:Caractéristiques principales de fonctionnement de l'unité Magnaforming

Caractéristiques		Valeurs
Débit	- de charge	140 T/h
	-Essence reformée totale (C ₆ ⁺)	108,2 T/h (d=0,823)
	- Fuel gaz.	26,3 T/h
	- GPL + Pentane	10,5 T/h
Pression au ballon séparateur	- Magnaforming	8,9 Kg/cm ²
	- hydrotraitement	25 Kg/cm ²
Nombre d'octane (RON)		94

Tableau n° 05 : Température et pression dans les différents réacteurs de l'unité Magnaforming

	Réacteur1	Réacteur2	Réacteur3	Réacteur4	Réacteur5
Température (°C)	320	471	488	524	524
Pression (Kg/Cm ²)	27	14,6	13,5	12,3	11,3

III.3-influence des paramètres opératoires:

Les quatre variables opératoires étudiées ici seront: la température ,la pression totale ,la vitesse spatiale et le rapport molaire H₂/HC.il faut bien comprendre que ces quatre variables ne se présentent pas toutes sur un pied d'égalité.la pression est fixée lors de la conception de l'unité et ne constituera plus une variable opératoire en cours de marche.la température sera par excellence le paramètre que l'on peut augmenter cours de marche, pour maintenir la valeur du NO, malgré la baisse de performances du catalyseur. La PPH 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 [4].

III.3. 1-La température:

Quand on augmente la température, l'aromatation et l'hydrocraquage augmentent également. L'augmentation de température, exerce une plus grande influence sur l'augmentation d'hydrocraquage que sur la formation d'aromatiques. Pour élever le nombre d'octane (NO) on augmente la température qui provoque aussi:

- Augmentation de formation du coke.
- la production des gaz (C₁, C₂, C₃ et C₄) à cause des réactions d'hydrocraquage.
- Réduction du rendement des essences.
- Favorise la production d'aromatiques.

III.3. 2-La Pression:

Quand on augmente la pression, l'hydrocraquage augmente et les aromatiques diminuent, un fonctionnement à basse pression peut provoquer la formation de coke sur le catalyseur. En vue de la production d'aromatiques, plus la pression de fonctionnement est basse, plus le rendement d'aromatiques sera bon, l'augmentation de sévérité par diminution de pression provoque une augmentation de nombre d'octane.

III.3. 3-Le rapport H₂/HC:

Le rapport hydrogène/hydrocarbure, c'est le rapport entre la quantité d'H₂ contenu dans le gaz de recyclage (GRM) mise en circulation par le compresseur exprimé en moles à la quantité de la charge exprimée en moles. Dans les conditions de projet, pour protéger le catalyseur, le rapport doit être tenu à 11.7, des valeurs plus élevées (dans les limites de possibilité de l'unité) ne sont pas dangereuses, le fonctionnement à des valeurs plus basse facilite le dépôt de coke sur le catalyseur.

On peut utiliser la procédure suivante pour augmenter le rapport H₂/HC :

- augmenter le débit de gaz de recyclage en augmentant le nombre de tours du turbocompresseur.
- augmenter de la pression du séparateur V5.

III.3. 4-La vitesse spatiale de la charge :

C'est le rapport entre le débit de charge et le poids total du catalyseur. La vitesse spatiale ou temps de contact a un effet majeur sur la qualité du produit, l'augmentation du temps de contact a pour effet:

- D'améliorer le nombre d'octane.
- De diminuer le rendement.
- D'augmenter la production de légers et le cokage.

Une diminution de la vitesse spatiale permet de réduire les températures à l'entrée des réacteurs, en pratique on utilise des vitesses spatiales dans l'ordre de 1.8 – 2.2 h⁻¹.

$$VVH = \frac{\text{Débit volumique de charge}}{\text{Volume du catalyseur}}$$

Ou bien :

$$PPH = \frac{\text{Débit massique de la charge}}{\text{masse du catalyseur}}$$

III. 4-Nature de La charge:

Le but du reforming est de transformer une essence, obtenue à partir de la distillation du pétrole, à faible NO en une essence à haut

Pour satisfaire les meilleures conditions pour cette transformation, on doit choisir la meilleure charge ou, autrement, une charge optimale.

Pour ce faire, les charges lourdes sont généralement les plus utilisées. Ces dernières sont caractérisées par:

- Un large intervalle de distillation: les points initial et final sont très espacés,
- Certaines propriétés, telles que:
 - La densité, le poids moléculaire moyen et le NO,
 - La concentration des divers hydrocarbures classés par chaque famille PONA. En fait, cette dernière caractéristique est la plus importante car elle est en mesure d'indiquer le type de la charge.

La charge de reforming est, généralement, définie par son **PONA** qui donne sa composition en hydrocarbures de bases :

P	Paraffinages
O	Oléfiniques
N	Naphténiques
A	Aromatiques

Comme la réaction la plus rapide est la déshydrogénation des hydrocarbures naphténiques en aromatiques, la valeur d'une charge spécifique sera donnée par sa teneur en naphtènes et aromatiques

Pour mesurer l'aptitude d'une essence à donner des aromatiques, on a tout d'abord utilisé le facteur de caractérisation K_{UOP} .

On préfère actuellement employer la somme $(N + 2A)$, appelée indice de formabilité, où **N** représente le pourcentage en poids des naphtènes et **A** celui des aromatiques.

La connaissance du PONA permet d'évaluer le (N+2A):

- **Une faible valeur de (N + 2A)** se traduit par une teneur élevée en paraffine, ce qui exige le reformage de la charge dans des conditions relativement sévères. et inversement
- **une valeur élevé de (N+2A)** indique une forte proportion de naphènes et aromatiques, ce qui autorise des conditions opératoires moins sévères pour la même quantité de reformat.

Les charges disponibles sont classées en deux types:

- **Charge, dite naphénique:** riche en promoteur d'aromatiques tels que les naphènes et les aromatiques : $N + 2 A \geq 44.5$
- **Charge, dite paraffinique:** riche en paraffines : $N + 2A \leq 44.5$

Pour avoir un indice d'octane élevé en utilisant une charge paraffinique, l'utilisation des conditions sévères est imposée car la transformation des paraffines se fait par craquage et cyclisation. Ces derniers sont favorisés par de haute température et de basses pressions.

Contrairement à une charge paraffinique, la charge naphénique est reformée, dans des conditions moins sévères, en un NO élevé.

III .4 .1-Caractéristiques de la charge :

La charge, utilisée dans l'unité de reforming de Skikda, est la naphta B.

La naphta B traité est dépourvu de toutes les impuretés avec, cependant, une faible teneur en soufre (<1 ppm) et d'eau (<15 ppm).

Les résultats de la distillation ASTM de la charge Naphta B sont donnés dans le tableau n° 06 [12].

Tableau n° 06: Distillation ASTM de la charge

N x	Température en °C
Point Initial	71
Volume récupéré à 10 %	87
Volume récupéré à 50	110
Volume récupéré à 90 %	140
Point final	157

La nature de la charge, obtenue au moyen de l'analyse P.O.N.A (tableau), donne le pourcentage volumique ou massique des différents hydrocarbures, sous forme de paraffines, oléfines, naphènes et aromatiques [12].

Tableau n°. 07: Composition de la charge, Naphta B

Composés	Teneur en %
Paraffines	64,81
Oléfines	00,00
Naphtènes	25,63
Aromatiques	09,56

III.5-Les catalyseurs de l'unité de reformage catalytique (Magnaforming):

III.5.1-Définition et rôle des catalyseurs:

Le catalyseur est une substance qui accélère la vitesse d'une réaction chimique. Le catalyseur perd toute ou une partie de son activité sous l'effet des processus parasites. Le mécanisme de l'action catalytique lors de la catalyse consiste en la formation d'intermédiaires résultant de l'interaction entre les réactifs et le catalyseur.

La vitesse des réactions catalytiques subit l'influence de plusieurs facteurs comme l'activité catalytique, la température, la quantité et la qualité des réactifs.

III.5. 2-Composition chimique du catalyseur de prétraitement (Ni/Mo):

Le catalyseur de prétraitement, c'est un catalyseur d'hydrogénation non empoisonné par le soufre et l'azote. Leurs capacités craquantes et saturantes ont été réduites au minimum afin d'obtenir une bonne sélectivité d'hydrotraitement et une consommation minimale d' H_2 .

Les catalyseurs les plus utilisés sont à base d'oxyde ou de sulfure de métaux (cobalt, nickel, molybdène...) généralement supportés sur un support d'alumine Al_2O_3 .

Le catalyseur utilisé pour le moment dans la section de prétraitement est à base de nickel/molybdène [1].

Al_2O_3 : 81 à 84% poids

Ni : 2 à 4 % poids

Mo: 12à 15 %.

Propriétés texturales :

La surface spécifique : 150 à 320 m^2/g .

Le volume poreux : 0.35 à 0.65 cm^3/g .

La durée de vie est de 5 à 10 ans

La quantité du catalyseur du réacteur d'hydrotraitement est 29 000 Kg.

III .5. 3-Présentation du catalyseur E801/E803:

III.5.3.1- Composition:

Le catalyseur E801/E803 (E = ENGUELHARD) de l'unité Magnaforming est un catalyseur bimétallique Pt /Re sur un support d'Alumine, possède deux fonctions [1] :

- Une fonction métal due au Pt responsable des réactions de déshydrogénation.
- Une fonction acide due au support (Al_2O_3) assurant les réactions de:
 - Isomérisation.
 - Craquage.
 - Cyclisation.
 - Polymérisation.

Tableau n°08 : Composition du catalyseur

Réacteurs	Type	Composition (%) Poids
R-2	E-801	Pt : 0,26 – Re : 0,26
R-3	E-801	Pt : 0,26 – Re : 0,26
R-4	E-803	Pt : 0,22 – Re : 0,42
R-5	E-803	Pt : 0,22 – Re : 0,42

III.5.3.1.1-Platine : 0.26 % pds dans R2/R3 et 0.22 % pds dans R3/R4 [6].

C'est l'élément qui assure la fonction hydrogénante / déshydrogénante c'est-à-dire les réactions de déshydrogénations des naphènes et d'hydrogénation des oléfines issues du craquage.

La proposition du Pt est établie de telle sorte à avoir une valeur optimale de cette fonction et à minimiser la réaction parasite de déméthanisation.

III.5.3.1.2- Rhénium : 0.26 % pds dans R2/R3 et 0.42 % pds dans R3/R4.

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

III.5.3.1.3-Le support acide:

C'est une alumine de type gamma avec une surface spécifique de 2000m²/g et une teneur de 1 % pds en chlore [3].

Afin de maintenir cette acidité optimale du catalyseur, une injection d'un composé chloré (DCP) est prévue en amont des réacteurs pour compenser les pertes en chlore au cours de la marche de l'unité, l'excès du chlore est corrigé par injection d'eau.

III.5.3.2- Équilibre eau / chlore:

La balance eau / chlore dans le système des réacteurs est un facteur déterminant pour l'activité et la sélectivité du catalyseur, c'est à dire le rendement en produits désirés (aromatiques).

III.5.3.2.1- L'eau:

Le catalyseur du reforming nécessite une faible quantité d'eau (de l'ordre de quelque ppm) pour assurer une bonne dispersion du chlore et un bon état d'hydratation de l'alumine. Pratiquement, une pression partielle d'eau de 0.3 à 0.6 mm Hg doit être maintenue dans le système des réacteurs, ceci correspond à une teneur de 35 à 45ppm d'eau dans le gaz de recyclage. L'eau lave l'acidité du catalyseur, ce qui diminue la cyclisation des paraffines (réaction clef pour la production des aromatiques). Un déficit d'eau causera un craquage excessif catalysé par la fonction métal au lieu de la fonction acide, ce qui se manifeste par une surproduction de C1, C2 ce qui diminue la pureté d'H₂ dans le gaz de recyclage, la production des GPL diminue mais le rendement en liquide est faiblement affecté. Dans le cas contraire c'est-à-dire quand l'eau est en excès, elle enlève le chlore du catalyseur, ce qui diminue les performances du catalyseur qu'on va voir dans la partie " bas niveau du chlore "[3].

III.5.3.2.2-Le chlore:

Une teneur de 1% pds de chlore sur le catalyseur lui assure une acidité optimale. Généralement 1 à 3 ppm pds de chlore sont requises dans la charge pour maintenir ce niveau. Le chlore catalyse l'isomérisation des naphthènes C₅ en naphthènes C₆ et les normales en iso-paraffines, donc l'injection d'une quantité correcte de chlore est cruciale pour maintenir une acidité optimale du catalyseur.

• Bas niveau de chlore

Un déficit en chlore causera une baisse d'activité du catalyseur qui se manifeste par un faible indice d'octane du réformât. Cette baisse peut être compensée par une augmentation de température de service au niveau des réacteurs (3°C pour chaque 0.1% pds déficit), mais le rendement en liquide diminue par rapport à un chlore optimal. La compensation du bas niveau du chlore par augmentation de température provoque une détérioration rapide des performances du catalyseur et un raccourcissement du cycle opératoire.

• Haut niveau de chlore

Un catalyseur surchloré augmente l'isomérisation et le craquage, par conséquent, le NO du réformât augmente pour une température donnée mais les rendements en réformât et en H₂ diminuent et le rendement en gaz augmente.

La teneur du catalyseur en chlore est ajustée par :

- L'injection de DCP en cas de déficit, pour réintégrer le chlore au support afin de maintenir une teneur de 1%.
- L'injection d'eau en cas d'excès de chlore.

III.6-Caractéristiques catalytiques fondamentales:

Il y'a trois grandeurs fondamentales caractérisant l'action du catalyseur: l'activité, la sélectivité, la stabilité [2].

III.6.1- Activité du catalyseur:

C'est la capacité du catalyseur à activer la transformation d'une charge en nouveaux produits. L'activité du catalyseur exprime sous différentes formes 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.

III.6.2- Sélectivité:

Elle caractérise l'aptitude du catalyseur à activer essentiellement la transformation des réactifs vers le produit recherché parmi tous ceux dont la formation est possible.

Une sélectivité élevée permet d'obtenir de bons rendements dans le produit désiré, en rendant minimum les réactions parasites.

III. 6. 3- Stabilité:

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

III.7- Les poisons catalytiques:

Les poisons peuvent se diviser en deux catégories principales :

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

III.7.1- Poisons permanents : « métaux »

Il se peut que certaines composées métalliques, concentrées dans les fractions lourdes obtenues au cours de la distillation atmosphérique atteignent en fin de compte l'unité de reformage bien que les quantités soient faibles.

III.7.2- Poisons temporaires :

Ce sont les composés sulfurés, azotés, oxygénés, l'eau et le coke. Ces poisons doivent être éliminés par un prétraitement. Le coke déposé sur le catalyseur empêche le contact entre les hydrocarbures et les centres actifs. Dès que le coke a été brûlé, le catalyseur recouvre son activité d'équilibre.



CHAPITRE IV
PARTIE CALCUL

Le raffinage du pétrole comprend, en général, deux groupes d'unités de production qui sont les unités de séparation et les unités de conversion. L'opération fondamentale de séparation est la distillation atmosphérique. Elle est appelée aussi la distillation fractionnée primaire; son fonctionnement est basé sur la différence des points d'ébullitions des différents composants du brut comme le GPL, les essences, le kérosène, le gaz oïl et les résidus. Ces produits sont considérés semi-finis puisqu'ils ne peuvent pas être utilisés directement. Il faut améliorer les propriétés physico-chimiques de ces produits pétroliers par les unités de conversion. Parmi ces unités de conversion, l'unité de reforming catalytique.

IV.1 - Objectif préconisé :

Comme on l'a indiqué au début et depuis pratiquement le démarrage de l'unité, le taux de fonctionnement du **reforming I** est resté à **70%** provoquant ainsi un déficit de production (soit un manque à gagner de **30%** de toute la chaîne de production aromatique) induit à un fonctionnement permanent en sous charge dans toutes les unités en annexes.

La ligne d'appoint du Platformat vers l'alimentation de la stabilisatrice du **reforming I**, nous donne une possibilité de faire fonctionner cette dernière avec un maximum de capacité (taux de marche maximum) pour pallier ce déficit; sauf que la composition du Platformat riche en aromatiques lourds craie de multitude de problèmes dans d'autres unités en annexe (GPL: U30, 31, U200, U400) qui s'ajoute aux problèmes d'entraînement des coupes de C₆ non lourds dans la colonne C4[14]posant ainsi d'énormes problèmes de séparation et par conséquent un problème de qualité.

Notre objectif à travers cette étude, est donc de recalculer la colonne de fractionnement dans ces nouvelles conditions (débit , composition) due a l'appoint de la charge qui provient du reforming II qui présente 30 % en plus par rapport au taux de marche de 70% , Ceci nous a permis en premier lieu, de comparer l'efficacité de la colonne dans ces conditions par rapport au design qu'on rappelle conçue pour traiter seulement une charge de Magnaforming a vocation aromatiques légers et en second lieu de dégager certaines observations sous forme de recommandations ainsi la qualité des produits obtenus.

Avant de se lancer aux calculs et simulation par Hysys, il nous parait logique de faire une comparaison entre les deux procédés suscités en haut (Magnaforming et Platforming) en s'intéressant de près aux caractéristiques de la colonne stabilisatrice C4 et si elle tolère les nouvelles conditions à savoir différentes configurations (alimentations : cas de design qui est

le cas général et habituel (Magnaforming) et le cas qui nous intéresse une alimentation en mélange avec appoint du Platforming).

IV.2-Comparaison entre les procédés de Reforming I et Reforming II :

La différence entre les deux procédés (Englehard [Reforming I] et UOP [Reforming II]) est donnée dans le tableau n°09.

Tableau n°09: Comparaison des caractéristiques des unités de reforming de Skikda

Caractéristiques	Procédé Englehard	Procédé UOP
Point d'injection du G.R (gaz de recyclage)	2 points d'injection : - au 1 ^{er} réacteur - au 3 ^{ème} réacteur	1 point d'injection: - au 1 ^{er} réacteur
Températures à l'entrée des réacteurs en °C	- 1 ^{er} réacteur = 471 C° - 2 ^{ème} réacteur = 488 C° - 3 ^{ème} réacteur = 524 C° - 4 ^{ème} réacteur = 524 C°	543 C°
Pression au ballon de séparation des effluents	8.9 kg/cm ²	12.3 kg/cm ²
Forme des réacteurs	Sphérique à passage axial	Cylindrique à passage radial

IV.3- Simulation :

La simulation est un outil utilisé dans différents domaines de l'ingénierie et de la recherche en général, permettant d'analyser le comportement d'un système avant de l'implémenter et d'optimiser son fonctionnement en testant différentes solutions et différentes conditions opératoires. Elle s'appuie sur l'élaboration d'un modèle du système, et permet de déduire le comportement du système physique analysé. Un modèle n'est pas une représentation exacte de la réalité physique, mais il est seulement apte à restituer les caractéristiques les plus importantes du système analysé.

Le choix du type de modèle dépend principalement des objectifs poursuivis.

IV.3.1-Principe de fonctionnement et rôle des simulateurs :

Les simulateurs de procédés utilisés classiquement dans l'industrie, peuvent être considérés comme des modèles de connaissance. 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) d'où naissance de génie de conception des procédés assistée par ordinateur et développement des logiciels de simulation (HYSYS, PROSIMPLUS, etc.).

Avant même de parler de modèles d'opération de transformation de la matière, il faut des modèles pour prédire les propriétés physiques de la matière. C'est pourquoi ces simulateurs disposent tous d'une base de données thermodynamiques contenant les propriétés des corps purs (masse molaire, température d'ébullition sous conditions normales, paramètres des lois de tension de vapeur, ...). Cette base de données est enrichie d'un ensemble de modèles thermodynamiques permettant d'estimer les propriétés des mélanges.

IV.3.2- Concepts et caractéristiques du simulateur HYSYS:

HYSYS qui est une abréviation de deux mots en anglais : HY : initial de HYPROTECH ; la société Canadienne qui a développé ce logiciel et SYS : systèmes ; HYSYS est un simulateur de conception orientée-objets. Tout changement spécifié sur un élément est répercuté dans tout le modèle. C'est un logiciel de simulation interactif intégrant la gestion d'événements (« *Event driven* ») : C'est-à-dire qu'à tout moment, un accès instantané à l'information est possible, de même que toute nouvelle information est traitée sur demande et que les calculs qui en découlent s'effectuent de manière automatique [15].

Il allie le concept d'opérations modulaires à celui de résolution non-séquentielle. Non seulement toute nouvelle information est traitée dès son arrivée mais elle est propagée tout au long du *Flowsheet*.

IV.3. 3- Les modèles thermodynamique :

Les modèles thermodynamiques sont souvent utilisés pour la détermination des propriétés thermodynamiques et volumétriques des composés et des mélanges.

Dans la figure n°15, on a rassemblé et définit les principaux concepts de base et vocabulaires associés, qui sont utilisés pendant les étapes de construction d'un modèle dans le simulateur HYSYS.

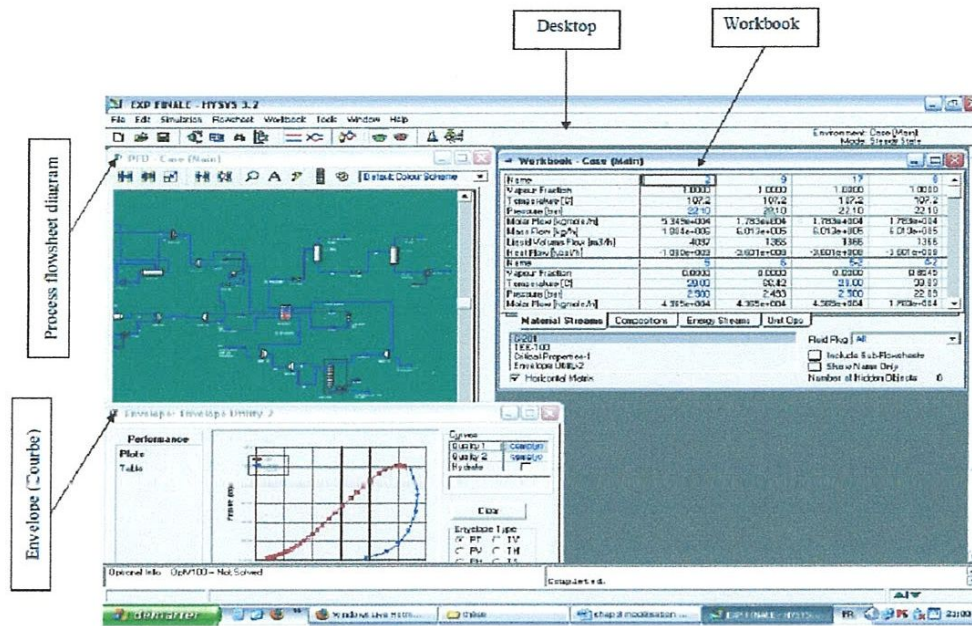


Fig.15 : Interface de HYSYS : concepts et vocabulaires

Remarque :

L'équation d'état la plus utilisée dans le domaine de raffinage et pour les systèmes d'hydrocarbures est : l'équation de PENG ROBINSON (c'est le modèle thermodynamique recommandé) 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.

L'équation de PENG ROBINSON est détaillée en annexe ; elle s'écrit comme suit [8]:

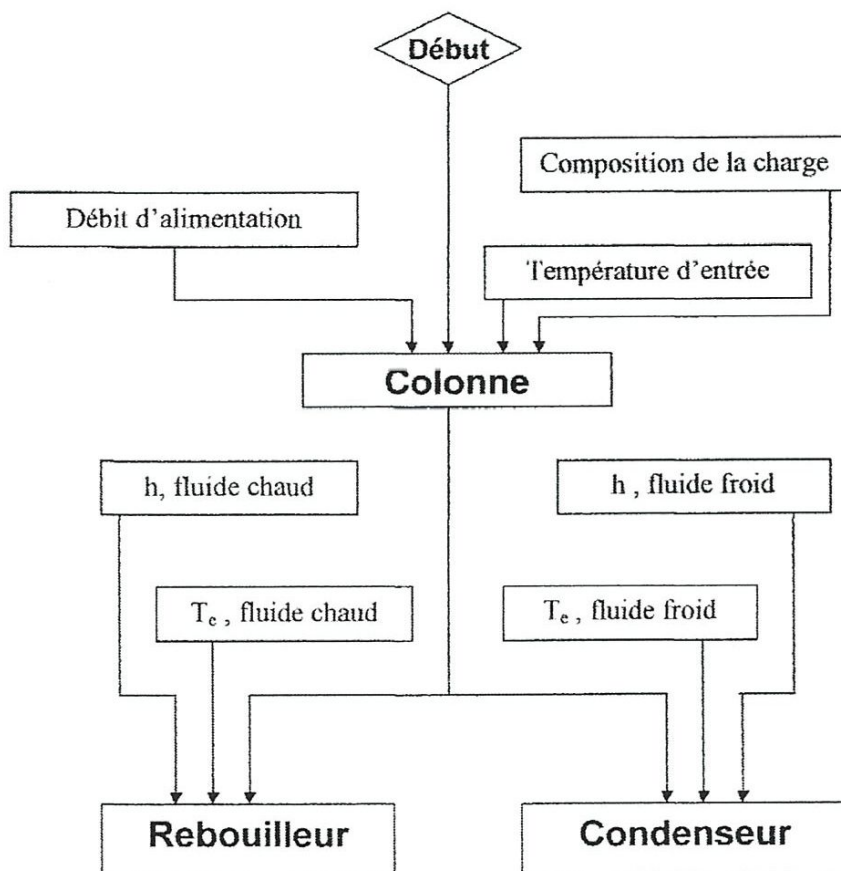
$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2 + 2bv - b^2}$$

Où : P : la pression du système ;

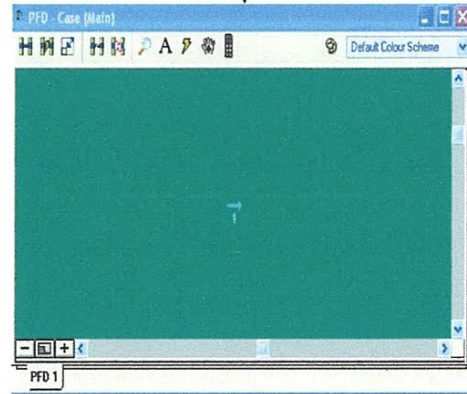
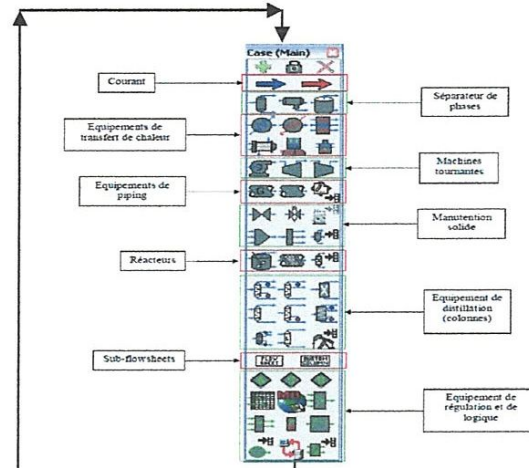
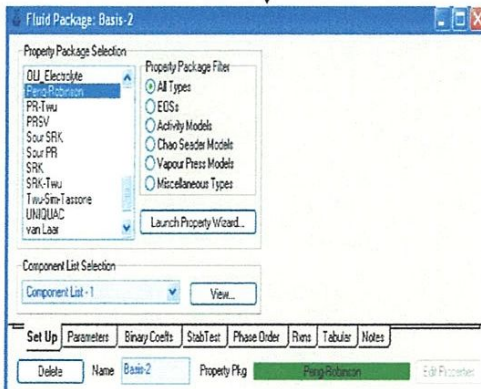
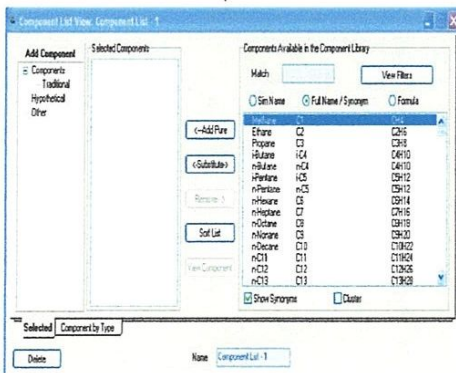
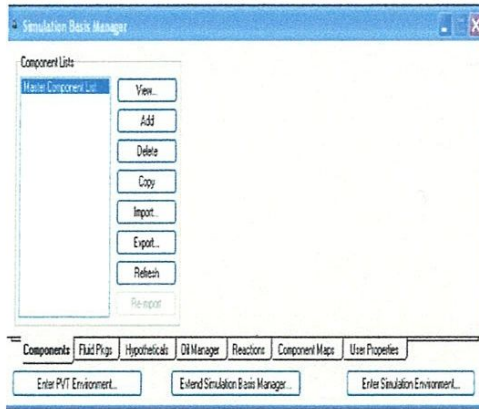
T : la température,

v : Le volume molaire du gaz.

ORGANIGRAMME GENERAL DES ÉTAPES DE CALCUL



Pour notre cas de simulation, nous avons suivi les procédures suivantes représentées par le schéma synoptique suivant (figure n° 16):



Worksheet	Stream Name	1
Conditions	Vapour Phase Fraction	empty
Properties	Temperature [C]	empty
Composition	Pressure [Pa]	empty
U Value	Molar Flow [kgmole/h]	empty
User Variables	Mass Flow [kg/h]	empty
Notes	Std Ideal Eq (Vap Flow [kgmole/h])	empty
Cost Parameters	Molar Entropy [kJ/kgmoleC]	empty
	Molar Flow [kg/h]	empty
	Lat/Vol Flow @Std Cond [kgmole/h]	empty
	Fluid Package	Basis-1

IV.4-Cas de stabilisation du Reforming I :

Dans le cas où la source de la charge de la colonne stabilisatrice (figure n°18) provient uniquement du Magnaforming (Reforming I), le débit et la quantité réformée est donné dans le tableau n°11 suivant le design.

Tableau n°11: Bilan matière autour du Reforming I

	Débit de la charge en kg/h	Reformat I en kg/h	Quantité en (C ₅ + GPL+Gaz) en kg/h
Magnaforming (Reforming I)	124277.00	108200.00	16077.60

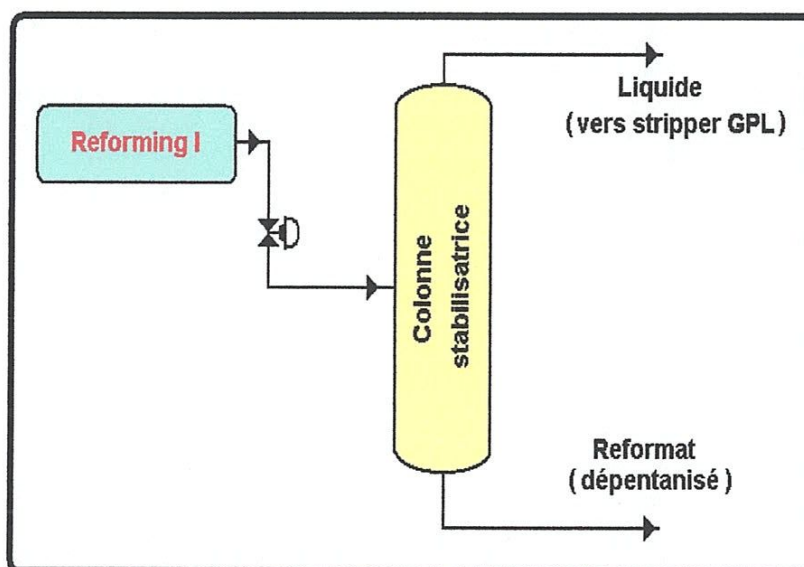


Fig.18: Schéma de stabilisation du reforming I (cas général)

IV.5- Cas de stabilisation d'un ratio de Reforming II / Reforming I :

Dans ce cas, les bilans consistent à faire des mélanges de reformat C₆⁺ provenant des deux sources qui sont le **reforming II** et le **reforming I** qui sont dirigés vers la colonne stabilisatrice suivant le schéma (figure n°19). Connaissant les compositions et les débits massiques, on fait ressortir les fractions massiques de chacun des constituants.

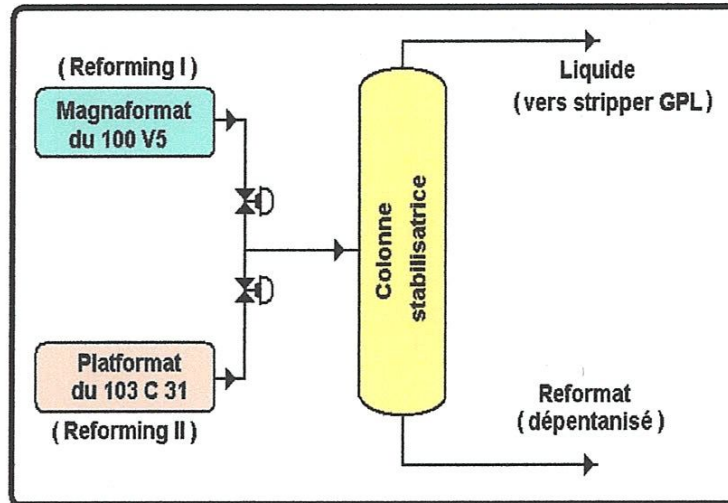


Fig. 19: Schéma d'alimentation de la colonne C4 par le reformat et la platformat (ratio)

Notre point de référence est le fond de la stabilisatrice.

Le mot **ratio**, que l'on a utilisé ici, désigne le mélange entre les deux reformats: un ratio de 30/70, par exemple, signifie un mélange constitué de 30% de reformat II et 70% de reformat I.

IV.6- Résultats des différents cas simulés :

1^{er} cas: Design avec un taux de marche à 100% :

Les conditions opératoires ainsi l'analyse chromatographique de la composition de la charge C4 alimentant la colonne introduites pour la simulation de ce cas de design sont données respectivement aux tableaux n°12 et 13 :

Tableau n°12: Conditions de marche de la colonne C4 (cas design)

Designation	Charge 100C4
Température [C°]	38
Pression [kpa]	588.4
Débit massique [Kg/h]	$1.274.10^5$

Tableau n°13 : Analyse par chromatographie CPG de la composition de la charge C4

composé	masse
H ₂	0.0001
C ₁	0.0005
C ₂	0.0033
C ₃	0.0125
IC ₄	0.0122
NC ₄	0.0211
IC ₅	0.0323
NC ₅	0.0314
2Mpentane	0.0693
NC ₆	0.0236
M cyclopentane	0.0035
Benzene	0.0892
24-Mpentane	0.0670
NC ₇	0.0118
E- cyclopentane	0.0018
Toluene	0.1941
224-Mpentane	0.0049
NC ₈	0.0007
E-cyclohexane	0.000
E- Benzène	0.0753
P-Xylène	0.0593
m-Xylène	0.1141
O- Xylène	0.0650
2M-4Ehexane	0.0026
n-Nonane	0.0003
1M3-EBenzene	0.1039

A près simulation et calculs, les produits sont:

- 1- Fuel gaz : Débits massique= $4.706439.10^3$ Kg/h dont la composition est donnée par le tableau n°14.

Tableau n°14: La composition de fuel gaz

composé	masse
H ₂	0.0026
C ₁	0.0120
C ₂	0.0763
C ₃	0.2230
IC ₄	0.1471
NC ₄	0.2119
IC ₅	0.1756
NC ₅	0.1381
2Mpentane	0.0131

2- Les produits de la tête C4 avec un débit massique = 1.122083×10^4 kg/h et composition donnée par le tableau n°15.

Tableau n°15: La composition du tête C4

composé	masse
H ₂	0.0000
C ₁	0.0002
C ₂	0.0055
C ₃	0.0524
IC ₄	0.0816
NC ₄	0.1609
IC ₅	0.3137
NC ₅	0.3195
2Mpentane	0.0675
NC ₆	0.0003
Benzene	0.0003

3-Le fond de la colonne C4 de débit massique = 1.122083×10^5 kg/h et composition donnée par le tableau n°16.

Tableau n°16: La composition du fond C4

Composé	masse
2Mpentane	0.0720
NC ₆	0.0268
M-Cyclopentane	0.0040
Benzène	0.1258
24-Mpentane	0.0561
NC ₇	0.0134
E-Cyclopentane	0.0021
Toluene	0.2204
224-Mpentane	0.0026
nC ₈	0.0008
E- Benzène	0.0855
P- Xylène	0.0674
M- Xylène	0.1295
O- Xylène	0.0739
2M-4Ehexane	0.0015
NC ₉	0.0004
1M3-EBenzene	0.1180

Interprétations des résultats:

A la lumière de tous ces résultats obtenus après simulation et calculs on peut dire que :

Pour le cas design:

- 1- La composition de la charge en teneur en paraffines, oléfines, naphthènes et aromatiques qui est un critère universellement adopté pour caractériser les charges de reformation catalytique sous forme d'équation appelée PONA :

PONA où : P = 29.35%, N= 0.53%, A= 70.09%.

On remarque qu'il n'est y a pas des oléfines ce qui révèle implicitement que les conditions de travail ne sont pas vraiment sévères (le cas de design est d'une manière est idéal d'où l'absence des oléfines qui trouvent leur origine dans les conditions vraiment sévères).

- 2- La composition des produits:

- Fuel Gaz: les gaz qui vont vers fuel gaz C₁-C₅ et avec une petite quantité de C₆ paraffiniques qui est de 1.31%.
- La tête C4: on observe dans la tête qu'il y'a des légers C₁-C₅ avec la présence de 6.75% de C₆ paraffiniques, une assurance et confirmation d'absence de légers dans le fond de la colonne avec une présence des traces de Benzène de 0.03%.
- Le fond de la colonne C4: on observe qu'il y a absence des légers c'est-à-dire on obtient une bonne qualité des aromatiques avec une fraction massique de 12.58% de Benzène (C₆ aromatiques) et de 22.04% de Toluène (les C₇ aromatiques) et de (P-m-o)Xylène + Éthyle – Benzène de 35.63% (C₈ aromatiques) donc on a 67.8% des aromatiques légers avec la présence de 11.8% des C₉ aromatiques (aromatiques lourdes).

2^{ème} cas: Actuel avec un taux de marche à 70% :**Tableau n°17: Conditions de marche de la colonne C4 (cas actuel)**

Designation	Charge C4
Température [C]	38
Pression [Kpa]	402
Masse flow [kg/h]	8.920x10 ⁴

Tableau n°18: Analyse par chromatographie CPG de la composition de la charge C4

Compose	masse
C ₃	0.005395
IC ₄	0.006509
NC ₄	0.0111631
IC ₅	0.024313
NC ₅	0.023639
Cyclopentane	0.001818
1-Pentene	0.001382
2M-Pentane	0.052985
n-hexane	0.031720
M cyclopentane	0.004792
Cyclohexane	0.003141
1-hexene	0.001658
Benzène	0.044300
24-Mpentane	0.070753
n-heptane	0.031272
E-Cyclopentane	0.011300
1-heptene	0.001832
Toluène	0.210079
224-Mpentane	0.034347
n-Octane	0.011015
E-Cyclohexane	0.003607
E-Benzène	0.036325
P-Xylène	0.039847
M-Xylène	0.131100
O-Xylène	0.059771
2M-4Ehexane	0.003192
n-Nonane	0.000532
E-Cycloheptane	0.000131
1M3EBenzene	0.116271
223-Mheptane	0.000148
13-E-BZ	0.025188

A près simulation et calculs, les produits sont:

1-Fuel gaz: Le débit massique= 199.9932 kg/h dont la composition est donnée par le tableau n°19.

Tableau n°19: La composition de fuel gaz (cas actuel)

Composé	masse
C ₃	0.2371
IC ₄	0.1375
NC ₄	0.1870
IC ₅	0.1812
NC ₅	0.1407
Cyclopentane	0.0083
1-Pentene	0.0098
2-Mpentane	0.0919
n-hexane	0.0033
M-Cyclopentane	0.0001
Cyclohexane	0.0000
1-hexene	0.0019
Benzène	0.0011

2-Tête C4: Les produits de la tête C4 avec un débit massique = 9.499948×10^3 kg/h et composition donnée par le tableau n°20.

Tableau n°20: La composition de la tête C4 (cas actuel)

composé	masse
C ₃	0.0457
IC ₄	0.0582
NC ₄	0.1053
IC ₅	0.2245
NC ₅	0.2190
Cyclopentane	0.0167
1-Pentene	0.0128
2-Mpentane	0.2927
n-hexane	0.0138
M-Cyclopentane	0.0005
Cyclohexane	0.0000
1-hexene	0.0065
Benzène	0.0044

3-Le fond C4: Le fond de la colonne C4 de débit massique = 7.950006×10^4 kg/h et composition donnée par le tableau n°21.

Tableau n°21: La composition du fond C4 (cas actuel)

composé	masse
2M-Pentane	0.0242
n-hexane	0.0339
Cyclohexane	0.0035
1-hexene	0.0011
Benzène	0.0492
24-M pentane	0.0794
n-heptane	0.0351
E Cyclopentane	0.0127
1-heptene	0.0021
Toluène	0.2357
224-Mpentane	0.0385
n-Octane	0.0124
E Cyclohexane	0.0040
E-Benzène	0.0408
P-Xylène	0.0447
M-Xylène	0.1471
O-Xylène	0.0671
2M-4Ehexane	0.0036
n-Nonane	0.0006
E-Cycloheptane	0.0001
1M3E-Benzène	0.1305
223-Mheptane	0.0002
13-EBenzène	0.0283

Interprétation des résultats:

On remarque que :

1- La composition de la charge :

P O N A: P: 30.72 %, N: 2.47%, O: 0.49%, A: 66.29 %.

On observe qu'il y'a une petite quantité des oléfines a cause des conditions du marche.

2- La composition des produits sont:

- Fuel gaz (FG): Les gaz qui vont vers fuel gaz C₃-C₅ d'une fraction massique totale de 68.4% avec 9.25% des C₆ paraffiniques contrairement à celle obtenue au cas de design que je rappelle est de 1.31% de C₆ paraffiniques avec une absence totale des C₆ aromatiques qui est à notre avis un bon résultat à souligner pour le cas de design et pour ce qui est du cas actuel, on enregistre des pertes de 0.11% de C₆ aromatiques.

- La tête C4: On enregistre une élimination des légers et que les C₆ paraffiniques existantes représentant 30.65% dépassent ainsi la fourchette recommandée des C₆ paraffiniques qui ne doivent pas dépassées 8%.
- le fond C4: On remarque une absence des légers avec présence de 4.92% de C₆ aromatiques (Benzène), de 23.57% de Toluène (C₇ aromatiques) et de 29.43% de C₈ aromatiques donc d'un pourcentage massique résultant de 57.92% d'aromatiques marquée avec une présence de 13.05% de C₉ aromatiques et de 2.83% de C₁₀ aromatiques.

Remarque: Il est à signaler ici, qu'il y'a une diminution de la quantité des aromatiques légers BTX dans le cas actuel qui sont de 57.92% par rapport au cas design qui sont de 67.8% enregistrant ainsi un déficit de 10% en BTX et en plus une légère augmentation des aromatiques lourds C₉ aromatiques marquée par une présence de C₁₀ aromatiques qui est absente dans le cas de design probablement due aux conditions sévères de marche au niveau de la section de Magnaforming liée à la nature de la charge qui est la Naphta B.

3^{eme} cas: Le cas d'augmentation de capacité: appoint de 30% du Reforming II

Les conditions de marche ainsi l'analyse chromatographique au laboratoire de contrôle de la composition de notre mélange alimentant la colonne C4 sont réunies aux tableaux respectifs n°22 et n°23.

Tableau n°22: Conditions de marche de la colonne C4 (cas de l'appoint)

Designation	Charge C4
La température [C]	38
La Pression [K Pa]	588
Le débit massique [Kg/h]	1.274x10 ³

Tableau n°23: Analyse par chromatographie CPG de la composition de la charge C4

composé	masse
C ₃	0.0106
1-Butene	0.0001
I C4	0.0099
N C4	0.0165
1-Pentene	0.0019
IC ₅	0.0341
NC ₅	0.0351
Cyclopentane	0.0023
1-hexene	0.0022

2-Mpentane	0.0350
n-hexane	0.0341
Cyclohexane	0.0030
M-Cyclopentane	0.0042
Benzène	0.0720
1-heptene	0.0043
24-Mpentane	0.0413
n-heptane	0.0361
E-Cyclopentane	0.0087
Toluène	0.2270
224-M pentane	0.0265
n-C ₈	0.0049
E-Cyclohexane	0.0028
E-Benzène	0.0469
P-Xylène	0.0403
M-Xylène	0.0731
O-Xylène	0.0317
2M-4Ehexane	0.0017
n-C ₉	0.0004
E-Cycloheptane	0.0001
1M3E-Benzène	0.1223
223-Mheptane	0.0001
13-E-Benzène	0.0707

A près simulation par Hysys et calculs, les produits sont:

1-Fuel gaz: Le débit massique= 846.9259kg/h dont la composition est donnée par le tableau n°24.

Tableau n°24: La composition de fuel gaz (cas d'appoint)

composé	masse
C ₃	0.0878
1-Butene	0.0006
IC ₄	0.0936
NC ₄	0.1459
1-Pentene	0.0128
IC ₅	0.2512
NC ₅	0.2127
Cyclopentane	0.0125
Hexene	0.0045
2MPentane	0.1620
n-Hexane	0.0124
Cyclohexane	0.0036
M-Cyclopentane	0.0003

2-La tête C4: Les produits de la tête C4 avec un débit massique = 9.499948×10^3 kg/h et composition donnée par le tableau n°25.

Tableau n°25: Composition de la tête C4 (cas d'appoint)

composé	masse
C ₃	0.0732
1-Butene	0.0002
IC ₄	0.0844
NC ₄	0.0528
1-Pentene	0.0119
IC ₅	0.2256
NC ₅	0.2342
Cyclopentane	0.0175
1-Hexene	0.0102
2MPentane	0.2471
n-hexane	0.0329
Cyclohexane	0.0096
Benzène	0.0003

3-Le fond C4: Le fond de la colonne C4 d'un débit massique = 1.175421×10^5 kg/h et une composition donnée au tableau n°26.

Tableau n°26: Composition du fond C4 (cas d'appoint)

composé	masse
1-Hexene	0.0013
2MPentane	0.0110
n-hexane	0.0200
Cyclohexane	0.0025
M-Cyclopentane	0.0049
Benzène	0.0723
1-heptene	0.0051
24- Mpentane	0.0564
n-heptane	0.0126
E-Cyclopentane	0.0100
Toluène	0.2270
224-Mpentane	0.0013
n-Octane	0.0057
E-Cyclohexane	0.033
E-Benzène	0.0654
P-Xylène	0.0577
m-Xylène	0.1150

O-Xylène	0.0610
2M-4Ehexane	0.0020
n-C ₉	0.0002
E-Cycloheptane	0.0001
1M3-Benzène	0.1645
223-Mheptane	0.0001
13-E-Benzène	0.0707

Interprétation des résultats:

On remarque que :

1-La composition de la charge: P O N A : P: 28.41 %, N: 2.11%, O: 0.85 %, A: 68.4%

2-Les compositions des produits:

- FG: D'une façon générale, on a observé que les gaz C₃-C₆ paraffiniques qui vont vers Fuel Gaz entraînent des C₆ naphénique et aussi des C₃-C₅ oléfiniques avec.
- La tête C4: On remarque qu'il y'a une augmentation des légers (C₃-C₅) avec présence de 28.9% de C₆ paraffiniques et aussi 0.03% de C₆ aromatique causant une petite perte en aromatiques contrairement à notre ultime objectif d'augmentation de ces aromatiques.
- Le fond: On enregistre une présence seulement des C₆⁺ avec un pourcentage de 7.23% de Benzène , 22.7 % de C₇ aromatique (Toluène) et 37.14 % de C₈ aromatiques cumulant ainsi un pourcentage de 67.07% de BTX qui est presque obtenu au cas de design (cas de référence) et 16.45% de C₉ et 7.07% de C₁₀ aromatiques qui sont quasiment absente au cas design ceci est due à la nature de la charge qui est un mélange de (Naphta B+ Naphta C) du Platformat caractérisée par des fractions lourdes.

IV.7- Présentation graphiques des résultats de simulation :

Parmi les avantages de simulation par le simulateur Hysys est la génération de tous les paramètres simulés ainsi les résultats des propriétés physico-chimiques sous forme graphiques ; il suffit d'aller à l'instruction « column profiles » pour consulter et discuter ces différentes variations. Pour notre cas nous avons rapporté sous Excel ces variations et nous sommes intéressés aux paramètres qui ont une influence significative sur la section étudiée qui est la colonne de distillation à savoir la température et la pression ainsi les différentes propriétés physico-chimiques.

IV.7.1- Effet de la température :

Il est connu que la température a une influence considérable sur le processus de séparation par distillation en exploitant les différences de volatilités des constituants d'un mélange, la distillation permet la séparation ou le fractionnement des constituants en fonction de leurs températures d'ébullition et que la qualité des produits à soutirer dans notre cas, est liée directement à cette température . C'est la raison pour laquelle, nous nous sommes intéressés à la variation de la température tout au long de la colonne de fractionnement C4 représentée par la figure n° 20 :

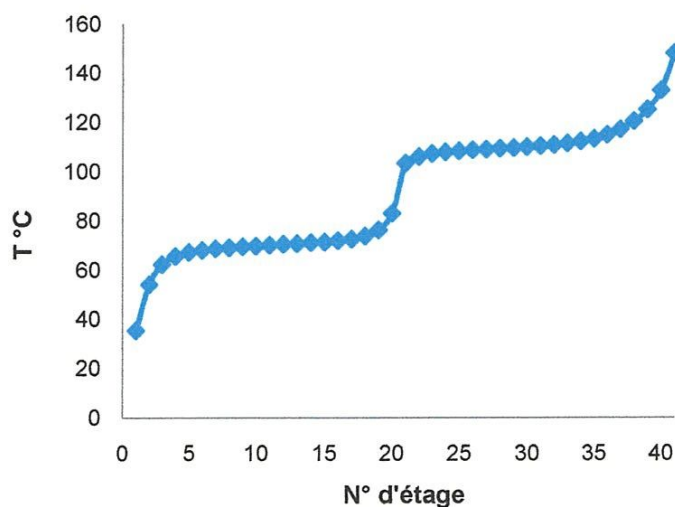


Fig. 20 : Profil de la température le long de la colonne C4

On remarque d'après cette figure que la température augmente proportionnellement tout au long de la colonne de fractionnement ce qui est en avantage pour la séparation du moment que les fractions légères qui ont normalement une température d'ébullition la plus basse se dirigent vers la tête de la colonne à l'encontre de celles lourdes qui ont une température d'ébullition plus importante s'orientent vers le fond de la colonne où on a la possibilité d'augmenter la température de rebouilleur et par conséquent rendre mieux leurs séparations.

IV.7.2- Effet de la pression :

Quelque soit la complexité du mélange à séparer, le choix de la pression dans la colonne est avant tout un problème économique ; on sait qu'à faible pression la sélectivité de la séparation sera meilleure et que l'on évitera l'altération thermique des produits. Sachant que la pression et la température constituent les paramètres clés dans le domaine de notre travail qui est la séparation par distillation.

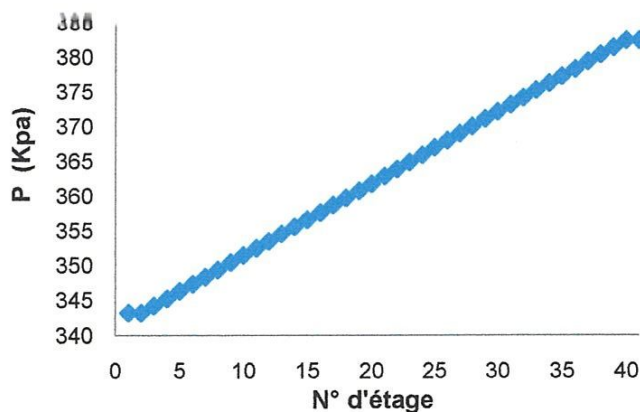


Fig. 21: Evolution de la pression au long de la colonne C4

On observe que la pression est proportionnelle avec l'augmentation de nombre d'étage (plateaux) ceci est en accord avec l'augmentation de la séparation de la tête vers le fond. Bien évidemment cette augmentation de la pression se fait suivant l'intervalle qui fixe des températures dont les grandeurs appartiennent aux limites requises par les spécifications des charges utilisées.

La simulation est réalisée par le logiciel Hysys dont le principe de fonctionnement a été donné ainsi que la vérification de ces performances avec les différentes variations graphiques sont portées en annexe.

Il est important de dire avant conclusion que la simulation des paramètres et par conséquent la section étudiée doit satisfaire certains facteurs qui sont à notre avis importants à savoir :

- La nature des produits de tête et de fond de la colonne.
- De la chaleur exigée par cette simulation au niveau du rebouilleur de la colonne.

- De la température qui doit être respectée étant donné qu'on a à faire à des colonnes qui se basent sur le principe de séparation en fonction du point d'ébullition et dans ce cas la température influe directement sur la nature des produits à soutirer.

Comme conclusion, On remarque que les résultats de l'étude de simulation de la colonne de stabilisation du reforming catalytique sont très satisfaisants et qui sont très proches de ceux obtenus par design en qualité et quantité des aromatiques ; on peut déduire alors que cette colonne de stabilisation peut non seulement assurer son rôle spécifique prédéfini au design mais encore tolérer et supporter une augmentation de sa charge à 100% par appoint du reformat issu de platforming avec une bonne performance en donnant ainsi un reformat stabilisé et caractérisé par une bonne qualité d'aromatiques légers BTX objectif préconisé.



Conclusion

CONCLUSION GENERALE :

Il est important de rappeler que le reforming 1 (Magnaforming) au RA1K lieu de notre affectation est à vocation aromatiques est conçu à traiter une charge Naphta B de 140 T/h et qui devrait assurer des charge à 100% pour les unités d'extraction de Benzène, Toluène et de cristallisation de p-Xylène, actuellement cette unité tourne dans les meilleurs des cas à un taux de 70% et par conséquent les unités de séparation et de purification ne fonctionnent pas à leurs taux de marche optimal.

Les modifications apportées en raison d'augmenter ce taux de marche de cette unité se sont révélées sans résultats et infructueuses et actuellement pendant cette période mai 2012 on assiste à une rénovation de toute la section de Magnaforming et l'unité est à l'arrêt.

Afin de palier à ce manque à produire, nous avons pensé au réformât issu du reforming 2.

En effet, le reforming 2 a été réalisé dont le souci de produire du reformat (NO 99) pour la fabrication des essences super et normales pour le marché intérieur et de l'essence sans plomb dont une partie éventuellement pour le marché extérieur (exportation). La perturbation de la demande de l'essence sans plomb incite à faire diminuer le taux de marche du reforming 2 et parfois même son arrêt d'une part et d'autres part les spécifications internationales des essences concernant les teneurs en Benzène fait que notre essence risque de ne plus trouver de marché.

Pour pallier à ces contraintes, nous avons pensé à utiliser le reformat 2 pour la production de BTX. Donc notre section de fractionnement va être alimentée par un mélange de reformat comme il a été indiqué par notre configuration (schéma proposé) avec :

- Reformat 1 issu de reforming 1 dont la qualité est constante.
- Reformat 2 issu de reforming 2 dont la qualité (teneur en aromatiques) dépendra :
 - ✓ De la qualité du Naphta alimentant l'unité.
 - ✓ Des conditions opératoires.

Il est encore important de le signaler ici que pour notre étude, nous avons réalisé un grand exploit partagé par les responsables industriels en augmentant le taux de marche de l'unité en assurant une très bonne qualité de BTX(67.07%) issus de la section de stabilisation de la colonne C4 malgré l'appoint qui est de 30% issu de reforming 2 obtenu par une charge de mélange de Naphta B et Naphta C et que cette composition issue de reforming 2 dépend de la

qualité de la charge alimentant l'unité. Pour le reforming catalytique, il est connu qu'une charge plus légère (riche en précurseurs aromatiques) fournit beaucoup plus d'aromatiques légers (BTX) pour les mêmes conditions de températures et de pression par rapport à une charge plus lourde (Naphta B+ Naphta C).

Alors comme recommandations, nous conseillons pour des futures études de poursuivre cette étude de simulation en utilisant une alimentation du Naphta B en tant que charge du reforming 2 et nous paraît théoriquement que les résultats pourront être bien meilleurs.



BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

[1] P. LEPRINCE :

- Procédés pétrochimiques ; Edition Technip – 1967.

[2] IAP :

- Catalyse de contact.

[3] A. CHAUVEL :

- Procédés de pétrochimie ; Edition Technip – 1985.

[4] P. WUTHIER :

- Raffinage et génie chimique ; Edition Technip - 1972.

[5] Englehard "catalyseur du Reforming"

[6] Manuels opératoires de l'unité Magnaforming.

[7] Techniques de l'ingénieur : A. Chauvel et G. Lefebvre

- Reformage catalytique, J5915 -1988.

[8] Le logiciel du HYSYS 3.2 guide by Aspen Tech; édition 2003.

[9] www.SONATRACK.dz

[10] cours pétrole brut, power point.

[11] chimie industrielle: R. Perrin et J. Scharff ; édition Prix ROBERVAL-1993.

[12] Feuilles de marches U100.

[13] A- MERABET; étude des performances du catalyseur E801/E803 de l'unité

Magnaforming de Skikda

[14] K.CHABOUR et N. BOUTOBA. N;Optimisation des aromatiques. BOUMERDES 2006.

[15] MILES A; Optimisation des cycles de liquéfaction du Gaz Naturel.
CONSTANTINE2009



Annexes

Échantillon : Fond C1**Densité à 15°C : 0.7285****Soufre ppm pds : 0.6****Composition chromatographique :**

Paraffines	% vol	% pds
C3	0	-
C4	0	-
C5	2.41	2.09
C6	10.68	9.73
C7	22.58	21.27
C8	9.02	18.48
C9	7.52	7.49
C10	2.26	2.28
C11	/	/
Naphtènes	% vol	% pds
C.P	0,18	0.19
C.Héxane	2.43	2.60
M.C. Pentane	2.05	2.12
C7	12.37	13.00
C8	8.13	8.66
C9	2.79	3.01
C10	0.23	0.25
Aromatiques	%vol	% pds
Benzène	0.98	1.20
Toluène	2.34	2.80
E-Benzène	0.5	0.61
P-Xylène	0.46	0.55
M-Xylène	1.23	1.47
O-Xylène	0.65	0.78
C9	1.18	1.42
C10	/	/

Échantillon : S20**Densité à 15°C : 0.7287****Soufre ppm pds : 4.4****Pb : < 5****Composition chromatographique :****Paraffine % vol**

C3	0
C4	0,1
C5	2.52
C6	2.04
C7	21.38
C8	22.84
C9	12.11
C10	2.09
C11	0.16

Aromatiques %vol

Benzène	00.83
Toluène	2.42
C8	3,34
C9	1, 20
C10	0

Naphtène % vol

C.P	0,04
C.Héxane	2.21
M.C. Pentane	2.06
C7	11.57
C8	5.27
C9	3.31
C10	0.14
C11	0,07

Échantillon : Fond C4

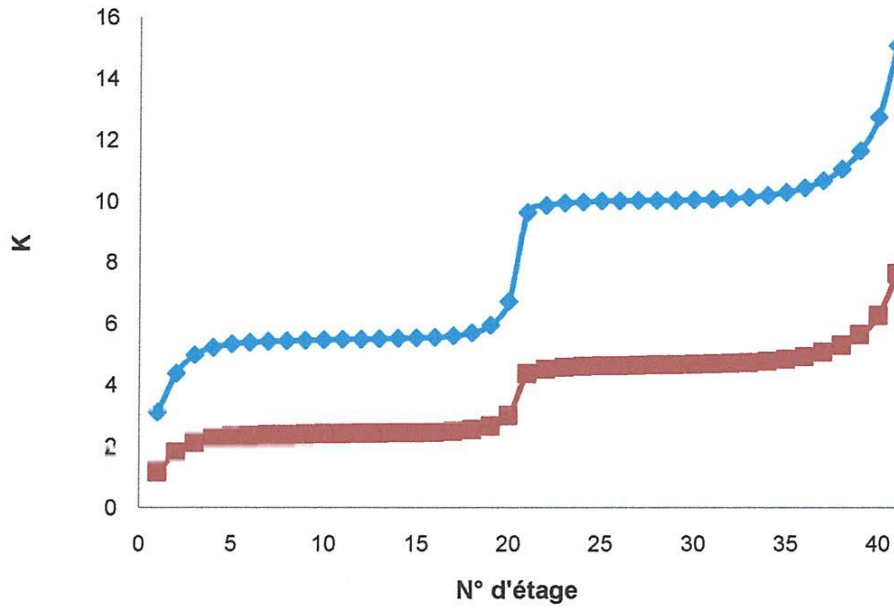
Densité à 15°C : 0.8036

Soufre ppm pds : 0.6

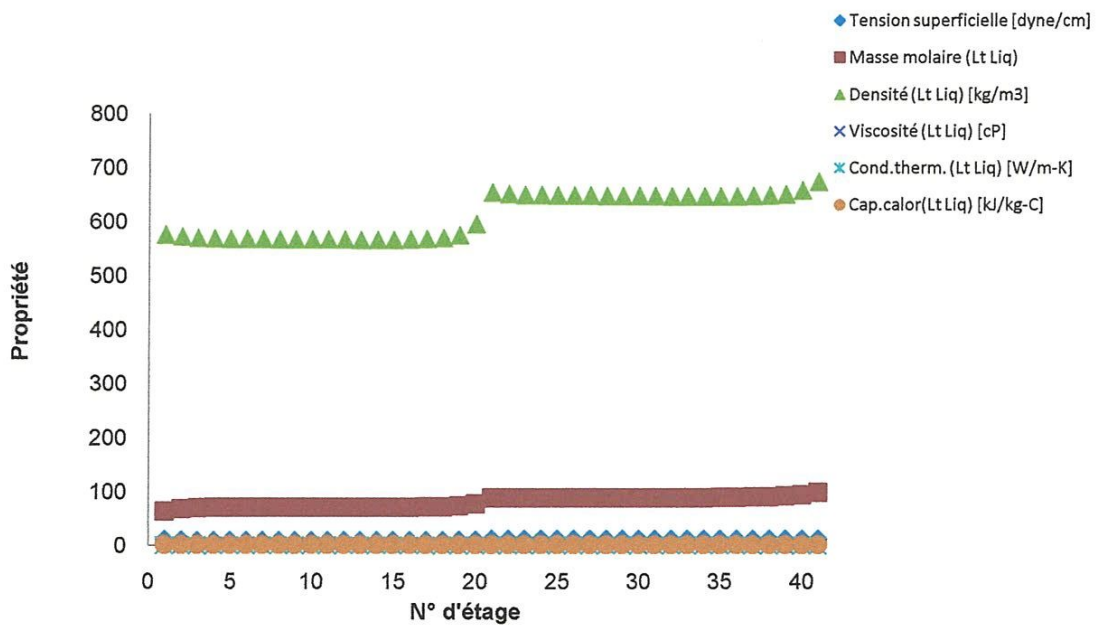
Nombre d'Octane : 96

Composition chromatographique :

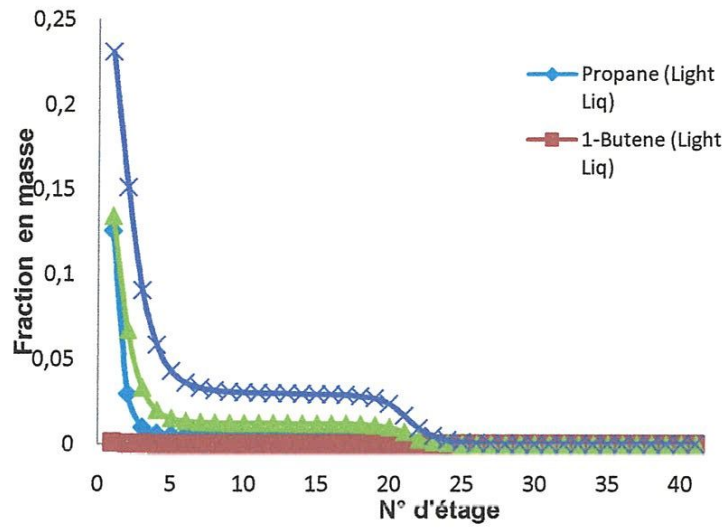
Paraffines	% pds	% vol
C6	7.69	9.45
C7	10.86	12.88
C8	3.69	4.26
C9	0.81	0.92
C10	0.08	0.09
C11	/	
Naphtènes	% pds	% vol
C.P	/	
C.Héxane	0.22	0.23
M.C. Pentane	0.46	0.50
C7	0.86	0.92
C8	0.28	0.29
C9	0.17	0.18
C10	0.02	0.02
Aromatiques	% pds	% vol
Benzène	6.94	6.4
Toluène	25.3	23.74
E-Benzène	4.36	
P-Xylène	5.50	
M-Xylène	10.88	
O-Xylène	6.22	
C8	26.96	25.33
C9	12.24	11.41
C10	2.43	2.26
Oléfines	% pds	% vol
C6	0.63	0.77
C7	0.3	



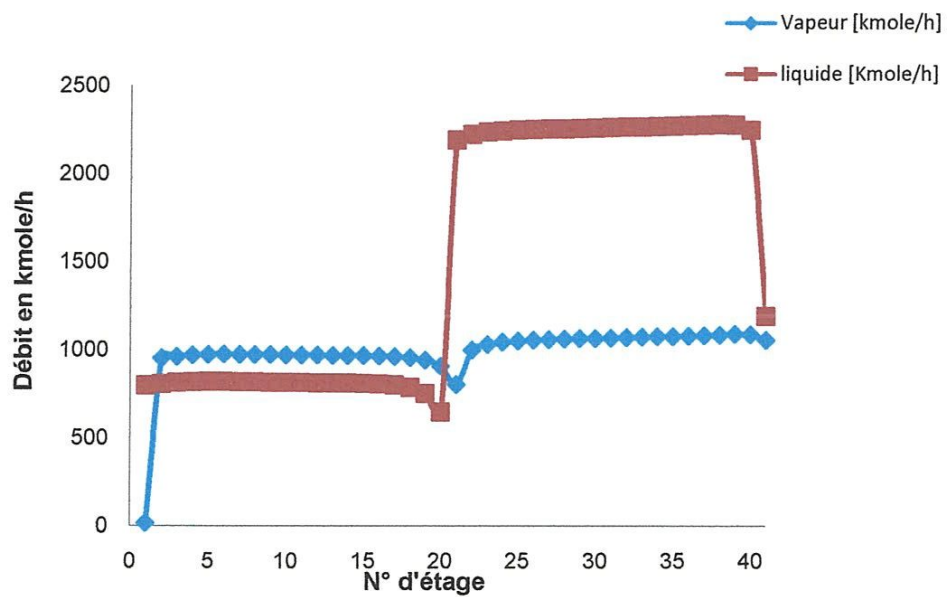
Variation de la constante d'équilibre K au long de la colonne



Evolution des propriétés de transport au long de la colonne C4



Evolution de la composition de quelques coupes au long de la colonne C4



Variation des débits du système liquide-vapeur au cours du fractionnement

Développement de l'équation de Peng Robinson :

L'équation de PENG ROBINSON est définie comme suit :

$$P = \frac{R.T}{(V-b) - \frac{a}{[V(V+b)+b(V-b)]}}$$

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2 + 2bv - b^2}$$

Elle peut s'écrire sous la forme polynomiale :

$$Z^3 - (A-B)Z^2 + (A-2B-3B^2)Z - (A.B - B^2 - B^3) = 0$$

$$\text{Avec : } b = \sum X_i . b_i$$

$$\text{Et: } b_i = \frac{77796}{100000} R \frac{T_{ci}}{P_{ci}}$$

$$a = \sum_i \sum_j x_i . x_j . (a_i . a_j)^{0.5} . (1 - K_{ij})$$

$$a_i = a_{ci} \alpha_i$$

$$a_{ci} = \frac{457235}{1000000} \cdot \frac{(RT_{ci})^2}{P_{ci}} \dots$$

$$\alpha_i^{0.5} = 1 + m_i (1 - T_r^{0.5})$$

$$m_i = 0.37646 + 1.54226 w_i - 0.26992 w_i^2$$

w_i : Facteur acentrique.

$$\text{Avec : } A = \frac{a.p}{(R.T)^2}$$

$$B = \frac{b.p}{R.T} \quad \text{et} \quad A_i = \frac{1}{a} \left[2 . a_i^{0.5} \sum x_j a_j^{0.5} . (1 - K_{ij}) \right]$$

$$B_i = \frac{b_i}{b}$$

Analyse par chromatographie CPG de la composition de la charge C4 dans le cas actuel

Composé	masse
C ₃	0.005395
IC ₄	0.006509
NC ₄	0.0111631
IC ₅	0.024313
NC ₅	0.023639
Cyclopentane	0.001818
1-Pentene	0.001382
2M-Pentane	0.052985
n-hexane	0.031720
M cyclopentane	0.004792
Cyclohexane	0.003141
1-hexene	0.001658
Benzène	0.044300
24-Mpentane	0.070753
n-heptane	0.031272
E-Cyclopentane	0.011300
1-heptene	0.001832
Toluène	0.210079
224-Mpentane	0.034347
n-Octane	0.011015
E-Cyclohexane	0.003607
E-Benzène	0.036325
P-Xylène	0.039847
M-Xylène	0.131100
O-Xylène	0.059771
2M-4Ehexane	0.003192
n-Nonane	0.000532
E-Cycloheptane	0.000131
1M3E-Benzene	0.116271
223-Mheptane	0.000148
13-E-BZ	0.025188

Analyse par chromatographie CPG de la composition de la charge C4 dans le cas d'appoint

composé	masse
C ₃	0.0106
1-Butene	0.0001
I C ₄	0.0099
N C ₄	0.0165
1-Pentene	0.0019
IC ₅	0.0341
NC ₅	0.0351
Cyclopentane	0.0023
1-hexene	0.0022
2-Mpentane	0.0350
n-hexane	0.0341
Cyclohexane	0.0030
M-Cyclopentane	0.0042
Benzène	0.0720
1-heptene	0.0043
24-Mpentane	0.0413
n-heptane	0.0361
E-Cyclopentane	0.0087
Toluène	0.2270
224-M pentane	0.0265
n-C ₈	0.0049
E-Cyclohexane	0.0028
E-Benzène	0.0469
P-Xylène	0.0403
M-Xylène	0.0731
O-Xylène	0.0317
2M-4Ehexane	0.0017
n-C ₉	0.0004
E-Cycloheptane	0.0001
1M3E-Benzène	0.1223
223-Mheptane	0.0001
13-E-Benzène	0.0707