



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE



MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE 20 AOUT 1955 SKIKDA

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE PETROCHIMIE

# Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

## Master

Filière : Industries Pétrochimiques

Spécialité : catalyse en génie pétrochimique

*Régénération du catalyseur UOP R-86 de reformage  
catalytique*

Réalisé par :

- ✓ SID Nassim
- ✓ SAFAF Abdel Malek

Encadré par :

Dr. CHENCHANA Asma

Année Universitaire 2022 - 2023

## Remerciement

*Nous tenons tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce Modeste travail.*

*En second lieu, nous tenons à remercier sincèrement MD. CHENCHANA . ASMA , qui en tant que Directeur de mémoire, s'est toujours montré à l'écoute et très disponible tout au long de la réalisation de ce mémoire, ainsi pour l'inspiration, l'aide et le temps qu'il a bien voulu nous consacrer.*

*Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant d'examiner notre travail Et de l'enrichir par leurs propositions.*

*Nous n'oublions pas nos parents pour leur contribution, leur soutien et leur patience.*

*Enfin, nous adressons nos plus sincères remerciements à tous nos proches et amis, qui nous ont toujours soutenue et encouragée au cours de la réalisation de ce mémoire.*

*Merci à tous.*

*SID.NASSIM.....*

*SAFAF .ABDEL MALEK...*

## Dédicace

*Je dédie ce modeste travail :*

*A la fleur de ma vie...ma très chère mère en témoignage de ma profonde et ma grande reconnaissance pour sa tendresse, sa patience, ces sacrifices tout au long de ma vie.*

*Mon honorable et très cher père qui a sacrifié sa vie pour qu'on puisse se retrouver à ce niveau et qui m'a été source de réussite.*

*A mes chères frères et sœurs.*

*A Toute ma famille.*

*A tous mes amis chacun a son nom*

*A tous personne qui ont contribué de loin ou de près à l'accomplissement de ce mémoire.*

*Merci à tous*

*Nassim.SID.....*

## Dédicace

*C'est un immense plaisir pour moi de dédie ce modeste travail avec plein d'amour ;*

*A celui, grâce à qui, je suis venue au monde, et qui a fait de moi ce que je suis, n'épargnant*

*Aucun effort ni aucun sacrifice, pour mon avenir et mon bonheur, que dieu le garde et j'espère*

*Que je ferai la fierté, car c'est là le plus grand gage de reconnaissance...*

*Avec l'expression de ma reconnaissance, je dédie ce modeste travail à ceux qui, quels que*

*Soient les termes embrassés, je n'arriverais jamais à leur exprimer mon amour sincère.*

*A notre cher professeur ; Chanchana asma*

*A mon collègue dans ce travail Sid Nassim*

*A tous les membres de la famille « Safaf »*

*Mes chères tous amies : islam, imad , ahmed,*

*A tous les étudiant pétrochimie de la promotion 2018/2019.*

*A tous mes professeurs enseignants durant ma durée de formation.*

*SAFAF ABDEL MALEK.....*

### Résumé :

Le procédé de reformage catalytique est très important dans l'industrie pétrolière, mais elle difficile à exploiter car il dépend de plusieurs paramètres opératoires qui ne sont pas faciles à maîtriser. Ces paramètres sont : la température, la vitesse spatiale volumique, la pression totale et le rapport molaire Hydrogène/Hydrocarbure de la charge. Pour cela nous avons fait un suivi attentif sur tous ces paramètres et nous nous sommes intéressées à étudier les principales réactions du procédé. Notre but était de comprendre tous les paramètres qui gouvernent la production des aromatiques par reformage catalytique. Aussi nous avons vue l'ensemble des considérations importantes pour le choix et la conception de catalyseurs efficaces pour le procédé de reformage catalytique.

Dans ce contexte, nous expliquons également les différentes techniques de régénération des catalyseurs, telles que la combustion, l'oxychloration et la réduction, ainsi que les considérations de refroidissement.

Nous avons calculer la quantité de coke formé dans les quatre réacteurs, pendant le dernier cycle la quantité du Chlore à injecter et d'oxygène consommée pour brûler tout le coke formé, De même qu'on va déterminer la masse du coke formé et la masse du catalyseur dans chaque réacteur ,ces information sont essentielles pour évaluer l'efficacité et déterminer le besoin de la régénération .

**Mots clés :** Industrie pétrolière, Reformage, Régénération, Catalyseur, Réacteur, Le Coke

### ملخص

تعتبر عملية الإصلاح التحفيزي مهمة للغاية في صناعة النفط، ولكن من الصعب استغلالها لأنها تعتمد على العديد من معايير التشغيل التي ليس من السهل التحكم فيها. هذه المعلمات هي: درجة الحرارة، وسرعة الفضاء من حيث الحجم، والضغط الكلي ونسبة الهيدروجين / الهيدروكربون المولية للتغذية. لهذا قمنا بمتابعة دقيقة لجميع هذه المعايير وكنا مهتمين بدراسة ردود الفعل الرئيسية للعملية. كان هدفنا هو فهم جميع المعلمات التي تحكم إنتاج العطريات عن طريق الإصلاح التحفيزي. كما رأينا جميع الاعتبارات الهامة لاختيار وتصميم المحفزات الفعالة لعملية الإصلاح التحفيز في هذا السياق، نشرح أيضًا تقنيات تجديد المحفز المختلفة، مثل الاحتراق، وكلورة المؤكسدة والاختزال، وكذلك اعتبارات:

التبريد لقد حسبنا كمية فحم الكوك المتكونة في المفاعلات الأربعة، خلال الدورة الأخيرة كمية الكلور المراد حقنها والأكسجين المستهلك لحرق كل الكوك المتكون، تمامًا كما سنحدد كتلة الكوك المتكون والمحفز الكلي في كل مفاعل، هذه المعلومات ضرورية لتقييم الكفاءة وتحديد الحاجة إلى التجديد

**الكلمات المفتاحية:** صناعة البترول ، الإصلاح ، التجديد ، المحفز ، المفاعل ، فحم الكوك

---

## Résumé

---

### summary

The catalytic reforming process is very important in the oil industry, but it is difficult to exploit because it depends on several operating parameters which are not easy to control. These parameters are: the temperature, the space velocity by volume, the total pressure and the Hydrogen/Hydrocarbon molar ratio of the feed. For this we made a careful follow-up on all these parameters and we were interested in studying the main reactions of the process. Our goal was to understand all the parameters that govern the production of aromatics by catalytic reforming. Also we have seen all the important considerations for the selection and design of effective catalysts for the catalytic reforming process.

In this context, we also explain the various catalyst regeneration techniques, such as combustion, oxychlorination and reduction, as well as cooling considerations.

We have calculated the quantity of coke formed in the four reactors, during the last cycle the quantity of chlorine to be injected and of oxygen consumed to burn all the coke formed, just as we will determine the mass of the coke formed and the mass catalyst in each reactor, this information is essential to assess the efficiency and determine the need for regeneration

**Keywords:** Petroleum Industry, Reforming, Regeneration, Catalyst, Reactor, Coke

---

# Sommaire

---

<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
-----------------------------------	----------

## **Chapitre I :**

<b>I .1Introduction .....</b>	<b>2</b>
<b>I.1.1 Généralité sur le pétrole.....</b>	<b>2</b>
<b>I .1.2 Composition élémentaire de pétrole brut et leur divers groupement .....</b>	<b>3</b>
<b>I.2 Présentation de la division raffinage .....</b>	<b>6</b>
I.2.1 Les opérations et les procédés de raffinage .....	6
I.2.2 Les principaux produits de raffinage du pétrole brut.....	8
I.2.2.1 Les combustibles et les carburants .....	8
I .2.2.2 Les matières premières pétrochimiques.....	9
I .2.2.3 Les produits spéciaux.....	11
<b>I.3 Présentation général de la raffinerie de Skikda.....</b>	<b>11</b>
I.3.1 Localisation géographique.....	12
I.3. 2 Construction.....	13
I. 3.3 Présentations des unités de productions .....	14

## **Chapitre II :**

<b>II.1 Introduction .....</b>	<b>18</b>
<b>II .2.Le reformage catalytique .....</b>	<b>18</b>
II.2.1 .Définition .....	18
II.2.2 .Généralité sur Les aromatique .....	18
II.2.3 .propriétés physico-chimique des aromatiques.....	19
II.2.4 .L'indice octane des hydrocarbures .....	19
<b>II.3 .Procédé de reformage catalytique.....</b>	<b>20</b>
II.3.1 .principes du procédé de reformage catalytique.....	20
II.3.2 .le différent procédé de reformage catalytique .....	20
<b>II.4.principale réaction chimique dans le reformage catalytique.....</b>	<b>23</b>
II.4.1 .principales réactions chimique du prétraitement de naphta.....	23
II.4.2 .principale réaction chimique de reformage.....	24
II.4.3 .considération thermodynamique et cinétique des réactions de reformage .....	28
II.4.4 .Formation de coke .....	29
<b>II 5.impact des variables opératoire .....</b>	<b>29</b>
II 5.1 . température.....	30

---

## Sommaire

---

II 5.2 .pression .....	31
II 5.3.vitesse spatiale.....	32
II 5.4 .rapport molaire hydrogène/hydrocarbure .....	33
<b>II. 6. Spécification technique des charges et produit .....</b>	<b>34</b>
II 6.1.charge de reformage catalytique.....	34
II 6.2 .Produit obtenues .....	34
<b>II .7.conclusions .....</b>	<b>35</b>

### Chapitre III :

<b>III .1. Introduction.....</b>	<b>36</b>
<b>III.2. Définition d'un catalyseur .....</b>	<b>36</b>
<b>III.3 .Catalyse hétérogène .....</b>	<b>36</b>
III.3.1. Notion de catalyse hétérogène.....	36
III.3.2 .l'importance de la catalyse hétérogène .....	37
III.3.3 .Différentes étapes d'une réaction catalytique .....	38
<b>III.4 .classification des catalyseurs solides .....</b>	<b>39</b>
<b>III.5 .le choix d'un catalyseur .....</b>	<b>41</b>
<b>III.6 .détermination des propriétés catalytiques .....</b>	<b>43</b>
III.6.1. L'activité.....	43
III.6.2. La sélectivité .....	43
III.6.3. La stabilité .....	43
III.6.4. L'aire spécifique globale .....	44
III.6.5. la surface active accessible .....	45
III .6.6. Mesure d'adsorption chimique surfaces actives.....	46
III.6.7. Détermination du volume poreux.....	46
<b>III.7. les Catalyseurs de l'unité magnaforming.....</b>	<b>47</b>
III.7.1. Le catalyseur d'hydrotraitement.....	47
III.7.2. le catalyseur de reformage (Catalyseurs à base des métaux nobles) .....	47
III.7.3. Les fonctions du catalyseur R-86.....	49
<b>III.8. Performances du catalyseur.....</b>	<b>50</b>
III.8.1. Equilibre eau / chlore .....	50
III.8.2. Maintien des performances du catalyseur .....	51
III.8.2.1. Eau .....	51
III.8.2.2. Chlore.....	51

---

## Sommaire

---

<b>III.9. Désactivation du catalyseur.....</b>	<b>52</b>
III.9.1. Les causes physiques .....	52
III.9.2. Empoisonnement par des impuretés.....	53
III.9.3. Encrassement par cokage .....	53
<b>III.10. Les Réacteurs de l'unité magnaforming .....</b>	<b>53</b>
<b>III.11. Conclusion .....</b>	<b>54</b>

### Chapitre IV

<b>IV.1 .Introduction .....</b>	<b>55</b>
<b>IV.2 .Influence de la température sur l'indice d'octane.....</b>	<b>55</b>
<b>IV.3.Procédé de régénération du catalyseur R-86 de l'unité magnaforming... ..</b>	<b>57</b>
IV.3.1 .Arrêt de l'unité .....	58
IV.3.2 .Combustion du coke .....	58
IV.3.3 .Déchargement et tamisage .....	59
IV.3.4 .Oxychloration.....	59
IV.3.5 .refroidissement .....	60
IV.3.6 .Purge à l'azote .....	60
IV.3.7 .Réduction.....	60
IV.3.8 .Sulfuration .....	61
IV.3.9 .Démarrage .....	61
<b>IV.4 .La régénération N°5 du catalyseur R86-U100 à Skikda .....</b>	<b>62</b>
IV.4 .1. Introduction.....	62
IV.4 .2 .Situation de l'unité avant l'arrêt du 23/11/2022 .....	62
IV.4 .3 .Les Etapes de la régénération N 5 de catalyseur R-86 UOP .....	63
<b>IV. 5. Calcul de la quantité de coke lors de la régénération.....</b>	<b>64</b>
<b>IV. 5 .1. Introduction.....</b>	<b>64</b>
<b>IV 5 .2 .Calcul de la quantité du chlore injecté pendant la régénération du catalyseur.....</b>	<b>64</b>
IV 5.2.1. Conditions opératoires de la régénération. ....	64
IV 5.2.2 .Calcul de la quantité de Chlore à injecter pendant la combustion .....	64
IV 5.2.3 .Calcul Quantité de chlore à injecter pendant la phase d'oxychloration .....	66
<b>IV.6 .Calcul de la quantité de coke brûlé par l'air dans les réacteurs .....</b>	<b>67</b>
IV 6.1 .Calcul de la quantité d'oxygène nécessaire pour brûler le coke.....	68
IV 6. 2 .Calcul du nombre de mole d'O <sub>2</sub> consommé lors de la combustion du DCP.....	68
IV 6.3 .Détermination de la quantité du carbone.....	69
IV 6.4 .Calcul du pourcentage de carbone brûlé dans chaque réacteur .....	69

---

## Sommaire

---

IV 6.5 .Calcul de la masse de carbone brûlé dans chaque réacteur .....	71
IV 6.6 .Calcul du pourcentage partiel de carbone brûlé en poids par rapport au poids du catalyseur dans chaque réacteur .....	72
<b>IV.7 .Conclusion.....</b>	<b>74</b>
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>75</b>
<b>Références .....</b>	<b>76</b>
<b>Annexe .....</b>	<b>79</b>

### Liste des figures :

#### Chapitre I :

<i>Figure.1 : Exemples d'hydrocarbures naphthéniques</i> .....	4
<i>Figure 2: Exemples d'hydrocarbures aromatiques</i> .....	5
<i>Figure.3: Schéma des procédés de raffinage</i> .....	6
<i>Figure 4: Situation géographique de la RA1/k dans la Zone industrielle Skikda</i> .....	12
<i>Figure 5: Les différentes unités du complexe RA1/K</i> .....	14

#### Chapitre II :

<i>Figure n°.1 : principe de reformage catalytique</i> .....	20
<i>Figure n°-2 : Schéma du procédé du reformage catalytique semi-régénératif</i> .....	21
<i>Figure n -3 : Schéma du procédé de reformage catalytique cyclique</i> .....	22
<i>Figure n -4 : Réactions chimiques du prétraitement de naphta</i> .....	24
<i>Figure n°5 : réaction de la déshydrogénation du cyclohexane</i> .....	24
<i>Figure n° 6 : Déshydroisomérisation des alkylcyclopentanes</i> .....	25
<i>Figure. n°7 : Isomérisation des n-paraffines en iso-paraffines</i> .....	26
<i>Figure n° .8: Exemple d'isomérisation des paraffines en iso-paraffines</i> .....	26
<i>Figure. n°9: Déshydrocyclisation des paraffines</i> .....	27
<i>Figure n° 10 : Exemple de déshydrocyclisation des paraffines en aromatiques</i> .....	27
<i>Figure n° 11: Protection hydrogène contre la formation du coke</i> .....	29
<i>Figure n° 12: Influence de la température</i> .....	30
<i>Figure n° 13: Influence de la pression</i> .....	31

#### Chapitre III :

<i>Figure .1: Catalyse hétérogène</i> .....	37
<i>Figure n° 2: différentes étapes d'une réaction catalytique</i> .....	38
<i>Figure n°3: constitution du catalyseur</i> .....	42
<i>Figure n° .4: Pilote de test de catalyseur (CATATEST)</i> .....	44
<i>Figure n° .5: Détermination des aires spécifiques par adsorption physique</i> .....	45
<i>Figure n° .6: Schéma simplifié du support d'alumine</i> .....	48
<i>Figure n° .7: Equilibre d'élution du chlore sur le catalyseur de reformage</i> .....	50

---

### Chapitre IV :

<i>Figure n° -1 : variation de l'indice d'octane recherché en fonction du temps .....</i>	<i>56</i>
<i>Figure n° -2 : variation de la température du four en fonction du temps .....</i>	<i>56</i>
<i>Figure n° -3 : procédure de la régénération.....</i>	<i>57</i>
<i>Figure n° -4 : Cycle activation – Régénération.....</i>	<i>61</i>
<i>Figure n° - 5: Ballon de séparation.....</i>	<i>64</i>
<i>Figure n° -6 : Ratio eau/chlore par cycle de catalyse .....</i>	<i>67</i>
<i>Figure n° -7: La variation de <math>\Delta T_{RX}</math> de chaque réacteur en fonction du temps .....</i>	<i>70</i>

---

## Liste des tableaux :

### Chapitre I :

Tableau 1 : Des exemples de paraffines..... 3

### Chapitre II :

Tableau.1 : Propriétés physico-chimiques des aromatiques..... 19

Tableau n°2: RON des n-paraffines et des aromatiques C<sub>7</sub> et C<sub>8</sub>..... 28

Tableau 3: Résultats expérimentaux de l'effet de la vitesse spatiale sur le NO..... 32

Tableau 4 : composition de la charge du reforming catalytique..... 34

### Chapitre III :

Tableau n° 1: principaux types de catalyseurs..... 40

Tableau n°.2: Les propriétés physico-chimiques du catalyseur Pt-Re..... 49

Tableau n°.3: les conditions de fonctionnement des réacteurs ..... 54

### Chapitre IV :

Tableau n°.1 : données du cycle..... 62

Tableau n°.2 : la différence de la température et de la pression au long des réacteurs ..... 62

Tableau n°.3 : les conditions opératoires de l'unité ..... 63

Tableau n°.4 : les étapes de la régénération N°5 du catalyseur UOP –R86 et ses objectifs..... 63.

Tableau n° -5 : Valeurs tension/vapeur ..... 65

Tableau N°6 de la combustion primaire ..... 66

Tableau n° 7 : masse de carbone brûlé dans chaque réacteur..... 72

Tableau n° -8 : Volume du catalyseur dans chaque réacteur ..... 72

Tableau n°9: masse du catalyseur dans chaque réacteur ..... 73.

Tableau n°10 pourcentage partiel de carbone brûlé en poids par rapport au poids du catalyseur dans chaque réacteur..... 74

Tableau n°11 -: pourcentage en poids du coke brûlé par rapport au poids du catalyseur ..... 74

---

### Liste des abréviations :

SONATRACH : Société Nationale de Transport et de Commercialisation des Hydrocarbures.

RHM : La Raffinerie de Hassi- Messaoud.

RA.1K : la raffinerie de Skikda.

GPL : Gaz de Pétrole Liquéfiés.

CTE : la centrale

thermoélectrique.HP : Vapeur

haute pression.

MP : Vapeur moyenne

pression.BP : Vapeur basse

pression.

NO : nombre d'octane.

PONA : Paraffine, Oléfine, Naphtène,

Aromatique.MELEX : Mélange et Expédition.

ERDP : Entreprise Nationale de Raffinage et de Distribution des Produits Pétroliers.

BRI : Brut Réduit Importé.

UOP : Universal Oil

Products. IFP: institut

français du pétrole.P<sub>H2</sub>: la

pureté d'hydrogène.

LHSV : La vitesse spatiale horaire du

liquide.HC : hydrocarbure.

Wppm : Weight Parts per Million (Pièces de poids par

million). RON : Reserch Octane Number (Numéro d'Octane

Recherché).MON: Measure Octane Number.

ASTM: American Society for Testing and Materials.

PSV : Pressure Safety Valve (Vanne de sécurité).

API: American petroleum

institute.VOL: volume.

---

## Liste des abréviations

---

Pds% : percentage by mass.

R-86 : catalyseur de magnaforming engelhard série- 86.

Pt : platine.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : alumine.

P : pompe.

C : colonne.

E : échangeur.

V : ballon (vaccuum).

F: four.

FG: fioul gaz.

LIC: Level Indicator Controller.

Pic: pressure indicator controller.

TIC: temperature indicator controller.

SOR : début de cycle.

EOR : fin de cycle.

GRM : gaz de recyclage magnaforming.

T°c : température (°c).

CCL<sub>4</sub> : tétrachlorométhane.

TV : tension de vapeur (kg/cm<sup>2</sup>).

DCP : 1.2 Dichloropropane.

V<sub>O</sub> : volume d'oxygène dans l'air(Nm<sup>3</sup>).

n<sub>OT</sub> : Nombre de moletotal d'oxygène dans l'air (kmoles).

---

## Liste des abréviations

---

$M_{\text{DCP}}$ : masse molaire de DCP (kg/kmol).

$\rho_{\text{DCP}}$ : masse volumique de DCP (kg/L).

$n_2$ : l'oxygène consommé par le coke.

$n_C$ : Le nombre de moles de carbone brûlé.

%C Rx : du pourcentage de carbone brûlé dans chaque réacteur

---

### **Introduction générale :**

Le reformage catalytique est un processus essentiel dans l'industrie pétrochimique qui permet de convertir les fractions lourdes du pétrole brut en produits pétroliers de grande valeur, tels que l'essence et le gaz de pétrole liquéfié (GPL). Ce processus repose sur l'utilisation de catalyseurs spécifiques pour favoriser des réactions chimiques complexes à haute température. Au cours du reformage catalytique, Le catalyseur permet d'accélérer ces réactions, d'augmenter le rendement en produits légers et de minimiser la formation de sous-produits indésirables. Grâce au reformage catalytique, il est possible de maximiser l'utilisation des ressources pétrolières et de produire des carburants et des produits chimiques plus propres et plus efficaces sur le plan énergétique. Pour le bon déroulement de ce procédé, l'entretien permanent des catalyseurs doit être pris en compte à travers diverses opérations de la régénération catalytique.

La régénération d'un catalyseur dans l'unité de magnaforming est un processus critique dans l'industrie pétrochimique et de raffinage. Le magnaforming est une technique utilisée pour convertir les hydrocarbures lourds en produits légers tels que l'essence et le diesel. Cependant, au fil du temps, le catalyseur utilisé dans cette unité peut subir un encrassement et une dégradation, ce qui réduit son efficacité et sa capacité à favoriser les réactions chimiques souhaitées. Par conséquent, la régénération du catalyseur devient nécessaire pour maintenir les performances et la rentabilité de l'unité de magnaforming. La régénération d'un catalyseur dans l'unité de magnaforming implique la restauration de ses propriétés et de son activité initiales après une période d'utilisation prolongée. Ce processus peut être réalisé sur site, directement dans l'unité, ou en utilisant des installations spécialisées hors site.

Dans ce travail, nous avons étudié le processus de régénération du catalyseur U86 c'est un catalyseur alumino-platiniques d'un support d'alumine et un site active formé d'un platine

Cette étude se divise en trois chapitres structurés comme suit :

- ❖ Dans le premier chapitre donne un aperçu sur le pétrole brut : la composition et les types du pétrole, la division raffinage ainsi que la raffinerie de Skikda
- ❖ Le second chapitre est consacré au procédé de reformage catalytique
- ❖ Le troisième chapitre comporte les catalyseurs industriels de reformage catalytique leur performances et fonctions
- ❖ Le quatrième chapitre présente la partie expérimentale qui contient le calcul et le contrôle qualitatif de la régénération.

### **I.1.Introduction :**

Les besoins en énergie ne cessent de croître dans différents domaines ce qui nous rends dépendant de plus en plus de cette énergie sous ses divers formes. Le pétrole joue un rôle important dans l'évolution de l'industrie et il est à la base de multiples utilités qui sont devenue nécessaires au quotidien [1].

À partir des années 50, Le pétrole est devenu la première source d'énergie mondiale, fournissant près de la moitié de la demande totale d'énergie primaire, ce qui fait que notre civilisation industrielle moderne en est dépendante, et cette dépendance se constate d'après son approvisionnement à grande échelle [2]. En effet il satisfait plus de 30 % des besoins énergétiques de la planète

Le pétrole brut, qui est un mélange d'hydrocarbures, doit subir un processus de raffinage afin de produire différents produits finis utilisables. Le raffinage du pétrole est un procédé industriel qui permet de transformer le pétrole brut en produits tels que l'essence, le fioul lourd, le naphta, les lubrifiants, le bitume et d'autres produits utilisés en pétrochimie [3]

#### **I.1.1. Généralité sur le pétrole**

Le pétrole brut est un liquide noir, quelques fois à reflets verdâtres et généralement plus léger que l'eau de densité varie entre  $0,7 \div 0,9$ . Il est plus ou moins fluide suivant son origine, et son odeur habituellement forte et caractéristique.

Le pétrole est constitué par un mélange complexe de très nombreux composés hydrocarbures pour la plus part, et souvent un peu des traces des composés oxygénés et azotés et un peu de soufre à l'état de combinaison organiques. On le rencontre dans les bassins sédimentaires, où il occupe les vides de roches poreuses appelées réservoirs. Les gisements de pétrole correspondent à une accumulation dans une zone où le réservoir présente des caractéristiques favorables et constitue un piège : la fuite du pétrole - moins dense que l'eau - est rendue impossible vers le haut par la présence d'une couverture imperméable (argiles, sel) et latéralement par une géométrie favorable (dôme anticlinal, biseau de sables dans des argiles) [4].

**I.1.2. Composition élémentaire de pétrole brut et leur divers groupement :**

Les éléments essentiels qui composent le pétrole sont, le carbone (83 à 87%) et l'hydrogène (11 à 14%) qui forment les divers groupements d'hydrocarbures. Parmi les composants du pétrole on compte également des composés d'oxygène, de soufre et d'azote dont la teneur varie entre 1 % et 7 % en fonction de type du pétrole. On a pu constater la présence dans les cendres du pétrole de Cl, P, Si, As et les métaux K, Na, Fe, Ni

Les hydrocarbures contenus dans le pétrole appartiennent aux trois groupements principaux suivants :

- Les paraffines (alcanes) ou hydrocarbures saturés.
- Les naphthènes.
- Les hydrocarbures aromatiques [2].

Et enfin presque tous les éléments du tableau périodique de MENDELIEVE. Les hydrocarbures contenus dans le pétrole appartiennent aux six groupements principaux suivants :

**a) hydrocarbures paraffiniques (alcanes):**

Ce sont des hydrocarbures saturés de formules brute  $C_nH_{2n+2}$  et se sont : Des gaz : (C1 à C4) : Qui peuvent être utilisés comme combustibles ménagers et industriels ou comme matière première pour la pétrochimie (pour l'obtention des alcools gras, noir de carbone ....etc.). Des liquides (C5 à C16) : Dans les conditions normales de pression et de température) : ils font partie intégrante de l'essence, kérosène et de gasoil, mais ils peuvent être utilisés comme matière première pour la pétrochimie pour l'obtention des alcools gras et des acides gras et des détergents. Des solides : (C17 et plus ; dans la température ambiante) : Ils font partie intégrante des paraffines et des cérésines.

*Tableau 1 : Des exemples de paraffines [2]*

Densité	T <sub>ébullition</sub> °C	Masse Molaire Kg/mol	Formule développée	Formule globale	Nom
0,260	-161,5	16,0	CH <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub>	Méthane
0,377	-88,6	30,1	CH <sub>3</sub> —CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Ethane
0,508	-42,1	44,1	CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Propane
0,585	- 0,5	58,1	CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	Butane

### b) Hydrocarbures naphténiques

Ce sont des hydrocarbures cycliques saturés de formule brute  $C_nH_{2n}$ . Le pétrole à base naphténiqne est utilisé pour l'obtention des huiles car ils possèdent un grand indice de viscosité, mais aussi ce sont des bons composants des carburateurs à cause de leur grand pouvoir calorifique [5]

Les propriétés des hydrocarbures naphténiques elles se trouvent comprises entre celles des paraffiniques et celles des aromatiques.

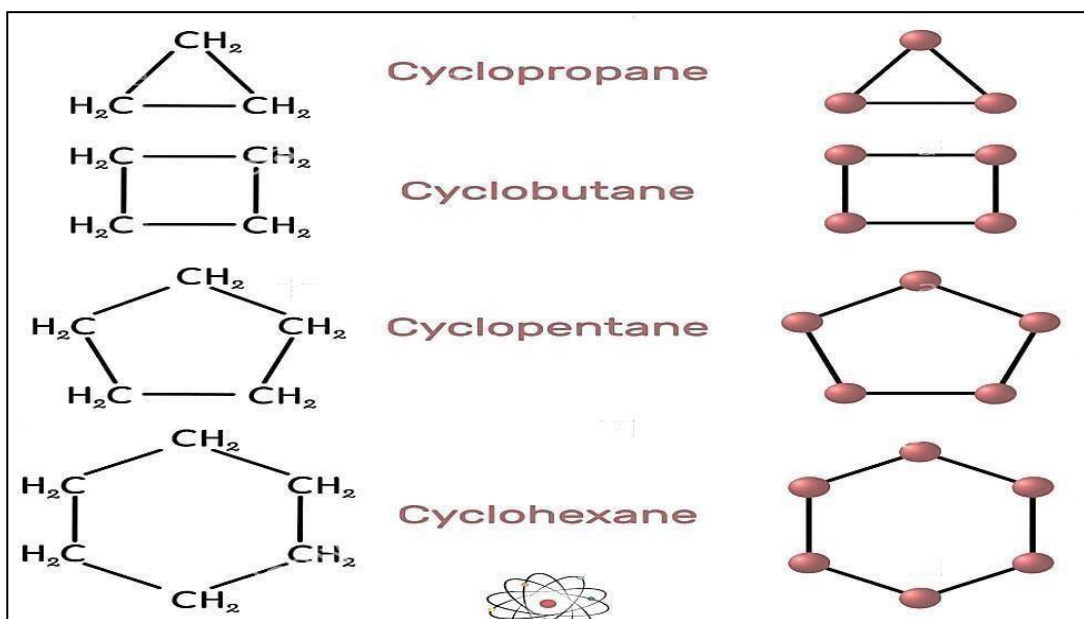


Figure.1 : Exemples d'hydrocarbures naphténiques [2].

### c) Hydrocarbures aromatiques :

Ce sont des hydrocarbures cycliques non saturés de formule brute  $C_nH_n$ , le premier nombre de cette famille est le benzène. Le benzène est désiré dans les essences car il améliore son indice d'octane.

Les hydrocarbures aromatiques à plus grande masse moléculaire se trouvent dans le kérosène et le gasoil et la majeure partie dans les huiles.

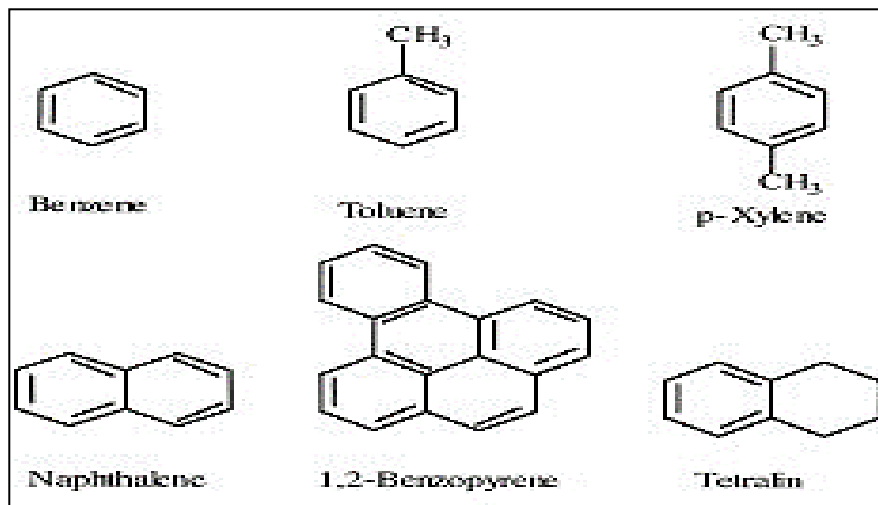


Figure 2: Exemples d'hydrocarbures aromatiques [2]

Plus de ces trois principaux groupements il existe dans le pétrole :

**d) Les composés sulfurés :**

Pratiquement tous les pétroles contiennent des composés sulfurés et leurs teneurs varient largement d'un pétrole à un autre. Ils diminuent l'indice d'octane des essences et ils forment des gommages dans les essences, on les divise généralement en trois parties : \* Les composés sulfurés à base d'acide ( $H_2S$  : acide sulfurés,  $RSH$  mercaptans), ils peuvent se dissoudre dans l'eau et donner l'acide sulfurique  $H_2SO_4$  (corrosif). \* Les sulfures et les polysulfures ( $R-S-R'$  sulfures,  $R-SS-R'$  polysulfures), Avec l'augmentation de température il y a formation de  $H_2S$  et  $R-SH$ . \* Les composés sulfurés à grande masse moléculaire, se trouvent principalement dans les mazouts et les goudrons.

**e) Les composés azotés :**

Ils sont indésirables dans le pétrole et les produits pétroliers, ils sont toxiques pour les catalyseurs.

**f) Les composés oxygénés :**

Pratiquement tous les pétroles renferment des composés oxygénés, ce sont des homologues de phénol et des acides naphthéniques  $R-COOH$  qui se concentrent principalement dans les gasoils et les huiles. Les acides naphthéniques forment un bon additif pour les huiles (qui augmente la détergence), et peuvent être aussi utilisés comme engrais ou comme aliments des poulets [5].

**I.2. Présentation de la division raffinage :**

Le raffinage du pétrole est une industrie lourde qui transforme le pétrole brut, en produits énergétiques et non énergétiques cette transformation s'effectue dans les raffineries qui sont des usines à feux continus, automatisées et très complexes qui se diversifient selon la gamme des produits fabriqués et la qualité des pétroles bruts comparée aux exigences du marché [6].

**I.2.1. Les opérations et les procédés de raffinage :**

Les opérations et les procédés de raffinage du pétrole peuvent être classés en quelques grandes catégories : séparation, conversion, traitement, formulation, mélange, opérations de raffinage auxiliaires et opérations de raffinage sans traitement, voir la figure [7].

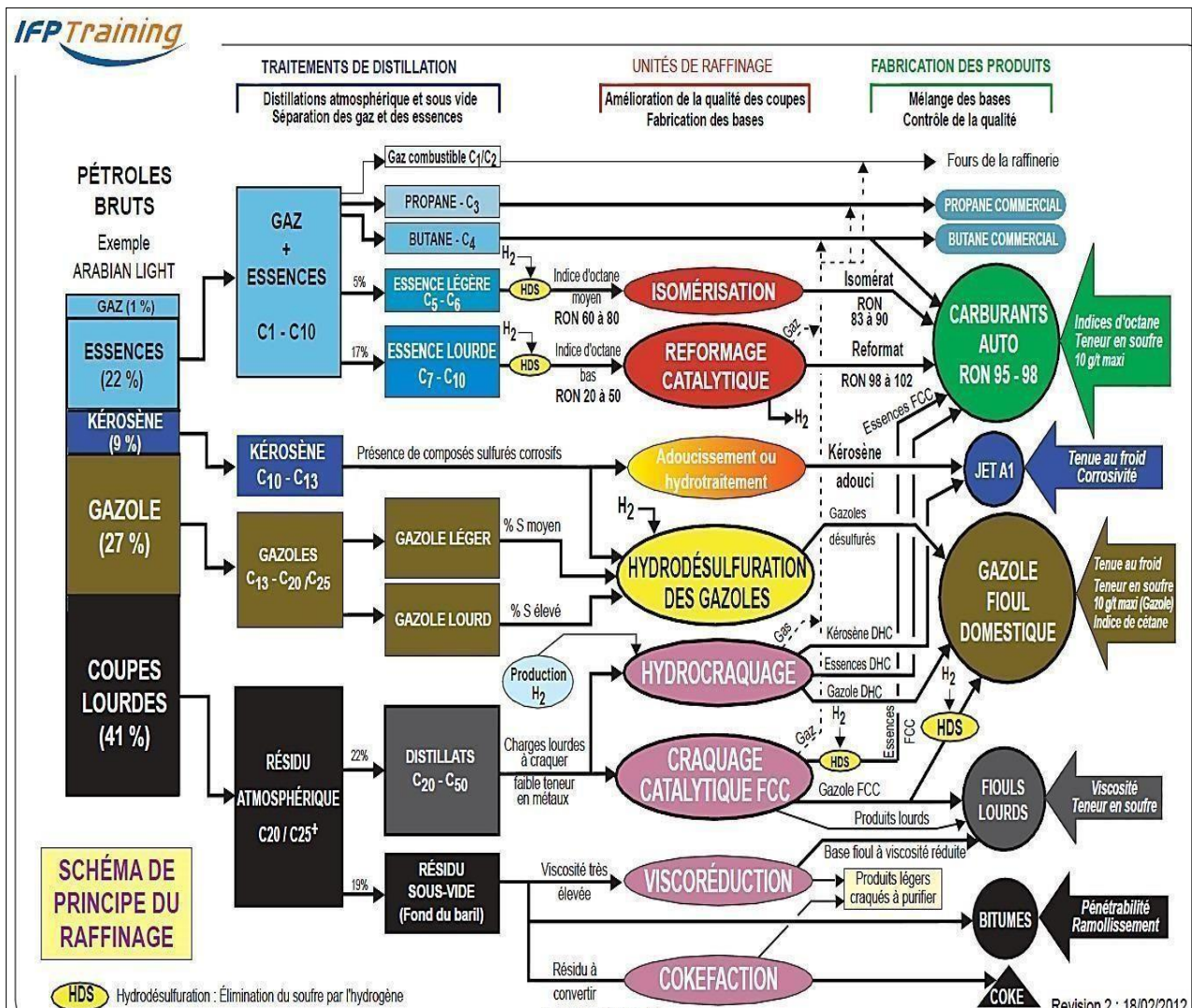


Figure.3: Schéma des procédés de raffinage [8]

a) **Séparation** : Le pétrole brut est séparé physiquement par fractionnement, dans des tours de distillation atmosphérique et sous vide, en groupes d'hydrocarbures possédant différents intervalles d'ébullition, appelés « fractions » ou « coupes ».

b) **Conversion** : Les procédés de conversion utilisés pour modifier la taille ou la structure des molécules d'hydrocarbures comprennent :

- La décomposition (division) par hydrocraquage, craquage thermique et catalytique.
- L'unification (combinaison) par alkylation et polymérisation ;
- L'altération par isomérisation et reformage catalytique ;

Le traitement

c) **Traitement** : Depuis les débuts du raffinage, différentes méthodes de traitement ont été utilisées pour éliminer les composés non hydrocarbonés, les impuretés et les autres constituants qui peuvent nuire aux caractéristiques de performance des produits finis ou réduire l'efficacité des procédés de conversion. Le traitement comporte à la fois des réactions chimiques et une séparation physique, comme la dissolution, l'absorption ou la précipitation, faisant appel à une variété et à une combinaison de procédés.

d) **Formulation et mélange** : consiste à mélanger et à combiner des fractions d'hydrocarbures, des additifs et d'autres composés pour obtenir des produits finis possédant des caractéristiques de performance spécifiques.

e) **Opérations de raffinage auxiliaires** : Parmi les autres opérations de raffinage nécessaires lors du traitement des hydrocarbures, on compte la récupération des fractions légères, l'extraction des eaux acides, le traitement et le refroidissement des déchets solides, des eaux usées et des eaux de procédé, la production d'hydrogène, la récupération du soufre et le traitement des gaz acides et des gaz de queue [7]

## **I.2.2 .Les principaux produits de raffinage du pétrole brut**

### **I.2.2.1 .Les combustibles et les carburants**

Les principaux produits utilisés comme combustibles et carburants sont les gaz de pétrole liquéfiés, l'essence, le kérosène, les carburateurs, les carburants diesel, le mazout et les résidus de raffinage [7]

#### **❖ Gaz de pétrole liquéfiés (GPL) :**

Ils sont constitués d'un mélange d'hydrocarbures paraffiniques et oléfiniques comme le propane et le butane. Ils servent de combustible et sont stockés et manipulés sous forme de liquides sous pression. Ils ont un point d'ébullition compris entre  $-74^{\circ}\text{C}$  et  $+38^{\circ}\text{C}$  environ. Ils sont incolores et leurs vapeurs sont plus denses que l'air et extrêmement inflammables [7]

#### **❖ Essence :**

L'essence automobile est un mélange de fractions d'hydrocarbures à point d'ébullition relativement bas comprenant, entre autres, le reformat, l'alkylat, le naphta aliphatique (naphta léger obtenu par distillation directe), le naphta aromatique (naphta obtenu par craquage thermique et catalytique) et des additifs et est le produit de raffinage le plus important. L'essence de base a un point d'ébullition compris entre la température ambiante et  $204^{\circ}\text{C}$  environ et un point d'éclair inférieur à  $-40^{\circ}\text{C}$ . Les caractéristiques les plus importantes de l'essence sont l'indice d'octane (propriétés antidétonantes), la volatilité (démarrage et bouchon de vapeur) et la pression de vapeur (protection de l'environnement). On utilise des additifs pour améliorer les propriétés de l'essence et protéger le moteur contre l'oxydation et la formation de rouille. L'essence aviation est un produit à indice d'octane élevé formulé spécialement pour assurer une bonne performance à haute altitude

L'addition à l'essence de tétraéthylplomb ou de tétraméthylplomb permet d'améliorer l'indice d'octane et les propriétés antidétonantes. Compte tenu des effets nocifs du plomb présent dans les gaz d'échappement des véhicules, ces additifs ne sont plus utilisés couramment, sauf dans l'essence d'aviation [7]

❖ **Carburéacteurs et kérosènes** : Les kérosènes sont des mélanges de paraffines et de naphènes contenant en général moins de 20% d'hydrocarbures. Ils ont un point d'éclair supérieur à 38°C et un point d'ébullition compris entre 160°C et 288°C. Les kérosènes sont utilisés pour l'éclairage et le chauffage, comme solvants et comme constituants des carburants diesel. Les carburéacteurs sont des distillats moyens dont les principales qualités sont le point de congélation, le point d'éclair et le point de fumée. Les carburéacteurs commerciaux et les carburéacteurs militaires ont un point d'ébullition compris entre 191°C et 274°C et entre 55°C et 288°C, respectivement [7]

❖ **Fiouls légers** : Les carburants diesel et les fiouls domestiques sont des mélanges de couleur pâle constitués de paraffines, de naphènes et d'hydrocarbures aromatiques. Ils peuvent aussi contenir des quantités modérées d'oléfines. Les fiouls légers ont un point d'éclair supérieur à 60°C et leur point d'ébullition est compris entre 163°C et 371°C environ □8□□

❖ **Combustibles résiduels** : Utilisés dans de nombreuses installations commerciales et industrielles, sont des mélanges liquides très visqueux de couleur foncée ; ce sont des hydrocarbures à grosses molécules qui ont un point d'éclair supérieur à 121°C et un point d'ébullition élevé. Leurs caractéristiques les plus importantes sont la viscosité et la faible teneur en soufre (protection de l'environnement) [7]

#### I.2.2.2. Les matières premières pétrochimiques :

De nombreux produits provenant du raffinage du pétrole brut, tels que

- ✓ L'éthylène,
- ✓ Le propylène
- ✓ Et le butadiène,

Sont des hydrocarbures oléfiniques obtenus par craquage, servant de matières premières dans l'industrie pétrochimique en vue de la production de plastiques, d'ammoniac, de caoutchouc synthétique, de glycol, etc.

❖ **Les solvants pétroliers** : Divers composés purs, comprenant le benzène, le toluène, le xylène, l'hexane et l'heptane, sont destinés à être utilisés comme solvants ; ces produits ont un point d'ébullition et une composition en hydrocarbures étroitement contrôlés. Leur utilisation comme diluants pour peintures, produits de nettoyage à sec, dégraissants, solvants industriels, solvants pour pesticides, etc. est généralement déterminée par leur point d'éclair, qui peut aller d'une valeur nettement inférieure à  $-18^{\circ}\text{C}$  à plus de  $60^{\circ}\text{C}$  [7]

❖ **Les huiles de procédé** : Les huiles de procédé comprennent les distillats à haut point d'ébullition obtenus par distillation directe à la pression atmosphérique ou sous vide, ainsi que les distillats produits par craquage catalytique ou craquage thermique. Ces mélanges complexes, sont utilisés comme matières premières pour le craquage et la fabrication de lubrifiants. Les huiles de procédé ont une viscosité assez élevée, un point d'ébullition se situant entre  $260^{\circ}\text{C}$  et  $538^{\circ}\text{C}$  et un point d'éclair supérieur à  $121^{\circ}\text{C}$  [7]

❖ **Les lubrifiants et les graisses** :

Les huiles lubrifiantes de base sont obtenues par des procédés spéciaux de raffinage afin de répondre aux exigences particulières des consommateurs.

Ce sont des mélanges d'huiles paraffiniques, naphténiques et aromatiques légèrement ou moyennement colorés, faiblement volatils, ayant une viscosité de moyenne à élevée et des points d'ébullition compris entre  $371^{\circ}\text{C}$  et  $538^{\circ}\text{C}$ . Des additifs tels que les désémulsifiants, antioxydants et améliorants de l'indice de viscosité sont ajoutés à ces huiles de base pour leur conférer les caractéristiques d'huiles moteurs, d'huiles turbines, d'huiles hydrauliques, de graisses industrielles, de lubrifiants, d'huiles pour engrenages et d'huiles de coupe.

Les graisses sont des mélanges d'huiles lubrifiantes et de savons métalliques auxquels on ajoute, à des fins spéciales, des matières telles que l'amiante, le graphite, le molybdène, des silicones ou du talc en vue d'améliorer leurs propriétés isolantes ou leur pouvoir lubrifiant [7]

**I.2.2.3. Les produits spéciaux :**

- ❖ **La paraffine** : est utilisée pour protéger les produits alimentaires, comme ingrédient d'autres produits, par exemple les cosmétiques et le cirage, et dans la fabrication des bougies.
- ❖ **Le soufre** : est obtenu lors du raffinage. Il est conservé soit à l'état fondu dans des réservoirs chauffés, soit à l'état solide dans des récipients ou à l'extérieur.
  
- ❖ **Le coke** : qui est du carbone presque pur, est utilisé à diverses fins allant de la fabrication d'électrodes à celle de briquettes, selon ses caractéristiques physiques qui dépendent du procédé de cokéfaction.
  
- ❖ **Le bitume** : qui est utilisé comme revêtement des chaussées et dans les matériaux de couverture, doit résister à la plupart des produits chimiques [7]

**I.3 .Présentation général de la raffinerie de Skikda :**

La raffinerie de Skikda est l'une des principales raffineries de l'Afrique, elle est la 2ème zone dans l'Algérie après la zone d'Arzew, elle a d'importantes relations nationales et internationales. Cette raffinerie, baptisée RA1/K, a pour mission de raffiner le pétrole brut provenant d'Hassi-Messaoud à travers un pipeline de 760 km et de 34 pouces de diamètre. Elle a démarré avec une capacité de traitement de 15000000 T/an, cette valeur a atteint 16500000 T/an en 2016, et le brut réduit importé (BRI) a atteint la valeur de 271 100 T/an [9].

Les deux objectifs principaux de cette raffinerie sont :

- Continuer à assurer la couverture des besoins du marché national en produits raffinés sur le plan quantitatif et qualitatif.

Continuer à offrir des produits raffinés destinés à l'exportation répondants aux normes en vigueur sur les marchés internationaux [16]

### I.3.1. Localisation géographique

Le complexe est implanté depuis 1980 dans la zone industrielle 08 Km à l'est de la ville de Skikda et à 02 Km de la mer. Il est aménagé sur une superficie de 200 hectares (Figure 4

Ce complexe est alimenté en brut Algérien par l'unité de transport ETU de Skikda (c'est une station intermédiaire de Hassi-Messaoud). Le transport du pétrole brut est réalisé à l'aide d'un Pipe-line à une distance de champs pétroliers jusqu'au complexe de 760 Km [9].

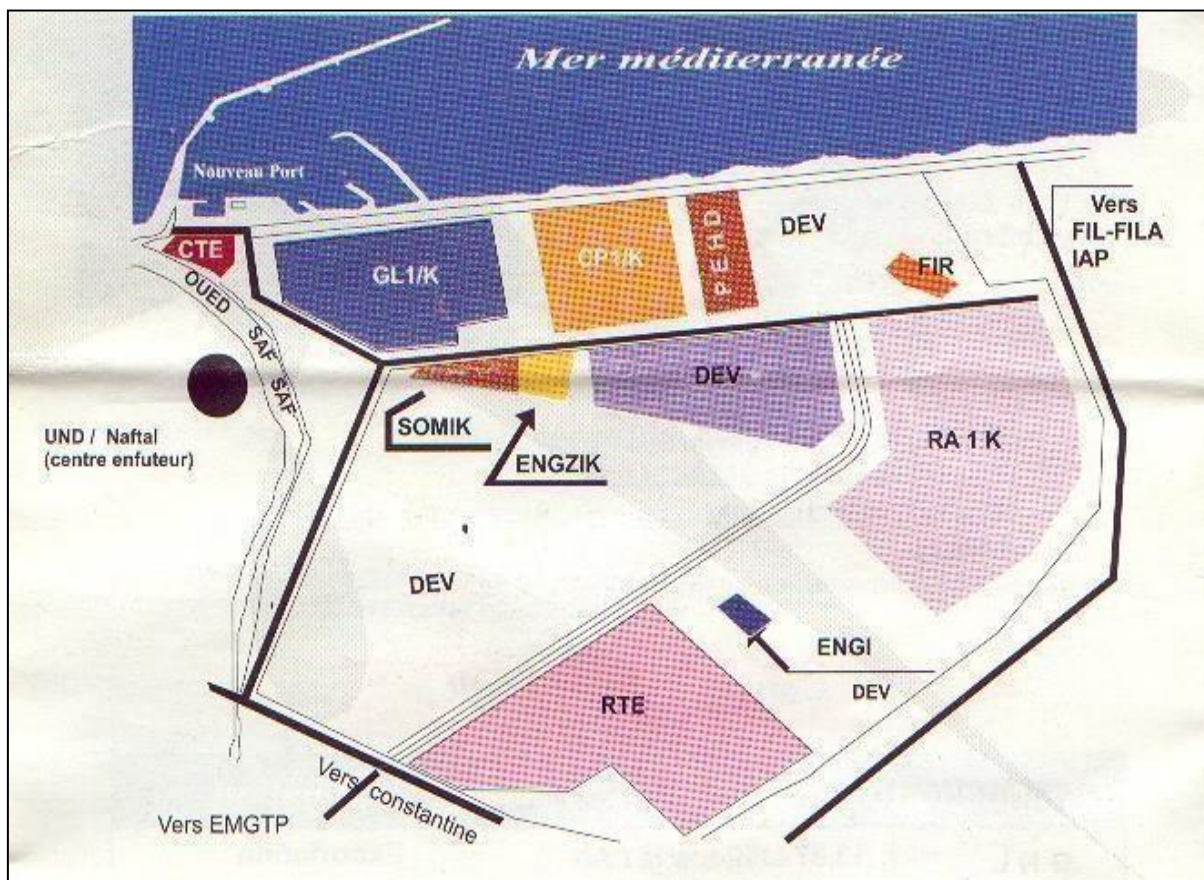


Figure 4: Situation géographique de la RA1/k dans la Zone industrielle Skikda [9].

**I.3.2 .Construction**

La raffinerie a été construite en janvier 1976 à la suite d'un contrat signé le 30 avril 1974 entre le gouvernement Algérien et le constructeur Italien SNAM PROGETTI et SAIPEM, il a été mis en vigueur du contrat une année après (le 11 mars 1975) assisté par trois principales sociétés nationales : SONATRO, SONATIBA et SNMETAL.

Le démarrage progressif des unités de production est comme suit :

- 1ère unité de distillation atmosphérique (U10) → en mars 1980.
- 1ère unité de traitement et séparation des gaz (U30) → en mars 1980.
- 2ème unité de distillation atmosphérique (U11) → en juin 1980.
- 2ème unité de traitement et séparation des gaz (U31) → en juin 1980.
- Unité de production des bitumes (distillation sous vide U70) → en juillet 1980.
- Unité de prétraitement et de reforming catalytique (U100) → en septembre 1980.
- Unité d'extraction des aromatiques (U200) → en octobre 1980.
- Unité de séparation du para xylène (U400).
- Unité de stockage, mélange et expédition (MELEX.U-600) [9].

Il faut noter qu'il y a deux nouvelles unités, construites par la société japonaise J-G-C Corporation, ces deux unités sont : l'unité de prétraitement et de reforming catalytique (platforming U103) et l'unité de traitement et séparation des gaz (GPL U104), ces deux unités ont démarré en octobre 1993 [9].

### I. 3.3 .Présentations des unités de productions

La raffinerie de Skikda est divisée en différentes unités de production, et comprend 22 unités). La figure II.4 montre les différentes unités de RA1/K.

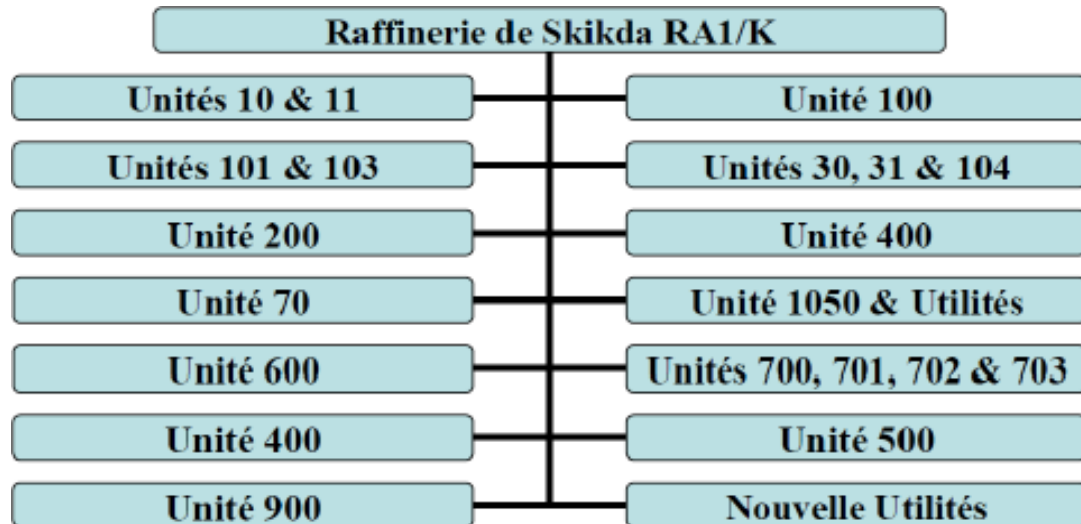


Figure 5: Les différentes unités du complexe RA1/K [10].

#### ➤ Les unités 10-11 Topping

Le Topping ou la distillation atmosphérique a pour but de fractionner le brut en différentes coupes stabilisées pouvant être utilisées pour l'obtention de produits finis (naphta, gas-oil, jet A1) ou devant alimenter d'autres unités situées en aval (Magnaforming, Platforming, gaz-plant). Elles traitent le brut de Hassi-Messaoud avec une capacité annuelle de  $15 \cdot 10^6$  T/an pour produire les produits suivants .

•G.P.L	→	unité 30.
• Iso pentane	→	mélange des essences.
•Naphta A	→	stockage.
• Naphta B (65°C à 150 °C)	→	Reforming catalytique.
• Naphta C (150 °Cà 180 °C)	→	huiles combustibles.
• Kérosène (180 °C à 225 °C)	→	jet fuel, mélange des gasoils.
• Gasoil léger (225 °C à 320 °C)	→	mélange des gasoils.
• Gasoil lourd (320 °C à 360 °C)	→	mélange des gasoils.
• Résidu (>360 °C)	→	huiles combustibles [11].

➤ **les unités de reformage catalytique (l'unité de magnaforming 100 et l'unité de platforming 103)**

La Magnaforming et le platforming ont pour but de transformer la Naphta moyenne et la naphta lourde obtenues du topping (10/11) utilisé comme charge pour les unités de production d'aromatiques. Cette transformation a pour conséquence une augmentation de l'indice d'octane de 45 à 99 permettant ainsi d'utiliser le reformat riche en composants aromatiques obtenu pour la fabrication des essences [12].

➤ **Les unités 30-31-104 : Séparation et traitement des gaz**

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

- Unité 30 : Traite le gaz liquide qui vient de l'unité 100 en particulier ceux de tête de la colonne C7 où les GPL sont séparés du pentane.
- Unité 31 : Reçoit les gaz provenant de la tête des colonnes de stabilisation de l'essence des deux unités de Topping.
- Unité 104 : Elle a été conçue dernièrement avec la nouvelle unité de Platforming 103 afin de traiter les GPL venant de cette unité [9].

➤ **Unité 200 : Extraction des aromatiques**

L'installation d'extraction des aromatiques a été projetée pour extraire de l'essence réformée des aromatiques qui seront fractionnées par la suite en benzène et toluène très purs [9].

➤ **Unité 400 : Séparation du para-xylène**

Cette unité est conçue à récupérer le para-xylène produit très recherché sur marché, elle permet par cristallisation de séparer le para-xylène des autres xylènes (meta-ortho) et ethyl-benzène. Le para-xylène est commercialisé comme telle, le reste peut être utilisé comme base pour l'obtention des essences ou commercialisé sous forme de mélange xylène pouvant être utilisé comme solvant pour la fabrication des peintures, etc. [9].

➤ **Unité 500 (Isomérisation du M-xylène)**

L'installation d'isomérisation des aromatiques a été projetée pour récupérer le filtrat des cristalliseurs de l'Unité 400 (unité de l'extraction du p-xylène) [12].

➤ **Unité 900 (Unité de purification de l'hydrogène)**

Elle a pour but l'augmentation de la pureté de l'hydrogène issu de l'unité 100 et de l'unité de reforming catalytique (unité 103), afin de l'envoyer vers les autres unités consommatrices d'hydrogène (unité 500...) [12].

➤ **Unités 700/701/702/703 (Unité d'isomérisation du naphta léger A)**

La fraction de naphta légère (principalement C<sub>5</sub>/C<sub>6</sub>) est en général riche en isomères à chaîne normale résultant avec indice d'octane bas (en général < 68). Le procédé d'isomérisation convertit une proportion d'équilibre de ces isomères normaux à bas indice d'octane en leurs isomères à chaînes ramifiées possédant un indice d'octane plus élevé [11].

➤ **Unité 70 : Production de bitume**

L'unité 70 a été conçue pour traiter 271100 T/an de brut réduit importé BRI qui peut être :

- Charge A : résidu TIA Juana médium 372°C plus.
- Charge B : résidu TIA Juana lourd 450°C plus.
- Charge C : résidu du brut du Koweït [9].

➤ **Unité U600 de stockage, mélanges, expéditions (Blending)**

Cette unité s'occupe :

- Des bacs de stockage des différentes charges et produits des unités.
- D'expédition des produits vers les différents dépôts de stockage, exemple : dépôt d'ElKheroub.
- De Mélange des gasoils.
- De contrôle de chargement de produits au niveau du port de Skikda [12].

La raffinerie de Skikda possède une capacité de stockage de 3221000 m<sup>3</sup> environ. Elle est conçue pour permettre la production de carburant, aromatique, bitumes et gaz selon :

- Propane Butane : utilisation domestique.
  - Essence normale Essence Super : utilisation automobile.
  - NAPHTA "A"- "B"- "C" : industrie pétrochimique.
  - Kérosène-Jet A1 : Transport aérien.
  - Gasoil MI Gasoil BP Gasoil NP : véhicules lourds, utilisation domestique.
  - Aromatiques Benzène : utilisation peinture, plastique, pharmaceutique.
  - Bitume routier Bitume oxydé : pour le pavage, revêtement d'étanchéité.
  - Bunker Fuel oil-Fuel oil lourd : pour le transport maritime plus chaudière [9].
-

➤ **Unité 1050 La centrale thermoélectrique (CTE)**

C'est le système cerveau de la raffinerie, elle assure les utilités indispensables pour la marche de toutes les unités. Elle comprend : l'unité 1020 (tour de refroidissement), l'unité d'azote, l'unité 1060 (circuit vapeur (HP, MP, BP)) et l'unité 1080 (air comprimé) [9].

➤ **Laboratoire central**

Chargé du contrôle des spécifications des produits finis. Il a pour mission de réaliser les analyses de routine, contrôler la marche des unités et contrôler les spécifications de tous les produits commercialisables [9].

## II.1. Introduction

Le reformage catalytique a évolué au fil des années pour répondre aux besoins croissants en carburants à haute performance utilisés dans les automobiles. Les conditions de fonctionnement et les résultats obtenus sont devenus similaires pour la production de carburants et de produits chimiques. Les réglementations antipollution, la diminution de la teneur en plomb des essences et la nécessité d'économiser l'énergie ont également contribué à l'amélioration des procédés de reformage catalytique, tant pour le raffinage que pour la pétrochimie [13]

Le reforming catalytique est, depuis son origine aux États-Unis, un procédé de raffinage des essences, mais il assure aussi une partie non négligeable de l'approvisionnement de la pétrochimie en hydrocarbures aromatiques [13]

L'avenir du reformage catalytique est partiellement lié aux contraintes que les lois sur l'environnement vont continuer d'introduire. Avec une évolution certaine vers des unités qui feront moins de benzène, plus de rendement en C5+ et en hydrogène. [14]

## II.2.Reformage catalytique

### II.2.1.Définition

Le reformage catalytique est un procédé utilisé dans l'industrie pétrolière essentiellement pour la transformation des coupes pétrolières à faible indice d'octane (40 à 60), couramment appelées naphthas, en bases pour carburant à haut indice d'octane. Cette amélioration de l'indice résultant essentiellement d'une forte augmentation de la teneur en aromatiques [13]. La recherche d'un indice d'octane élevé (90 à 100) liée à la teneur en aromatiques des reformats et à la sévérité du traitement a conduit à des conditions de fonctionnement et à des résultats sensiblement analogues pour les deux types de production.

### II.2.2. Généralité sur les aromatiques

Les aromatiques sont des hydrocarbures non saturés contenant un ou plusieurs noyaux aromatiques (benzène, naphthalène, phénanthrène). Leur formule générale est  $C_nH_{2n-6}$ . [15] Le pourcentage d'aromatiques dans le pétrole est plus faible que celui des paraffines ou des naphthènes. 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. [15]

---

### II.2.3. Propriétés physico-chimiques des aromatiques

Les benzéniques ont tous une odeur, d'où le nom d'aromatiques, ils sont aussi toxiques. A 20 °C et à la pression atmosphérique, les premiers benzéniques sont liquides tandis que le naphène est solide. Le benzène, toluène et xylène sont d'excellents solvants, mais insolubles dans l'eau et de densité inférieure à celle de l'eau. Cependant, ils peuvent contaminer l'eau plus que les paraffines à cause de leur toxicité. Les propriétés physiques des BTX et de l'éthyle- benzène représentées dans le tableau .1 [16]

Tableau 1 : Propriétés physico-chimiques des aromatiques [16]

Produits	$d_4^{20}$	Température d'ébullition à 0,1 MPa en °C	Température de congélation en °C	L'indice de réfraction
Benzène	0,8790	80,1	5,52	1,5011
Toluène	0,8669	110,6	-95	1,4969
O-xylène	0,8802	134,2	-25,2	1,5054
M-xylène	0,8642	138,4	-47,9	1,4972
P-xylène	0,8610	139,1	-13,3	1,4958
Ethyle-benzène	0,8670	144,4	-95	1,4959

### II.2.4 L'indice d'octane des hydrocarbures

L'indice d'octane mesure la résistance à l'auto-allumage d'un carburant utilisé dans un moteur à allumage commandé, généralement de l'essence. Il existe trois indices d'octane : l'indice d'octane « recherche » ou RON, l'indice d'octane « moteur » ou MON et l'indice anti-cliquetis ou AKI. Pour mesurer l'indice d'octane, on utilise un moteur monocylindrique spécial (moteur CFR) qui est alimenté avec le carburant à étudier et des carburants de référence dont les pourcentages respectifs d'iso-octane et d'heptane sont connus. Un carburant ayant un indice d'octane élevé a une meilleure résistance à la détonation et peut améliorer les performances du moteur.

## II.3 .procédé de reformage catalytique.

### II.3.1 .Principe du procédé de reformage catalytique :

Le principe du procédé de reformage catalytique est de faire réagir les hydrocarbures légers, tels que le naphta, avec de l'hydrogène en présence d'un catalyseur à base de platine ou de palladium à des températures élevées (environ 500-550°C) et à des pressions modérées (environ 30-50 bars). Cette réaction permet de casser les liaisons carbone-carbone des molécules d'hydrocarbures pour former des composés plus légers, tels que le méthane et l'éthane, ainsi que des composés plus lourds, tels que le benzène, le toluène et le xylène. [8]

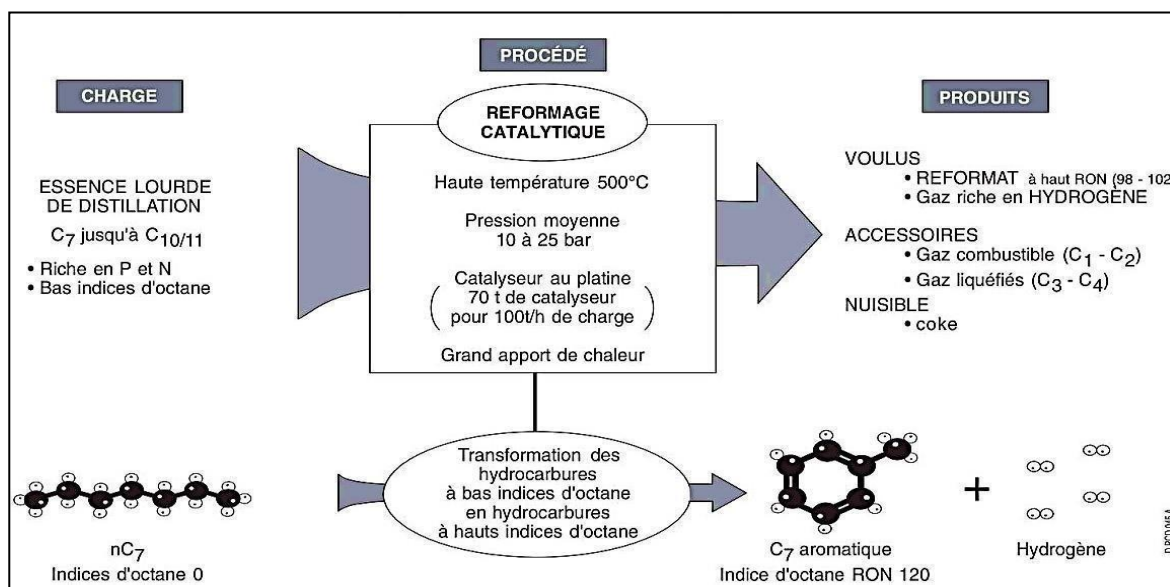


Figure .1. Principe de reformage catalytique. [8]

### II.3.2 .Les différents procédés de reformage catalytique :

La classification des procédés de reformage catalytique est basée sur les types de catalyseur, les conditions opératoires et leur mode de la régénération.

On distingue deux types d'unités :

➤ **Les unes semi-régénératives :**

Le reformage semi-régénératif a des avantages incluent le bas investissement, les frais d'exploitation bas ... etc. Le reformage semi-régénératif peut également être appliqué à différentes échelles de Production [17]

- Application SRR :
  1. Largement utilisé dans l'industrie pétrochimique.
  2. Dans l'hydrogénation, le chauffage, les conditions de haute pression pour les fractions d'essence légère ou de naphta peuvent être traitées pour être de l'essence à nouveau.
  3. L'essence à indice d'octane élevé est produite en utilisant SRR.
  4. Une grande quantité d'aromatiques sera également produite. [17]
- Avantage SRR :
  1. Le SRR de PCC peut économiser le catalyseur et d'autres matériaux au maximum
  2. Le SRR de PCC est respectueux de l'environnement
  3. L'hydrogène produit comme sous-produit est une source importante d'hydrogène pour les unités d'hydrogénation des raffineries de pétrole [17]

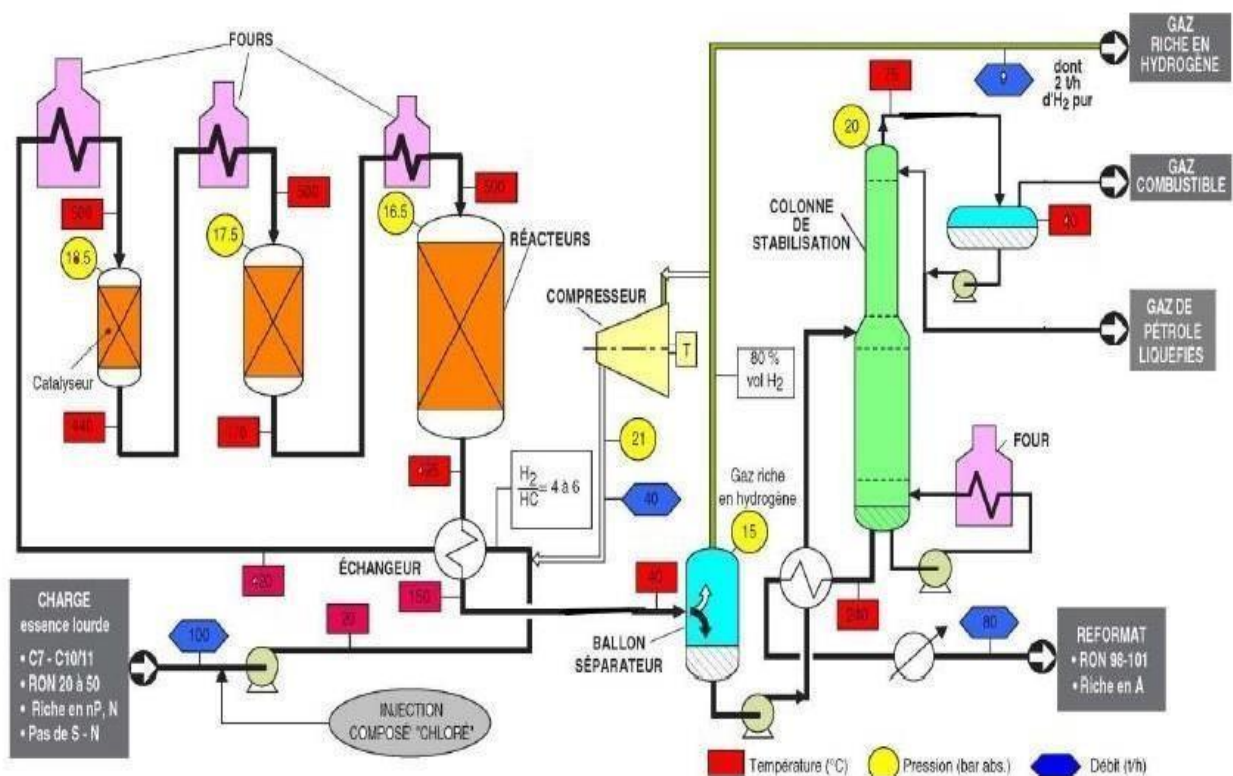


Figure n° -2 : Schéma du procédé du reformage catalytique semi-régénératif.

➤ **Les unes régénératives :**

Dans une usine régénérative de reformage catalytique, le naphta lourd, préalablement débarrassé de soufre, passe à travers une série de réacteurs contenant du catalyseur. Ces réacteurs transforment les alcanes saturés en alcanes insaturés en éliminant partiellement leurs atomes d'hydrogène. Les produits obtenus après passage dans une unité de séparation comprennent de l'hydrogène, du fuel gaz (méthane et éthane), du propane, du butane et du reformat

L'usine régénérative de reformage catalytique est équipée de réacteurs contenant du catalyseur et d'un fractionnateur pour séparer les différents produits à la sortie des réacteurs. Catalyseur utilisé est très sensible à la présence de produits sulfurés et azotés, il est donc essentiel que la charge de reformage soit exempte de soufre, d'azote et de leurs dérivés.

Ce type d'usine fonctionne généralement à haute pression et à haute température, autour de 500 à 550 °C. La réaction de reformage catalytique est une réaction endothermique, où les liaisons dans les molécules naphténiques se rompent, libérant de l'hydrogène, et donnant naissance à des molécules aromatiques.

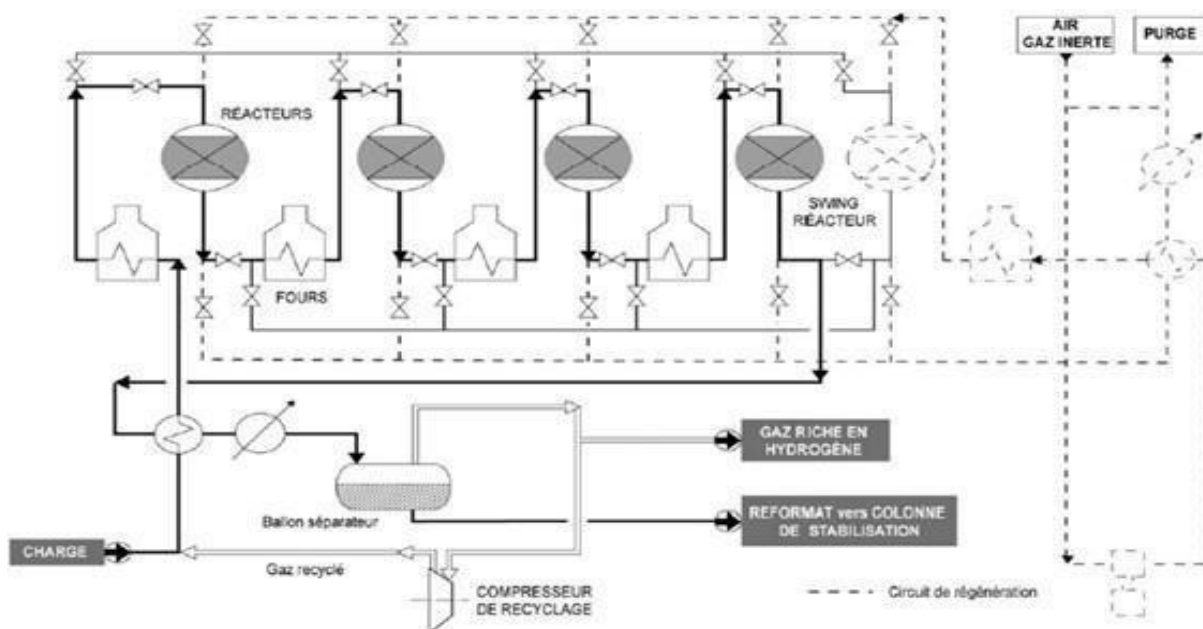


Figure n-3 : Schéma du procédé de reformage catalytique cyclique [19]

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

- Ultraforming (standard oil)
- Houdriforming (Houdry)
- Powerforming (ESSO)
- Platforming (UOP)
- Rheniforming (chevron)
- Magnaforming (engelhard, Atlantic Richfield, UOP).
- Reforming catalytique (I.F.P, Engelhard, kellog, asohi, Amoco...etc). [20]

#### **II.4 .principales réaction chimique de reformage catalytique**

##### **II.4 .1.Principales réactions chimiques du prétraitement (hydrotraitement) de naphta :**

L'objectif principal de l'unité de prétraitement de naphta consiste à épurer la fraction du naphta pour que celle-ci puisse être utilisée comme charge à la section de reformage c'est-à-dire d'éliminer les poisons contenus dans la charge afin de prolonger la durée de vie et de garder la stabilité de ce dernier. [21]

Les impuretés représentent deux type de poisons pour le catalyseur bimétallique de magnaforming sont :

- Poison permanent : les métaux lourds
- Poison temporaire : composées soufrés, composés azotes, Eau /Oléfines. [21]

Les plus importantes réactions chimiques sont [22] :

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

- **Désazotation**  $R - NH_2 + H_2 \rightleftharpoons RH + NH_3$   
 $\Delta Q = + 13 \text{ kcal / mole}$
- **Désulfuration**  $R - OH + H_2 \rightleftharpoons RH + H_2O$   
 $\Delta Q = + 24 \text{ kcal / mole}$
- **Désoxygénation**  $R - SH + H_2 \rightleftharpoons RH + H_2S$   
 $\Delta Q = + 17 \text{ kcal / mole}$
- **Déshalogénéation**  

- **Démétallisation**  


Figure n -4 : Réactions chimiques du prétraitement de naphta [22].

#### II.4 .2.Principales réactions chimiques de reformage

##### 1) La déshydrogénation des paraffines ou cycloalcanes :

La déshydrogénation des paraffines ou cycloalcanes est une réaction chimique au cours de laquelle des atomes d'hydrogène (H) sont éliminés des molécules d'alcane ou de cycloalcane, formant ainsi des alcènes ou des cycloalcènes. Cette réaction nécessite généralement l'utilisation de catalyseurs et est réalisée dans des conditions spécifiques de température et de pression [99].

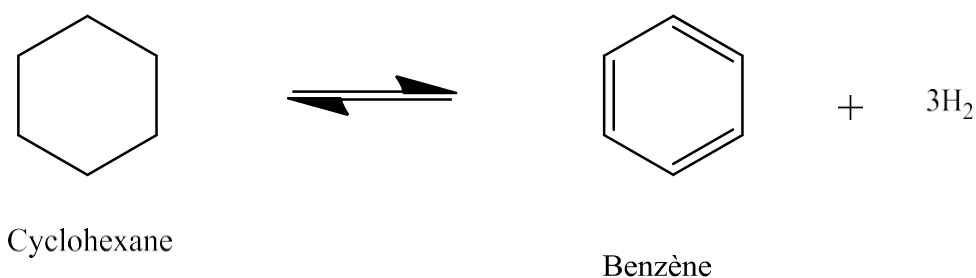


Figure n°5 : réaction de la déshydrogénation du cyclohexane

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

par ailleurs, La vitesse de la réaction diminue avec l'augmentation du nombre d'atomes de carbone de la charge mais demeure notablement plus élevée que celles des autres réactions de reformage catalytique [23]

## 2) la déshydro- isomérisation des alkycyclopentanes :

La déshydroisomérisation des alkycyclopentanes est une réaction chimique qui implique l'élimination d'un groupe alkyle d'un cyclopentane pour former un alcène isomère. Cette réaction est une réaction d'élimination, où des atomes, y compris un atome d'hydrogène, sont enlevés des atomes adjacents dans le réactif, conduisant à la formation d'une double liaison [23].

La déshydroisomérisation des alkycyclopentanes peut être réalisée en utilisant des réactifs spécifiques. Par exemple, l'élimination de l'halogénure d'alkyle ( $X = \text{Cl}, \text{Br.}, \text{I}$ ) peut être réalisée par déshydrohalogénéation en utilisant une base forte, telle que l'hydroxyde de potassium (KOH), dans un solvant approprié. Cette réaction enlève un atome d'hydrogène et un atome d'halogène adjacent, formant ainsi une double liaison dans le cyclopentane [23]



Figure 6 : Déshydroisomérisation des alkylcyclopentanes

## 3) Isomérisation des paraffines en iso-paraffine :

L'isomérisation des paraffines est le processus de conversion des alcanes linéaires (paraffines normales) ayant quatre, cinq et six atomes de carbone en alcanes ramifiés (iso-

paraffines). Cette réaction permet d'obtenir des produits avec un indice d'octane élevé, ce qui les rend appropriés pour la formulation de carburants [8].

L'isomérisation des paraffines est utilisée dans l'industrie pétrochimique pour transformer des coupes de distillation directe des pétroles, notamment des coupes pétrolières de 30 à 80 °C, en produits à haut indice d'octane. Elle peut également être réalisée à partir de coupes C4, telles que le n-butane, pour produire de l'isobutane, qui est un réactif de base dans le procédé d'alkylation aliphatique [8]

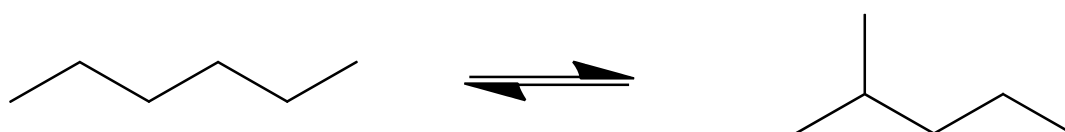


Figure. 7 : Isomérisation des n-paraffines en iso-paraffines

L'isomérisation, est faiblement exothermique. L'équilibre thermodynamique de l'isomérisation est constamment déplacé par les deux réactions précédemment décrites [13].

L'isomérisation est très rapide dans les conditions usuelles de fonctionnement. De ce fait, elle est peu sensible à une variation de température et insensible à la pression, mais elle est inhibée par les composés aromatiques formés dans la réaction globale de reformage [13].

Pour le rendement en volume du réformât [19] :

- Transformation des naphènes en aromatiques : les naphènes à 5 atomes de carbone offrent un mauvais rendement.

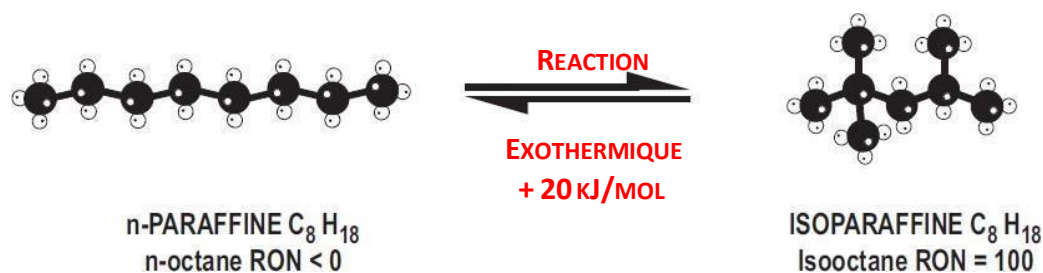


Figure n°.8: Exemple d'isomérisation des paraffines en iso-paraffines [19].

#### 4) Désydrocyclisation des paraffines :

La désydrocyclisation des paraffines est un processus chimique qui convertit les paraffines en hydrocarbures aromatiques. Cette réaction est généralement catalysée par du platine ou des oxydes de métaux du groupe VI, déposés sur de l'alumine ou d'autres supports catalytiques [24]. Cette réaction peut également être réalisée en présence de charbon platiné, où les paraffines peuvent être converties en hydrocarbures à cycle à cinq chaînons [24]. La désydrocyclisation des paraffines peut conduire à la formation d'aromatiques tels que le benzène, le toluène et d'autres composés cycliques [24].

Les paraffines à chaînes ramifiées sont généralement converties plus facilement en hydrocarbures cycliques [24].

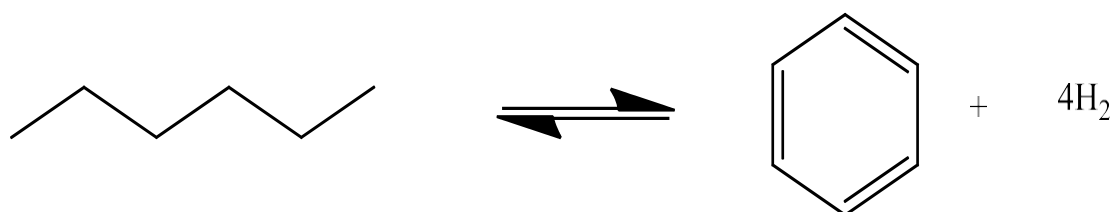


Figure.9: Désydrocyclisation des paraffines

Elle est encore plus endothermique ( $\Delta H=250$  kJ/mol) que la déshydrogénation des naphthènes et s'accompagne d'une augmentation du nombre de moles ; elle est donc favorisée par une température plus élevée et une pression plus basse. Elle est beaucoup plus lente, et, à cause de sa faible vitesse, elle ne devient importante que si les conditions adoptées sont sévères (température élevée et basse pression) [13]. La déshydrocyclisation des paraffines entraîne, Une augmentation de la densité par formation d'aromatiques, et par conséquent une diminution du rendement volume [19] :

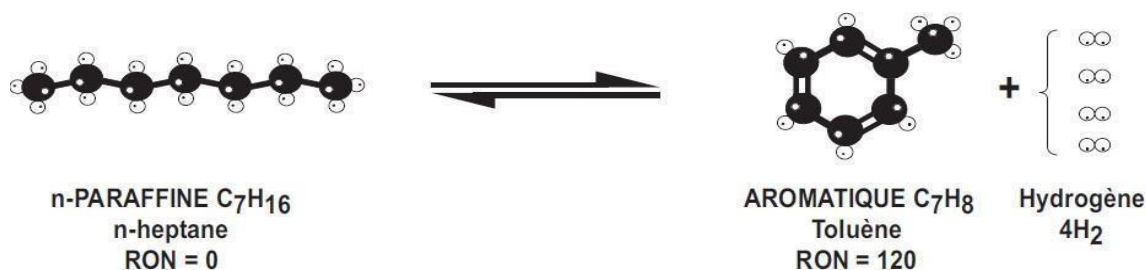


Figure n° 10 : Exemple de désydrocyclisation des paraffines en aromatiques [19].

Tableau n°2: RON des n-paraffines et des aromatiques C<sub>7</sub> et C<sub>8</sub>

RON	C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>
n-paraffines	0	<0
Aromatiques	120	116 - 118

Et un très fort gain d'octane de par la formation d'aromatiques à haut indice d'octane

### II.4.3 .Considérations thermodynamiques et cinétiques des réactions de reformage

La stabilité des hydrocarbures aromatiques par rapport aux autres hydrocarbures croît avec la température ; de ce fait, on opère à température élevée, supérieure à 300 °C [13]. Cependant, la compétition cinétique entre les réactions souhaitées et les réactions parasites conduit à choisir des conditions opératoires spécifiques des transformations visées [13], Les rapports de vitesses de déshydrogénation, d'isomérisation et de déshydrocyclisation sur un catalyseur faiblement désactivé sont approximativement égaux à 4 : 2 : 1. C'est pourquoi les quantités de catalyseur dans les réacteurs de reforming (en série) sont inversement proportionnelles à ces rapports .

➤ Des réactions parasites apparaissent dans les conditions de mise en œuvre habituelle du reformage telles que :

- la dismutation des composés aromatiques
- l'alkylations des aromatiques par les oléfines
- le craquage
- l'hydrodéalkylation
- le cokage

#### II.4.4 .Formation de coke

C'est une réaction complète, avec un temps de séjour suffisamment long, il est possible de transformer tous les hydrocarbures en coke.

Elle résulte de la condensation des molécules insaturées sur des cycles poly aromatiques lourds. Cette réaction constitue l'une des réactions parasites les plus gênantes puisqu'elle entraîne une diminution de l'activité des catalyseurs. Elle est combattue en maintenant une pression d'hydrogène qui oriente vers l'hydrocraquage mais exerce un effet défavorable sur la thermodynamique de la déshydrogénation .

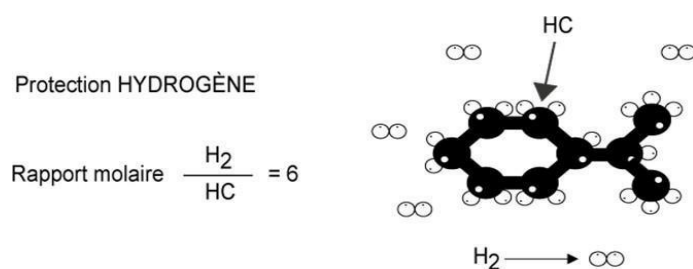


Figure n° 11: Protection hydrogène contre la formation du coke [18]

#### Conséquences et servitudes de la réaction

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

#### II.5 .Impact des variables opératoires

Les quatre variables opératoires étudiées sont : la température, la vitesse spatiale volumique, la pression totale et le rapport molaire Hydrogène/Hydrocarbure de la charge. Il faut bien comprendre que ces quatre variables ne se présentent pas toutes sur un même pied d'égalité.

La pression est fixée lors de la conception de l'unité et ne constituera plus une variable opératoire en cours de marche. La température sera par excellence le paramètre que l'on peut augmenter en cours de marche, pour maintenir la valeur du nombre d'octane, malgré la baisse des performances du catalyseur. La V.V.H. et le rapport  $H_2/HC$  sont également susceptibles

d'être modifiés en cours de marche. L'étude détaillée de l'influence intrinsèque des quatre paramètres va permettre de préciser ces généralités [13].

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 reformat et sur la durée du cycle de travail du processus.

### II 5.1. Température

La température est un paramètre opératoire important qui influe sur la cinétique de réaction, la composition et la distribution des produits, d'une part la température diminue le long des lits catalytiques adiabatiques, par suite de l'endothermicité et son niveau est relevé à la valeur voulue, avant l'entrée dans le réacteur suivant.

D'autre part, la température est régulièrement augmentée au cours du temps, pour maintenir le NO de sortie constant, malgré la baisse d'activité du catalyseur, provoquée par son cokage.

L'augmentation de sévérité due à la température a pour effet : d'augmenter le NO, de diminuer le rendement, d'augmenter la production de légers (méthane, éthane, propane, butane), d'où dilution de l' $H_2$  de recyclage, et d'augmenter le cokage.

De toute façon, la baisse d'activité du catalyseur oblige à augmenter régulièrement la température pour travailler à NO constant [13].

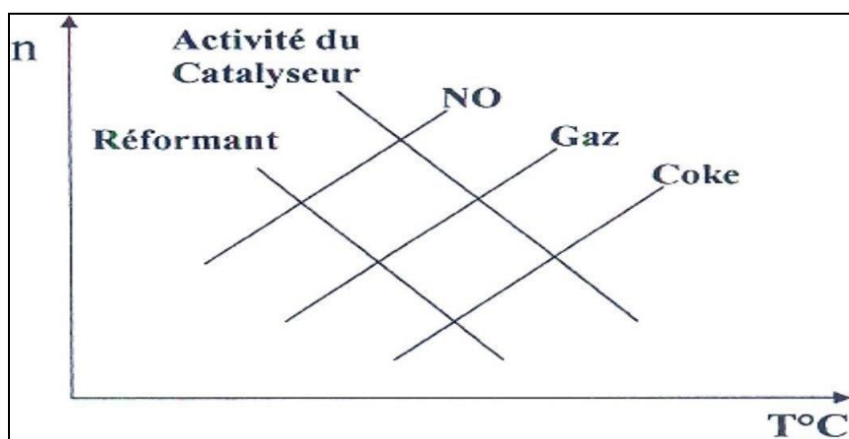


Figure 12: Influence de la température.

## II 5.2. Pression

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

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

Les très basses pressions utilisées provoquent néanmoins un cokage important qui nécessite une technologie régénérative, mais qui peut être économiquement accepté en raison de valeurs excellentes du NO et du rendement [13].

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

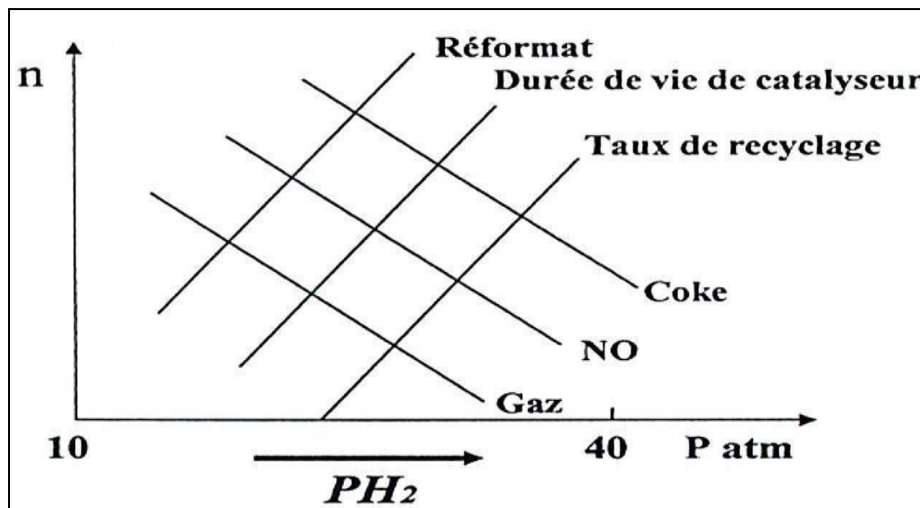


Figure 13: Influence de la pression

### II 5.3 .vitesse spaciale

Le débit de la charge a un grand impact sur le temps de résidence de la charge en contact avec le catalyseur Ce temps de résidence est caractérisé la vitesse spatiale.

La vitesse spaciale est une caractéristique cinétique qui correspond au taux de séjour de la charge sur le catalyseur :

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

Ou :

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

Une diminution de la vitesse spatiale implique une augmentation du temps de résidence, causant

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

La seule manière de modifier la vitesse spatiale est d'agir sur le débit de charge [18].

*Tableau 3: Résultats expérimentaux de l'effet de la vitesse spatiale sur le NO*

Vitesse spatiale h-1	1.2	2	3
NO du réformât C5+	100.5	90.8	82.1

## II 5.4. Rapport molaire hydrogène/Hydrocarbure

Nous avons vu qu'une pression d'hydrogène importante est nécessaire et très efficace pour éviter la formation de coke. Ceci est assuré par le recyclage d'une partie de l'hydrogène produit par la formation d'aromatiques. Le taux de recyclage est défini comme le rapport molaire de l'hydrogène pur à la charge d'hydrocarbures [13].

Le ratio  $H_2/HC$  à l'entrée de la section réactionnelle dépend des paramètres suivants :

- Débit du gaz de recycle : plus ce débit est important, plus le ratio  $H_2/HC$  est important.
- Concentration d'hydrogène dans le gaz de recycle : plus la concentration est importante, plus le ratio  $H_2/HC$  est important.

- Débit de charge.

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

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

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

Un ratio  $H_2/HC$  plus faible signifie des conditions de fonctionnement plus sévères pour le catalyseur [23]

## II. 6. Spécifications techniques des charges et

### Produits II.6.1. Charges du reformage catalytique :

Les charges couramment traitées par reformage sont des coupes d'essences lourdes issues de la distillation du pétrole brut. Ces coupes sont des mélanges d'hydrocarbures ayant de 6 à 10 atomes de carbones, constituées principalement, de paraffines (P), des naphènes (N) et d'aromatiques (A). 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. [25]

Tableau 4 : composition de la charge du reforming catalytique [21]

Analyse Pona	Teneur en % volume
Paraffine.....P	59.05
Oléfines.....O	/
Naphtènes..... N	32.04
Aromatique..... A	8.91

### II 6.2. Produits obtenus

Les principaux points qui ressortent sont les suivants :

- Le reformat très riche en aromatiques : une teneur typique est de 70% en masse. Leur distribution est centrée sur les C8 et reflète celle des hydrocarbures de la charge.
- Les naphènes ont presque tous été transformés en aromatiques.
- Une partie seulement des paraffines a été convertie et la distribution des paraffines résiduelles a fortement changé : centrée sur les C8 dans la charge, elle est maintenant centrée sur les C7 et fait apparaître la présence de paraffines légères (C5 notamment) qui n'existaient pas initialement. [25]

**II .7.Conclusion**

En conclusion, le procédé de reformage catalytique est un processus important dans l'industrie pétrolière pour la production de carburants à haut indice d'octane. Ce procédé permet de transformer les coupes pétrolières à faible indice d'octane en bases pour carburant à haut indice d'octane en augmentant la teneur en aromatiques. Le catalyseur à base de platine ou de palladium joue un rôle crucial dans ce processus, permettant une réaction efficace entre les hydrocarbures légers et l'hydrogène. Bien que le procédé présente des inconvénients tels que la difficulté d'optimisation des rendements et des équipements très sollicités mécaniquement, il reste un processus essentiel pour répondre aux besoins croissants en carburants à haut indice d'octane

### III .1. Introduction

On appelle catalyse l'augmentation de la vitesse des réactions chimiques (abaissement de l'énergie d'activation des réactifs) ou leur initiation par l'action de certaines substances chimiques dites catalyseurs.

On distingue trois types de catalyse ; la catalyse homogène, lorsque le catalyseur appartient à la même phase que les réactifs et la catalyse hétérogène, lorsque le catalyseur n'appartient pas à la même phase que les réactifs. La catalyse enzymatique, lorsque le catalyseur est une enzyme.

Aujourd'hui, on trouve la catalyse dans plusieurs domaines tels qu'en alimentation, en biologie et en chimie [26].

Les catalyseurs industriels constituent le cœur des procédés de raffinage, ils conditionnent leur évolution future. De plus en plus les procédés catalytiques se développent aux dépens des procédés thermiques. La découverte de nouveaux catalyseurs conditionne le développement des nouveaux procédés [14].

### III.2. Définition d'un catalyseur

Un catalyseur est une espèce chimique qui augmente la vitesse d'une réaction chimique spontanée. Il peut être un solide, un liquide ou un gaz. Le catalyseur ne figure pas dans l'équation de la réaction ; il n'influence pas le sens d'évolution de la transformation, ni la composition du système dans l'état final. [27]

### III.3 .Catalyse hétérogène :

#### III.3.1. Notions de la catalyse hétérogène :

Quand le catalyseur est insoluble dans le milieu réactionnel la catalyse est dite hétérogène. La catalyse hétérogène (ou catalyse de contact) vise à réaliser une transformation de réactifs liquides ou, le plus souvent, gazeux, en employant un catalyseur solide. Le processus chimique se déroule à l'interface solide-fluide, grâce à une adsorption des réactifs à la surface du solide. Cette adsorption met en jeu des sites spécifiques, capables de contracter avec les réactifs des liaisons chimiques plus ou moins fortes. Les espèces adsorbées ainsi formées conduisent, si le catalyseur est bien choisi, à la réaction désirée.

---

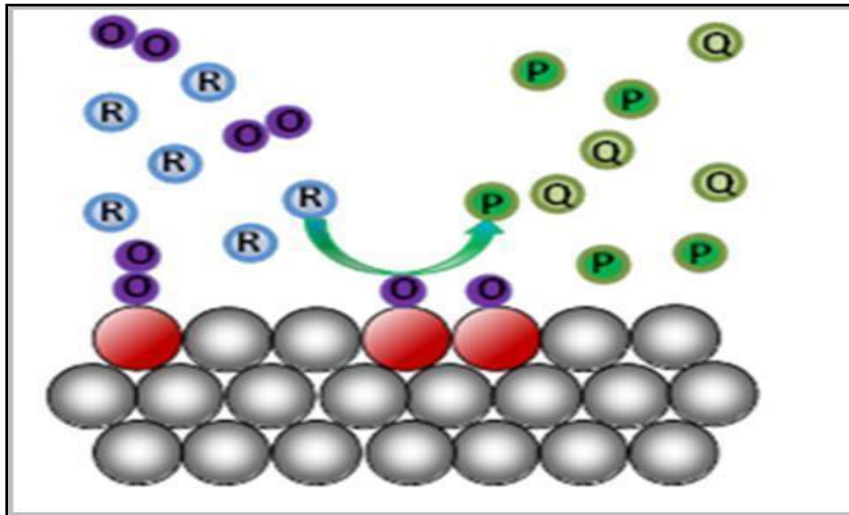


Figure .1: Catalyse hétérogène [28]

### III.3.2 .l'importance de la catalyse hétérogène

La catalyse hétérogène est d'une grande importance vis-à-vis l'économie mondiale, puisque elle permet de convertir les matières premières en produits chimique et carburants précieux de manière économique et efficace [29].

La catalyse hétérogène est appliquée dans divers secteurs industrielles commençant par la pétrochimie et la synthèse des grands intermédiaires chimiques, dans l'agroalimentaire, dans la pharmacie et l'automobile. Elle utilise un minimum de déchets de molécules qui intervient dans tous nos produits de consommation ce qui fait d'elle l'un des plus importants outils de la chimie durable pour la production. En plus elle prend part dans tous les procédés de conversion des ressources fossiles (pétrole, charbon, gaz naturel) vers de nouveaux vecteurs d'énergie comme l'hydrogène ou le méthanol utilisables dans des piles à combustible pour la production d'électricité. Actuellement elle entre dans un nouveau domaine il s'agit de ressources renouvelables [30] pour produire des biocarburants et des bioproduits.

Le catalyseur est (presque) toujours nécessaire dans les procédés industriels car il permet de travailler à plus basse température, plus vite (augmentation de la vitesse de réaction) et mieux (notion de sélectivité dans un produit donné). Par exemple, au cours du raffinage (3.109 t/an de pétrole brut raffiné) 80 % des molécules d'hydrocarbure ont l'occasion d'être au contact d'un catalyseur pendant leur séjour en raffinerie.

Les grands domaines d'application des catalyseurs sont :

- Raffinage du pétrole.
- Craquage catalytique → Gas-oils, essence, oléfines.
- Hydro isomérisation catalytique → Essence légère, isoparaffnes légères.
- Hydrodésulfurations et hydrotraitement.

Synthèse Fischer Tropsh des hydrocarbures.

### III.3.3 .Différentes étapes d'une réaction catalytique

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

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

Les étapes 1 et 5 correspondent à des processus physique de transfert de matière vers le grain de catalyseur et à l'intérieur de ce grain généralement poreux, ainsi que l'illustre la figure n°.2; les étapes 2, 3 et 4 correspondent à des phénomènes chimique dont l'ensemble constitue la transformation chimique proprement dite. [26]

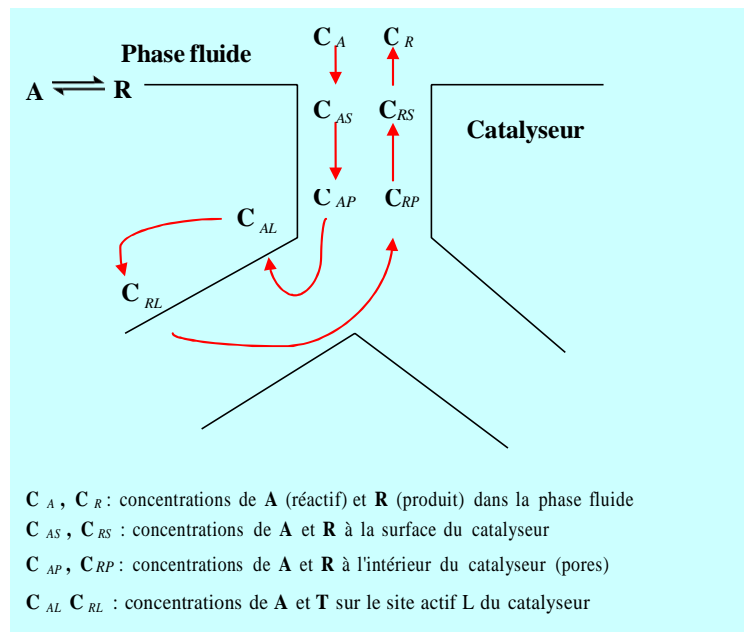


Figure n° 2: différentes étapes d'une réaction catalytique

### III.4 .classification des catalyseurs solides

On distingue les catalyseurs massiques, uniquement constitués d'une phase active, des catalyseurs supportés, composés d'une phase active déposée sur un support. Ces derniers possèdent l'avantage d'offrir une bonne dispersion (fraction d'atomes en surface) de l'agent actif. Les agents actifs sont généralement différenciés selon trois grandes classes : les métaux, les oxydes et sulfures métalliques, et les oxydes isolants.

On distingue deux catégories des catalyseurs :

- **Catalyseur massique**

Les catalyseurs massiques se caractérisent par l'homogénéité de composition de la surface du solide et de la partie « interne », le volume .En conséquence, leur formulation contient le ou les groupes fonctionnels impliqués dans la réaction. Ces solides ont généralement une porosité et une surface spécifique faible, ce qui limite le contact avec le réactif .Cette dernière propriété n'est d'ailleurs pas nécessairement pénalisante pour la vitesse macroscopique de réaction.

- **Catalyseur supporté**

Un catalyseur supporté se présente sous la forme d'un solide finement divisé. Il comporte une matrice (ou support) servant d'ossature qui contient la phase active. Plus précisément, il est constitué de grains d'un support pouvant avoir une taille d'une centaine de micromètres jusqu'à quelques millimètres, ayant généralement une grande surface spécifique, et renfermant des éléments métalliques oxydés ou non. Il s'agit donc d'un assemblage d'au moins deux matériaux solides non miscibles mais ayant une forte capacité d'adhésion et formant un matériau composite. C'est la phase active qui va catalyser une réaction chimique en la facilitant tout en se retrouvant intacte à l'issue de celle-ci.

L'activité des catalyseurs est souvent liée à la morphologie des supports utilisés. Les interactions du métal avec le support permettent au métal d'acquérir une certaine stabilité à l'état dispersé.

Tableau n°.2: rassemble les principales phases actives des catalyseurs de raffinage ; à l'exception des acides liquides, catalyseurs d'alkylation aliphatique, ces catalyseurs de raffinage sont des solides ou liquides complexes.

Tableau n°.1: principaux types de catalyseurs [14].

	<b>Métaux</b>	<b>Sulfures</b>	<b>Oxydes</b>	<b>Solides acides zéolithes</b>	<b>Acide minéraux</b>	<b>Complexes</b>	<b>Résines acides</b>
<b>Reformage</b>	Pt,Re,Ir,Sn			Alumine chlorée, KL			
<b>Isomérisation</b>	Pt			Alumine chlorée, zéolithes			
<b>Craquage catalytique</b>			La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / CeO <sub>2</sub>	USY,ZSM5			
<b>Alkylation</b>					H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> HF		
<b>Oligomérisation</b>			Silice-alumine	H ZSM5 H Mordénite	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	NiR <sub>2</sub> , AlEt <sub>3</sub> AlCl <sub>3-x</sub> ET <sub>x</sub>	
<b>Ethérification</b>							Résine sulfonée
<b>Hydrocraquage</b>	Pt, PtPd	NiMoSx	Alumine Silice-alumine	USY SAPO			
<b>Hydroconversion</b>		NiMoSx	Alumine	(zéolithe Y)			
<b>Production d'hydrogène</b>	Ni, Cu, Cr, Al		Alumine ou magnésie				
<b>Adoucissement</b>	Na, K		Alumino Silicates			Phtalocyanine de Co sur charbon	
<b>Hydrotraitements</b>		Ni Mo Co W S Fe	Alumine Silice	(zéolithe Y)			
<b>Traitement des gaz acides</b>			Alumine silice TiO <sub>2</sub>			Métaux IA et/ou II A complexés Complexes du fer	

### III.5 .le choix d'un catalyseur

Le catalyseur est un solide complexe, comportant au moins une phase active et un support. Ses caractéristiques doivent répondre à tout un ensemble de conditions indiquées ci-après.

En premier lieu viennent les caractéristiques chimiques. L'activité du catalyseur est exprimée par la vitesse spécifique (par kg), ou par la vitesse intrinsèque ( $m^2$ ). Ces grandeurs ne sont caractéristiques que s'il n'y a pas de limitation diffusionnelle.

Le catalyseur doit aussi être sélectif et ses propriétés doivent rester stables en cours de fonctionnement. Cependant, il se désactive progressivement et il faut le régénérer périodiquement : le catalyseur doit pouvoir résister aux cycles de régénération.

#### • Les caractéristiques catalytiques fondamentales

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

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

❖ **La stabilité** est définie par le temps pendant lequel l'activité et la sélectivité du catalyseur restent inchangées. En fait, ces propriétés évoluent plus ou moins vite dans le temps [31].

Parmi les caractéristiques physiques, il faut citer la texture du support (surface spécifique, porosité) et son aptitude à maintenir une bonne dispersion de la phase active, notamment s'il s'agit de métaux qui ont une tendance au frittage.

En fait, les propriétés texturales régissent les possibilités d'accès des réactifs (par diffusion) Jusqu'aux sites actifs ainsi que les possibilités d'évacuation par diffusion des produits de la réaction vers l'extérieur. La texture du catalyseur est déterminée par la surface spécifique totale, la surface spécifique active (exprimée en pour cent d'accessibilité pour les métaux dispersés), le volume accessible des pores, les dimensions et la distribution des pores

---

et enfin l'interconnectivité du réseau poreux. Ci-dessous quelques détails sur la constitution d'un grain de catalyseur et les domaines de porosité :

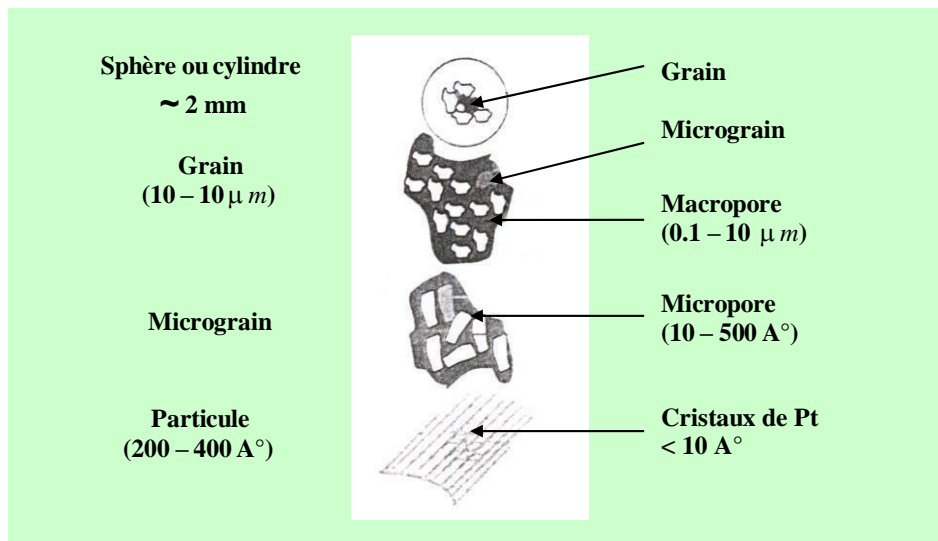


Figure n°3: constitution du catalyseur

➤ **Les propriétés structurales** : concernent la qualité des sites dispersés sur la surface active. Cette qualité est déterminée par les caractéristiques de la phase active accessible (structure, composition chimique totale).

Au cours de son existence, le catalyseur est soumis à des contraintes mécaniques diverses (durant la production, le stockage, le chargement dans le réacteur, le démarrage et le arrêts de l'unité qui entraînent des tassements, le déchargement, la régénération hors site, le rechargement...) qui entraînent des phénomènes, d'abrasion et d'attraction.

➤ **Les caractéristiques mécaniques** : résistance à l'encrassement, à l'attrition ou aux variations de pression, conditionnent le choix du support et sa mise en forme.

➤ **Les propriétés thermiques** : dans le cas de réaction à fortes thermicité (exo ou endo) une bonne conductibilité thermique permet de limiter les gradients de température dans le grain et dans le lit du catalyseur en favorisant les transferts de chaleur [30].

### III.6 .Détermination des propriétés catalytiques

#### III.6.1 .L'activité

D'un catalyseur pour une transformation donnée peut se traduire par diverses façons.

Dans le cas où l'expression de la vitesse est déjà établie, elle se caractérisera par la valeur de la constante de vitesse globale  $k$ .

Si l'équation de vitesse n'est pas encore connue, on pourra comparer l'activité des catalyseurs en terme de vitesse, c'est-à-dire de diminution de concentration, de pression ou de nombre de molécules par unité de temps dans les conditions opératoires standardisées. On pourra également comparer les activités en terme de conversion dans les conditions données.

#### III.6.2 .La sélectivité

Le problème est identique, si les expressions de vitesse de la réaction désirée et des réactions parasites sont connues, la sélectivité se traduira par la valeur du rapport des réactivités

$$S = K_1 / k_2 \dots\dots\dots(7)$$

Si l'expression de vitesse n'est pas connue on exprimera la sélectivité en terme de rendement  $R$ , de conversion  $C$

$$S = R / C \dots\dots\dots(8)$$

#### III.6.3 .La stabilité

quant à la stabilité du catalyseur elle se déterminera suivant l'évolution que subit l'activité et la sélectivité du catalyseur en cours de fonctionnement dans les conditions aussi représentatives que possible des condition industrielles.

L'activité et la sélectivité, auxquelles s'ajoute l'étude de la stabilité, sont déterminées en micro pilote (figure n° -5) dans des conditions aussi proche que possible des conditions industrielles.

Les charges utilisées peuvent être soit des molécules modèles soit des charges industrielles [31].

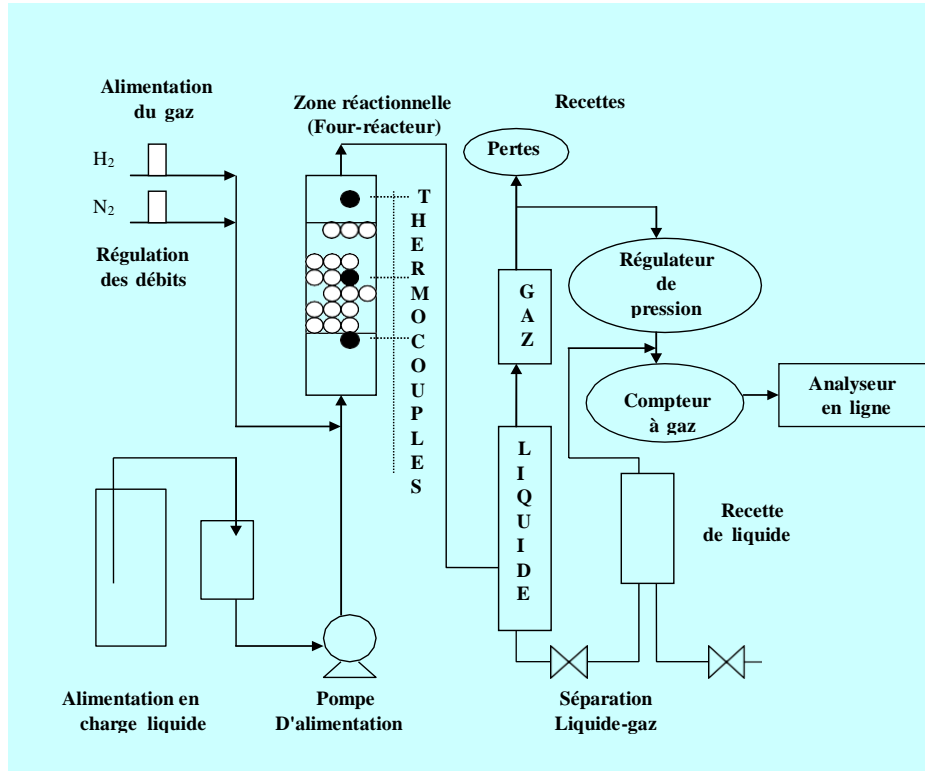


Figure n°.4: Pilote de test de catalyseur (CATATEST)

**III.6.4 .L'aire spécifique globale**

Dans la pratique, la méthode la plus courante pour la détermination de l'aire spécifique des catalyseurs est la méthode BET (Brunauer, Emmett, Teller) basée sur l'adsorption physique d'un gaz inerte à température constante, généralement l'azote à la température de l'azote liquide [31].

Le principe de la mesure consiste à repérer le moment où une monocouche de gaz tapisse la surface du catalyseur ainsi que le schématise la figure n° II-6. Si cette monocouche correspond à la quantité V<sub>m</sub>, pour un gaz dont le volume molaire est V<sub>M</sub>, la surface de l'échantillon étudié s'écrira :

$$S = \sigma \cdot \frac{V_m}{V_M} \cdot N_A \dots\dots\dots(9)$$

Où :

S : l'aire occupée par une molécule d'adsorbat (mm) ;

σ : l'aire d'une molécule adsorbée (16.2Å<sup>2</sup> pour l'azote à 77°K);

V<sub>m</sub> : le volume adsorbé pour former une mono couche ;

$V_M$  : volume molaire ;

$N_A$  : nombre d'Avogadro ( $=6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ) ;

$\frac{V_m}{V_M} \cdot N_A$  : nombre de molécules constituant la monocouche.

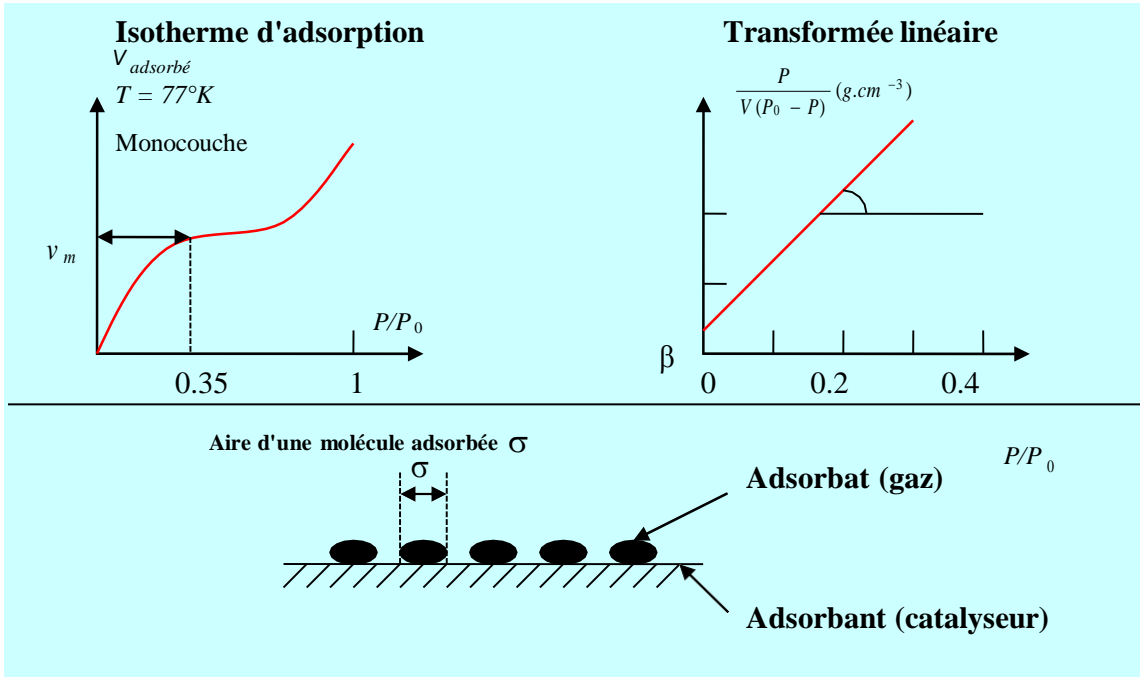


Figure n°.5: Détermination des aires spécifiques par adsorption physique

**III.6.5. la surface active accessible**

La monocouche d'adsorbant d'où on calcule  $V_m$  (volume adsorbé) :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C - 1}{V_m \cdot C} \frac{P}{P_0} \dots\dots\dots(10)$$

$V$  : volume de gaz adsorbé par 1 g de solide sous la pression  $P$ ,

$V_m$  : volume nécessaire pour former la monocouche,

$C$  : constante physique caractéristique du système gaz-solide étudié;

$P_0$  : pression de vapeur saturante de gaz [31].

**III .6.6.Mesure d'adsorption chimique surfaces actives**

La méthode consiste à adsorber sur les atomes d'agent actif superficiels une molécule susceptible de donner lieu en surface à une réaction complète conduisant à la formation d'une monocouche chimisorbée [31].

Le nombre d'atomes métalliques superficiels  $N_s$  et la surface du métal actif ( $S_m$ ) peuvent se déduire des expressions suivantes :

$$N_s = \frac{V_m}{V_M} \cdot N_A \cdot \eta \dots\dots\dots (11)$$

$V_m$  : volume adsorbé pour former une monocouche du gaz,

$V_M$  : volume molaire,

$\eta$  : la stoechiométrie de la réaction de chimisorption, Nombre d'atomes métalliques nécessaire pour chimisorber une molécule d'adsorbat.

$$S_m = N_s \cdot S_a \dots\dots\dots(12)$$

$S_a$  : surface d'un métal qui peut être déterminée directement au microscope électronique ou indirectement en utilisant le spectre de rayon X.

**III.6.7.Détermination du volume poreux**

On place une quantité  $m$  connue de solide dans un pycnomètre à l'hélium (l'hélium pénètre dans tous les pores accessible quelles que soient leurs tailles), on mesure la masse volumique du solide constituant le grain ( $Y_s$ ) [29].

A l'aide d'un pycnomètre à mercure (le mercure ne mouille pas et ne pénètre pas dans les pores), on mesure la masse volumique apparente du solide ( $Y_a$ ).

Le volume poreux total par unité de masse de solide  $\dots\dots\dots V_p = \frac{1}{\rho_a} - \frac{1}{\rho_s} \dots\dots\dots (13)$

La porosité interne  $\dots\dots\dots H = 1 - \frac{\rho_a}{\rho_s} = \rho_a \cdot V_p \dots\dots\dots (14)$

$\rho_a$  : masse volumique apparente du solide (Cm3.g ).

$\rho_s$  : masse volumique du solide (Cm3.g<sup>-1</sup>).

### III.7.les Catalyseurs de l'unité magnaforming

#### III.7.1 .Le catalyseur d'hydrotraitement

Le catalyseur d'hydrotraitement, c'est un catalyseur d'hydrogénation non empoisonné par le soufre et l'azote.

Leurs capacités craquant et saturant ont été réduits au minimum afin d'obtenir une bonne sélectivité d'hydrotraitement et une consommation minimale d'H<sub>2</sub>.

Les catalyseurs les plus utilisés sont à base d'oxyde ou de sulfure de métaux (Cobalt, nickel, molybdène...) généralement supporté sur un support d'alumine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Le catalyseur utilisé pour le moment dans la section d'hydrotraitement est nickel/molybdène [21]

- **Composition chimique du catalyseur Nickel/Molybdène**

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 81 à 84% poids.

Ni : 2 à 4 % poids.

Mo : 12 à 15 %.

- **Propriétés textuelles**

La surface spécifique : 150 à 320m<sup>3</sup>/g.

Le volume poreux : 0.35 à 0.65 cm<sup>3</sup>/g.

La durée de vie est de 5 à 10 ans.

#### III.7.2 .Le catalyseur de reformage (Catalyseurs à base des métaux nobles)

Actuellement, lors du reformage catalytique, on utilise les catalyseurs alumino-platiniques (le Pt métallique sur support l'alumine- $\gamma$  traitée par des composés chlorés ou fluorés, la teneur en Pt varie de 0.36-0.62%, halogènes de 0.7-1.75%).

L'amélioration de l'activité, de la sélectivité et de la stabilité des catalyseurs à base de platine est assurée par l'introduction dans leur composition des additifs (Re, Ir – pour hydrogéner les composés précurseurs de la formation du coke ; Ge, Sn, Pb - pour éliminer le blocage du Pt par le coke) [32].

#### **Platine**

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

---

craquage. La proposition du Pt est établie de telle sorte à avoir une valeur optimale de cette fonction et à minimiser la réaction parasite de déméthanisation [31].

### Rhénium

Le rhénium stabilise le platine sur la surface du support et lors de sa régénération la diminution de la surface du support du catalyseur Pt+Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est faible comparativement à celle du catalyseur Pt/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Il faut aussi souligner que le rhénium accélère d'une manière significative la réaction de déshydrogénation des hydrocarbures paraffiniques en aromatiques [32].

### Le support acide

L'alumine utilisée pour élaborer les catalyseurs de reformage catalytique est un produit de haute pureté préparé selon un mode de fabrication très complexe [32]. Elle est constituée en effet d'alumine de formule chimique Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nH<sub>2</sub>O dont la surface active laisse apparaître des groupements – OH qui donnent sa réactivité à l'alumine, et en particulier lui permet de fixer du chlore sur sa surface. Le chlore remplace les groupes – OH et confère à l'alumine l'acidité nécessaire [19].

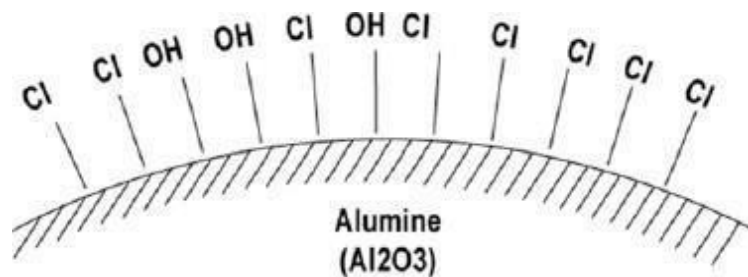


Figure n°.6: Schéma simplifié du support d'alumine [22].

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

Le catalyseur actuellement utilisé est (le **R-86** de constructeur **UOP**) est bifonctionnels Pt-Re /(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Cl) :

### III.7.3 .Les fonctions du catalyseur R-86

- Une **fonction hydrogénante-déshydrogénante**, apportée par la présence d'un métal. Cet élément doit être actif et stable aux températures de réaction (environ 500°C); il favorise la formation d'aromatiques et l'hydrogénation des oléfines intermédiaires, évitent ainsi la cokéfaction.
- Une **fonction acide**, fournie par le support oxyde d'aluminium activé. Il détermine l'activité catalytique dans les réactions d'isomérisation et d'hydrocraquage. Pour renforcer l'acidité de l'oxyde d'aluminium, on y ajoute 0.5 à 2% de chlore. Il favorise moins les réactions de craquage, et en plus, stabilise la haute dispersité du platine par formation d'un complexe avec le platine et l'oxyde d'aluminium.

Les propriétés du métal et du support sont maintenues en équilibre durant toute la durée du cycle.

Les propriétés physico-chimiques du catalyseur utilisé dans l'unité de magnaforming (Reforming I) sont données dans le tableau n° .2

Tableau n°.2: Les propriétés physico-chimiques du catalyseur Pt-Re [29].

<i>Catalyseur bimétallique</i>	<i>Pt-Re / (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Cl)</i>
<b>Nom commercial</b>	<b>R-86</b>
<b>Fabriquant</b>	<b>UOP</b>
<b>Composition chimique (%poids)</b>	<b>0.25 Pt</b> <b>0.40 Re</b>
<b>Support (%poids)</b>	<b>Alumine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 99.34</b> <b>Contient 1 à 1.2 de chlore</b>
<b>Couleur</b>	<b>Grisâtre</b>
<b>Diamètre inch</b>	<b>1/16</b>
<b>Densité (kg/m<sup>2</sup>)</b>	<b>660</b>
<b>Soufre ppm</b>	<b>0.5</b>
<b>H<sub>2</sub>O ppm poids</b>	<b>1</b>
<b>Vie totale garantie (ans)</b>	<b>10</b>
<b>Utilisation</b>	<b>magnaforming catalytique</b> <b>(fabrication des essences)</b>

### III.8. Performances du catalyseur

De bonnes performances catalytiques supposent que les deux fonctions soient simultanément accessibles aux réactifs adsorbés à la surface.

Pour la fonction métallique hydro-déshydrogénant, cela signifie que :

- Le métal doit rester dispersé, il faut éviter toutes conditions pouvant provoquer le frittage des atomes métalliques (ré agglomération des cristallites de platine sur la surface du catalyseur, conduisant à la formation d'agrégats de faible surface).
- Le métal doit rester accessible : limitation de cokage.
- Le métal doit rester actif : limitation des poisons inhibiteurs de la fonction métallique.

Pour la fonction acide : celle-ci exige que le taux de chlore soit maintenu ce qui suppose un apport continu contrôlé pour compenser l'éluion du chlore par les gaz et en particulier par l'eau. Cet équilibre relativement complexe a une grande importance dans la conduite du catalyseur. Par ailleurs, cette fonction est inhibée par des dépôts de coke qui limitent les surfaces disponibles pour la fixation du chlore [19].

#### III.8.1 .Equilibre eau / chlore

La balance eau / chlore dans le système des réacteurs est un facteur déterminant pour l'activité et la sélectivité du catalyseur, c'est à dire le rendement en produits désirés (aromatiques) [33].

Les faibles quantités d'eau qui circulent dans la section réactionnelle conduisent à un équilibre entre l'eau et le chlore :

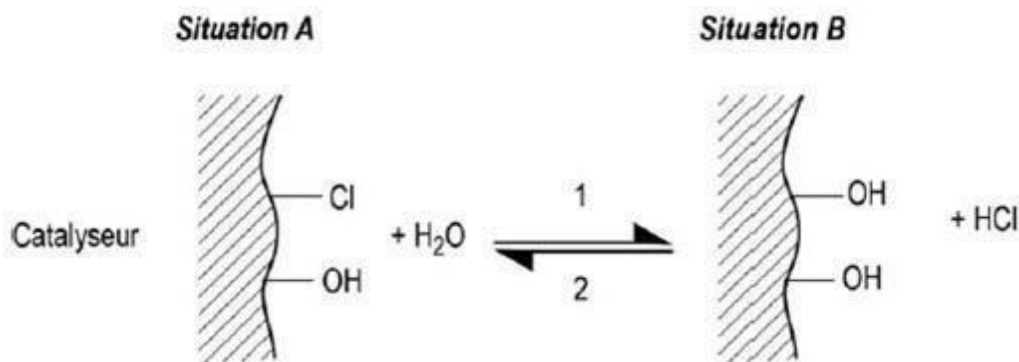


Figure n°.7: Equilibre d'éluion du chlore sur le catalyseur de reformage [19].

- La situation A correspond au chlore adsorbé (ou fixé) et à l'eau libre dans le gaz.
- La situation B montre le chlore élué (ou libéré) par l'eau qui elle, s'est fixée sur le catalyseur.
- Le sens 1 de la réaction correspond à l'adsorption d'eau et au départ de chlore.
- Le sens 2 est le sens inverse : la fixation du chlore et le départ d'eau.

Il existe un équilibre dynamique qui permet de maintenir constant ou de modifier la proportion de chlore et des groupements – OH sur la surface de l'alumine [19].

### III.8.2 .Maintien des performances du catalyseur

Le maintien de l'équilibre eau-chlore permet de maintenir l'activité du catalyseur :

#### III.8.2.1 .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 (réaction clef pour la production des aromatiques) [33].

Un déficit d'eau causera un craquage excessif catalysé par la fonction métal, ce qui se manifeste par une surproduction de C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> ce qui diminue la pureté d'H<sub>2</sub> dans le gaz de recyclage, la production des Gaz de Pétrole Liquéfiés diminue mais le rendement en liquide est faiblement affecté.

Dans le cas contraire c'est-à-dire quand l'eau est en excès, elle enlève le chlore du catalyseur, ce qui diminue les performances du catalyseur [33].

#### III.8.2.2 .Chlore

Une teneur de 1% pds de chlore sur le catalyseur lui assure une acidité optimale.

Généralement 1 à 3 particules par million de chlore sont requises dans la charge pour maintenir ce niveau.

Le chlore catalyse l'isomérisation des naphènes C<sub>5</sub> en naphènes C<sub>6</sub> et les normales en iso paraffines, donc l'injection d'une quantité correcte de chlore est cruciale pour maintenir une acidité optimale du catalyseur [33].

Un déficit en chlore causera une baisse d'activité du catalyseur qui se manifeste par un faible indice d'octane du réformât, et une diminution de la dispersion du Pt par le frittage [22].

Cette baisse peut être compensée par une augmentation de température de service au niveau des réacteurs (3°C pour chaque 0.1% pds déficit), mais le rendement en liquide diminue par rapport à un chlore optimal.

La compensation du bas niveau du chlore par augmentation de température provoque une détérioration rapide des performances du catalyseur et un raccourcissement du cycle opératoire [33].

Cependant un catalyseur surchloré augmente l'isomérisation et le craquage, par conséquent, le NO du réformât augmente pour une température donnée mais les rendements en réformât et en H<sub>2</sub> diminuent et le rendement en gaz augmente.

La teneur du catalyseur en chlore est ajustée par [33] :

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

### III. 9. Désactivation du catalyseur

On observe fréquemment une baisse plus ou moins rapide de l'activité ou de la sélectivité du catalyseur, par disparition ou blocage progressif des centres actifs.

La perte d'activité est généralement due à trois causes principales :

- ✓ Les causes physiques;
- ✓ L'empoisonnement par les impuretés;
- ✓ L'encrassement par cokage.

#### III.9.1 .Les causes physiques

- la fracturation des grains du catalyseur, leur attrition ou leur abrasion entraînent une augmentation de la perte de charge (lit fixe) ou une production de fines poudres (lit mobile, lit fluidisé).
- Le bouchage de la macroporosité externe par des impuretés de la charge.
- Le phénomène de frittage est une des causes physiques majeures de désactivation de catalyseurs. s'effectue par deux mécanismes principaux :
  - a- le premier concerne la migration des cristallites : les particules se déplacent à la surface du support et coalescent pour former de plus grosses.
  - b- Le deuxième suppose la dissociation des agrégats métalliques en espèces métalliques ou moléculaires.

L'agglomération des cristallites par frittage constitue en fait la principale cause de vieillissement des catalyseurs : le frittage entraîne une diminution sensible de la surface active et parfois de l'aire spécifique totale.

### III.9.2 .Empoisonnement par des impuretés

En général, les produits considérés comme poisons des catalyseurs métalliques sont des molécules hétéroatomiques portant des doublets libres. Les ions (ou atomes) métalliques ayant une couche électronique d pleine (Pb, Hg) ou plus qu'à demi remplie ( $\text{Cu}^{2+}$ ) sont également nocifs. De même, les amines empoisonnent les catalyseurs acides employés en craquage ou en isomérisation.

En fait la molécule de poison s'adsorbe préférentiellement sur certains sites de la surface du métal, car le facteur d'empoisonnement dépend de la taille des cristallites. L'empoisonnement est donc une réaction sensible à la structure du catalyseur.

### III.9.3 .Encrassement par cokage

Les transformations catalytiques d'hydrocarbures s'accompagnent souvent de réactions secondaires, produisant des effets indésirables. Il se forme notamment des composés lourds, non désirables, qui bloquent progressivement les centres actifs. On observe alors en cours de fonctionnement une baisse d'activité, plus lente pour les catalyseurs de reformage .

## III.10. Les Réacteurs de l'unité magnaforming

Dans notre unité magnaforming (100), on utilise quatre réacteurs servant à l'achèvement des réactions. Les réacteurs sont divisés et superposés deux par deux, soit, le R2 et le R3 forment un groupe et les R4 et R5 forment un autre.

Ces types de réacteurs à lit fixe et à écoulement radial qui sont constitués par une surface filtrante est enroulée sur un tube perforé qui permet de conjuguer la résistance mécanique et une parfaite distribution. Le panier de rétention extérieur prend en compte à la fois la distribution et la filtration de l'ensemble des forces agissantes sur l'ensemble de la structure. En opposition au panier externe monobloc, il est possible d'utiliser un ensemble de collecteurs semi-tubulaires qui seront dispersés.

La grande endothermicité de la réaction la plus rapide (déshydrogénation) et la grande différence de vitesse entre différentes réactions obligent, à opérer en 4 réacteurs avec réchauffage intermédiaire, Le tableau n° II-5 indique les conditions de fonctionnement. On remarquera que le premier réacteur utilise une quantité de catalyseur bien moindre que les

autres réacteurs. Ceci résulte du fait qu'il n'effectue que la réaction très rapide de déshydrogénation des naphthènes.

Le premier réacteur et le deuxième réalise que très peu les réactions plus difficiles déshydrogénation et l'isomérisation, d'hydrocraquage, et de déshydrocyclisation. Ces réactions ont dans le troisième et quatrième réacteur .

*Tableau n°.3: les conditions de fonctionnement des réacteurs*

	<b>Réacteur R2</b>	<b>Réacteur R3</b>	<b>Réacteur R4</b>	<b>Réacteur R5</b>
<b>Température entrée (°C)</b>	<b>448</b>	<b>468</b>	<b>500</b>	<b>500</b>
<b>Température sortie (°C)</b>	<b>398</b>	<b>427</b>	<b>470</b>	<b>479</b>
<b>Chute de température</b>	<b>50</b>	<b>41</b>	<b>30</b>	<b>21</b>
<b>Répartition du catalyseur (%)</b>	<b>7.5</b>	<b>12.5</b>	<b>40</b>	<b>40</b>
<b>Pression entrée (kg/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>14.56</b>	<b>13.26</b>	<b>11.13</b>	<b>9.24</b>
<b>Pression sortie (kg/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>13.89</b>	<b>12.52</b>	<b>10</b>	<b>8.08</b>
<b>Chute de pression</b>	<b>0.67</b>	<b>0.74</b>	<b>1.13</b>	<b>1.16</b>

### III. 1.Conclusion

Malgré les progrès réalisés au cours de la dernière décennie, il reste un espoir d'améliorer la sélectivité, la stabilité et l'activité d'un catalyseur au point où il peut transformer n'importe quelle charge uniquement en aromatique et en hydrogène, repoussant les limites de l'efficacité du catalyseur [22].

## IV.1 .Introduction

Les catalyseurs du reformage catalytique se désactivent normalement par dépôt de coke; pour une opération en lit fixe environ 1 à 2 atomes de carbone de la charge sur un million se dépose sur le catalyseur sous forme de coke. Par ailleurs, au cours du temps, la dispersion du platine diminue très lentement; cette évolution peut être accélérée par divers incidents comme la perte de chlore par exemple ou la présence de points chauds dans le lit catalytique.

Quand l'activité et la sélectivité sont devenues insuffisantes il faut régénérer le catalyseur, c'est-à-dire lui faire subir un traitement approprié qui lui permettra de retrouver partiellement ou totalement ses propriétés initiales.

La régénération comprend trois étapes importantes :

- ✓ Combustion du coke,
- ✓ Restauration de l'acidité,
- ✓ Redispersion de la phase métallique.

.Le besoin de régénération de catalyseur de magnaforming est normalement déterminé par un des paramètres suivants :

- a. Limite de température du réacteur (500°C) est atteinte.
- b. Baisse de l'indice d'octane, et de la pureté d'hydrogène (figure n° -1).
- c. Limite de chauffe du four (figure n° -2) est atteinte.

Toutes ces limites sont principalement un résultat du dépôt de carbone sur le catalyseur. Le taux de dépôt de carbone est une fonction de la qualité de matière de base et des conditions de fonctionnement de l'unité .

## IV.2 .Influence de la température sur l'indice d'octane

Nous avons essayé de suivre en fonction du temps la variation de l'indice d'octane et cela pendant sept mois. Nous avons relevé la valeur de l'indice d'octane chaque quinze jours. Nous avons remarqué que l'indice d'octane diminue en fonction du temps et cela : RON initial 98(première quinzaine) jusqu'à RON 95( quatre mois). Pour maintenir l'indice d'octane élevé environ 98 on remarque qu'il a fallu maintenir une température de 488°C pendant deux

mois. A partir du deuxième mois l'indice d'octane a atteint une valeur de 95. Pour maintenir cette valeur il a fallu augmenter progressivement la température du réacteur jusqu'à une valeur de 496°C pendant une période de deux mois. Ce qui montre que le catalyseur commence à perdre ses performances car on est près de la température limite (500°C). On remarque aussi sur le graphe deux arrêts d'unité. Après les deux arrêts on voit que pour atteindre un indice d'octane de 98 il a fallu travailler dans un domaine de température de 498°C. Malgré la hausse de température l'indice d'octane décroît chaque jour pour atteindre une valeur de 95. Après le deuxième démarrage, pour atteindre un indice d'octane de 95, il fallait maintenir une température du réacteur de 500°C, température limite. Toutes ces élévations de température montrent bien que le catalyseur est épuisé, d'où il est nécessaire de le régénéré (figures n° -1, n° -2) .

Figure n° 1 : variation de l'indice d'octane recherché en fonction du temps

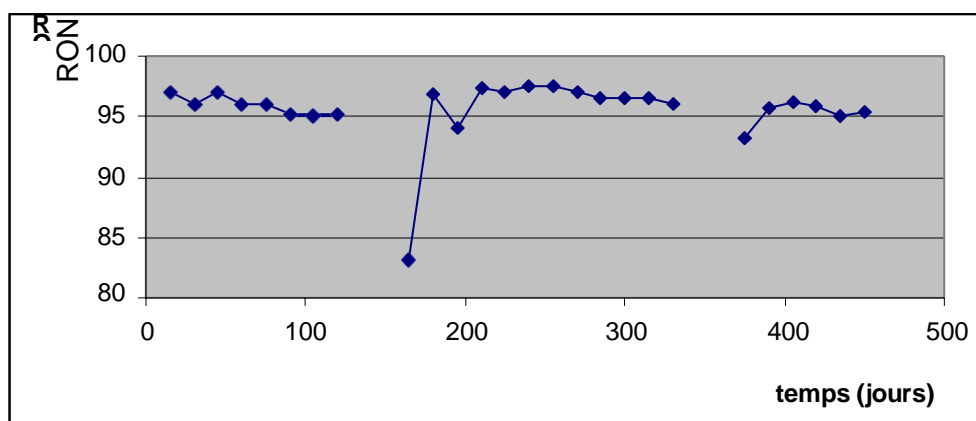
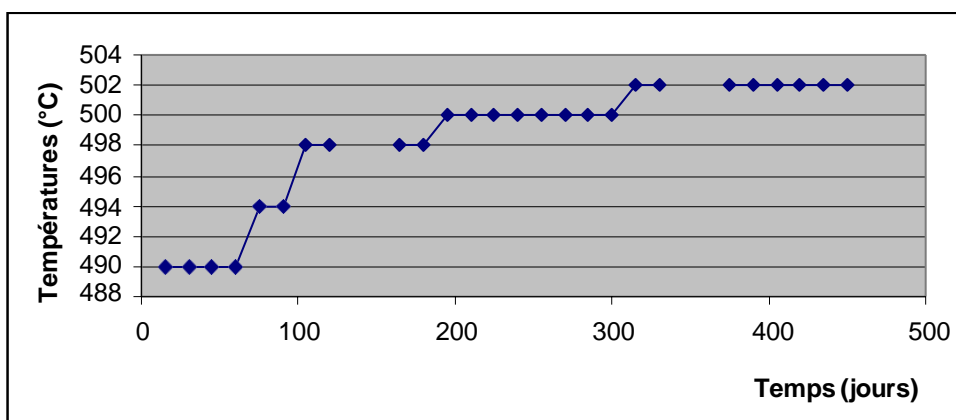


Figure n° -2 : variation de la température du four en fonction du temps

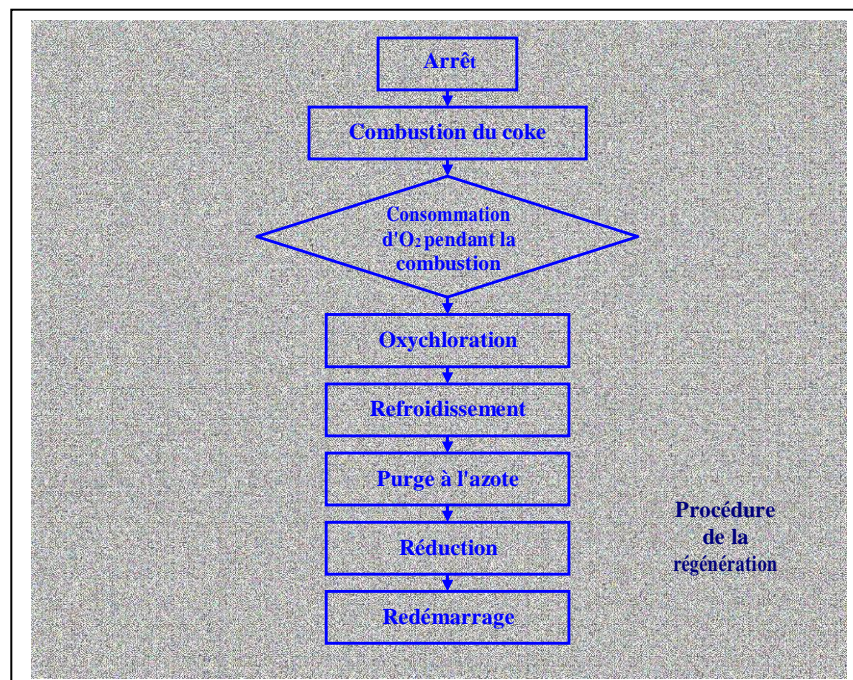


### IV.3. Procédé de régénération du catalyseur R-86 de l'unité magnaforming raffinerie, Skikda

La régénération du catalyseur bimétallique R-86 de magnaforming incorpore les étapes suivantes : [21]

- Arrêt de l'unité
- Combustion du coke
- Déchargement et tamisage (si elle est programmée)
- Oxychloration
- Refroidissement
- Purge à l'azote
- Réduction
- Sulfuration
- Démarrage

Figure n° -3 : procédure de la régénération



**IV.3.1 .Arrêt de l'unité**

- ❖ Informer les Unités Topping, la CTE et les Melex de l'arrêt de l'unité.
- ❖ Réduire la température entrée réacteurs jusqu'à 450°C à raison de 30 °C/heure.
- ❖ A 450 °C, réduire le débit de la charge par étape jusqu'à 0.75 LHSV (157m3/h environ) , tout en continuant à réduire la température entrées réacteurs pour atteindre les 400°C.
- ❖ Commencer à réduire la température d'entrée du réacteur de section d'hydrotraitement à 200°C à raison de 20 à 30°C/h.
- ❖ Réduire le débit de la charge de la section NHT par étape pour équilibrer la réduction de la charge de la section MAGNAFORMING.
- ❖ A 400 °C, arrêter l'injection DCP d'eau et couper la charge à la section Magnaforming .
- ❖ Maintenir la circulation du gaz de recyclage au maximum pour déplacer les hydrocarbures .
- ❖ A la température d'entrée du réacteur NHT de 150 °C, couper la charge.
- ❖ Puis arrêter le compresseur d'appoint d'hydrogène, et garder le Compresseur de recyclage pour déplacer les hydrocarbures.
- ❖ Arrêter les compresseurs de recyclage 100TK51 et 100Mk2A/B Dépressuriser les circuits catalytique des deux sections Magnaforming / NHT vers le FG ; puis vers le Blow down une fois la température a atteint respectivement 205°C et 65°C.
- ❖ Maintenir le circuit catalytique de la section NHT sous pression positive d'azote.
- ❖ Balayage a l'azote et début de la bonification ; Pressurisation /dépressurisation (Purge a l'azote) puis mettre la section Magnaforming sous 0.5 kg/cm<sup>2</sup> d'azote.
- ❖ Isoler la section Magnaforming et mettre les disques plein en position : fermée/ouverte
- ❖ Préparation des produits chimiques à injecter (DCP, Hydroxyde sodium).

**IV.3.2 .Combustion du coke**

- ❖ Pressuriser la section catalytique à 5 kg/cm<sup>2</sup> avec l'azote
- ❖ Etablir au maximum la circulation N<sub>2</sub> avec le 100TK51.et allumer les fours F4, F7. et augmenter la température entrées des réacteur de magnaforming à 385°C (Drainer les points bas).
- ❖ Vérifier les différences de température dans chaque réacteur ; Commencer l'injection de l'eau entrée aéros 100MEA3 jusqu'à ce que l'eau du 100V5 sorte propre.

- ❖ Maintenir à 385°C la température entrée Rx jusqu'à stabilisation de l'entrée/sortie (faire des relèves de températures).
- ❖ Injecter l'air progressivement pour obtenir 0.3÷ 0.8 % mol d'O<sub>2</sub> sortie RX ; (la Température sortie Rx ne doit pas dépasser les 455°C).
- ❖ Commencer l'injection du DCP entrée 100R2 à 20/1 rapport molaire H<sub>2</sub>O/Chlore
- ❖ A l'aide de tubes dräger, vérifier la teneur en HCL et SO<sub>2</sub> à la sortie des RX (SO<sub>2</sub> < 25 ppm).
- ❖ La circulation de la solution H<sub>2</sub>O/NaOH injectée, à la sortie des 100<sup>E</sup>12A/B /C doit être de 50 à 100 % du débit de design (90 à 180 m<sup>3</sup>/hr).
- ❖ Vérifier le pH du liquide du ballon 100V5 (doit être de 7 à 8), alcalinité totale = 1.5 à 2% pds NaOH équivalent.
- ❖ La combustion n'est considérée comme achevée que lorsque les ΔT de tous les réacteurs sont maintenues constantes à leurs valeurs minimales pendant 04 heures et quand la concentration d'oxygène à l'entrée de chaque réacteur devient égale à celle de la sortie (0,6 à 0,8% molaire).

Après fin combustion; arrêter injection d'air et du DCP, éteindre les fours, rincer à l'eau et drainer rapidement le circuit sortie 100<sup>E</sup>12A/BIC jusqu'au ballon 100.[21]

#### IV.3.3 .Déchargement et tamisage

- ❖ L'étape de déchargement consiste à retirer le catalyseur usé du réacteur. Le déchargement du catalyseur usé peut être effectué en utilisant des équipements appropriés pour extraire le matériau du réacteur.
- ❖ Après le déchargement le tamisage du catalyseur. Cette étape vise à séparer les fines particules, les contaminants et les impuretés du catalyseur récupéré. Le tamisage peut être réalisé à l'aide de tamis spéciaux qui permettent de trier les différentes tailles de particules

#### IV.3.4 .Oxychloration

- ❖ Mettre la section catalytique sous une pression d'azote à 5 kg/cm<sup>2</sup>. Mise en service du compresseur 100-TK51.
- ❖ Allumer les fours F4, F7. Porter la température à 385°C entrée RX (Drainer les points bas). Maintenir cette température pendant 04 heures.
- ❖ Contrôle des ΔT; injection de la solution de soude entrées aéros 100 MEA3.
- ❖ Augmentation de la température entrée des RX de 385°C à 482°C entrée R2 et à 488°C entrée R3 et à 510°C entrée R4/R5 510 °c à raison de 30°C/h.
- ❖ Après stabilisation température à 510 °C, Injection d'air (>5% Mole sortie Rx).

- ❖ Injection du DCP à raison de 9L/H soit 17/1 rapports molaires H<sub>2</sub>O/Chlore.
- ❖ Maintenir les conditions d'oxydation pendant 16 heures après stabilisation à 510°C.
  - Oxygène = 5 à 8 % molaire.
  - T°C RX = 510.

H<sub>2</sub>O / Cl: 17/1, pendant 16 heures au réacteur R2.

- pH = 7 à 8 et alcalinité totale 1 à 2.5% pds.
- ❖ Contrôle de la teneur en HCL > 50 ppm à la sortie de chaque réacteur et celle du SO<sub>2</sub> < 5 ÷ 10 mol ppm.

A la fin de la phase oxydation (19heures minimum) :

- Maintenir l'injection d'air( la teneur en O<sub>2</sub> à >5mol%)
- Arrêter l'injection du DCP
- Arrêter la circulation de soude caustique et vidanger le circuit. Rincer avec de l'eau.

#### IV.3.5 .refroidissement

- ❖ Maintenir la teneur en O<sub>2</sub> à > 5mol%.
- ❖ Réduire la température entrée RX à 205°C (30 à 40°C),
- ❖ Après que le circuit condenseurs/aéros a été nettoyé arrêter l'injection de soude.
- ❖ Maintenir la circulation d'azote /air à 2.5 kg/cm<sup>2</sup>, jusqu'à température 205°C sorties réacteurs, après stabilisation de cette température arrêter les fours M/F et le compresseur TK51.

#### IV.3.6 .Purge à l'azote

Dépressuriser le circuit catalytique vers atmosphère jusqu'à pression minimale

Pressurisation et dépressurisation avec azote.

- ❖ La bonification est considérée terminée si O<sub>2</sub> < 0.3 mole% et CO<sub>2</sub> < 0.1 mole %.
- ❖ Durant ces opérations drainer tous les points bas.

#### IV.3.7 .Réduction

- ❖ Balayage du circuit catalytique avec l'hydrogène (10 volumes d'hydrogène par volume de catalyseur, soit 2000 Nm<sup>3</sup> d'hydrogène).
- ❖ Gonfler le circuit catalytique à l'hydrogène électrolytique (P = 5 Kg/cm<sup>2</sup>).
- ❖ Démarrer du compresseur (100TK51), augmenter la température sortie réacteurs à 482°C à raison de 50°C /heure pendant 10 heures.

Durant la montée en température, drainer fréquemment le ballon 100 V5 (mesurer la quantité d'eau drainée). Contrôle de la teneur en H<sub>2</sub>S au niveau de chaque réacteur.

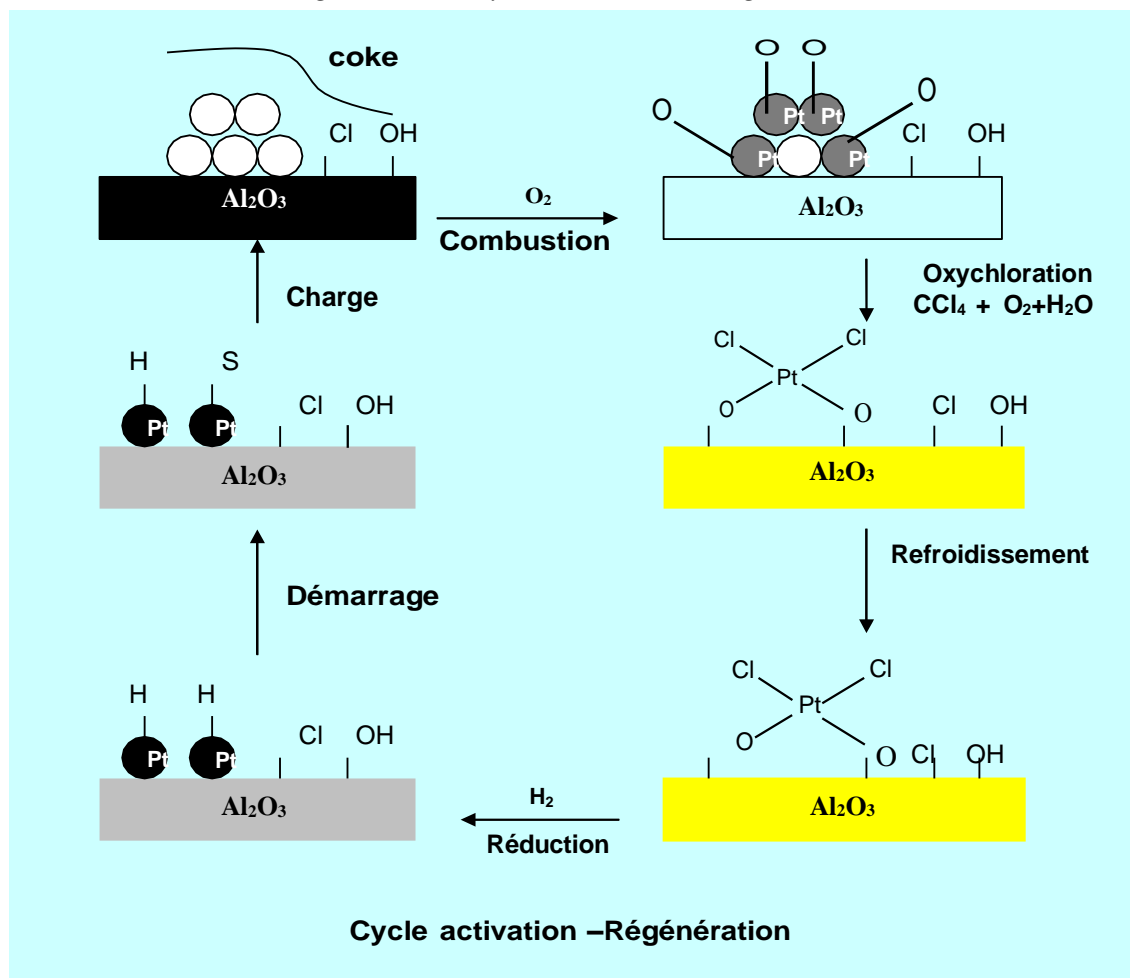
### IV.3.8 .Sulfuration

Le gaz de recyclage peut renfermer une trace positive d' $H_2S$  (1 à 5 ppm molaire), si non il faudra ajouter suffisamment de soufre au système avant d'admettre la charge (Ne pas injecter plus de 0,05 % poids de soufre / charge de catalyseur de chaque réacteur).

### IV.3.9 .Démarrage

Le procédé de démarrage devrait être identique au procédé utilisé pour un catalyseur frais, Commencer l'introduction de charge à  $400^\circ C$  et l'ajuster à 0,75 LHSV aussi rapidement que possible. Puis débiter l'injection DCP en fonction de l'humidité dans le gaz de recyclage. Le schéma regroupant tout le mécanisme de régénération est représenté sur la Figure n° 4 [21]

Figure n° -4 : Cycle activation – Régénération



**IV.4 .La régénération N°5 du catalyseur R86-U100 à Skikda :****IV.4 .1. Introduction :**

La régénération des catalyseurs UOP–R86, fut programmée lors de cet arrêt après un cycle de 18 mois et cela dans le but d’améliorer l’indice d’octane et récupérer les caractéristiques du catalyseur pour permettre une meilleure exploitation dans le prochain cycle.

La régénération N°5 du catalyseur UOP –R86 a été réalisée durant la période du 25/11/2022 au 04/01/2023.

**IV.4 .2 .Situation de l’unité avant l’arrêt du 23/11/2022 :**

Le 5<sup>Ime</sup> cycle a débuté le 05/05/2021 et a pris fin le 24 novembre 2022.les paramètres de marche de l’unité avant la régénération sont cités dans les tableaux ci-dessous.

*Tableau n°.1 : données du cycle*

MARCHE DE L’UNITÉ	CATALYSEUR R 86
N° de Cycle	5
Nbr de mois marche	16.78
Nbr de jrs marche	503.48
Charge cumulée (m <sup>3</sup> )	1942818
H2/HC	6.48
NO fin de cycle	90.2

*Tableau n°.2 : la différence de la température et de la pression au long des réacteurs*

RX	$\Delta T$ (°C)	$\Delta P$ (KG/CM2)
R2	-21	0.9
R3	-18	0.6
R4	-32	1.4
R5	-10	1,3
$\Sigma \Delta T / \Delta P$	-81	4,2

Tableau n°.3 : les conditions opératoires de l'unité.

CONDITIONS OPERATOIRES		
Taux de marche	75	%
Temp.entrée RX (E0R)	504	°C
Vitesse TK31	425 1	tr/ mn

## IV.4 .3 Les Etapes de la régénération N° 5 de catalyseur R-86 UOP :

Etapes	objectifs
<b>Arrêt de l'unité et préparation des circuits et matériels spécifiques</b>	Préparation de l'unité
<b>Combustion primaire du coke</b>	Brulage du coke déposé sur le catalyseur durant le cycle précédent
<b>Oxychloration</b>	Redispersion des matériaux sur la surface du catalyseur
<b>Réduction du catalyseur</b>	Redispersion initiale du métal (redonner aux métaux dispersés leur forme apte à la catalyse)
<b>Sulfuration et injection de charge</b>	Réduction de l'activité du catalyseur régénéré afin d'éviter un cokage trop rapide en début de cycle
<b>Séchage du gaz de recyclage</b>	Eviter l'augmentation des températures aux réacteurs tant que le gaz de recyclage n'est pas sec afin d'éviter le départ du clore

Tableau n° 4 : les étapes de la régénération N°5 du catalyseur UOP –R86 et ses objectifs.

## IV .5. Calcul de la quantité de coke lors de la régénération

### IV .5.1 .Introduction

Nous allons calculer la quantité de coke formé dans les quatre réacteurs, pendant le dernier cycle (2021-2022), la quantité du Chlore à injecter et d'oxygène consommée pour brûler toute le coke formé, De même qu'on va déterminer la masse du coke formé et la masse du catalyseur dans chaque réacteur.

### IV .5.2 .Calcul de la quantité du chlore injecté pendant la régénération du catalyseur

#### IV .5.2.1. Conditions opératoires de la régénération

Température du ballon 100V5 = **30 ° C**

Pression du ballon 100V5 = **3.5 kg/cm<sup>2</sup>**

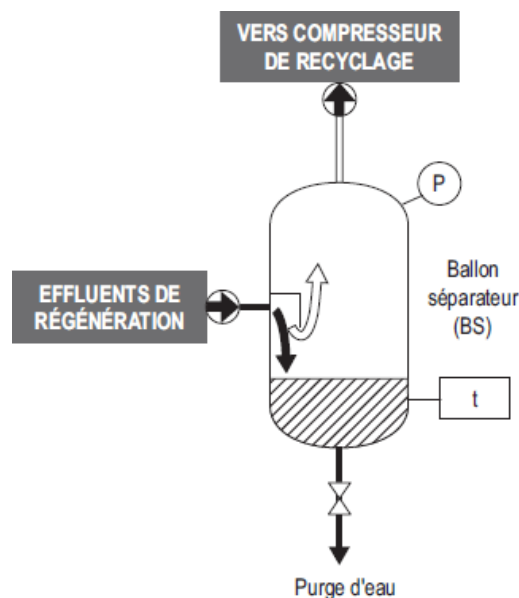
Débit de gaz de recyclage = **238716 Nm<sup>3</sup>/h**

Période de combustion = **99 heures**

Période d'oxychloration = **16 heures**

#### IV .5 .2.2 .Calcul de la quantité de Chlore à injecter pendant la combustion

Figure n° -5 : Ballon de séparation



Durant la combustion et la redispersion, le gaz de recyclage est saturé en eau dans les conditions du ballon séparateur. à saturation la pression partielle de l'eau ( $PP_{H_2O}$ ) dans le gaz de recyclage est égale à la tension de vapeur de l'eau ( $TV_{H_2O}$ ).

$PP_{H_2O} = TV_{H_2O}$  à la température du ballon

La concentration en eau du gaz de recyclage s'exprime alors par :

Concentration en eau du gaz de recyclage =  $(TV_{H_2O} \text{ à } t \text{ du ballon séparateur} / P \text{ du ballon séparateur})$

Le tableau ci-dessous donne les valeurs de la tension de vapeur de l'eau à différentes températures.

*Tableau n° 5 : Valeurs tension/vapeur.*

t (C°)	10	15	20	25	30	35	40	45	50
$TV_{H_2O}(kg/cm^2)$	0,012237	0,017335	0,023453	0,032631	0,042828	0,057104	0,075459	0,097893	0,125425

- La tension de vapeur de l'eau à 30°C = **0.042828kg/cm<sup>2</sup>**
- Fraction molaire d'H<sub>2</sub>O = tension de vapeurs Reid/ P.abs 100V5 = 0.042828/3.5  
= **0.0122**
- Nombre de moles d'H<sub>2</sub>O dans le gaz de recyclage = Q. gaz de recyclage x (frac mol d'H<sub>2</sub>O) x (1 / 22.4) = 238716 (Nm<sup>3</sup>/h) x (0.0122) x (1 / 22.4) (Kmoles / Nm<sup>3</sup>)  
= **130.015 Kmoles d'H<sub>2</sub>O/h**
- ❖ Quantité de chlore à injecter pendant la phase de combustion pour un rapportMolaire de (1/20)

Quantité de Cl =  $n_{H_2O} / 20$

Quantité de Cl =  $(130.015 / 20) = \mathbf{6.5 \text{ Kmoles de cl/hr}}$

**Propriétés du DCP (1.2 Dichloropropane) :**

Pourcentage de chlore = 62.77 %

Densité = 1.156

Tableau N°6 de la combustion

COMBUSTION				
Réacteur	Début de combustion	Fin de combustion	Durée en hr	$\Delta T$ maximale (°C)
<b>100-R2</b>	29/11/22 06:00	30/11/22 17:00	35 heures	+23
<b>100-R3</b>	29/11/22 17:00	1/12/22 14:00	45 heures	+23
<b>100-R4</b>	29/11/22 10:00	2/12/22 00 :00	62 heures	+11
<b>100-R5</b>	30/11/22 13:00	3/12/22 09:00	68 heures	+25
<b>La durée de la phase de combustion</b>			<b>99 heures</b>	

- Donc la quantité de DCP à injecter pendant la phase de combustion pour une durée de 99 heures :

La quantité de DCP = quantité de chlore x le nombre atomique de chlore x % cl dans le DCP x densités de DCP x la durée du combustion

$$6.5 \text{ (Kmoles/h)} \times 35,453 \text{ (kg /Kmoles)} \times (1 / 0,6277) \times (1 / 1.156) \text{ (litres/kg)}$$

$$= \mathbf{235.337 \text{ litres/h}}$$

- Quantité totale de DCP injectée pendant la combustion :

$$235.337/\text{h} \times 99 \text{ h} = \mathbf{232998.363 \text{ litres}}$$

#### IV .5.2.3 .Calcul Quantité de chlore à injecter pendant la phase d'oxychloration.

Durée d'oxychloration 16 heures à un rapport molaire  $\text{H}_2\text{O} / \text{Cl} = 1/17$  :

D'après la courbe :

Quantité de Cl = le nombre de mole  $\text{H}_2\text{O}$   
dans le gaz de recyclage x rapport molaire

CH IV :

Calcul et contrôle Qualitatif de la régénération

Quantité de Cl à injecter =  $(130.015 \times 1 / 17) = 7.648 \text{ Kmoles de Cl/h}$

➤ Quantité de DCP :

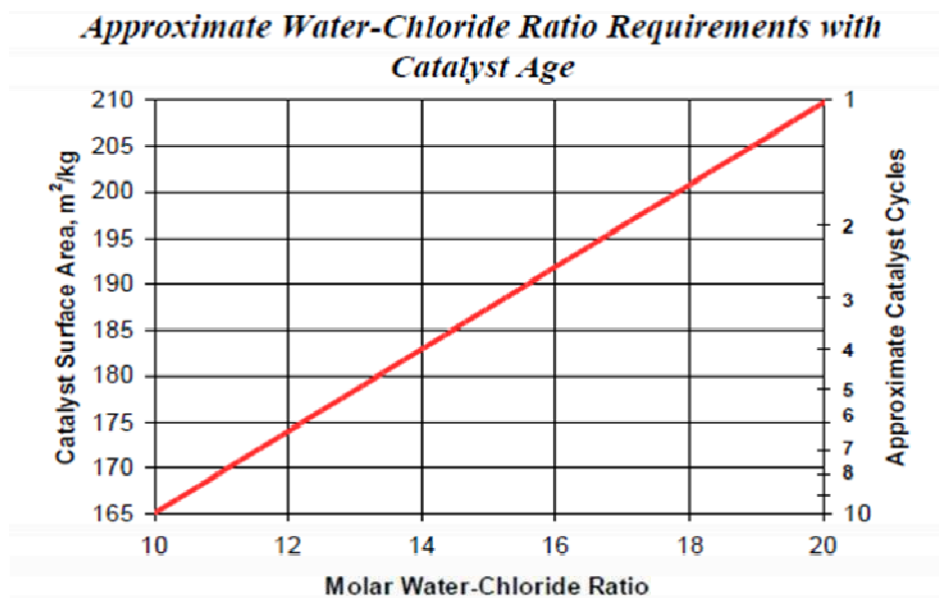
$$\text{Quantité de DCP} = \text{Quantité de chlore} \times n \text{ atomique cl} \times 1/\text{densité de DCP}$$

$$7.648 \times 35,453 \text{ (kg /Kmoles)} \times (1 / 0,6277) \times (1 / 1.156) \text{ (litres/kg)} = 373.672 \text{ litres/h}$$

➤ Quantité de DCP à injecter pendant 16 heures d'oxychloration :

$$373.672 \times 16 = 5978.752 \text{ litres}$$

Figure n° -6: Ratio eau/chlore par cycle de catalyse



Quantité totale de DCP

$$23298.363 + 5978.752 = 29277.115 \text{ litre}$$

#### IV .6. Calcul de la quantité de coke brûlé par l'air dans les réacteurs

La combustion du coke, nécessite l'apport d'une certaine quantité d'oxygène (débit d'air), dans cette étape on va déterminer la quantité d'oxygène nécessaire, et la quantité du coke brûlé.

## IV .6.1. Calcul de la quantité d'oxygène nécessaire pour brûler le coke

- Durée totale de la combustion dans les Réacteurs = 99 heures
- Quantité totale de DCP injectée pendant la phase de la combustion = 23298.363 litres
- Quantité totale d'air injecté pendant la combustion = 303897 Nm<sup>3</sup> = ?????

Le volume d'oxygène ( $V_{O_2}$ ) représente 20.95% du volume d'air ( $V_{air} = 303897 \text{ Nm}^3$ )

Le nombre de moles total d'oxygène sera égal à :

$$n_{O_2} = \frac{303897 \cdot 0.2095}{22.4} = 2842.25$$

Avec :  $V_{O_2}$  : volume d'oxygène dans l'air.

$n_{OT}$  : Nombre de mole total d'oxygène dans l'air.

Lors de la combustion du coke, on injecte le DCP. Le DCP va lui aussi brûler, donc il y aura une consommation d'oxygène.

#### IV .6.2. Calcul du nombre de mole d'O<sub>2</sub> consommé lors de la combustion du DCP (1,2-Dichloropropane)

Formule chimique : C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>

$M_{DCP} = 112,99 \text{ kg/kmol}$

$\rho_{DCP} = 1,156 \text{ kg/L}$

$$m_{DCP} = \rho_{DCP} \times V_{DCP} = 23298.363 \times 1,156 = 26932.9027 \text{ Kg}$$

Le nombre de moles total de DCP ( $n_{DCP}$ ) :

$$n_{DCP} = m_{DCP} / M_{DCP} = (26932.9027 / 112.99) = 238.365 \text{ kmole.}$$

- Calcul du nombre de moles O<sub>2</sub> consommée par le DCP :



D'après la réaction on remarque que le nombre de mole d'O<sub>2</sub> est égal à 4 fois le nombre de mole de DCP dans les conditions stœchiométriques.

$$N_1 = 4 n_{\text{DCP}} = 4 \times 238.365 = 953.46 \text{ kmoles.}$$

Avec  $n_1$  : le nombre de moles d'oxygène consommé par le DCP.

#### IV .6.3 .Détermination de la quantité du carbone :



- **Calcul du nombre de moles d'oxygène restant :**

$$n_2 = n_{\text{O}_2 T} - n_1 = 2842.25 - 953.46 = 1888.79 \text{ kmoles}$$

Avec  $n_{\text{O}_2 T}$  : le nombre de moles total d'oxygène dans l'air de circulation

$n_2$  : l'oxygène consommé par le coke

D'après la réaction on remarque que le nombre de moles de carbone est égal au 4/5 du nombre de mole d'oxygène restant et qui va être utilisé pour brûler le coke déposé sur la surface du catalyseur.

$$n_C = \frac{4}{5} n_2 = \frac{4}{5} \times 1888.79 = 1511.032 \text{ kmoles}$$

$n_C$  : Le nombre de moles de carbone brûlé.

- **La masse totale de carbone brûlé ( $m_C$ ) :**

$$m_C = 12,011 \times n_C = 12,011 \times 1511.032 = 18149.053 \text{ Kg} \quad \boxed{m_C = 18149.053}$$

#### IV .6.4 .Calcul du pourcentage de carbone brûlé dans chaque réacteur (%C R<sub>x</sub>)

Le pourcentage de carbone brûlé dans chaque réacteur est donné par la formule :

$$\% C R_x = \frac{\sum \Delta T_{R_x}}{\sum \Delta T} \quad \text{avec } R_x = R_2, R_3, R_4, R_5$$

- $\sum \Delta T_{R_x}$  : la somme des différences de température (entrée – sortie) d'un réacteur Pendant la phase combustion (chaque heure).
- $\sum \Delta T$  : la somme des différences de température des 4 réacteurs.

Cette formule est donnée par la firme UOP, pour calculer le %C R<sub>x</sub>.

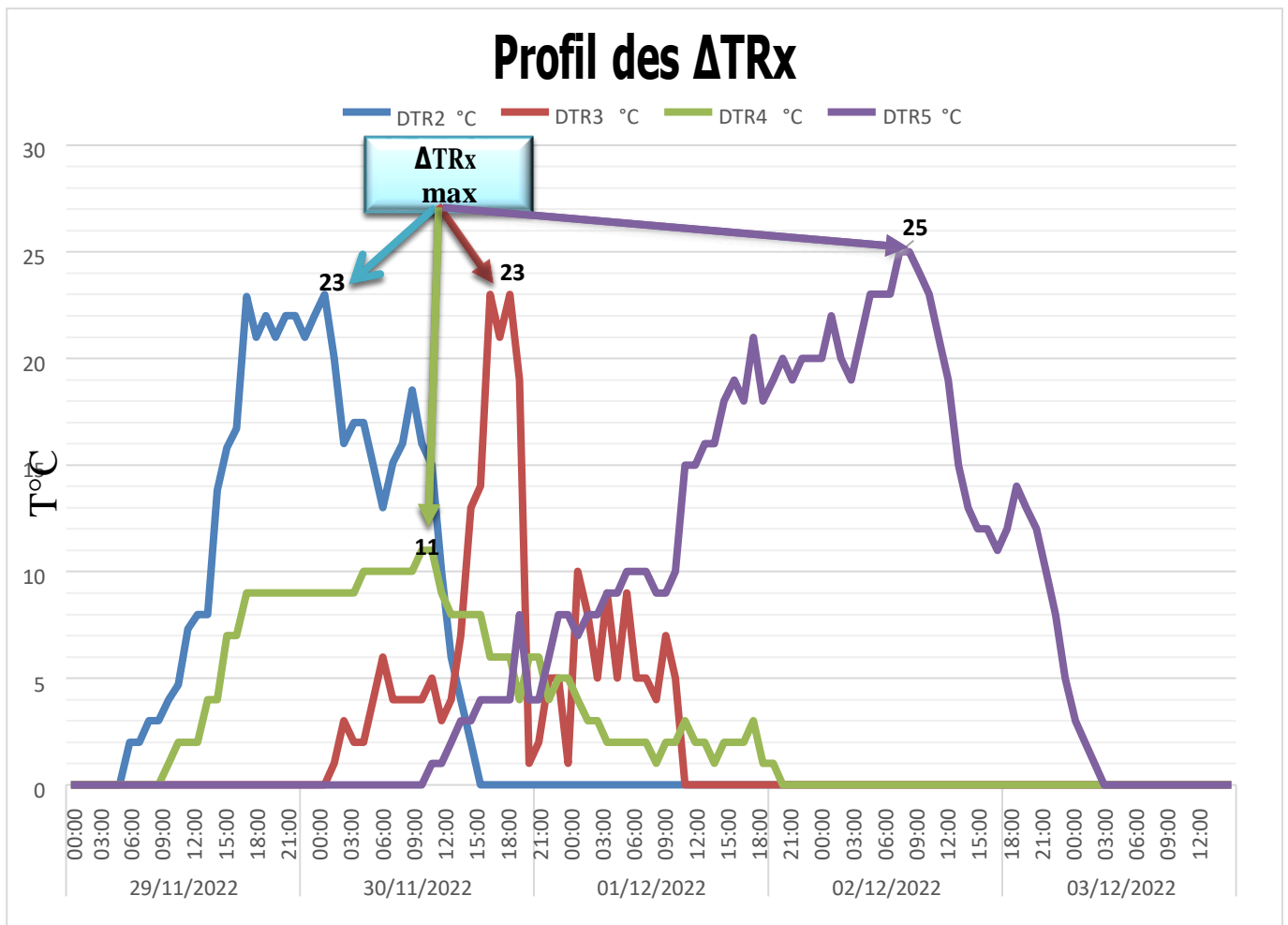
$\Delta T_{R2} = 738^{\circ}\text{C}$  ;  $\Delta T_{R3} = 391^{\circ}\text{C}$  ;  $\Delta T_{R4} = 741^{\circ}\text{C}$  ;  $\Delta T_{R5} = 1678^{\circ}\text{C}$  D'où

$\sum \Delta T = 3548^{\circ}\text{C}$

$m_c = 18149.0053 \text{ kg}$

- $\% C R_{R2} = \frac{\sum \Delta T_{R2}}{\sum \Delta T} = 738 / 3548 = 20.80\%$
- $\% C R_{R3} = \frac{\sum \Delta T_{R3}}{\sum \Delta T} = 391 / 3548 = 11.02\%$
- $\% C R_{R4} = \frac{\sum \Delta T_{R4}}{\sum \Delta T} = 741 / 3548 = 20.88 \%$
- $\% C R_{R5} = \frac{\sum \Delta T_{R5}}{\sum \Delta T} = 1678 / 3548 = 47.29 \%$

Figure n° 7: La variation de  $\Delta T_{RX}$  de chaque réacteur en fonction du temps



**Interprétation :**

La variation de  $\Delta T_{RX}$  de chaque réacteur en fonction du temps est représentée sur la Figure n° V-3, A partir de ce graphe on remarque qu'au début  $\Delta T_{RX}$  augmente en fonction du temps, ce qui se traduit par la combustion du coke et la consommation d'oxygène dans chaque réacteur. Au fur et à mesure la quantité du coke diminue, la  $\Delta T_{RX}$  diminue en fonction du temps avec la combustion du coke. Une fois que tout le coke est éliminé la  $\Delta T_{RX}$  sera égal à zéro. De cette manière on peut suivre la combustion du coke dans chaque réacteur à partir de l'évolution de  $\Delta T_{RX}$  en fonction du temps. D'après le graphe on remarque ainsi que la combustion du coke commence d'abord au premier réacteur, une fois qu'une grande partie du coke a été consommée dans ce dernier, démarre la combustion du coke dans le deuxième réacteur est ainsi de suite.

**IV .6.5 .Calcul de la masse du carbone brûlé dans chaque réacteur**

La masse du carbone brûlé dans chaque réacteur est donnée par la formule suivante :

$$m_{C X} = \%C R_x \cdot m_C$$

Avec :

- **%C R<sub>x</sub>** : pourcentage du carbone dans les réacteurs R2, R3, R4, R5.
- **m<sub>C</sub>**: masse total du coke brûlé en Kg.
- **m<sub>C X</sub>** : masse du coke brûlé dans chaque réacteur en Kg.

Masse de carbone brûlé dans chaque réacteur ( $m_{C X}$ ) :

- $m_{C2} = \%C R_{R2} \times m_C = 0.2080 \times 18149.0053 = \mathbf{3774.99 \text{ Kg}}$
- $m_{C3} = \%C R_{R3} \times m_C = 0.1102 \times 18149.0053 = \mathbf{2000.02 \text{ Kg}}$
- $m_{C4} = \%C R_{R4} \times m_C = 0.2088 \times 18149.0053 = \mathbf{3789.51 \text{ Kg}}$
- $m_{C5} = \%C R_{R5} \times m_C = 0.4729 \times 18149.0053 = \mathbf{8582.66 \text{ Kg}}$

Tableau n° 7 : masse de carbone brûlé dans chaque réacteur

	R-2	R-3	R-4	R-5
%C Rx	20.8	11.02	20.88	47.29
mcX(Kg)	3774.99	2000.02	3789.51	8582.66

#### IV .6.6 .Calcul du pourcentage partiel du carbone brûlé en poids par rapport au poids du catalyseur dans chaque réacteur (%C<sub>x</sub>)

Le pourcentage partiel de carbone brûlé en poids par rapport au poids du catalyseur dans chaque réacteur est donné par la formule suivante :

$$\rightarrow \%C_x = \frac{m_{C_x}}{m_x} \quad (\text{x de 2 à 5 pour R2, R3, R4, R5})$$

Avec :  $m_x$  : masse du catalyseur dans chaque réacteur en Kg.

Pour calculer le %C<sub>x</sub>, il nous faut calculer la masse du catalyseur dans chaque réacteur.

- **Calcul de la quantité du catalyseur dans chaque réacteur**

Le volume du catalyseur total est : **208.9 m<sup>3</sup>**

Pour calculer la masse du catalyseur il nous faut calculer le volume du catalyseur dans chaque réacteur.

- **Calcul du volume du catalyseur dans chaque réacteur**

Tableau n° 8 : Volume du catalyseur dans chaque réacteur

réacteur	R-2	R-3	R-4	R-5
% cat	7.5%	12.5%	40%	40%

Le volume du catalyseur dans le 1<sup>er</sup> réacteur (R-2) :

$$V_{C2} = (7.5 \times V_{CT})/100 = \mathbf{15.667 \text{ m}^3}$$

Le volume du catalyseur dans le 2<sup>ème</sup> réacteur (R-3) :

$$V_{C3} = (12.5 \times V_{CT})/100 = \mathbf{26.112 \text{ m}^3}$$

Le volume du catalyseur dans le 3<sup>ème</sup> réacteur (R-4) :

$$V_{C4} = (40 \times V_{CT})/100 = \mathbf{83.56 \text{ m}^3}$$

Le volume du catalyseur dans le 4<sup>ème</sup> réacteur (R-5) :

$$V_{C5} = (40 \times V_{CT})/100 = \mathbf{83.56 \text{ m}^3}$$

- **Calcul de la masse du catalyseur dans chaque réacteur**

La masse du catalyseur est donnée par la formule suivante :

~~$$m = \rho \times V$$~~

Avec :

M : Masse du catalyseur en Kg

$\rho$ : Masse volumique du catalyseur en Kg/m<sup>3</sup>

V : volume du catalyseur en m<sup>3</sup>

La masse du catalyseur dans le 1<sup>er</sup> réacteur (R-2) :

$$m_2 = \rho \times V_2 = 660 \times 15.667 = \mathbf{10340.22 \text{ Kg}}$$

La masse du catalyseur dans le 2<sup>ème</sup> réacteur (R-3) :

$$m_3 = \rho \times V_3 = 660 \times 26.112 = \mathbf{17233.92 \text{ Kg}}$$

La masse du catalyseur dans le 3<sup>ème</sup> réacteur (R-4) :

$$m_4 = \rho \times V_4 = 660 \times 83.56 = \mathbf{55149.6 \text{ Kg}}$$

La masse du catalyseur dans le 4<sup>ème</sup> réacteur (R-5) :

$$m_5 = \rho \times V_5 = 660 \times 83.56 = \mathbf{55149.6 \text{ Kg}}$$

*Tableau n° 9 : masse du catalyseur dans chaque réacteur*

	<b>R-2</b>	<b>R-3</b>	<b>R-4</b>	<b>R-5</b>
<b>V cat m<sup>3</sup></b>	<b>15.667</b>	<b>26.112</b>	<b>83.56</b>	<b>83.56</b>
<b>Mx kg</b>	<b>10340.22</b>	<b>17233.92</b>	<b>55149.6</b>	<b>55149.6</b>

- **Calcul du pourcentage partiel de carbone brûlé en poids par rapport au poids du catalyseur dans chaque réacteur (%C<sub>x</sub>)**

$$\%C_2 = \frac{m_{c_2}}{m_2} = \frac{3774.99}{10340.22} = \mathbf{36.50 \%}$$

$$\%C_3 = \frac{m_{c_3}}{m_3} = \frac{2000.02}{17233.92} = \mathbf{11.60\%}$$

$$\%C_4 = \frac{m_{c_4}}{m_4} = \frac{3789.51}{55149.6} = \mathbf{6.87 \%}$$

$$\%C_5 = \frac{m_c}{m_5} = \frac{8582.66}{55149.6} = 15.56\%$$

Tableau n° 10 : pourcentage partiel de carbone brûlé en poids par rapport au poids du catalyseur dans chaque réacteur

	<b>R-2</b>	<b>R-3</b>	<b>R-4</b>	<b>R-5</b>
<b>% CX</b>	<b>36.50</b>	<b>11.60</b>	<b>6.87</b>	<b>15.56</b>

- **Le pourcentage en poids du coke brûlé par rapport au poids du catalyseur**

$$\%C = m_c / m_{\text{total}} = 18149.0053 / 137873.34 = 13.16$$

$m_{\text{totcat}}$ : masse total du catalyseur en Kg  $c^{\circ}/^{\circ} = 13.16$

Tableau n° 11 : pourcentage en poids du coke brûlé par rapport au poids du catalyseur

	$\sum \Delta \text{TRX}$	$mX, \text{ cat}$	$mCX$	<b>%CX</b>	<b>%C R</b>
<b>R-2</b>	<b>738</b>	<b>10340.22</b>	<b>3774.99</b>	<b>36.50</b>	<b>20.8</b>
<b>R-3</b>	<b>391</b>	<b>17233.92</b>	<b>2000.02</b>	<b>11.60</b>	<b>11.02</b>
<b>R-4</b>	<b>741</b>	<b>55149.6</b>	<b>3789.51</b>	<b>6.87</b>	<b>20.88</b>
<b>R-5</b>	<b>1678</b>	<b>55149.6</b>	<b>8582.66</b>	<b>15.56</b>	<b>47.29</b>
<b>TOTALE</b>	<b>3548</b>	<b>137873.34</b>	<b>18147.18</b>	<b>70.53</b>	<b>100</b>

#### ❖ **Interprétation des résultats**

On remarque d'après le tableau que le pourcentage de carbone augmente avec l'augmentation de la masse de catalyseur, la répartition de la masse de catalyseur dans chaque réacteur est liée aux cinétiques de réactions. Donc d'après la masse de catalyseur, on peut dire que les réactions les plus lentes se passent dans les réacteurs 4 et 5, ce qui est en conformité avec la formation relativement élevée du coke dans ces réacteurs.

#### **IV.7 . Conclusion**

L'étude du bilan de matière pour la combustion de coke et l'oxychloration pendant l'étape de la régénération ont donné que l'activité du catalyseur est réalisée, et il est réinjecté dans le réacteur de reformage catalytique jusqu'à la prochaine régénération. Effectivement cette régénération à diminuer l'effet du cokage sur les sites actif

## Conclusion générale :

---

### Conclusion générale :

Le processus de reformage catalytique est conçu pour produire le maximum d'Aromatiques et essence moteur à indice d'octane élevé, Le catalyseur constitue le cœur de ce procédé la protection de ce dernier est l'une des préoccupations importantes sur l'unité magnaforming car il est très sensible à l'empoisonnement, le procédé présente des problèmes de cokéfaction, C'est l'une des réactions parasites les plus gênantes le coke se forme par une suite de déshydrocyclisation donnant des poly aromatiques condensés, très lourds ce qui ralentit la cinétique des réactions au niveau de chaque réacteur et diminue l'activité des catalyseurs, Le cycle est considéré comme terminé.

On procède alors à la régénération, étape clé dans la vie du catalyseur Pour le but d'éliminer le coke par oxydation afin de restituer l'activité. Pour réduire la formation de coke que l'on doit opérer sous pression d'hydrogène assez élevée. Les structures très insaturées et les poly aromatiques de la charge, qui sont des précurseurs de coke, sont sélectivement hydrogénés sur le platine, qu'on a mis en œuvre des catalyseurs plus sélectifs, moins de coke qui permettent d'excellentes performances. Et Pouvoir contrôler et maîtriser ce phénomène par une bonne exploitation du procédé et un meilleur contrôle des paramètres opératoires.

**Référence :**

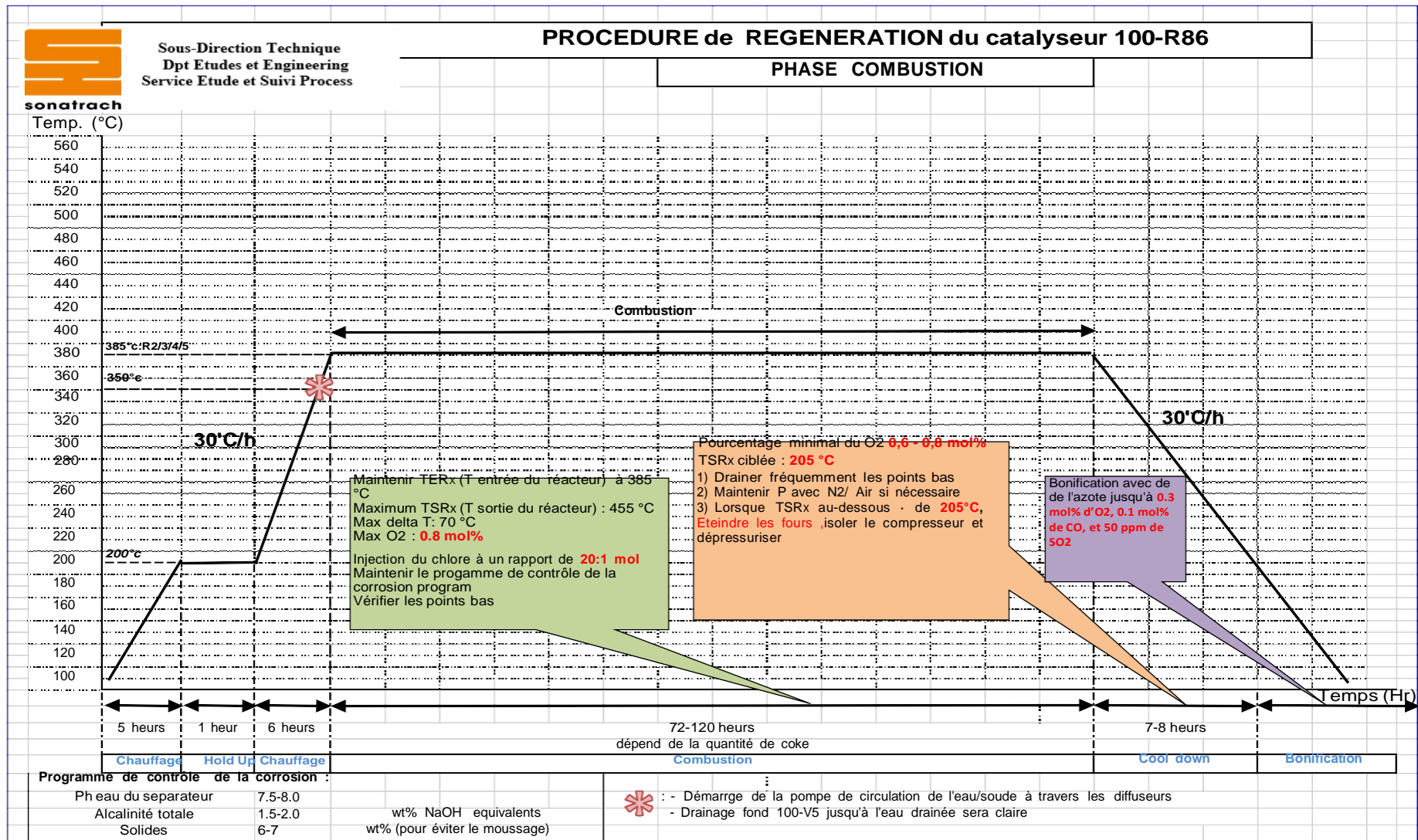
- [1] M.HADJI, « Etude de performance et système d'étanchéité 100TK-51 » Projet professionnel Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur spécialisé en Mécanique pétrolière, IAP Ecole de Boumerdès, (2017).
- [2] J. PIERRE WAUQUIER « le raffinage du pétrole, Produits pétrolières, Schéma de fabrication ». Tome1 (1994).
- [3] <https://www.connaissancedesenergies.org/>
- [4]. WAUQUIER, J.P « Le raffinage du pétrole, Produit Pétroliers, schémas de fabrication » Edition Technip.
- [5]. PIERRE WUITHIER « Raffinage et Génie Chimique »Tome II, 2<sup>eme</sup> édition 1972- Paris.
- [6]. J.P, WAUQUIER « Le Raffinage Du Pétrole Brut .Procédés De Séparation » Edition Technip, Tome II, (1998).
- [7] <http://www.ilocis.org/fr/documents/ILO078.htm>
- [8] Technique de l'ingénieur IFP, ENSPM Formation Industrie, (2005).
- [9] ARCHACHE Abd elmadjid « Amélioration des performances du catalyseur R98 du reforming II RA1k (Skikda) » .Projet professionnel Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur spécialisé en raffinage, Ecole de Boumerdès, (2017).
- [10] HAMIDA Abd Essalem « Description de l'unité reforming 02 ; circuit et fonctionnement », Rapport de stage msp professionnalisation des techniciens en raffinage, Raffinerie de Skikda ra1k, Ecole d'Arzew, (2019).
- [11] ADOUANI Fateh « Reformage catalytique », Projet professionnel Pour l'obtention du diplôme de technicien supérieur spécialisé en Raffinage, École de Skikda, Institut Algérien du pétrole, (2017).
- [12] BELAID Khaled, « étude de la régénération de catalyseur R62 de l'unité reforming catalytique II », Projet professionnel pour l'obtention du diplôme d'ingénieur spécialisé en raffinage et pétrochimie, Institut Algérien du Pétrole école de Boumerdes (IAP), (2017).

- [13] Gilles Fournier : Marketing Manager, Aromatics AXENS-IFP Group Technologies et
- [14] : P.le prince « Le raffinage de pétrole - procédés de transformation- » Tome –III- 3ème édition, édition Technip paris (1998).
- [15] Boukezoula Tayeb Fakhreddine, « Contribution à l'étude des catalyseurs bi-fonctionnels appliqués au reformage catalytique et optimisation de leurs conditions de mise en œuvre ».Thèse de doctorat, université Ferhat Abbas Sétif-1, (2019).
- [16] A. CHAVEL, G.LEFEBVRE, « Procédés de pétrochimie », Tome 1, 2eme édition, (1985).
- [17] <https://fr.peiyangchem.com/>
- [18] Jean François Joly : Docteur-ingénieur Chef de projet Reformage catalytique IFP (Solaize)
- [19] IFP Training« Traitement des coupes légères et des distillats moyens » Ecole nationale supérieure du pétrole et des moteurs (2015)
- [20] Boultif walid « études théorique du reformage catalytique, application a l'échelle industriel» université FERHAT- ABBAS SETIF (2012)
- [21] Manuel d'opération et de maintenance, Unité de Magnaforming, raffinerie de Skikda, Samsung Engineering, (2012).
- [22] :J.F.Le page, Jean François « Catalyse de contact », édition Technip paris (1978)
- [23] Bouteliaten Khair-Eddine « Amélioration des performances de l'unité magnaforming U100 de la raffinerie de Skikda » Projet professionnel de fin de formation Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur spécialisé En Raffinage (2017)
- [24] <https://onepetro.org/>
- [25] MARCILLY Christian « Catalyse acido-basique, Application au raffinage et à la pétrochimie », Volume 2, (2003).
- [26] J.M. COULSON, J.F. RICHARDSON “Chemical Engineering” Volume 11. Edition London (1976)
- [27] <https://www.maxicours.com>
- [28] Élisabeth Bordes-Richard, professeur émérite de l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide, Université Lille 1, Sciences et Technologie

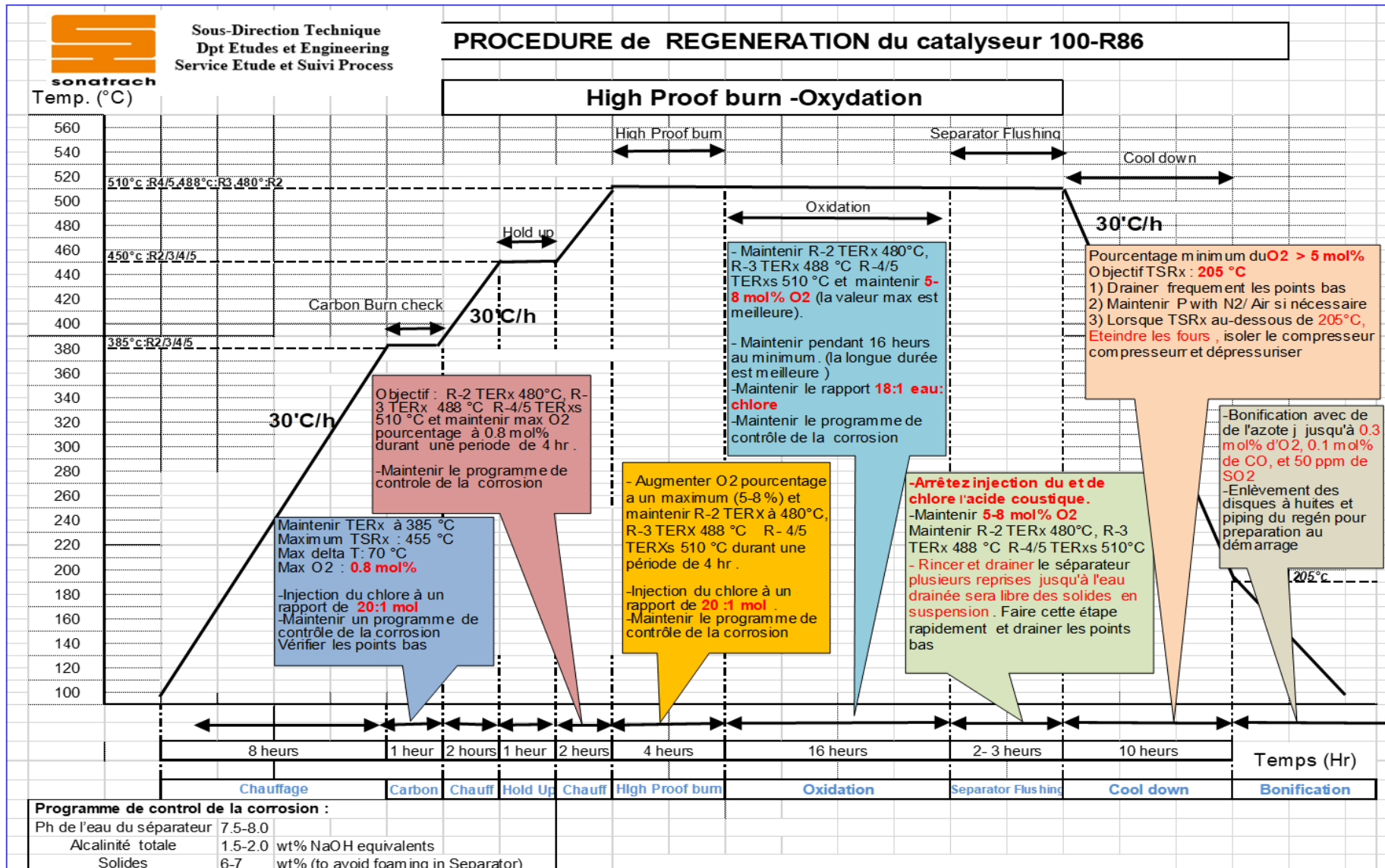
## Références

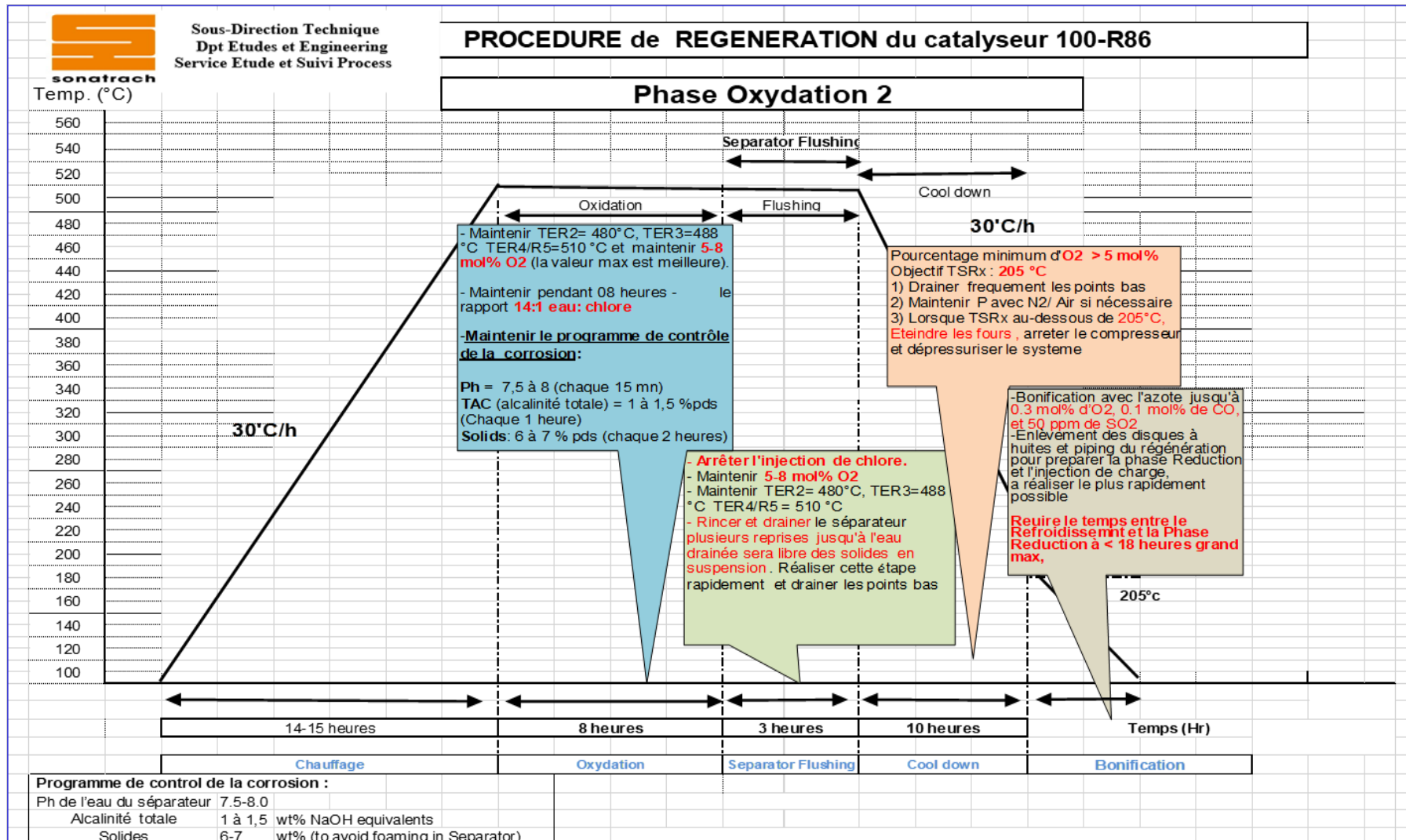
---

- [29] N. H. Luma. « Tandem Réactions Using Multi-task Catalysts ». Thèse de doctorat : Université de bordeaux 1, (2011)
- [30] P. Gallezot. « La catalyse hétérogène : un outil clé pour le développement durable », actualité chimique, (2011)
- [31] George Gantos « catalytic naphtha reforming “ (2004)
- [32] :Professeur B. HAMADA « Cours de Pétrochimie- Reforming Catalytique »  
Laboratoire de Synthèse Pétrochimique- Université de Boumerdes (2009)
- [33] : M. Mahman Laouan GA, Industrie de raffinage de pétrole, rapport d'ingénieur en pétrochimie



Annexe :





Annexe :

Cycle	1ère	2ème	3ème	4ème	5ème
Début de cycle	26/06/2013	08/06/2015	03/08/2017	26/12/2017	05/05/2021
Fin de cycle	14/05/2015	16/04/2017	03/09/2017	03/03/2021	24/11/2022
N° de jours de marche	571	610	29	616	504
Naphta traitée (m <sup>3</sup> )	2284 143.8	2460 642.8	115 888	2294 496	1 942 818
Sévérité atteinte (°C)	518	514	486	514	504
Taux de marche (TM %)	82	80	75	75	75
Indice d'octane (ON)	94,2	89,7	93,5	87,3	90,2
Pureté G.R.M(H <sub>2</sub> %)	73,5	69,48	76,14	75,26	70,17
<b>ΔT (°C)</b>	ΔT R2=-61 ΔT R3= -20 ΔT R4= -15 ΔTR5= -02 ΣΔT= <b>-98</b>	ΔT R2= -48 ΔT R3= -26 ΔT R4= -24 ΔT R5= -02 ΣΔT= <b>-100</b>	ΔT R2= -52 ΔT R3= -40 ΔT R4= -21 ΔTR5= -10 ΣΔT= <b>-123</b>	ΔT R2 = -29 ΔT R3 = -22 ΔT R4 = -30 ΔTR5=-08 ΣΔT= <b>-89</b>	ΔT R2 = -21 ΔT R3 = -18 ΔT R4 = -32 ΔTR5=-10 ΣΔT= <b>-81</b>
<b>ΔP (Kg/cm<sup>2</sup>)</b>	ΔP R2=1.37 ΔP R3=0.7 ΔP R4=1.36 ΔPR5=1.38 ΣΔP= <b>4.81</b>	ΔP R2=2.54 ΔP R3=1.13 ΔP R4=1.55 ΔPR5=1.31 ΣΔP = <b>6.53</b>	ΔP R2=0.8 ΔP R3=1.6ΔP R4=1.0ΔP R5=2.5 ΣΔP= <b>5.9</b>	ΔP R2=1,01 ΔP R3=0,7 ΔP R4=1,5 ΔP R5=1,01 ΣΔP= <b>4,24</b>	ΔPR2=0.9ΔP R3=0,6ΔP R4=1,4ΔP R5=1,3 ΣΔP= <b>4,2</b>
Vie partielle(m <sup>3</sup> /Kg)	16,41	17,68	0,85	17,47	15,08
Vie partielle(%)	88,08	94,90	4,56	93,77	80,94
Evolution par rapport à la vie totale (10ans)	13,21	27,44	28,12	42,19	55,99