

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE FERHAT ABBAS SETIF-1
FACULTE DE TECHNOLOGIE

THESE

Présentée au Département de génie des procédés

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Filière : Génie des procédés

Option : Génie chimique

Par

Mr. Tayeb Fakhreddine BOUKEZOULA

THEME

Contribution à l'étude des catalyseurs bifonctionnels appliqués au reformage catalytique et optimisation de leurs conditions de mise en œuvre. Corrélation entre distributions des sites actifs et performances attendues dans un réacteur à lit fixe.

Soutenue le 21 /01 /2019 devant le Jury:

NACEF Saci	Professeur	Univ. F. A Sétif 1	Président
BENCHEIKH Lahcène	Professeur	Univ. F. Abbas Sétif 1	Directeur
MENIAI Abdessalem Hassen	Professeur	Univ. S. Boubnider Constantine 3	Examineur
BENCHEIKH LEHOCINE Mossaab	Professeur	Univ. S. Boubnider Constantine 3	Examineur
BAKIRI Zahir	MCA	Univ. S. Boubnider Constantine 3	Examineur
BOUTAHALA Mokhtar	Professeur	Univ. F. A Sétif 1	Examineur

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE FERHAT ABBAS SETIF-1
FACULTE DE TECHNOLOGIE

THESE

Présentée au Département de génie des procédés

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Filière : Génie des procédés

Option : Génie chimique

Par

Mr. Tayeb Fakhreddine BOUKEZOULA

THEME

Contribution à l'étude des catalyseurs bifonctionnels appliqués au reformage catalytique et optimisation de leurs conditions de mise en œuvre. Corrélation entre distributions des sites actifs et performances attendues dans un réacteur à lit fixe.

Soutenue le 21 /01 /2019 devant le Jury:

NACEF Saci	Professeur	Univ. F. A Sétif 1	Président
BENCHEIKH Lahcène	Professeur	Univ. F. Abbas Sétif 1	Directeur
MENIAI Abdessalem Hassen	Professeur	Univ. S. Boubnider Constantine 3	Examineur
BENCHEIKH LEHOCINE Mossaab	Professeur	Univ. S. Boubnider Constantine 3	Examineur
BAKIRI Zahir	MCA	Univ. S. Boubnider Constantine 3	Examineur
BOUTAHALA Mokhtar	Professeur	Univ. F. A Sétif 1	Examineur

PRODUCTIONS SCIENTIFIQUES

I. PUBLICATIONS INTERNATIONALES

1. T.F. Boukezoula & L. Bencheikh, “ *Theoretical investigation of non-uniform bifunctional catalyst for the aromatization of methyl cyclopentane* ”, *Reac. Kinet. Mech., Cat*, 124:15-25, 2018. DOI 10.1007/s11144-017-1308-6 (IF=1.515).
2. T.F. Boukezoula & L. Bencheikh, “ *Industrial analysis of catalytic reforming reactors* ”, *Rev.Roum.Chim*, 63: 181-187, 2018 (IF=0.37).

II. LISTE DES MANIFESTATIONS SCIENTIFIQUES

1. T.F. Boukezoula & L. Bencheikh, “ *Le reformage catalytique du naphta : Etude et Modélisation* ”, 8^{èmes} Journée du doctorant (JD'18), Université Ferhat Abbas Sétif-1, 23 Avril 2018.
2. T.F. Boukezoula & L. Bencheikh , “ *Industrial Bifunctional Catalyst* ”, 7^{èmes} Journée du doctorant (JD'17), Université Ferhat Abbas Sétif-1, 09 et 10 Mai 2017.
3. T.F. Boukezoula & L. Bencheikh , “ *Analyse industrielle des performances d'un catalyseur bimétallique E801-E803*”, First International Workshop on Chemical Engineering (IWCE), Université Ferhat Abbas Sétif-1, the 2nd and 3rd December 2017.
4. T.F. Boukezoula & L. Bencheikh, “ *Analyse industrielle des réacteurs du reformage catalytique de la raffinerie de Skikda*”. Conférence “Matériaux 2015”, Tunisian Materials Research Society, Mahdia 22-26 Mars 2015.
5. T.F. Boukezoula & L. Bencheikh, “*The non-uniform distribution of catalytic sites in pellets: Study of catalytic reforming reactions*”, Second Euro-Mediterranean Meeting on Functionalized Materials EMM-FM2013, Hammamet (Tunisia), 24-28 March 2013.
6. T.F. Boukezoula , L. Bencheikh et B. Djellouli, “ *Etude de la désactivation et de la régénération du catalyseur E801-E803 dans l'unité du reforming de la raffinerie de Skikda* ”, 12^{èmes} Journées Algériennes de Catalyse (XII^{èmes} JAC'2013), Université Ferhat Abbas Sétif-1, les 11-12 Décembre 2013.
7. T.F. Boukezoula & L. Bencheikh et B. Djellouli, “ *Développement des nouveaux catalyseurs pour une réaction d'intérêt environnementale et industrielle: Reformage catalytique*”, International Conference for Renewable Energies and Sustainable Development-ICRESD_07-, Abou-Bekr BELKAID University, Tlemcen 21-24 May 2007.

DEDICACE

A mes parents,

A ma femme et mes deux enfants.

REMERCIEMENTS

REMERCIEMENTS

Avant tout, je voudrais rendre hommage à la mémoire du Professeur *Brahim DJELLOULI*, qui a été à l'origine de ce travail. Je tiens à remercier l'homme d'exception qu'il fut. Qu'Allah le bénisse et lui accorde toute sa miséricorde.

Ce travail de recherche a été mené au Laboratoire de Génie des Procédés Chimiques (LGPC) de l'Université Ferhat ABBAS Sétif-1 sous la direction du Professeur Lahcène BENCHEIKH qui a pris le relais après le décès du Professeur *Brahim DJELLOULI*.

Mes premiers remerciements vont tout naturellement au Professeur Lahcène BENCHEIKH, qui m'a permis d'approfondir un des vastes domaines de la science. Je le remercie vivement de m'avoir accompagné tout au long de ce parcours, de m'avoir guidé et enseigné les réflexes du bon chercheur. Ses qualités scientifiques et humaines, sa patience, son optimisme et son extraordinaire force de travail font de lui un exemple dont j'espère m'en inspirer. Je tiens à lui exprimer ma plus profonde gratitude pour sa gentillesse et sa bonne humeur.

Je voudrais adresser mes sincères remerciements à Monsieur le Professeur NACEF Saci, Directeur du Laboratoire de Génie des Procédés Chimiques (LGPC) de l'Université Ferhat ABBAS Sétif-1, qui a accepté de présider ce jury de thèse. Je tiens, aussi, à le remercier pour tous ses conseils et son soutien.

Mes vifs remerciements vont également aux examinateurs qui ont accepté d'évaluer ce travail.

Monsieur le Professeur MENIAI Abdesslem Hassen, Doyen de la faculté de Génie des Procédés de l'Université Salah BOUBNIDER Constantine-3 .

Monsieur le Professeur BENCHEIKH LEHOCINE Mossaab, Directeur du Laboratoire d'Ingénierie des Procédés de l'Environnement (LIPE) de l'Université Salah BOUBNIDER Constantine-3.

Monsieur le Professeur BOUTAHALA Mokhtar, du Laboratoire de Génie des Procédés Chimiques (LGPC) de l'Université Ferhat ABBAS Sétif-1, à qui j'exprime mes remerciements pour ses conseils judicieux qu'il a su me donner tout au long de la préparation de ce travail.

Docteur BAKIRI Zahir, du Laboratoire de Génie des Procédés Chimiques (LGPC) de l'Université Ferhat ABBAS Sétif-1, et de l'Université Salah BOUBNIDER Constantine-3 à qui j'adresse également tous mes remerciements pour son soutien indéfectible.

Mes remerciements s'adressent également au Docteur Djamel Eddine Chouaib BELKHIAT de l'Université Ferhat ABBAS Sétif-1 pour toute son aide et ses précieux conseils dans la résolution des équations différentielles sous MATLAB.

Table des matières

Table des matières.....	i
Table des Figures.....	iv
Table des Tableaux	vii
Nomenclature	ix
Introduction Générale.....	1
Chapitre I : Etat de l'art sur les différents aspects du processus de reformage catalytique du naphta	
I-1. Problématique.....	6
I-2. Modèles cinétiques des réactions de reformage.....	7
I-3. Configuration des réacteurs et classification des processus de régénération.....	11
I-3-1. Configuration des réacteurs	11
I-3-1-1. Réacteur tubulaire à écoulement axial.....	11
I-3-1-2. Réacteur tubulaire à circulation radiale.....	14
I-3-1-3. Réacteur sphérique à lit fixe avec écoulement radial.....	15
I-5-5. Réacteur sphérique à lit fixe avec écoulement axial.....	16
I-3-2. Classification des processus de régénération du catalyseur	16
I-3-2-1. Reformeur catalytique semi-régénératif.....	16
I-3-2-2. Reformeur catalytique cyclique.....	16
I-3-2-3. Reformeur de régénération de catalyseur en continu.....	18
I-4. Les différentes modélisations de l'unité de reformage catalytique publiée dans la littérature..	19
I-5. Conclusion.....	21
Chapitre II : La conversion de naphta par le reformage catalytique commercial	
II-1. Introduction.....	22
II-2. Composition du pétrole.....	22
II-2-1. Hydrocarbures.....	22
II-2-1-1. Paraffine.....	24
II-2-1-2. Naphtènes.....	25
II-2-1-3. Aromatiques	25
II-2-2. Autres coupes organiques.....	25
II-2-2-1. Composés oxygénés.....	25
II-2-2-2. Composés sulfurés.....	25
II-2-2-3. Composés azotés.....	25
II-2-2-4. Eau.....	26
II-2-2-5. Constituants métalliques	26
II-3. Types de pétroles bruts.....	26
II-3-1. Pétrole brut asphaltique ou naphténique.....	26
II-3-2. Pétrole brut paraffiniques	26
II-3-3. Pétroles bruts mélangés.....	27

TABLE DES MATIERES

II-4. Conversion du pétrole brut.....	27
II-5. Indice d'octane.....	28
II-6. Reformage catalytique.....	30
II-7. Thermodynamique.....	32
II-8. Principales réactions chimiques de reformage catalytique industriel.....	33
II-8-1. Déshydrogénation des cyclohexanes (Naphtènes).....	34
II-8-2. Déshydroisomérisation d'alkylcyclopentane.....	34
II-8-3. Déshydrogénation des paraffines.....	34
II-8-4. Isomérisation des paraffines.....	35
II-8-5. Déshydrocyclisation des paraffines.....	36
II-8-6. Hydrocraquage.....	37
II-8-7. Hydrogénolyse.....	38
II-8-8. Déposition de coke.....	38
II-10. Conclusion.....	38
Chapitre III : Description de l'unité de reformage catalytique de la raffinerie de Skikda	
III-1. Introduction.....	40
III-2. Description de l'unité Magnaforming.....	41
III-2-1. Section prétraitement.....	41
III-2-2. Section Magnaforming.....	43
III-2-3. Section Fractionnement.....	44
III-3. Présentation du catalyseur de l'unité Magnaforming $Pt - Re/ Al_2O_3$	46
III-4. Réacteurs de Magnaforming.....	47
III-5. Composition de la charge Naphta de la section Magnaforming.....	48
III-6. Le gaz de recyclage du Magnaforming.....	49
III-7. Produits obtenus par reformage de Naphta.....	50
III-8. Conditions opératoires de la section magnaforming de la raffinerie de Skikda.....	50
III-9. Impact des variables opératoires.....	51
III-9-1. Température.....	51
III-9-2. Vitesse spatiale.....	52
III-9-3. Pression.....	53
III-9-4. Rapport molaire H_2 / HC (Taux de recyclage).....	53
III-9-5. Balance Eau/ Chlore.....	54
III-9-6. Influence de la charge.....	55
III-10. Conclusion.....	55
Chapitre IV : Analyse industrielle des performances des réacteurs de reformage catalytique du naphta	
IV-1. But de l'étude industrielle.....	57
IV-2. Méthodologie de l'étude.....	57
IV-3. Calcul des paramètres de fonctionnement de la section Magnaforming.....	57
IV-3-1. Rapport hydrogène/hydrocarbure (H_2/HC).....	57

TABLE DES MATIERES

IV-3-2. Calcul du rapport Eau/Chlore.....	59
IV-3-3. Teneur en chlore sur le support du catalyseur.....	59
IV-3-4. Vitesse spatiale V.V.H.....	60
IV-4. Chute de la température le long du lit catalytique.....	61
IV-5. Sélectivité du catalyseur bifonctionnel.....	62
IV-6. Rendements des familles d'hydrocarbures dans chaque réacteur.....	65
IV-7. Conclusion.....	68

Chapitre V : Modélisation de la section réactionnelle du magnaforming

V-1. Considérations cinétiques	69
V-2. Bilan de matière dans la phase solide.....	70
V-3. Bilan thermique dans la particule catalytique.....	71
V-4. Bilan de matières dans le réacteur	72
V-5. Bilan Thermique dans le réacteur	73
V-6. Mise en forme adimensionnelle des équations.....	74
V-6-1. Equations adimensionnelles de la phase solide.....	74
V-6-2. Equations adimensionnelles de la phase fluide	75
V-6-3. Méthode de résolutions des équations.....	75

Chapitre VI : Résultats et discussion

VI-1. Validation du modèle.....	79
VI-2. Profils de la composition des espèces et de la température dans chaque réacteur	81
VI-3. Effet de la dispersion axiale sur les profils de la composition des espèces et de la température dans chaque réacteur.....	85
VI-4. Effet de la distribution non uniforme des sites métalliques sur les profils de la composition des paraffines dans chaque réacteur	88
VI-5. Effet de la distribution non uniforme des sites métalliques sur les profils de la composition des naphènes dans chaque réacteur	91
VI-6. Effet de la distribution non uniforme des sites métalliques sur les profils de la composition des aromatiques dans chaque réacteur	91
VI-7. Effet de la distribution non uniforme des sites métalliques sur les profils de la composition de l'hydrogène dans chaque réacteur	96
VI-8. Effet de la distribution non uniforme des sites métalliques sur les profils de la composition des produits légers dans chaque réacteur	96
VI-9. Effet de la distribution non uniforme des sites métalliques sur les profils de la température dans chaque réacteur	101
Conclusion générale	105
Bibliographie	108
Annexe : Listing du programme	116

TABLE DES FIGURES

Table des figures

Figure I-1a	Exemples de réseaux réactionnels de reformage catalytique du naphtha.....	9
Figure I-1b	Exemples de réseaux réactionnels de reformage catalytique du naphtha.....	10
Figure I-2	Schéma des réacteurs tubulaires à lit fixe avec écoulement axial.....	12
Figure I-3	Schéma d'un réacteur membranaire à lit fluidisé à écoulement axial.....	13
Figure I-4	Réacteur couplé thermiquement	13
Figure I-5	Schéma d'un réacteur membranaire à lit fixe avec écoulement radial.....	14
Figure I-6	Réacteur sphérique à lit fixe avec écoulement radial.....	15
Figure I-7	Réacteur sphérique à lit fixe avec écoulement axial.....	16
Figure I-8	Schéma d'un réformateur de régénération de catalyseur en continu (Cas d'une cascade de réacteurs en séries).....	18
Figure I-9	Schéma d'un réformateur de régénération de catalyseur en continu (Cas d'une cascade de réacteurs en parallèles).....	19
Figure II-1	Exemples de la réaction de déshydrogénation des cyclohexanes.....	33
Figure II-2	Déshydrisomérisation de méthylcyclopentane.....	34
Figure II-3	Exemples de l'isomérisation des n-paraffines et des méthylcyclopentanes.....	35
Figure II-4	Exemple de la déshydrocyclisation des paraffines.....	36
Figure II-5	Exemples de la réaction d'hydrocraquage.....	37
Figure II-6	Hydrogénolyse de méthylcyclopentane.....	38
Figure III-1	Schéma synoptique de l'unité magnaforming.....	40
Figure III-2	Section de prétraitement de naphtha.....	42
Figure III-3	Section de reformage catalytique.....	44
Figure III-4	Section de fractionnement.....	45
Figure III-5	Réacteur de la section magnaforming.....	47
Figure IV-1	Rendements des familles d'hydrocarbures (Aromatiques, Naphtènes, Paraffines) dans chaque réacteur.....	67
Figure V-1	Schéma d'une particule catalytique.....	70
Figure V-2	Schéma d'un réacteur du reformage catalytique du naphtha.....	72
Figure V-3	Profils de distributions des sites métalliques de Pt (μ_{II}) et de Re (μ_{III}).....	78
Figure VI-1	Variation de la composition des espèces le long des lits catalytiques pour différentes valeurs de Pe_m : $Pe_m^{(R1)}=5.75$, $Pe_m^{(R2)}=4.75$, $Pe_m^{(R3)}=3$, $Pe_m^{(R4)}=3$ (a) Paraffines (b) Naphtènes (c) Aromatiques.....	83
Figure VI-2	Variation de la composition des espèces le long des lits catalytiques pour différentes valeurs de Pe_m : $Pe_m^{(R1)}=5.75$, $Pe_m^{(R2)}=4.75$, $Pe_m^{(R3)}=3$, $Pe_m^{(R4)}=3$ (a) Hydrogène (b) Produits légers.....	84
Figure VI-3	Variation de la température adimensionnelle le long des lits catalytiques pour différentes valeurs de Pe_m : $Pe_m^{(R1)}=5.75$, $Pe_m^{(R2)}=4.75$, $Pe_m^{(R3)}=3$, $Pe_m^{(R4)}=3$	84

TABLE DES FIGURES

Figure VI-4	Variation de la composition adimensionnelle des espèces le long des lits catalytiques pour des valeurs élevées du Pe_m : $Pe_m^{(R1)} = 20$, $Pe_m^{(R2)} = 18$, $Pe_m^{(R3)} = 10$, $Pe_m^{(R4)} = 10$ (a) Paraffines (c) Naphtènes.....	85
Figure VI-5	Variation de la composition adimensionnelle des espèces le long des lits catalytiques pour des valeurs élevées du Pe_m : $Pe_m^{(R1)} = 20$, $Pe_m^{(R2)} = 18$, $Pe_m^{(R3)} = 10$, $Pe_m^{(R4)} = 10$ (a) Aromatique (b) Hydrogène (c) Produits légers	86
Figure VI-6	Variation de la composition des espèces le long des lits catalytiques pour des valeurs élevées du Pe_m : $Pe_m^{(R1)} = 20$, $Pe_m^{(R2)} = 18$, $Pe_m^{(R3)} = 15$, $Pe_m^{(R4)} = 15$ (a) Paraffines (b) Naphtènes (c) Aromatiques	87
Figure VI-7	Variation de la composition des espèces le long des lits catalytiques pour des valeurs élevées du Pe_m : $Pe_m^{(R1)} = 20$, $Pe_m^{(R2)} = 18$, $Pe_m^{(R3)} = 15$, $Pe_m^{(R4)} = 15$ (a) Hydrogène (b) Produits légers.....	88
Figure VI-8	Effet de la distribution non uniforme des sites métalliques sur les profils de la composition des paraffines dans chaque réacteur pour des valeurs élevées de Pe_m : $Pe_m^{(R1)} = 20$, $Pe_m^{(R2)} = 18$, $Pe_m^{(R3)} = 10$, $Pe_m^{(R4)} = 10$	89
Figure VI-9	Effet de la distribution non uniforme des sites métalliques sur les profils de la composition des paraffines dans chaque réacteur pour de faibles valeurs de Pe_m : $Pe_m^{(R1)} = 5.75$, $Pe_m^{(R2)} = 4.75$, $Pe_m^{(R3)} = 3$, $Pe_m^{(R4)} = 3$	90
Figure VI-10	Effet de la distribution non uniforme des sites métalliques sur les profils de la composition des naphtènes dans chaque réacteur pour des valeurs élevées de Pe_m : $Pe_m^{(R1)} = 20$, $Pe_m^{(R2)} = 18$, $Pe_m^{(R3)} = 10$, $Pe_m^{(R4)} = 10$	92
Figure VI-11	Effet de la distribution non uniforme des sites métalliques sur les profils de la composition des naphtènes dans chaque réacteur pour de faibles valeurs de Pe_m : $Pe_m^{(R1)} = 5.75$, $Pe_m^{(R2)} = 4.75$, $Pe_m^{(R3)} = 3$, $Pe_m^{(R4)} = 3$	93
Figure VI-12	Effet de la distribution non uniforme des sites métalliques sur les profils de la composition des aromatiques dans chaque réacteur pour des valeurs élevées de Pe_m : $Pe_m^{(R1)} = 20$, $Pe_m^{(R2)} = 18$, $Pe_m^{(R3)} = 10$, $Pe_m^{(R4)} = 10$	94
Figure VI-13	Effet de la distribution non uniforme des sites métalliques sur les profils de la composition des naphtènes dans chaque réacteur pour de faibles valeurs de Pe_m : $Pe_m^{(R1)} = 5.75$, $Pe_m^{(R2)} = 4.75$, $Pe_m^{(R3)} = 3$, $Pe_m^{(R4)} = 3$	95
Figure VI-14	Effet de la distribution non uniforme des sites métalliques sur les profils de la composition de l'hydrogène dans chaque réacteur pour des valeurs élevées de Pe_m : $Pe_m^{(R1)} = 20$, $Pe_m^{(R2)} = 18$, $Pe_m^{(R3)} = 10$, $Pe_m^{(R4)} = 10$	97
Figure VI-15	Effet de la distribution non uniforme des sites métalliques sur les profils de la composition de l'hydrogène dans chaque réacteur pour de faibles valeurs de Pe_m : $Pe_m^{(R1)} = 5.75$, $Pe_m^{(R2)} = 4.75$, $Pe_m^{(R3)} = 3$, $Pe_m^{(R4)} = 3$	98
Figure VI-16	Effet de la distribution non uniforme des sites métalliques sur les profils de la composition des produits légers dans chaque réacteur pour des valeurs élevées de Pe_m : $Pe_m^{(R1)} = 20$, $Pe_m^{(R2)} = 18$, $Pe_m^{(R3)} = 10$, $Pe_m^{(R4)} = 10$	99

TABLE DES FIGURES

Figure VI-17	Effet de la distribution non uniforme des sites métalliques sur les profils de la composition de l'hydrogène dans chaque réacteur pour de faibles valeurs de Pe_m : $Pe_m^{(R1)} = 5.75$, $Pe_m^{(R2)} = 4.75$, $Pe_m^{(R3)} = 3$, $Pe_m^{(R4)} = 3$	100
Figure VI-18	Effet de la distribution non uniforme des sites métalliques sur les profils de la température adimensionnelle dans chaque réacteur pour des valeurs élevées de Pe_m : $Pe_m^{(R1)} = 20$, $Pe_m^{(R2)} = 18$, $Pe_m^{(R3)} = 10$, $Pe_m^{(R4)} = 10$	102
Figure VI-19	Effet de la distribution non uniforme des sites métalliques sur les profils de la température adimensionnelle dans chaque réacteur pour de faibles valeurs de Pe_m : $Pe_m^{(R1)} = 5.75$, $Pe_m^{(R2)} = 4.75$, $Pe_m^{(R3)} = 3$, $Pe_m^{(R4)} = 3$	103

TABLE DES TABLEAUX

Table des tableaux

Tableau 1	Evolution de catalyseur bimétallique du reformage catalytique du naphta.....	3
Tableau I-2	Evolution du nombre de composés et nombre de réactions considéré dans la cinétique de reformage catalytique.....	8
Tableau I-3	Quelques publications sur la modélisation des unités de reformage catalytique de reformage catalytique du naphta.....	20
Tableau II-1	Points d'ébullition et fractions des hydrocarbures ayant un point d'ébullition inférieur à 111 °C contenus dans un pétrole.....	23
Tableau II-2	Compositions des fractions de pétroles bruts (% en volume).....	27
Tableau II-3	Indice d'octane recherché des hydrocarbures purs.....	29
Tableau II-4	Données thermodynamiques, à 500°C, de certaines réactions qui se produisent dans le naphta.....	32
Tableau III-1	Impuretés de la charge naphta avant le prétraitement.....	41
Tableau III-2	Caractérisation des Catalyseurs E801-E803.....	46
Tableau III-3	Dimensionnement de chaque réacteur de reformage catalytique.....	47
Tableau III-4	Distillation ASTM de la charge Naphta.....	48
Tableau III-5	Impuretés métalliques de la coupe naphta (avant et après le prétraitement).....	48
Tableau III-6	Composition de la charge naphta à l'entrée et à la sortie de la section magnaforming.....	49
Tableau III-7	Composition de gaz de recyclage magnaforming.....	50
Tableau III-8	Produits du réformât.....	50
Tableau III-9	Conditions opératoires de la section magnaforming.....	51
Tableau III-10	Résultats expérimentaux de l'effet de la vitesse spatiale sur le NO.....	52
Tableau IV-1	Rapport (H_2 / HC).....	58
Tableau IV-2	Rapport (<i>eau / Chlore</i>).....	59
Tableau IV-3	Teneur en chlore sur le catalyseur.....	60
Tableau IV-4	Calcul de la vitesse spatiale au début de cycle.....	61
Tableau IV-5	Chute de température le long du lit catalytique.....	61
Tableau IV-6	Composition (PONA) dans la charge et dans le reformat.....	63
Tableau IV-7	Débit volumique (PONA) dans la charge et dans le reformat.....	63
Tableau IV-8	Calcul de la sélectivité des paraffines en aromatiques.....	64
Tableau IV-9	Sélectivité des naphènes en aromatiques.....	64

TABLE DES TABLEAUX

Tableau IV-10	Sélectivité des paraffines et des naphènes en aromatiques.....	64
Tableau IV-11	Calcul des rendements des aromatiques, des naphènes et des paraffines dans chaque réacteur.....	65
Tableau IV-12	Rendements des familles d'hydrocarbure dans chaque réacteur.....	66
Tableau V-1	Fonctions de distribution continue.....	78
Tableau VI-1	Comparaison entre les résultats du modèle et de l'industrie.....	79
Tableau VI-2	Gradient de la température dans chaque réacteur.....	79
Tableau VI-3	Conditions opératoires industrielles et nombres adimensionnels.....	80
Tableau VI-4	Comparaison thermodynamique et cinétique des principales réactions de Reformage.....	81

NOMENCLATURE

Nomenclature

ASTM	American Society for Testing And Materials.
BTX	Benzène, Toluène, Xylène.
Co	Cobalt.
CCR	Continuous Catalyst Regeneration Reformer.
K	Constante d'équilibre.
ΔH_R	Chaleur de la réaction (kJ / mol) .
CL	Colonne.
AE	Condenseur.
K	Compresseur.
E 801- E 803	Catalyseurs du fournisseur (constructeur) d'Engelhard.
ΔT_{Totale}	Chute totale de température dans la cascade des réacteurs catalytiques à lit fixe ($^{\circ}C$) .
k_{f1}	Constante de vitesse de la réaction (1) ($kmol / h kg_{cat} kPa$) .
k_{f2}	Constante de vitesse de la réaction (2) ($kmol / h kg_{cat} kPa^2$) .
k_{f3}	Constante de vitesse de la réaction (3) ($kmol / kg_{cat} h$) .
k_{f4}	Constante de vitesse de la réaction (4) ($kmol / kg_{cat} h$) .
K_{e1}	Constante d'équilibre de la réaction (1) (kPa) ³ .
K_{e2}	Constante d'équilibre de la réaction (2) (kPa) ⁻¹ .
D_e	Coefficient de diffusion effectif dans la phase gazeuse (m^2 / h) .
C_i	Concentration des espèces ($i = P, N, A, H_2, C$) à l'intérieur du pellet ($kmol / m^3$) .
K_C	Coefficient de transfert de matière entre la phase fluide et la phase solide (m / h) .
$\mathcal{U}_i(\mathfrak{z})$	Concentration des espèces ($i = P, N, A, H_2, C$) au sein de la phase fluide ($kmol / m^3$) .
$C_i(a)$	Concentration des espèces i à la surface du pellet ($kmol / m^3$) .
λ_e	Conductivité thermique effective du solide catalytique (W / mK) .
h_f	Coefficient de transfert thermique entre la phase fluide et la phase solide (W / m^2K) .
D_{ea}	Coefficient de dispersion axiale effectif (m^2 / h) .
$\mathcal{U}_i(0)$	Concentration des espèces ($i = P, N, A, H_2, C$) à l'entrée du réacteur ($kmol / m^3$) .
\mathcal{U}_{i0}	Concentration des espèces ($i = P, N, A, H_2, C$) avant l'entrée du réacteur ($kmol / m^3$) .
λ_{ea}	Conductivité thermique axiale de la phase fluide (W / mK) .
\bar{k}_{f1}	Constante de vitesse adimensionnelle de la réaction (1).
\bar{k}_{f2}	Constante de vitesse adimensionnelle de la réaction (2).
\bar{k}_{f3}	Constante de vitesse adimensionnelle de la réaction (3).

NOMENCLATURE

\bar{k}_{f4}	Constante de vitesse adimensionnelle de la réaction (4).
K_{e1}^0	Constante d'équilibre adimensionnelle de la réaction (1) à la température T_f^0 (kPa) ³ .
\bar{K}_{e1}	Constante d'équilibre adimensionnelle de la réaction (1) à la température.
\bar{K}_{e2}	Constante d'équilibre adimensionnelle de la réaction (2) à la température.
g_{i0}	Concentration adimensionnelle des espèces ($i = P, N, A, H_2, C$) dans la phase fluide avant l'entrée du réacteur.
ξ	Coordonnée axiale adimensionnel du réacteur.
C_{f0}	Concentration de la charge immédiatement avant l'entrée du réacteur ($kmol / m^3$).
Y_i	Concentration adimensionnelle des espèces ($i = P, N, A, H_2, C$) dans la particule.
g_i	Concentration adimensionnelle des espèces ($i = P, N, A, H_2, C$) dans la phase fluide.
$Y_i(1)$	Concentration adimensionnelle des espèces ($i = P, N, A, H_2, C$) à la surface de la particule.
$g_i(0)$	Concentration adimensionnelle des espèces ($i = P, N, A, H_2, C$) dans la phase fluide à l'entrée du réacteur.
C_{SI}	Concentration moyenne des sites acides (kg / m^3).
C_{SII}	Concentration moyenne des sites de <i>Pt</i> (kg / m^3).
C_{SIII}	Concentration moyenne des sites de <i>Re</i> (kg / m^3).
d_p	Diamètre de la particule catalytique (mm).
DCP	Dichloro propane.
\dot{m}_{GRM}	Débit de gaz de recyclage (m^3 / mol).
\dot{m}_{charge}	Débit de la charge (m^3 / mol).
F_k	Distribution en % massique du catalyseur dans les quatre réacteurs.
α_{ea}	Diffusivité thermique (m^2 / h).
<i>Sn</i>	Etain.
E	Echangeur
EB	Ethyle benzène.
$\Phi_I(x)$	Fonction de distribution des sites acides (kg / m^3).
$\Phi_{II}(x)$	Fonction de distribution des sites de <i>Pt</i> (kg / m^3).
$\Phi_{III}(x)$	Fonction de distribution des sites de <i>Re</i> (kg / m^3).
$\Phi_I(x)$	Fonction de distribution des sites acides (kg / m^3).
$\Phi_{II}(x)$	Fonction de distribution des sites de <i>Pt</i> (kg / m^3).
$\Phi_{III}(x)$	Fonction de distribution des sites de <i>Re</i> (kg / m^3).
$a_I(s)$	Fonction de distribution adimensionnelle des sites acides.
$a_{II}(s)$	Fonction de distribution adimensionnelle des sites de <i>Pt</i> .

NOMENCLATURE

$a_{III} (s)$	Fonction de distribution adimensionnelle des sites de <i>Re</i> .
f_{st}	Fraction massique des sites acides.
f_{sII}	Fraction massique des sites de <i>Pt</i> .
f_{sIII}	Fraction massique des sites de <i>Re</i> .
F	Four.
<i>Ge</i>	Germanium.
GPL	Gaz de pétrole liquifié.
GRM	Gaz de recyclage de la section magnaforming.
<i>L</i>	Hauteur du lit fixe (<i>m</i>) .
<i>Ir</i>	Iridium.
N+2A	Indice de reformabilité.
<i>k</i>	Indice de numéro du réacteur.
L_p	Longueur de la particule catalytique (<i>mm</i>) .
<i>Mo</i>	Molibdène.
φ_j	Module de Thiele.
MCH	Méthyle cyclohexane.
ρ_p	Masse volumique du catalyseur (kg / cm^3) .
MX	Méta xylène.
$N \rightarrow A$	Naphtènes transformés en aromatiques.
<i>Ni</i>	Nickel.
NO	Nombred'octane.
n_c	Nombre de carbone.
Pe_m	Nombre de Peclet de masse.
Pe_h	Nombre de Peclet de chaleur.
Bi_m	Nombre de Biot de masse.
Bi_h	Nombre de Biot de chaleur.
P.O.N.A	Paraffine, Oléfine, Naphtène, Aromatique.
<i>C</i>	Produits legers.
[PE]	Point d'ébullition ($^{\circ}C$) .
PI	Point initial ($^{\circ}C$) .
PF	Pointfinal ($^{\circ}C$) .
P_T	Pression totale (<i>kPa</i>) .
P_i	Pression partielle des espèces chimiques i.
P	Pompe.
M_{charge}, M_{GRM}	Poids moléculaire de la charge et du gaz de recyclage (<i>g / mol</i>) .
PX	Paraxylène.
$P \rightarrow A$	Paraffines transformées en aromatiques.
$\% V_{Cat}$	Pourcentage volumique du catalyseur dans chaque réacteur.

NOMENCLATURE

P_p	Pression partielle des paraffines (kPa) .
P_N	Pression partielle des naphènes (kPa) .
P_A	Pression partielle des aromatiques dans la phase gazeuse (kPa) .
x	Position par rapport au centre de la particule (m) .
z	Position dans le réacteur (m) .
$I_{Géo}(\beta)$	Paramètre relatif à la géométrie sphérique du réacteur.
ε_f	Porosité du lit catalytique.
s	Position radiale adimensionnelle dans la particule catalytique.
$\bar{I}_{géo}(\xi)$	Paramètre adimensionnel relatif à la géométrie sphérique du réacteur.
Pt	Platine.
X_{H_2O}	Quantité de l'eau dans le gaz de recyclage % Vol.
X_{HCl}	Quantité de HCl dans le gaz de recyclage % Vol.
Inj_{DCP}	Quantité de DCP (Dichloropropane) injectée dans la charge (ppm).
Inj_{H_2O}	Quantité de l'eau injectée dans la charge (ppm).
Rh	Rhodium.
Re	Rhenium.
R_p	Réacteur de Prétraitement.
R	Réacteurs de la section magnaforming.
η_{A_k}	Rendements des aromatiques dans chaque réacteur.
η_{N_k}	rendements des naphènes dans chaque réacteur.
η_{P_k}	rendements des paraffines dans chaque réacteur.
a	Rayon de la particule catalytique cylindrique (m) .
γ	Rapport entre la conductivité thermique du solide et du fluide.
SRR	Semi-regenerative catalytic reformer.
S	Soufre.
V	Séparateur gaz-liquide.
S_p	Sélectivité des paraffines en aromatiques.
S_N	Sélectivité des naphènes en aromatiques.
T_k^e	Température d'entrée de chaque réacteur ($^{\circ}C$) .
T_k^s	Température de sortie de chaque réacteur ($^{\circ}C$) .
T_p	Taux de conversion des paraffines.
T_N	Taux de conversion des naphènes.
ΔA_k	Transformation des aromatiques lors du reformage de la charge traitée en reformât.
ΔN_k	Transformation des naphènes lors du reformage de la charge traitée en reformât.
ΔP_k	Transformation des paraffines lors du reformage de la charge traitée en reformât.
T_S	Température dans la phase solide (K) .

NOMENCLATURE

$T_f(z)$	Température au sein de la phase fluide (K) .
T_f	Température dans la phase fluide (K) .
$T_s(a)$	Température à la surface de la particule catalytique catalytique (K) .
$T_f(0)$	Température dans la phase fluide à l'entrée du réacteur (K) .
T_f^0	Température dans la phase fluide avant l'entrée du réacteur (K) .
Θ_s	Température adimensionnelle dans la phase solide.
Θ_f	Température adimensionnelle dans la phase fluide.
$\Theta_s(1)$	Température adimensionnelle à la surface de la particule catalytique.
τ_D	Temps de diffusion dans la particule catalytique (h) .
τ_s	Temps de séjour dans la phase fluide (h) .
UOP	Union of oil and Petroleum.
$V.V.H$	Vitesse spatiale (rapport de débit de la charge par le volume du lit catalytique) (h^{-1}) .
$P.P.H$	Vitesse spatiale (rapport de débit massique de la charge par la masse du lit catalytique) (h^{-1}) .
V_{cat}	Volume de catalyseur (m^3) .
r_1	Vitesse de la réaction (1) ($kmol / kg_{cat} h$) .
r_2	Vitesse de la réaction (2) ($kmol / kg_{cat} h$) .
r_3	Vitesse de la réaction (3) ($kmol / kg_{cat} h$) .
r_4	Vitesse de la réaction (4) ($kmol / kg_{cat} h$) .
v_3	Vitesse d'écoulement du fluide (m / h) .
\bar{r}_1	Vitesse adimensionnelle de la réaction (1).
\bar{r}_2	Vitesse adimensionnelle de la réaction (2).
\bar{r}_3	Vitesse adimensionnelle de la réaction (3).
\bar{r}_4	Vitesse adimensionnelle de la réaction (4).
WABT	Weight Average Bed Temperature ($^{\circ}C$) .

INTRODUCTION GENERALE

Introduction

Bien que la combustion de tout combustible fossile contribue à des problèmes environnementaux dus au dioxyde de carbone et autres émissions de gaz, ils sont la principale source d'énergie dans notre monde [1-5]. Afin de protéger l'environnement, diverses législations sont adoptées, y compris l'augmentation de l'indice d'octane. L'un des processus clé dans l'industrie pétrolière et pétrochimique est le reformage catalytique du naphtha. Il est largement utilisé pour convertir les hydrocarbures du naphtha ayant un faible indice d'octane vers des hydrocarbures à indice d'octane plus élevé [6, 7]. Le naphtha est une fraction de pétrole qui constitue généralement de 15 à 30% du pétrole brut en poids et bout entre 30 et 200 °C. Ce mélange complexe est constitué de molécules d'hydrocarbures ayant 5 à 12 atomes de carbone, principalement les paraffines, les oléfines, les naphènes et les aromatiques. D'autres composants tels que le soufre, l'azote, l'oxygène, l'eau, le sel et un certain nombre de constituants contenant du métal tels que le vanadium, le nickel et le sodium existent également [8].

De plus, le reformat produit dans le procédé de reformage de naphtha catalytique comprend des aromatiques précieux tels que le benzène, le toluène et les xylènes (BTX) qui sont des produits pétrochimiques très importants. L'hydrogène est un sous-produit précieux du procédé de reformage catalytique du naphtha qui, dans la plupart des raffineries, est utilisé pour l'hydrocraquage, l'hydrotraitement et d'autres procédés consommateurs d'hydrogène. Il faut également mentionner que selon les problèmes induits par la crise énergétique et le réchauffement climatique, l'hydrogène a le potentiel de révolutionner le transport et, éventuellement, l'ensemble de notre système énergétique [9, 10].

De nombreux chercheurs ont étudié différents aspects du processus de reformage catalytique du naphtha. Ces études ont principalement porté sur trois questions importantes:

1. Etudier la nature du processus de reformage catalytique du naphtha et révéler des modèles cinétiques et de désactivations appropriées.
2. Suggérer des configurations de réacteur et un mode de fonctionnement avec des rendements plus élevés et de meilleures conditions de fonctionnements.

3. Développer et étudier de nouveaux catalyseurs avec de meilleures sélectivités, stabilité et performance ainsi qu'une désactivation plus faible.

Dans le contexte de la dernière question et comme le matériau catalytique est souvent le composant le plus cher dans la structure du support catalytique. Il doit donc être utilisé efficacement. La question se pose naturellement de savoir comment il devrait être distribué dans le support de sorte que la performance soit optimisée.

Le catalyseur de reformage du naphta est un catalyseur bifonctionnel constitué d'une fonction métallique, principalement du platine, et d'une fonction acide, généralement du chlorure d'alumine ($Al_2O_3 - Cl$). La fonction métallique catalyse l'hydrogénation et les réactions de déshydrogénation et la fonction acide favorise les réactions d'isomérisation et de cyclisation [11-13]. Afin d'obtenir une performance optimale du catalyseur de reformage du naphta, une distribution adéquate pour ces fonctions est nécessaire [14].

L'amélioration de la stabilité et de la sélectivité du catalyseur ainsi que la réduction de la désactivation du catalyseur est un enjeu vital pour améliorer l'efficacité et le rendement du procédé. Cette pratique pourrait être réalisée en modifiant à la fois la fonction acide et la fonction métal.

L'addition de composants à la fonction acide, tels que le HCl , modifie la quantité de sites acides du support. Des concentrations d'acides, plus élevées, augmentent les taux de cokéfaction et de craquage catalysés par l'acide [15]. Bien qu'une quantité excessive de chlore augmente les réactions d'hydrocraquage, les dépôts de carbone augmentent également [14].

La modification de la fonction du métal pourrait être réalisée en ajoutant un composant métallique secondaire ou ternaire au Pt.

La première formulation du catalyseur de reformage du naphta, introduite en 1949 par UOP, consistait en un support de platine monométallique sur chlorure d'alumine (Pt / $Al_2O_3 - Cl$) [16, 17]. Afin de ralentir la cokéfaction de ce type de catalyseur, ils ont utilisé des pressions d'hydrogène élevées, qui ne sont pas thermodynamiquement favorables. Le développement de catalyseurs bimétalliques a permis à cet excès d'hydrogène de diminuer considérablement et d'améliorer l'efficacité catalytique du métal [18-22]. Certains des métaux ajoutés ont eux-mêmes des propriétés catalytiques (Ir, Rh, Re), tandis que d'autres, tels que Sn, Ge

sont catalytiquement inactifs. L'addition du second métal au Pt a débuté en 1968 par l'ajout de Re à la fonction métal [23]. Ceci a contribué à réduire le taux de désactivation du catalyseur et à améliorer les propriétés catalytiques comme l'adsorption d'hydrogène et l'amélioration des rendements aromatiques [24,25].

En 1969, l'effet de l'addition de Sn à la fonction métallique a été examinée [26]. L'ajout d'étain empêche le dépôt de coke sur les particules de métal Pt et le support, et améliore également la sélectivité en aromatiques et la stabilité de Pt / Al₂O₃ [27-31]. Les catalyseurs au Pt-Sn se régénèrent facilement, ils sont donc utilisés dans les systèmes dans lesquels le catalyseur est régénéré en continu [32, 33]. L'addition de germanium à des catalyseurs monométalliques supportés sur du platine a été étudiée en 1971 [34]. Cette pratique contribue à l'amélioration de la sélectivité et de la stabilité du catalyseur, ainsi qu'à l'amélioration de la résistance du platine dans les conditions réactionnelles [18]. En 1976, l'addition d'Ir et d'In a été considérée [35,36]. Les catalyseurs au Pt-In avaient une forte capacité hydrogénolytique et des prétraitements de sulfure devaient être incorporés dans le processus industriel [37]. L'indium améliore la résistance à la désactivation par la formation de coke et améliore le taux (d'aromatisation / craquage) de la réaction de reformage et augmente la production d'essence [38, 39].

L'évolution des catalyseurs bimétalliques pour le reformage du naphta est présentée dans le tableau I-1.

Tableau 1 : Evolution de catalyseur bimétallique du reformage catalytique du naphta.

Catalyseur	Année	Investigateurs	Référence
<i>Pt / Al₂O₃ - Cl</i>	1949	Haensel	[16,17]
<i>Pt - Re / Al₂O₃</i>	1968	Kluksdahl	[23]
<i>Pt - Sn / Al₂O₃</i>	1969	Raffinage	[26]
<i>Pt - Ge / Al₂O₃</i>	1971	MacCallister et al.	[34]
<i>Pt - Ir / Al₂O₃</i>	1976	Sinfelt	[35]
<i>Pt - Ir / Al₂O₃</i>	1976	Antos	[36]

L'objectif de notre travail est d'étudier le fonctionnement de la section Magnaforming au sein de la raffinerie de Skikda. L'étude portera sur l'analyse des paramètres qui gouvernent le fonctionnement de cette section. Nous testerons en particulier, les performances du catalyseur utilisé à savoir le bimétallique $Pt-Re/Al_2O_3$ chloré. Cette étude a porté sur le début du cycle à savoir les cinq premiers mois après la régénération du catalyseur. Nous nous sommes notamment intéressés à la production des aromatiques. Dans le but d'améliorer la production des aromatiques à haut indice d'octane, nous avons proposé un modèle mathématique hétérogène non isotherme et qui introduit la notion de distribution non uniforme des sites actifs du catalyseur bimétallique bifonctionnel. Le dispositif considéré est une cascade de quatre réacteurs de tailles différentes. Ce modèle mathématique simulé avec les conditions opératoires industrielles réelles de la section de Magnaforming de la raffinerie de Skikda sera validé en calant ses résultats avec ceux tirés du fonctionnement réel de la section.

Le travail réalisé est présenté sous la forme d'un manuscrit composé de **six chapitres**.

Le premier consiste en un examen bibliographique qui fait le point sur les travaux qui ont étudié différents aspects du processus de reformage catalytique du naphta à savoir : développement de nouveaux catalyseurs bimétalliques bifonctionnels, distribution non uniforme des sites actifs, révéler des modèles cinétiques appropriés, suggérer des configurations de réacteurs et des modes de fonctionnement et de régénération.

Dans le **chapitre II**, on donne un aperçu sur la chimie de conversion du pétrole afin de montrer comment la production des essences et des aromatiques à partir du pétrole brut (naphta) est réalisée, ainsi que les réactions les plus importantes de reformage catalytique de naphta analysées individuellement. Pour chaque réaction la thermodynamique, la cinétique et le mécanisme sont présentés.

Le chapitre III est consacré à la description de l'unité magnaforming de la raffinerie de Skikda tout en détaillant les différentes sections nécessaires pour assurer le bon déroulement de cette unité de production ainsi que les différents paramètres opératoires de fonctionnement.

Dans le **chapitre IV**, nous avons présenté d'une part, les différentes méthodes de calcul des différents paramètres opératoires tels que : le rapport hydrogène/hydrocarbure (H_2/HC), le rapport Eau/Chlore, teneur en chlore sur le support du catalyseur, vitesse spatiale V.V.H, chute de la température le long du lit catalytique, et d'autre part, les résultats de calculs des performances du catalyseur Pt- Re/ Al_2O_3 à savoir : la conversion, la sélectivité et les rendements de chaque famille d'hydrocarbure.

La formulation mathématique du problème est exposée dans le **chapitre V**. Cette formulation passe par l'écriture des bilans de matières et de chaleur au niveau de la phase fluide et la phase solide (modèle hétérogène) des quatre réacteurs montés en série. Les équations sont alors mises sous forme adimensionnelle. Les équations ainsi obtenues sont couplées, auxquelles il faut rajouter les conditions aux limites qui sont elles aussi couplées.

Dans le **chapitre VI**, la validation du modèle est présentée. D'autres résultats, pour chaque réacteur, sont présentés en fonction des distributions des sites actifs (métalliques, acide), de la dispersion axiale et de la résistance au transfert externe entre la phase solide et la phase fluide.

Nous terminons, enfin, par une conclusion générale qui résume l'essentiel des résultats obtenus et nous proposerons quelques perspectives.

CHAPITRE I

ETAT DE L'ART SUR LES DIFFERENTS ASPECTS DU PROCESSUS DE REFORMAGE CATALYTIQUE DU NAPHTA

I-1. Problématique

Le procédé Magnaforming de reformage catalytique est très répandu dans l'industrie pétrolière et pétrochimique. Dans le procédé Magnaforming de la raffinerie de Skikda, le naphtha prétraité est mis en contact avec un catalyseur bimétallique chloré déposé sur l'alumine de type $Pt-Re/Al_2O_3$, à une température et une pression d'hydrogène élevées, dans une cascade de quatre réacteurs sphériques. Le procédé produit un reformat riche en composants aromatiques utilisés comme essences de haut indice d'octane. L'hydrogène, les gaz incondensables et le GPL sont également produits comme sous-produits de la réaction.

Le contenu de la cascade de réacteurs de la raffinerie de Skikda n'est pas accessible et peut être même considéré comme une boîte noire. La plupart des modèles de réacteurs présentés dans la littérature sont des modèles homogènes, alors que la réaction de reformage catalytique du naphtha est intrinsèquement un processus hétérogène. Donc, un modèle hétérogène qui met en évidence l'impact de la distribution des sites actifs de Pt, de Re et d'acide sur la production du reformat est nécessaire.

Il est bien établi que la présence des phénomènes d'empoisonnement, de désactivation par dépôt du coke sur la surface latérale externe de la particule catalytique de $Pt-Re/Al_2O_3$ influence l'activité et la sélectivité et aussi la stabilité de ces catalyseurs bifonctionnels. Cette dernière est conditionnée par la répartition optimale des centres actifs. C'est ici que réside l'énorme importance d'étudier la distribution des sites actifs dans la particule catalytique.

Il est à noter que nous avons constaté un manque de travaux concernant l'impact de la distribution non uniforme des sites actifs (Pt, Re et acide) dans le reformage catalytique. Une étude détaillée des travaux faits dans ce domaine a été élaborée par [40] dans lequel une bibliographie très exhaustive est présentée. Toutefois, les cinétiques considérées dans les travaux cités dans cet ouvrage sont simples et ne correspondent pas aux modèles réels. Ils ne traitent que le cas de catalyseurs monométalliques.

I-2. Modèles cinétiques des réactions de reformage

Le naphtha est un mélange complexe d'hydrocarbures. Une analyse d'une alimentation typique en naphtha a révélé que plus de 300 composants sont présents dans ce mélange d'hydrocarbures [41]. Différentes réactions ont lieu entre ces composants, notamment la déshydrogénation et la déshydroisomérisation des naphènes en aromatiques, la déshydrogénation des paraffines en oléfines, la déshydrocyclisation des paraffines et des oléfines en aromatiques, l'isomérisation ou l'hydroisomérisation en isoparaffines, l'isomérisation des alkylcyclopentanes et des aromatiques substitués et l'hydrocraquage des paraffines et des naphènes [42, 43].

Considérer tous ces composants et leurs réactions correspondantes dans un modèle cinétique est un problème complexe [44, 45]. Ainsi, des modèles en blocs ont été présentés, dans lesquels le grand nombre de composants chimiques sont classés en un plus petit ensemble de groupes cinétiques. À cet égard, la première tentative significative de modélisation d'un système de reformage a été faite par Smith en 1959 [46]. Son modèle se compose de trois composants de base comprenant des paraffines, des naphènes et des aromatiques (PNA) qui subissent quatre réactions. Dans ce modèle, qui est probablement le modèle le plus simple, chaque classe d'hydrocarbures est considérée comme un composant unique avec des propriétés moyennes de cette classe. Après son modèle, d'autres chercheurs ont présenté des modèles plus complexes avec plus de composants et de réactions.

Beaucoup d'autres tentatives ont également été faites dans ce domaine et qui sont résumées dans le tableau ci-dessous. Il convient de noter qu'un modèle simple avec peu d'espèces hydrocarbonées peut représenter la situation désirée. Néanmoins, choisir un modèle complexe n'est pas rentable car une quantité énorme d'informations expérimentales est nécessaire pour déterminer les paramètres du modèle. Ainsi, un modèle approprié est celui qui malgré sa simplicité est capable de prédire correctement la situation [47].

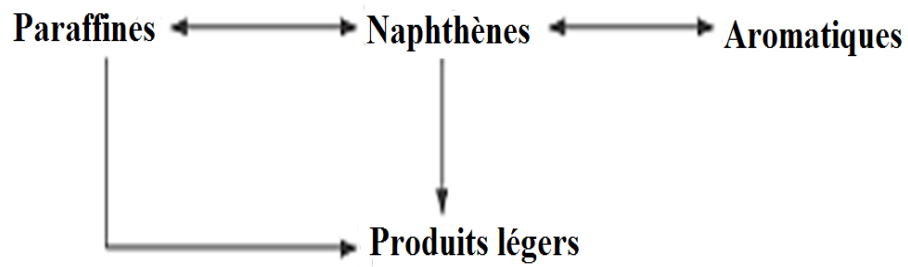
L'évolution du nombre de composants localisés et le nombre de réactions considérées dans la cinétique de reformage du naphtha catalytique sont présentés dans le tableau I-1.

CHAPITRE I : ETAT DE L'ART SUR LES DIFFERENTS ASPECTS DU PROCESSUS
DE REFORMAGE CATALYTIQUE DU NAPHTA.

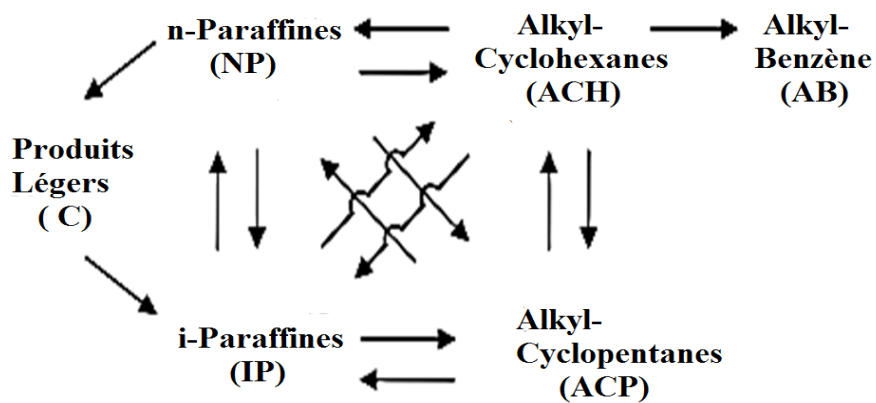
Tableau I-1 : Evolution du nombre de composés et du nombre de réactions considérées dans la cinétique de reformage catalytique.

Nombre de composés	Nombre de reactions	Année	Investigateur	Reference(s)
5	4	1959	Smith	[46]
5	6	1959	Krane	[48]
8	9	1970	Henningsen et al.	[49]
14	26	1987	Jiang	[50]
34	26	1980,1987	Ramage	[51,52]
31	78	1980	Jenkins et al.	[53]
28	81	1987	Froment	[54]
3	4	1989	Bommanna et al.	[55]
22	40	1994	Saxena et al.	[56]
35	36	1997	Taskar et al.	[57]
26	15	1997	Vathi et al.	[58]
26	48	1997	Padmavathi et al.	[59]
24	71	2000	Ancheyta et al.	[60]
17	17	2004	Hu et al.	[61]
21	51	2004	Hu et al.	[62]
20	31	2006	Weifeng et al.	[63]
18	17	2006	Weifeng et al.	[64]
17	15	2009	Arani et al.	[65]
13	27	2009	Boyas et Froment	[66]
27	52	2010	Hongjun et al.	[67]
38	86	2012	Wang et al.	[68]

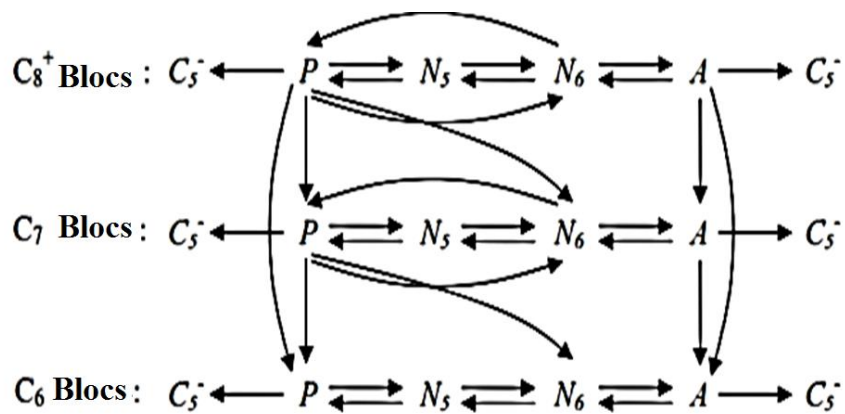
Les réseaux de réaction présentés dans certaines de ces études sont illustrés sur la figure I-1.



Smith (1959) [46].

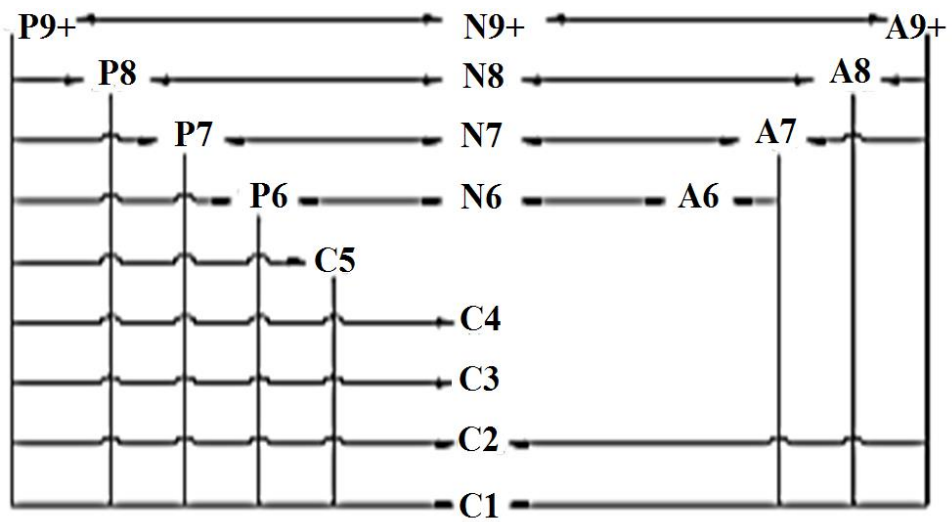


Henningsen et al. (1970) [49].

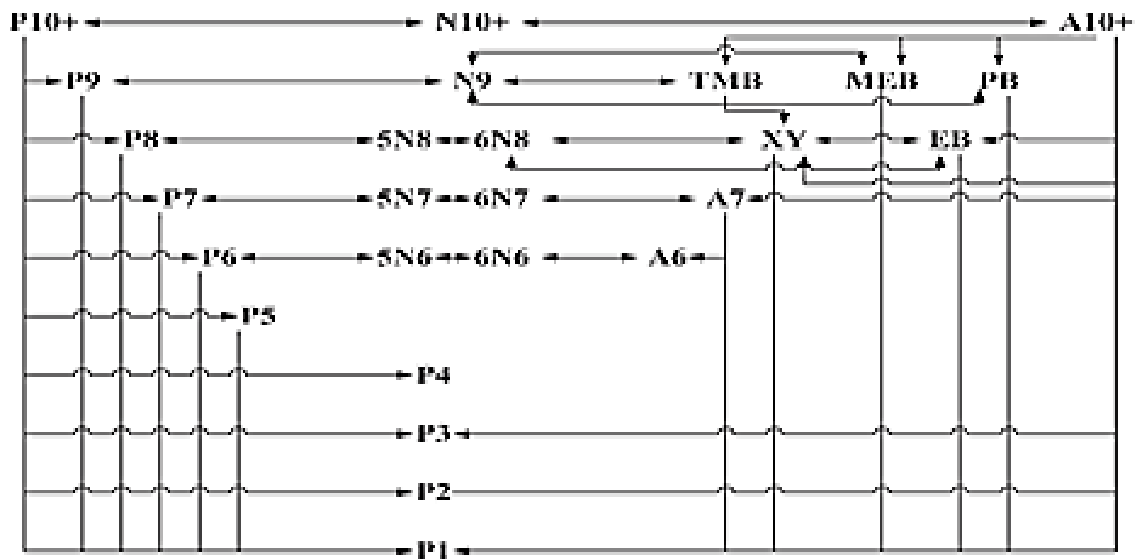


Ramage et al (1980) [51, 52].

Figure I-1a : Exemples de réseaux réactionnels de reformage catalytique du naphtha.



Hu et al. (2004) [61].



Hongjun et al. (2010) [67].

Figure I-1b: Exemples de réseaux réactionnels de reformage catalytique du naphtha.

I-3. Configuration des réacteurs et classification des processus de régénération

Dans le but de présenter de manière un peu plus claire les recherches de la modélisation de l'unité de reformage catalytique du naphtha publiées dans la littérature, on a jugé qu'il est nécessaire de faire un examen bibliographique expliquant les différents types de réacteurs et différents modes de fonctionnement de l'unité de reformage catalytique du naphtha.

I-3-1. Configuration des réacteurs

Diverses configurations de réacteurs avec leurs différents avantages et inconvénients sont présentées. Ces configurations pourraient être classées en fonction de la forme du réacteur et du type d'écoulement de la charge.

La présentation de configurations avec une perte de charge plus faible attire également beaucoup d'attention car elle a des effets significatifs sur le rendement et les conditions opératoires du procédé. Ce paramètre joue un rôle important dans les réactions en phase gazeuse, car la concentration des réactifs et, par conséquent, les vitesses de réaction et les taux de conversions sont affectés par le changement de la pression totale.

Réaliser des réactions exothermiques et endothermiques simultanément dans un réacteur est une idée intéressante pour utiliser l'énergie thermique de la réaction exothermique comme source de chaleur pour la réaction endothermique [69, 70]. Le couplage efficace des réactions exothermiques et endothermiques contribue à économiser de l'énergie et, par conséquent, à réduire les coûts d'exploitation. Cette réduction des coûts est une exigence dans le monde actuel [71-73].

Les problèmes mentionnés ci-dessus pourraient être considérés dans la conception du réacteur de reformage du naphtha de différentes manières.

I-3-1-1. Réacteur tubulaire à écoulement axial

Le schéma du procédé d'un montage de réacteurs à lit fixe tubulaire à écoulement axial pour une réaction de reformage de naphtha catalytique est présenté dans la figure I-2 [74, 75]. Le cœur de ce processus consiste en trois ou quatre réacteurs à lit fixe en série.

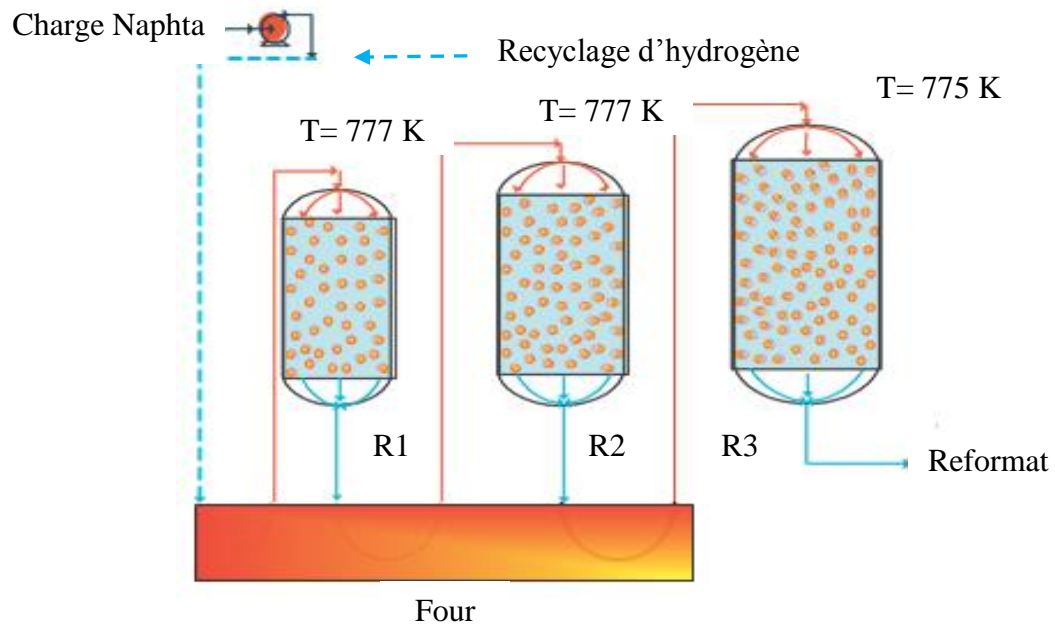


Figure I-2 : Schéma des réacteurs tubulaires à lit fixe avec écoulement axial [74,75].

La charge de naphta est combinée avec un courant de gaz de recyclage contenant 60 à 90% en moles d'hydrogène. Ce mélange est d'abord chauffé par échange avec l'effluent du dernier réacteur puis par un échangeur de chaleur. La température d'entrée des lits est principalement ajustée entre 750 et 790 K, et la pression de fonctionnement est d'environ 3,5 MPa.

Dans certaines situations, on peut trouver des membranes dans ces réacteurs. Ces membranes sont utilisées pour une séparation sélective de l'hydrogène. Cette séparation sélective de l'hydrogène peut se traduire par une meilleure performance et un rendement plus élevé [76].

Les inconvénients des réacteurs à lit fixe sont un transfert de chaleur médiocre et de faibles facteurs d'efficacité des particules catalytiques [77].

L'utilisation d'un réacteur à lit fluidisé pourrait aider à surmonter les limitations de taille des particules de catalyseur du réacteur à lit fixe. Un diagramme schématique de cette configuration est montré sur la figure I-3 [78].

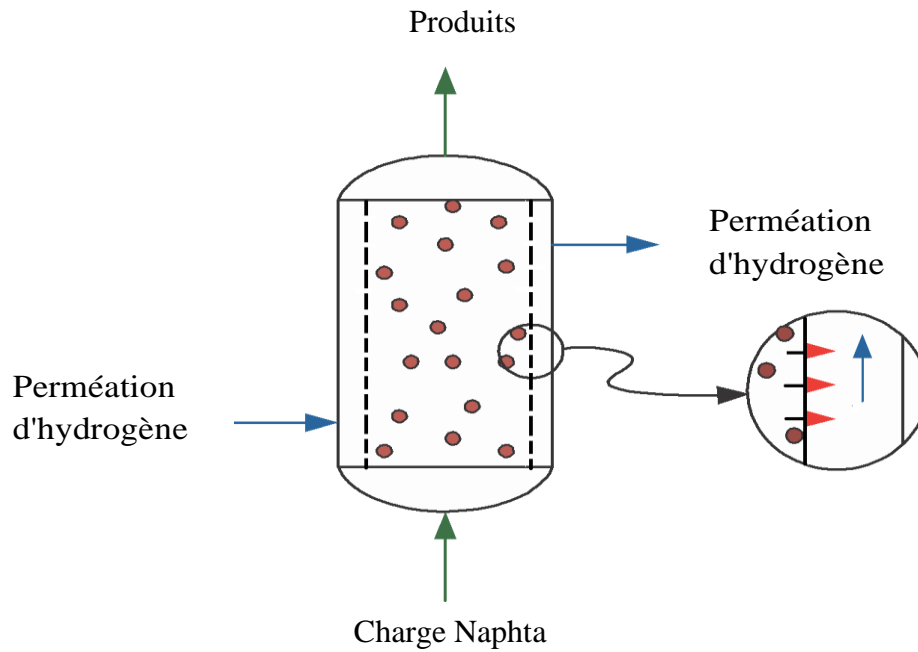


Figure I-3 : Schéma d'un réacteur membranaire à lit fluidisé à écoulement axial [78].

Le reformage du naphta est une réaction endothermique. Celle-ci peut être couplée avec l'hydrogénation du nitrobenzène en aniline qui est une réaction fortement exothermique. La chaleur générée par la réaction exothermique est alors récupérée par la réaction endothermique [79, 80]. Ce type de réacteurs est dit couplé thermiquement et est représenté par la figure I-4.

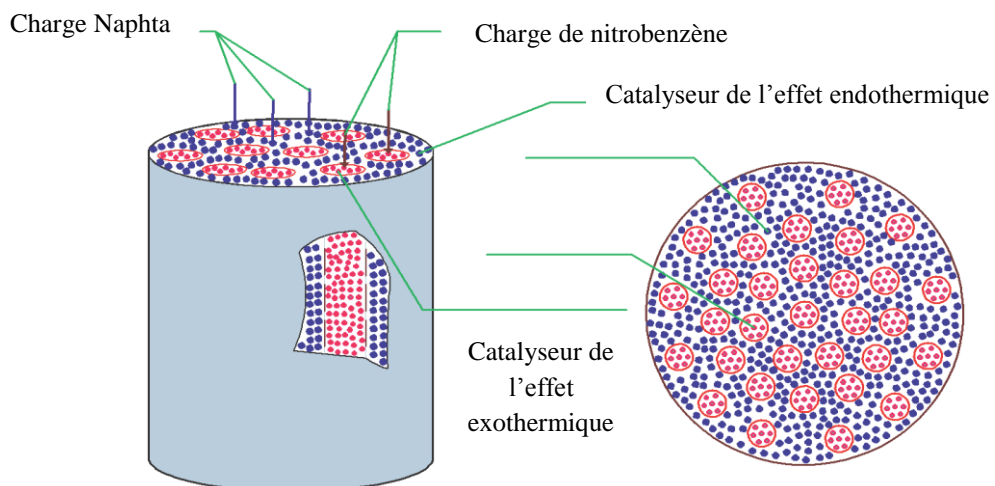


Figure I-4 : Réacteur couplé thermiquement [79,80].

Le reformage du naphtha catalytique peut aussi être couplé avec l'hydrodésalkylation du toluène dans un réacteur à lit fixe [81].

I-3-1-2. Réacteur tubulaire à circulation radiale

Les réacteurs à écoulement radial ont été largement utilisés pour différents systèmes de réaction en raison de divers avantages tels qu'une chute de pression plus faible et un rendement plus élevé [82, 83]. Le modèle à écoulement radial a également été utilisé dans un réacteur tubulaire à lit fixe pour le procédé de reformage du naphtha [84].

Comme le montre la figure I-5, ce réacteur est constitué de trois tubes concentriques. La réaction a lieu dans le tube central qui est garni par un catalyseur. L'anneau externe est rempli par la charge de naphtha qui est répartie uniformément sur le lit garni, tandis que l'anneau interne est utilisé pour collecter les produits. Il convient de noter que l'écoulement dans les anneaux externe et interne est dans la direction axiale, mais le diagramme d'écoulement dans le lit de particules catalytiques est radial.

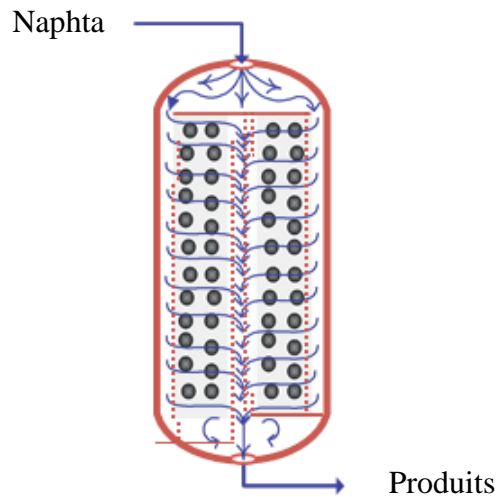


Figure I-5 : Schéma d'un réacteur membranaire à lit fixe avec écoulement

Le concept de membrane peut également être utilisé dans les réacteurs tubulaires à écoulement radial pour améliorer la performance du processus de reformage catalytique du naphtha. Dans cette configuration du réacteur, la charge de naphtha s'écoule radialement tandis que le gaz de balayage peut s'écouler dans le sens radial ou axial [85].

I-3-1-3. Réacteur sphérique à lit fixe avec écoulement radial

La configuration du réacteur sphérique a été largement étudiée comme une alternative appropriée aux réacteurs tubulaires conventionnels [86-89]. Ce montage de réacteur présente divers avantages par rapport au réacteur tubulaire à lit fixe, comme une chute de pression plus faible, des pellets catalytiques plus petits avec un facteur d'efficacité plus élevé [90]. Cette configuration sphérique du réacteur a été utilisée dans le procédé de reformage du naphtha en modes écoulement axial et écoulement radial.

Un schéma simplifié du réacteur à lit fixe sphérique avec un écoulement radial est représenté sur la figure I-6 [91, 92].

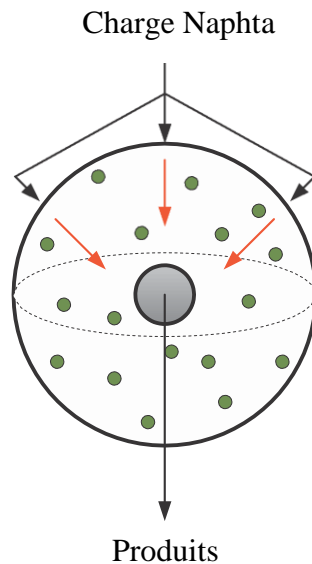


Figure I-6 : Réacteur sphérique à lit fixe avec écoulement radial [91,92].

Cette configuration est constituée de deux sphères concentriques. Le catalyseur est chargé dans l'espace entre ces sphères. Le gaz d'alimentation pénètre dans le réacteur et s'écoule de l'extérieur à travers le lit de catalyseur dans la sphère interne. Le flux radial dans le réacteur sphérique offre une section transversale moyenne plus grande et une distance de déplacement réduite pour le flux par rapport aux colonnes verticales traditionnelles.

I-3-1-4. Réacteur sphérique à lit fixe avec écoulement axial

Le réacteur sphérique à écoulement radial rencontre des défis tels que la difficulté d'appliquer le concept de membrane et les problèmes de distribution de la charge [93]. Ces inconvénients peuvent être surmontés en utilisant un réacteur sphérique à lit fixe avec écoulement axial.

Dans le réacteur sphérique à écoulement axial, des catalyseurs sont placés entre deux tamis perforés comme représenté sur la figure I-7 [94]. La charge de naphta pénètre dans le haut du réacteur et s'écoule régulièrement vers le bas du réacteur. L'obtention d'une distribution de flux uniforme à travers le lit catalytique est importante car le flux se produit principalement dans une direction axiale. Une grille est placée en dessous du tamis supérieur et une autre est placée au dessus de la grille inférieure afin de maintenir fixe le lit catalytique.

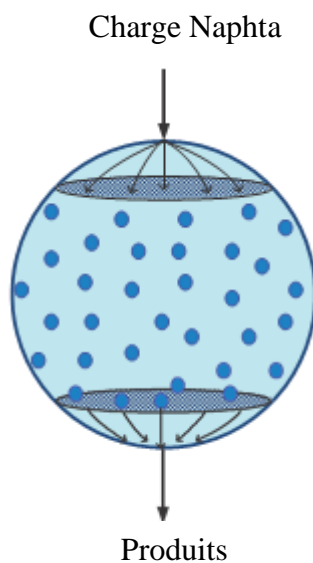


Figure I-7 : Réacteur sphérique à lit fixe avec écoulement axial [94].

I-3-2. Classification des processus de régénération du catalyseur

Les unités de reformage de naphta catalytique sont généralement classées selon la procédure de régénération du catalyseur. Ces procédures peuvent être classées en trois groupes principaux:

1. Reformeur catalytique Semi-Régénératif (SRR).
2. Reformeur catalytique cyclique.
3. Reformeur de régénération de Catalyseur Continu (CCR).

À l'échelle mondiale, le schéma semi-régénératif domine la capacité de reformage à environ 60% de la capacité totale suivi de la régénération continue à 28% et cyclique à 12% [95].

I-3-2-1. Reformeur catalytique semi-régénératif

Le type le plus couramment utilisé de l'unité de reformage catalytique est SRR. Ce processus est caractérisé par un fonctionnement continu sur de longues périodes, avec une activité catalytique décroissante due au dépôt de coke. En diminuant l'activité du catalyseur, le rendement en aromatiques et la pureté du sous-produit hydrogène diminuent. Afin de maintenir la conversion presque constante, la température du réacteur est augmentée tandis que l'activité du catalyseur est diminuée. Lorsque les réacteurs atteignent les niveaux de fin de cycle, le reformeur est arrêté pour régénérer le catalyseur in situ.

Le catalyseur Pt-Re est généralement utilisé dans les unités SRR car il tolère des niveaux élevés de coke et se régénère facilement. Ces catalyseurs permettent une pression plus faible et une sévérité plus élevée.

Les reformeurs semi-régénératifs sont généralement construits avec trois à quatre lits catalytiques en série. Un diagramme schématique de l'unité SRR est représenté sur la figure I-2 [74,75].

I-3-2-2. Reformeur catalytique cyclique

Dans l'unité de reformage catalytique cyclique, il existe un réacteur supplémentaire de rechange ou de rotation qui peut être isolé individuellement. Ainsi, chaque réacteur peut subir une régénération in situ alors que les autres réacteurs sont en fonctionnement. De cette manière, un seul réacteur à la fois est mis hors service pour la régénération, tandis que le processus de reformage continue à fonctionner.

Cependant, les unités de reformage catalytique cyclique ne sont pas très courantes et sont rarement utilisées pour le reformage du naphtha.

I-3-2-3. Reformeur de régénération de catalyseur en continu

Le CCR est le type le plus moderne des reformeurs catalytiques. Le processus continu représente un changement radical dans la technologie de reformage par rapport aux processus semi-régénératifs et cycliques. Dans cette unité, le catalyseur se régénère en continu dans un régénérateur spécial et s'ajoute aux réacteurs en fonctionnement. Les avantages du procédé CCR par rapport aux méthodes traditionnelles sont [96-99] :

- Production d'un reformat à indice d'octane supérieur fonctionnant même avec une faible qualité d'alimentation.
- Longue durée de fonctionnement du procédé pour la demande d'hydrogène.
- Utilisation de catalyseur avec moins de stabilité mais une sélectivité et un rendement plus élevés.
- Réduction du taux de recyclage requis et de la pression de fonctionnement inférieure avec un rendement élevé en hydrogène.

Ce processus pourrait être conçu de différentes manières. Les réacteurs peuvent être placés séparément les uns derrière les autres ou empilés les uns sur les autres, comme le montrent les Figures I-8 et I-9, respectivement.

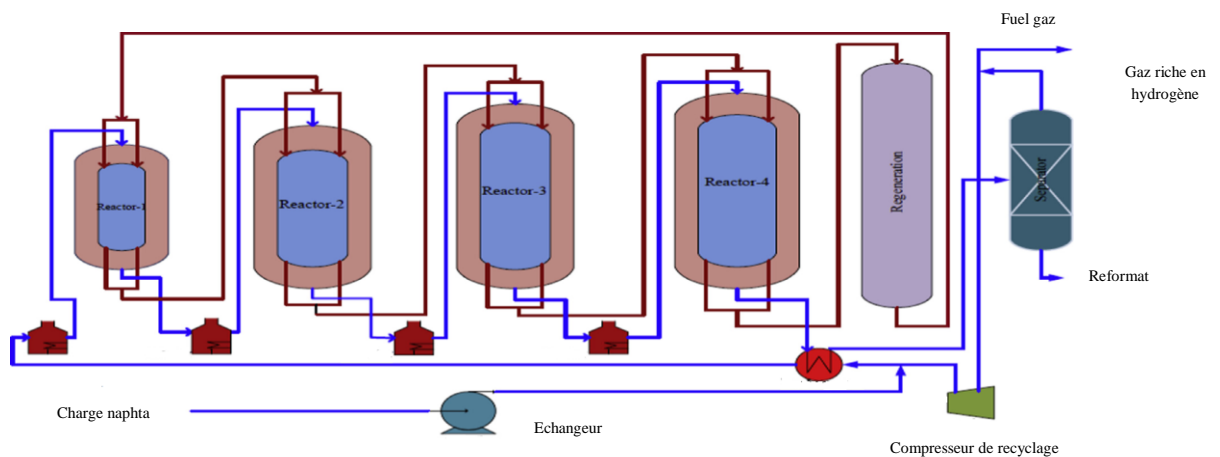


Figure I-8 : Schéma d'un reformeur de régénération de catalyseur en continu (Cas d'une cascade de réacteurs en série) [98, 99].

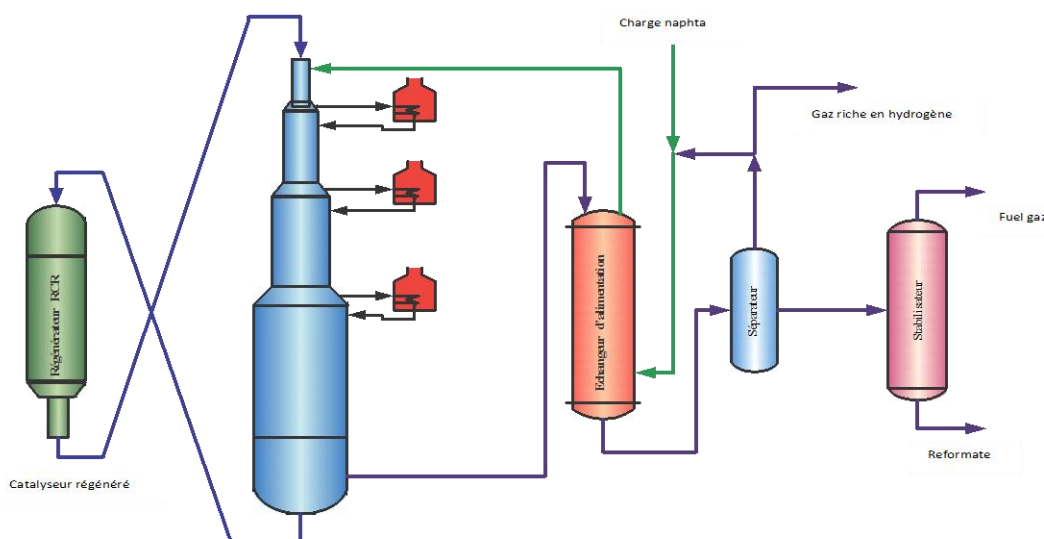


Figure I-9 : Schéma d'un réformateur de régénération de catalyseur en continu (Cas d'une cascade de réacteurs en parallèles) [98, 99].

Le catalyseur utilisé dans le procédé CCR est principalement du type platine / étain alumine car l'addition d'étain améliore la sélectivité en aromatiques, la stabilité et la capacité de régénération de Pt / Al_2O_3 [100-105]. Il convient de mentionner que dans l'unité CCR, le catalyseur se régénère en continu, ainsi la sélectivité en aromatiques du catalyseur est plus importante que sa résistance à la désactivation. Tandis que dans l'unité SRR, malgré la capacité d'augmenter le rendement du procédé, le catalyseur devrait tolérer des niveaux élevés de coke.

I-4. Les différentes modélisations de l'unité de reformage catalytique publiée dans la littérature

L'unité de reformage de naphtha est l'une des principales unités de raffinage du pétrole. Elle est largement utilisée pour convertir les paraffines et les naphthènes en aromatiques. La plupart des modèles proposés par les chercheurs sont pseudo-homogènes. On peut notamment citer les travaux de Rahimpour [74-76, 78-81, 84, 85, 89, 91-95, 109, 110, 112]. Les différents travaux effectués à ce jour ont utilisés différents types de réacteur avec différents modes de fonctionnements. Ceux-ci impliquent des modèles cinétiques et des conditions opératoires appropriées. Les résultats obtenus par la simulation de leurs modèles ont été très satisfaisants et corroborent ceux obtenus dans l'industrie.

CHAPITRE I : ETAT DE L'ART SUR LES DIFFERENTS ASPECTS DU PROCESSUS DE REFORMAGE CATALYTIQUE DU NAPHTA.

Il est à noter que les catalyseurs utilisés sont bifonctionnels et bimétalliques. Par ailleurs, la répartition non uniforme des sites actifs, les dispersions axiales ainsi que la résistance aux transferts n'ont pas été considérées notamment dans le cas du modèle hétérogène.

Les différents travaux effectués à ce jour sont résumés dans le tableau I-2 :

Tableau I-2 : Quelques publications sur la modélisation des unités de reformage catalytique du naphtha.

Modes de regeneration	Configuration du réacteur	Nombre de réacteurs	Modèle cinétique	Type de catalyseur	Auteurs	Reference
SRR	Réacteur tubulaire radial	4	Smith	Pt-Re/Al ₂ O ₃	Liang et al.	[106]
SRR	Réacteur tubulaire axial avec membrane	3	Smith	Pt-Re/Al ₂ O ₃	Pourazadi et al.	[107]
SRR	Réacteur tubulaire à lit fluidisé avec écoulement axial	3	Smith	Pt-Re/Al ₂ O ₃	Rahimpour	[78]
SRR	Réacteur tubulaire axial	3	Padmavathi	Pt-Re/Al ₂ O ₃	Behin et al.	[108]
SRR	Réacteur tubulaire à lit fluidisé avec écoulement axial	3	Smith	Pt-Re/Al ₂ O ₃	Pourazadi et al.	[109]
SRR	Réacteur tubulaire axial	3	Smith	Pt-Re/Al ₂ O ₃	Fathi et al.	[110]
SRR	Réacteur tubulaire axial à lit fixe	3	Ancheyta	Pt-Re	Ancheyta et al.	[111]
SRR	Réacteur tubulaire radial	3	Smith	Pt-Re/Al ₂ O ₃	Rahimpour et al.	[93]
SRR	Réacteur axial thermiquement couplé	3	Smith	Pt-Re/Al ₂ O ₃	Meidanshahi	[81]
SRR	Réacteur tubulaire radial avec membrane	3	Smith	Pt-Re/Al ₂ O ₃	Iranshahi et al.	[74]
SRR	Réacteur tubulaire axial avec membrane	3	Smith	Pt-Re/Al ₂ O ₃	Khosravanipour	[76]
SRR	Réacteur tubulaire axial	3	Arani	Pt-Re/Al ₂ O ₃	Arani et al.	[65]
SRR	Combinaison des réacteurs sphérique et tubulaires	3	Smith	Pt-Re/Al ₂ O ₃	Rahimpour et al.	[112]
SRR	Réacteur tubulaire axial	3	Hu	Pt-Re/Al ₂ O ₃	Hu et al.	[61]
SRR	Réacteur sphérique radial à lit fixe	3	Smith	Pt-Re/Al ₂ O ₃	Iranshahi et al.	[94]
SRR	Réacteur sphérique axial avec membrane	3	Smith	Pt-Re/Al ₂ O ₃	Iranshahi et al.	[95]
CCR	Réacteur tubulaire radial	4	Hu	Pt-Sn/Al ₂ O ₃	Hu et al.	[113]
CCR	Réacteur tubulaire axial	4	Smith	Pt-Sn/Al ₂ O ₃	Lid et al.	[114]
CCR	Réacteur tubulaire axial	3	Padmavathi	Pt-Sn/Al ₂ O ₃	Mahdavian et al.	[100]
CCR	Réacteur tubulaire axial	4	Smith	Pt-Sn/Al ₂ O ₃	Askari et al.	[115]
CCR	Réacteur tubulaire axial	4	Wang	Pt-Sn/Al ₂ O ₃	Wang et al.	[68]

I-5. Conclusion

Le reformage catalytique du naphtha est l'un des processus de base dans les industries de raffinage. Ce procédé est largement utilisé pour la production d'essence à indice d'octane élevé et de composants aromatiques. Divers chercheurs ont étudié différents aspects du processus de reformage du naphtha en raison de l'importance de ce processus industriel.

La découverte d'un catalyseur approprié avec une sélectivité et une stabilité supérieures et une cokéfaction et une désactivation plus faibles constituent une partie importante des études. Pour atteindre ce but, divers composants ont été ajoutés à la fonction métallique et acide du catalyseur dont la distribution uniforme des sites actifs n'est pas toujours un état optimal.

Divers modèles cinétiques avec un nombre différent de composants et de réactions localisés ont été proposés pour la réaction de reformage catalytique du naphtha. La présentation d'un modèle cinétique approprié avec la quantité appropriée de composants et de réactions impliquant les paramètres affectants attire aussi beaucoup d'attention.

La prise en compte d'un modèle plus complexe ne conduit pas nécessairement à une amélioration significative des résultats. Le modèle plus simple de Smith présente des résultats qui sont en bon accord avec les résultats industriels. C'est ce modèle qui est utilisé par la plupart des chercheurs qui ont travaillé sur le reformage catalytique du naphtha.

CHAPITRE II

LA CONVERSION DE NAPHTA PAR LE REFORMAGE CATALYTIQUE COMMERCIAL

II-1. Introduction

Ce chapitre donne un aperçu sur la chimie de conversion du pétrole afin de montrer comment la production des essences et des aromatiques à partir du pétrole brut (naphta) est réalisée.

Les études thermodynamiques de l'équilibre chimique et la sélectivité catalytique appliquées aux réactions apparaissant pendant le reformage du naphta sont aussi présentées dans ce chapitre.

Les réactions les plus importantes (déshydrogénation des cyclohexanes, déshydroisomérisation des alkyl cyclopentanes, déshydrogénation des paraffines, hydrocraquage, hydrogénolyse et déposition de coke) sont analysées individuellement. Pour chaque réaction la thermodynamique et la cinétique sont étudiées.

Les principaux constituants du pétrole brut sont des composés hydrocarbonés avec de petites quantités d'impuretés. Il y a différents types de pétrole brut à partir desquels sont obtenus, par des procédés propres, les fuels, les essences, les lubrifiants et les matières pétrochimiques. Les procédés de raffinage sont soit simples, comme la distillation, ou compliqués lorsqu'il y a des réactions chimiques. Parmi les procédés les plus importants, on peut citer les procédés d'hydrotraitement et de reformage catalytique [116].

L'objectif du reformage est la transformation des hydrocarbures ayant un faible indice d'octane en essences à indice d'octane élevée. Les réglementations environnementales ont aussi un impact sur la composition de l'essence utilisée dans le marché [1-5].

II-2. Composition du pétrole

Le pétrole est un mélange complexe d'hydrocarbures (paraffines, naphtènes et aromatiques). Il contient aussi une faible quantité d'eau et des composés organiques de soufre, d'oxygène et d'azote, ainsi que des composés avec des constituants métalliques, en particulier le vanadium, le nickel et le sodium. L'impact de ces derniers sur les performances du catalyseur est important.

II-2-1. Hydrocarbures

Les hydrocarbures représentent la partie majoritaire du pétrole contenant des Paraffines, Oléfines, des Naphtènes et des Aromatiques (P.O.N.A). Les oléfines ne sont pas trouvées

CHAPITRE II : LA CONVERSION DE NAPHTA PAR LE REFORMAGE
CATALYTIQUE COMMERCIAL

généralement dans le pétrole brut mais ils sont produits durant la conversion du pétrole [117,118].

Le nombre d'espèces hydrocarbonées individuelles dans le pétrole est important. Le tableau II-1[119] montre les espèces hydrocarbonées avec des points d'ébullition inférieurs à 110 °C trouvés dans une coupe de pétrole brut. Ces 37 composants représentent seulement 16.5 % en volume de brut total. On peut noter que les paraffines normales sont majoritaires. La fraction la plus volatile est seulement formée de paraffine parce que le naphène le plus léger est le cyclopentane (Point d'Ebullition [PE] 49 °C) tandis que l'aromatique le plus léger est le benzène ([PE] 80°C).

Tableau II-1 : Points d'ébullition et fractions des hydrocarbures ayant un point d'ébullition inférieur à 111 °C contenus dans un pétrole.

Composés hydrocarbonés	Point d'ébullition °C	Fraction % en volume
Méthane	-151.49	-
Ethane	-88.63	0.06
Propane	-42.07	0.11
Isobutane	-11.73	0.14
n-Butane	0.50	0.79
2-Methylbutane	27.85	0.77
n-Pentane	36.07	1.43
Cyclopentane	49.26	0.05
2,2-Diemthylbutane	49.74	0.04
2,3-Dimethylbutane	57.99	0.08
2-Methylpentane	60.27	0.37
3-Methylpentane	63.28	0.35
n-Hexane	68.74	1.80
Methylcyclopentane	71.81	0.87
2,2-Dimethylpentane	79.20	0.02
Benzine	80.10	0.15
2,4-Dimethylpentane	80.50	0.08
Cyclohexane	80.74	0.71
1,1-Dimethylcyclopentane	87.85	0.16

CHAPITRE II : LA CONVERSION DE NAPHTA PAR LE REFORMAGE
CATALYTIQUE COMMERCIAL

2,3-Dimethylpentane	89.78	0.15
2-Methylhexane	90.05	0.73
1-cis-3-Dimethylcyclopentane	90.77	0.87
1-trans-3-Dimethylcyclopentane	91.72	0.21
3-Methylhexane	91.85	0.51
1-trans-2-Dimethylcyclopentane	91.87	0.48
3-Ethylpentane	93.48	0.06
n-Heptane	98.43	2.30
Methylcyclohexane	100.93	1.60
Ethylcyclopentane	103.47	0.16
1, 1,3-Trimethylcyclopentane	104.89	0.30
2,2-Dimethylhexane	106.84	0.01
2,5-Dimethylhexane	109.10	0.06
1-trans-2-cis-4- Trimethylcyclopentane	109.29	0.22
2,4-Dimethylhexane	109.43	0.06
2, 2,3-Trimethylpentane	109.84	0.004
1-trans-2-cis-3- Trimethylcyclopentane	110.20	0.26
Toluène	110.62	0.51
Total		16.47%

II-2-1-1. Paraffines

Les paraffines ont une formule générale C_nH_{2n+2} . Elles comportent des chaînes droites dont la stabilité diminue quand le poids moléculaire et le nombre de chaînes dérivées augmentent. Les paraffines branchées sont plus désirables que les paraffines normales comme composants de l'essence à cause de leurs meilleures propriétés antidétonantes. A pression atmosphérique, les paraffines ayant de 1 à 4 atomes de carbone sont dans à l'état gazeux, celles ayant 5 à 15 atome de carbone sont liquides et celles ayant 16 ou plus d'atomes de carbone sont solides.

II-2-1-2. Naphtènes

Les naphtènes sont des hydrocarbures saturés sous forme des cyclo-paraffines qui peuvent avoir des cycles de cinq ou six atomes de carbone (cyclo pentanes ou cyclo hexanes) et ont une formule chimique générale C_nH_{2n} . Ils constituent une quantité importante de la totalité du brut et leur teneur varie avec la nature de brut.

II-2-1-3. Aromatiques

Les aromatiques sont des hydrocarbures non saturés contenant un ou plusieurs noyaux aromatiques (benzène, naphthalène, phénanthrène). Leur formule générale est C_nH_{2n-6} . Le pourcentage d'aromatiques dans le pétrole est plus faible que celui des paraffines ou des naphtènes. Le benzène, le toluène, les xylènes, triméthylbenzène sont les composants les plus usuels. Les aromatiques sont les espèces essentielles de l'essence à cause de leurs propriétés antidétonantes et certains d'entre eux sont des matières premières dans l'industrie pétrochimique [120-121].

II-2-2. Autres coupes organiques

II-2-2-1. Composés oxygénés

Les principaux composés d'oxygène trouvés dans le pétrole sont des acides naphténiques, des acides carboxyliques et des composés phénoliques.

II-2-2-2. Composés sulfurés

Les composés de sulfure sont les plus importants constituants hétéroatomiques du pétrole. En général, plus la densité de pétrole brut est élevée, plus le contenu de sulfure est élevé. Les composés de sulfures organiques sont présents dans les pétroles bruts avec une teneur qui varie d'un minimum de 0.05 % en poids de sulfure à un maximum de 5% en poids [117]. Les principaux composés de sulfures identifiés dans le pétrole sont le sulfure d'hydrogène, l'acide sulfurique, le thiophène, les alkylsulfates, les alkylsulfures. Les composés de sulfures sont nuisibles parce que durant la conversion du pétrole ils sont des poisons pour les catalyseurs métalliques et causent des problèmes environnementaux [118].

II-2-2-3. Composés azotés

Les composés d'azote peuvent être arbitrairement classés comme basiques et non basiques. Les composés basiques sont principalement des homologues de pyridine. Même s'ils sont présents à travers toute la gamme d'ébullition, ils sont plus concentrés dans les fractions

d'ébullition et dans les résidus. Les composés d'azote non basiques (pyrole, indole et dérivés de cabazole) apparaissent aussi dans la fraction d'ébullition la plus élevée et dans les résidus. La plupart des pétroles bruts contiennent 0.1% en poids d'azote ou moins [8,122], dépendant du type de brut. Il est responsable de l'empoisonnement des catalyseurs de reformage.

II-2-2-4. Eau

Le pétrole contient de l'eau en quantités variables. La présence d'eau est nuisible parce que la distillation du pétrole devient difficile : l'eau produit de la mousse et il a une chaleur de vaporisation élevée, comparée au pétrole [116].

II-2-2-5. Constituants métalliques

Ces constituants sont partiellement présents comme sels inorganiques solubles dans l'eau et certains métaux sous forme de sel ou de composé organométalliques qui sont solubles dans le pétrole (par exemple, le vanadium ou le nickel).

II-3. Types de pétroles bruts

Les pétroles bruts varient en fonction des compositions et des poids moléculaires des espèces hydrocarbonées précédemment décrites. Un pétrole brut peut contenir principalement des paraffines, un autre essentiellement des naphènes. Les pétroles bruts sont souvent caractérisés par des quantités relatives de cire (des paraffines à poids très élevé qui sont solides à température ambiante) et de présence d'asphaltes. La teneur de cire mesure le degré auquel le brut est paraffinique tandis que la présence d'asphaltes indique un brut aromatique [8,120].

II-3-1. Pétrole brut asphaltique ou naphénique

Ces pétroles bruts ont une faible concentration de paraffine et le résidu est principalement asphaltique (essentiellement des aromatiques condensés). Les quantités de sulfures, d'azotes et d'oxygène sont élevées et les fractions légères et intermédiaires ont des pourcentages de naphènes élevés. Ces bruts conviennent parfaitement pour la production d'essence et d'asphaltes.

II-3-2. Pétrole brut paraffiniques

Les pétroles bruts paraffiniques consistent principalement en hydrocarbures paraffiniques, donnant de bons rendements de cire paraffinique, des lubrifiants de haute qualité pour moteurs et du kérosène de haute qualité.

II-3-3. Pétroles bruts mélangés

Les pétroles bruts mélangés contiennent des proportions de cire de paraffine et de la matière asphaltique. Les naphthènes et les paraffines sont présents, associés à une certaine quantité d'aromatiques. Pratiquement tous les produits peuvent être obtenus de ces bruts, mais avec des rendements faibles. Le tableau II-2 [116] montre la composition de différentes fractions obtenues par distillation des deux types de pétrole brut. La plupart des composants de pétrole brut ont des points d'ébullition supérieurs à 300 °C à pression atmosphérique.

De simples données physiques et chimiques peuvent indiquer la qualité de pétrole brut. Par exemple, la densité est utile parce qu'elle est influencée par la composition chimique. Néanmoins, il est généralement admis qu'une concentration élevée de composés aromatiques correspond à une densité élevée alors qu'une augmentation en composés saturés entraîne une diminution en densité. Il y a d'autres propriétés qui caractérisent un pétrole brut, comme la viscosité, la surface et la tension interfaciale, propriétés électrique et thermique [1,8].

Tableau II-2 : Compositions des fractions de pétroles bruts (% en volume).

Fraction °C	Pétrole brut paraffinique			Pétrole brut naphtéinique		
	A	N	P	A	N	P
60-95	2	24	74	2	35	63
95-122	5	29	66	6	50	44
122-150	9	34	57	11	66	23
150-200	14	28	58	15	63	22
200-250	18	23	59	24	48	28
250-300	17	22	61	28	42	30

II-4. Conversion du pétrole brut

La conversion de pétrole a été citée dans plusieurs travaux [8, 116-121]. Le pétrole est converti afin d'obtenir des fuels, des lubrifiants et des matières premières pétrochimiques. Les procédés de raffinage sont soit simples, comme ceux utilisés pour séparer le brut en fractions par distillation, ou plus compliqués quand les réactions chimiques prennent place et que la structure des molécules est changée. Le procédé de séparation le plus important est la distillation (atmosphérique et vide) basée sur la différence des points d'ébullition des constituants d'un mélange. Le pétrole brut est initialement un mélange complexe

d'hydrocarbures dont certains ont le même ou presque le même point d'ébullition. Par conséquent, il n'est pas possible de séparer le brut en composés purs par distillation. Le brut est donc séparé en un mélange ayant une gamme d'ébullition plutôt étroite. Cette distillation est faite à pression atmosphérique et produit plusieurs coupes et résidus au fond de la colonne de distillation où la température est supérieure à 300 °C. Le fractionnement des résidus au fond de la colonne par distillation atmosphérique n'est pas possible parce qu'elle est craquée avant la distillation. Pour cette raison, elle est fractionnée par distillation sous vide. Dans l'ordre de leurs gammes d'ébullition, les coupes principales obtenues dans la distillation atmosphérique sont du gaz de pétrole liquéfié (GPL), des naphthas légers et lourds, du kérosène, du fuel, des fractions de lubrifiants et de l'asphalte. La quantité de gazoline (essences) préliminaire obtenue par distillation est en général, inférieure à celle requise par le marché. Par conséquent, il est fréquemment nécessaire de transformer les naphthas lourds en essences. Cette transformation est obtenue par divers procédés de craquage comme le craquage thermique, le craquage catalytique et l'hydrocraquage. La plupart des produits d'une raffinerie sont traités pour améliorer leur qualité. L'hydrotraitement dégage des gaz indésirables, principalement des composés de soufre et d'azote, et le reformage catalytique améliore la qualité de gazoline (essence) en augmentant son indice d'octane.

II-5. Indice d'octane

L'indice d'octane ou nombre d'octane NO mesure le pouvoir antidétonant de l'essence automobile durant le service. Plus le mélange (essence/air) est comprimé dans le cylindre avant l'allumage, plus le moteur peut donner une grande puissance. La détonation d'une essence dépend de sa composition et introduit une limite à la puissance et à l'économie. La propriété antidétonante d'une essence est exprimée par son indice d'octane. Cet indice est le pourcentage par volume d'i-octane dans un mélange avec le n-heptane qui allume l'essence dans un moteur standard tournant dans des conditions standards. Il est préférable de faire les mesures sous conditions standards. Ces dernières ont été fixées par Société Américaine pour Tests et Matériaux (ASTM). Une série de conditions produit l'indice d'octane de recherche (RON, indicateur d'une performance à vitesse normale) et une série de conditions plus sévères donne l'indice d'octane du moteur (MON, indicateur de performance à vitesse élevée). La moyenne arithmétique de ces deux valeurs, connue comme $[(R+M)/2]$ est souvent utilisée. Le tableau II-3 montre les indices d'octane de plusieurs espèces hydrocarbonées. Les paraffines normales ont les caractéristiques antidétonantes les moins souhaitables tandis que les i-

CHAPITRE II : LA CONVERSION DE NAPHTA PAR LE REFORMAGE
CATALYTIQUE COMMERCIAL

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

Tableau II-3 : Indice d'octane recherché des hydrocarbures purs [116, 122,123].

Hydrocarbures purs	NO
Paraffines	
n-Butane	113
Isobutane	122
n-Pentane	62
2-Methylbutane	99
2,2-Dimethylpropane	100
n-Hexane	19
2-Methylpentane	83
3-Methylpentane	86
2,2-Dimethylbutane	89
2,3-Dimethylbutane	96
n-Heptane	0
2-Methylhexane	41
3-Methylhexane	56
3-Ethylpentane	64
2,2-Dimethylpentane	89
2,3-Dimethylpentane	87
2, 2,3Trimethylbutane	113
n-Octane	-19
Oléfines	
1-Pentene	91
1-Octene	29
3-Octene	73
4-Methyl-1-pentene	96
Methylcyclopentane	107
Etylcyclopentane	75
1,1-Dimethylcyclopentane	96
1,3-Dimethylcyclopentane (cis)	98
1,3-Dimethylcyclopentane (trans)	91
1, 1,3-Trimethylcyclopentane	94

CHAPITRE II : LA CONVERSION DE NAPHTA PAR LE REFORMAGE
CATALYTIQUE COMMERCIAL

Cyclohexane	110
Methylcyclohexane	104
Ethylcyclohexane	43
1,1-Dimethylcyclohexane	95
1, 1,3-Trimethylcyclohexane	85
1, 3,5-Trimethylcyclohexane	60
Isopropylcyclohexane	62
Aromatiques	
Benzène	99
Toluène	124
o-Xylène	120
m-Xylène	145
p-Xylène	146
Ethylbenzène	124
n-Propylbenzène	127
Isopropylbenzène	132
1-Methyl-2-ethylbenzène	125
1-Methyl-3-ethylbenzène	162
1-Methyl-4-ethylbenzène	155
1, 2,3-Trimethylbenzène	118
1, 2,4-Trimethylbenzène	148
1, 3,5-Trimethylbenzène	171
Oxygénâtes	
Méthanol	106
Ethanol	99
2-Propanol	90
Methyl tert-butyl ether (MTBE)	117

II-6. Reformage catalytique

Une essence appropriée pour automobiles doit avoir [123,124] :

- (i) un indice d'octane maximal pour avoir un taux de compression élevé qui augmente l'efficacité du moteur,
- (ii) une capacité minimale de gommes, qui sont produits par polymérisation et oxydation des oléfines et qui peuvent encrasser le moteur,
- (iii) une pression de vapeur minimale compatible avec la température ambiante afin d'éviter la perte de vapeurs,
- (iv) une capacité minimale à produire de la fumée ou du smog qui sont produits par les oléfines lourds et les aromatiques.

Durant le reformage catalytique, l'hydrogène (H_2) et le GPL (propane et butane) sont produits en addition avec le reformât. Les produits gazeux ($C_1 - C_4$) ont un prix faible, par conséquent le choix du catalyseur pour la production de faibles quantités de gaz et de rendements de liquides élevés est très important [9,10]. L'objectif fondamental de ce processus est de reconstruire ou de reformer les molécules d'hydrocarbures produisant des molécules avec un indice d'octane très élevé sans changer le nombre d'atome de carbones. Par exemple, le diméthylcyclopentane, l'éthylcyclopentane, les heptanes et le méthylcyclohexane donnent le toluène. Par isomérisation, la molécule réarrangée augmente le nombre de chaînes branchées. L'isomérisation de paraffine est aussi une réaction hautement désirée parce qu'elle augmente l'indice d'octane sans produire d'aromatiques dont la concentration dans l'essence sera probablement limitée dans le futur par les régulations du gouvernement [8, 125].

L'alimentation habituelle d'une unité de reformage contient 45-70% de paraffines, 20-50% de naphthènes, 4-14% d'aromatiques et 0-2% d'oléfines. Durant la conversion du naphtha, la teneur d'aromatiques augmente à 60-75% (dépendant de la sévérité de l'opération). Les paraffines et les naphthènes diminuent jusqu'à 20-45% et 1-8%, respectivement, les oléfines disparaissent virtuellement. La plupart des naphthènes sont convertis en aromatiques, mais l'aromatisation de paraffines est plus difficile. C'est pourquoi les naphthas naphthéniques sont plus facilement reformés. Dans chaque série, la conversion est plus facile pour les hydrocarbures de poids moléculaire élevé. Durant ce processus, le pourcentage de paraffines légers augmente parce qu'ils sont produits par hydrocracking [123, 124, 126, 127].

La plupart des réactions de reformage catalytique sont hautement endothermiques, produisant une chute de température le long du lit catalytique ; donc une diminution dans les vitesses de réactions se produit. Pour éviter ce problème, la masse totale de catalyseur est distribuée en trois ou quatre réacteurs intercalés par des fours.

Des unités de reformage s'opèrent sous des conditions sévères (haute température et faible pression d'hydrogène) pour obtenir la plus grande production en aromatiques. Cependant, la stabilité du catalyseur est un facteur limitant pour la sévérité de l'opération. Le processus se fait en présence d'hydrogène pour diminuer la désactivation du catalyseur produite par la couverture de la surface active avec des dépôts de coke [126,127].

CHAPITRE II : LA CONVERSION DE NAPHTA PAR LE REFORMAGE CATALYTIQUE COMMERCIAL

Les réactions de reformage nécessitent deux types de fonctions catalytiques : une fonction d'hydrogénation-déshydrogénation (métaux de groupe VIII du tableau périodique) et une fonction de cyclisation ou isomérisation. La dernière fonction est fournie par des oxydes avec des propriétés acides [11-14, 16,23].

Tous les naphtas contiennent du sulfure, un poison de la fonction métallique de catalyseur qui doit être éliminé avant le processus du reformage. L'élimination est accomplie par le processus d'hydrodésulfuration : les composés de sulfure sont hydrogénéolysés, produisant H_2S , qui est aisément séparé. Le catalyseur d'hydrodésulfuration doit être suffisamment actif pour hydrogénéolysé les composés de sulfure tout en évitant l'hydrogénation des aromatiques. Les catalyseurs habituels sont $Co-Mo$, $Ni-Mo$ ou $Ni-W$ supportés sur l'alumine. Ces catalyseurs hydrotraitants éliminent aussi l'azote (des composés d'azote) comme NH_3 , les oléfines hydrogénées et suppriment l'arsenic et les métaux [128-130].

II-7. Thermodynamique

Les réactions exothermiques, comme l'isomérisation et l'hydrogénation décroissent en faisabilité quand la température augmente. Alors que les réactions endothermiques, comme la déshydrogénation, le craquage et la déshydrocyclisation sont favorisées quand la température augmente. Le tableau II-4 montre les données thermodynamiques pour plusieurs réactions apparaissant à 500 °C qui est la température normale pour le reformage du naphtha.

Tableau II-4: Données thermodynamiques, à 500C, de certaines réactions qui se produisent dans le naphtha [131].

Réactions	K_p (<i>p en atm</i>)	ΔH_R (<i>cal / mol</i>)
<i>Cyclohexane</i> \leftrightarrow <i>benzène</i> + 3 H_2	6×10^5	52.800
<i>Méthylcyclohexane</i> \leftrightarrow <i>toluène</i> + 3 H_2	2×10^6	51.500
<i>Méthylcyclopentan e</i> \leftrightarrow <i>cyclohexane</i>	0.086	-3.800
<i>Méthylcyclopentan e</i> \leftrightarrow <i>benzène</i> + 3 H_2	5.2×10^4	49.000
<i>n-hexane</i> \leftrightarrow 1- <i>hexène</i> + H_2	0.037	31.000
<i>n-hexane</i> \leftrightarrow 2- <i>méthylpen tan e</i>	1.14	-1.400
<i>n-hexane</i> \leftrightarrow 3- <i>méthylpen tan e</i>	0.76	-1.100
<i>n-hexane</i> \leftrightarrow <i>benzène</i> + 4 H_2	0.78×10^5	63.600
<i>n-hep tan e</i> + H_2 \leftrightarrow <i>bu tan e</i> + <i>propane</i>	3.1×10^3	-12.300
<i>n-hep tan e</i> + H_2 \leftrightarrow <i>n-hexane</i> + <i>methane</i>	1.2×10^4	-14.800

Les plus importantes réactions de reformage catalytique de naphtha sont analysées séparément dans ce chapitre. Il y a beaucoup de références dans la littérature se rapportant aux réactions de reformage catalytique [123, 124, 131-139].

II-8. Principales réactions chimiques de reformage catalytique industriel

II-8-1. Déshydrogénation des cyclohexanes (Naphènes)

Des exemples de cette réaction sont donnés ci- dessous :

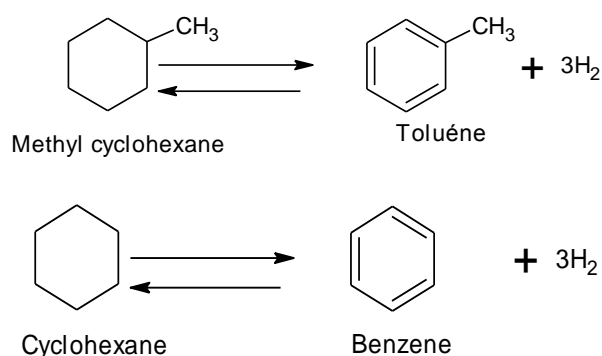


Fig II-1 : Exemples de la réaction de déshydrogénation des cyclohexanes.

Comme indiqué dans le tableau II-3, la formation d'aromatique par déshydrogénation de cyclohexane produit une augmentation de l'indice d'octane.

La réaction est complètement déplacée vers la formation des aromatiques. Comme c'est une réaction endothermique, la constante d'équilibre augmente avec la température. Une augmentation de la pression totale change l'équilibre vers le cycloparaffine. L'augmentation de la pression d'hydrogène est aussi défavorable pour cette réaction.

Une augmentation dans le poids moléculaire de la cycloparaffine favorise la possibilité thermodynamique de sa transformation en aromatiques. Le tableau II-4 montre que la transformation de méthylcyclohexane en toluène est plus faisable que celle du cyclohexane en benzène.

La déshydrogénation des cyclohexanes catalysée par la fonction métallique est la plus rapide de toutes les réactions apparaissant dans le reformage.

Plusieurs chercheurs ont étudié la cinétique de la déshydrogénation des naphènes [140-144] sur des catalyseurs de type Pt / Al_2O_3 Chloré et $Pt-Re / Al_2O_3$. Ils ont trouvé que la déshydrogénation des naphènes sur le Pt est très rapide et sélective. Elle augmente avec de

la pression partielle des naphènes tandis que l'activité catalytique est affectée uniquement par la désactivation de la fonction métallique.

II-8-2. Déshydroisomérisation d'alkylcyclopentane

La déshydroisomérisation des alkylcyclopentanes est moins faisable thermodynamiquement (voir tableau II. 4). Elle est aussi moins rapide et a une énergie d'activation plus élevée que la déshydrogénation des alkylcyclohexanes [131].

Tous les naphas contiennent des alkylcyclopentanes. Ils sont transformés en aromatiques par la réaction de déshydrogénation. Celle-ci est catalysée par la fonction métallique. La déshydroisomérisation, pour le méthyl cyclopentane, est catalysée par une fonction acide comme indiqué par la Figure II-2. Le méthyl cyclopentane est d'abord déshydrogéné en méthylcyclopentène sur un site métallique et la déshydrogénation continue en méthylcyclopentadiène sur le même type de site. Le cyclodioléfine migre vers un site acide où il est isomérisé en cyclohexadiène. Ce dernier migre ensuite vers un site métallique où il est finalement déshydrogéné en benzène.

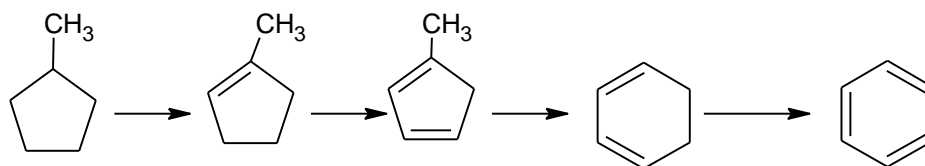


Figure II-2 : Déshydroisomérisation de méthylcyclopentane [8].

Dans ce mécanisme, la première étape a une faible faisabilité thermodynamique ($K_p = 0.086$, tableau II-4) car le cycle de cinq atomes de carbone est plus stable que le cycle de six atomes de carbone. Ce mécanisme a une petite possibilité du point de vue cinétique parce que l'isomérisation des hydrocarbures saturés est difficile. L'expansion d'un cycle de cinq atomes de carbone en cycle de six atomes de carbone est facile dans le cas des hydrocarbures insaturés : méthylcyclopentène ou méthylcyclopentadiène. Plusieurs chercheurs [145, 146, 128, 143] ont montré que la transformation du méthylcyclopentane en benzène nécessite un catalyseur bifonctionnel afin de donner un bon rendement.

II-8-3. Déshydrogénation des paraffines

Les paraffines de six à neuf atomes de carbone sont les principaux composants qui doivent être reformés. Ces paraffines peuvent être déshydrogénées en oléfines sur la fonction métallique du catalyseur. De telles oléfines, en présence de la fonction acide peuvent réagir

selon le mécanisme bifonctionnel, c'est le principal mécanisme opérant dans les conditions de reformage catalytique du naphtha.

La déshydrogénation des paraffines a une faible faisabilité thermodynamique. La faisabilité augmente avec la température car la réaction est endothermique (tableau II-4).

La conversion de la réaction de déshydrogénation décroît avec la pression d'hydrogène. Comme le procédé de reformage catalytique de naphtha est typiquement réalisé à une haute pression d'hydrogène, il y a de faibles quantités d'oléfines dans les produits. Quand la pression et/ou le rapport d'hydrogène/hydrocarbure décroît les oléfines peuvent apparaître de manière plus significative dans le reformât.

La déshydrogénation des paraffines de naphtha sur les catalyseurs de reformage est rapide. La concentration d'équilibre des oléfines est très petite et demeure virtuellement constante le long du lit catalytique. Comme les oléfines sont consommées par la réaction, la déshydrogénation rapide de paraffine restaure leur concentration sur le catalyseur. Plusieurs expériences réalisées à ce stade [147] ont prouvées que la quantité d'oléfines est très affectée par la quantité de Pt .

II-8-4. Isomérisation des paraffines

La réaction d'isomérisation de paraffine est très importante parce que les naphtas contiennent un haut pourcentage de paraffines normales qui, après isomérisation, produit un rendement à indice d'octane élevé.

Des exemples de l'isomérisation des n-paraffines en isoparaffines et l'isomérisation des méthyl cyclopentanes cyclohexane sont donnés ci- dessous :

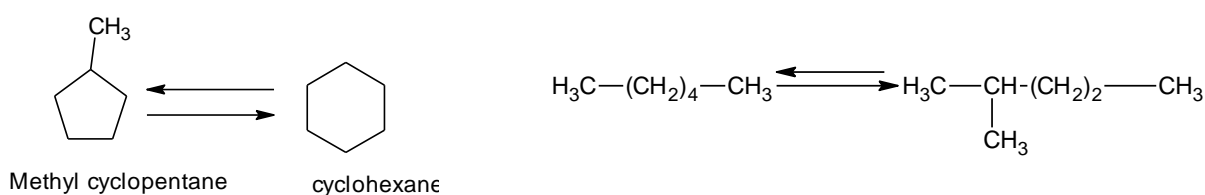


Fig II-3 : Exemples de l'isomérisation des n-paraffines et des méthyl cyclopentanes.

L'isomérisation des paraffines est limitée par l'équilibre thermodynamique. La température a une faible influence car la chaleur de la réaction est faible. Ni la pression totale, ni celle de l'hydrogène n'influe sur l'équilibre. Les données pour l'isomérisation du n-hexane au 2- ou 3-méthylcyclopentane à 500 °C sont montrées dans le tableau II-4.

L'isomérisation des paraffines est une réaction rapide sur le catalyseur de reformage. Elle n'est pas aussi rapide que la déshydrogénation des cyclohexanes mais elle est plus rapide que la déshydrocyclisation et l'hydrocraquage de paraffine. Dans le procédé de reformage, l'isomérisation des paraffines atteint l'équilibre thermodynamique et les i-paraffines sont consommés par déshydrocyclisation et d'hydrocraquage.

Plusieurs auteurs [148, 149, 131] ont examiné l'isomérisation de n-heptane. Ces auteurs ont trouvé un maximum dans la formation d'i-heptane en fonction du temps de contact et de température à cause de l'hydrocraquage. Par ailleurs, la vitesse de cette réaction est contrôlée par la fonction acide [141, 149-152].

Une augmentation de la vitesse d'isomérisation est atteinte par augmentation de la force acide du catalyseur. Ainsi, l'hydrocraquage est aussi promu produisant une légère indésirable formation de gaz. Un catalyseur avec une force d'acide intermédiaire montre un bon équilibre entre l'isomérisation et le craquage. Une fonction acide convenable est Al_2O_3 promue par environ 1% d'acide chlorhydrique, typique de catalyseur industriel (commercial) de reformage de naphtha.

II-8-5. Déshydrocyclisation des paraffines

La déshydrocyclisation des n-paraffines est la réaction la plus importante dans le reformage des naphtas parce qu'elle est la seule produisant la plus grande augmentation de l'indice d'octane et aussi parce que les n-paraffines sont souvent le principal composant des naphtas. L'hexane normal ($NO=19$) produit du benzène ($NO=99$), et le n-heptane ($NO = 0$) produit du toluène ($NO = 124$). L'augmentation de l'indice d'octane est plus grande quand le poids moléculaire de la paraffine augmente. Un exemple de cette réaction est donné ci-dessous.

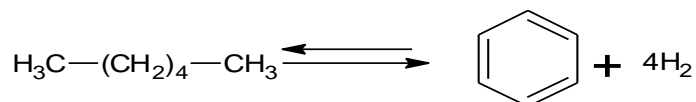


Fig II-4 : Exemple de la déshydrocyclisation des paraffines.

Le tableau II.4 montre que la déshydrocyclisation de n-hexane à 500 °C est déplacée vers la formation de benzène. L'équilibre de déshydrocyclisation est défavorisé l'augmentation de la pression. Il est favorisé par l'augmentation de la température en raison

de l'importante endothermicité de la réaction. La faisabilité thermodynamique de la réaction augmente avec la longueur de la chaîne de paraffine.

La déshydrocyclisation de paraffine est une réaction relativement lente. Elle augmente avec le poids moléculaire de la paraffine. La vitesse de cette réaction est favorisée par l'augmentation de la température. Elle diminue avec la pression [123, 148].

II-8-6. Hydrocraquage

Voici un exemple de la réaction d'hydrocraquage :

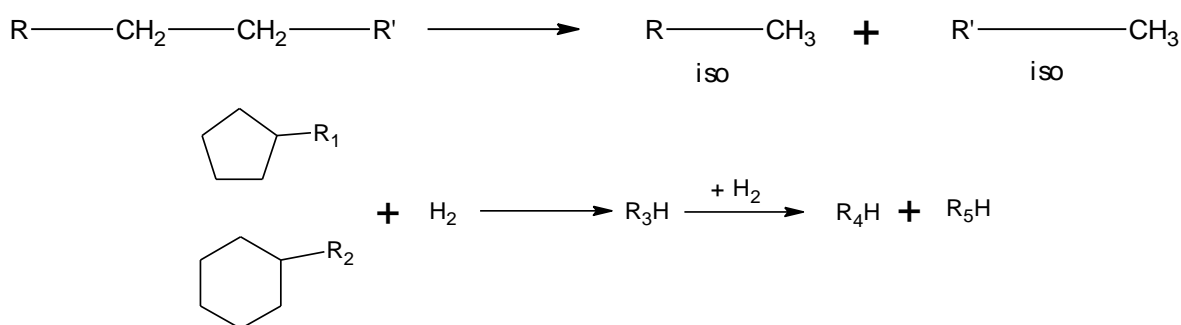


Fig II-5 : Exemples de la réaction d'hydrocraquage.

Sous les conditions de reformage catalytique du naphtha, le craquage d'hydrocarbures est produit sur la fonction acide du catalyseur. La réaction est appelée hydrocraquage parce qu'elle est produite sous pression d'hydrogène. Les oléfines produites par craquage sont immédiatement hydrogénées en raison de la présence de Pt. L'hydrogénation est une réaction très rapide et pratiquement irréversible. L'hydrocraquage est contrôlé par la fonction acide du catalyseur. La présence de métal favorise l'hydrocraquage sur la fonction acide parce qu'elle produit des oléfines qui sont plus aisément craquées que les paraffines.

Sous conditions de reformage, les naphènes et les aromatiques peuvent aussi être craqués. L'ouverture de cycle est suivie de l'hydrogénation qui donne un produit de paraffine. Dans chaque série d'hydrocarbure, les composants de poids moléculaire plus grand sont plus facilement craqués.

L'hydrocraquage a la caractéristique suivante : tous les produits sont saturés ; la réaction est exothermique et c'est la plus lente réaction en reformage. La désactivation catalytique par la formation de coke est beaucoup plus lente lorsque le craquage est produit sur un catalyseur acide sans site métallique. La réaction est favorisée par une augmentation de la pression d'hydrogène car c'est la réaction ayant la plus grande énergie d'activation dans le

reformage. Elle montre, donc, la plus grande augmentation avec la température. Enfin, c'est une réaction de consommation d'hydrogène sous conditions opérationnelles normales [8,153].

II-8-7. Hydrogénolyse

L'hydrogénolyse des hydrocarbures inclut la rupture de liaisons $C-C$ et la formation de liaisons $C-H$ sur la fonction métallique de catalyseur. Comme avec l'hydrocraquage, l'hydrogénolyse est très faisable thermodynamiquement et très exothermique. Sa vitesse augmente avec la température et la pression. Le cyclohexène et le cyclohexadiène sont immédiatement déshydrogénés en benzène et ne peuvent être détectés. Donc, dans la déshydrocyclisation de n-hexane en benzène, à travers le mécanisme bifonctionnel [149, 154], le méthylcyclopentane est le seul intermédiaire existant en quantité mesurables.

L'hydrogénolyse est une réaction non désirée parce qu'elle produit des gaz à faible teneur et consomme de l'hydrogène.

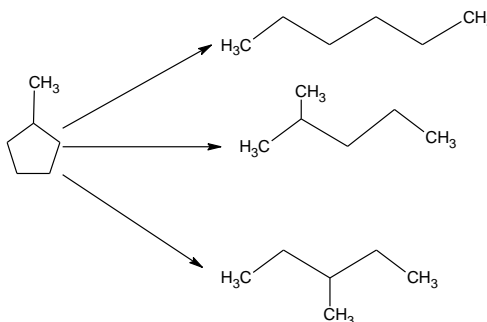


Figure II.6 : Hydrogénolyse de méthylcyclopentane.

II-8-8. Dépôt de coke

Le coke se forme par une suite de déshydrocyclisations qui donnent des poly-aromatiques condensés très lourds; les poly-cyclisations peuvent se produire à partir d'alkyls aromatiques ou de molécules très insaturées telles que les dioléfines 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 élevée [155-158].

II-9. Conclusion

Le reformage catalytique du naphtha est un procédé fortement influencé par la cinétique et la thermodynamique des réactions. Ces réactions sont classées selon les vitesses de réaction, en commençant par la plus rapide ; la déshydrogénation des cyclohexanes produisant une augmentation en indice d'octane. Les réactions les plus rapides atteignent l'équilibre

CHAPITRE II : LA CONVERSION DE NAPHTA PAR LE REFORMAGE CATALYTIQUE COMMERCIAL

thermodynamique et les autres sont cinétiquement contrôlées. Un procédé de haute température et de basse pression favorise la faisabilité ainsi que la vitesse de trois réactions les plus importantes : déshydrogénation des cyclohexanes, déshydroisomérisation des cyclopentanes et déshydrocyclisation des paraffines.

En général, les températures élevées et les pressions basses semblent les plus favorables mais les mêmes conditions favorisent la désactivation de catalyseur et les réactions d'hydrocraquage et d'hydrogénolyse. Pour cette raison les conditions de procédés sont régies par un compromis.

Les trois plus importantes réactions sont endothermiques et dominant l'équilibre de chaleur, produisant une baisse de température le long du lit catalytique. Il y a l'endothermicité de la déshydrocyclisation des paraffines partiellement neutralisées par l'exothermicité de l'hydrocraquage et l'hydrogénolyse. Seules ces deux dernières réactions de rupture de la molécule consomment de l'hydrogène.

Un dépôt carboné provoqué par les structures très insaturées de polyaromatiques (Précurseurs de coke) se produit sur la surface catalytique simultanément avec les réactions de reformage. Ce dépôt bloque la surface active, produisant une diminution d'activité catalytique et des modifications dans la sélectivité. La plupart des améliorations dans le reformage du naphtha sont dues au développement du catalyseur qui produit moins de coke, permettant une opération à plus basse pression avec une grande amélioration dans la sélectivité.

CHAPITRE III

DESCRIPTION DE L'UNITE DE REFORMAGE CATALYTIQUE DE LA RAFFINERIE DE SKIKDA

III-1. Introduction

L'opération la plus importante de la raffinerie de Skikda est de raffiner le pétrole brut provenant de Hassi Messaoud pour obtenir la gamme des produits pétroliers finis et semi-finis (G.P.L, essence commerciale, kérosène, gasoil, ...etc.). On peut distinguer les opérations suivantes : la distillation fractionnelle, le cracking, le reforming ainsi que d'autres traitements chimiques qui permettent d'améliorer et de modifier certains produits.

Le but du reforming catalytique est de produire des essences à partir d'une charge qui est pauvre en aromatiques et riche en paraffines à grandes chaînes carbonées (naphta) pour la production des essences à savoir: benzène, toluène, un mélange xylène et un solvant aromatique C_9^+ . La production est souvent désignée par B.T.X (Benzène, Toluène, Xylènes).

L'unité Magnaforming installée à la raffinerie de Skikda est une unité de reformage catalytique construite avec une capacité de traitement de $140m^3/h$. La charge utilisée est le naphta provenant de l'unité de distillation atmosphérique (Topping), caractérisée par un Point Initial (PI) de $75^\circ C$ et un Point Final (PF) de $157^\circ C$ de la distillation (A.S.T.M).

L'objectif principal de cette partie est de présenter la description de l'unité Magnaforming de Skikda tout en détaillant les différentes sections nécessaires pour assurer le bon déroulement de cette unité de production. On tient compte des différents paramètres opératoires tels que : la température, la pression, la vitesse spatiale, le rapport H_2/HC , la balance Eau/Chlore et la nature de la charge.

L'unité de Magnaforming se compose de quatre sections principales qui permettent de réaliser la préparation de la charge, de l'apport d'hydrogène, de la réaction et de la séparation des effluents à savoir : la section prétraitement, la section Magnaforming, la section fractionnement et la section stabilisation.

Le schéma synoptique de l'unité Magnaforming de Skikda est représenté par la figure III-1.

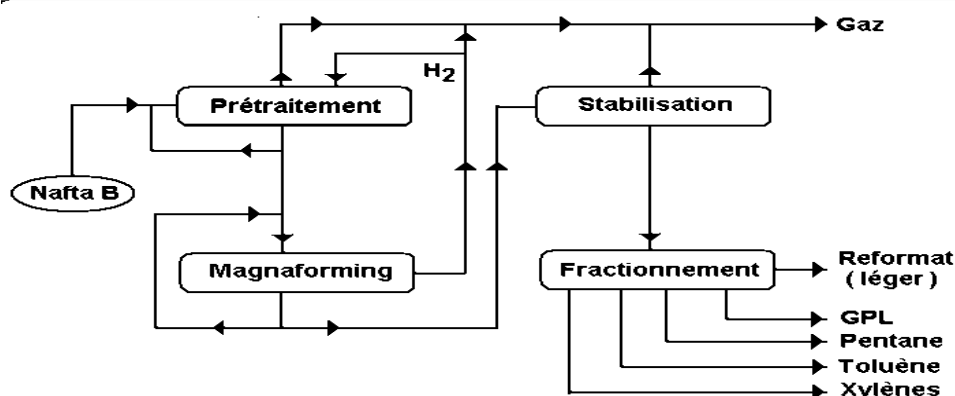


Figure III-1: Schéma synoptique de l'unité Magnaforming.

III-2. Description de l'unité Magnaforming

III-2-1. Section prétraitement

Le prétraitement de la charge est nécessaire pour avoir une bonne performance de production des essences, car le catalyseur du reforming est très sensible aux poisons présents dans la charge afin de prolonger la durée de vie du catalyseur et de le maintenir le plus longtemps possible actif et sélectif. Les catalyseurs bimétalliques $Pt-Re/Al_2O_3$ présentent une sensibilité envers l'empoisonnement par le soufre, donc un contrôle sévère de soufre est nécessaire pour augmenter la durée de vie des catalyseurs [7,8, 159,160]. Les impuretés essentielles qui présentent un empoisonnement pour le catalyseur bimétallique du Magnaforming sont données dans le tableau III-1.

Tableau III-1 : Impuretés de la charge naphta avant le prétraitement.

Composés	Teneur
Soufre (ppm)	< 5
Azote (ppm)	< 1
chlore (ppm)	< 1
Métaux (Pb, Ar, Sb, Cu...) (ppb)	< 5
Composés Oxygénés (ppm)	< 5

La charge naphta est préchauffée avec l'hydrogène (H_2) de recyclage dans un échangeur (E1) puis dans un four (F1) afin de porter sa température à 360°C à l'entrée d'un réacteur cylindrique (R_p) garni d'un catalyseur de $Ni-Mo$ à base d'alumine où se déroulent les réactions de prétraitement suivantes :



Il est à noter que dans le cas où les naphas contiennent les composés soufrés et azotés, le catalyseur $Ni-Mo/Al_2O_3$ exhibe une forte activité de dénitrogénéation et de désulfuration par rapport au catalyseur $Co-Mo/Al_2O_3$ qui présente une faible activité de dénitrogénéation [161].

Le mélange à la sortie du réacteur contient du naphta traité, de l' H_2 et les produits d'hydrotraitement (H_2O, H_2S et NH_3). Ces derniers sont refroidis dans l'échangeur (E2), puis

ils passent au séparateur gaz-liquide (V1), le gaz de tête riche en H_2 est recyclé tandis que la partie liquide alimente le stripper (CL1) en tête duquel on se débarrasse des produits légers. Au bas de ce stripper, on récupère le naphta désulfuré qui alimente la section de reformage catalytique (voir figure III-2).

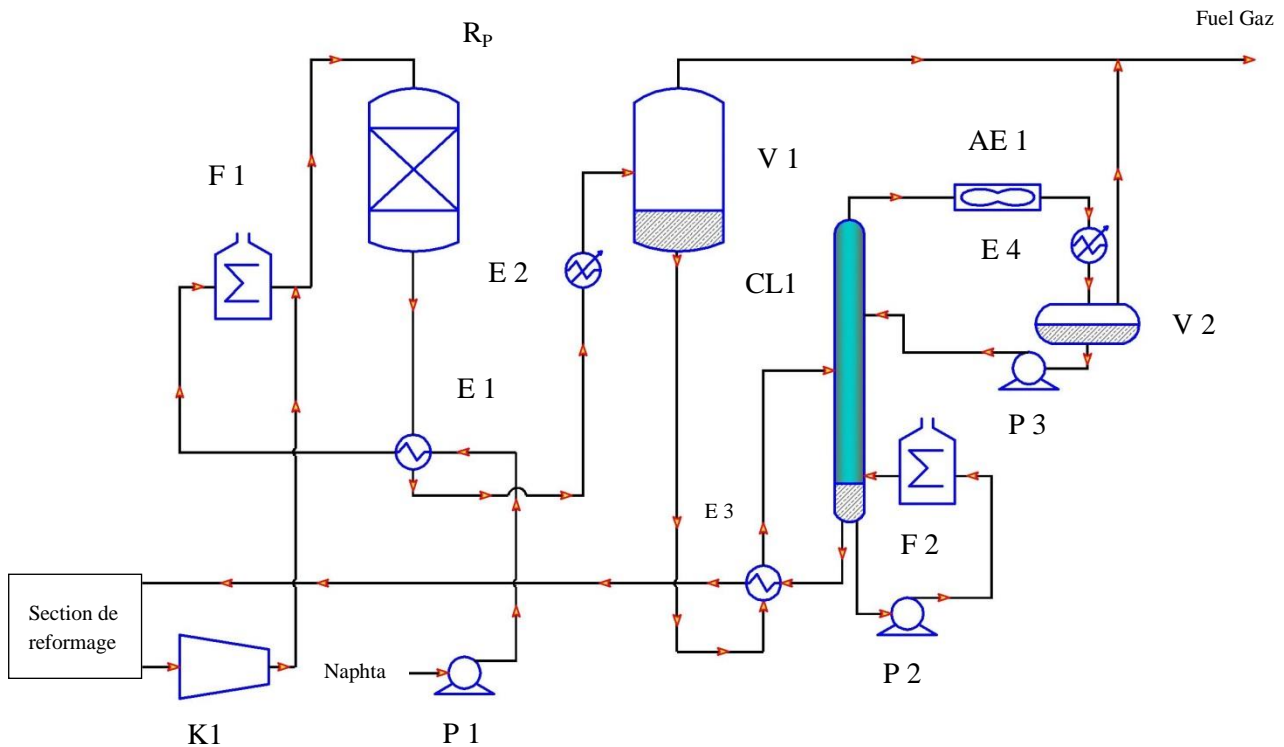


Figure III-2 : Section de prétraitement de naphta.

P1 : Pompe d'alimentation de naphta	K1 : Compresseur
P2 : Pompe de reflux CL1	AE1 : Condenseur CL1
EA1 : Condenseur à air CL1	F1 : Four de chauffage prétraitement.
E1 : Echangeur charge- effluent	F2 : Rebouilleur CL1
E2 : Echangeur fond-alimentation	Rp : Réacteur de Prétraitement
E3 : Echangeur CL1	V1 : Ballon de séparation gaz- charge C_1
E4 : Condenseur final CL1	V2 : Ballon de reflux de CL1

III-2-2. Section Magnaforming

Le but de cette section est la transformation du naphta traité en reformât (avec un meilleur rendement en famille B.T.X) qui est caractérisé par un indice d'octane élevé. Cette section est composée de quatre réacteurs de forme sphérique garnis de catalyseurs bimétalliques ($Pt - Re / Al_2O_3$) et montés en série. Dans le but de compenser l'endothermicité des réactions chimiques et de garantir la température du procédé, quatre fours sont intercalés entre les réacteurs dont les capacités de chauffage sont différentes à savoir :

$$\dot{Q}_1 = 2.8 \text{ kcal/h} , \dot{Q}_2 = 14.0 \text{ kcal/h} , \dot{Q}_3 = 57.6 \text{ kcal/h} , \dot{Q}_4 = 162.0 \text{ kcal/h} .$$

Le mélange contenant la charge naphta prétraitée, le composé chloré et de Gaz de Recyclage de la section Magnaforming (GRM) riche en H_2 passe dans le premier réacteur R1 après un préchauffage dans le four (F3). A la sortie de ce réacteur la température chute rapidement en raison du caractère endothermique de la réaction et elle se stabilise lorsque l'équilibre de déshydrogénation des naphènes cyclohexaniques est atteint. L'effluent du R1 est alors réchauffé dans un four (F4) avant de passer dans le deuxième réacteur R2 où se déroulent les réactions de déshydrogénation des naphènes cyclopentaniques dont la chute de la température est faible par rapport au premier réacteur R1. L'effluent de R2 combiné avec le nouveau apport de GRM est réchauffé dans le four (F5) avant de passer dans le réacteur R3. Le four (F6) permet de remonter la température avant l'entrée dans le dernier réacteur R4 où les réactions de deshydrocyclisation et de craquage se compensent. On n'observe que de faibles variations de température. L'effluent du dernier réacteur est refroidi dans le réfrigérant avant d'arriver au ballon séparateur (V3). Ensuite, la phase liquide alimentera la section de fractionnement en récupérant la phase gazeuse riche en tête du ballon de séparation qui va être dirigé vers le turbo-compresseur pour le recycler et le stocker. Le fond du ballon séparateur contenant l'essence reformée qui doit-être préchauffée dans l'échangeur avant de passer par la colonne de stabilisation (CL2).

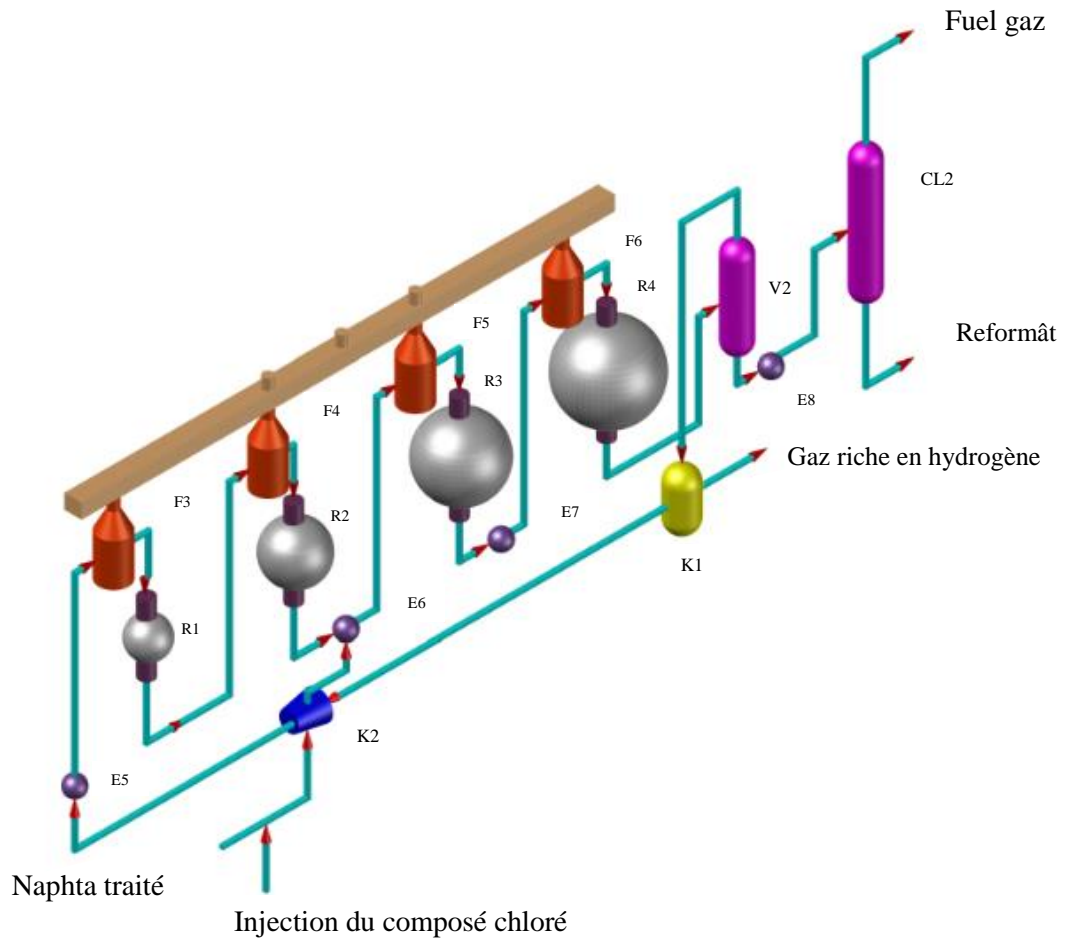


Figure III-3 : Section de reformage catalytique.

E : Echangeur

K1, K2 : Compresseurs

R : Réacteur

V3 : Séparateur

F : Four

CL2 : Colonne de stabilisation

III-2-3. Section de fractionnement

Le reformât provenant de la section magnaforming est acheminé vers l'unité de la section de fractionnement (Figure III-4). Après avoir chauffé ce mélange à une température de 240°C dans l'échangeur de chaleur (E9) il est introduit dans la colonne de stabilisation (CL2) puis on sépare le mélange biphasique gaz/liquide.

Le flux de gaz sortant en haut de la colonne (CL2), riche en gaz de fuel et en C_4 et C_5 , va être dirigé vers l'aéroréfrigérant (EA2) et ensuite vers l'échangeur (E10) afin de refroidir sa température jusqu'à 40°C. Dans le ballon de reflux (V3), les gaz sont condensés : le condensat formé est dirigé vers la colonne splitter (CL5) et la fraction gazeuse est envoyée dans le condensat du ballon (V4) où on récupère le GPL. Par contre, la fraction liquide, riche

en pentane, en bas de la colonne (CL5) est soutirée après refroidissement avec l'échangeur (E13).

Comme la colonne (CL2), les colonnes (CL3 et CL4) possèdent des fours et qui permettent d'assurer une séparation biphasique.

Le produit de fond de la colonne de stabilisation (CL2) alimente le splitter de reformât (CL3). Les fractions légères (reformât léger) se récupèrent définitivement après le condensat (E14) du ballon de reflux (V5). Au pied du splitter (CL3), le condensat alimente la dernière colonne (CL4) qui sépare le toluène et les xylènes. La figure III.4 donne un aperçu simplifié de la section de fractionnement de l'unité Magnaforming.

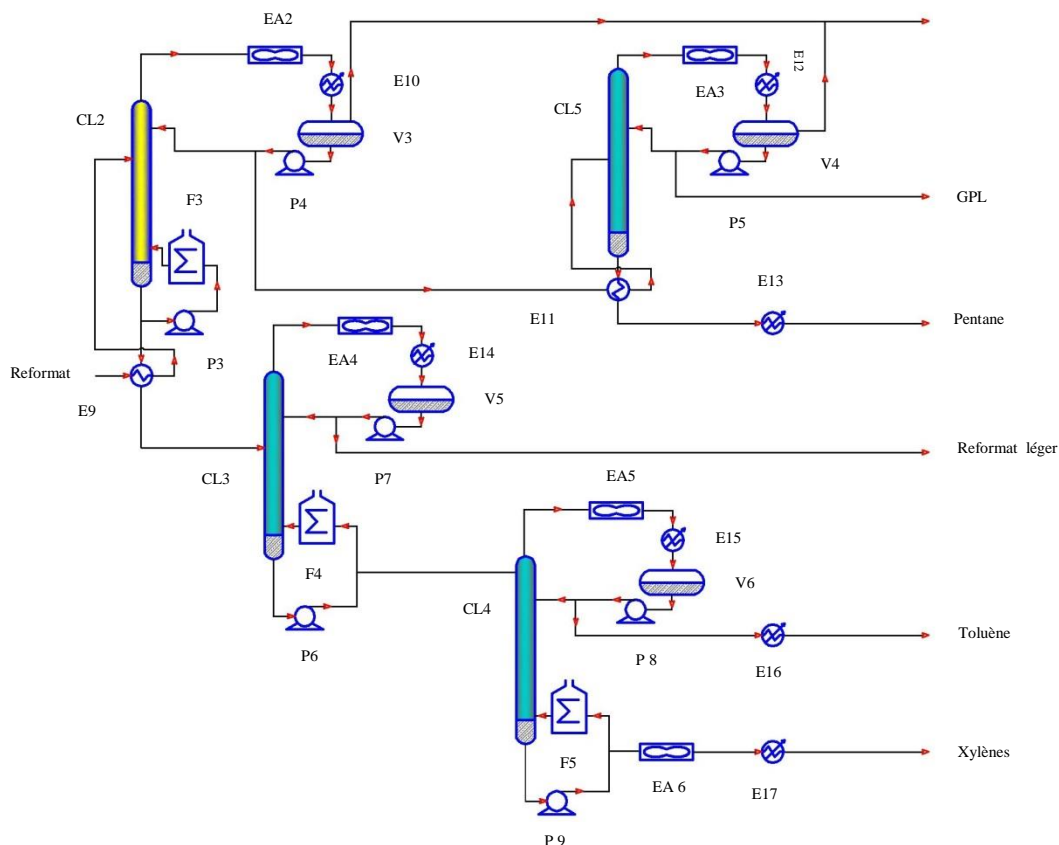


Figure III-4 : Section de fractionnement.

Pompes

P3 : Pompe de fond CL2
P4 : Pompe de reflux CL2
P5 : Pompe de reflux CL5
P6 : Pompe de fond CL3
P7 : Pompe de reflux CL3
P8 : Pompe de reflux CL4
P9 : Pompe de fond CL4

Aéroréfrigérants

EA2 : Condenseur CL2
EA3 : Condenseur à air CL5
EA4 : Condenseur CL3
EA5 : Condenseur CL4
EA6 : Xylènes au stockage

CHAPITRE III : DESCRIPTION DE L'UNITE DE REFORMAGE CATALYTIQUE DE LA RAFFINERIE DE SKIKDA

Colonnes	Ballons
CL2 : Stabilisation du Magna	V3 : Ballon de reflux CL2
CL5 : Splitter C ₄ -C ₅	V4 : Ballon de reflux CL5
CL3 : Splitter du reformat	V5 : Ballon de reflux CL3
CL4 : Splitter du toluène	V6 : Ballon de reflux CL4

Echangeurs

E9 : Condenseur final CL2	E12 : Condenseur final CL5	E13 : Réfrigérant pentane
E10 : Fond CL2 / aliment CL2	E11 : Fond CL5 / aliment CL5	E14 : condenseur final CL3
E15 : Condenseur final CL4	E16 : Réfrigérant Toluène	E17 : Réfrigérant final Xylènes

Fours

F3 : Rebouilleur CL2	F4 : Rebouilleur Splitter CL3	F5 : Rebouilleur Splitter CL4
----------------------	-------------------------------	-------------------------------

III-3. Présentation du catalyseur de l'unité magnaforming

Les catalyseurs E801-E803 de la section Magnaforming, fournis par le constructeur Enguelhard [162], sont des catalyseurs bimétalliques *Pt-Re* déposés sur un support d'alumine (support acide) ayant les caractéristiques présentées dans le tableau III-2.

Tableau III-2: Caractérisation des Catalyseurs E801-E803 [162].

Propriétés du catalyseur	R	Composition (% poids)	Distribution de catalyseur			
			Cat.(m ³)	Cat.(% vol.)	Cat.(kg)	Cat.(% poids)
Type	<i>Pt-Re</i> / Al ₂ O ₃	1 <i>E</i> 801/ <i>Pt</i> : 0.26 - <i>Re</i> :0.26	8.477	9.325	6100	09.545
<i>d_p</i> (mm)	1.5	2 <i>E</i> 801/ <i>Pt</i> : 0.26 - <i>Re</i> :0.26	12.273	13.5	8529	13.346
<i>L_p</i> (mm)	5	3 <i>E</i> 803/ <i>Pt</i> : 0.22 - <i>Re</i> :0.42	35.079	38.587	24664	38.595
ρ_p (kg/cm ³)	0.7208	4 <i>E</i> 803/ <i>Pt</i> : 0.22 - <i>Re</i> :0.42	35.079	38.587	24612	38.513

Le platine (0.26 % pds dans R1 et R2 tandis que 0.22 % pds dans R3 et R4) assure les réactions de déshydrogénation des naphthènes et d'hydrogénation des oléfines issues du craquage, alors que le rhénium (0.26 % pds dans R1 et R2 et 0.42 % pds dans R3 et R4) assure la même fonction que le Pt mais avec une forte tendance vers l'hydrogénation ce qui augmente : (i) la résistance aux dépôts progressifs du coke, (ii) la stabilité, (iii) la durée de vie de catalyseur. Le support acide est de type gamma alumine avec une surface spécifique de 200 m²/g et une teneur de 1 % pds en chlore. Afin de maintenir cette acidité optimale du catalyseur, une injection d'un composé chloré tel que le dichloro propane (DCP) est prévue en amont des réacteurs pour compenser les pertes en chlore au cours de la marche de l'unité. L'excès de chlore est corrigé par injection d'eau.

III-4. Réacteurs de Magnaforming

Les réacteurs utilisés sont de forme sphérique, contenant au fond et au sommet du lit catalytique des billes assurant le rôle de filtre (voir figure III-5). Dans ce type de réacteurs, le mélange hydrogène-hydrocarbure traverse axialement le réacteur catalytique à lit fixe par le biais d'un distributeur d'entrée qui répartit le fluide uniformément sur toute la section du lit du catalyseur. Un tamis métallique recouvre le collecteur de sortie et empêche les billes d'alumine de s'échapper.

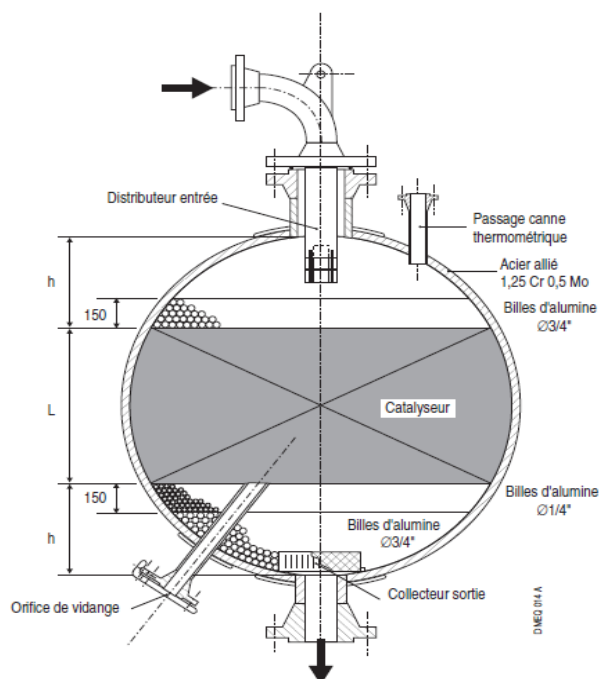


Figure III-5 : Réacteur de la section magnaforming [162].

Les caractéristiques de chaque réacteur de la section magnaforming sont illustrées dans le tableau III-3.

Tableau III-3: Dimensionnement de chaque réacteur de reformage catalytique.

	R 1	R 2	R 3	R 4
Diamètre (m)	3.660	4.270	6.405	6.405
Section centrale (m²)	10.52	14.32	32.22	32.22
Volume (m³)	25.67	40.76	137.58	137.58
Volume des billes (m³)	8.59	14.25	51.25	51.25
Hauteur de lit catalytique (m)	0.806	0.857	1.089	1.089

III-5. Composition de la charge Naphta de la section magnaforming

Les propriétés de la charge qui alimente la section Magnaforming sont déterminées par la courbe distillation ASTM et l'analyse chromatographique de la charge PONA (naphta).

Le tableau III-4 représente l'intervalle de distillation de la charge naphta qui est imposée en partie, par la nature de l'essence désirée et la nécessité de réaliser le compromis économique entre la durée de vie du catalyseur et le maximum de rendement de l'unité.

Tableau III-4 : Distillation ASTM de la charge Naphta.

Distillation ASTM	
Point initial (PI)(°C)	75
10%	91
50%	105
90%	130
Point final (PF) (°C)	149
Debit volumique (m³/h)	140

Le but de la section d'hydrotraitement est de protéger le catalyseur, c'est-à-dire d'éliminer les impuretés contenues dans la charge et de prolonger la durée de vie de ce dernier. Les impuretés qui présentent un empoisonnement pour le catalyseur bimétallique du Magnaforming, sont essentiellement portées dans le tableau III-5 qui présente la teneur des impuretés de la coupe naphta avant et après le prétraitement.

Tableau III-5: Impuretés métalliques du naphta (avant et après le prétraitement).

Impuretés	Teneurs (PPM)		Rendements %
	Avant prétraitement	Après prétraitement	
Arsenic	0.050		
Plomb	0.050	As+ Pb + Cu < 0,020	87%
Cuivre	0.050		
Soufre	4.4	0.43	90%

L'efficacité du traitement par rapport aux métaux lourds (Arsenic, Plomb, Cuivre) présente un rendement (87%) très favorable dans cette unité. Ces poisons sont éliminés par adsorption sur le catalyseur $Ni-Mo / Al_2O_3$ de la section de prétraitement de naphta. Par contre, la teneur en soufre à l'entrée est importante. Il doit être éliminé avant le processus du reformage. Le rendement de désulfuration est de 90%, le catalyseur d'hydrodésulfuration est encore suffisamment actif pour hydrogénéolyser les composés de soufre.

Les charges traitées par reformage catalytique sont des coupes d'essences lourdes issues de la distillation du pétrole brut. Les naphthas ont des compositions variant selon l'origine du brut. Ces coupes sont des mélanges d'hydrocarbure, ayant de 6 à 10 atomes de carbone, constituées principalement de paraffines (P), des naphthènes (N) et d'aromatiques.

Le rôle du reformage est de transformer les naphthas ayant un faible indice d'octane en reformat à indice d'octane élevé en augmentant les concentrations d'aromatiques et de l'i-paraffines.

Le tableau III-6 donne les résultats d'analyse chromatographique (% volumique) de P.O.N.A à l'entrée du premier réacteur et à la sortie du dernier réacteur.

Tableau III-6: Composition de la charge naphta à l'entrée et à la sortie de la section magnaforming.

Charge à l'entrée du R1		Reformat à la sortie du R 4	
Fraction % (<i>vol</i>)			
Paraffine	63-65	Paraffine	32.52-33.43
Oléfine	00.00	Oléfine	1.01-1.54
Naphtène	28-29	Naphtène	1.93-2.89
Aromatique	6-8	Aromatique	62.89-63.96

III-6. Gaz de recyclage du Magnaforming

Une pression d'hydrogène importante est nécessaire pour minimiser la formation de coke. Ceci est réalisé par le recyclage d'une partie de l'hydrogène produit par la section Magnaforming. Le gaz de recyclage contient des teneurs de $C_1 - C_6$ selon le type de la charge et les conditions de fonctionnement de l'unité de reformage. Sa composition varie entre le début du cycle et sa fin (catalyseur totalement désactivé).

Au début du cycle, l'hydrogène a une pureté maximale et l'hydrocraquage est faible ; quand le catalyseur se désactive et que l'on augmente la température pour compenser la chute de NO, l'hydrogène est dilué dans les gaz d'hydrocraquage de $C_1 - C_6$.

L'objectif est d'utiliser un recyclage compatible avec la formation de coke en minimisant les dépenses de compression très lourdes.

CHAPITRE III : DESCRIPTION DE L'UNITE DE REFORMAGE CATALYTIQUE DE LA RAFFINERIE DE SKIKDA

La composition du gaz de recyclage magnaforming (GRM) dans les cas où le catalyseur est partiellement désactivé au début du cycle est illustrée dans le tableau III-7.

Tableau III-7 : Composition du gaz de recyclage magnaforming.

Constituants	H_2	C_1	C_2	C_3	IC_4	NC_4	IC_5	NC_5	C_6	PM
Début de Cycle (%)	78.55	6.30	6.35	4.75	1.37	1.28	0.65	0.34	0.41	9.65

III-7. Produits obtenus par reformage de Naphta

Durant le reformage catalytique, l'hydrogène (H_2), le Fuel gaz ($C_1 + C_2$) et le GPL (propane et butane) sont produits en addition avec le reformât liquide (voir tableau III-8). Les produits gazeux ($C_1 - C_4$) ont un prix faible, par conséquent, le choix du catalyseur pour la production de faibles quantités de gaz et de rendements de liquides élevés est très important.

Tableau III-8 : Les Produits du reformât.

Reformat Gaz	Reformat liquide
H_2	Non aromatiques
Fuel Gaz ($C_1 + C_2$)	Benzène
GPL ($C_3 + C_4$)	Toluène
Pentane (C_5)	EB+MX+PX
Non aromatiques ($C_6 + C_7$)	Ortho xylène C_9 aromatiques C_{11} aromatiques

III-8. Les conditions opératoires de la section magnaforming de la raffinerie de Skikda

Avant d'entrer dans la description détaillée de l'impact des variables opératoires de la section de réformation sur la production du reformât, il est utile de donner les conditions de fonctionnement essentielles qui sont représentées dans le tableau III-9.

Tableau III-9 : Conditions opératoires de la section magnaforming.

Conditions opératoires		Valeurs
Température d'entrée de chaque réacteur (°C)	R1	431- 446
	R2	488
	R3	514- 518
	R4	514-518
Température de sortie de chaque réacteur (°C)	R1	384-391
	R2	443-450
	R3	487-495
	R4	502-511
Pression absolue (kg / cm^2)	R1	14.6
	R2	13.5
	R3	12.3
	R4	11.3
(H_2 / HC)		10-8
(H_2O / Cl)		17-20
$VVH (h^{-1})$		1.54

II-9. Impact des variables opératoires

Les variables opératoires étudiées qui sont susceptibles d'être modifiées en cours de marche, seront : la température, la pression totale, temps de contact (inverse de la vitesse spatiale), le rapport (H_2 / HC) , le rapport (H_2O / Cl) et la nature de la charge.

Il faut bien souligner que la mauvaise manipulation de ces variables provoque une diminution au niveau des performances du catalyseur et par conséquent sur le rendement du reformât et sur la durée du cycle de travail du processus [159,163].

III-9-1. Température

La température diminue le long des lits catalytiques en raison de l'endothermicité et sa valeur doit être ajustée à la valeur voulue avant l'entrée dans le réacteur suivant. L'augmentation de la température ($482^{\circ}C$ et $545^{\circ}C$) pour maintenir la valeur du nombre d'octane NO accélère la vitesse de la réaction d'hydrocraquage et du cokage. Cette augmentation va provoquer une diminution de : (i) l'activité du catalyseur par suite de la formation du coke ; (ii) le rendement du reformât ; (ii) la pureté de l' H_2 modifiant le rapport (H_2 / HC) [164].

III-9-2. Vitesse spatiale

Le débit de la charge a une grande influence sur le temps de résidence de la charge en contact avec le catalyseur. Ce temps de résidence est caractérisé la vitesse spatiale (en h^{-1}). Alors on peut dire que la vitesse spatiale ($P.P.H$) est le rapport entre le débit de la charge en (tonne / heure) sur le poids total du catalyseur (tonne) ou bien ($V.V.H$) c'est le rapport entre le débit de la charge en ($m^3 / heure$) sur le volume total du catalyseur (m^3).

$$V.V.H = \frac{\text{Débit volumique de la charge}}{\text{Volume du catalyseur}} \quad (III.1)$$

$$P.P.H = \frac{\text{Charge massique}}{\text{Masse du catalyseur}}$$

Autrement dit, la vitesse spatiale c'est une caractéristique qui correspond au temps de séjour de la charge sur le catalyseur. Avec l'augmentation de la $P.P.H$ (ou $V.V.H$) le temps de contact entre la charge et le catalyseur diminue.

L'accroissement du temps de contact a un effet de : (i) obtenir un indice d'octane NO désiré; (ii) diminuer le rendement des aromatiques par la prédominance des réactions d'hydrocraquage et de cokage. Son effet est identique à celui de la température.

Sur le plan industriel, la diminution de la vitesse spatiale en dessous de $1 h^{-1}$ provoque une augmentation des réactions secondaires, principalement l'hydrocraquage. Cela conduit à une diminution du rendement du produit liquide [126, 227].

L'indice d'octane diminue avec la vitesse spatiale comme le montrent les données expérimentales obtenues dans une unité pilote [163] fonctionnant à une température d'entrée de $520^\circ C$:

Tableau III-10 : Résultats expérimentaux de l'effet de la vitesse spatiale sur le NO.

Vitesse spatiale h^{-1}	1.2	2	3
NO du réformât C_5^+	100.5	90.8	82.1

L'indice d'octane et le rendement en réformât, deux cibles qui contrôlent la vitesse spatiale dans l'intervalle de 1 à $2 h^{-1}$.

III-9-3. Pression

Les faibles valeurs de pression permettent d'obtenir des bonnes performances en NO, en rendement du reformât et une diminution des légers, notamment l'accélération de la formation du coke, ce qui nécessite un apport d' H_2 pur afin de diminuer les réactions de cokéfaction. Donc, la mise au point d'un catalyseur moins cokant, plus sélectif avec une technologie régénérative en continue est nécessaire [165-167].

Le principal facteur limitant la diminution de la pression de travail est l'augmentation de la vitesse de désactivation du catalyseur due à l'augmentation de la vitesse de formation du coke.

La diminution de la pression entraîne une diminution de la conversion des réactions d'hydrocraquage et par conséquent une augmentation du rendement du reformat et aussi une augmentation de la conversion en hydrocarbures aromatiques ainsi qu'une augmentation de la production d'hydrogène.

III-9-4. Rapport (H_2 / HC)

La minimisation de la production du coke nécessite une dilution de la charge par l'hydrogène, ce qui est réalisé par la mise en place d'un recyclage de l'hydrogène produit par les réactions chimiques. Ce rapport est exprimé par la quantité d'hydrogène contenue dans le gaz recyclé sur la quantité de charge introduite. Au démarrage du procédé, l' H_2 est à son maximum de pureté avec un catalyseur frais, mais cette pureté diminue au cours du cycle, cette diminution est due à l'augmentation de la sévérité demandée par suite de la désactivation du catalyseur, et surtout aussi, par la dilution des produits légers formés.

Les mesures suivantes permettent d'accroître le rapport (H_2 / HC) : (i) l'augmentation du débit du compresseur de recyclage ; (ii) la diminution du débit de la charge.

Cependant, certaines conditions de marche ont une influence négative sur le rapport. Ce sont : (i) la diminution de la pureté d' H_2 dans le gaz de recyclage ; (ii) l'accroissement de la perte de charge dans la section réactionnelle ; (iii) le mauvais fonctionnement du compresseur de recyclage.

Le rapport molaire (hydrogène / hydrocarbure) ainsi que la pression du système ont un effet direct sur la formation de coke. En fait, le facteur important est la pression partielle de

l'hydrogène, qui dépend de la pression dans le réacteur et de la concentration d'hydrogène dans les gaz de recyclage.

L'augmentation de la pression partielle de l'hydrogène provoque une augmentation de la vitesse d'hydrogénation des précurseurs de coke avant leur transformation en hydrocarbures polycycliques aromatiques.

Selon les informations disponibles, la durée du cycle du catalyseur est réduite d'environ 20% pour une diminution du rapport molaire hydrogène / hydrocarbure de 5 à 4 [160].

La réduction du rapport molaire a une conséquence économique directe sur les coûts d'investissement et sur les coûts d'exploitation du compresseur de recyclage du gaz.

III-9-5. Balance Eau/ Chlore

Le rapport eau/chlore est un facteur déterminant pour l'activité et la sélectivité du catalyseur en produits désirés (aromatiques).

A. L'eau

Le catalyseur du reforming nécessite une faible quantité d'eau (de l'ordre de quelques ppm) pour assurer une bonne dispersion du chlore et un bon état d'hydratation de l'alumine. L'eau lave l'acidité du catalyseur, ce qui diminue la cyclisation des paraffines qui est une réaction clef pour la production des aromatiques. Un déficit d'eau cause un craquage excessif qui est catalysé par la fonction métal ou bien de l'acide. Ceci se manifeste par une surproduction de C_1 et C_2 . Par conséquent, la pureté de l' H_2 diminue dans le gaz de recyclage et la production des GPL diminue. Dans le cas contraire, avec un excès d'eau, le chlore est enlevé du catalyseur, ce qui diminue l'activité isomérisante et craquante du catalyseur [149,168].

B. Le chlore

Une teneur de 1% pds de chlore sur le catalyseur assure une acidité optimale et favorise l'isomérisation des naphtène C_5 en naphtène C_6 et encore les paraffines normales en iso-paraffines. L'injection d'une quantité correcte de chlore est essentielle pour maintenir l'acidité optimale du catalyseur.

Un déficit en chlore causera une baisse d'activité du catalyseur qui se manifestera par un faible indice d'octane du réformat. La compensation du faible niveau du chlore, par

augmentation de température, provoque une détérioration rapide des performances du catalyseur et un raccourcissement du cycle opératoire.

Un excès en chlore augmente l'isomérisation et le craquage, ce qui provoque l'augmentation de NO du reformât et une diminution de rendement du reformât et celui de l' H_2 .

III-9-6. Influence de la charge

Les cycloalcanes se transforment plus facilement en composés aromatiques que les alcanes. Il est important de connaître les types d'hydrocarbures présents dans la charge d'alimentation à partir de l'analyse PONA.

L'indice de la reformabilité « $N + 2A$ » est la somme du pourcentage en volume de cycloalcanes (N) et de deux fois le pourcentage d'aromatiques ($2A$) dans la charge [126,169-171].

On distingue deux types de charges: (i) les charges riches en promoteur d'aromatiques (naphthènes) charges dit naphthéniques ($N + 2A \geq 44.5$) ; (ii) les charges riches en paraffines dites paraffiniques ($N + 2A \leq 44.5$).

Les charges naphthéniques seront reformées en NO élevé dans des conditions de faible sévérité tandis que la charge paraffinique doit transformer les paraffines par craquage ou par cyclisation pour avoir un NO élevé, ce qui entraîne une grande sévérité en jouant sur la température [116, 126].

Si un indice d'octane inférieur est obtenu, en raison de l'utilisation d'une charge avec un indice ($N + 2A$) inférieur. Cet indice peut être compensé par une augmentation de la température de réaction ou par une diminution de la vitesse spatiale du liquide.

III-10. Conclusion

Le développement de la pétrochimie exige une demande croissante d'aromatique B.T.X. Le reformage catalytique représente un des moyens pour obtenir ces molécules avec un rendement élevé.

Nous avons présenté dans cette partie, une description détaillée de l'unité de reformage catalytique des coupes naphthas issues de distillation de pétrole brut algérien. Cette unité se trouve au sein de la raffinerie de Skikda en Algérie.

Le catalyseur utilisé doit être plus actifs, plus sélectif, plus stable, ce qui permet précisément, d'augmenter les performances du procédé en rendement du reformât et en nombre d'octane. Il s'agit essentiellement de catalyseur bimétallique bi-fonctionnel de type :

$Pt - Re / Al_2O_3$ Chlorée qui est utilisé dans la section de reformage catalytique.

La mise en œuvre du catalyseur $Pt - Re / Al_2O_3$ Chlorée s'effectue dans quatre réacteurs sphériques de taille différente. Comme les premiers stades réactionnels sont très endothermiques, on utilise quatre réacteurs entre lesquels des fours sont insérés pour compenser la chute de température provoquée par l'effet endothermique des réactions. L'unité comporte un recyclage d'hydrogène où une partie est séparée. En outre, cette unité est globalement productrice d'hydrogène.

L'optimisation des conditions opératoires pour obtenir un rendement élevé en composés aromatiques B.T.X et en H_2 nécessite la bonne maîtrise de l'impact des paramètres suivants : nature de la charge à traiter, débit d'hydrogène, rapport H_2 / HC , vitesse spatiale, température et pression à l'entrée et à la sortie des réacteurs, taux de chlore à maintenir sur le support, ...

La désactivation du catalyseur par la formation de coke est favorisée par une mauvaise exploitation de ces paramètres de fonctionnement, ce qui ralentit la cinétique des réactions au niveau de chaque réacteur et diminue l'activité de catalyseur.

CHAPITRE IV

ANALYSE INDUSTRIELLE DES PERFORMANCES DES REACTEURS DE REFORMAGE CATALYTIQUE DU NAPHTA

IV-1. But de l'étude industrielle

Le reforming catalytique installé à la raffinerie de Skikda est un procédé ayant pour objectif de produire le maximum d'aromatiques à partir d'une charge pauvre en aromatiques en utilisant un catalyseur bifonctionnel actif et sélectif E-801- E-803. Les performances de l'unité Magnaforming sont directement liées à celles du catalyseur à savoir : stabilité et sélectivité en aromatiques. Nous avons focalisé cette étude sur les performances des réacteurs de la section Magnaforming.

Cette étude a été faite sur une période de cinq mois de fonctionnement après le processus de la régénération du catalyseur dans la section magnaforming.

IV-2. Méthodologie de l'étude

Notre étude sera axée sur l'analyse des performances des réacteurs de l'unité reformage catalytique de la raffinerie de Skikda, plus précisément la section magnaforming. Nous considérerons en particulier les points suivants :

- Calcul des rapports hydrogène/ hydrocarbure (H_2 / HC) ,
- Calcul des rapports eau /chlore (H_2O / Cl) ,
- Calcul de la teneur en chlore des catalyseurs E-801- E-803 ($\% Cl / Cat$) ,
- Calcul de la vitesse spatiale (VVH),
- Chute de la température le long du lit catalytique,
- Calcul des rendements des familles d'hydrocarbures dans chaque réacteur,
- Calcul de la sélectivité des catalyseurs E-801, E-803.

IV-3. Calcul des paramètres de fonctionnement de la sectionMagnaforming

Le fournisseur du catalyseur Engelhard a proposé une méthode de calcul des paramètres suivants :

IV-3-1. Rapport hydrogène/hydrocarbure (H_2/HC)

Un débit d'hydrogène est important afin d'éviter la formation du coke. Cette quantité d'hydrogène est recyclée par le ballon de séparation de la section magnaforming.

Le taux de recyclage est donné par l'expression suivante [162] :

$$\left(\frac{H_2}{HC} \right) = \frac{\dot{m}_{GRM} \times \% H_2 \times M_{charge}}{100 \times M_{GRM} \times \dot{m}_{charge}} \quad (IV.1)$$

**CHAPITRE IV : ANALYSE INDUSTRIELLE DES PERFORMANCES DES REACTEURS
DE REFORMAGE CATALYTIQUE DU NAPHTA**

\dot{m}_{GRM} : Débit de gaz de recyclage (m^3 / h),

$\dot{m}_{GRM1}, \dot{m}_{GRM2}$: 1^{er} étage et 2^{ème} étage du compresseur,

\dot{m}_{charge} : Débit de la charge (m^3 / h),

M_{charge}, M_{GRM} : Poids moléculaire de la charge et du gaz de recyclage ($g / mole$),

$$M_{charge} = M_p x_p + M_N x_N + M_A x_A \quad (IV.2)$$

$$M_{charge} = 14n + 2x_p - 6x_A$$

Avec :

n_c : le nombre de carbone (6 à 11).

$$M_{GRM} = \sum_{i=1}^9 M_i y_i \quad (IV.3)$$

$i = H_2, C_1, C_2, C_3, IC_4, NC_4, IC_5, NC_5, C_6$.

Avec n : le nombre de carbone (6 à 11).

% H_2 Pourcentage (Pureté) de l' H_2 dans le gaz de recyclage,

Le tableau IV-1 regroupe les résultats du rapport d'hydrogène/ hydrocarbure pendant cinq mois.

Tableau IV-1 : Rapport (H_2 / HC).

	\dot{m}_{GRM}	\dot{m}_{charge}	M_{charge}	% H_2	M_{GRM}	H_2 / HC	
30jours	166.76	140	104	78.46	9.52	10.21	Début de cycle $H_2 / HC = 9.6$ et fin de cycle $H_2 / HC = 11.91$
60 jours	158.89	140	104	78.92	8.83	10.55	
90 jours	204.16	140	104	74.91	10.51	10.81	
120 jours	163.48	140	104	78.08	9.37	10.12	
150 jours	143.57	140	104	76.91	10.19	8.05	

On constate que le rapport (H_2 / HC) est légèrement supérieur à celui prévu pour un début de cycle (9.6). Ceci est dû à certaines conditions de marche qui ont une influence sur ce rapport à savoir :

- (i) la diminution de la pureté d' H_2 dans le gaz de recyclage,
- (ii) le débit de gaz recyclé est faible,
- (iii) le mauvais fonctionnement du compresseur de recyclage.

IV-3-2. Calcul du rapport Eau/Chlore

Le contrôle de l'acidité du catalyseur passe par le calcul du rapport Eau/Chlore et suit l'injection de l'eau et le *DCP* (DiChloroPropane). Ce rapport est calculé par la formule suivante [162] :

$$(eau / Chlore) = \frac{\left[(H_2 / HCl) \times X_{H_2O} + Inj_{H_2O} \times (M_{charge} / M_{H_2O}) \right]}{\left[(H_2 / HCl) \times X_{HCl} + Inj_{DCP} \times (M_{charge} / M_{Chlore}) \right]} \quad (IV.4)$$

X_{H_2O} : Quantité d'eau dans le gaz de recyclage,

X_{HCl} : Quantité de *HCl* dans le gaz de recyclage,

Inj_{DCP} : Quantité de *DCP* (Dichloropropane) injectée dans la charge,

Inj_{H_2O} : Quantité d'eau injectée dans la charge,

$M_{charge}, M_{Chlore}, M_{H_2O}$: Masses moléculaires.

La balance eau/chlore est une grandeur déterminante de l'activité et de la sélectivité du catalyseur en produits désirés (aromatiques). Le tableau IV-2 regroupe les valeurs de cette balance pendant cinq mois.

Tableau IV-2 : Rapport (*eau / Chlore*).

	%Vol		ppm		g/mole			$\left(\frac{H_2}{HC} \right)$	$\left(\frac{eau}{Chlore} \right)$
	Q_{HCl}	Q_{H_2O}	Inj_{DCP}	Inj_{H_2O}	M_{charge}	M_{Chlore}	M_{H_2O}		
30 jours	0.5	11	1	5	104	35.5	18	10.21	17.57
60 jours	0.5	11	1	5	104	35.5	18	10.55	17.66
90 jours	0.3	9	1	5	104	35.5	18	10.81	20.44
120 jours	0.4	10	1	5	104	35.5	18	10.12	18.64
150 jours	0.5	12	1	5	104	35.5	18	08.05	18.04
Cas de base								10 -20	

IV-3-3. Teneur en chlore sur le support du catalyseur

La teneur en chlore sur le support catalytique est donnée par la formule suivante [162] :

$$\left(\frac{Cl}{Cat} \right) = 1.7 - 0.504 \log \left(\frac{H_2O}{Cl} \right) + 0.0032 \times (510 - WABT) \quad (IV.5)$$

**CHAPITRE IV : ANALYSE INDUSTRIELLE DES PERFORMANCES DES REACTEURS
DE REFORMAGE CATALYTIQUE DU NAPHTA**

WABT : Température moyenne pondérée du lit catalytique.

$$\text{Avec : } WABT = \sum_{k=1}^4 F_k \left(\frac{T_k^e + T_k^s}{2} \right) \quad [162] \quad (IV.6)$$

k : Indice de numéro du réacteur.

F_k : La distribution en % massique du catalyseur dans les quatre réacteurs

(9.545% R1, 13.346% R2, 38.595 % R3, 38.513 % R4).

L'injection d'une quantité correcte de chlore est essentielle pour maintenir l'acidité optimale du catalyseur, cette teneur est présentée dans le tableau IV-3.

Tableau IV-3: Teneur en chlore sur le catalyseur.

	R 1		R 2		R 3		R 4		WABT	$\frac{H_2O}{Cl}$	$\frac{Cl}{Cat}$ (% pds)
	T_1^e °C	T_1^s °C	T_2^e °C	T_2^s °C	T_3^e °C	T_3^s °C	T_4^e °C	T_4^s °C			
30 jours	431	384	488	443	514	487	514	502	489.99	17.57	1.137
60 jours	446	391	488	450	514	489	514	505	492.45	17.66	1.128
90 jours	439	383	488	443	516	489	516	507	492.44	20.44	1.096
120 jours	443	382	488	444	516	490	516	508	493.03	18.64	1.114
150 jours	442	382	488	442	518	495	518	511	495.16	18.04	1.115
Cas de base (Catalyseur frais)									Max 530	0.9 à 1	

On constate que le rapport $\frac{Cl}{Cat}$ est légèrement supérieur à celui prévu par le constructeur Engelhard. Une teneur de 1% de chlore sur le catalyseur lui assure une acidité optimale. Un catalyseur surchloré augmente la réaction d'isomérisation et de craquage. Ce qui conduit à une influence sur les rendements en réformat et en hydrogène.

IV-3-4. Vitesse spatiale V.V.H

La vitesse spatiale est définie comme le débit volumique de la charge passant à travers le réacteur divisé par le volume de catalyseur du réacteur.

$$V.V.H = \frac{\dot{m}_{charge}}{V_{Cat}} \quad (IV.7)$$

\dot{m}_{charge} : Le débit volumique de la charge en m^3/h ,

V_{Cat} : Le volume de catalyseur en m^3 .

**CHAPITRE IV : ANALYSE INDUSTRIELLE DES PERFORMANCES DES REACTEURS
DE REFORMAGE CATALYTIQUE DU NAPHTA**

La vitesse spatiale a un effet principal sur la qualité du reformât, le tableau IV-4 montre que la V.V.H ne sera pas changée en cours de marche, mais elle pourra être changée lorsque le débit et la nature de la charge seront modifiés.

Tableau IV-4: Calcul de la vitesse spatiale au début de cycle.

	\dot{m}_{charge}	V_{Cat}	V.V.H	Cas de base 2.01 h ⁻¹
30jours	140	90.90	1.54	
60 jours	140	90.90	1.54	
90 jours	140	90.90	1.54	
120 jours	140	90.90	1.54	
150 jours	140	90.90	1.54	

IV-4. Chute de la température le long du lit catalytique

On définit la chute totale de température (ΔT_{Totale}) dans la cascade des réacteurs catalytiques à lit fixe, par la somme de différentes chutes de température dans chaque réacteur.

$$\Delta T_{Totale} = \sum_{k=1}^4 \Delta T_k = \Delta T_{1(R1)} + \Delta T_{2(R2)} + \Delta T_{3(R3)} + \Delta T_{4(R4)} \quad (IV.8)$$

$$\begin{aligned} \Delta T_{1(R1)} &= T_1^s - T_1^e \\ \Delta T_{2(R2)} &= T_2^s - T_2^e \\ \Delta T_{3(R3)} &= T_3^s - T_3^e \\ \Delta T_{4(R4)} &= T_4^s - T_4^e \end{aligned} \quad (IV.9)$$

Avec :

Le tableau IV-5 indique la chute de température dans chaque réacteur à cause de l'effet endothermique des réactions mises en jeu.

Tableau IV-5: Chute de température le long du lit catalytique.

	R1			R2			R3			R4			ΔT total
	T_1^e °C	T_1^s °C	ΔT_1 °C	T_2^e °C	T_2^s °C	ΔT_2 °C	T_3^e °C	T_3^s °C	ΔT_3 °C	T_4^e °C	T_4^s °C	ΔT_4 °C	
30jours	431	384	-47	488	443	-45	514	487	-27	514	502	-12	-131
60 jours	446	391	-55	488	450	-38	514	489	-25	514	505	-9	-127
90 jours	439	383	-56	488	443	-45	516	489	-27	516	507	-9	-137
120 jours	443	382	-61	488	444	-44	516	490	-26	516	508	-8	-139
150 jours	442	382	-60	488	442	-46	518	495	-23	518	511	-7	-136
Cas de base			- 74			- 45			- 18			- 14	-151

La charge entre dans le premier réacteur à 431°C et, à cause de la déshydrogénation endothermique des naphthènes qui est très rapide, la température décroît rapidement.

Le produit du premier réacteur est réchauffé avant d'entrer dans le second réacteur. Dans ce réacteur, les naphthènes complètent leurs déshydrogénation en aromatiques. La température dans le second réacteur est plus élevée et la quantité de catalyseur est plus grande que dans le premier réacteur ; donc il y a un certain degré de transformation des paraffine C_6^+ en aromatiques par la réaction de déshydrocyclisation (réaction lente) et en légers paraffines C_5^- par la réaction lente d'hydrocraquage. Après réchauffement à 514 °C, la déshydrocyclisation et l'hydrocraquage des paraffines ont lieu dans le troisième et le quatrième réacteur. Comme la déshydrocyclisation est endothermique et l'hydrocraquage est exothermique, seule une petite chute en température est observée dans le dernier réacteur. Les deux réactions sont très lentes et même si la température est élevée, les concentrations n'atteignent pas l'équilibre thermodynamique.

IV-5. Sélectivité du catalyseur bifonctionnel

La charge de reforming est généralement définie par son PONA qui donne sa composition en hydrocarbures de base. Les charges riches en promoteur d'aromatiques (naphthènes) charges dites naphténiques sont caractérisés par $N + 2A \geq 44.5$. Ces dernières seront reformées en indice d'octane élevé dans des conditions de faible sévérité. Les charges riches en paraffines dites paraffiniques sont caractérisées par $N + 2A \leq 44.5$. Ces dernières doivent transformer les paraffines par craquage ou par cyclisation pour avoir un indice d'octane élevé. Ce qui implique une grande sévérité.

D'après les données du tableau IV-6, l'indice de formabilité ($N + 2A$) est égal à 44.75, donc le naphtha B est classé en une charge riche en précurseurs aromatiques (aromatique et naphthènes).

CHAPITRE IV : ANALYSE INDUSTRIELLE DES PERFORMANCES DES REACTEURS
DE REFORMATAGE CATALYTIQUE DU NAPHTA

Tableau IV-6: Composition (PONA) dans la charge et dans le reformat.

		P	O	N	A
		% Vol			
30 jours	Charge traitée	64.15	00.00	28.99	06.85
	Reformat	32.52	01.11	02.89	63.48
60 jours	Charge traité	65.08	00.00	28.12	06.8
	Reformat	32.85	01.26	01.93	63.96
90 jours	Charge traitée	63.72	00.00	28.71	07.57
	Reformat	32.69	01.54	02.34	63.43
120 jours	Charge traitée	64.05	00.00	29.92	08.03
	Reformat	33.43	01.01	02.67	62,89
150 jours	Charge traitée	63.08	00.00	29.12	07.8
	Reformat	33.34	01.33	02.01	63.32

Le pourcentage et le débit volumique de chaque famille d'hydrocarbures dans la charge et dans le réformat sont reportés dans le tableau IV-7.

Tableau IV-7: Débit volumique (PONA) dans la charge et dans le reformat.

		P	O	N	A	Débit volumique
		Débit Vol. (m^3 / h)				(m^3 / h)
30 jours	Charge traitée	89.81	00.00	40.59	09.59	140
	Reformat	29.92	01.02	2.66	58,40	92
60 jours	Charge traité	91.11	00.00	39.37	09.52	140
	Reformat	30.22	01.16	01.78	58.84	92
90 jours	Charge traitée	89.21	00.00	40.19	10.60	140
	Reformat	30.07	01.42	02.15	58.36	92
120 jours	Charge traitée	89.67	0.00	41.89	11.24	140
	Reformat	30.76	01.41	2,46	57.86	92
150 jours	Charge traitée	88.31	0.00	40.77	10.92	140
	Reformat	30.67	01.22	01.85	58.25	92

La méthode de calcul de la sélectivité des paraffines et des naphènes en aromatiques nécessite la connaissance du débit volumique et la composition (PONA) dans la charge et

**CHAPITRE IV : ANALYSE INDUSTRIELLE DES PERFORMANCES DES REACTEURS
DE REFORMATAGE CATALYTIQUE DU NAPHTA**

dans le reformat. Le calcul de la sélectivité des paraffines en aromatique est illustré dans le tableau IV-8.

Tableau IV-8: Calcul de la sélectivité des paraffines en aromatiques.

Sélectivité des paraffines en aromatiques	(IV.10)
$S_P = \frac{P \rightarrow A}{\% P_{Charge} - \% P_{reformat}} \times 100$	
Taux de conversion des paraffines	(IV.11)
$T_P = \frac{\text{Paraffines transformées}}{\text{Paraffines initiales}} \times 100$	
Paraffines transformées en aromatiques	(IV.12)
$P \rightarrow A = \left(\frac{\text{Débit volumique des aromatiques dans le reformat}}{\text{Débit volumique de la charge}} \times 100 \right) - A\% - (N \rightarrow A)$	

D'autre part la démarche pour calculer la sélectivité des naphènes en aromatiques est représentée dans le tableau IV-9.

Tableau IV-9: Sélectivité des naphènes en aromatiques.

Sélectivité des naphènes en aromatiques	(IV.13)
$S_N = \frac{N \rightarrow A}{\% N_{Charge} - \% N_{Reformat}} \times 100$	
Taux de conversion des naphènes	(IV.14)
$T_N = \frac{\text{Naphènes transformées}}{\text{naphènes initiales}}$	
Naphènes transformés en aromatiques	(IV.15)
$N \rightarrow A = 0.952(T_N \times \% N_{Charge})$	
Engelhard a supposé que 95.2% des naphènes sont transformés en aromatiques.	

Les résultats de la sélectivité des paraffines et des naphènes en aromatiques sont regroupés dans le tableau IV-10.

Tableau IV-10: Sélectivité des paraffines et des naphènes en aromatiques.

	T _P	T _N	S _P	S _N
30 jours	66.69	93.45	28.69	98.80
60 jours	66.83	95.49	30.00	97.59
90 jours	66.29	94.64	26.57	98.10
120 jours	65.70	94.14	21.18	98.38
150 jours	65.27	95.46	24.70	97.60

D'après ces résultats, on constate une faible sélectivité des paraffines en aromatiques (S_p) ce qui implique que les paraffines sont craqués au lieu d'être aromatisés par déshydrocyclisation ou bien déshydrogénés en naphènes. La formation du coke sur la surface du catalyseur due aux conditions opératoires est inévitable. Ce qui ralentit la cinétique de la déshydrogénation des naphènes cyclohexaniques et cyclopentaniques et par conséquent la sélectivité des naphènes en aromatique (S_N) est affectée par la cokéfaction.

IV-6. Rendements des familles d'hydrocarbures dans chaque réacteur

Après avoir relevé les températures d'entrée et de sortie de chaque réacteur de la section magnaforming, qui sont mentionnées dans le tableau IV-5, les rendements des aromatiques, des naphènes et des paraffines sont calculés à partir des équations illustrées dans le tableau IV-11.

Tableau IV-11: Calcul des rendements des aromatiques, des naphènes et des paraffines dans chaque réacteur.

Premier réacteur R1, $k = 1$

$$\begin{aligned}\eta_{A_1} &= A_{Charge} + \Delta A_1 \\ \eta_{N_1} &= N_{Charge} + \Delta N_1 \\ \eta_{P_1} &= P_{Charge} - \Delta P_1\end{aligned}\tag{IV.16}$$

Autres réacteurs $k = 2, 3, 4$

$$\begin{aligned}\eta_{A_k} &= \eta_{A_{k-1}} + \Delta A_k \\ \eta_{N_k} &= \eta_{N_{k-1}} + \Delta N_k \\ \eta_{P_k} &= \eta_{P_{k-1}} + \Delta P_k\end{aligned}\tag{IV.17}$$

Diminution des P, des N et accroissement des A dans chaque réacteur

$$\begin{aligned}\Delta A_k &= \left(\frac{\Delta T_k}{\Delta T_{total}} \right) \Delta A \\ \Delta N_k &= \left(\frac{\Delta T_k}{\Delta T_{total}} \right) \Delta N \\ \Delta P_k &= \left(\frac{\Delta T_k}{\Delta T_{total}} \right) \Delta P\end{aligned}\tag{IV.18}$$

Transformation des familles d'hydrocarbure lors du reformage de la charge traitée en reformât

$$\begin{aligned}\Delta A &= \% \text{Aromatiques}_{Reformat} - \% \text{Aromatiques}_{Charge} \\ \Delta N &= \% \text{Naphènes}_{Reformat} - \% \text{Naphènes}_{Charge} \\ \Delta P &= \% \text{Paraffines}_{Reformat} - \% \text{Paraffines}_{Charge}\end{aligned}\tag{IV.19}$$

**CHAPITRE IV : ANALYSE INDUSTRIELLE DES PERFORMANCES DES REACTEURS
DE REFORMAGE CATALYTIQUE DU NAPHTA**

Le tableau IV-12 présente les résultats de calcul des rendements des familles d'hydrocarbure de chaque réacteur pour le cycle d'étude et par la suite ces résultats ont été rassemblés dans la figure IV-1.

Tableau IV-12: Rendements des familles d'hydrocarbure dans chaque réacteur.

	Rendement en %											
	R1			R2			R3			R4		
	η_{A_1}	η_{N_1}	η_{P_1}	η_{A_2}	η_{N_2}	η_{P_2}	η_{A_3}	η_{N_3}	η_{P_3}	η_{A_4}	η_{N_4}	η_{P_4}
30 jours	27.17	19.63	52,80	46.62	10.66	41.94	58.29	5.28	35.42	63.48	2.89	32.52
60 jours	31.55	16.78	51,12	48.66	08.94	41.48	59.91	3.79	35.13	63.96	1.93	32.85
90 jours	30.40	17.93	51,04	48.75	09.27	40.84	59.76	4.07	34.73	63.43	2.34	32.69
120jours	32.11	17.96	50,61	49.47	09.34	40.92	59.73	4.24	35.19	62.89	2.67	33.43
150jours	32.29	17.16	49,96	51.07	07.99	39.90	60.46	3.41	34.87	63.32	2.01	33.34

On remarque des écarts dans les rendements des familles hydrocarbures (P, N, A) dans les quatre réacteurs du magnaforming (figure IV-1), ils sont dus aux :

- La conversion rapide est presque totale pour les naphènes. En parallèle l'accroissement des aromatiques qui montre que la réaction de déshydrogénation des naphènes est la réaction principale dans ces réacteurs et la plus rapide.
- Une faible consommation des paraffines dans les quatre réacteurs est expliquée par la faible vitesse de la réaction de déshydrocyclisation des paraffines.
- Les conditions opératoires, c'est-à-dire : (i) diminution de la pureté et de débit d'hydrogène dans le gaz de recyclage influence négativement sur le rapport (H_2/HC) et par conséquent sur les paraffines qui sont craqués au lieu d'être aromatisés ; (ii) une teneur de 1% du chlore sur le catalyseur lui assure une acidité optimale. Un catalyseur surchloré augmente l'isomérisation et le craquage. Par contre le NO du reformat augmente pour une température donnée mais le rendement en reformat et en hydrogène diminuent ; (iii) la faible valeur de ΔT dans le R2 pousse les réactions de déshydrogénation des naphènes à se poursuivre dans R3 et R4 au détriment de la réaction de déshydrocyclisation des paraffines, réaction clé pour la production des aromatiques.

CHAPITRE IV : ANALYSE INDUSTRIELLE DES PERFORMANCES DES REACTEURS
DE REFORMAGE CATALYTIQUE DU NAPHTA

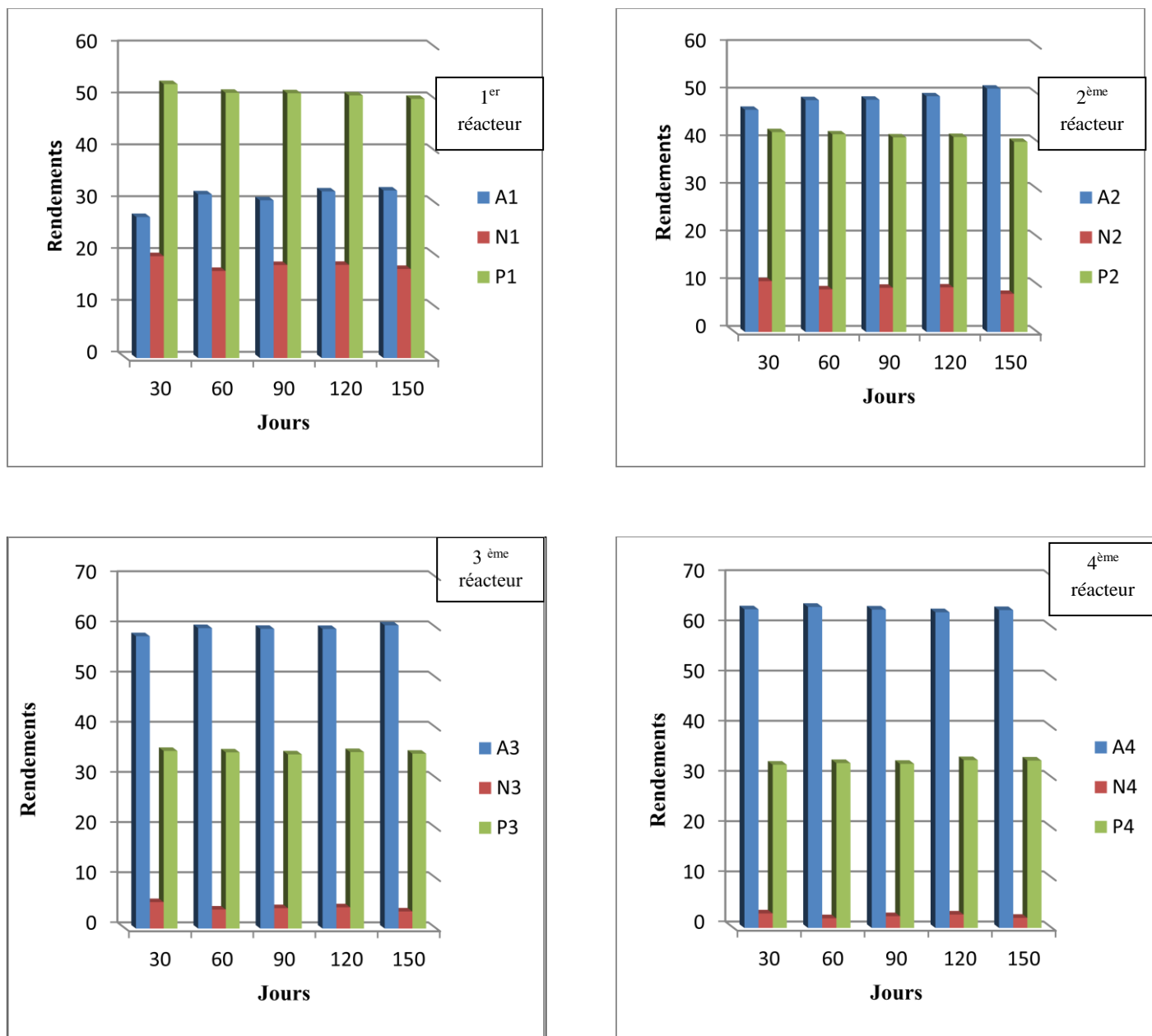


Figure IV. 1: Rendements des familles d'hydrocarbures (Aromatiques, Naphtènes, Paraffines) dans chaque réacteur.

IV-7. Conclusion

La différence de vitesse entre les réactions de reformage catalytique (déshydrogénation, isomérisation, déshydrocyclisation, hydrocraquage) et l'effet endothermique des réactions de déshydrogénation, nous permettent de travailler sur plusieurs réacteurs (R1, R2, R3, R4) avec un chauffage intermédiaire.

Un bon catalyseur doit limiter la formation du coke à une valeur minimale pour atteindre la stabilité des performances sous des conditions de travail sévères. La sévérité est une grandeur liée aux variables suivantes : température, temps de contact, pression, H_2 / HC ,

$Eau / Chlore$, $Chlore / Catalyseur$, la nature de la charge. Cette sévérité est donc accrue dans les conditions de travail plus difficiles à savoir :

- la V.V.H est diminuée par rapport à l'état de base, le temps de contact avec le catalyseur augmente et par conséquent le NO augmente mais le rendement en reformat et en H_2 qui sera diminué.

- Le rapport H_2 / HC est supérieur à celui prévu pour un début de cycle (cas de base), l'impact de ce rapport est similaire à celui de la pression totale.

- On constate que le rapport Cl / Cat est supérieur à celui prévu par le constructeur Engelhard, l'injection d'une quantité correcte de chlore est essentielle pour maintenir l'acidité optimale du catalyseur, un déficit ou un excès en chlore influe sur les performances du catalyseur.

Dans ce travail, nous avons vérifié d'une part, le rendement des aromatiques, des naphènes, des paraffines dans chaque réacteur et d'autre part, la sélectivité en aromatiques prévus au début du cycle d'un catalyseur bifonctionnel $Pt-Re / Al_2O_3$ dans une cascade de quatre réacteurs catalytiques à lit fixe de l'unité de reforming catalytique du naphtha. Les résultats obtenus montrent que le catalyseur est relativement désactivé et il est encore sélectif.

CHAPITRE V

MODELISATION DE LA SECTION REACTIONNELLE DU MAGNAFORMING

Pour décrire le fonctionnement de l'unité de reformage catalytique de la raffinerie de Skikda, un modèle mathématique a été élaboré à partir des principes de base de la conservation de la masse et de l'énergie.

Les hypothèses qui ont été formulées lors de l'élaboration de ce modèle sont :

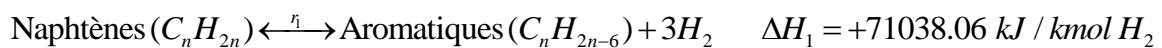
- 1) Les réacteurs catalytiques, supposés à lit fixe, de la cascade fonctionnent en régime permanent et en mode non isotherme
- 2) Les pertes de charge le long des réacteurs sont supposées négligeables.
- 3) Le modèle dans la phase solide repose sur l'hypothèse d'un écoulement diffusionnel dans lequel les espèces diffusent selon la loi de Fick, avec une diffusivité effective supposée constante dans toute la particule catalytique.
- 4) Le modèle dans la phase fluide repose sur l'hypothèse d'un écoulement convectif de vitesse v et d'une dispersion axiale.
- 5) La particule catalytique comprend trois types de sites actifs obéissant à une distribution donnée.
- 6) Ce modèle ne prend pas en compte la déposition du coke et de ce fait la désactivation est supposée inexistante.

Dans ce chapitre, nous présentons les diverses étapes caractérisant l'approche mathématique pour le calcul de la température et la composition des espèces le long des quatre réacteurs catalytiques.

La démarche consiste à écrire les équations différentielles gouvernant la phase fluide et la particule catalytique et choisir les méthodes numériques appropriées pour la résolution de l'ensemble de ces équations.

V-1. Considérations cinétiques

Considérons un schéma de réaction complexe impliquant cinq espèces et qui peut être représenté par un ensemble de quatre réactions :



Les lois cinétiques de chaque réaction sont données par les équations suivantes [46] :

$$\begin{cases} r_1 = \frac{k_{f1}}{K_{e1}} (K_{e1} P_N - P_A P_H^3) = \frac{k_{f1}}{K_{e1}} (K_{e1} Y_N P_T - P_T^4 Y_A Y_H^3) \\ k_{f1} = 09.87.10^{-3} \exp(23.1 - 36350/1.8T) \\ K_{e1} = 01.04.10^6 \exp(46.15 - 46045/1.8T) \end{cases} \quad (V.1)$$

$$\begin{cases} r_2 = \frac{k_{f2}}{K_{e2}} (K_{e2} P_N P_H - P_P) = \frac{k_{f2}}{K_{e2}} (K_{e2} P_T^2 Y_N Y_H - Y_P P_T) \\ k_{f2} = 09.87.10^{-6} \exp(35.98 - 58550/1.8T) \\ K_{e2} = 09.87.10^{-3} \exp(-7.12 + 8000/1.8T) \end{cases} \quad (V.2)$$

$$\begin{cases} r_3 = \frac{k_{f3}}{P_t} P_N = k_{f3} Y_N \\ k_{f3} = \exp(42.97 - 63800/1.8T) \end{cases} \quad (V.3)$$

$$\begin{cases} r_4 = \frac{k_{f4} P_P}{P_t} = k_{f4} Y_P \\ k_4 = \exp(42.97 - 63800/1.8T) \end{cases} \quad (V.4)$$

V-2. Bilan de matière dans la phase solide

Considérons un élément de volume dans la particule catalytique cylindrique compris entre deux enveloppes de rayon x et $x + dx$, le bilan de matière pour une espèce donnée en régime permanent s'écrit :

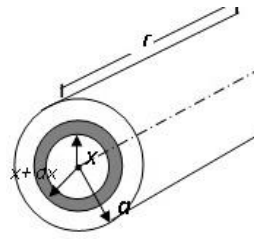


Figure V.1 : Schéma d'une particule catalytique.

$$S(x+dx) D_{e,i} \frac{dC_i}{dx} \Big|_{x+dx} + R_i dV = S(x) D_{e,i} \frac{dC_i}{dx} \Big|_x \quad (V.5)$$

Après simplification :

$$\frac{1}{S(x)} \frac{d}{dx} \left[S(x) D_{e,i} \frac{dC_i}{dx} \right] + R_i = 0 \quad (V.6)$$

On suppose que les coefficients de diffusions des espèces sont constants et indépendants des espèces: $D_{e,i} = D_e$

Dans le cas d'une particule catalytique cylindrique : $S = 2\pi x L_p$, d'où :

$$D_{e,i} \left[\frac{1}{x} \frac{d}{dx} \left(x \frac{dC_i}{dx} \right) \right] + R_i = 0 \quad \text{avec} \quad i = P, N, A, H, C \quad (\text{V.7})$$

Avec

$$R_P = -r_4 \Phi_I(x) + r_2 [\Phi_{II}(x) + \Phi_{III}(x)] \quad (\text{V.8})$$

$$R_N = -r_3 \Phi_I(x) - [\Phi_{II}(x) + \Phi_{III}(x)](r_1 + r_2) \quad (\text{V.9})$$

$$R_A = [\Phi_{II}(x) + \Phi_{III}(x)] r_1 \quad (\text{V.10})$$

$$R_H = -[\Phi_{II}(x) + \Phi_{III}(x)](r_2 - 3r_1) - \Phi_I(x) \left(\frac{n-3}{3} r_3 + \frac{n-3}{3} r_4 \right) \quad (\text{V.11})$$

$$R_C = \Phi_I(x)(r_3 + r_4) \quad (\text{V.12})$$

Avec Les conditions aux limites suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_i}{dx} \Big|_{x=0} = 0 \\ D_{e,i} \frac{dC_i}{dx} \Big|_{x=a} = K_c [\mathcal{U}_i(\beta) - C_i(a)] \end{array} \right. \quad \text{avec} \quad i = P, N, A, H, C \quad (\text{V.13})$$

V-3. Bilan thermique dans le pellet catalytique

$$\lambda_e S(x+dx) \frac{dT_s}{dx} \Big|_{x+dx} + \sum_{j=1}^4 R_j \Delta H_j dV = \lambda_e S(x) \frac{dT_s}{dx} \Big|_x \quad (\text{V.14})$$

Après Simplification on obtient :

$$\frac{1}{S(x)} \frac{d}{dx} \left[\lambda_e S(x) \frac{dT_s}{dx} \right] + \sum_{j=1}^4 R_j (-\Delta H_j) dV = 0 \quad (\text{V.15})$$

Dans le cas d'une particule catalytique cylindrique : $S = 2\pi x L_p$

$$\lambda_e \left[\frac{1}{x} \frac{d}{dx} \left(x \frac{dT_s}{dx} \right) \right] + \sum_{j=1}^4 R_j (-\Delta H_j) = 0 \quad (\text{V.16})$$

Ou encore :

$$\lambda_e \left[\frac{1}{x} \frac{\partial}{\partial x} \left(x \frac{dT_s}{\partial x} \right) \right] = + [\Phi_{II}(x) + \Phi_{III}(x)] \{ (\Delta H_1) 3r_1 + (\Delta H_2) r_2 \} + \Phi_I(x) \left\{ (\Delta H_3) \frac{n}{3} r_3 + (\Delta H_4) \frac{n-3}{3} r_4 \right\} \quad (V.17)$$

Avec les conditions aux limites :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dT_s}{dx} \Big|_{x=0} = 0 \\ \lambda_e \frac{dT_s}{\partial x} \Big|_{x=a} = h_f [T_f(\delta) - T_s(a)] \end{array} \right. \quad (V.18)$$

V-4. Bilan de matières dans le réacteur

Nous allons établir le bilan de matière pour chaque espèce donnée dans la phase fluide. Considérant une tranche d'un réacteur comprise entre la distance δ et la distance $\delta + d\delta$ à partir de l'entrée du réacteur.

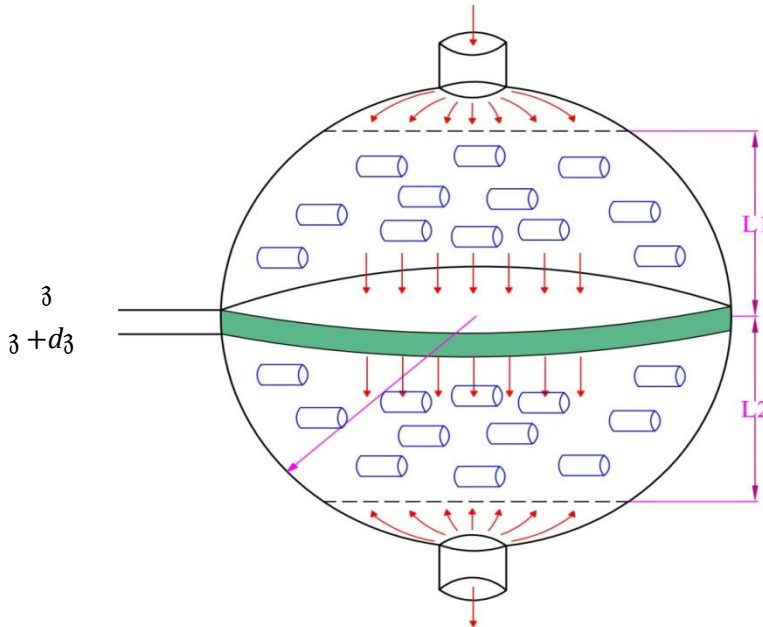


Figure V-2 : Schéma d'un réacteur du reformage catalytique du naphta.

L'équation de bilan de matière dans la phase fluide est :

$$\left\{ A_c \left[v_\delta \mathcal{U}_i - D_{ea} \frac{d\mathcal{U}_i}{d\delta} \right] \right\}_\delta = \left\{ A_c \left[v_{\delta+d\delta} \mathcal{U}_i - D_{ea} \frac{d\mathcal{U}_i}{d\delta} \right] \right\}_{\delta+d\delta} + (1 - \varepsilon_f) A_c d\delta R(\mathcal{U}_i) \quad (V.19)$$

$R(\mathcal{U}_i)(1 - \varepsilon_f) A_c d\delta$: Quantité de matière échangée entre la phase fluide et la phase solide

Après simplification on obtient :

$$\frac{D_{ea}}{A_c} \frac{d}{d\delta} \left[A_c \frac{d\mathcal{U}_i}{d\delta} \right] - \frac{1}{A_c} \frac{d}{d\delta} [A_c v_\delta \mathcal{U}_i] - (1 - \varepsilon_f) R(\mathcal{U}_i) = 0 \quad (V.20)$$

$R(\mathcal{U}_i)$: Quantité de matière échangée entre la phase fluide et la phase solide par unité de temps et de volume de la particule catalytique, elle s'écrit dans le cas d'une particule cylindrique :

$$R(\mathcal{U}_i) = \frac{2}{a} D_{e,i} \left. \frac{dC_i}{dx} \right|_{x=a} = \frac{2}{a} K_c [\mathcal{U}_i(z) - C_i(a)] \quad (\text{V.21})$$

La section droite dans le cas d'un réacteur sphérique s'écrit comme suit :

$$A_c = \pi (a^2 - (z - L)^2) \quad (\text{V.22})$$

Le remplacement du terme A_c dans l'équation (V.20) nous donne :

$$D_{ea} \frac{d^2 \mathcal{U}_i}{dz^2} - [2D_{ea} I_{Géo}(z) + v_3] \frac{d\mathcal{U}_i}{dz} + \mathcal{U}_i \left[2v_3 I_{Géo}(z) - (1 - \varepsilon_f) \frac{2}{a} K_c \right] + (1 - \varepsilon_f) \frac{2}{a} K_c C_i = 0 \quad (\text{V.23})$$

avec $i = P, N, A, H, C$

Avec

$$I_{Géo}(z) = \frac{(z - L/2)}{a^2 - (z - L/2)^2}$$

Les conditions aux limites:

$$\left\{ \begin{array}{l} D_{ea} \left. \frac{d\mathcal{U}_i}{dz} \right|_{z=0} = v_3 (\mathcal{U}_i(0) - \mathcal{U}_{i0}) \\ \left. \frac{d\mathcal{U}_i}{dz} \right|_{z=L} = 0 \end{array} \right. \quad \text{avec } i = P, N, A, H, C \quad (\text{V.24})$$

V-5. Bilan Thermique dans le réacteur

$$\lambda_{ea} \frac{d^2 T_f}{dz^2} - \frac{dT_f}{dz} [2I_{Géo}(z) \lambda_{ea} + \Omega] + T_f \left[2\Omega I_{Géo}(z) - (1 - \varepsilon_f) \frac{2}{a} h_f \right] + (1 - \varepsilon_f) \frac{2}{a} h_f T_s(a, t) - 2I_{Géo}(z) \Omega T_f^0 = 0 \quad (\text{V.25})$$

Avec : $\Omega = \rho_f C_{pf} v_3$

Avec les conditions aux limites suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \left. \frac{dT_f}{dz} \right|_{z=L} = 0 \\ \lambda_{ea} \left. \frac{dT_f}{dz} \right|_{z=0} = \Omega (T_f(0) - T_f^0) \end{array} \right. \quad (\text{V.26})$$

V-6. Mise en forme adimensionnelle des équations

Dans ce qui suit nous allons écrire sous forme adimensionnelle les équations ci-dessus. Pour ce faire, nous introduisons les variables adimensionnelles suivantes :

$$s = \frac{x}{a}, \quad \xi = \frac{z}{L}, \quad Y_i = \frac{C_i}{C_{f0}}, \quad g_i = \frac{\mathcal{U}_i}{C_{f0}}, \quad \tau_D = \frac{a^2}{D_e}, \quad \tau_s = \frac{L^2}{D_{ea}}, \quad \omega = (L/a)^2$$

$$\Theta_s = \frac{T_s - T_{f0}}{T_{f0}}, \quad \Theta_f = \frac{T_f - T_{f0}}{T_{f0}}, \quad \alpha = \frac{\tau_s}{\tau_D}, \quad \gamma = \frac{\lambda_e}{\lambda_{ea}}, \quad Bi_m = \frac{K_C a}{D_e}, \quad Bi_h = \frac{a h_f}{\lambda_e}, \quad \beta_j = \frac{D_e C_{f0} (-\Delta H_j)}{\lambda_e T_{f0}}$$

$$C_{SI} = \frac{m_{cat}}{(1-\varepsilon_f)V_{lit}}(\%)Cl, \quad C_{SII} = \frac{m_{cat}}{(1-\varepsilon_f)V_{lit}}(\%)Pt, \quad C_{SIII} = \frac{m_{cat}}{(1-\varepsilon_f)V_{lit}}(\%)Re$$

$$\bar{r}_j = \frac{r_j}{r_j^0}, \quad \varphi_j^2 = \frac{(C_{SI} + C_{SII} + C_{SIII})a^2}{D_e C_f^0} r_j^0, \quad a_I(s) = \frac{\Phi_I(s)}{C_{SI}}, \quad a_{II}(s) = \frac{\Phi_{II}(s)}{C_{SII}}, \quad a_{III}(s) = \frac{\Phi_{III}(s)}{C_{SIII}}$$

$$f_{SI} = \frac{C_{SI}}{C_{SI} + C_{SII} + C_{SIII}}, \quad f_{SII} = \frac{C_{SII}}{C_{SI} + C_{SII} + C_{SIII}}, \quad f_{SIII} = \frac{C_{SIII}}{C_{SI} + C_{SII} + C_{SIII}}, \quad \bar{I}_{géo} = \frac{(\xi - 1/2)}{(b/L)^2 - (\xi - 1/2)^2}$$

$$Pe_h = \frac{L\omega}{\alpha_{ea}}, \quad Pe_m = \frac{L\omega}{D_{ea}}, \quad \alpha_{ea} = \frac{\lambda_{ea}}{\rho_f C_{pf}}, \quad \tau_D = \frac{a^2}{D_e}, \quad \tau_s = \frac{L^2}{D_{ea}}, \quad \frac{D_{ea}}{D_e} = \frac{1}{\alpha} \frac{L^2}{a^2}$$

V-6.1. Equations adimensionnelles de la phase solide

Sous forme adimensionnelle les équations (V.7 -V.13) et (V.17,V.18) peuvent être résumées comme suit :

$$\frac{d^2 Y_i}{ds^2} + \frac{1}{s} \frac{dY_i}{ds} = \Gamma_i \quad \text{avec} \quad i = P, N, A, H, C \quad (V.27)$$

$$\Gamma_P = f_{SI} a_I(s) \varphi_4^2 \bar{r}_4 - \{f_{SII} a_{II}(s) + f_{SIII} a_{III}(s)\} \varphi_2^2 \bar{r}_2 \quad (V.28)$$

$$\Gamma_N = f_{SI} a_I(s) \varphi_3^2 \bar{r}_3 + \{f_{SII} a_{II}(s) + f_{SIII} a_{III}(s)\} (\varphi_1^2 \bar{r}_1 + \varphi_2^2 \bar{r}_2) \quad (V.29)$$

$$\Gamma_A = -\{f_{SII} a_{II}(s) + f_{SIII} a_{III}(s)\} \varphi_1^2 \bar{r}_1 \quad (V.30)$$

$$\Gamma_{H_2} = \{f_{SII} a_{II}(s) + f_{SIII} a_{III}(s)\} (\varphi_2^2 \bar{r}_2 - 3\varphi_1^2 \bar{r}_1) \quad (V.31)$$

$$\Gamma_C = -f_{SI} a_I(s) (\varphi_3^2 \bar{r}_3 + \varphi_4^2 \bar{r}_4) \quad (V.32)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dY_i}{ds} \Big|_{s=0} = 0 \\ \frac{dY_i}{ds} \Big|_{s=1} = Bi_m [g_i(\xi) - Y_i(1)] \end{array} \right. \quad \text{avec} \quad i = P, N, A, H, C \quad (V.33)$$

$$\frac{d^2\Theta_s}{ds^2} + \frac{1}{s} \frac{d\Theta_s}{ds} = \Psi \quad (\text{V.34})$$

$$\Psi = -\left[f_{s_{II}} a_{II}(s) + f_{s_{III}} a_{III}(s) \right] \left[3\beta_1 \varphi_1^2 \bar{r}_1 + \beta_2 \varphi_2^2 \bar{r}_2 \right] - f_{s_I} a_I(s) \left[\frac{n}{3} \beta_3 \varphi_3^2 \bar{r}_3 + \left(\frac{n-3}{3} \right) \beta_4 \varphi_4^2 \bar{r}_4 \right] \quad (\text{V.35})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d\Theta_s}{ds} \Big|_{s=0} = 0 \\ \frac{d\Theta_s}{ds} \Big|_{s=1} = Bi_h \left[\Theta_f(\xi) - \Theta_s(1) \right] \end{array} \right. \quad (\text{V.36})$$

V.6.2. Equations adimensionnelles de la phase fluide

Sous forme adimensionnelle les équations (V.23, V.24) et (V.25, V.26) peuvent être résumées comme suit :

$$\frac{1}{Pe_m} \frac{d^2 g_i}{d\xi^2} - \left\{ 1 + 2 \frac{\bar{I}_{géo}}{Pe_m} \right\} \frac{dg_i}{d\xi} + 2 \left\{ \bar{I}_{géo} - \frac{1}{Pe_m} \alpha Bi_m (1 - \varepsilon_f) \right\} g_i + \frac{2}{Pe_m} \alpha Bi_m (1 - \varepsilon_f) Y_i(1) = 0 \quad (\text{V.37})$$

avec $i = P, N, A, H, C$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{Pe_m} \frac{dg_i}{d\xi} \Big|_{\xi=0} = g_i(0) - g_{i0} \\ \frac{dg_i}{d\xi} \Big|_{\xi=1} = 0 \end{array} \right. \quad \text{avec } i = P, N, A, H, C \quad (\text{V.38})$$

$$\frac{1}{Pe_h} \frac{d^2 \Theta_f}{d\xi^2} - \left\{ 1 + 2 \frac{\bar{I}_{géo}}{Pe_h} \right\} \frac{d\Theta_f}{d\xi} + 2 \left\{ \bar{I}_{géo} - (1 - \varepsilon_f) \omega \gamma \frac{Bi_o}{Pe_h} \right\} \Theta_f + 2(1 - \varepsilon_f) \omega \gamma \frac{Bi_h}{Pe_h} \Theta_s(1) = 0 \quad (\text{V.39})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{Pe_h} \frac{d\Theta_f}{d\xi} \Big|_{\xi=0} = \Theta_f(0) \\ \frac{d\Theta_f}{d\xi} \Big|_{\xi=1} = 0 \end{array} \right. \quad (\text{V.40})$$

V-7. Méthode de résolutions des équations

Le système d'équations ainsi obtenu est constitué de six équations pour la phase solide, avec leurs conditions aux limites, et six équations pour la phase fluide, avec leurs conditions aux limites. Ce système d'équations est non linéaire et couplé. Même les conditions aux limites sont couplées. La résolution analytique de ces équations est impossible. Le recours à une résolution numérique est nécessaire. Cette résolution a été faite en utilisant le logiciel MATLAB. Nous avons écrit un programme sous MATLAB qui s'appuie sur l'utilisation du

solveur ODE15s de ce logiciel. L'utilisation de ce solveur nécessite la réduction de nos équations du second degré en un système d'équation du premier degré. Cette réduction est décrite dans ce qui suit. On introduit la notation suivante :

$$Y1_i = Y_i \quad \text{et} \quad Y2_i = \frac{dY_i}{ds} \quad G1_i = g_i \quad \text{et} \quad G2_i = \frac{dg_i}{d\xi}$$

$$\theta1 = \Theta_s \quad \text{et} \quad \theta2 = \frac{d\Theta_s}{ds} \quad \Theta1 = \Theta_f \quad \text{et} \quad \Theta2 = \frac{d\Theta_f}{d\xi}$$

Le système d'équations différentielles du second ordre de la phasesolide devient alors un système d'équation différentielle du premier ordre qui s'écrit comme suit :

$$\begin{cases} \frac{dY1_i}{ds} = Y2_i \\ \frac{dY2_i}{ds} = \Gamma_i - \frac{1}{s} Y2_i \end{cases} \quad \text{avec} \quad i = P, N, A, H, C \quad (\text{V.41})$$

$$\begin{cases} Y2_i(0) = 0 \\ Y2_i(1) - Bi_m [G1_i(\xi) - Y1_i(1)] = 0 \end{cases} \quad \text{avec} \quad i = P, N, A, H, C \quad (\text{V.42})$$

$$\begin{cases} \frac{d\theta1}{ds} = \theta2 \\ \frac{d\theta2}{ds} = \Psi - \frac{1}{s} \theta2 \end{cases} \quad (\text{V.43})$$

$$\begin{cases} \theta2(0) = 0 \\ \theta2(1) - Bi_h [\Theta1(\xi) - \theta1(1)] = 0 \end{cases} \quad (\text{V.44})$$

De la même manière, le système d'équations différentielles du second ordre de la phase fluide devient aussi un système d'équation différentielle du premier ordre qui s'écrit comme suit :

$$\begin{cases} \frac{dG1_i}{d\xi} = G2_i \\ \frac{dG2_i}{d\xi} = [Pe_m + 2\bar{I}_{géo}(\xi)] G2_i - 2 [Pe_m \bar{I}_{géo}(\xi) - \alpha Bi_m (1 - \varepsilon_f)] G1_i - 2\alpha Bi_m (1 - \varepsilon_f) Y1_i(1) \end{cases} \quad (\text{V.45})$$

avec $i = P, N, A, H, C$

$$\begin{cases} G2_i(0) - Pe_m \{G1_i(0) - 1\} = 0 \\ G2_i(1) = 0 \end{cases} \quad \text{avec } i = P, N, A, H, C \quad (V.46)$$

$$\begin{cases} \frac{d\Theta 1}{d\xi} = \Theta 2 \\ \frac{d\Theta 2}{d\xi} = [Pe_h + 2\bar{I}_{géo}(\xi)]\Theta 2 - 2[Pe_h \bar{I}_{géo}(\xi) - \omega \gamma Bi_h (1 - \varepsilon_f)]\Theta 1 - 2\omega \gamma Bi_h (1 - \varepsilon_f)\theta 1(1) \end{cases} \quad (V.47)$$

$$\begin{cases} \Theta 2(0) - Pe_c \Theta 1(0) = 0 \\ \Theta 2(1) = 0 \end{cases} \quad (V.48)$$

Ce sont ces deux derniers systèmes d'équations du premier ordre qui sont alors résolus sous MATLAB. Le solveur ODE15S est bien adapté pour la résolution de ce type de systèmes. Cependant, ce solveur nécessite de spécifier les conditions aux limites, la fonction et sa dérivée, au niveau d'un seul coté de l'intervalle soit l'entrée ou la sortie. Or les conditions aux limites dans notre problème sont spécifiées une à l'entrée et l'autre à la sortie. Pour remédier à ce problème, on a recours à la méthode du tir (shooting method). Cette méthode consiste à faire un choix soit pour la fonction (si elle est n'est pas connue) ou sa dérivée (si cette dernière n'est pas connue) et vérifier la validité de la condition de l'autre extrémité. Ce processus est itératif et sa convergence dépend beaucoup du choix initial.

Par ailleurs, il est aussi nécessaire de préciser un certain nombre de paramètres pour pouvoir résoudre ces équations. Parmi ces paramètres, il y a celui du type de distributions des sites catalytiques. Ces distributions sont caractérisées par les fonctions $a_I(s)$, $a_{II}(s)$ et $a_{III}(s)$ qui correspondent aux sites acides, Platine et Rhénium respectivement. Nous avons travaillé avec cinq types de distributions. Deux distributions paraboliques l'une croissante et l'autre décroissante, deux distributions linéaires l'une croissante et l'autre décroissante et une distribution uniforme. Ces cinq distributions sont explicitées dans le tableau ci-dessous :

Tableau V-1 : Fonctions de distribution continue.

Nature de $a(s)$	μ	Expression mathématique	Variation
parabolique	-2	$a(s) = 6(1-s)^2$	décroissante
	+2	$a(s) = 2s^2$	Croissante
Linéaire	-1	$a(s) = 3(1-s)$	décroissante
	+1	$a(s) = 1.5s$	Croissante
Uniforme	0	$a(s) = 1$	Constante

Le paramètre μ est utilisé pour indiquer le type de distribution utilisée. Dans tout ce qui suit, nous supposons que la distribution des sites acides, c'est à dire $a_I(s)$, est uniforme. Une représentation de ces distributions est donnée dans les figures ci-dessous :

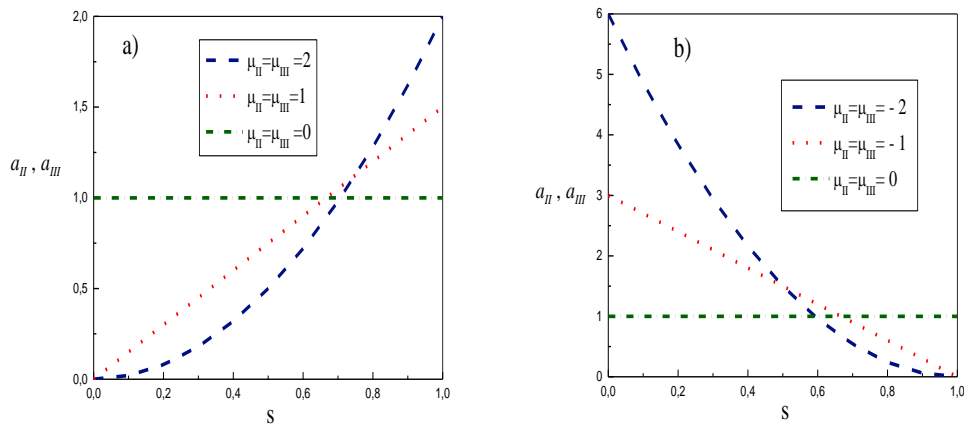


Figure V.3 : Profils de distributions des sites métalliques de *Pt* (μ_{II}) et de *Re* (μ_{III}).

a) Croissante b) Décroissante.

Dans le prochain chapitre, nous présenterons une simulation de ce modèle mathématique. Nous validerons notamment notre modèle en calant les résultats théoriques obtenus à partir de notre modèle avec ceux fournis par les données de la raffinerie de Skikda. Nous donnerons aussi d'autres résultats qui pourront nous éclairer notamment sur l'influence de la distribution des sites métalliques sur les performances de la section magnaforming de cette raffinerie.

CHAPITRE VI

RESULTATS ET DISCUSSION

CHAPITRE VI : RESULTATS ET DISCUSSION

Dans cette partie, nous présenterons d'une part, la validation du modèle mathématique avec les résultats industriels de la section magnaforming de la raffinerie de Skikda et d'autre part, les résultats de la simulation. Nous donnerons en particulier les profils de température et de composition, dans la phase fluide, des espèces obtenues (Paraffines, Naphtènes, Aromatiques, Hydrogène, Produits légers) dans une cascade de quatre réacteurs, de forme sphérique, garnis de catalyseurs bimétalliques ($Pt-Re/Al_2O_3$) ayant des distributions non uniformes.

VI-1. Validation du modèle

La comparaison des résultats du modèle avec ceux des données industrielles de l'unité de reformage de la raffinerie de Skikda est représentée dans les tableaux VI-1 et VI-2. Ces résultats ayant été obtenus en fonction des nombres adimensionnels et des conditions opératoires industrielles qui sont résumés dans le tableau VI-3.

TableauVI-1 : Comparaison entre les résultats du modèle et de l'industrie.

Paramètres	Données industrielles à la sortie de la section	Résultats du modèle à la sortie de la section
Composition des paraffines	0.3252-0.3343	0.3263
Composition des naphtènes	0.0193-0.0289	0.0173
Composition des aromatiques	0.6289-0.6396	0.6308

TableauVI-2 : Gradient de température dans chaque réacteur

	R1	R2	R3	R4
$\Delta T_{\text{modèle}}$	-47.0272	-45.0512	-27.0728	-11.9624
$\Delta T_{\text{industrielle}}$	-47	-45	-27	-12

Il ressort de l'examen des données des tableaux VI-1 et VI-2 que les résultats du modèle sont en bon accord avec ceux obtenues dans l'industrie. On peut donc estimer que l'utilisation du modèle pour obtenir des conditions optimales pour le fonctionnement de la section de magnaforming de la raffinerie de Skikda peut être fiable au début du cycle (les cinq premiers mois).

CHAPITRE VI : RESULTATS ET DISCUSSION

Tableau VI-3 : Conditions opératoires industrielles et nombres adimensionnels.

	R1	R2	R3	R4
Conditions opératoires industrielles à l'entrée de chaque réacteur				
$T_e (K)$	704	761	787	787
$P_T (kPa)$	1460	1350	1230	1130
g_P	0.64	-	-	-
g_N	0.29	-	-	-
g_A	0.07	-	-	-
g_H	0.002	-	-	-
g_C	0	-	-	-
N_C	11			
<i>Ratio1</i>	0.00093	0.000875	0.00069	0.00069
<i>Ratio2</i>	2.27	2.49	2.94	2.94
f_{sI}	0.66	0.66	0.60	0.60
f_{sII}	0.17	0.17	0.14	0.14
f_{sIII}	0.17	0.17	0.26	0.26
Nombres adimensionnels du modèle				
	R1	R2	R3	R4
Pe_m	5.75	4.75	3	3
Pe_c	3.091	2.139	1.355	1.03
μ_I	0	0	0	0
μ_{II}	0	0	0	0
μ_{III}	0	0	0	0
α	1000	2000	10000	10000
γ	0.001	0.001	0.001	0.001
ε_f	0.4			
φ_1	0.15			
φ_2	0.16			
φ_3	0.17			
φ_4	0.18			
β_1	-0.71			
β_2	0.36			
β_3	0.51			
β_4	0.56			
Bi_m	0.01			
Bi_h	0.01			

CHAPITRE VI : RESULTATS ET DISCUSSION

Nous allons maintenant présenter les profils de composition et de la température sous les conditions de validation du modèle. Nous commencerons, toutefois, par une description et une explication de ce qui passe dans chaque réacteur.

VI-2. Profils de la composition des espèces et de la température dans chaque réacteur

Les réactions les plus importantes apparaissant pendant le reformage du naphta sont :

- (i) la déshydrogénation des naphènes,
- (ii) la déshydrocyclisation des paraffines,
- (iii) l'hydrocraquage des paraffines et des naphènes.

Ces réactions sont classées selon leurs vitesses (Voir tableau VI-4 [8]), la plus rapide d'entre elles à savoir ; la déshydrogénation des naphènes produit une augmentation en indice d'octane.

Les réactions de déshydrogénation des naphènes et de déshydrocyclisation des paraffines sont endothermiques, produisant une baisse de température le long du lit catalytique. Cependant, dans les deux derniers réacteurs, où les réactions les plus lentes apparaissent, l'effet de l'endothermicité est partiellement réduit par l'exothermicité de l'hydrocraquage lequel consomme de l'hydrogène.

Tableau VI-4 : Comparaison thermodynamique et cinétique des principales réactions de Reformage [8].

Réactions	$V_{réaction}$	Effet thermique	Atteindre l'équilibre thermodynamique	Thermodynamique		Cinétique		H ₂
				P	T	P	T	
				(i)	très rapide	très endothermique	oui	
(ii)	lente	très endothermique	non	-	+	-	+	Produit
(iii)	très lente	exothermique	non	Aucun	-	++	++	Consomme

(+) Une augmentation de la pression ou de la température engendre une augmentation de la conversion en équilibre ou de la vitesse de réaction.

(++) Produit une grande augmentation, (-) Produit une diminution.

CHAPITRE VI : RESULTATS ET DISCUSSION

Un système de quatre réacteurs a été étudié avec 9.545% de la masse totale du catalyseur dans le premier réacteur, 13.346% dans le second et 38.5% dans les deux autres réacteurs (R3 et R4). Les figures (VI-1) et (VI-2) montrent les profils de composition des espèces (Paraffines, Naphtènes, Aromatique, Hydrogène, Produits légers) dans chaque réacteur, tandis que la figure (VI-3) représente les profils de température dans les réacteurs de la section magnaforming.

Pour une charge entrante de $T=431^{\circ}\text{C}$ dans le premier réacteur, la température décroît rapidement ($\Delta T = -47^{\circ}\text{C}$) à cause de la déshydrogénation endothermique des naphènes. Cette réaction est la première responsable de la formation d'hydrogène et d'aromatiques. Rappelons que les réactions d'hydrocraquage des paraffines, des naphènes et de déshydrocyclisation des paraffines sont des réactions lentes, ce qui provoque une faible teneur en produits légers et une faible chute de la teneur en paraffines.

La charge sortante du premier réacteur est immédiatement préchauffée jusqu'à 488°C . Au sein du second réacteur, les naphènes continuent leurs déshydrogénation en générant des aromatiques et de l'hydrogène par l'influence de l'excès de masse du catalyseur. En parallèle et au sein du même réacteur, les paraffines subissent une transformation partielle produisant des aromatiques et de l'hydrogène. La chute de température dans ce réacteur est plus basse que dans le premier ($\Delta T = -45^{\circ}\text{C}$).

Cependant, dans les deux derniers réacteurs R3 et R4, un préchauffage à 514°C et une augmentation de la masse catalytique (38 %) doivent être maintenus ; ce qui favorise les réactions de déshydrocyclisation des paraffines en aromatiques, d'hydrocraquage des paraffines et des naphènes entraînant une consommation d'hydrogène. Comme la déshydrocyclisation des paraffines et la déshydrogénation des naphènes sont endothermiques, et que l'hydrocraquage est exothermique, la chute de température observée est plus basse au niveau des réacteurs R3 et R4 que dans les réacteurs R1 et R2.

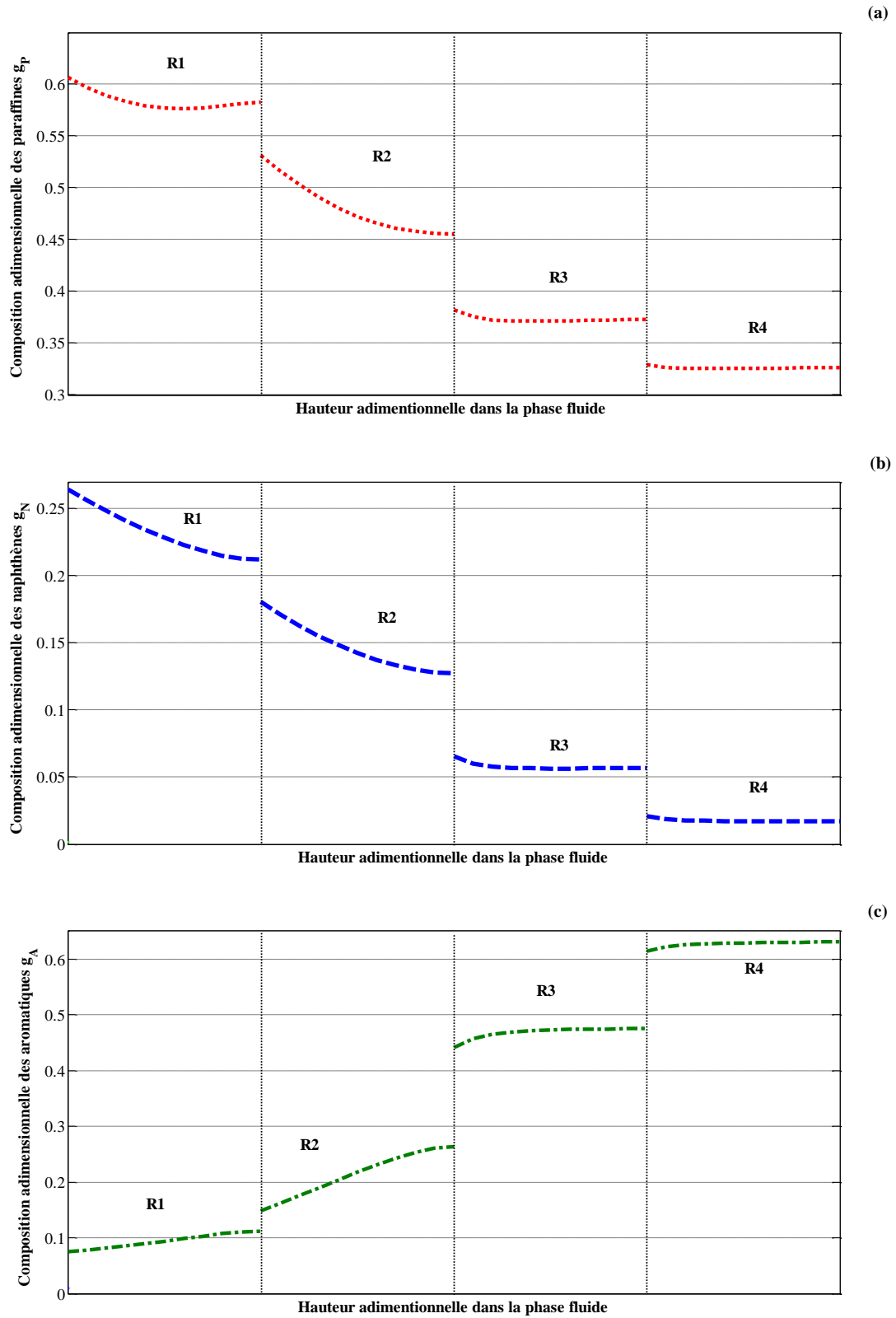
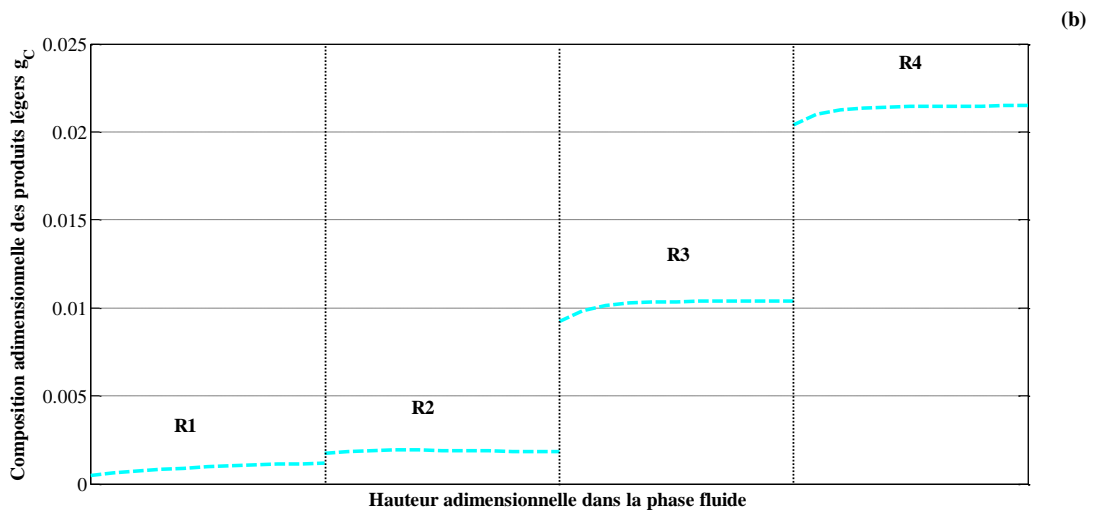
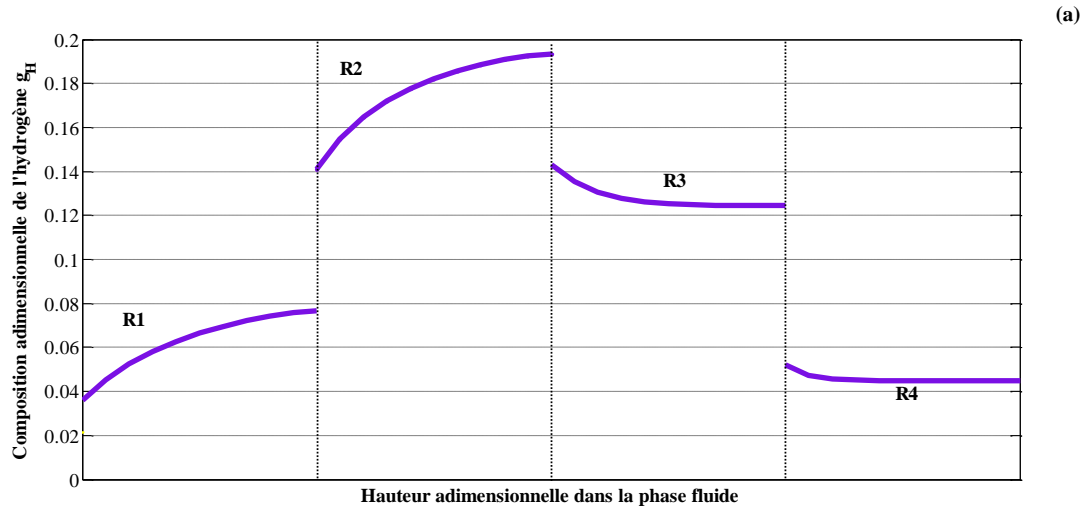


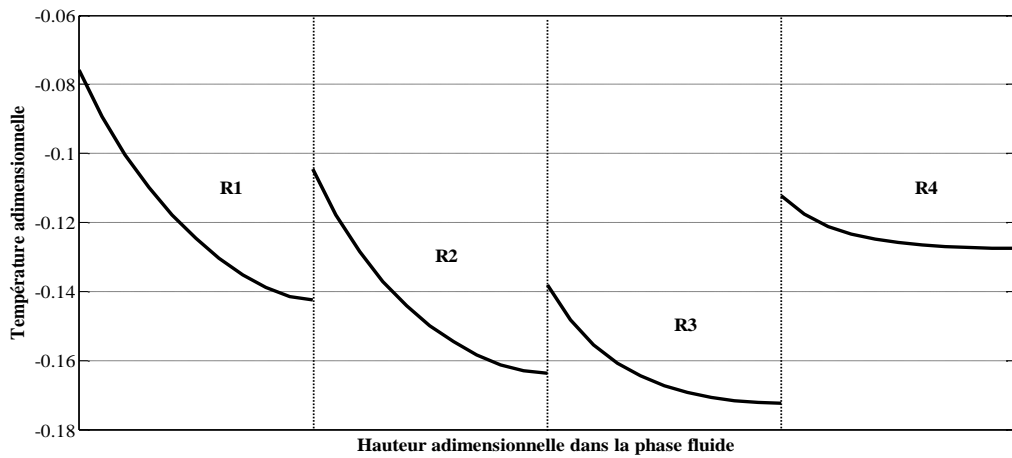
Figure VI-1: Variation de la composition des espèces le long des lits catalytiques pour différentes valeurs de Pe_m : $Pe_m^{(R1)} = 5.75$, $Pe_m^{(R2)} = 4.75$, $Pe_m^{(R3)} = 3$, $Pe_m^{(R4)} = 3$

(a) Paraffines (b) Naphtènes (c) Aromatiques



FigureVI-2: Variation de la composition des espèces le long des lits catalytiques pour différentes valeurs de Pe_m : $Pe_m^{(R1)} = 5.75$, $Pe_m^{(R2)} = 4.75$, $Pe_m^{(R3)} = 3$, $Pe_m^{(R4)} = 3$

(a) Hydrogène (b) Produits légers



FigureVI-3: Variation de la température le long des lits catalytiques pour différentes valeurs de Pe_m : $Pe_m^{(R1)} = 5.75$, $Pe_m^{(R2)} = 4.75$, $Pe_m^{(R3)} = 3$, $Pe_m^{(R4)} = 3$

Dans ce qui suit nous allons présenter des résultats de la simulation de notre modèle. Ces résultats ont été obtenus en ne modifiant que les valeurs du *Pecllet* de masse ainsi que les distributions des sites métalliques par rapport aux valeurs utilisées pour valider le modèle.

VI-3. Effet de la dispersion axiale sur les profils de la composition des espèces et de la température dans chaque réacteur

L'influence de la dispersion axiale représentée par différentes valeurs du nombre de Pecllet de matière (Pe_m) sur les profils de la composition des espèces est illustrée sur les figures VI.4 à VI.7. On constate que pour des valeurs élevées du Pecllet de matière, les sauts, d'un réacteur à un autre, de la composition de chaque espèce sont faibles, et les réacteurs exhibent alors un comportement piston avec un gradient de concentration.

Des sauts élevés ont été observés pour de faibles valeurs du Pe_m à savoir :

$Pe_m^{(R1)} = 5.75, Pe_m^{(R2)} = 4.75, Pe_m^{(R3)} = 3, Pe_m^{(R4)} = 3$, C'est-à-dire dans le domaine de forte dispersion axiale, comme le montrent les figures VI-2 et VI-3. Particulièrement dans les réacteurs R3 et R4 dans lesquels la composition de chaque espèce reste constante. Ces réacteurs exhibent un comportement typique d'un réacteur parfaitement agité par l'effet d'une diffusion axiale turbulente.

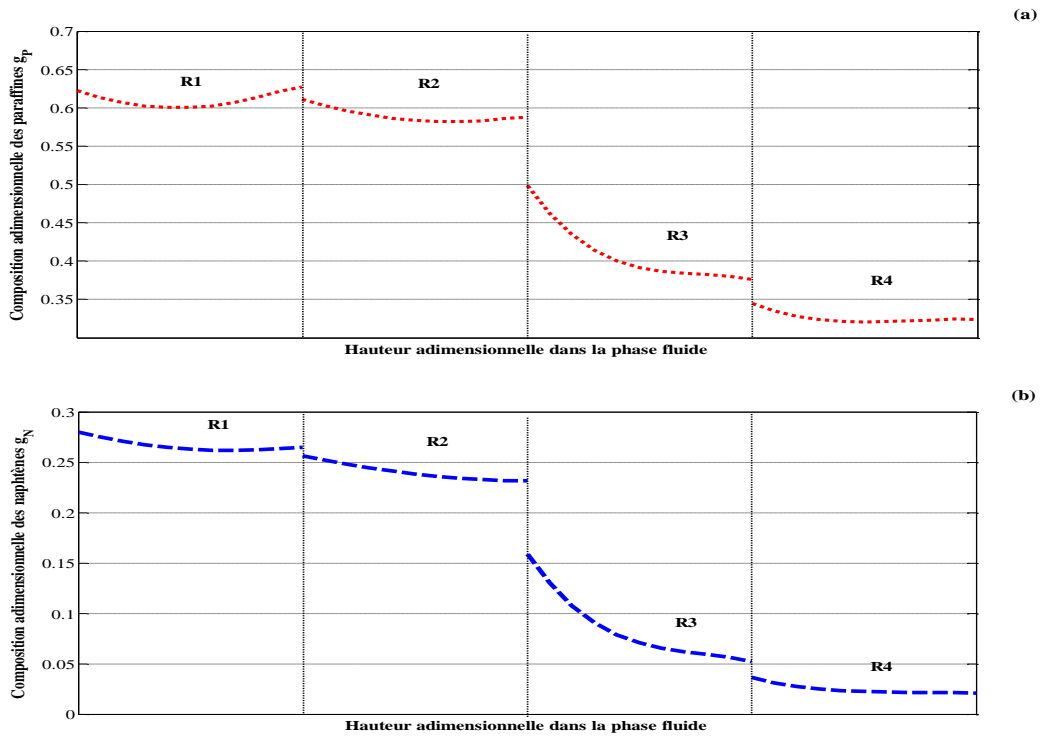
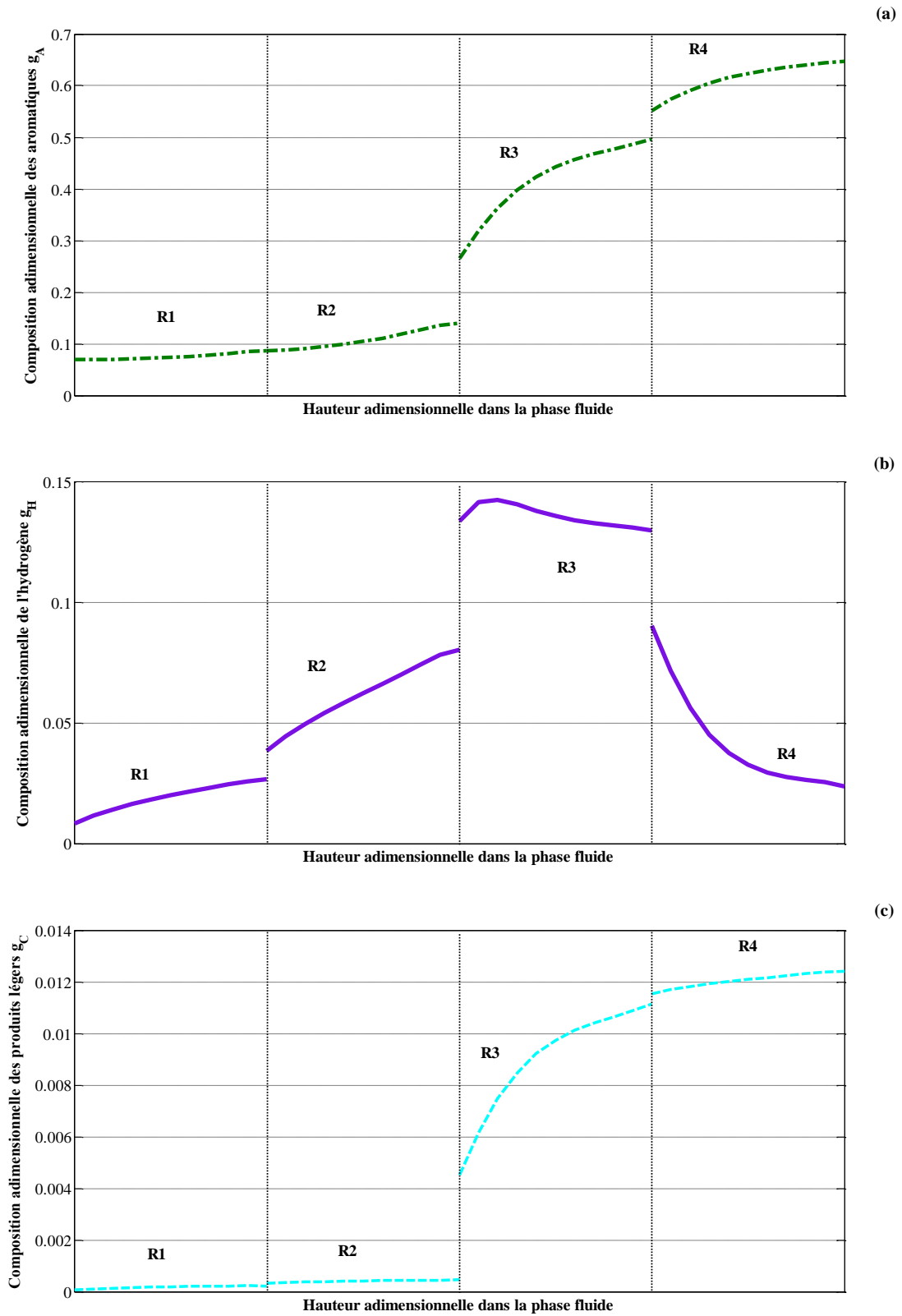


Figure VI-4: Variation de la composition des espèces le long des lits catalytiques pour des valeurs élevées du Pe_m : $Pe_m^{(R1)} = 20, Pe_m^{(R2)} = 18, Pe_m^{(R3)} = 10, Pe_m^{(R4)} = 10$

(a) Paraffines (c) Naphtènes



FigureVI-5: Variation de la composition des espèces le long des lits catalytiques pour des valeurs élevées du Pe_m : $Pe_m^{(R1)} = 20$, $Pe_m^{(R2)} = 18$, $Pe_m^{(R3)} = 10$, $Pe_m^{(R4)} = 10$

(a) Aromatique (b) Hydrogène (c) Produits légers

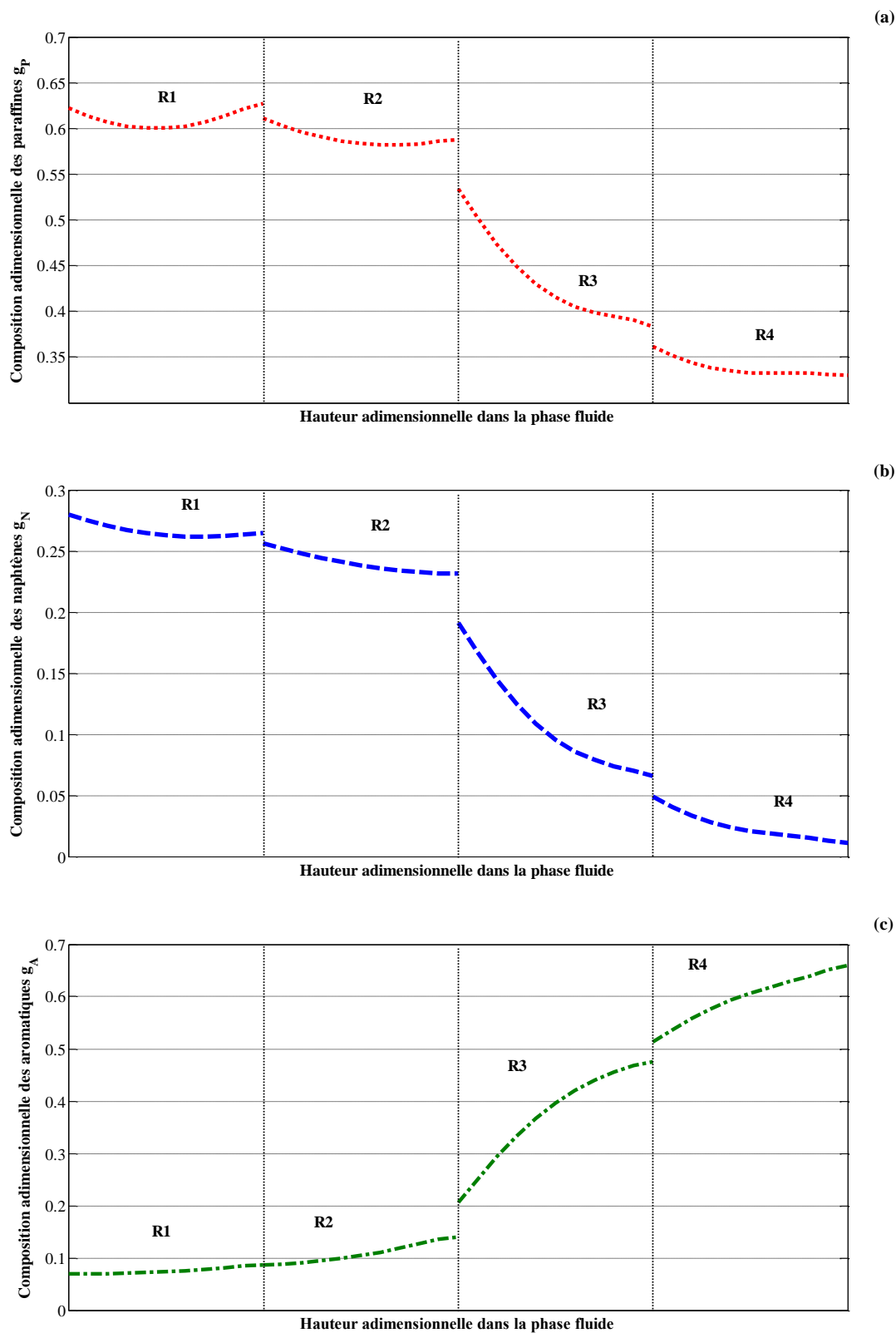


Figure VI-6: Variation de la composition des espèces le long des lits catalytiques pour des valeurs élevées du nombre de Pe_m : $Pe_m^{(R1)} = 20$, $Pe_m^{(R2)} = 18$, $Pe_m^{(R3)} = 15$, $Pe_m^{(R4)} = 15$

(a) Paraffines (b) Naphtènes (c) Aromatiques

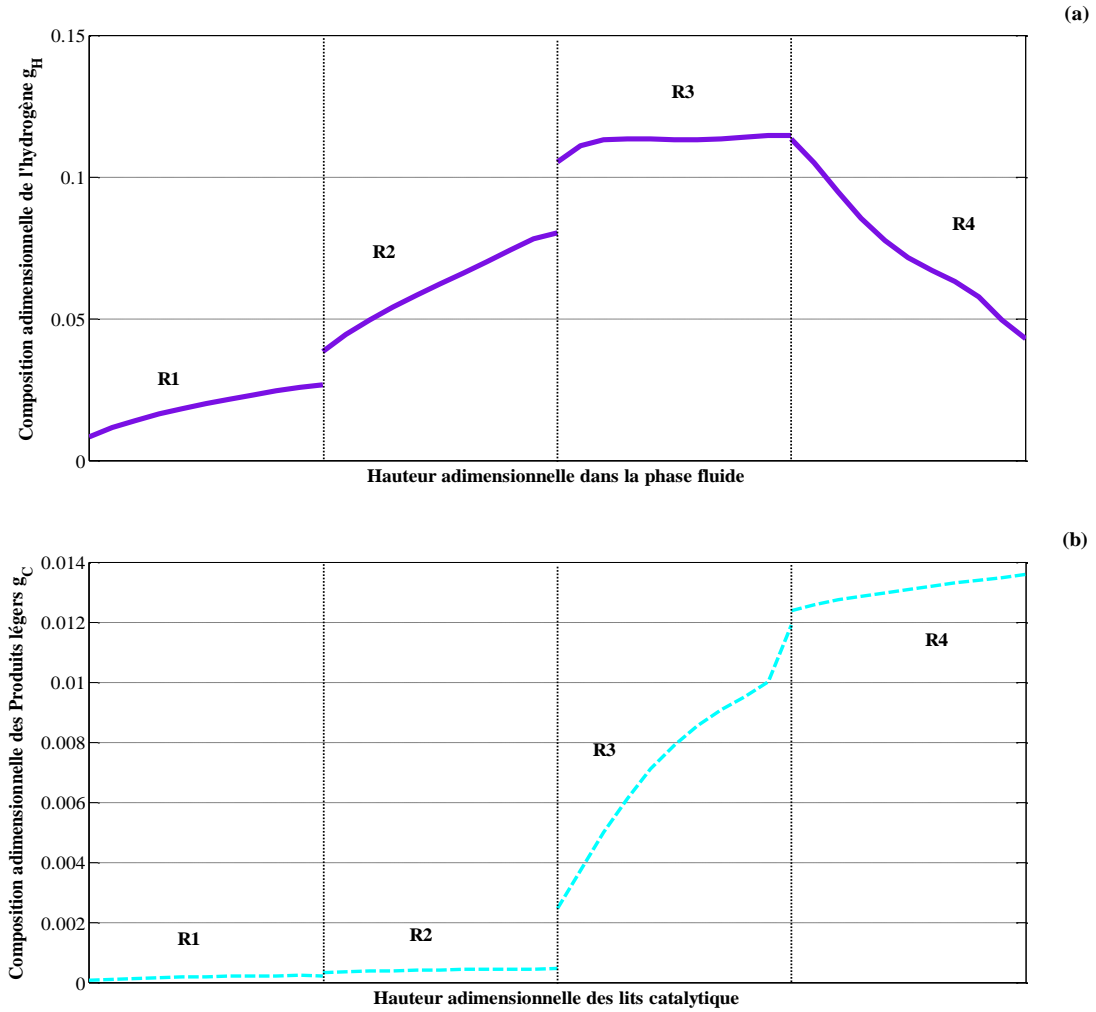


Figure VI-7: Variation de la composition des espèces le long des lits catalytiques pour des valeurs élevées du nombre de Pe_m : $Pe_m^{(R1)} = 20$, $Pe_m^{(R2)} = 18$, $Pe_m^{(R3)} = 15$, $Pe_m^{(R4)} = 15$
 (a) Hydrogène (b) Produits légers

VI-4. Effet de la distribution non uniforme des sites métalliques sur les profils de la composition des paraffines dans chaque réacteur

L'effet de la distribution non uniforme sur les profils de la composition des paraffines dans chaque réacteur est illustré sur les figures VI-8 (Valeurs élevées du Pe_m) et VI-9 (faible valeurs du Pe_m). On constate que dans le domaine des valeurs élevées du Pe_m , la distribution parabolique décroissante ($\mu_{II} = \mu_{III} = -2$) a une grande influence sur la conversion des paraffines dans les réacteurs R2 et R4, par rapport aux autres distributions. Tandis que dans le domaine de faibles valeurs du Pe_m , la distribution précédente est défavorable dans le réacteur R1. Les distributions non uniformes des sites métalliques n'ont pas un effet important sur la conversion des paraffines dans les réacteurs R2, R3 et R4.

CHAPITRE VI : RESULTATS ET DISCUSSION

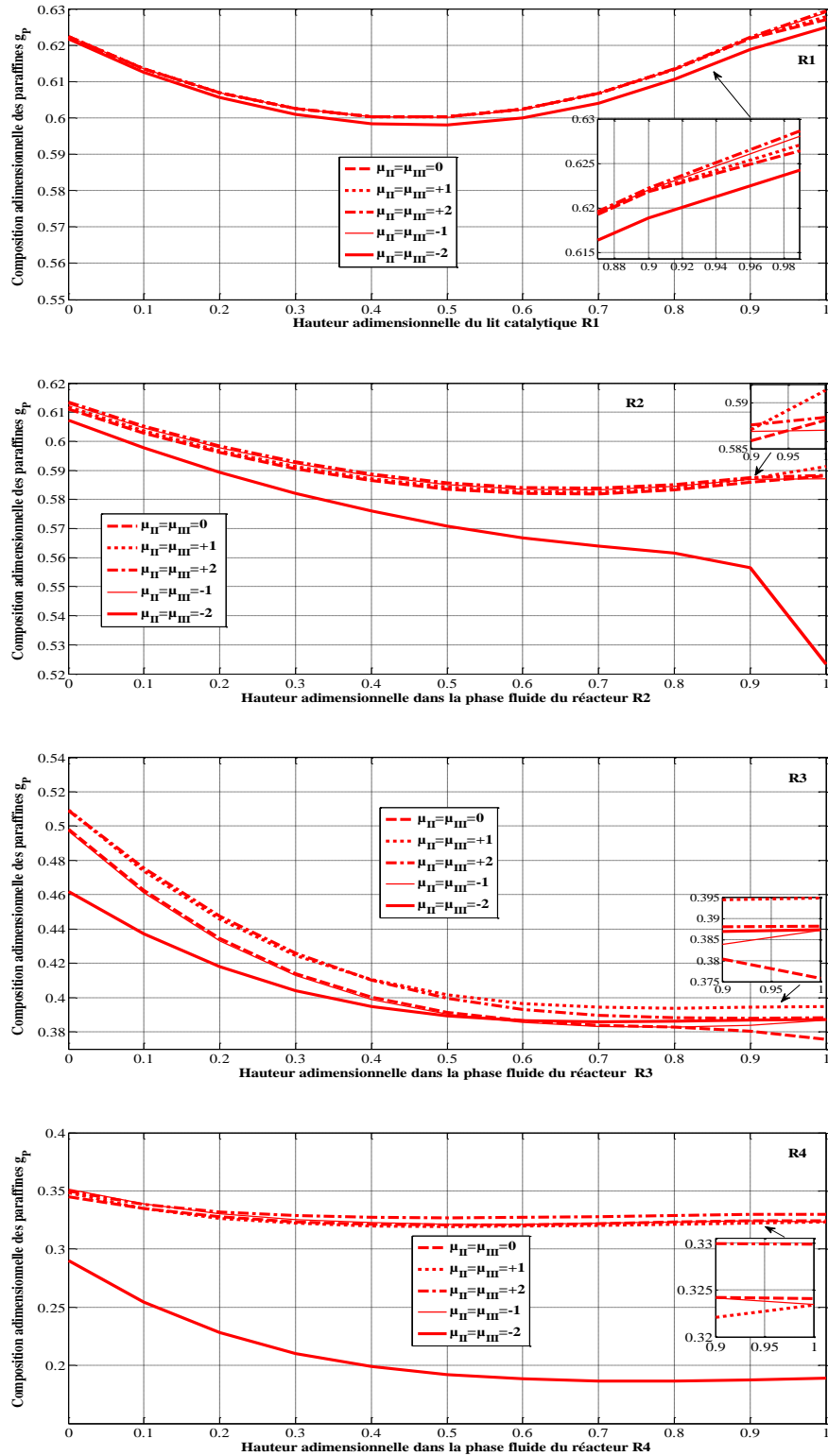


Figure VI-8 : Effet de la distribution non uniforme des sites métalliques sur les profils de la composition des paraffines dans chaque réacteur pour des valeurs élevées de Pe_m :

$$Pe_m^{(R1)} = 20, \quad Pe_m^{(R2)} = 18, \quad Pe_m^{(R3)} = 10, \quad Pe_m^{(R4)} = 10$$

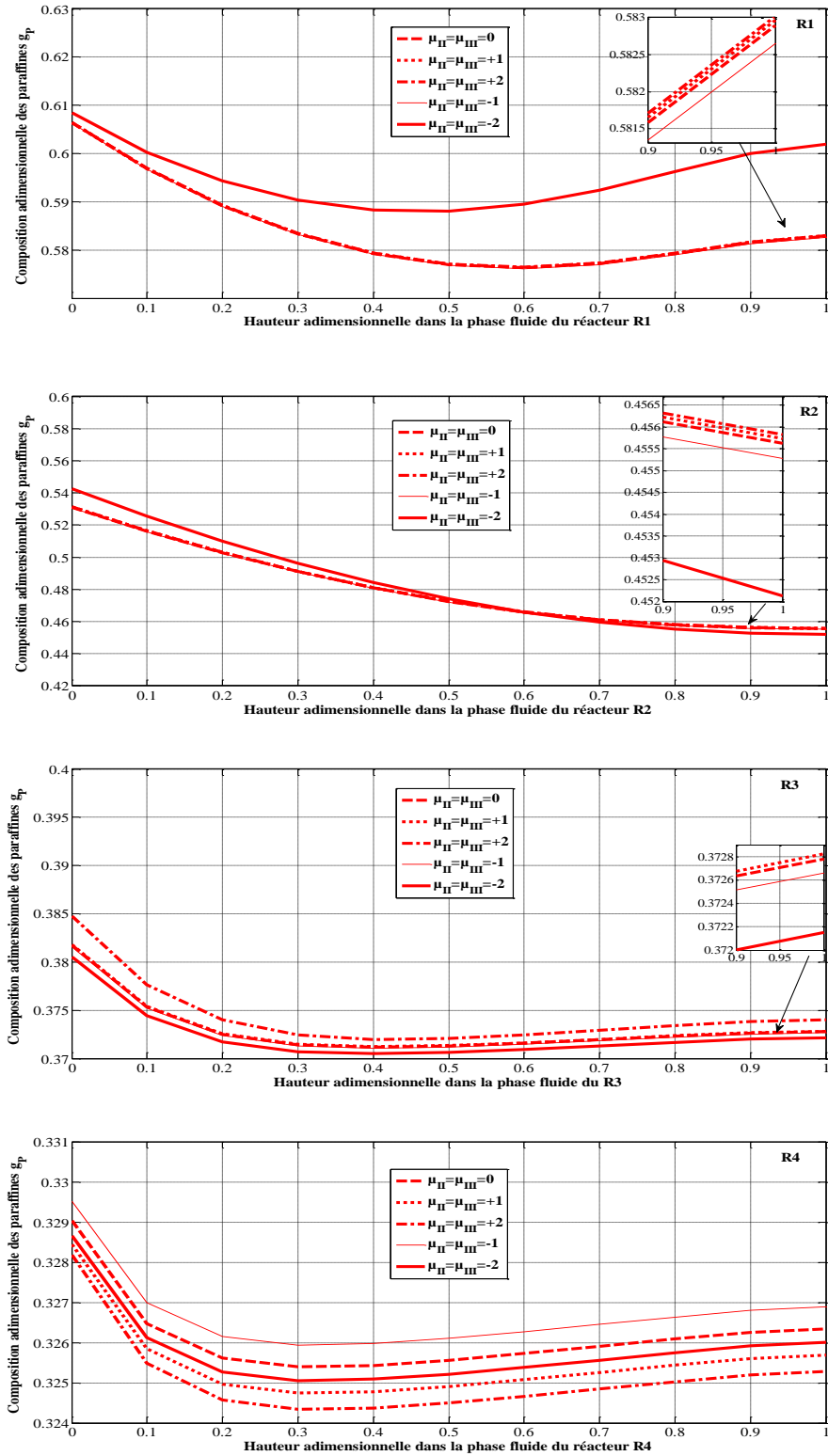


Figure VI-9 : Effet de la distribution non uniforme des sites métalliques sur les profils de la composition des paraffines dans chaque réacteur pour de faibles valeurs de Pe_m :

$$Pe_m^{(R1)} = 5.75, \quad Pe_m^{(R2)} = 4.75, \quad Pe_m^{(R3)} = 3, \quad Pe_m^{(R4)} = 3$$

VI-5. Effet de la distribution non uniforme des sites métalliques sur les profils de la composition des naphènes dans chaque réacteur

Les figures VI-10 (valeurs élevées du Pe_m) et VI-11 (faibles valeurs du Pe_m) représentent l'impact de la distribution non uniforme du Pt et du Re sur les profils de la composition des naphènes dans chaque réacteur. La distribution parabolique décroissante favorise la conversion des naphènes dans tous les réacteurs fonctionnant avec une forte valeur du Pe_m . Dans le domaine de faibles valeurs du Pe_m , les profils des naphènes dans les réacteurs R1 et R2 sont clairement influencés par la distribution parabolique décroissante. En revanche, la distribution linéaire décroissante ($\mu_{II} = \mu_{III} = -1$) favorise la consommation des naphènes dans le réacteur R4. En outre, la distribution parabolique croissante ($\mu_{II} = \mu_{III} = +2$) semble être favorable dans le réacteur R3.

VI-6. Effet de la distribution non uniforme des sites métalliques sur les profils de la composition des aromatiques dans chaque réacteur

Les profils de la composition des aromatiques dans chaque réacteur pour différentes distributions des sites métalliques, dans les domaines de valeurs élevées et faibles du Pe_m et, sont montrés respectivement sur les figures VI-12 et VI-13. On remarque que dans le domaine de faibles valeurs du Pe_m , la production des aromatiques dans les réacteurs R1 et R2 est gouvernée par la distribution parabolique décroissante ($\mu_{II} = \mu_{III} = -2$). Les autres distributions (uniforme, linéaire croissante et décroissante, et parabolique croissante) montrent la même tendance de production des aromatiques dans les réacteurs restants (R3 et R4).

Dans le domaine de fortes valeurs du Pe_m , la distribution parabolique décroissante présente un écart de production en aromatiques par rapport aux autres distributions, et ce dans le réacteur R1. Par contre, les autres distributions ont la même tendance de production des aromatiques dans les réacteurs R2, R3 et R4.

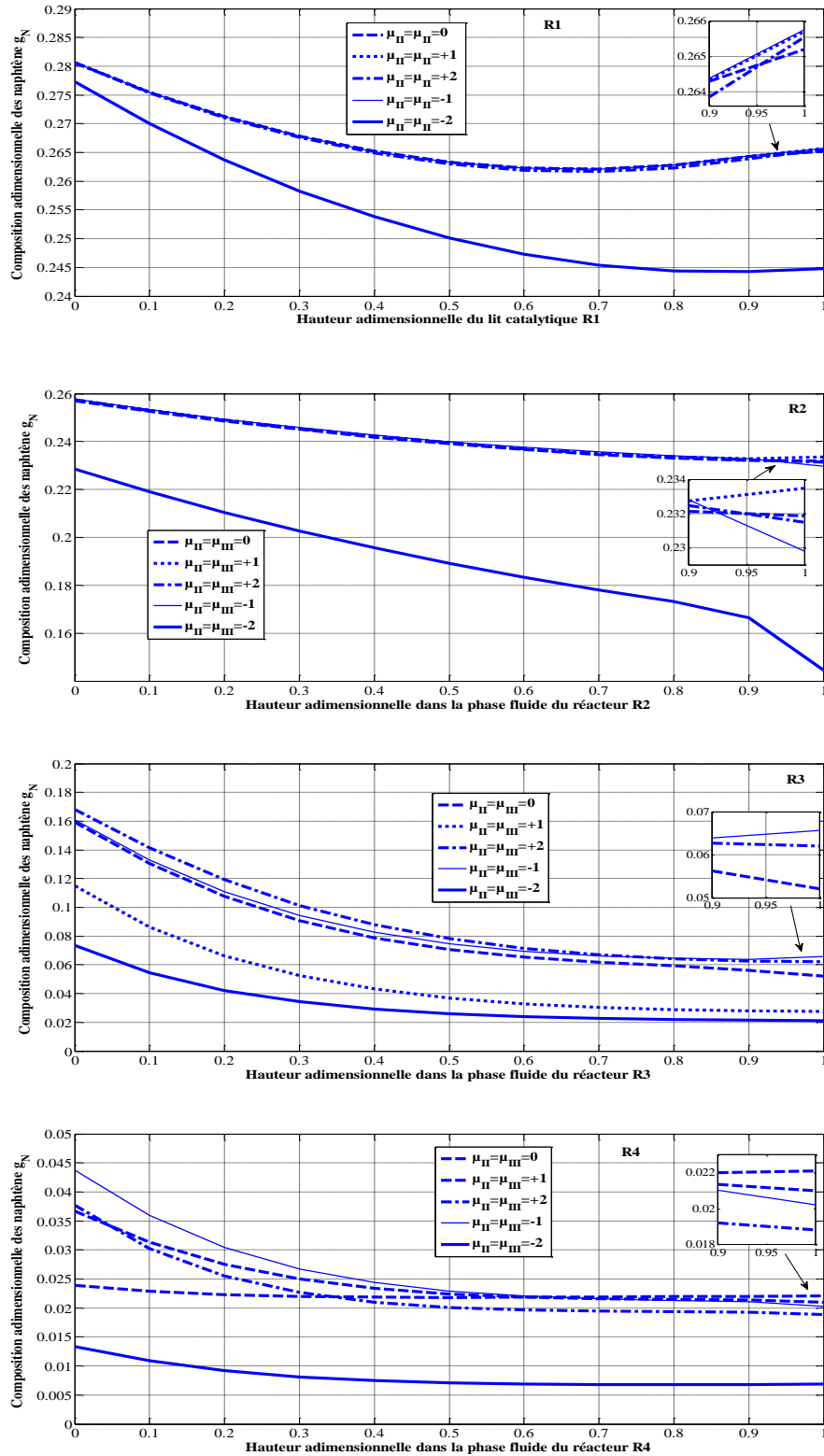


Figure VI-10 : Effet de la distribution non uniforme des sites métalliques sur les profils de la composition des naphténes dans chaque réacteur pour des valeurs élevées de Pe_m :

$$Pe_m^{(R1)} = 20, \quad Pe_m^{(R2)} = 18, \quad Pe_m^{(R3)} = 10, \quad Pe_m^{(R4)} = 10$$

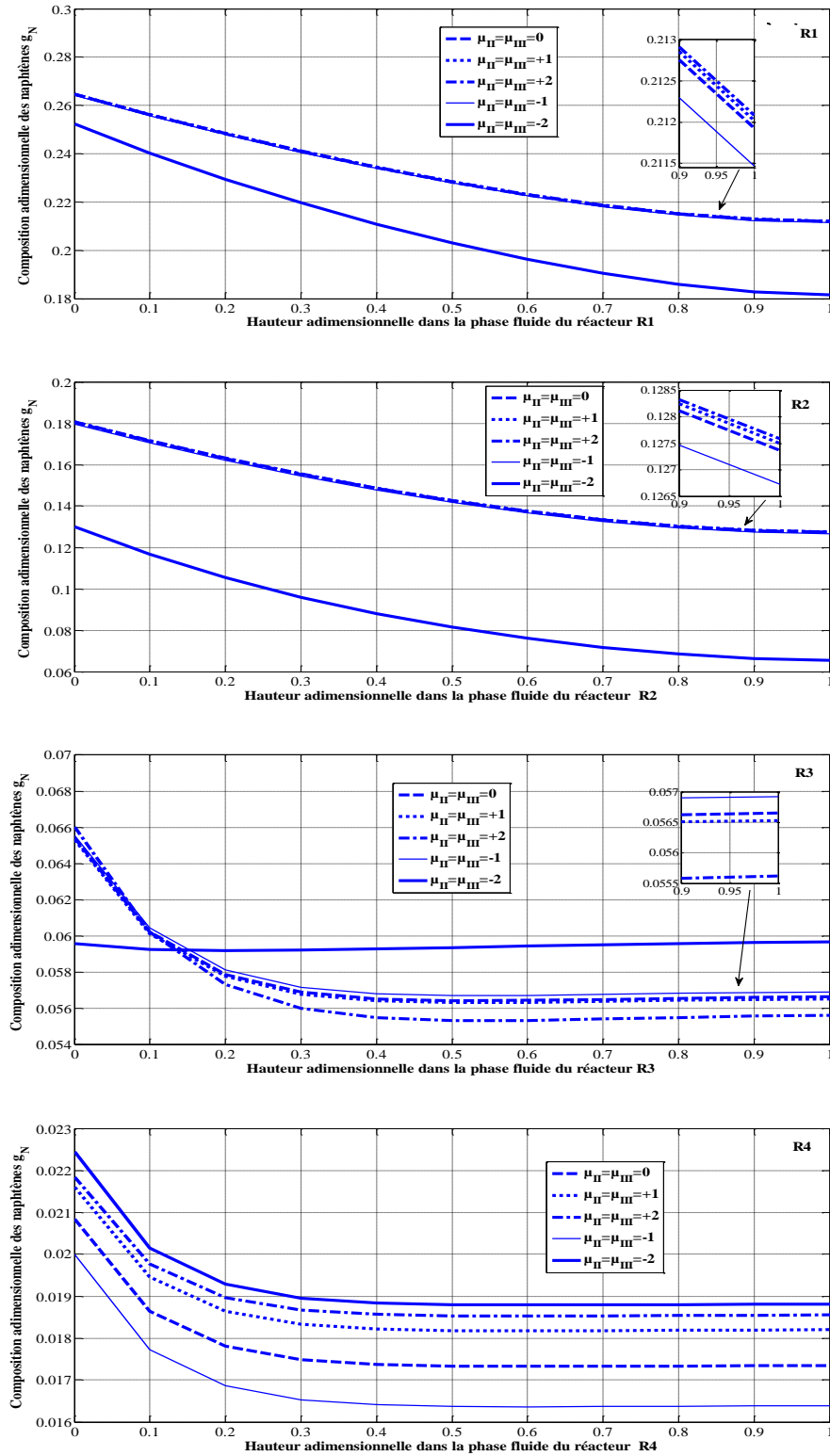


Figure VI-11 : Effet de la distribution non uniforme des sites métalliques sur les profils de la composition des naphtènes dans chaque réacteur pour des faibles valeurs de Pe_m :

$$Pe_m^{(R1)} = 5.75, \quad Pe_m^{(R2)} = 4.75, \quad Pe_m^{(R3)} = 3, \quad Pe_m^{(R4)} = 3$$

CHAPITRE VI : RESULTATS ET DISCUSSION

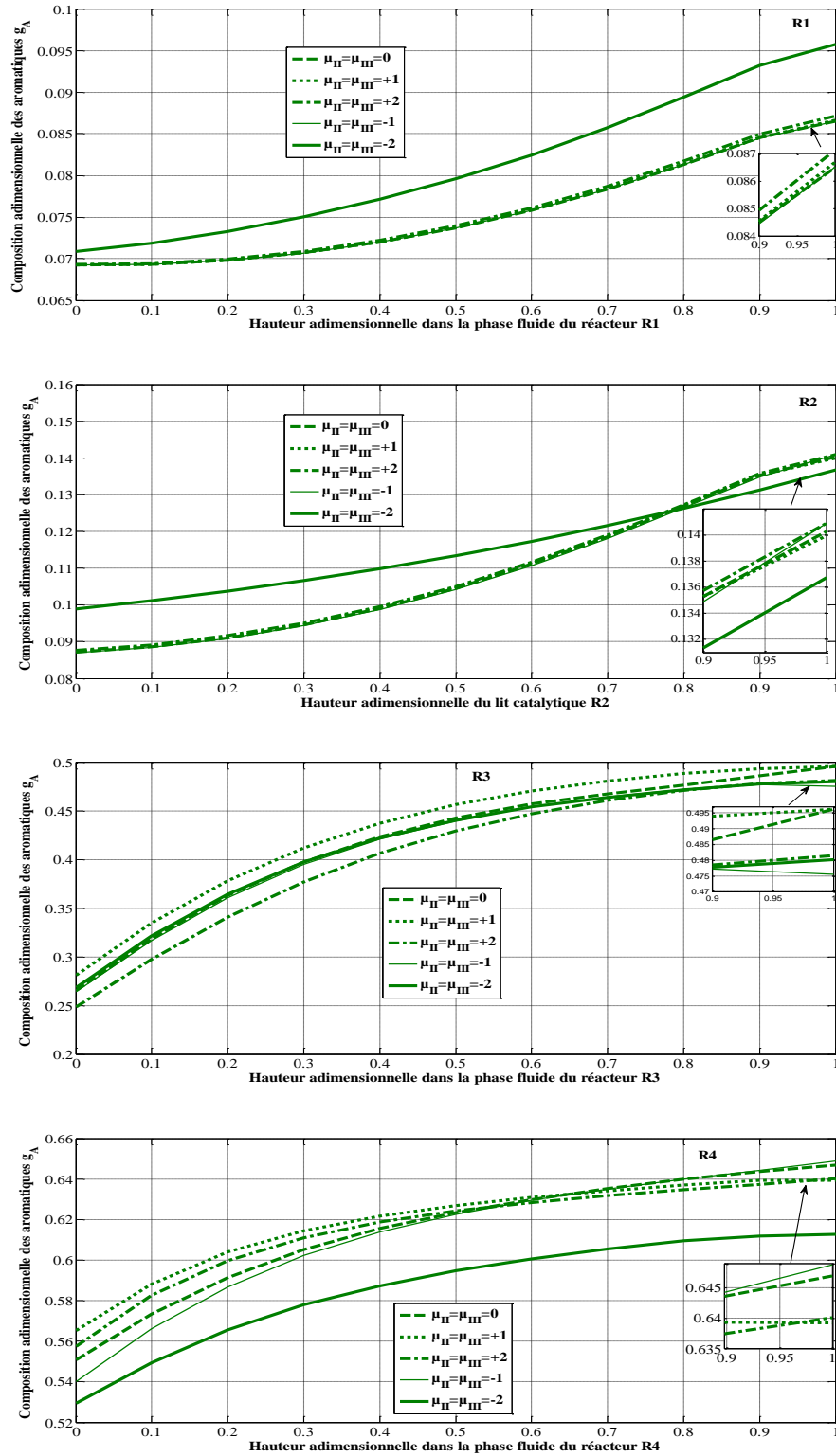


Figure VI-12 : Effet de la distribution non uniforme des sites métalliques sur les profils de la composition des aromatiques dans chaque réacteur pour des valeurs élevées de Pe_m :

$$Pe_m^{(R1)} = 20, \quad Pe_m^{(R2)} = 18, \quad Pe_m^{(R3)} = 10, \quad Pe_m^{(R4)} = 10$$

CHAPITRE VI : RESULTATS ET DISCUSSION

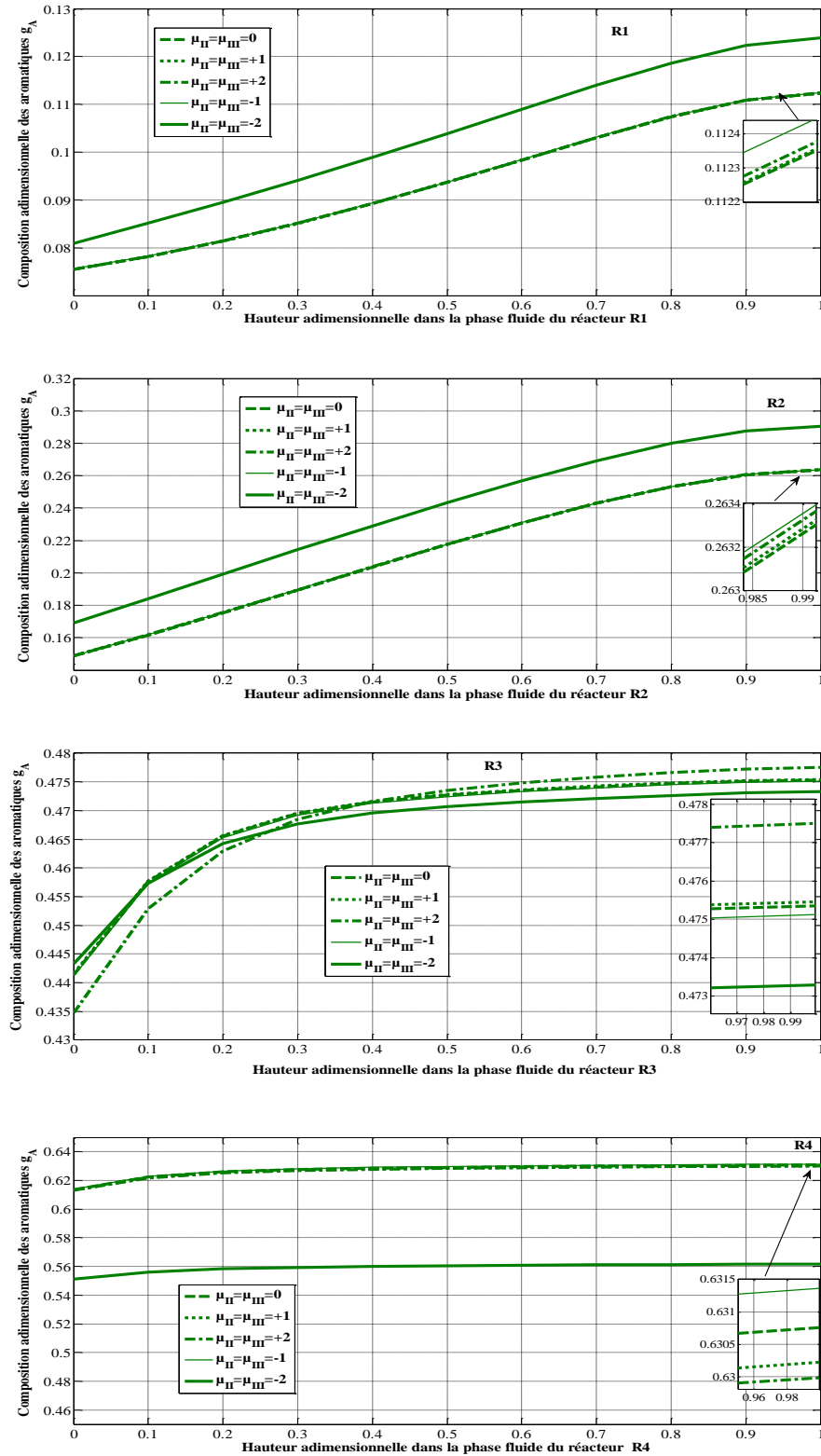


Figure VI-13 : Effet de la distribution non uniforme des sites métalliques sur les profils de la composition des naphènes dans chaque réacteur pour de faibles valeurs de Pe_m :

$$Pe_m^{(R1)} = 5.75, \quad Pe_m^{(R2)} = 4.75, \quad Pe_m^{(R3)} = 3, \quad Pe_m^{(R4)} = 3$$

VI-7. Effet de la distribution non uniforme des sites métalliques sur les profils de la composition de l'hydrogène dans chaque réacteur

La production d'hydrogène dans les domaines de forte et faible valeurs du Pe_m est représentée sur la figure VI-14 et VI-15. Il est clair que la distribution parabolique décroissante augmente la production de l'hydrogène dans les réacteurs R1, R2 et R4 ; par contre dans le réacteur R3, elle est favorisée par la distribution uniforme ($\mu_{II} = \mu_{III} = 0$) , et ce pour les valeurs élevées du Pe_m .

Dans le domaine de faibles valeurs du Pe_m , la distribution parabolique décroissante constitue un choix indésirable pour la production d'hydrogène dans tous les réacteurs. Les distributions parabolique croissante et linéaire décroissante sont favorables dans les réacteurs R3 et R4, respectivement.

VI-8. Effet de la distribution non uniforme des sites métalliques sur les profils de la composition des produits légers dans chaque réacteur

Les profils de la composition des produits légers dans les deux domaines de dispersion axiale sont montrés sur les figures VI-16 et VI-17. Ces figures montrent clairement que la distribution parabolique décroissante ($\mu_{II} = \mu_{III} = -2$) est la meilleure distribution pour augmenter la composition des produits légers dans chaque réacteur de l'unité du magnaforming. Notamment, dans le domaine de faible dispersion où les produits légers atteignent une teneur importante à la sortie du dernier réacteur.

CHAPITRE VI : RESULTATS ET DISCUSSION

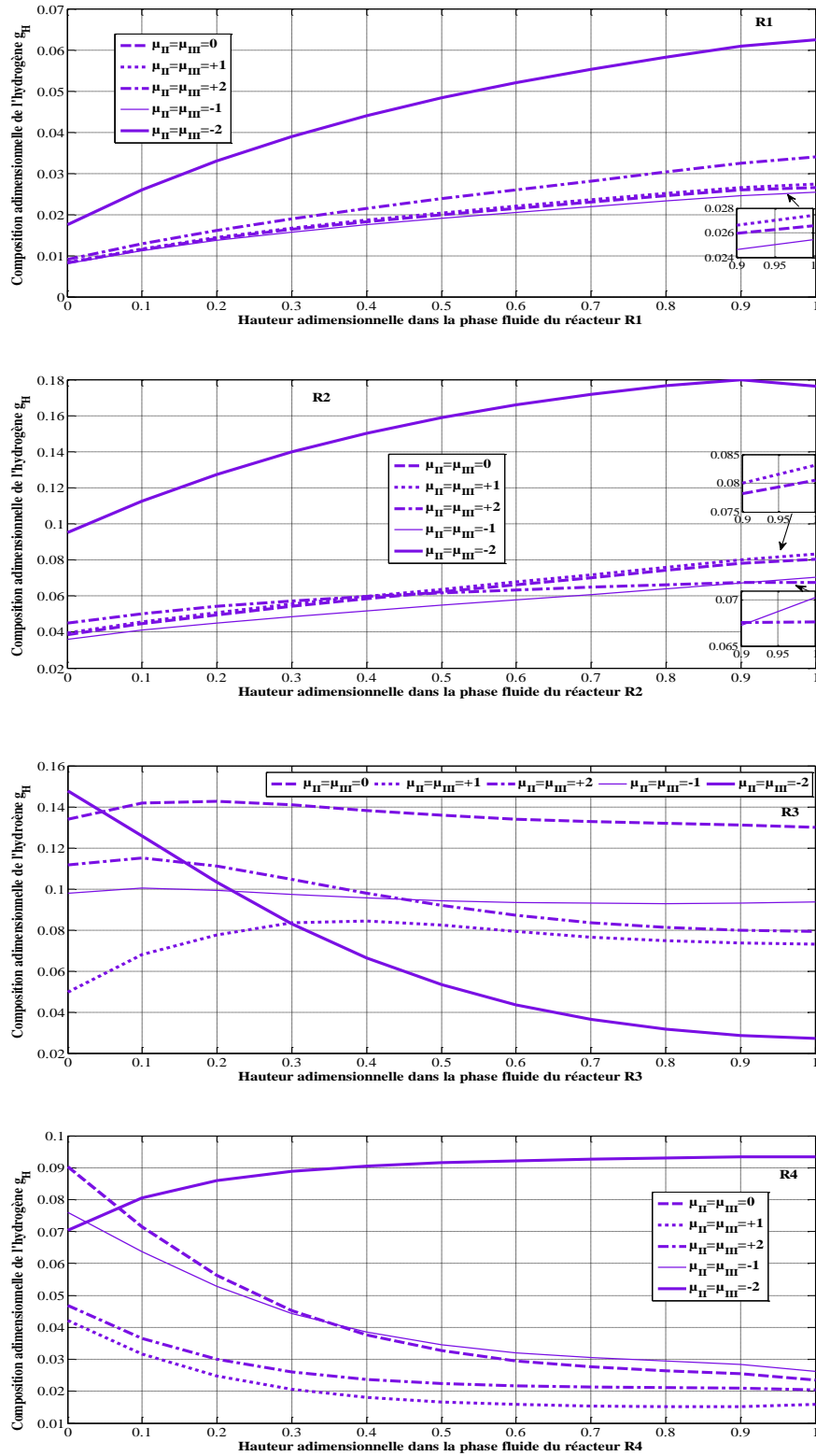


Figure VI-14 : Effet de la distribution non uniforme des sites métalliques sur les profils de la composition de l'hydrogène dans chaque réacteur pour des valeurs élevées de Pe_m :

$$Pe_m^{(R1)} = 20, \quad Pe_m^{(R2)} = 18, \quad Pe_m^{(R3)} = 10, \quad Pe_m^{(R4)} = 10$$

CHAPITRE VI : RESULTATS ET DISCUSSION

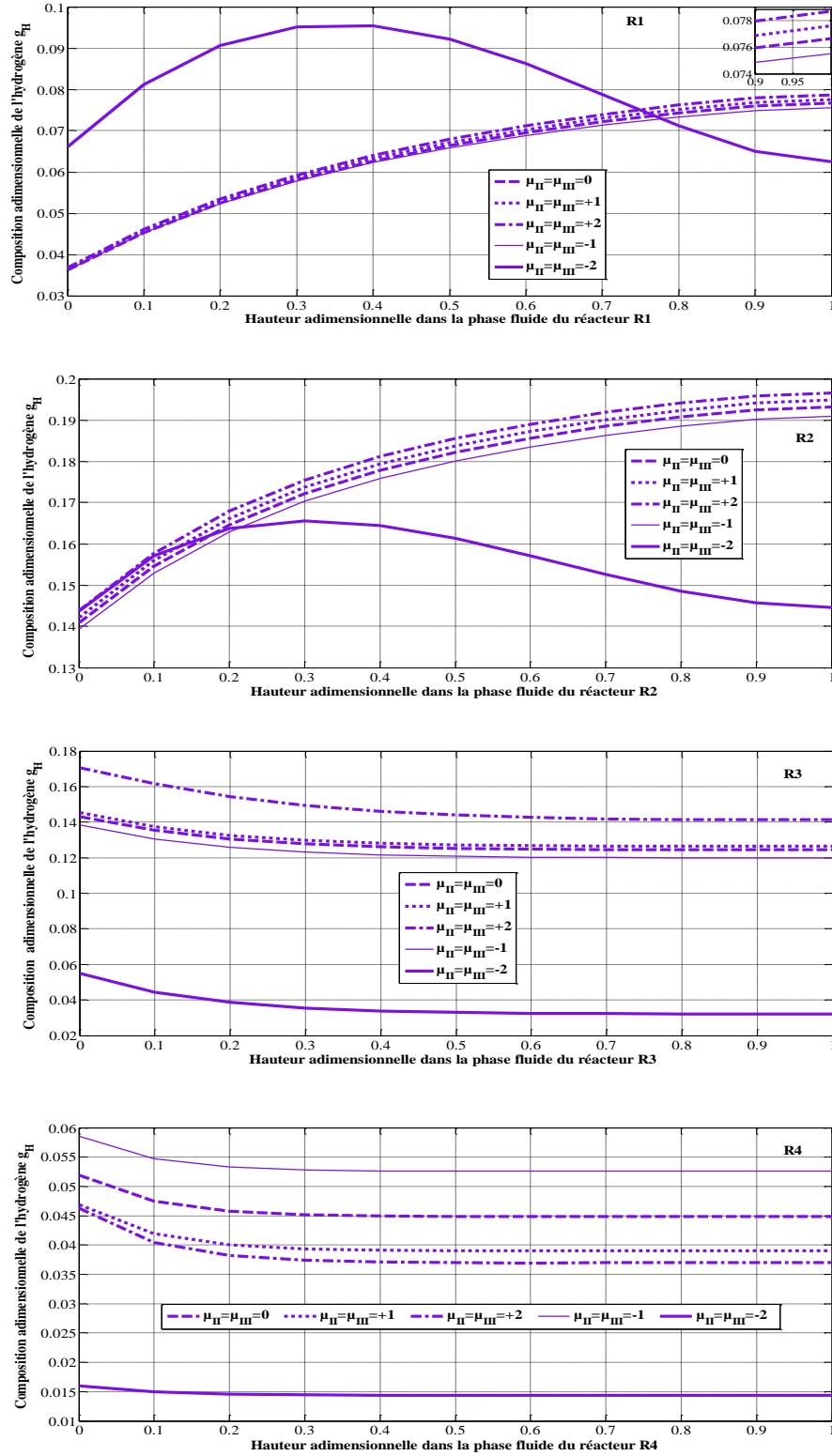


Figure VI-15 : Effet de la distribution non uniforme des sites métalliques sur les profils de la composition de l'hydrogène dans chaque réacteur pour de faibles valeurs de Pe_m :

$$Pe_m^{(R1)} = 5.75, \quad Pe_m^{(R2)} = 4.75, \quad Pe_m^{(R3)} = 3, \quad Pe_m^{(R4)} = 3$$

CHAPITRE VI : RESULTATS ET DISCUSSION

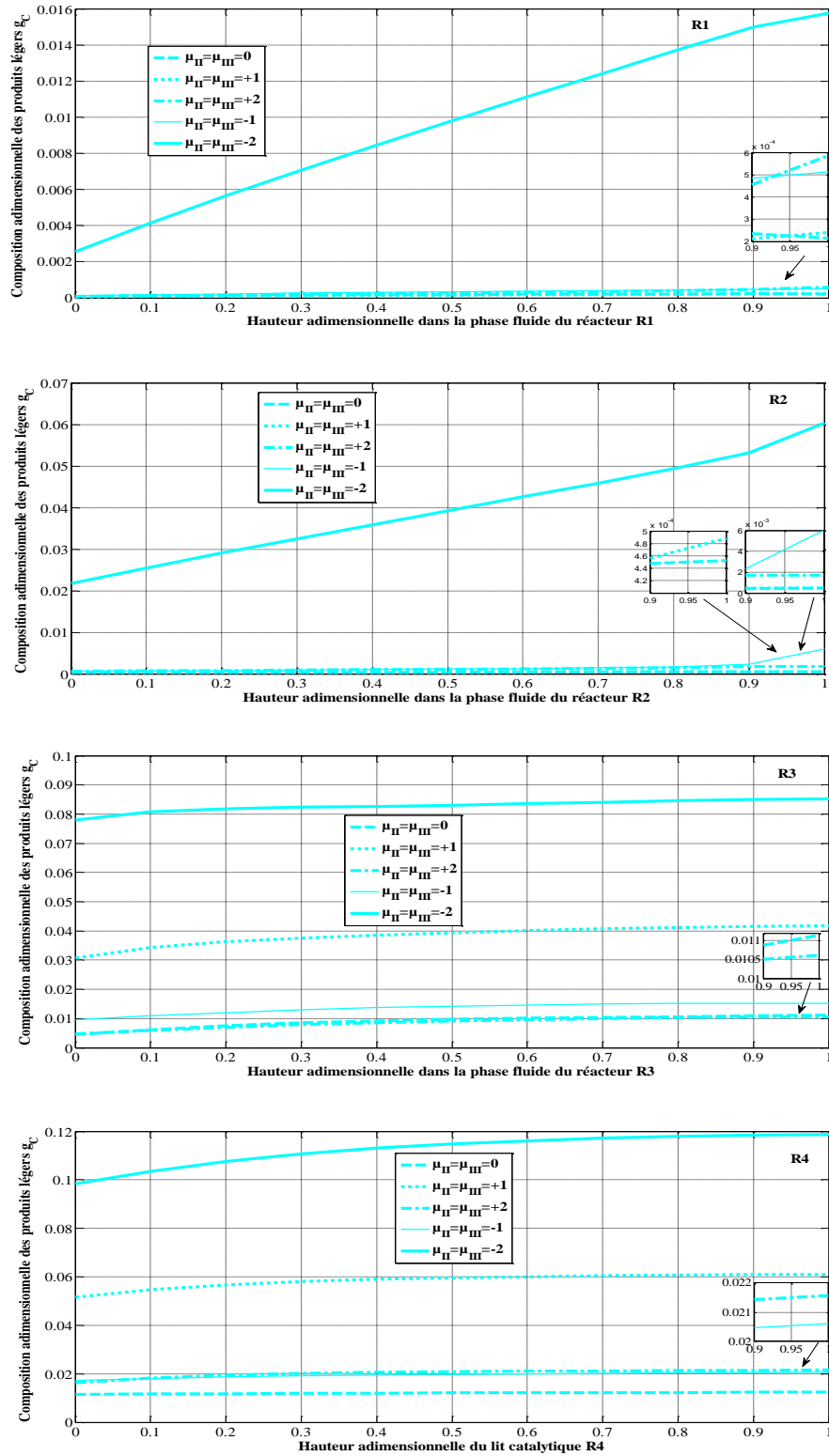


Figure VI-16 : Effet de la distribution non uniforme des sites métalliques sur les profils de la composition des produits légers dans chaque réacteur pour des valeurs élevées de Pe_m :

$$Pe_m^{(R1)} = 20, \quad Pe_m^{(R2)} = 18, \quad Pe_m^{(R3)} = 10, \quad Pe_m^{(R4)} = 10$$

CHAPITRE VI : RESULTATS ET DISCUSSION

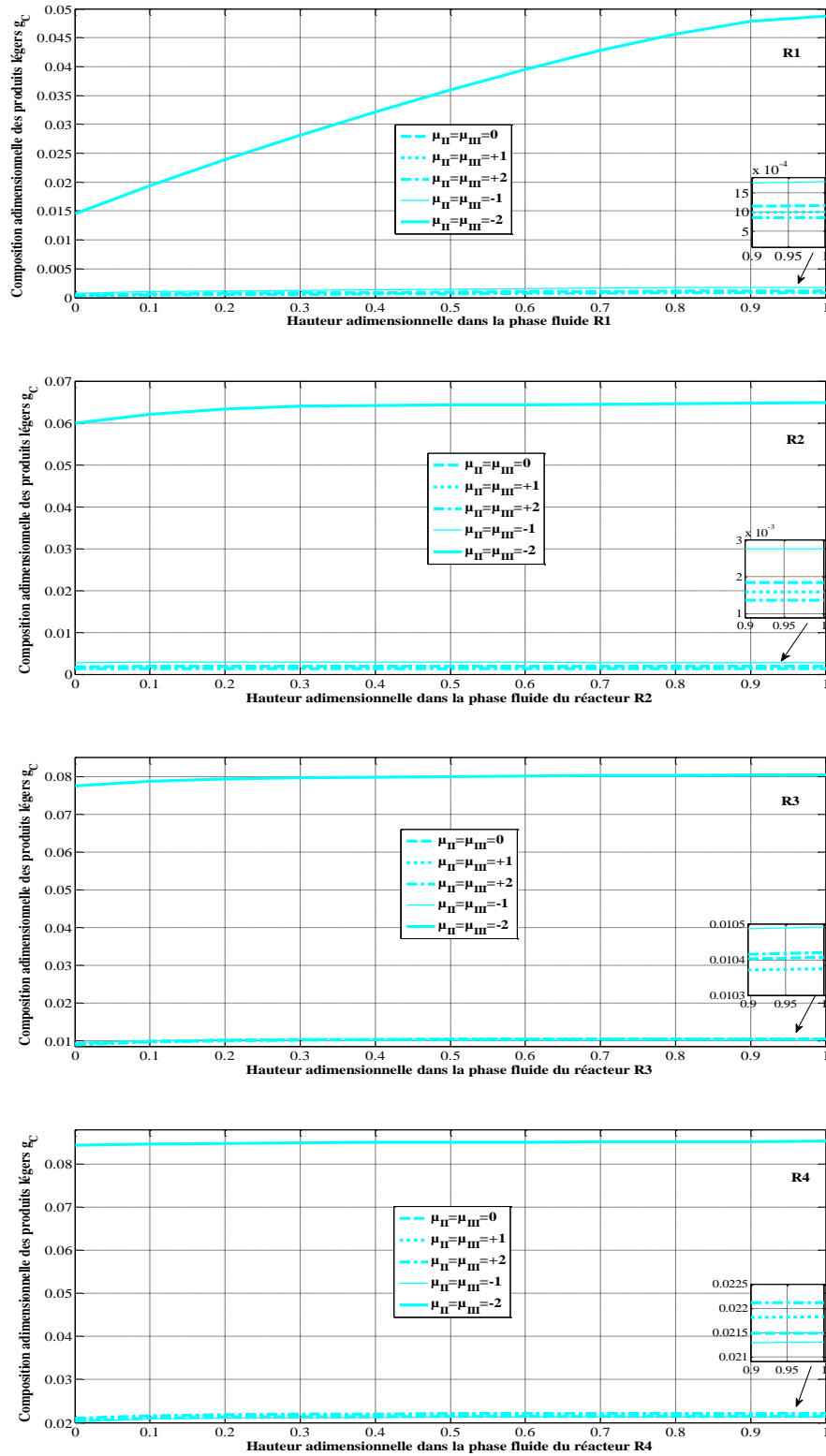


Figure VI-17 : Effet de la distribution non uniforme des sites métalliques sur les profils de la composition de l'hydrogène dans chaque réacteur pour de faibles valeurs de Pe_m :

$$Pe_m^{(R1)} = 5.75, \quad Pe_m^{(R2)} = 4.75, \quad Pe_m^{(R3)} = 3, \quad Pe_m^{(R4)} = 3$$

VI-9. Effet de la distribution non uniforme des sites métalliques sur les profils de la température dans chaque réacteur

L'influence de la distribution non uniforme sur le profil de la température dans chaque réacteur est illustrée sur les figures VI-18 (valeurs élevée du Pe_m) et VI-19 (faibles valeurs du Pe_m). Pour des valeurs élevées du Pe_m , une faible chute de température a été constatée dans les réacteurs R1, R2 et R3 pour une distribution parabolique décroissante ($\mu_{II} = \mu_{III} = -2$). Ce qui peut être expliqué par la production rapide des produits légers via les réactions d'hydrocraquage des paraffines et des naphènes, engendrant une exothermicité importante réduisant l'effet endothermique des autres réactions. Dans le réacteur R4, les autres distributions (uniforme, linéaire croissante et décroissante, parabolique croissante) ont presque la même chute de température (gradient de température), que ce soit dans le domaine de faible ou de forte valeurs de Pe_m .

Dans le domaine de faible valeur du Pe_m , une faible chute de température a été décelée dans les réacteurs R1 et R2 pour une distribution parabolique décroissante ($\mu_{II} = \mu_{III} = -2$). Par ailleurs, cette chute a été observée pour les autres distributions (uniforme, linéaire croissante et décroissante, parabolique croissante) dans le réacteur R3.

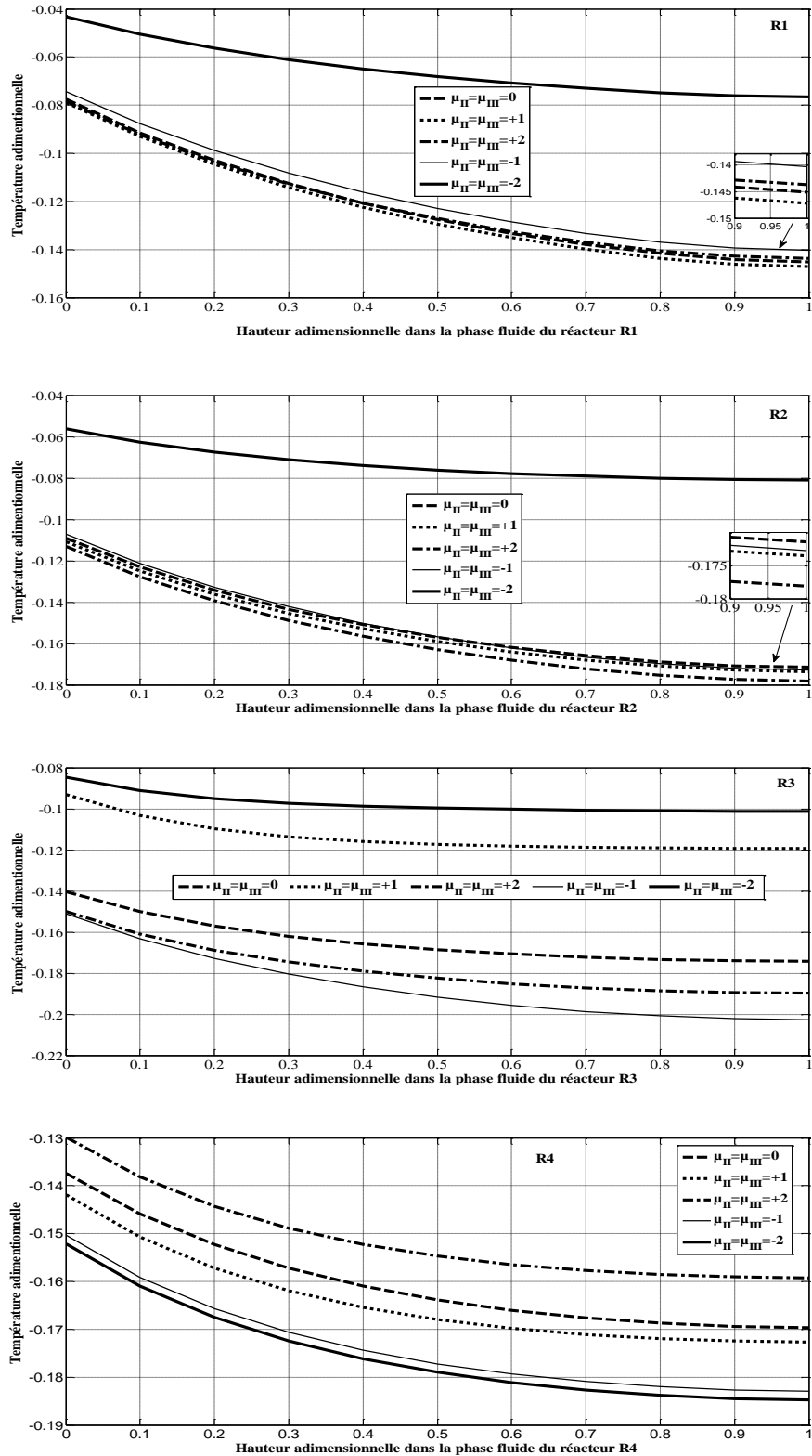


Figure VI-18 : Effet de la distribution non uniforme des sites métalliques sur les profils de la température dans chaque réacteur pour des valeurs élevées du Pe_m :

$$Pe_m^{(R1)} = 20, \quad Pe_m^{(R2)} = 18, \quad Pe_m^{(R3)} = 10, \quad Pe_m^{(R4)} = 10$$

CHAPITRE VI : RESULTATS ET DISCUSSION

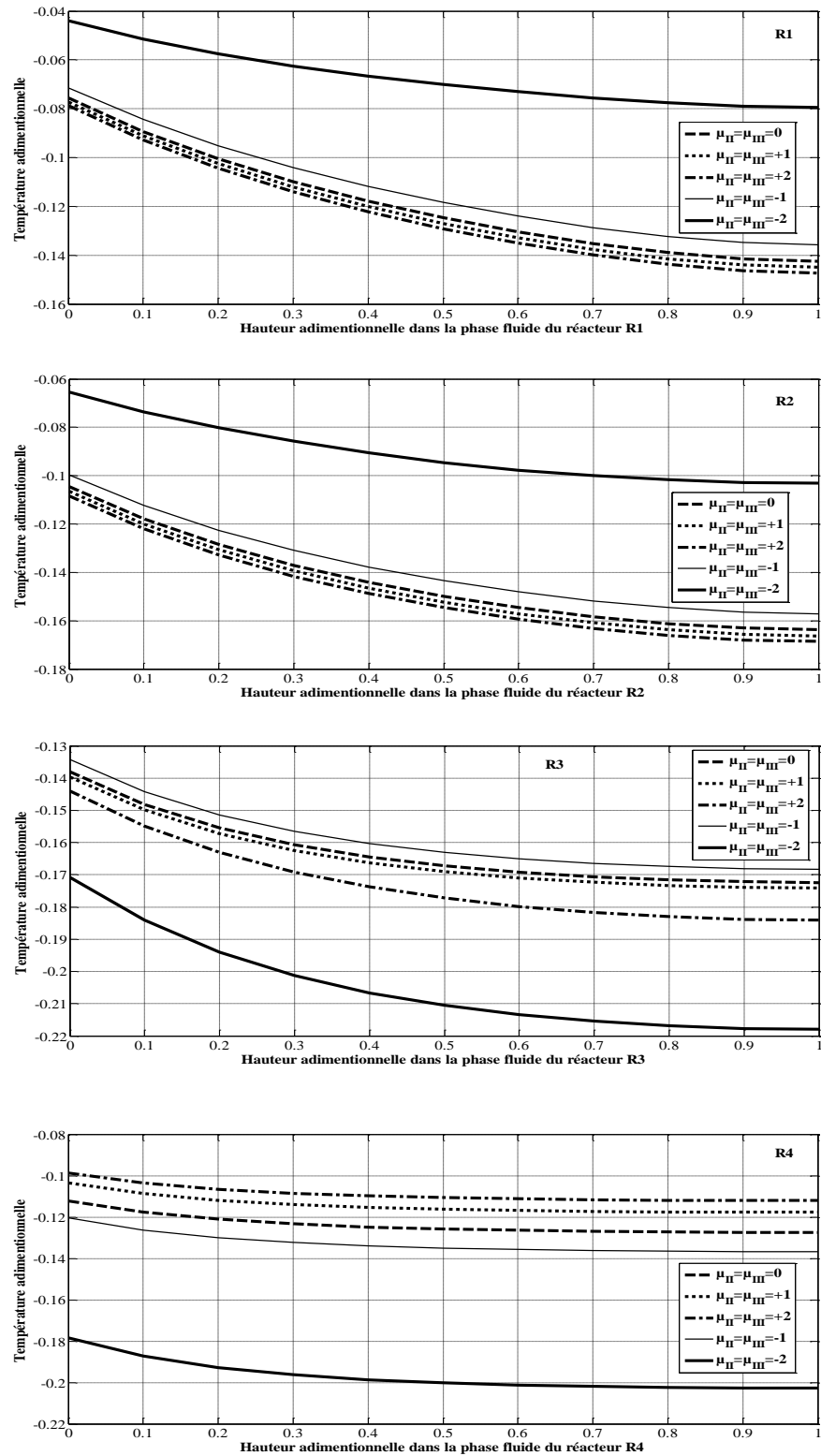


Figure VI-19 : Effet de la distribution non uniforme des sites métalliques sur les profils de la température dans chaque réacteur pour de faibles valeurs du Pe_m :

$$Pe_m^{(R1)} = 5.75, \quad Pe_m^{(R2)} = 4.75, \quad Pe_m^{(R3)} = 3, \quad Pe_m^{(R4)} = 3$$

CHAPITRE VI : RESULTATS ET DISCUSSION

Dans ce chapitre, nous avons présenté des résultats qui nous ont permis de valider le modèle mathématique proposé. Par ailleurs, nous avons aussi présenté une simulation de l'influence de deux paramètres importants, à savoir la dispersion axiale et la nature de la distribution des sites métalliques, sur les performances de la section de magnaforming.

CONCLUSION GENERALE

Le reformage catalytique du naphtha est l'un des processus de base dans les industries de raffinage. Ce procédé est largement utilisé pour la production d'essence riche en composants aromatiques à indice d'octane élevé. Divers chercheurs ont étudié différents aspects du processus de reformage du naphtha en raison de l'importance industrielle de ce processus.

La découverte d'un catalyseur approprié avec une sélectivité et une stabilité supérieure et une cokéfaction et une désactivation plus faible constituent une partie importante de ces études. Pour atteindre ce but, divers composants ont été ajoutés à la fonction métallique et acide du catalyseur dont la distribution uniforme des sites actifs n'est pas toujours un état optimal.

Nous avons présenté dans cette partie, une description détaillée de l'unité de reformage catalytique des coupes naphthas issues de la distillation de pétrole brut algérien. Cette unité se trouve au sein de la raffinerie de Skikda en Algérie.

Le catalyseur utilisé doit être plus actif, plus sélectif, plus stable. Ce qui permet précisément d'augmenter les performances du procédé en rendement du reformât et en nombre d'octane. Il s'agit essentiellement de catalyseur bimétallique bi-fonctionnel de type : Pt-Re / Al₂O₃ Chlorée qui est utilisé dans la section de reformage catalytique.

La mise en œuvre du catalyseur Pt-Re / Al₂O₃ Chlorée s'effectue dans quatre réacteurs sphériques de tailles différentes. Comme les premiers stades réactionnels sont très endothermiques, on utilise quatre réacteurs entre lesquels sont insérés des fours pour compenser la chute de température provoquée par l'effet endothermique des réactions. L'unité comporte un recyclage d'hydrogène où une partie est séparée. En outre, cette unité est globalement productrice d'hydrogène.

L'optimisation des conditions opératoires pour obtenir un rendement élevé en composés aromatiques B.T.X et en H₂ nécessite la bonne maîtrise de l'impact des paramètres suivants : nature de la charge à traiter, débit d'hydrogène, rapport H₂/HC, vitesse spatiale, température, taux de chlore à maintenir sur le support, ...

Dans ce travail, nous avons vérifié d'une part, le rendement des aromatiques, des naphthènes, des paraffines dans chaque réacteur et d'autre part, la sélectivité en aromatiques prévus en début du cycle d'un catalyseur bifonctionnel Pt-Re / Al₂O₃, dans une cascade de quatre réacteurs catalytiques à lit fixe de l'unité de reforming catalytique du naphtha.

Les résultats obtenus montrent que le catalyseur est relativement désactivé et il est encore sélectif.

Nous avons aussi proposé un modèle mathématique hétérogène qui permet de décrire le comportement de la section magnaforming. La démarche consiste à écrire les équations différentielles gouvernant la phase fluide et la particule catalytique.

La simulation de notre modèle a permis d'obtenir des profils de température et de concentration des espèces actives le long des quatre réacteurs de l'unité de reformage catalytique du naphta de la raffinerie de Skikda.

Dans un premier temps, le modèle a été validé en calant les résultats théoriques obtenus à partir de la simulation de notre modèle avec ceux fournis par les données de la raffinerie de Skikda. Les résultats de cette validation semblent être satisfaisants.

Dans le but d'améliorer la production d'aromatiques et de l'hydrogène, nous avons suggéré de travailler avec des distributions non uniformes des sites métalliques (*Pt* et *Re*).

Les résultats trouvés permettent de conclure les points suivants :

- (i) La conversion des paraffines et des naphènes sont favorisées en présence de la distribution parabolique décroissante ($\mu_{II} = \mu_{III} = -2$) et ce dans le domaine de faible dispersion.
- (ii) La production des aromatiques est favorable dans le domaine de faible dispersion en présence des distributions uniformes, parabolique croissante, linéaire croissante et décroissante.
- (iii) la distribution parabolique décroissante augmente la production de l'hydrogène et des produits légers, ceci dans le domaine de faible dispersion.
- (iv) Le gradient de température est plus important dans le réacteur R4 en présence d'une distribution parabolique décroissante des sites métalliques et dans le domaine de faible dispersion.

Enfin nous espérons que cette étude pourra être complétée en tenant compte de l'influence de la cokéfaction. Une étude en régime transitoire est aussi souhaitable. Par ailleurs, la prise en compte des pertes de charge le long des réacteurs serait intéressante à inclure.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [1] Z. Arab Aboosadi, AH. Jahanmiri, MR. Rahimpour, “*Optimization of tri-reformer reactor to produce synthesis gas for methanol production using differential evolution (DE) method*”, Appl. Energy, **88**:2691–701, 2011.
- [2] M. Ding, T. Hayakawa, C. Zeng, Y. Jin. Q. Zhang, T.Wang, L. Ma, Y. Yoneyama, N. Tsubaki, “*Direct conversion of liquid natural gas (LNG) to syngas and ethylene using non-equilibrium pulsed discharge*”, Appl. Energy, **104**: 777–82, 2013.
- [3] M. Khobragade, S. Majhi, KK. Pant, “*Effect of K and CeO₂ promoters on the activity of Co/SiO₂ catalyst for liquid fuel production from syngas*”, Appl. Energy, **94**:385–94, 2012.
- [4] A. Demirbas, “*Competitive liquid biofuels from biomass*”, Appl. Energy, **88**, 17–28, 2011.
- [5] DJ. Roddy, “*Development of a CO₂ network for industrial emissions*”, Appl. Energy, **91**: 459–65, 2012.
- [6] F. Ciapetta, D. Wallace, “*Catalytic naphtha reforming*”, Catal. Rev, **5**:158–67, 1972.
- [7] JA. George, MA. Abdullah, “*Catalytic naphtha reforming*”, New York: Marcel Dekker, 2004.
- [8] GJ. Antos, AM. Aitani, JM. Parera, “*Catalytic naphtha reforming*”, New York, Marcel Dekker Inc., 1995.
- [9] H. Taghvaei, M. Mohamadzadeh Shirazi, N. Hooshmand, MR. Rahimpour, A. Jahanmiri, “*Experimental investigation of hydrogen production through heavy naphtha cracking in pulsed DBD reactor*”, Appl. Energy, **98**:3–10, 2012.
- [10] T. Namioka, A. Saito, Y. Inoue, Y. Park, T. Min, S. Roh, K. Yoshikawa, “*Hydrogen-rich gas production from waste plastics by pyrolysis and low-temperature steam reforming over a Ruthenium catalyst*”, Appl. Energy, **88**:2019–26, 2011.
- [11] VM. Benitez, CL. Pieck, “*Influence of indium content on the properties of Pt–Re/ Al₂O₃ naphtha reforming catalysts*”, Catal. Lett, **136**:45–51, 2010.
- [12] VA. Mazzieri, CL. Pieck, CR. Vera, JC. Yori, JM. Grau, “*Effect of Ge content on the metal and acid properties of Pt–Re–Ge/Al₂O₃–Cl catalysts for naphtha reforming*”, Appl. Catal A **353**: 93–100, 2009.
- [13] MB. Viviana Benitez, VA. Mazzieri, C. Especel, F. Epron, CR. Vera, P. Marécot, M. Boutzeloit, CL. Pieck, “*Preparation of trimetallic Pt–Re–Ge/Al₂O₃ and Pt–Ir–Ge/Al₂O₃ naphtha reforming catalysts by surface redox reaction*”, Appl. Catal A, **319**: 210–7, 2007.
- [14] CL. Pieck, MR. Sad, JM. Parera, “*Chlorination of Pt–Re/Al₂O₃ during naphtha reforming*, J. Chem. Tech. Biotechnol” **67**: 61–6, 1996.
- [15] R. Mariscal, JC. Yori, JM. Parera, JM. Grau, “*Evolution of the properties of Pt–Ge/ Al₂O₃ reforming catalysts with Ge content*”, Appl. Catal A, **327**:123–31, 2007.
- [16] V. Haensel. US Patents 2,479,109; 2,479,110, UOP, 1949.
- [17] V. Haensel. US Patent 2,479,101, UOP, 1949.
- [18] A. Borgna, TF. Garetto, CR. Apesteguia, B. Moraweck, “*Formation of bimetallic alloys in reforming Pt–Ge/Al₂O₃ catalysts: an EXAFS study*”, Appl. Catal A, **182**: 189–97, 1999.
- [19] SA. D’Ippolito, CR. Vera, F. Epron, P. Samoila, C. Especel, P. Marécot, LB. Gutierrez, CL. Pieck “*Influence of tin addition by redox reaction in different media on the catalytic properties of Pt–Re/Al₂O₃ naphtha reforming catalysts*”, Appl. Catal A, **370**:34–41, 2009.
- [20] CL. Pieck, CR. Vera, JM. Parea, GN. Gimenez, LR. Sera, LS. Carvalho, et al., “*Metal dispersion and catalytic activity of trimetallic Pt–Re–Sn/Al₂O₃ naphtha reforming catalysts*”. Catal. Today, **107–108**: 637–42, 2005.

- [21] VM. Benitez, CR. Vera, MC. Rangel, JC. Yori, JM. Grau, CL. Pieck, " *Modification of multimetallic naphtha-reforming catalysts by indium addition* ". Ind. Eng. Chem. Res., **48**:671–6, 2008.
- [22] L. Carvalho, CL. Pieck, MC. Rangel, NS. Figoli, JM. Grau, P. Reyes, JM. Parera " *Trimetallic naphtha reforming catalysts. I. Properties of the metal function and influence of the order of addition of the metal precursors on Pt–Re–Sn/ [gamma]-Al₂O₃– Cl* ". Appl. Catal A, **269**: 91–103, 2004.
- [23] H.E. Kluksdahl. US Patent 3, 415, 737, 1968.
- [24] M. Baghalha, M. Mohammadi, A. Ghorbanpour, " *Coke deposition mechanism on the pores of a commercial Pt–Re/Al₂O₃ naphtha reforming catalyst* ". Fuel. Proces. Technol, **91**:714–22, 2010.
- [25] N. Viswanadham, R. Kamble, A. Sharma, M. Kumar, AK. Saxena, " *Effect of Re on product yields and deactivation patterns of naphtha reforming catalyst* ". J. Mol. Catal A. Chem., **282**: 74–9, 2008.
- [26] Raffinage CFD. French Patent 2, 031, 984, 1969.
- [27] S. Miguel, A. Castro, O. Scelz, JLG. Fierro, J. Soria, " *FTIR and XPS study of supported Pt–Sn catalysts used for light paraffins dehydrogenation* ". Catal. Lett, **36**: 201–6, 1996.
- [28] OA. Barias, A. Holmen, EA. Blekkan, " *Propane dehydrogenation over supported Pt and Pt–Sn catalysts: catalyst preparation, characterization, and activity measurements* ", J. Catal., **158**: 1–12, 1996.
- [29] J. Völter, U. Kürschner, " *Deactivation of supported Pt and Pt–Sn catalysts in the conversion of methylcyclopentane* ", Appl. Catal., **8**:167–76, 1983.
- [30] Z. Huang, JR. Fryer, C. Park, D. Stirling, G. Webb, " *Transmission electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy studies of Pt–Sn/c- Al₂O₃ catalysts* ", J. Catal., **159**: 340–52, 1996.
- [31] R. Burch, LC. Garla, " *Platinum–tin reforming catalysts*, J. Catal., **71**:360–72, 1981.
- [32] MP. González-Marcos, B. Inarra, JM. Guil, MA. Gutierrez-Ortiz, " *Development of an industrial characterization method for naphtha reforming bimetallic Pt– Sn/Al₂O₃ catalysts through n-heptane reforming test reactions* ". Catal. Today, 107–**108**: 685–92, 2005.
- [33] JM. Hill, RD. Cortright, JA, Dumesic, " *Silica- and L-zeolite-supported Pt, Pt/Sn and Pt/Sn/K catalyst for isobutane dehydrogenation* ". Appl. Catal A, **168**:9–21, 1998.
- [34] KR. McCallister, TP. O’Neal, French Patent 2,078,056, UOP, 1971.
- [35] JH. Sinfelt. US. Patent 3,953,368, Exxon, 1976.
- [36] GJ. Antos, US Patent 4,032,587, 1976.
- [37] M. Boutzeloit, VM. Benitez, VA. Mazzieri, C. Especel, F. Epron, CR. Vera, CL. Pieck, P. Marécot " *Effect of the method of addition of Ge on the catalytic properties of Pt–Re/ Al₂O₃ and Pt–Ir/Al₂O₃ naphtha reforming catalysts* ". Catal. Commun, **7**: 627–32, 2006.
- [38] PL. Bogdan, T. Imai, US. Patent 6,048,449, 2000.
- [39] PL. Bogdan, T. Imai, US. Patent 5, 858,908; 1999.
- [40] M.Morbidelli, A. Gavriilidis, A.Varma, " *Catalyst design: Optimal distribution of catalyst in Pellets, Reactors and membranes*", Cambridge University Press 2011.
- [41] M Z. Stijepovic, AV. Ostojic, I. Milenkovic, P. Linke, " *Development of a kinetic model for catalytic reforming of naphtha and parameter estimation using industrial plant data* ". Energy Fuels., **23**:979–83, 2009.
- [42] M A. Rodríguez, J. Ancheyta, " *Detailed description of kinetic and reactor modeling for naphtha catalytic reforming* ". Fuel, **90**:3492–508, 2011.
- [43] J. Ancheyta-Juarez, E. Villafuerte-Macia, " *Kinetic modeling of naphtha catalytic reforming reactions* ", Energy Fuels, **14**:1032–7, 2000.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [44] G B. Marin, G F. Froment, " *Refoming of C₆ hydrocarbons on a Pt–Al₂O₃ catalyst* ", Chem. Eng. Sci., **37**:759–73, 1982.
- [45] G B. Marin, G F. Froment, JJ. Lerou, W. De Backer, " *Simulation of a catalytic naphtha reforming* " unit. E.F.C.E. Publication series No. 27, **II**, Cl 17, Paris, 1983.
- [46] R. Smith, " *Kinetic analysis of naphtha reforming with platinum catalyst* ". Chem. Eng. Prog., **55**:76–80, 1959.
- [47] MR. Rahimpour, M. Jafari, D. Iranshahi, " *Progress in catalytic naphtha reforming process: A review*, Applied Energy, 109: 79-93, 2013.
- [48] H. Krane, A. Groh, B. Schulman, J. Sinfelt. " *Reactions in catalytic reforming of naphthas. In: Proceedings of the fifth world petroleum congress* ", Section III; 1959.
- [49] J. Henningsen, M. Bundgaard-Nielson, " *Catalytic reforming*. Brit. Chem. Eng., **15**: 1433–6, 1970.
- [50] B. Jiang, P. Lin, L. Zeng and W. Liu, " *Kinetic model of complex reactions of nonane reforming* " Huaxue Fanying Gongcheng Yu Gongyi , Chemical Reaction Engng Technol., Chinese, **3**: 1-7, 1987.
- [51] MP. Ramage, KR. Graziani, FJ Krubeck, " *Development of Mobil's kinetic reforming model* ", Chem. Eng. Sci., **35**:41–8, 1980.
- [52] MP. Ramage, KR. Graziani, FJ. Krubeck, BC. Choi. " *A review of Mobil's industrial process modeling philosophy* ". Adv. Chem. Eng., **13**:193, 1987.
- [53] JH. Jenkins, TW. Stephens, " *Kinetics of catalytic reforming. Hydrocarbon Proc*, **1**, 163, 1980.
- [54] G. Froment, " *The kinetic of complex catalytic reactions* ". Chem. Eng. Sci., **42**:1073, 1987.
- [55] S. Boumanna, DN. Saraf, " *Modeling of catalytic naphtha reformers*. Can. J. Chem. Eng, **67**:405-415, 1989.
- [56] A K. Saxena, G. Das, H B. Goyal, V K. Kapoor, " *Simulation and optimization package for semi-regenerative catalytic reformer* ", Hydrocarbon Technol., **71**:83, 1994.
- [57] U. Taskar, J B. Riggs, " *Modeling and optimization of a semiregenerative catalytic naphtha reformer* ", AIChE J., **43**:740, 1997.
- [58] G P. Vathi, K K. Chaudhuri, " *Modelling and simulation of commercial catalytic naphtha reformers* ", Can. J. Chem. Eng., **75**: 930–937, 1997.
- [59] G. Padmavathi, K K. Chaudhuri, " *Modeling and simulation of commercial catalytic naphtha reformers* ", Can. J. Chem. Eng., **75**:930, 1997.
- [60] J. Ancheyta-Juarez, E. Villafuerte-Macias, " *Kinetic modeling of naphtha catalytic reforming reactions* ", Energy Fuels, **14**:1032–7, 2000.
- [61] Y. Hu, W. Xu, H. Su, J. Chu. " *A dynamic model for naphtha catalytic reformers. In: International conference on control applications* ", Taipei, Taiwan; 2004.
- [62] S. Hu, X X. Zhu, " *Molecular modeling and optimization for catalytic reforming* ", Chem. Eng. Commun., **191**: 500–12, 2004.
- [63] H. Weifeng, S. Hongye, H. Yongyou, C. Jian, " *Lumped kinetics model and its on- line application to commercial catalytic naphtha reforming process* ", Hua- gong Xuebao/J Chem. Ind. Eng. China., **57**:1605–11, 2006.
- [64] H. Weifeng, S. Hongye, U. Yongyou, C. Jian, " *Modeling, simulation and optimization of a whole industrial catalytic naphtha reforming process on Aspen Plus platform* ", Chin .J. Chem. Eng., **14**:584–91, 2006.
- [65] H M. Arani, M. Shirvani, K. Safdarian, E. Dorostkar, " *Lumping procedure for a Kinetic model of catalytic naphtha reforming*. Braz. J. Chem. Eng., **26**:723–32, 2009.
- [66] RS. Boyas, GF. Froment, " *Fundamental kinetic modeling of catalytic reformer* ", Ind. Eng. Chem. Res., **48**:1107–19, 2009.

- [67] Z. Hongjun, S. Mingliang, W. Huixin, L. Zeji. Hongbo, " *Modeling and simulation of moving bed reactor for catalytic naphtha reforming* ", *Pet. Sci. Technol.*, **28**: 667–76, 2010.
- [68] L. Wang, Q. Zhang, C. Liang, " *A 38-lumped kinetic model for reforming reaction and its application in continuous catalytic reforming* ", *CIESC. J.*, 2012.
- [69] MR. Rahimpour, MR. Dehnavi, F. Allahgholipour, D. Iranshahi, SM. Jokar, " *Assessment and comparison of different catalytic coupling exothermic and endothermic reactions* ": a review, *Appl. Energy.*, **99**:496–512, 2012.
- [70] VR. Choudhary, SAR. Mulla, VH. Rane, " *Coupling of exothermic and endothermic reactions in oxidative conversion of ethane to ethylene over alkaline earth promoted La_2O_3 catalysts in presence of limited O_2* . *Appl. Energy*, **66**:51–62, 2000.
- [71] C. Somers, A. Mortazavi, Y. Hwang, R. Radermacher, P. Rodgers, S. Al-Hashimi, " *Modeling water/lithium bromide absorption chillers in ASPEN Plus* ", *Appl. Energy.*, **88**:4197–205, 2011.
- [72] MR. Rahimpour, A. Mirvakili, K. Paymooni, " *Simultaneous hydrogen production and utilization via coupling of Fischer-Tropsch synthesis and decalin dehydrogenation reactions in GTL technology* ". *Int. J. Hydrogen. Energy.*, 1–15, 2010.
- [73] MR. Rahimpour AM. Bahmanpour, " *Optimization of hydrogen production via coupling of the Fischer-Tropsch synthesis reaction and dehydrogenation of cyclohexane in GTL Technology* ", *Appl. Energy*, **88**: 2027–36, 2011.
- [74] D. Iranshahi, E. Pourazadi, K. Paymooni, MR. Rahimpour, " *A novel dynamic membrane reactor concept with radial-flow pattern for reacting material and axial-flow pattern for sweeping gas in catalytic naphtha reformers* ", *AIChE*, **58**:1230–47, 2011.
- [75] D. Iranshahi, E. Pourazadi, K. Paymooni, MR. Rahimpour, " *Enhancement of aromatic production in naphtha reforming process by simultaneous operation of isothermal and adiabatic reactors* ". *Int. J. Hydrogen. Energy.*, **36**:2076–85, 2011.
- [76] A. Khosravanipour Mostafazadeh, MR. Rahimpour, " *A membrane catalytic bed concept for naphtha reforming in the presence of catalyst deactivation* ", *Chem. Eng. Process Intensification*, **48**:683–94, 2009.
- [77] CS. Patil, MVS. Annaland, JAM. Kuipers, " *Design of a novel autothermal membrane-assisted fluidized-bed reactor for the production of ultra-pure hydrogen from methane* ". *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**:9502–12, 2005.
- [78] MR. Rahimpour, " *Enhancement of hydrogen production in a novel fluidized-bed membrane reactor for naphtha reforming* ", *Int. J. Hydrogen Energy* **34**:2235–51, 2009.
- [79] D. Iranshahi, E. Pourazadi, AM. Bahmanpour, MR. Rahimpour, " *A comparison of two different flow types on performance of a thermally coupled recuperative reactor containing naphtha reforming process and hydrogenation of nitrobenzene* ", *Int. J. Hydrogen Energy*, **36**:3483–95, 2011.
- [80] D. Iranshahi, AM. Bahmanpour, E. Pourazadi, MR. Rahimpour, " *Mathematical modeling of a multi-stage naphtha reforming process using novel thermally coupled recuperative reactors to enhance aromatic production* ", *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**:10984–93, 2010.
- [81] V. Meidanshahi, AM. Bahmanpour, D. Iranshahi, MR. Rahimpour, " *Theoretical investigation of aromatics production enhancement in thermal coupling of naphtha reforming and hydrodealkylation of toluene* ", *Chem. Eng. Process Intensification*, **50**:893–903, 2011.
- [82] M. Dalvie, KF. Jensen, DB. Graves, " *Modelling of reactors for plasma processing I. Silicon etching by CF_4 in a radial flow reactor* ". *Chem. Eng. Sci.*, **41**:653–60, 1986.
- [83] D. Gunn, Axial and radial dispersion in fixed beds ", *Chem. Eng. Sci.*, **42**:363–73, 1987.
- [84] MR. Rahimpour, R. Vakili, E. Pourazadi, AM. Bahmanpour, D. Iranshahi, " *Enhancement of hydrogen production via coupling of MCH dehydrogenation reaction and methanol synthesis process by using thermally coupled heat exchanger reactor* ", *Int. J. Hydrogen Energy*, **36**:3371–83, 2011.

- [85] D. Iranshahi, E. Pourazadi, K. Paymooni, MR. Rahimpour, "Utilizing DE optimization approach to boost hydrogen and octane number in a novel radial-flow assisted membrane naphtha reactor", Chem. Eng. Sci., **68**:236–49, 2012.
- [86] F. Hartig, FJ. Keil, "Large-scale spherical fixed bed reactors: modeling and optimization", Ind. Eng. Chem. Res., **32**:424–37, 1993.
- [87] V. Hlavacek, M. Kubicek, "Modeling of chemical reactors – XXV cylindrical and spherical reaction with radial flow", Chem. Eng. Sci., **27**:177–86, 1972.
- [88] AY. Malkin, AN. Ivanova, SL. Ivanova, ZS. Andrianova, "Non isothermal polymerization in a spherical reactor. Temperature distribution and reaction kinetics", J. Eng. Phys. Thermophys., **34**:426–30, 1978.
- [89] MR. Rahimpour, A. Abbasloo, J. Sayyad Amin, "A novel radial-flow, spherical-bed reactor concept for methanol synthesis in the presence of catalyst deactivation", Chem. Eng. Technol., **31**:1615–29, 2008.
- [90] VL. Streeter., KW. Bedford, Fluid mechanics, WCB McGraw-Hill, Inc. Boston, 1998.
- [91] MR. Rahimpour, D. Iranshahi, AM. Bahmanpour, "Dynamic optimization of a multi-stage spherical, radial flow reactor for the naphtha reforming process in the presence of catalyst deactivation using differential evolution (DE) method", Int. J. Hydrogen Energy, **35**:7498–511, 2010.
- [92] D. Iranshahi, MR. Rahimpour, A. Asgari, "A novel dynamic radial-flow, spherical-bed reactor concept for naphtha reforming in the presence of catalyst deactivation", Int. J. Hydrogen Energy, **35**:6261–75, 2010.
- [93] MR. Rahimpour, D. Iranshahi, E. Pourazadi, K. Paymooni. "Evaluation of optimum design parameters and operating conditions of axial- and radial-flow tubular naphtha reforming reactors, using the differential evolution method, considering catalyst deactivation", Energy Fuels, **25**:762–72, 2011.
- [94] D. Iranshahi, E. Pourazadi, K. Paymooni, AM. Bahmanpour, MR. Rahimpour, A. Shariati, "Modeling of an axial flow, spherical packed-bed reactor for naphtha reforming process in the presence of the catalyst deactivation", Int. J. Hydrogen Energy, **35**:12784–99, 2010.
- [95] D. Iranshahi, Paymooni, E K. Pourazadi, MR. Rahimpour, "Enhancement in research octane number and hydrogen production via dynamic optimization of a novel spherical axial-flow membrane naphtha reformer", Ind. Eng. Chem. Res., **51**:398–409, 2012.
- [96] L. Bell, *Worldwide refining*, Oil Gas J., 46, 2001.
- [97] RA. Meyers, "Handbook of petroleum refining processes", New York: McGraw- Hill, pp. 3, 1986.
- [98] R. Pins, G. Schuit, "Chemistry and chemical engineering of catalytic processes", The Netherlands: Sitjhoff and Noordhoff: Alp hen aan den Rijn, p. 389, 1980.
- [99] JW. Lee, YC. Ko, YK. Jung, KS. Lee, ES. Yoon, "A modeling and simulation study on a naphtha reforming unit with a catalyst circulation and regeneration system", Comput. Chem. Eng., **21**:1105–10, 1997.
- [100] M. Mahdavian, S. Ftemi, A. Fazeliz, "Modeling and simulation of industrial continuous naphtha catalytic reformer accompanied with de lumping the naphtha feed", Int. J. Chem. React. Eng., **8**, Article A8, 2010.
- [101] MP. González-Marcos, B. Inarra, JM. Guil, MA. Gutierrez-Ortiz, "Development of an industrial characterization method for naphtha reforming bimetallic Pt– Sn/Al₂O₃ catalysts through n-heptane reforming test reactions". Catal. Today, 107–**108**: 685–92, 2005.
- [102] JM. Hill, RD. Cortright, JA, Dumesic, "Silica- and L-zeolite-supported Pt, Pt/Sn and Pt/Sn/K catalyst for isobutane dehydrogenation". Appl. Catal A, **168**:9–21, 1998.
- [103] KR. McCallister, TP. O’Neal, French Patent 2,078,056, UOP, 1971.
- [104] JH. Sinfelt. US. Patent 3,953,368, Exxon, 1976.
- [105] GJ. Antos, US Patent 4,032,587, 1976.

- [106] KM. Liang, HY. Guo, SW. Pan, "A study on naphtha catalytic reforming reactor simulation and analysis", *J. Zhejiang Univ. Sci.*, **6B**:590–6, 2005.
- [107] E. Pourazadia, D. Iranshahia, MR. Rahimpoura, A. Jahanmiri, "Incorporating multi membrane tubes for simultaneous management of H_2/HC and hydrogenation of nitrobenzene to aniline in naphtha heat exchanger reactor", *Chem. Eng. J.*, **184**:286–97, 2012.
- [108] J. Behin, HR. Kavianpour, "A comparative study for the simulation of industrial naphtha reforming reactors with considering pressure drop on catalyst", *Pet. Coal.*, **51**:208–15, 2009.
- [109] E. Pourazadi, R. Vakili, D. Iranshahi, A. Jahanmiri, MR. Rahimpour, "Optimal design of a thermally coupled fluidized bed heat exchanger reactor for hydrogen production and octane improvement in the catalytic naphtha reformers", *Can. J. Chem. Eng.*, **91**:54–65, 2013.
- [110] J. Fathi, MR. Rahimpour, "Sensitivity of catalytic naphtha reformers to different parameters", *Iran. J. Chem. Technol.*, **16**:57–67, 1992.
- [111] J. Ancheyta-Juarez, E. Villafuerte-Macias, "Experimental validation of a kinetic model for naphtha reforming studies in surface science and catalysis", Elsevier Science B.W., p. 133, 2001.
- [112] MR. Rahimpour, D. Iranshahi, E. Pourazadi, AM. Bahmanpour, "A comparative study on a novel combination of spherical and membrane tubular reactors of the catalytic naphtha reforming process". *Int. J. Hydrogen Energy*, **36**:505–51, 2011.
- [113] Y. Hu, H. Su, J. Chu, "Modeling, Simulation and optimization of commercial naphtha catalytic reforming process". In: *Proceedings of the 42nd IEEE conference on decision and control*, Hawaii, USA; 2003.
- [114] T. Lid, S. Skogestad, "Data reconciliation and optimal operation of a catalytic naphtha reformer", *J. Proces. Control*. **18**:320–31, 2008.
- [115] A. Askari, H. Karimi, MR. Rahimi, M. Ghanbari, "Simulation and modeling of catalytic reforming process", *Pet. Coal.*, 54:76–84, 2012.
- [116] J. G. Speight, « *The Chemistry and Technology of Petroleum* », Chemical Industries Marcel Dekker, New York, 1980.
- [117] The Petroleum Handbook, Royal Dutch/Shell Group of Companies, 6th ed. Elsevier, Amsterdam, 1983.
- [118] L. F. Hatch, and S. Matar, "From Hydrocarbons to Petrochemicals", Gulf Publishing Co., Houston, 1981.
- [119] R. E. Kirk and D. F. Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", 3rd ed. Wiley, New York, 1982.
- [120] W. L. Nelson, "Petroleum Refinery Engineering", 4th ed. McGraw-Hill, New York, 1958.
- [121] MZ. Stijepovic, AV. Ostojic, I. Milenkovic, P. Linke, "Development of a kinetic model for catalytic reforming of naphtha and parameter estimation using industrial plant data", *Energy Fuels*, **23**:979–83, 2009.
- [122] American Petroleum Institute Research Project 45, Sixteenth Annual Report, 1954.
- [123] F. G. Ciapetta, R. M. Dobres and R. W. Baker, "Catalytic reforming of pure hydrocarbons and petroleum naphthas". In *Catalysts* (P. H. Emmett, ed.), Reinhold, New York, **VI**, p. 495, 1958.
- [124] F. G. Ciapetta, and D.N. Wallace, "Catalytic naphtha reforming", *catalysis reviews*, **5**, 1, 1971.
- [125] J. N. Beltramini, R. A. Cabrol, E. J. Churin, N. S. Figoli, E. E. Martinelli, and J.M. Parera. *Appl. Catal.*, **17**, 65, 1985.
- [126] P. Whitier, "raffinage et génie chimique", Tome1, 1^{ère} Edition, édition Technip, Paris, 1972.
- [127] P. Leprince, "Le raffinage de pétrole- procédés de transformation", Tom III, 3^{èmes} édition, édition Technip Paris, 1998.
- [128] P. Biloen, JN. Helle, k H. Verbee, FM. Dautzenberg, WMH. Sachtler, "The role of rhenium and sulfur in platinum-based hydrocarbon-conversion catalysts". *J. Catal*, **63**:112–8, 1980.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [129] C G. Michel, W E. Bambrick and R H. Ebel, “ *The roles of chlorine and sulfure in bimetallic Pt-Re / Al₂ O₃ reforming catalyst*”, Fuel Processing Technologie, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, **35**, 1993.
- [130] J C Hayes, U.S. Paten, “ *controlled sulfur content in platinum –rhenium reforming* ”, **3**, 1971.
- [131] H Heinemann, G A. Mills, JB. Hattman and F W. Kirsch, Ind. Eng. Chem., **45**, 130, 1953.
- [132] G A. Mills, H. Heinemann, T. H. Milliken, and A G. Oblad, Ind. Eng. Chem., **45**, 134, 1953.
- [133] FG.Ciapetta and JB. Hunter, Ind. Eng. Chem., **45**, 147, 1953.
- [134] FG.Ciapetta and JB. Hunter, Ind. Eng. Chem., **45**, 155, 1953.
- [135] J H. Sinfelt, Adv. Chem. Eng., **5**, 37, 1964.
- [136] M J. Sterba and V. Haensel, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., **15**, 2, 1976.
- [137] B C. Gates, J R. Katzer, and G C A. Schuit, “ *Chemistry of Catalytic Processes* ”, McGraw-Hill, New York, 1979.
- [138] R. Prins and G C A. Schuit, “ *Chemistry and Chemical Engineering of Catalytic Processes* ”, Sijthoff & Noordhoff, Alphen aan den Rijn, 1980.
- [139] J H. Sinfelt, Catal. Sci. Technol., **1**, 257, 1981.
- [140] J H. Sinfelt, H. Hurwitz, and R A. Shulman, J. Phys. Chem, **64**, 1559, 1960.
- [141] V V. Shipikin, G N. Maslyanskii, B B. Zharkov, and N R. Bursian, Neftekhimiya, **6**, 401, 1966.
- [142] A Q. Ritchie and A C. Nixon, Am. Chem. Soc. Div. Petrol. Chem. Preprint 11, **3**, 93, 1966.
- [143] J M. Parera, J N. Beltramini, C A. Querini, E E. Martinelli, E J. Churin, P E. Aloe, and N S. Figoli, J. Catal., **99**, 39, 1986.
- [144] J E. Germain, “ *Catalytic Conversion of Hydrocarbons* ”, Academic Press, New York, 1969.
- [145] P B. Weisz, 2nd Cong. Int. Catal, Technip, Paris, 1961, p. 937.
- [146] J H. Sinfelt, H. Hurwitz and J C. Rohrer, J. Catal., **1**, 481, 1962.
- [147] A J. Silvestri, P A. Naro, and R L. Smith, J. Casal., **14**, 386, 1969.
- [148] W P. Hettinger, C D. Keith, J L. Grings, and J W. Teter, Ind. Eng. Chem., **47**, 719, 1955.
- [149] C A. Querini, N S. Figoli, and J M. Parera, Appl. Catal., **52**, 249, 1989.
- [150] G N. Maslyanskii, N R. Bursian, and S A. Barkan, Zhur. Prikl. Khim., **39**, 3, 650, 1966.
- [151] P. Berteau and B. Delmon, Cata. Today, **5**, 121, 1989.
- [152] G L C. Maire and F G. Garin, Catal. Sci. Technol., **6**, 161, 1984.
- [153] V. Haensel and G. R. Donaldson, Ind. Eng. Chem, **43**, 2102, 1951.
- [154] V K. Shum, J B. Butt and W M H. Sachtler, J. Catal., **99**, 126, 1986.
- [155] Yu M. Zhorov, G M. Panchen.kov and Yu. N. Kartashev, Kinet. Catal., **22**, 1058, 1981.
- [156] R. Burch and A J. Mitchell, Appl. Catal., **6**, 121, 1983.
- [157] J. Barbier, “ *In Catalyst Deactivation* ” (B. Delmon and G F. Froment, eds.), Elsevier, Amsterdam, p.1, 1987.
- [158] J M. Parera, R J. Verderone and C A. Querini, “ *In Catalyst Deactivation* ” (B. Delmon and G F. Froment, eds.). Elsevier, Amsterdam, p.135, 1987.
- [159] S.Raseev, “ *Thermal and catalytic processes in petroleum refining* ”, Marcel Dekker Inc., New York, 2003.
- [160] MD. Edgar, “ *Catalytic Reforming of Naphtha in Petroleum Refineries* ”, In: Applied Industrial Catalysis, 1, New York: Academic Press Inc., 1983.
- [161] C N. Satterfield, “ *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice* ”, McGraw-Hill, New York, 1991.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [162] Naftec Spa, “ Manuel opératoire de l’unité 100 magnaforming RA1K ”, date de mise en application : 06 novembre 2004.
- [163] DM. Little, “ Catalytic Reforming ”, Tulsa, Oklahoma: PennWell Publ. Co., 1985.
- [164] RL. Peer, RW Bennet, DE Felch, RG Kabza, “ Platforming Leading Octane Technology ”, UOP, 1990.
- [165] EM. Blue, GD Gould, CJ Egan, TR Huges, “ Production of Aromatic Hydrocarbons by Low-Pressure Rheniforming ”, Chevron Research Co., California, Oct. 21, 1975.
- [166] J. Ancheyta-Jua´ rez, E Aguilar-Rodriguez, Oil Gas J. 92: 93, Jan. 31, 1994.
- [167] E. Aguilar-Rodriguez, J Ancheyta-Jua´ rez, Oil Gas J. 92: 80, July 25, 1994.
- [168] Marécot, J Barbiér, “ Deactivation by Coking ”, In: GJ. Antos, AM. Aitahi, JM. Parera, eds., “ Catalytic Naphtha Reforming ”, New York: Marcel Dekker Inc., 1995, pp. 279–311.
- [169] FG. Ciapetta, U.S. Patent 2,550,531, 1951.
- [170] FG. Ciapetta, R M. Dobres and RW. Baker, “ Catalytic reforming of pure hydrocarbons and petroleum naphthas in Catalysis ”, P. H. Emmet (Ed.), Reinhold, New York, 1958, Vol. VI, p. 495.
- [171] J. Liers, J. Mensinger, A. Mo¨sch, W. Reschetilowski, “ Hydrocarbon Processing ”, 72: 181, Aug. 1993.

ANNEXE

LISTING DU PROGRAMME

Listing du programme

```

-----
% Programme principal
-----
clear all
close all
clc
run ('C:\shootingmethod.m')
run ('C:\shootingmethod.m')
run ('C:\shootingmethod.m')
run ('C:\shootingmethod.m')
save work_spacel.mat;
%load work_spacel.mat;
P1=[];
P2=[];P3=[];P4=[];
P1(1:11)=[u_fsto_R1(:,1)];
P2(1:10)=NaN;
P2(11:21)=[u_fsto_R2(:,1)];
P3(1:20)=NaN;
P3(21:31)=[u_fsto_R3(:,1)];
P4(1:30)=NaN;
P4(31:41)=[u_fsto_R4(:,1)];
figure (1);
plot(P1,'r'); xlabel('Hauteur adimensionnelle des lits catalytique');
ylabel('Composition adimensionnelle des Paraffines Y_{P}');grid
hold on
plot(P2,'r');
hold on
plot(P3,'r');
hold on
plot(P4,'r');N1=[];
N2=[];N3=[];N4=[];
N1(1:11)=[u_fsto_R1(:,3)];
N2(1:10)=NaN;
N2(11:21)=[u_fsto_R2(:,3)];
N3(1:20)=NaN;
N3(21:31)=[u_fsto_R3(:,3)];
N4(1:30)=NaN;
N4(31:41)=[u_fsto_R4(:,3)];
figure (2);
plot(N1,'b .'); xlabel('Hauteur adimensionnelle des lits catalytique');
ylabel('Composition adimensionnelle des Naphtènes Y_{N}');grid
hold on
plot(N2,'b .');
hold on
plot(N3,'b .');
hold on
plot(N4,'b .');
A1=[];
A2=[];A3=[];A4=[];
A1(1:11)=[u_fsto_R1(:,5)];
A2(1:10)=NaN;
A2(11:21)=[u_fsto_R2(:,5)];
A3(1:20)=NaN;
A3(21:31)=[u_fsto_R3(:,5)];
A4(1:30)=NaN;
A4(31:41)=[u_fsto_R4(:,5)];
figure (3);
plot(A1,'g .'); xlabel('Hauteur adimensionnelle des lits catalytique');
ylabel('Composition adimensionnelle des Aromatiques Y_{A}');grid
hold on
plot(A2,'g .');
hold on
plot(A3,'g .');
hold on
plot(A4,'g .');

```

```

H1=[];
H2=[];H3=[];H4=[];
H1(1:11)=[u_fsto_R1(:,7)];
H2(1:10)=NaN;
H2(11:21)=[u_fsto_R2(:,7)];
H3(1:20)=NaN;
H3(21:31)=[u_fsto_R3(:,7)];
H4(1:30)=NaN;
H4(31:41)=[u_fsto_R4(:,7)];
figure(4);
plot(H1,'o .'); xlabel('Hauteur adimensionnelle des lits catalytique');
ylabel('Composition adimensionnelle Hydrogène');grid
hold on
plot(H2,'o .');
hold on
plot(H3,'o .');
hold on
plot(H4,'o .');
C1=[];
C2=[];C3=[];C4=[];
C1(1:11)=[u_fsto_R1(:,9)];
C2(1:10)=NaN;
C2(11:21)=[u_fsto_R2(:,9)];
C3(1:20)=NaN;
C3(21:31)=[u_fsto_R3(:,9)];
C4(1:30)=NaN;
C4(31:41)=[u_fsto_R4(:,9)];
figure(5);
plot(C1,'p '); xlabel('Hauteur adimensionnelle des lits catalytique');
ylabel('Composition adimensionnelle des Produits légers Y_{C}');grid
hold on
plot(C2,'p ');
hold on
plot(C3,'p ');
hold on
plot(C4,'p ');
Temp1=[];
Temp2=[];Temp3=[];Temp4=[];
Temp1(1:11)=[u_fsto_R1(:,11)];
Temp2(1:10)=NaN;
Temp2(11:21)=[u_fsto_R2(:,11)];
Temp3(1:20)=NaN;
Temp3(21:31)=[u_fsto_R3(:,11)];
Temp4(1:30)=NaN;
Temp4(31:41)=[u_fsto_R4(:,11)];
figure(6);
plot(Temp1,'t . '); xlabel('Hauteur adimensionnelle des lits catalytique');
ylabel('Température adimensionnelle');grid
hold on
plot(Temp2,'t . ');
hold on
plot(Temp3,'t . ');
hold on
plot(Temp4,'t . ');
%-----
% Equations de la phase fluide
%-----
function dG=equation_f(ksi,G)
dG=zeros(12,1);
global YS1 YS3 YS5 YS7 YS9 YS11 i
global Biot_chaleur
global Peclet_chaleur Peclet_masse
global ratio1 ratio2 epsilon_f gamma
global parametre2
[parametre1]=subroutine_parametre(ksi,ratio2);
a=Peclet_masse+2*parametre1;
b=-2*(Peclet_masse*parametre1-parametre2);
c=-2*parametre2;

```

ANNEXE : LISTING DU PROGRAMME

```

aa=Peclet_chaleur+2*parametrel;
parametre2bis=((1-epsilon_f)*gamma*Biot_chaleur)/(ratio1^2);
bb=-2*(Peclet_chaleur*parametrel-parametre2bis);
cc=-2*parametre2bis;
dG(1)=G(2);
dG(2)=a*G(2)+b*G(1)+c*YS1(i);
dG(3)=G(4);
dG(4)=a*G(4)+b*G(3)+c*YS3(i);
dG(5)=G(6);
dG(6)=a*G(6)+b*G(5)+c*YS5(i);
dG(7)=G(8);
dG(8)=a*G(8)+b*G(7)+c*YS7(i);
dG(9)=G(10);
dG(10)=a*G(10)+b*G(9)+c*YS9(i);
dG(11)=G(12);
dG(12)=aa*G(12)+bb*G(11)+cc*YS11(i);
end
%-----
% Equations de la phase solide
%-----
function dy=equation_s(s,Y)
dy=zeros(12,1);
global constante1 constante2
global constante3 constante4 constante5 constante6 constante7
global sigma0_1 sigma0_2
global G01 G03
global Thiele_1 Thiele_2 Thiele_3 Thiele_4
global Prater_1 Prater_2 Prater_3 Prater_4
global fs_1 fs_2 fs_3 mu_1 mu_2 mu_3 N_c
%-----
variable=Y(11)/(1+Y(11));
%-----
% calcul de r1_bar
%-----
ke1_bar=exp(constante4*variable);
ksi_1=exp(constante3*variable);
TEMP1=ksi_1*(sigma0_1*ke1_bar*Y(3)-Y(5)*(Y(7)^3));
r1_bar=TEMP1/constante1;
%-----
% calcul de r2_bar
%-----
ke2_bar=exp(constante6*variable);
ksi_2=exp(constante5*variable);
TEMP2=ksi_2*((sigma0_2*ke2_bar*Y(3)*Y(7))-Y(1));
r2_bar=TEMP2/constante2;
%-----
% calcul de r3_bar
%-----
k3_bar=exp(constante7*variable);
r3_bar=(k3_bar*Y(3))/G03;
%-----
% calcul de r4_bar
%-----
k4_bar=exp(constante7*variable);
r4_bar=(k4_bar*Y(1))/G01;
%-----
% Calcul des fonctions de distributions
%-----
[a1,a2,a3]=subroutine_distribution(s,mu_1,mu_2,mu_3);
FS1=fs_1*a1;
FS23=fs_2*a2+fs_3*a3;
TT4=FS1*(Thiele_4^2)*r4_bar;
TT2=FS23*(Thiele_2^2)*r2_bar;
GAMMAP=(TT4-TT2);
TT3= FS1*r3_bar*(Thiele_3^2);
TT12=FS23*(r1_bar*(Thiele_1^2)+r2_bar*(Thiele_2^2));
GAMMAN=(TT3+TT12);
GAMMAA=-FS23*(r1_bar*(Thiele_1^2));

```

ANNEXE : LISTING DU PROGRAMME

```

TT21=r2_bar*(Thiele_2)-3*r1_bar*(Thiele_1)+(N_c/3)*r3_bar*(Thiele_3)+...
((N_c-3)/3)*r4_bar*(Thiele_4);
GAMMAH2=FS23*TT21;
TT34=r3_bar*(Thiele_3^2)+r4_bar*(Thiele_4^2);
GAMMAC=-FS1*TT34;
TT2a=3*Prater_1*(Thiele_1)*r1_bar;
TT2b=Prater_2*(Thiele_2)*r2_bar;
TT4a=(N_c/3)*Prater_3*(Thiele_3)*r3_bar;
TT4b=((N_c-3)/3)*Prater_4*(Thiele_4)*r4_bar;
GPSI=-FS23*(TT2a+TT2b)-FS1*(TT4a+TT4b);
% -----
dy(1)=Y(2);
dy(2)=GAMMAP-Y(2)/s;
dy(3)=Y(4);
dy(4)=GAMMAN-Y(4)/s;
dy(5)=Y(6);
dy(6)=GAMMAA-Y(6)/s;
dy(7)=Y(8);
dy(8)=GAMMAH2-Y(8)/s;
dy(9)=Y(10);
dy(10)=GAMMAC-Y(10)/s;
dy(11)=Y(12);
dy(12)=GPSI-Y(12)/s;
end
% -----
% Solveur de la phase fluide
% -----
function F=solver_f(x)
global Peclet_chaleur Peclet_masse j u_fsto_R1 i
global G01 G03 G05 G07 G09
options=odeset('RelTol', 1e-3, 'AbsTol', [1e-6, 1e-6, 1e-6, 1e-6, 1e-6, 1e-6, 1e-6, 1e-6, 1e-6, 1e-6, 1e-6, 1e-6]);
a1=Peclet_masse*(x(1)-G01);
a2=Peclet_masse*(x(2)-G03);
a3=Peclet_masse*(x(3)-G05);
a4=Peclet_masse*(x(4)-G07);
a5=Peclet_masse*(x(5)-G09);
a6=Peclet_chaleur*x(6);
i=0;
x0=[ x(1); a1; x(2); a2; x(3); a3; x(4); a4; x(5); a5; x(6); a6];
Td=0;
Tf=1;

[ksi,u_f]=ode15s(@equation_f, [Td,Tf],x0, options);
lksi=length(ksi);

F=[u_f(lksi,2),u_f(lksi,4),u_f(lksi,6),u_f(lksi,8),u_f(lksi,10),u_f(lksi,12)];
% -----
% Solveur de la phase solide
% -----
function F=solver_s(x)
global Biot_masse Biot_chaleur us
global G1 G3 G5 G7 G9 G11 u s kssi count YS1 YS3 YS5 YS7 YS9 YS11
pas=0.1;
Td=0.01;
Tf=1;
x0=[ x(1); 0; x(2); 0; x(3); 0; x(4); 0; x(5); 0; x(6); 0];
options=odeset('RelTol', 1e-3, 'AbsTol', [1e-3, 1e-3, 1e-3, 1e-3, 1e-3, 1e-3, 1e-3, 1e-3, 1e-3, 1e-3, 1e-3, 1e-3]);
[s,u]=ode15s(@equation_s, [Td,Tf],x0, options);

YS1(kssi)=us(kssi,1s,1);
YS3(kssi)=us(kssi,1s,3);
YS5(kssi)=us(kssi,1s,5);
YS7(kssi)=us(kssi,1s,7);
YS9(kssi)=us(kssi,1s,9);
YS11(kssi)=us(kssi,1s,11);
F=[us(kssi,1s,2)-Biot_masse*(G1(kssi,1)-us(kssi,1s,1)), us(kssi,1s,4)..

```

ANNEXE : LISTING DU PROGRAMME

```

-Biot_masse*(G3(kssi,1)-us(kssi,ls,3)),us(kssi,ls,6)-Biot_masse*(G5(kssi,1)...
-us(kssi,ls,5));us(kssi,ls,8)-Biot_masse*(G7(kssi,1)-us(kssi,ls,7)),
us(kssi,ls,10)-Biot_masse*(G9(kssi,1)-us(kssi,ls,9)),us(kssi,ls,12)...
-Biot_chaleur*(G11(kssi,1)-us(kssi,ls,11));
end
%-----
%function distribution (mu_1,mu_2,mu_3)
%-----
function [a1,a2,a3]=subroutine_distribution(s,mu_1,mu_2,mu_3)
a1=ones(1,100);
a2=ones(1,100);
a3=ones(1,100);
if mu_1==0
a1=(s+1)/(s+1);
end
if mu_2==0
a2=(s+1)/(s+1);
end
if mu_3==0
a3=(s+1)/(s+1);
end
if mu_1==1
a1=1.5*s;
end
if mu_2==1
a2=1.5*s;
end
if mu_3==1
a3=1.5*s;
end
if mu_1==-1
a1=3*(1-s);
end
if mu_2==-1
a2=3*(1-s);
end
if mu_3==-1
a3=3*(1-s);
end
if mu_1==2
a1=2*s.^2;
end
if mu_2==2
a2=2*(s.^2);
end
if mu_3==2
a3=2*(s.^2);
end
if mu_1==-2;
a1=6*(1-s).^2;
end

if mu_2==-2;
a2=6*(1-s).^2;
end
if mu_3==-2;
a3=6*(1-s).^2;
end
%-----
% function [parametre1]
%-----
function [parametre1]=subroutine_parametre(ksi,ratio2)
parametre1=ones(100,1);
parametre1=(ksi-0.5)/(ratio2^2-(ksi-0.5)^2);
end

```

ANNEXE : LISTING DU PROGRAMME

```

%-----
Shooting Method R1
%-----
clc
close all
global Biot_masse Biot_chaleur
global Peclet_chaleur Peclet_masse
global ratio1 ratio2 epsilon_f gamma alpha G1 G3 G5 G7 G9 G11 kssi fs_1 fs_2 fs_3
global parametre2 Thiele_1 Thiele_2 Thiele_3 Thiele_4
global Prater_1 Prater_2 Prater_3 Prater_4
global constante1 constante2
global constante3 constante4 constante5 constante6 constante7
global sigma0_1 sigma0_2
global Tf_0 P_TOT N_c;
global u_fsto_R1 mu_1 mu_2 mu_3 count
global G01 G03 G05 G07 G09
mu_1=0;
mu_2=0;
mu_3=0;
N_c=11;
alpha=1000;
gamma=0.001;
Tf_0=704;
P_TOT=1460;
fs_1=0.66;
fs_2=0.17;
fs_3=0.17;
epsilon_f=0.4;
ratio1=0.00093;
ratio2=2.27;
Peclet_masse=20;
Peclet_chaleur=3.091;
Thiele_1=0.15;
Thiele_2=0.16;
Thiele_3=0.17;
Thiele_4=0.18;
Prater_1=-.71000;
Prater_2=+.360009;
Prater_3=+.510009;
Prater_4=+.560006;
G1=0.45*ones(11,1);
G3=0.1*ones(11,1);
G5=0.15*ones(11,1);
G7=0.003*ones(11,1);
G9=0.0*ones(11,1);
G11=-0.12*ones(11,1);
Biot_masse=0.01;
Biot_chaleur=0.01;
G01=0.64 ;
G03=0.29;
G05=0.07;
G07=0.002;
G09=0;
constante3=-9695/(1.8*Tf_0);
constante4=46045/(1.8*Tf_0);
constante5=50550/(1.8*Tf_0);
constante6=8000/(1.8*Tf_0);
constante7=63800/(1.8*Tf_0);
ke0_1=1.04*(1e+6)*exp(46.15-constante4);
ke0_2=9.87*(1e-3)*exp(-7.12+constante6);
sigma0_1=ke0_1/(P_TOT^3);
sigma0_2=ke0_2*P_TOT;
constante1=sigma0_1*G03-G05*(G07^3);
constante2=sigma0_2*G03*G07-G01;
x=[0.5; 0.30; 0.05; 0; 0.0; -0.12];
parametre2=(1-epsilon_f)*alpha*Biot_masse;

```


ANNEXE : LISTING DU PROGRAMME

```

x_s=[0.6 0.25 0.05 0.05 0.005 0.08;
    0.6 0.25 0.05 0.05 0.005 0.08;
    0.6 0.25 0.05 0.05 0.005 0.08;
    0.6 0.25 0.05 0.05 0.005 0.08;
    0.6 0.25 0.05 0.05 0.005 0.08;
    0.6 0.25 0.05 0.05 0.005 0.08;
    0.6 0.25 0.05 0.05 0.005 0.08;
    0.6 0.25 0.05 0.05 0.005 0.08;
    0.6 0.25 0.05 0.05 0.005 0.08;
    0.6 0.25 0.05 0.05 0.005 0.08;];
options=optimset('display','iter');
OPTIONS = optimset('Algorithm','Levenberg-Marquardt');
F=fsolve(@solver_s,x_s(kssi,:),OPTIONS);
x1=fsolve(@solver_f,x,options);
for i=1:11:1
tol=((G1(i,1)-u_fsto_R1(i,1))^2+(G3(i,1)-u_fsto_R1(i,3))^2+(G5(i,1)...
-u_fsto_R1(i,5))^2+(G7(i,1)-u_fsto_R1(i,7))^2+(G9(i,1)-u_fsto_R1(i,9))^2...
+(G11(i,1)-u_fsto_R1(i,11))^2);
end
input=u_fsto_R1(1,1)+u_fsto_R1(1,3)+u_fsto_R1(1,5)+u_fsto_R1(1,7)+u_fsto_R1(1,9)
output=u_fsto_R1(11,1)+u_fsto_R1(11,3)+u_fsto_R1(11,5)+u_fsto_R1(11,7)+...
u_fsto_R1(11,9)
Delta_T=(u_fsto_R1(11,11)-u_fsto_R1(1,11))*Tf_0
else
input=u_fsto_R1(1,1)+u_fsto_R1(1,3)+u_fsto_R1(1,5)+u_fsto_R1(1,7)+u_fsto_R1(1,9)
output=u_fsto_R1(11,1)+u_fsto_R1(11,3)+u_fsto_R1(11,5)+u_fsto_R1(11,7)+...
u_fsto_R1(11,9)
Delta_T=(u_fsto_R1(11,11)-u_fsto_R1(1,11))*Tf_0
break
end
end
%-----
Shooting Method R2
%-----
clc
close all
global Biot_masse Biot_chaleur
global Peclet_chaleur Peclet_masse
global ratio1 ratio2 epsilon_f gamma alpha G1 G3 G5 G7 G9 G11 kssi fs_1 fs_2 fs_3
global parametre2 Thiele_1 Thiele_2 Thiele_3 Thiele_4
global Prater_1 Prater_2 Prater_3 Prater_4
global constante1 constante2
global constante3 constante4 constante5 constante6 constante7
global sigma0_1 sigma0_2
global Tf_0 P_TOT N_c;
global u_fsto_R2 mu_1 mu_2 mu_3 count
global G01 G03 G05 G07 G09
mu_1=0;
mu_2=0;
mu_3=0;
N_c=11;
alpha=2000;
gamma=0.001;
Tf_0=761;
P_TOT=1350;
fs_1=0.66;
fs_2=0.17;
fs_3=0.17;
epsilon_f=0.4;
ratio1=0.000875;
ratio2=2.49;
Peclet_masse=18;
Peclet_chaleur=2.139;
Thiele_1=0.15;
Thiele_2=0.16;
Thiele_3=0.17;
Thiele_4=0.18;

```

ANNEXE : LISTING DU PROGRAMME

```

Prater_1=-.71000;
Prater_2=+.360009;
Prater_3=+.510009;
Prater_4=+.560006;
G1=0.38*ones(11,1);
G3=0.10*ones(11,1);
G5=0.30*ones(11,1);
G7=0.08*ones(11,1);
G9=0*ones(11,1);
G11=-0.14*ones(11,1);
Biot_masse=0.01;
Biot_chaleur=0.01;
G01=u_fsto_R1(11,1) ;
G03=u_fsto_R1(11,3);
G05=u_fsto_R1(11,5);
G07=u_fsto_R1(11,7);
G09=u_fsto_R1(11,9);
constante3=-9695/(1.8*Tf_0);
constante4=46045/(1.8*Tf_0);
constante5=50550/(1.8*Tf_0);
constante6=8000/(1.8*Tf_0);
constante7=63800/(1.8*Tf_0);
ke0_1=1.04*(1e+6)*exp(46.15-constante4);
ke0_2=9.87*(1e-3)*exp(-7.12+constante6);
sigma0_1=ke0_1/(P_TOT^3);
sigma0_2=ke0_2*P_TOT;
constante1=sigma0_1*G03-G05*(G07^3);
constante2=sigma0_2*G03*G07-G01;
x=[0.5; 0.30; 0.05; 0.02; 0.0; -0.14];
parametre2=(1-epsilon_f)*alpha*Biot_masse;
x_s=[0.6 0.25 0.05 0.05 0.005 0.08;
      0.6 0.25 0.05 0.05 0.005 0.08;
      0.6 0.25 0.05 0.05 0.005 0.08;
      0.6 0.25 0.05 0.05 0.005 0.08;
      0.6 0.25 0.05 0.05 0.005 0.08;
      0.6 0.25 0.05 0.05 0.005 0.08;
      0.6 0.25 0.05 0.05 0.005 0.08;
      0.6 0.25 0.05 0.05 0.005 0.08;
      0.6 0.25 0.05 0.05 0.005 0.08;
      0.6 0.25 0.05 0.05 0.005 0.08;
      0.6 0.25 0.05 0.05 0.005 0.08;];
options=optimset('display','iter');
OPTIONS = optimset('Algorithm','Levenberg-Marquardt');
F=fsolve(@solver_s,x_s(kssi,:),OPTIONS);
x1=fsolve(@solver_f,x,options);
for i=1:11:1
tol=(G1(i,1)-u_fsto_R2(i,1))^2+(G3(i,1)-u_fsto_R2(i,3))^2+(G5(i,1)...
-u_fsto_R2(i,5))^2+(G7(i,1)-u_fsto_R2(i,7))^2+(G9(i,1)-u_fsto_R2(i,9))^2...
+(G11(i,1)-u_fsto_R2(i,11))^2);
end
tol
output=G1(11,1)+G3(11,1)+G5(11,1)+G7(11,1)+G9(11,1)
input=u_fsto_R2(1,1)+u_fsto_R2(1,3)+u_fsto_R2(1,5)+u_fsto_R2(1,7)+u_fsto_R2(1,9)
output=u_fsto_R2(11,1)+u_fsto_R2(11,3)+u_fsto_R2(11,5)+u_fsto_R2(11,7)+...
u_fsto_R2(11,9) ;
Delta_T=(u_fsto_R2(11,11)-u_fsto_R2(1,11))*Tf_0 ;
else
input=u_fsto_R2(1,1)+u_fsto_R2(1,3)+u_fsto_R2(1,5)+u_fsto_R2(1,7)+u_fsto_R2(1,9)
output=u_fsto_R2(11,1)+u_fsto_R2(11,3)+u_fsto_R2(11,5)+u_fsto_R2(11,7)+...
u_fsto_R2(11,9)
Delta_T=(u_fsto_R2(11,11)-u_fsto_R2(1,11))*Tf_0
break
end
end
end

```

ANNEXE : LISTING DU PROGRAMME

```

%-----
Shooting Method R3
%-----
clc
close all
global Biot_masse Biot_chaleur
global Peclet_chaleur Peclet_masse
global ratio1 ratio2 epsilon_f gamma alpha G1 G3 G5 G7 G9 G11 kssi fs_1 fs_2 fs_3
global parametre2 Thiele_1 Thiele_2 Thiele_3 Thiele_4
global Prater_1 Prater_2 Prater_3 Prater_4
global constante1 constante2
global constante3 constante4 constante5 constante6 constante7
global sigma0_1 sigma0_2
global Tf_0 P_TOT N_c;
global u_fsto_R3 mu_1 mu_2 mu_3 count
global G01 G03 G05 G07 G09
mu_1=0;
mu_2=0;
mu_3=0;
N_c=11;
alpha=10000;
gamma=0.001;
Tf_0=787;
P_TOT=1230;
fs_1=0.60;
fs_2=0.14;
fs_3=0.26;
epsilon_f=0.4;
ratio1=0.00069;
ratio2=2.94;
Peclet_masse=15;
Peclet_chaleur=1.355;
Thiele_1=0.15;
Thiele_2=0.16;
Thiele_3=0.17;
Thiele_4=0.18;
Prater_1=-.71000;
Prater_2=+.360009;
Prater_3=+.510009;
Prater_4=+.560006;
G1=0.37*ones(11,1);
G3=0.06*ones(11,1);
G5=0.47*ones(11,1);
G7=0.103*ones(11,1);
G9=0.01*ones(11,1);
G11=-0.21*ones(11,1);
Biot_masse=0.01;
Biot_chaleur=0.01;
G01=u_fsto_R2(11,1);
G03=u_fsto_R2(11,3);
G05=u_fsto_R2(11,5);
G07=u_fsto_R2(11,7);
G09=u_fsto_R2(11,9);
constante4=46045/(1.8*Tf_0);
constante5=50550/(1.8*Tf_0);
constante6=8000/(1.8*Tf_0);
constante7=63800/(1.8*Tf_0);
ke0_1=1.04*(1e+6)*exp(46.15-constante4);
ke0_2=9.87*(1e-3)*exp(-7.12+constante6);
constante3=-9695/(1.8*Tf_0);
sigma0_1=ke0_1/(P_TOT^3);
sigma0_2=ke0_2*P_TOT;
constante1=sigma0_1*G03-G05*(G07^3);
constante2=sigma0_2*G03*G07-G01;
parametre2=(1-epsilon_f)*alpha*Biot_masse;

```

ANNEXE : LISTING DU PROGRAMME

```

x_s=[0.6 0.25 0.05 0.05 0.005 0.08;
    0.6 0.25 0.05 0.05 0.005 0.08;
    0.6 0.25 0.05 0.05 0.005 0.08;
    0.6 0.25 0.05 0.05 0.005 0.08;
    0.6 0.25 0.05 0.05 0.005 0.08;
    0.6 0.25 0.05 0.05 0.005 0.08;
    0.6 0.25 0.05 0.05 0.005 0.08;
    0.6 0.25 0.05 0.05 0.005 0.08;
    0.6 0.25 0.05 0.05 0.005 0.08;
    0.6 0.25 0.05 0.05 0.005 0.08;];
options=optimset('display','iter');
count=0
OPTIONS = optimset('Algorithm','Levenberg-Marquardt');
F=fsolve(@solver_s,x_s(kssi,:),OPTIONS);
kssi
x1=fsolve(@solver_f,x,options);
for i=1:11:1
tol=((G1(i,1)-u_fsto_R3(i,1))^2+(G3(i,1)-u_fsto_R3(i,3))^2+(G5(i,1)...
-u_fsto_R3(i,5))^2+(G7(i,1)-u_fsto_R3(i,7))^2+(G9(i,1)-u_fsto_R3(i,9))^2+...
(G11(i,1)-u_fsto_R3(i,11))^2);
end
input=u_fsto_R3(1,1)+u_fsto_R3(1,3)+u_fsto_R3(1,5)+u_fsto_R3(1,7)+u_fsto_R3(1,9)
output=u_fsto_R3(11,1)+u_fsto_R3(11,3)+u_fsto_R3(11,5)+u_fsto_R3(11,7)+..
u_fsto_R3(11,9)
Delta_T=(u_fsto_R3(11,11)-u_fsto_R3(1,11))*Tf_0
pause
else
input=u_fsto_R3(1,1)+u_fsto_R3(1,3)+u_fsto_R3(1,5)+u_fsto_R3(1,7)+u_fsto_R3(1,9)
output=u_fsto_R3(11,1)+u_fsto_R3(11,3)+u_fsto_R3(11,5)+u_fsto_R3(11,7)+..
u_fsto_R3(11,9)
Delta_T=(u_fsto_R3(11,11)-u_fsto_R3(1,11))*Tf_0
break
end
end
%-----
Shooting Method R4
%-----
clc
close all
global Biot_masse Biot_chaleur
global Peclet_chaleur Peclet_masse
global ratio1 ratio2 epsilon_f gamma alpha G1 G3 G5 G7 G9 G11 kssi fs_1 fs_2 fs_3
global parametre2 Thiele_1 Thiele_2 Thiele_3 Thiele_4
global Prater_1 Prater_2 Prater_3 Prater_4
global constante1 constante2
global constante3 constante4 constante5 constante6 constante7
global sigma0_1 sigma0_2
global Tf_0 P_TOT N_c;
global u_fsto_R4 mu_1 mu_2 mu_3 count
global G01 G03 G05 G07 G09
mu_1=0;
mu_2=0;
mu_3=0;
N_c=11;
alpha=10000;
gamma=0.001;
Tf_0=787;
P_TOT=1130;
fs_1=0.60;
fs_2=0.14;
fs_3=0.26;
epsilon_f=0.4;
ratio1=0.00069;
ratio2=2.94;
Peclet_masse=15;
Peclet_chaleur=1.03;
Thiele_1=0.15;

```

ANNEXE : LISTING DU PROGRAMME

```

Thiele_2=0.16;
Thiele_3=0.17;
Thiele_4=0.18;
Prater_1=-.71000;
Prater_2=+.360009;
Prater_3=+.510009;
Prater_4=+.560006;
G1=0.325*ones(11,1);
G3=0.019*ones(11,1);
G5=0.628*ones(11,1);
G7=0.04*ones(11,1);
G9=0.012*ones(11,1);
G11=-0.118*ones(11,1);
Biot_masse=0.01;
Biot_chaleur=0.01;
G01=u_fsto_R3(11,1) ;
G03=u_fsto_R3(11,3);
G05=u_fsto_R3(11,5);
G07=u_fsto_R3(11,7);
G09=u_fsto_R3(11,9);
constante3=-9695/(1.8*Tf_0);
constante4=46045/(1.8*Tf_0);
constante5=50550/(1.8*Tf_0);
constante6=8000/(1.8*Tf_0);
constante7=63800/(1.8*Tf_0);
ke0_1=1.04*(1e+6)*exp(46.15-constante4);
ke0_2=9.87*(1e-3)*exp(-7.12+constante6);
sigma0_1=ke0_1/(P_TOT^3);
sigma0_2=ke0_2*P_TOT;
constante1=sigma0_1*G03-G05*(G07^3);
constante2=sigma0_2*G03*G07-G01;
x=[0.5; 0.30; 0.05; 0.02; 0.0; -0.118];
parametre2=(1-epsilon_f)*alpha*Biot_masse;
x_s=[0.6 0.25 0.05 0.05 0.005 0.08;
      0.6 0.25 0.05 0.05 0.005 0.08;
      0.6 0.25 0.05 0.05 0.005 0.08;
      0.6 0.25 0.05 0.05 0.005 0.08;
      0.6 0.25 0.05 0.05 0.005 0.08;
      0.6 0.25 0.05 0.05 0.005 0.08;
      0.6 0.25 0.05 0.05 0.005 0.08;
      0.6 0.25 0.05 0.05 0.005 0.08;
      0.6 0.25 0.05 0.05 0.005 0.08;
      0.6 0.25 0.05 0.05 0.005 0.08;];
options=optimset('display','iter');
OPTIONS = optimset('Algorithm','Levenberg-Marquardt');
F=fsolve(@solver_s,x_s(kssi,:),OPTIONS);
x1=fsolve(@solver_f,x,options);
for i=1:11:1
tol=(G1(i,1)-u_fsto_R4(i,1))^2+(G3(i,1)-u_fsto_R4(i,3))^2+...
(G5(i,1)-u_fsto_R4(i,5))^2+(G7(i,1)-u_fsto_R4(i,7))^2+(G9(i,1)...
-u_fsto_R4(i,9))^2+(G11(i,1)-u_fsto_R4(i,11))^2);
End
tol
pause
input=u_fsto_R4(1,1)+u_fsto_R4(1,3)+u_fsto_R4(1,5)+u_fsto_R4(1,7)+u_fsto_R4(1,9)
output=u_fsto_R4(11,1)+u_fsto_R4(11,3)+u_fsto_R4(11,5)+u_fsto_R4(11,7)+..
u_fsto_R4(11,9)
Delta_T=(u_fsto_R4(11,11)-u_fsto_R4(1,11))*Tf_0
else
input=u_fsto_R4(1,1)+u_fsto_R4(1,3)+u_fsto_R4(1,5)+u_fsto_R4(1,7)+u_fsto_R4(1,9)
output=u_fsto_R4(11,1)+u_fsto_R4(11,3)+u_fsto_R4(11,5)+u_fsto_R4(11,7)+..
u_fsto_R4(11,9)
Delta_T=(u_fsto_R4(11,11)-u_fsto_R4(1,11))*Tf_0
break
end
end
end

```

ملخص

لقد قمنا بالتحليل حسب نظرة الجانب الصناعي من جهة، العروض الإيجابية والتحسينات المقدمة من طرف محفز ثنائي المعدن وثنائي الوظيفة $Pt - Re / Al_2O_3$ الموجود بوحدة الإصلاح التحفيزي لعينات النفط الناتجة من تقطير البترول الخام الجزائري في مصفاة سكيكدة بالجزائر، ومن جهة أخرى، من أجل تحسين أداء المفاعلات التي تمثل علب سوداء داخل مصفاة سكيكدة بالجزائر، وبما أن معظم النماذج الرياضية للمفاعلات المعروضة والمتوفرة هي نماذج متجانسة، في حين يعتبر تفاعل الإصلاح التحفيزي للنفثا بطبيعته غير متجانس، لذلك اقترحنا النموذج الغير متجانس الذي يسلط الضوء على تأثير التوزيع الغير منتظم للمواقع النشطة للمحفز: البلاتينيوم، الرينيوم والحمض على انتاج المركبات العطرية.

الكلمات الرئيسية: محفز ثنائي الوظيفة، الإصلاح التحفيزي، النموذج الغير متجانس، المواقع النشطة، التوزيع الغير منتظم، المركبات العطرية.

Résumé

Nous avons analysé du point de vue industriel, d'une part, les performances présentées par le catalyseur bimétallique bifonctionnel $Pt - Re / Al_2O_3$ de l'unité de reformage catalytique des coupes naphtas issues de la distillation du pétrole brut Algérien au sein de la raffinerie de Skikda. D'autre part, et dans le but d'améliorer les performances des réacteurs, qui représentent des boîtes noires, dans la raffinerie de Skikda, nous avons suggéré un modèle mathématique hétérogène qui met en évidence l'impact de la distribution non uniforme des sites actifs de Pt, de Re et d'acide sur la production du reformat. La plupart des modèles de réacteurs présentés dans la littérature sont des modèles homogènes, alors que la réaction de reformage catalytique de naphta est intrinsèquement un processus hétérogène.

Mots Clés : catalyseur bi-fonctionnel, reformage catalytique, modèle hétérogène, sites actifs, distribution non uniforme, reformat.

Abstract

We have analyzed, on the one hand and from an industrial aspect, the performances of a bifunctional bimetallic catalyst $Pt - Re / Al_2O_3$ of the catalytic reforming plant of naphtha samples obtained from Algerian crude oil in the refinery of Skikda. On the other hand, and in order to enhance the performances of the reactors, which are considered to be black boxes, in the refinery of Skikda, we suggest a mathematical heterogeneous model which shows the impact of the non uniform distribution of the active sites of Pt, Re and acid on the reformat production. Most mathematical models in the literature are homogeneous while the naphtha catalytic reforming process is known to be intrinsically heterogeneous.

Key words: bifunctional catalyst, catalytic reforming, heterogeneous model, active sites, non uniform distribution, reformat.