
Semestre : 2

Unité d'enseignement : UEF 1.2.1

Matière 1 : Procédés de raffinage (I)

VHS : 67h30 (Cours : 3h00, TD : 1h30)

Crédits : 6

Coefficient : 3

I- La description de la zone 4 (carburants) [1] :

Le brut algérien provenant de Hassi Messaoud est utilisé comme charge principale dans la zone 4.

C'est la zone de fractionnement du pétrole brut en différentes coupes :

-GPL : gaz de pétrole liquéfié

-LSRN : naphta léger

-HSRN : naphta lourd

-HGO : gasoil lourd

-LGO : gasoil légère

-Kérosène

Elle comprend trois unités :

I-1 Unité 11 : distillation atmosphérique (topping).

A partir de cette unité, on obtient les coupes suivantes :

- GPL
- LSRN
- HSRN
- Kérosène
- LGO
- HGO
- BRA

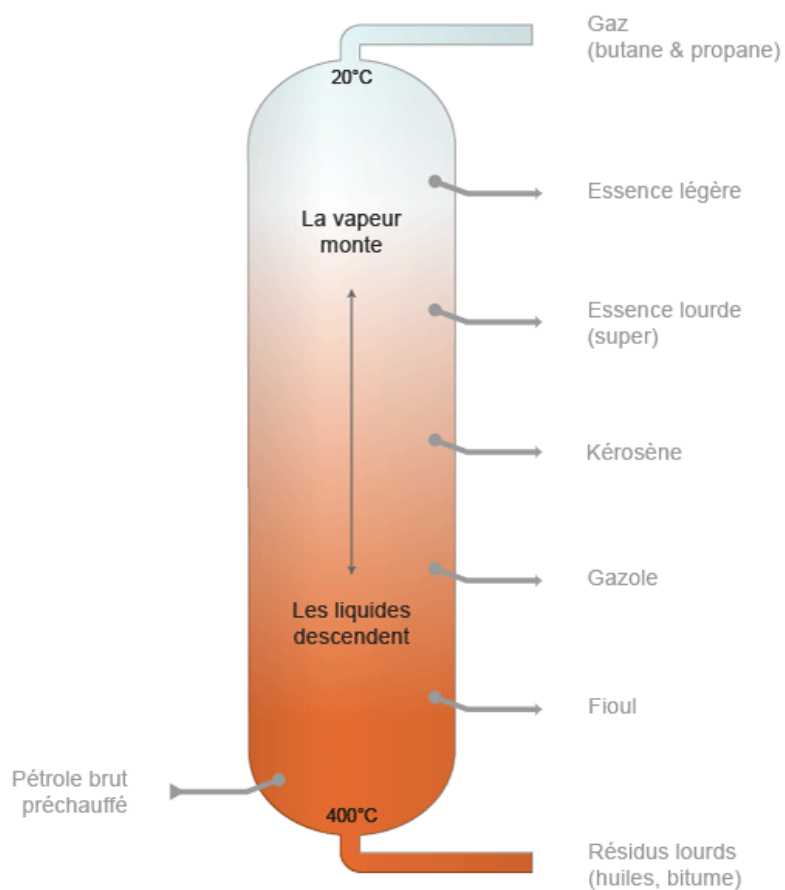


Figure 1 : Distillation de pétrole brut.

Cette unité est composée de deux sections :

- Section fractionnement principale
- Section stabilisation

I-2 Unité 12 : Le reformage catalytique

Le fractionnement initial du pétrole par distillation fournit des coupes essences à indice d'octane faible comme (les essences lourdes ont des indices d'octane plus bas compris entre 30 et 45).

Le reformage catalytique est un procédé de raffinage qui permet à partir d'une essence de distillation directe d'obtenir un carburant à haut indice d'octane.

-Le but du reformage est de convertir les constituants à indice d'octane trop faible (n-paraffines, naphthènes) en aromatiques dont les indices d'octane sont supérieurs à 95.

-Le Naphta lourd HSRN est traité dans cette unité dont le but est de produire une base carburante à indice d'octane élevé. Elle se compose en deux sections :

I-2- Section hydrobon :

C'est le procédé de purification de naphta lourd afin d'éliminer les imp2uretés considérées comme Poison pour le catalyseur. Après purification, le naphta lourd (HSRN), est appelé unifinat qui est la Charge du procédé de platforming

I-2-2 Section platforming

Ce procédé consiste à augmenter l'indice d'octane jusqu'à 97 de l'Unifinat qui est une essence lourde purifiée.



Figure 2 : Unité 12 reformage catalytique

I-2-3-Unité 13 : son rôle est de séparer le propane et le butane à partir de la section de stabilisation (U11) et du platforming. La charge passe dans un ballon tampon de GPL pour éliminer les incondensables, la partie liquide alimente le déméthaniser après réchauffage où se passe une séparation C3/C4 et les composés légers. Le mélange de fond C3 et C4 subit un fractionnement dans un dépropaniser puis envoyés vers stockage.

I-2-4-Unité 17 [2] : unité d'isomérisation

Cette unité sert à produire, à partir des coupes (naphta léger) constituées principalement par les essences de distillation directe, des bases de carburant à haut indice d'octane. En parallèle avec le développement des carburants sans plomb, de nombreuses raffineries ont mis en place des unités d'isomérisations des essences légères pour s'adapter aux besoins supplémentaires d'indice d'octane des carburants.

II-Généralités sur le reformage catalytique

II-1 Historique :

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

- **Capacité de l'unité : 8360 BPSD.**
- **Conditions opératoires :**

* TEMPERATURE DE SERVICE : **471 à 543°C**

* PRESSION DE SERVICE : **20 Kg/cm²**

* RAPPORT MOLAIRE H₂/HC : **3,5 à 6,0**

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

II-2 NECESSITE DU REFORMAGE CATALYTIQUE :

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

II-3 BUT ET OBJECTIFS DU PROCEDE :

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

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

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

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

II-4 PRINCIPE DU PROCEDE :

La fonction originale du procédé de reforming catalytique, est de valoriser le (naphta lourd) provenant de l'unité de distillation atmosphérique qui contient en proportions variables selon l'origine du brut, des hydrocarbures de chaque famille.

Le naphta lourd est relativement riche en « n-paraffines » ($nC_7 \div nC_{10}$) et en naphènes ($C_7 \div C_{10}$) et d'indice d'octane faible « NO » égale à (44).

Les transformations chimiques recherchées dans ce procédé, est l'obtention d'aromatique à partir de ces deux familles, ces aromatiques sont obtenues à hautes températures à l'ordre de 500 °C et à pression moyenne de 10 à 25 bars en présence d'un catalyseur de reforming catalytique. Cette essence à grande teneur en aromatique sera une base de carburant à haut indice d'octane et cela suivant les spécifications requises.

II- 5 CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DU REFORMAGE :

II -5-1 La charge : Les charges habituellement traitées par Reformage catalytique sont les essences issues de la distillation du pétrole brut. Leurs compositions chimiques varient suivant l'origine de brut, mais il s'agit de mélange des hydrocarbures ayant de 6÷10 atomes de carbone.

D'autres fractions peuvent être utilisées :

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

Par ailleurs il est usuel de limiter le PF de la charge à **150÷180°C** du fait que la reformation catalytique fournit une essence avec un PF> de **10à30°C** à celui de la charge afin de maintenir le PF du reformat à **205°C**.

Plus la charge est légère, plus les conditions de la marche de procédé doivent être plus sévères par suite de la grande proportion en paraffines difficiles à convertir pour cela, on aura :

La température élevée est une basse pression avec un VVH basse pour obtenir un reformat avec NO élevé et un rendement élevé.

La charge riche en naphènes est une bonne matière première pour le reforming catalytique.

II-5-2 Nature des réactions mises en jeu [3] :

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

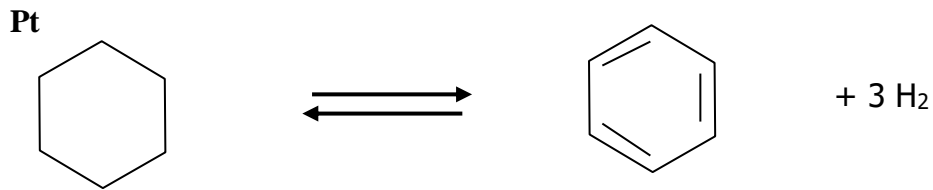
- La déshydrogénation des naphènes (alkyl cyclohexanes) en aromatiques.
- La déshydrocyclisation des paraffines et iso paraffines en aromatiques.

Il faut y joindre l'isomérisation des paraffines en iso paraffines et des alkyl cyclohexanes, transformations qui alimentent les précédentes.

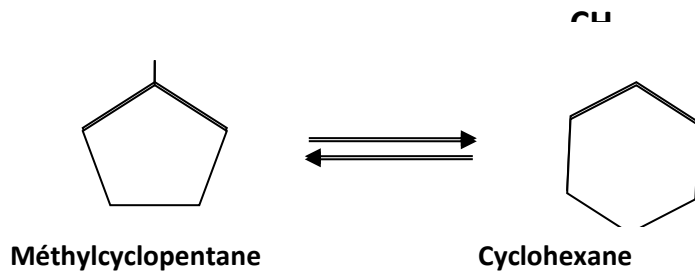
Diverses réactions parasites ont également lieu ; les plus importantes sont les suivantes :

- La formation de coke.
- L'hydrocraquage des paraffines et des naphthènes.
- La déméthylation.

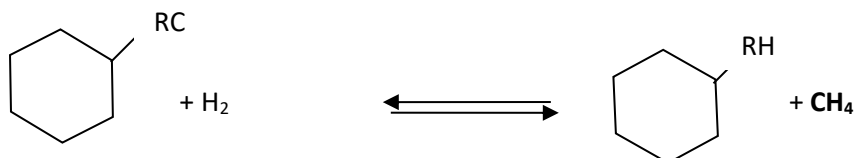
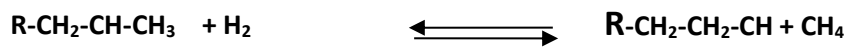
- **Déshydrogénation :**



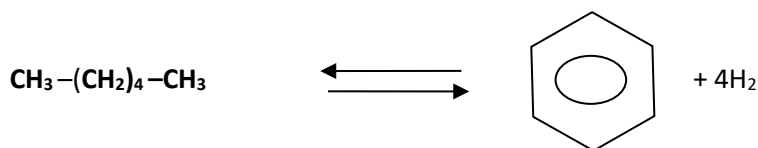
- **Isomérisation :**



- **hydrocraquage:**



- **déshydrocyclisation :**



II-5-3 la formation du coke

C'est l'une des réactions parasites les plus gênantes car elle entraîne une diminution de l'activité du catalyseur. Le coke se forme par une suite de déshydrocyclisation donnant des polyaromatiques condensée très lourds de structure graphitique, les polycyclisants peuvent se produire à partir d'alkyloaromatiques ou de molécules très insaturées telles que les dioléfines. Elle est favorisée par une haute température et une faible pression.

Elle combattue en maintenant une pression d'hydrogène qui oriente vers l'hydrocraquage, mais exerce un effet défavorable sur la thermodynamique de la déshydrogénation.

II-5-4 Localisation des réactions

La grande endothermicité de la réaction la plus rapide. (Déshydrogénation) et la grande différence de vitesse entre les différentes réactions obligent à opérer dans plusieurs réacteurs afin d'optimiser chacune d'entre elles.

On peut localiser les réactions dans les trois réacteurs comme suit :

- **Réacteur -1-** : -Déshydrogénation
-Isomérisation
- **Réacteur-2-** : -Déshydrogénation (fin)
-Isomérisation
-Hydrocraquage
-Déshydrocyclisation
- **Réacteur -3-** : - Hydrocraquage
-Déshydrocyclisation

II-6 Catalyseur de reforming catalytique :

II-6-1 Nature [4] :

Le catalyseur de reforming catalytique est un catalyseur bi-fonctionnel très élaboré.

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

Actuellement se sont les catalyseurs à base de platine qui sont les plus répandus où le platine est déposé sur un support acide. Les raffineries modernes utilisent des catalyseurs bimétallique ou polymétalliques ($\text{Pt} + \text{Re} / \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pt} + \text{Re} + \text{Pd} / \text{Al}_2\text{O}_3$).

-Tableau n°01 : Principales caractéristiques des catalyseurs PT/Al₂ O₃[11]

Caractéristiques	Valeurs moyennes
Support	Alumine γ cubique
Impuretés :	
Alcalins alcalino-terreux fer (ppm)	< 500
Surface spécifique (m ² / g)	150 ÷ 250
Volume poreux total (cm ³ /g)	0,5 ÷ 0,8
Diamètre des pores (nm)	8 ÷ 10
Teneur en chrome (% massique)	1
Teneur en platine (% massique)	0,2 ÷ 0.6
Diamètre des extrudés en billes (mm)	1,2 ÷ 2,2

-

II-6-2 Le choix de catalyseur

Un bon catalyseur est caractérisé par son activité, sélectivité et sa stabilité, il doit accélérer chacune de réaction élémentaire décrite précédemment tout en limitant la formation parasite de coke.

Le choix du catalyseur est important pour optimiser les rendements en platformat le choix est possible puisqu'il existe sur le marché international des catalyseurs de différentes formules de base a savoir le niveau de chlorure, le niveau de platine, et différentes agents d'activation.

II-6-3 Caractéristiques catalytiques fondamentales :

Un bon catalyseur doit accélérer chacune des réactions élémentaires passées en revue tout en limitant la formation du coke.

Le catalyseur monométallique est malgré les nombreuses améliorations ont pour principaux inconvénients, en dehors leurs sensibilité aux impuretés, soit un manque de sélectivité aux pressions de travail, soit un manque de stabilité à des pressions plus faibles. Les résultats obtenus avec les catalyseurs bimétallique étaient très satisfaisants du point de vue sélectivité et stabilité.

Les caractéristiques des procédés catalytique du raffinage sont étroitement dépendantes des propriétés et plus spécifiquement des caractéristiques des catalyseurs. On distingue trois propriétés fondamentales :

.

II-7 Le catalyseur R86 [5] :

II-7-1 Compositions du catalyseur de platforming R86

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

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

➤ **Platine 0,25 %**

C'est l'élément qui assure la fonction hydrogénante-déshydrogénante c'est-à-dire la déshydrogénation des naphènes et l'hydrogénation des oléfines issues de craquage.

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

➤ **Rhénium 0,40%**

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

➤ **Le support acide (Al_2O_3)**

C'est une alumine du type gamma avec une surface spécifique de $200\text{m}^2/\text{g}$ et une teneur de **1,13%** (poids) en chlore.

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

II-7-2 Désactivation du catalyseur :

L'**activation** des catalyseurs est réduite par deux phénomènes :

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

II-7-3 Formation de coke

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

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

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

II-7-4 Poisons des catalyseurs

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

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

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

- **Le soufre** : La concentration maximale tolérée dans la charge est de **0,5 ppm**. Le traitement de la charge de **0,1 à 0,2 ppm** de soufre assurera une stabilité et une sélectivité maximales du catalyseur. La contamination de l'unité de l'isomérisation par le soufre se traduit par une diminution de l'activité de la fonction métal du catalyseur.
- **L'azote** et ses dérivés agissent par production d'ammoniac qui inhibe la fonction acide du catalyseur.
- **L'eau** et les composés halogénés ont des rôles complémentaires. L'eau présente en excès provoque un entraînement des halogènes et une diminution de l'activité isomérisante et craquante du catalyseur. Présente en trop faible quantité, l'eau facilite la formation de méthane. La teneur optimale en eau du gaz de recyclage doit être comprise entre **5 et 60 ppm** suivant les types de catalyseurs utilisés. On peut réajuster les proportions par injection d'eau ou d'halogènes (sous forme de **CCL₄** par exemple) selon le cas.
- La sensibilité aux poisons permanents est la même pour les divers types de catalyseurs (**As < 0,001 ppm, Pb, Cu ou Hg < 0,05 ppm** chacun à l'entrée des réacteurs).

Le prétraitement vise principalement à l'élimination des composés soufrés, généralement par une hydrodésulfuration de la charge, suivie d'une colonne de stabilisation pour séparer l'**H₂S** formé. Cette opération a l'avantage d'éliminer simultanément les autres contaminants.

II-8 Régénération des catalyseurs

II-8-1- Mode de désactivation du catalyseur

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

- **Les causes physiques des impuretés**

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

$$-\frac{ds}{dt} = k \times S^n$$

Cette perte de la surface métallique active se traduit immédiatement sur le plan de l'activité catalytique, notamment pour les réactions qui procèdent par un mécanisme mono fonctionnel métallique tel que la déshydrogénation des Naphtènes cyclohexaniques en aromatiques. Le phénomène a été largement étudié afin de dégager les paramètres clés qui le régissent. Parmi les facteurs qui le ralentissent on peut citer la surface spécifique du support d'alumine. La concentration en chlore et la présence d'un deuxième métal, à l'inverse l'augmentation de la température ou de la

pression partielle de vapeur d'eau, a un effet accélérateur. Des tentatives de rationalisation des effets observés ont été faites en termes de modification de l'intégration entre le support et les particules métalliques.

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

Autres causes de désactivation

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

- Modification de composition (superficielle, massique) la perte de l'effet bimétallique.
- Perte d'un élément actif par éluions (**Cl₂** en présence d'eau dans le reformage).

II-8-2- L'objectif de la régénération du catalyseur

L'objet de régénération est de rendre le plus possible au catalyseur sa fraîcheur originale. Autrement dit le catalyseur régénéré doit avoir la propriété suivante :

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

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

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

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

II-8-3 La régénération en discontinu

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

➤ Arrête de l'unité

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

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

➤ Combustion de coke

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



Les conditions opératoires de cette réaction :

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

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

Cette réaction ne peut être considérée comme commencée et terminée qu'à condition que l'égalité des températures entrée-sortie réacteur soit atteinte ($\Delta T=0$). Malgré l'injection d'air, la réaction n'est enclenchée qu'après un certain temps qui est considéré comme un temps d'écaillage du coke déposé superficiellement sur les billes catalytiques. A ce moment, on peut voir que l'eau purgée du ballon séparateur du compresseur **12D5** est de couleur noirâtre.

Durant tout ce temps, la quantité d' O_2 (air) est consommée par cette croûte. Dès que la température devient positive, l'oxygène commence à brûler le carbone déposé sur les sites réactionnels (pores).

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

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



Suite à la formation de **HCl** Durant cette réaction et la formation de CO_2 de la combustion de coke et pour inhiber le phénomène de corrosion aux froids ou se passe la condensation de ces acides (le tronçon sortie **12E8** jusqu'à l'entrée du **12D5**), une solution basique est maintenue en circulation pour maintenir un **pH** compris entre **7,5** et **8**.

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

-
- Ne pas excéder une température de **454°C** à la sortie des réacteurs et une ΔT de **69°C**, régler ces températures en ajustant la teneur en oxygène dans le gaz de recyclage (meilleur $\Delta T = 65$ à **67°C Max**).
 - La combustion n'est considérée comme achevée que lorsque les ΔT de tous les réacteurs sont maintenues constantes à leurs valeurs minimales pendant **04 heures** et quand la concentration d'oxygène à l'entrée de chaque réacteur devient égale à celle de la sortie **0,6 à 0,8%** molaire.

➤ **Oxydation**

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

➤ **Refroidissement**

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

➤ **Purge à l'azote**

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

Cette étape consiste au remplacement de l'oxygène par l'azote à une teneur inférieure à **0,3% mol**, et **0,1% mol** en CO_2 afin d'éviter le mélange explosif avec l'hydrogène (**réduction**) et réduire lentement l'humidité du catalyseur.

➤ **Réduction**

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

➤ **Sulfuration**

C'est la dernière phase de l'opération de régénération. Après celle-ci l'unité est prête pour le redémarrage du processus de production. Elle se déroule à une **T=371°C** et **P_{H₂}=9,5 Kg/cm²**, le rôle de cette phase est de tempérer l'activité du catalyseur en fixant du soufre à sa surface afin d'inhiber la réaction de déméthylation

III-Description de schéma technologie unité 12 :

III-1-Introduction [5] :

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

L'installation se divise en deux sections :

- Section hydrobon
- Section platforming

III-1-1- Section hydrobon[6] :

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

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

III-2-Introduction [5] :

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

III-2-1- Section platforming [5]

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

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

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

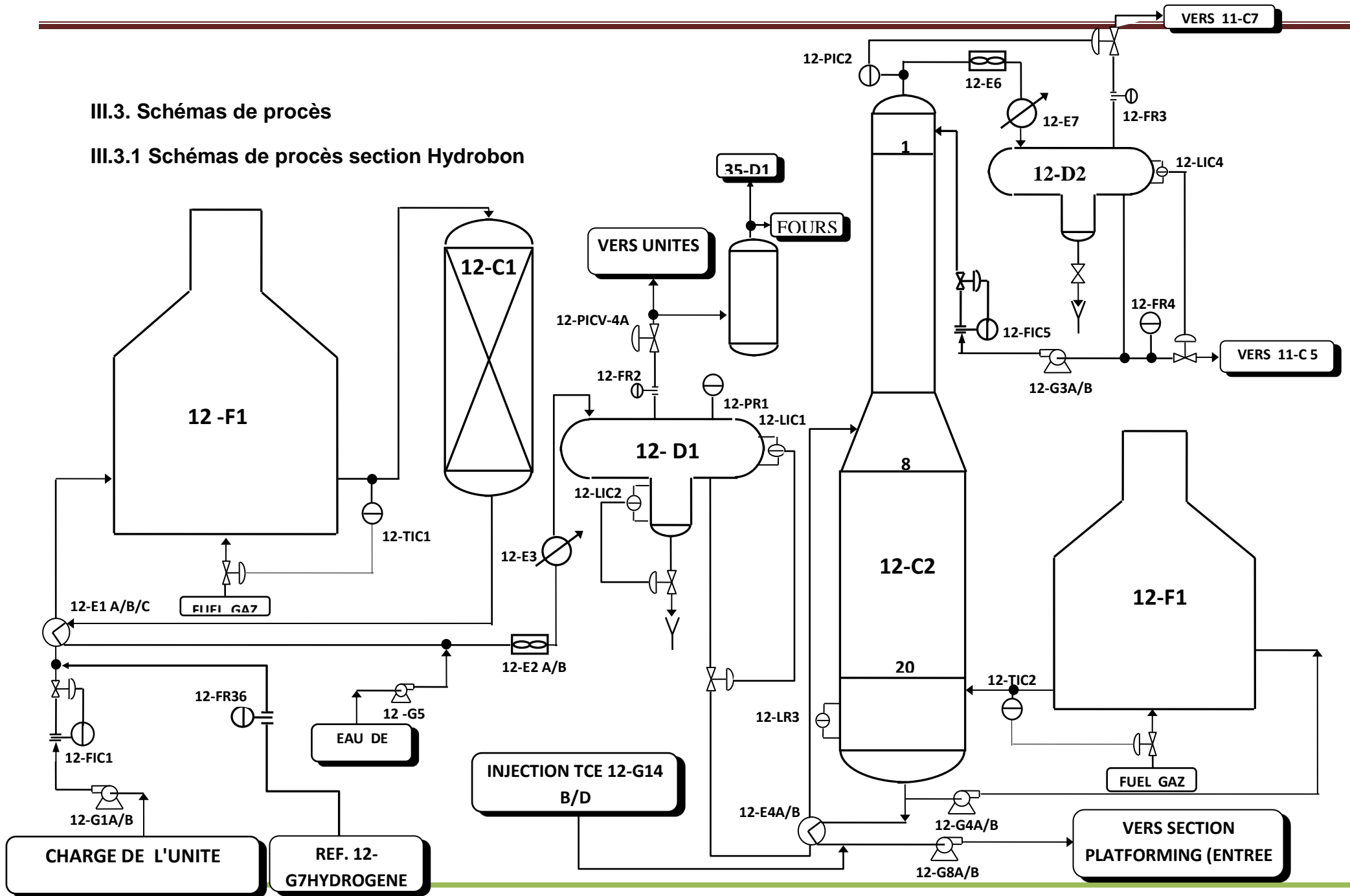
-La charge chauffée à la température requise, est envoyée successivement dans les trois réacteurs de platforming. Il est noté que la température de sortie de four est en fonction de l'indice d'octane désiré, et qu'elle est au maximum égale à $530^\circ C$, les réactions qui se produisent dans les réacteurs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

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

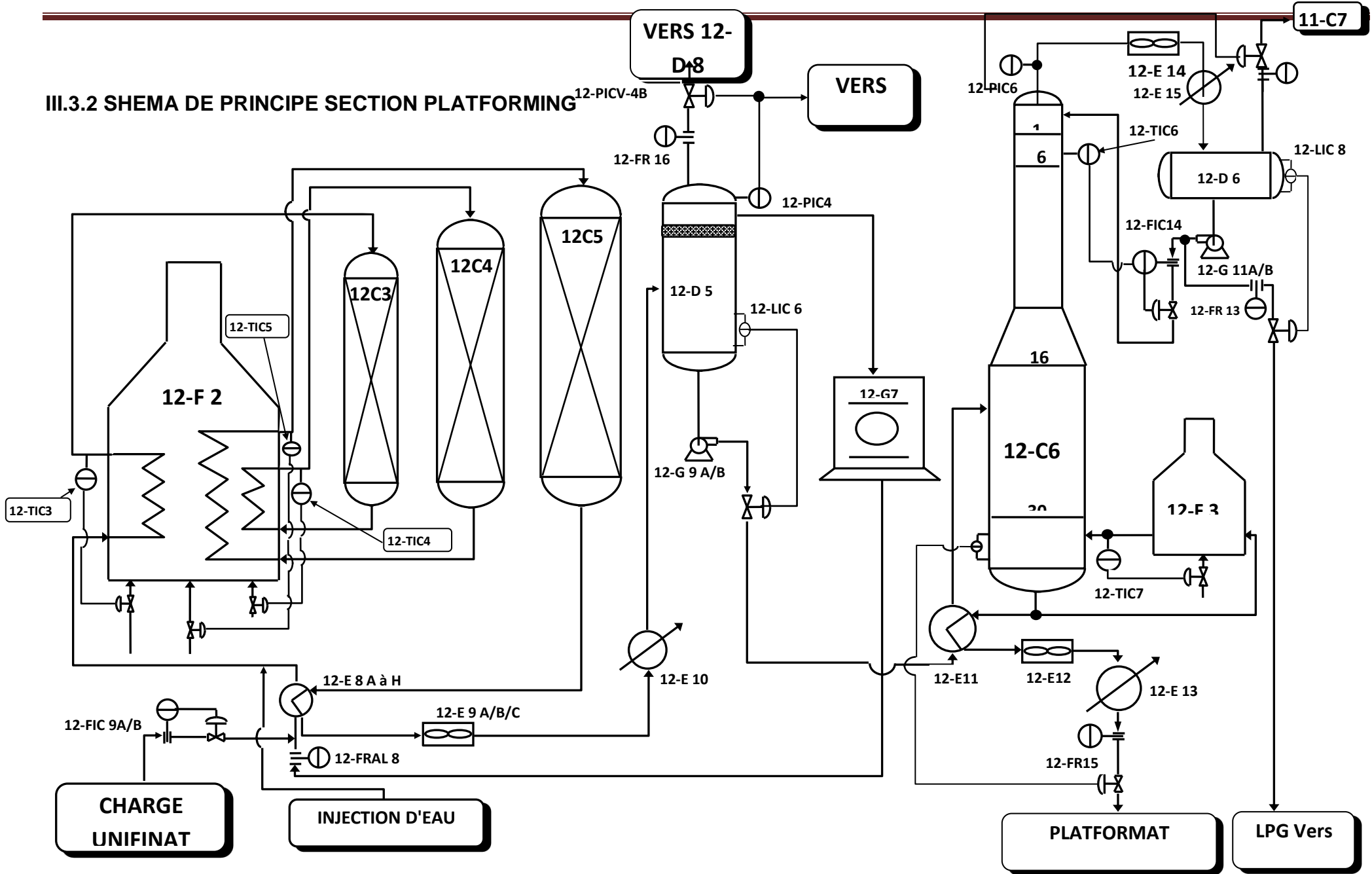
Le gaz de tête provenant du 12D6 ainsi que c'issus du 12D2 de la section d'hydrobon est envoyé vers l'absorbeur 11C7 du Topping.

III.3. Schémas de procès

III.3.1 Schémas de procès section Hydrobon



III.3.2 SHEMA DE PRINCIPE SECTION PLATFORMING



Références bibliographiques :

[1] : Jeau-piere wauquier, le raffinage de pétrole édition technique-1998.

[2] : Activité aval, Division raffinage, Raffinerie d'Arzew. Soft reforming catalytique. Etabli par le service carburant 20-31.

[3] : Gi. FOURNIE, J-François JOLY, mise à jour de l'article de A.Chauvel et G. Lefebvre(IFP) Paru - 1988.

[4] : procédé de reformation (Tome III) sou la courdination de PIERRE LE PRINCE institue Français du pétrole en 1998.page 63.

[5] : manuel opératoire de la zone carburent raffinerie d'Arzew.