

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE 20 AOÛT 1955 SKIKDA

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DÉPARTEMENT DE GÉNIE DES PROCÉDÉS



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie Chimique

**Etude des performances d'un catalyseur bimétallique
bi-fonctionnel Universal Oil Products R-86 appliqué en
reforming catalytique au niveau de la raffinerie de Skikda**

Soutenu le 24/06/2023

Réalisé par : YOUNES BOUACIDA Amira

Encadré par : BOULTIF Walid

BOULGHENES Khadidja

Année Universitaire 2022- 2023

Remerciements

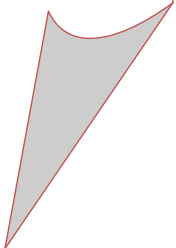
Nous tenons à remercier le bon Dieu de Nous avoir accordé toute la patience, le courage, la volonté et la motivation qui nous a permis de mener à bien ce travail jusqu'à sa fin.

Nous tenons à présenter notre reconnaissance à notre promoteur Mr BOULTIF Walid qui par sa confiance et ses conseils a porté une attention constante à notre travail.

Nous tenons à remercier également les membres de jury pour avoir l'extrême gentillesse de bien vouloir évaluer ce travail.

Sans oublier de remercier notre encadreur Mr BOUVELIATEN Kheireddine chef service reforming 1 et Mr BOUDERAA Ahmed ingénieur procès de reforming 1 pour leur disponibilité le long de la réalisation de ce travail et leurs soutiens dans les moments difficiles et l'ensemble des personnels du complexe pour leurs encouragements.

Ainsi à tous ceux qui nous ont aidé de près ou de loin.



Dédicaces

C'est avec profonde gratitude et sincères mots, que je dédie ce modeste travail de fin d'étude à la lumière de mes yeux, ma chère mère Samia et mon cher papa

Nasr-eddine , qui ont sacrifié leur vie pour ma réussite et m'ont éclairé le chemin par leurs conseils judicieux. J'espère qu'un jour, je puisse leurs rendre un peu de ce qu'ils ont fait pour moi, que dieu leur prête bonheur et longue vie.

Je dédie aussi ce travail à mon cher frère Mohamed et sa femme Narimen , à ma chère sœur ibtissem et mon petit neveu Kenzy , ainsi qu'à toute ma famille (oncles, tantes et cousines ,cousins....) à la mémoire de mes grands parents ,

A tous mes amis Friel , Rahma , Nada , Rayen , Rym, ...

A tous mes professeurs qui m'ont enseigné,

Et à tous ceux que j'aime.

Amira



Dédicaces

C'est avec profonde gratitude et sincères mots, que je dédie ce modeste travail de fin d'étude à la lumière de mes yeux, ma chère mère Souad et mon cher papa Rachid, qui ont sacrifié leur vie pour ma réussite et m'ont éclairé le chemin par leurs conseils judicieux. J'espère qu'un jour, je puisse leurs rendre un peu de ce qu'ils ont fait pour moi, que dieu leur prête bonheur et longue vie.

Je dédie aussi ce travail à mes chers frère Sofiane et Ramy, à ma chère sœur Assia et son fils Fady, ainsi qu'à toute ma famille (oncles, tantes et cousins...) et surtout à ma tante Karima, mon grand père Abdallah et à la mémoire de ma chère grande mère qui me manque vraiment,

A tous mes amis Amira, Hania, Rayane, Rym, Hanna ...

A tous mes professeurs qui m'ont enseigné,

Et à tous ceux que j'aime.

Khadidja



Liste des tableaux

Tableau n° I-1 : Densités des naphthènes et des aromatiques (C ₇ et C ₈).....	6
Tableau n° I-2 : RON des naphthènes et des aromatiques (C ₇ et C ₈).....	6
Tableau n° I-3 : Densités des n-paraffines et des aromatiques (C ₇ et C ₈)	7
Tableau n° I-4 : RON des n-paraffines et des aromatiques (C ₇ et C ₈).....	8
Tableau n° IV-1 : Suivi du point initial et point final de la distillation ASTM de la charge..	45
Tableau n° IV-2 : Suivi du rapport H ₂ /HC	46
Tableau n° IV-3 : Suivi de la vitesse spatiale et de la température du ballon V5	47
Tableau n° IV-4 : Suivi de la perte de charge le long des lits catalytiques	48
Tableau n° IV-5 : Suivi de la chute de température le long des lits catalytiques	50
Tableau n° IV-6 : Suivi de la température WAIT	53
Tableau n° IV-7 : Suivi du rapport Eau/Chlore de la fonction acide (H ₂ O / HCl) et de la teneur en chlore sur le support du catalyseur (Cl / support)	54
Tableau n° IV-8 : Suivi de l'indice d'octane NO	55
Tableau n° V-1 : Capacité et paramètres essentiels de marche cas design et cas actuel.....	57
Tableau n° V-2 : Bilan matière global des débits massiques de l'unité magnaforming U100.....	58
Tableau n° V-3 : Composition en masse des produits légers.....	60
Tableau n° V-4 : Bilan en masse des produits légers.....	60
Tableau n° V-5 : Rendements massiques en produits légers	61
Tableau n° V-6 : Bilan en masse et les rendements des produits C ₅ ⁺ (fond C4).....	62
Tableau n° V-7 : Rendements massiques en aromatiques	63
Tableau n° V-8 : Rendements massiques en H ₂ , C ₄ ⁺ et C ₅ ⁺	63
Tableau n° V-9 : Composition en paraffines, oléfines, naphthènes et aromatiques (PONA) dans la charge et dans le reformat	64
Tableau n° V-10 : Taux de conversion total des familles d'hydrocarbures	65
Tableau n° V-11 : Taux de conversion en aromatiques dans chaque réacteur	65
Tableau n° V-12 : Taux de conversion des naphthènes dans chaque réacteur	66
Tableau n° V-13 : Taux de conversion des paraffines dans chaque réacteur	66
Tableau n° V-14 : Rendements des familles d'hydrocarbures dans chaque réacteur	67

Tableau n° V-15 : Rapport hydrogène sur hydrocarbures	68
Tableau n° V-16 : Vitesse spatiale.....	69
Tableau n° V-17 : Rapport Eau/Chlore.....	70
Tableau n° V-18 : Teneur en chlore sur le catalyseur R-86.....	70
Tableau n° V-19 : Chute de température le long du lit catalytique.....	71
Tableau n° V-20 : Perte de charge le long du lit catalytique	72
Tableau n° V-21 : Température moyenne pondérée des réacteurs (WAIT) calculée	73
Tableau n° V-22 : Température moyenne pondérée des réacteurs (WAIT) actuelle.....	73
Tableau n° V-23 : Différence entre WAIT calculée et actuelle.....	74
Tableau n° V-24 : Données des variables influant sur le rendement	74
Tableau n° V-25 : Effet de l'indice d'octane	75
Tableau n° V-26 : Effet de la réformabilité	75
Tableau n° V-27 : Effet de la pression.....	76
Tableau n° V-28 : Effet du point d'ébullition à 50%.....	76
Tableau n° V-29 : Effet total des variables sur le rendement du reformat.....	77
Tableau n° V-30 : Données des variables influant sur la stabilité du catalyseur	78
Tableau n° V-31 : Vitesses de désactivation relatives	78
Tableau n° V-32 : Rapports de désactivation relatives propres du catalyseur.....	79
Tableau n° V-33 : Rendements massiques en aromatiques en Novembre.....	79
Tableau n° V-34 : Quantités des BTX produites par jour en Novembre et Mars.....	80
Tableau n° V-35 : Perte en prix de revient des BTX	80

Liste des figures

Figure n° I-1 : Réactions chimiques du prétraitement	4
Figure n° I-2 : Exemple de déshydrogénation des naphthènes en aromatiques.....	5
Figure n° I-3 : Exemple de déshydrocyclisation des paraffines en aromatiques	7
Figure n° I-4 : Exemple d'isomérisation des alkylcyclopentanes en alkylcyclohexanes.....	8
Figure n° I-5 : Exemple d'isomérisation des paraffines en iso-paraffines.....	8
Figure n° I-6 : Exemple de transformation des alkylcyclopentanes en aromatiques	10
Figure n° I-7 : Exemple d'hydrocraquage des paraffines et des naphthènes.....	10
Figure n° I-8 : Exemple d'hydrogénolyse des paraffines	10
Figure n° I-9 : Protection hydrogène contre la formation du coke (hydrocraquage)	12
Figure n° I-10 : Schéma du procédé du reformage catalytique semi-régénératif	15
Figure n° I-11 : Schéma du procédé de reforming catalytique cyclique.....	15
Figure n° I-12 : Schéma du procédé de reforming régénératif (UOP).....	16
Figure n° I-13 : Schéma du procédé de reforming catalytique régénératif (Axens).....	17
Figure n° II-1 : Diffusion des réactifs sur le catalyseur.....	19
Figure n° II-2 : Phénomène catalytique du catalyseur	19
Figure n° II-3 : Schéma simplifié du support d'alumine	22
Figure n° II-4 : Equilibre d'éluion du chlore sur le catalyseur de reformage.....	23
Figure n° III-1 : Schéma de la section d'hydrotraitement du naphta.....	32
Figure n° III-2 : Schéma de la section réactionnelle de l'unité magnaforming U100.....	35
Figure n° III-3 : Schéma de la section de fractionnement	40
Figure n° III-4 : Schéma de la section d'absorption du gaz net	43
Figure n° IV-1 : Suivi du point initial et point final ASTM de la charge	45
Figure n° IV-2 : Suivi du rapport H ₂ /HC	46
Figure n° IV-3 : Suivi de la vitesse spatiale.....	47
Figure n° IV-4 : Suivi de la température du ballon V5.....	47
Figure n° IV-5 : Suivi de la perte de charge le long du lit catalytique du réacteur R2	48
Figure n° IV-6 : Suivi de la perte de charge le long du lit catalytique du réacteur R3	49
Figure n° IV-7 : Suivi de la perte de charge le long du lit catalytique du réacteur R4	49
Figure n° IV-8 : Suivi de la perte de charge le long du lit catalytique du réacteur R5	49
Figure n° IV-9 : Suivi de la chute de température le long du lit catalytique du R2.....	50

Figure n° IV-10 : Suivi de la chute de température le long du lit catalytique du R3.....	51
Figure n° IV-11 : Suivi de la chute de température le long du lit catalytique du R4.....	51
Figure n° IV-12 : Suivi de la chute de température le long du lit catalytique du R5.....	51
Figure n° IV-13 : Suivi de la température WAIT	53
Figure n° IV-14 : Suivi du rapport Eau/Chlore de la fonction acide	54
Figure n° IV-15 : Suivi de la teneur en chlore du catalyseur	54
Figure n° IV-16 : Suivi de l'indice d'octane NO	55
Figure n° V-1 : Evolution du rendement des familles d'hydrocarbures dans les quatre réacteurs.....	67

Liste d'abréviations

Liste des abréviations

Al ₂ O ₃ (γ)	Alumine
BTX	Benzène, Toluène, Xylène
C1	1nombre de carbone hydrocarbure (méthane)
C2	2nombre de carbone hydrocarbure (éthane, éthylène)
C6	Colonne 6
C7	Colonne 7
DCP	Dichloropropane
EOR	End Of Run
f	Facteur de correction de densité
F1, F2, F3, F4	Répartition massique du catalyseur dans les quatre réacteurs
GRM	Gaz Recyclage de la section Magnaforming
Inj H ₂ O	La quantité de l'eau injectée avec la charge
Inj HCl	La quantité d'HCl injecte avec la charge
Mch	Masse moléculaire de la charge
MCl	Masse moléculaire de Chlore
MELEX	Mélange et Expédition
P	Pression
P.O.N.A	Composition en Paraffines, Oléfines, Naphtènes, Aromatique (% vol)
PM _{GRM}	Le poids moléculaire d'un gaz recyclage Magnaforming
PPH	Débit massique de la charge sur le poids du catalyseur
QM	Débit massique
QV	Débit volumique
R2R3R4 R5	Les 4 réacteurs de la section Magnaforming
R-86	R-86) de Pt/Re à base d'alumine
RON	Indice d'Octane Recherche
SOR	Start Of Run
T	Température
Tie	Température d'entrée d'un réacteur i(°C)
Tis	Température de la sortie d'un réacteur i(°C)
T _{MAV}	Température moyenne pondérée
TV	Température moyenne volumétrique

Liste des abréviations

TVR	Tension de Vapeurs Reid
UOP	Universal oil products
Vch	Débit volumique de la charge
VGRM	Débit volumique du gaz de recyclage
VVH	Vitesse spatiale de la charge
WABT	Weighted Average Bed température (température moyenne pondérée du lit catalytique (°F))
WAIT	Weighted Average Inlet Temperature Weight.
XCl	La quantité d'HCl contenu dans le gaz de recyclage
XH ₂ O	La quantité de l'eau contenue dans le gaz de recyclage
ΔP	Différence de pression des réacteurs
ΔT total	La somme des différences de température dans chaque réacteur (°C)
%CA	Pourcentage en aromatiques
%CN	Pourcentage en Naphtènes
%CP	Pourcentage en Paraffines

Sommaire

Remerciement

Dédicaces

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste d'abréviation

Sommaire

Introduction générale.....1

Problématique.....2

Chapitre I : Procédé de reforming catalytique

I.1. Introduction 3

I.2. Aspect chimique du procédé 3

 I.2.1. Réactions mise en jeu dans le reforming catalytique 3

 I.2.2. Considérations thermodynamiques et cinétiques des réactions de reforming catalytique.....5

I.3. Impact des variables opératoires 12

 I.3.1. Température 13

 I.3.2. Pression 13

 I.3.3. Vitesse spatiale..... 13

 I.3.4. Rapport molaire H_2/HC 14

I.4. Différents types des procédés de reforming catalytique..... 15

I.5. Conclusion.....17

Chapitre II : Catalyseur de reforming

II.1. Introduction..... 18

II.2. Modes d'action des catalyseurs solides 18

 II.2.1. Transport des réactifs..... 18

 II.2.2. Phénomène catalytique 19

 II.2.3. Évacuation des produits 20

II.3. Détermination des propriétés catalytiques des catalyseurs 20

 II.3.1. Activité 20

 II.3.2. Sélectivité 20

 II.3.3. Stabilité..... 21

II.4. Catalyseurs à base des métaux nobles	21
II.5. Fonctions du catalyseur.....	22
II.6. Performances du catalyseur	23
II.6.1. Equilibre eau / chlore.....	23
II.6.2. Maintien des performances du catalyseur	24
II.7. Causes de la désactivation des catalyseurs	25
II.7.1. Causes physiques	25
II.7.2. Formation de coke	26
II.7.3. Empoisonnement par des impuretés	26
II.8. Vieillessement du catalyseur et sa régénération	28
II.9. Conclusion.....	29

Chapitre III : Présentation de l'unité Magnaforming U100

III.1. Introduction	30
III.2. Présentation des différentes sections de l'unité de Magnaforming	30
III.2.1. Section d'hydrotraitement du naphta	30
III.2.2. Section réactionnelle	33
III.2.3. Section de fractionnement.....	36
III.2.4. Section d'absorption du gaz net de Magnaforming.....	41

Chapitre IV : Suivi des paramètres opératoires de l'unité 100

IV.1. But de l'étude	44
IV.2. Méthodologie de l'étude.....	44
IV.3. Suivi des paramètres de fonctionnement de la section Magnaforming.....	45
IV.3.1. Point initial et point final de la distillation ASTM de la charge (ASTM PI / PF)	45
IV.3.2. Rapport hydrogène/hydrocarbure (H ₂ /HC)	46
IV.3.3. Vitesse spatiale (VVH)	47
IV.3.4. Perte de charge le long du lit catalytique	48
IV.3.5. Chute de température le long du lit catalytique	50
IV.3.6. Température WAIT (Température d'Entrée Pondérée -TEP-)	52

IV.3.7. Rapport Eau/Chlore de la fonction acide (H_2O / Cl) et teneur en chlore sur le support du catalyseur (Cl / Cat).....	53
IV.3.8. Indice d'octane (NO)	55

Chapitre V : Calcul des performances du catalyseur UOP R-86

V.1. But de l'étude.....	56
V.2. Méthodologie de l'étude	56
V.3. Capacité et paramètres essentiels de marche	57
V.4. Calcul des performances du catalyseur.....	58
V.4.1. Bilan matière et rendements sur la section réactionnelle	58
V.4.1.1. Bilan matière global.....	58
V.4.1.2. Calcul des rendements en produits légers et en produits C_5^+	59
V.4.2. Calcul des taux de conversion et des rendements des familles d'hydrocarbures	64
V.4.2.1. Taux de conversion des familles d'hydrocarbures dans les quatre réacteurs de la section de reforming	64
V.4.2.2. Rendements des familles d'hydrocarbures dans chaque réacteur.....	66
V.4.3. Calcul des paramètres de fonctionnement de la section de reforming	68
V.4.3.1. Rapport hydrogène/hydrocarbure (H_2/HC).....	68
V.4.3.2. Vitesse spatiale VVH.....	69
V.4.3.3. Rapport Eau/Chlore	69
V.4.3.4. Teneur en chlore sur le catalyseur	70
V.4.3.5. Chute de température le long du lit catalytique	71
V.4.3.6. Perte de charge le long du lit catalytique.....	71
V.4.4. Calcul de la désactivation du catalyseur.....	72
V.4.4.1. Température moyenne pondérée des réacteurs (WAIT).....	72
V.4.4.2. Calcul de Δ (WAIT)	74
V.4.5. Calcul de la sélectivité du catalyseur	74
V.4.5.1. Effets des variables sur le rendement du reformat.....	74
V.4.5.2. Effet total des variables sur le rendement du reformat	77
V.4.6. Calcul de la stabilité du catalyseur	77
V.4.6.1. Calcul des vitesses de désactivation relatives du catalyseur	77

V.4.6.2. Calcul des rapports de désactivation relatives propres du catalyseur	78
V.5. Calcul économique.....	79
Conclusion générale.....	81
Recommandations	83
Bibliographie	
Annexes	

Introduction générale

Le pétrole brut reste jusqu'à ce jour la principale source d'énergie grâce au raffinage, qui se déroule en plusieurs étapes unitaires.

Tous les pétroles bruts traités dans une raffinerie subissent une première séparation qui permet d'obtenir des coupes pétrolières tel que : coupes gaz, coupes essences, coupes produits intermédiaires, coupes de produits lourds. Ces coupes ne répondent pas aux exigences du marché des produits pétroliers, ni en qualité, ni en quantité. Cela a ouvert les portes à de nombreux procédés de transformation engendrant des dérivés multiples utilisés aussi bien dans l'industrie qu'à des fins domestiques, parmi les plus importants notamment en termes de volume du charge traitée et du catalyseur consommé, le reforming catalytique.

Le reforming catalytique implique des réactions telles que l'isomérisation, la déshydrogénation et la déshydrocyclisation qui convertissent le faible indice d'octane du naphtha en nombre très élevé d'octane en augmentant sa teneur en composés aromatiques et en isoparaffines.

Tous les procédés de reforming dépendent du catalyseur utilisé. Cependant le plus grand pas dans ce domaine a été franchi en 1959 par Chevron Oil Company qui a publié les premiers résultats industriels obtenus avec un catalyseur bimétallique (Platine / Rhénium) qui présentait une stabilité et une sélectivité meilleures à celles réalisées par un catalyseur monométallique (platine). Seulement ces procédés souffrent du problème de cokage déposé sur la surface du catalyseur, qui désactive ce dernier et colmate ses sites actifs.

Le cokage rend l'exploitation très difficile car on est obligé de travailler à des conditions très sévères ce qui raccourcit rapidement le cycle. Mais ce problème de cokage est un phénomène inéluctable, le but du reformeur est de pouvoir contrôler et maîtriser ce phénomène par une bonne exploitation du procédé et un meilleur contrôle des paramètres opératoires.

L'objectif de notre travail est d'étudier les performances du catalyseur et ceci en faisant un suivi des paramètres clefs de la marche de l'unité et un test de performance pour essayer en fonctions de ces résultats d'optimiser les paramètres de marche pour améliorer les performances du catalyseur coté rendement en réformât, activité, sélectivité, et stabilité.

Problématique

L'unité de reforming catalytique U100 installée à la raffinerie de Skikda RA1K est un procédé ayant pour objectif de traiter une charge naphta B pour produire le maximum des produits aromatiques qui seront séparés au niveau des unités U200 et U400 produisant le Benzène, le Toluène et le Para. xylène.

Les performances de cette unité U100 sont liées directement à celles du catalyseur UOP R-86 utilisé à savoir : activité, sélectivité et stabilité.

A cause des pertes de charge élevées dans les réacteurs, qui influent négativement sur le rendement en aromatiques, et la chute de température faible qui prouve le mauvais fonctionnement de ces réacteurs, ils nous ont été confié la tâche d'évaluer les performances de l'unité Magnaforming U100 de la raffinerie de Skikda RA1K, section réactionnelle, et donc celles du catalyseur UOP R-86 ainsi que sur l'opportunité d'améliorer ces performances.

Pour atteindre cet objectif, on a essayé de faire une étude générale sur l'unité dont le travail a été réalisé en deux parties :

- ✓ Un suivi des différentes variables opératoires de l'unité Magnaforming U100 pendant 10 mois du 24/06/2021 début du 2^{ème} cycle du catalyseur jusqu'au 15/03/2022.
- ✓ Un calcul des performances du catalyseur UOP R-86 en utilisant le protocole UOP, ce calcul a été réalisé pour la journée du 15/03/2022 avec un taux de marche max 85%

Chapitre

I

*Procédé de reforming
catalytique*

I.1. Introduction

Avec le développement rapide de l'utilisation de l'automobile dans les années 1930, la demande en essence augmente, autant en quantité qu'en qualité. Le craquage catalytique se développe et des procédés de reformage thermique des coupes essences furent mis en place. Dès avant la seconde guerre mondiale de nombreux procédés de reformage catalytique étaient opérationnels [1].

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 [2]. Le but du reformage catalytique était essentiellement la transformation de coupes pétrolières à faible indice d'octane (40 à 60), couramment appelées naphtas, en bases pour carburant à haut indice d'octane. Cette amélioration de l'indice résultant essentiellement d'une forte augmentation de la teneur en aromatiques [2]. 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 [3].

L'avenir de reformage catalytique est partiellement lié aux contraintes que les lois sur l'environnement vont continuer d'introduire. Avec évolution certaine vers des unités qui feront moins de benzène, plus de rendement en C_5^+ et en hydrogène [1].

I.2. Aspect chimique du procédé

I.2.1. Les réactions mise en jeu dans le reformage catalytique

I.2.1.1. Principales réactions chimiques du prétraitement 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 Magnaforming.

Les plus importantes réactions chimiques sont : [4]

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

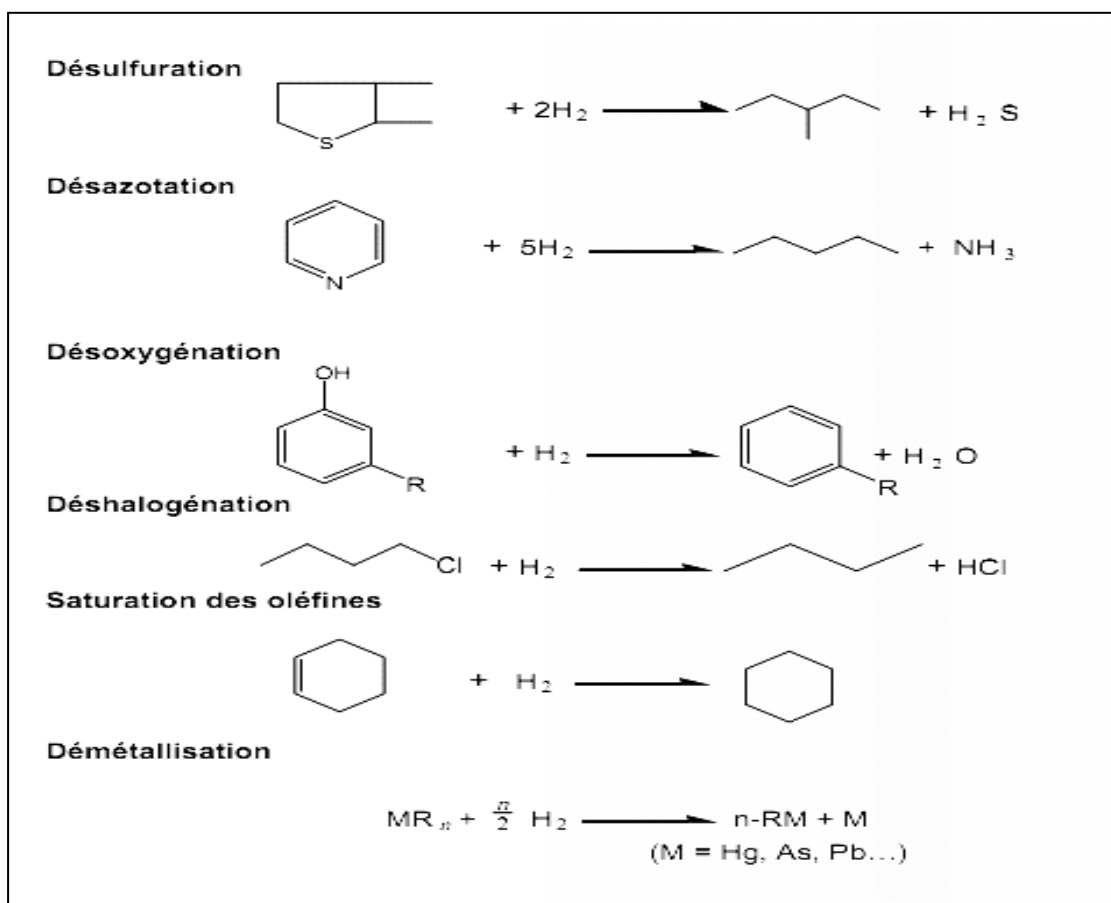


Figure n° I-1 : Réactions chimiques du prétraitement.[4]

I.2.1.2. Principales réactions chimiques de Magnaforming

Les transformations chimiques sont nombreuses et complexes : [5]

- Formation d'aromatiques à partir des naphènes :
 - Déshydrogénation des naphènes.
- Formation d'aromatiques à partir des paraffines :
 - Déshydrocyclisation des paraffines.
- Formation d'iso-paraffines et de naphènes cyclohexaniques :
 - Isomérisation des paraffines et des naphènes cyclopentaniques.
- Formation de GPL et gaz :
 - Hydrocraquage des paraffines et des naphène.
- Formation de coke.

I.2.2. Considérations thermodynamiques et cinétiques

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.[3]

Cependant, la compétition cinétique entre les réactions souhaitées et les réactions parasites conduit à choisir des conditions opératoires spécifiques des transformations visées [3]. 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. [6]

I.2.2.1. Déshydrogénation des cyclanes en hydrocarbures aromatiques

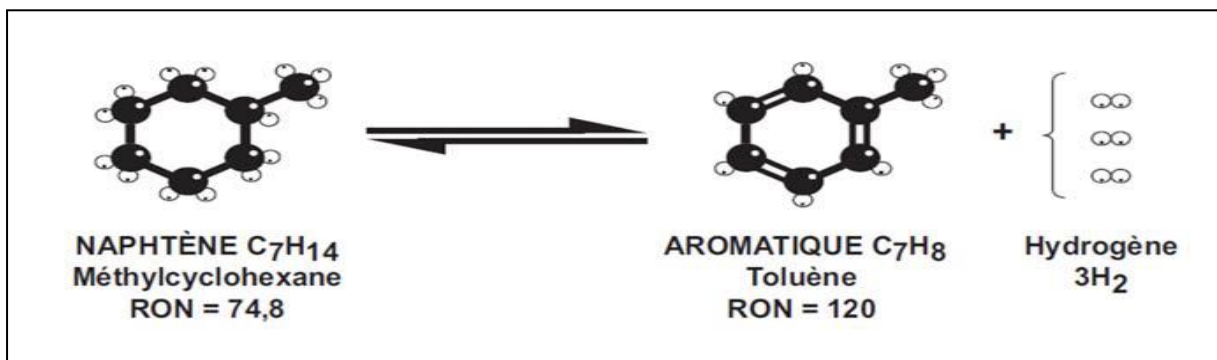


Figure n° I-2 : Exemple de transformation des naphthène en aromatiques.[5]

✓ Thermodynamiquement

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. [3].

✓ Cinétiquement

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 [3], c'est la réaction la plus rapide de toutes les réactions de reforming, elle dépasse de 10-100 fois les

autres réactions [6]. L'énergie d'activation de la déshydrogénation des naphènes est ($E = +20$ Kcal/mole) [7].

✓ Sur le plan du procédé

La déshydrogénation des naphènes entraîne :

- Une augmentation de la densité, et par conséquent, une diminution du rendement volume : [5]

Tableau n° I-1 : Densité des Naphènes (cycle C_6) et des aromatiques C_7 et C_8

Densité	C_7	C_8
Naphènes cycle C_6	0,774	0,785 - 0,792
Aromatiques	0,872	0,865 - 0,884

- Un fort gain d'octane, de par la formation d'aromatiques à haut indice d'octane : [5]

Tableau n° I-2 : RON des Naphènes (cycle C_6) et des aromatiques C_7 et C_8

RON	C_7	C_8
Naphènes cycle C_6	74,8	67 - 72
Aromatiques	120	116 - 118

- Une production d'hydrogène : 3 moles de H_2 créées / mole de naphène transformé. [5]

✓ Conséquences et servitudes de la réaction

- Température élevée.
- Nécessité de plusieurs fours et réacteurs.
- Gros apport d'énergie est nécessaire.
- 1^{er} réacteur petit, car c'est une réaction très rapide. [5]

I.2.2.2. Déshydrocyclisation des paraffines

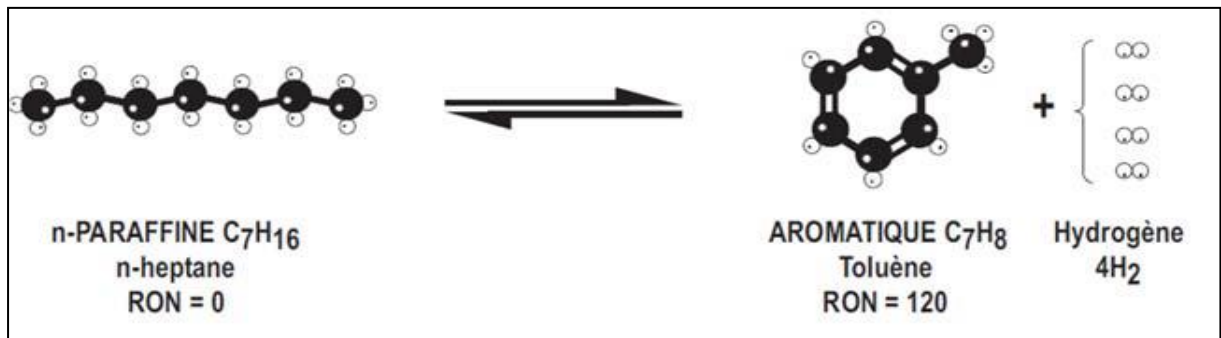


Figure n° I-3 : Exemple de transformation des paraffines en aromatiques.[5]

✓ Thermodynamiquement

La déshydrocyclisation des paraffines est encore plus endothermique ($\Delta H = 250$ kJ/mol) que la déshydrogénation et s'accompagne d'une augmentation du nombre de moles ; elle est donc favorisée par une température plus élevée et une pression plus basse. [3]

✓ Cinétiquement

Elle est beaucoup plus lente et, à cause de sa faible vitesse, ne devient importante que si les conditions adoptées sont sévères (température élevée et basse pression). [3]

✓ Sur le plan du procédé

La déshydrocyclisation des paraffines entraîne :

- Une augmentation de la densité par formation d'aromatiques, et par conséquent une diminution du rendement volume : [5]

Tableau n° I-3 : Densité des n-paraffines et des aromatiques C₇ et C₈

Densité	C ₇	C ₈
n-paraffines	0,688	0,707
Aromatiques	0,871	0,865 - 0,884

- Un très fort gain d'octane de par la formation d'aromatiques à haut indice d'octane :

Tableau n° I-4 : RON des n-paraffines et des aromatiques C₇ et C₈

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

- Une très forte production d'hydrogène, mais limitée par la vitesse de réaction.

✓ Conséquences et servitudes de la réaction

- Température élevée.
- Réaction [P -> A] dans R2, R3 et R4.
- Importance de fractionner la quantité de catalyseur en X réacteurs. [5]

I.2.2.3. Isomérisation des n-paraffines en isoparaffines et des alkylcyclopentanes en alkylcyclohexanes



Figure n° I-4 : Exemple de transformation des alkylcyclopentanes en alkylcyclohexanes.[5]

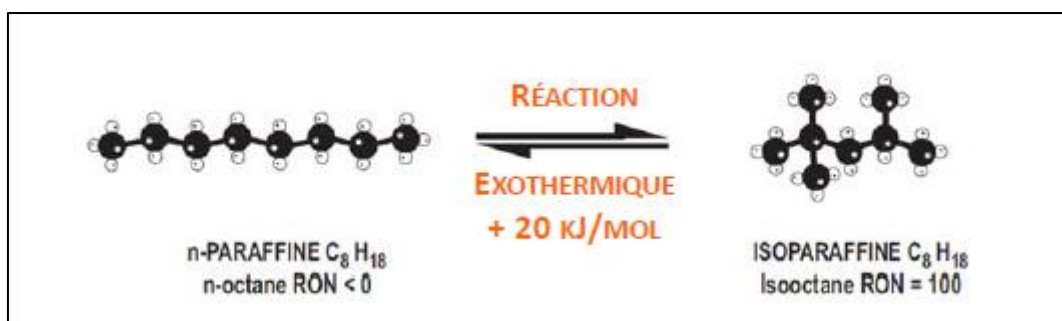


Figure n° I-5 : Exemple de transformation des paraffines en iso-paraffines.[5]

✓ Thermodynamiquement

L'isomérisation, est faiblement exothermique. L'équilibre thermodynamique de l'isomérisation est constamment déplacé par les deux réactions précédemment décrites. [3]

✓ Cinétiquement

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. [3]

✓ Sur le plan du procédé

Pour le rendement en volume du réformât :

- Transformation des naphènes en aromatiques : les naphènes à 5 atomes de carbone offrent un mauvais rendement.
- Transformation des nP en iP : donne un bon rendement donc un gain de volume.

Pour le gain d'octane :

- Modeste, car le rendement est limité à 60 % – 70 %.

Pour la production d'hydrogène :

- nP \rightleftharpoons iP : pas de production d'hydrogène.
- N₅ \rightleftharpoons N₆ \rightleftharpoons A : faible production d'hydrogène. [5]

○ Remarque

La réaction de transformation des naphènes en aromatiques est rapide, il convient donc de s'intéresser à la suite réactionnelle suivante dans sa globalité plutôt que de s'intéresser uniquement à l'isomérisation des naphènes cyclopentaniques : [5]

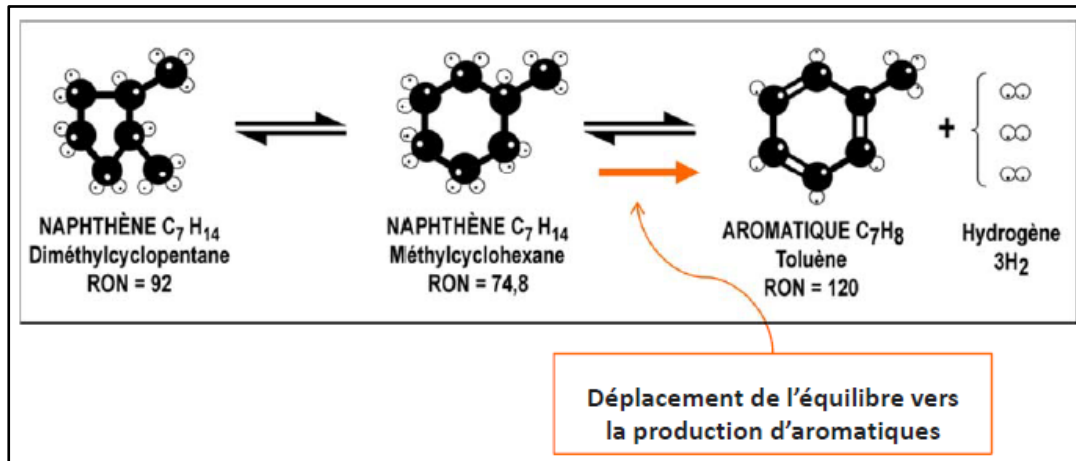


Figure n° I-6 : Transformation des naphthènes cyclopentaniques en aromatiques.[5]

I.2.2.4. Hydrocraquage et hydrogénolyse des paraffines et des naphthènes

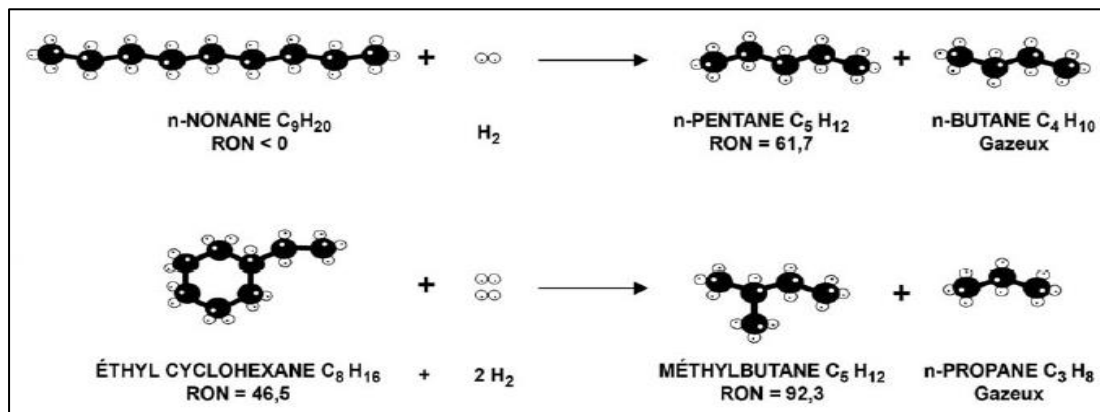


Figure n° I-7 : Exemple d'hydrocraquage des paraffines et des naphthènes.[5]

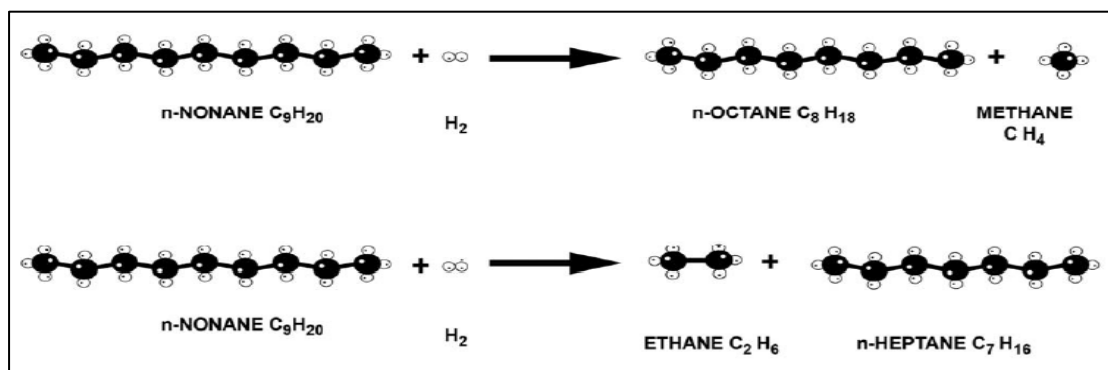


Figure n° I-8 : Exemple d'hydrogénolyse des paraffines.[5]

✓ Thermodynamiquement

C'est une réaction exothermique ($\Delta H = -40$ kJ/mol), thermodynamiquement complète dans les conditions opératoires usuelles. [3]

✓ Cinétiquement

C'est une réaction lente en compétition avec la réaction de déshydrocyclisation [5], elle est accélérée lorsque la pression augmente [5], de plus, lorsque la température s'élève cette transformation peut devenir plus importante que l'isomérisation et la déshydrogénation, elle devient d'autant plus importante quand la concentration en composés aromatiques croît [3].

✓ Sur le plan du procédé

- Le craquage ne produit pas d'octane en soi, cependant la formation de gaz concentre les aromatiques, d'où une augmentation de l'indice d'octane.
- L'hydrocraquage consomme de l'hydrogène en faible quantité.
- Dilution de l'hydrogène par augmentation du pourcentage d'hydrocarbures légers dans le gaz de recycle et le gaz d'export. [5]

✓ Conséquences et servitudes de la réaction

- Diminution du rendement en réformât.
- Diminution de la quantité d'hydrogène produite.
- Destruction de paraffines pouvant potentiellement se transformer en aromatiques et ainsi améliorer l'octane.
- Diminution de la pureté en hydrogène dans le gaz de recycle et le gaz d'export. [5]
- Pour réduire de l'hydrocraquage, il faut diminuer les pressions partielles de l'hydrogène. Une diminution de la pression partielle de l'hydrogène permet d'augmenter le cokage du catalyseur. C'est pourquoi il faut nécessairement d'effectuer des régénérations périodique du catalyseur. [6]

• 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 [5].

Elle résulte d'un craquage poussé des hydrocarbures, favorisé par une haute température et une basse pression. Elle constitue l'une des réactions parasites les plus gênantes puisqu'elle entraîne une diminution de l'activité des catalyseurs. Elle est combattue en maintenant une pression d'hydrogène qui oriente vers l'hydrocraquage mais exerce un effet défavorable sur la thermodynamique de la déshydrogénation. [3]

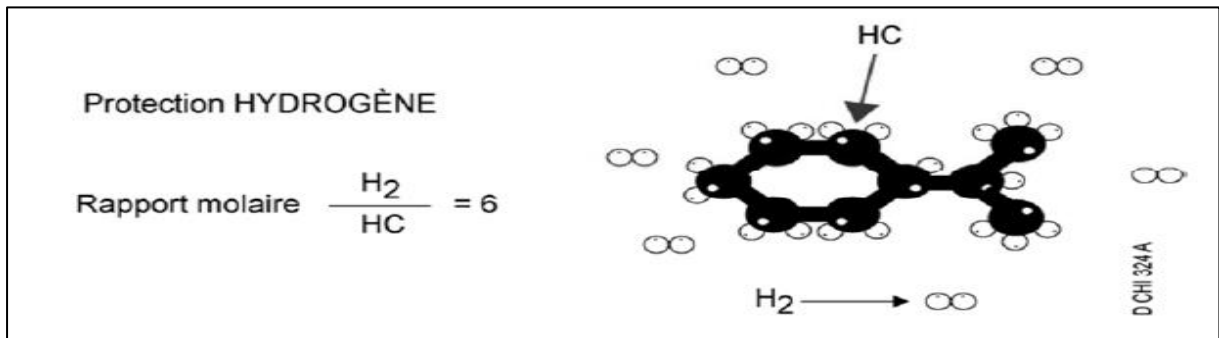


Figure n° I-9 : Protection d'hydrogène contre la formation du coke (hydrocraquage). [5]

✓ 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 : le plus coké, car le plus haut en température.[5]

I.3. Impact des variables opératoires

Les quatre variables opératoires étudiées ici seront : la température, la V.V.H, la pression totale et le rapport molaire H₂/Hydrocarbures de la charge. Il faut bien comprendre que ces quatre variables ne se présentent pas toutes sur un pied d'égalité.

La pression est fixée lors de la conception de l'unité et ne constituera plus une variable opératoire en cours de marche. La température sera par excellence le paramètre que l'on peut augmenter en cours de marche, pour maintenir la valeur du NO, malgré la baisse des performances du catalyseur. La V.V.H. et le rapport H₂/HC sont également susceptibles d'être modifiés en cours de marche. L'étude détaillée de l'influence intrinsèque des quatre paramètres va permettre de préciser ces généralités. [7]

I.3.1. Température

La variable température est d'une difficile. En effet, 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 (C_1, C_2, C_3, C_4), 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. [7]

I.3.2. 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 aromatique 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. [7]

L'utilisation de catalyseurs plus stables et sélectifs a permis de faire fonctionner les unités de reformage à plus basse pression. [5]

I.3.3. Vitesse spatiale

C'est une caractéristique cinétique qui correspond au taux de séjour de la charge sur le catalyseur :

$$PPH = \frac{\text{Débit massique de la charge (t / h)}}{\text{Poids total du catalyseur (t)}} \dots\dots\dots(I.1)$$

Ou :

$$VVH = \frac{\text{Débit volumique de la charge (m}^3\text{/h)}}{\text{Volume du catalyseur (m}^3\text{)}} \dots\dots\dots(I.2)$$

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. [5]

I.3.4. Rapport molaire H_2/HC

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. [7]

Le ratio H_2/HC à l'entrée de la section réactionnelle dépend des paramètres suivants : [5]

- 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 TMP (la température moyenne pondérée 'TMP' est diminuée lorsque le débit d'hydrogène est diminué à cause de l'effet thermique : moins d'énergie est apporté 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 minimale 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 réchauffé. [7]

Mais un ratio H_2/HC plus faible signifie des conditions de fonctionnement plus sévères pour le catalyseur. [5]

I.4. Différents types de procédés de reformage catalytique

Jusqu'en 1971, on distinguait deux types d'unités :

✓ Les unes semi-régénératives, avec traitement in situ du catalyseur [3], l'inconvénient majeur de ces unités est la nécessité d'arrêter l'unité pour régénérer le catalyseur (Procédure d'environ 8 à 10 jours). [5]

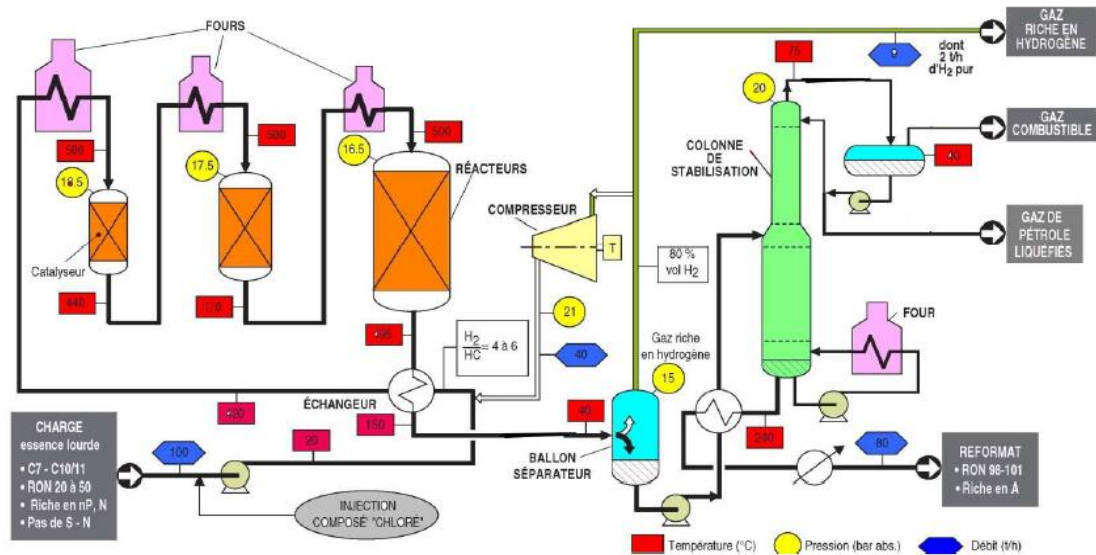


Figure n° I-10 : Schéma du procédé de reformage catalytique semi-régénératif. [6]

✓ Les autres régénératives cycliques, avec utilisation d'un réacteur supplémentaire dit « swing » à même, lors des régénérations, de remplacer successivement chacun des autres réacteurs et d'assurer ainsi une production ininterrompue [3]. Les inconvénients majeurs de ces unités sont la difficulté d'optimisation des rendements et équipements très sollicités mécaniquement. [5]

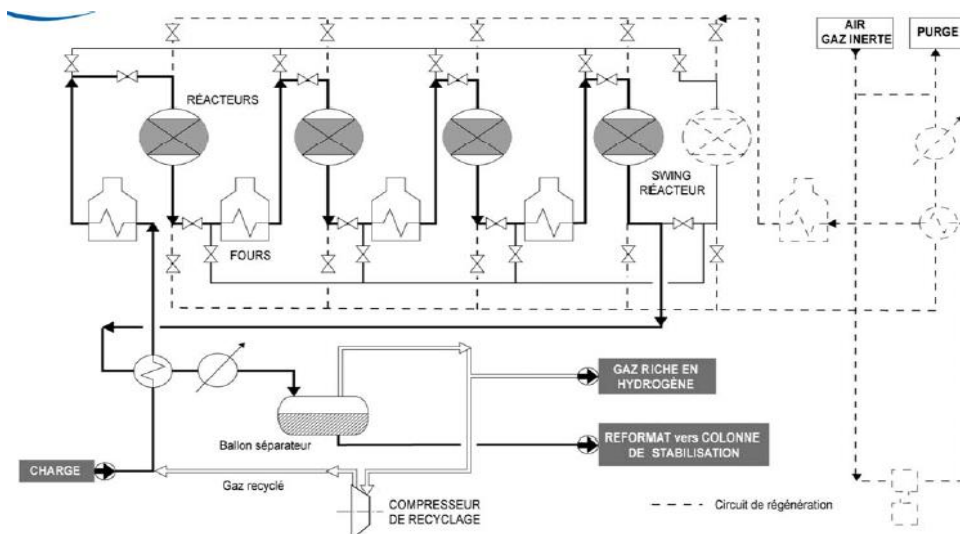


Figure n° I-11 : Schéma du procédé de reformage catalytique cyclique. [5]

Avec le développement des systèmes catalytiques multimétalliques est apparue une nouvelle génération de procédés, dits régénératifs. Ils opèrent par soutirage et régénération en continu du catalyseur qui est ensuite recyclé aux réacteurs. Cette technologie s'applique à la production d'essences et spécifiquement celle d'aromatiques ; elle supporte en effet des conditions de traitement plus sévères qui permettent une cyclisation poussée des paraffines, l'élimination par hydrocraquage de celles qui subsistent et l'hydrodésalkylation des composés les plus lourds [3]. Les inconvénients majeurs de ces unités sont : la nécessité d'un catalyseur ayant une forte stabilité mécanique (lutte contre l'attrition) et hydrothermale (résistance aux changements fréquents de température). [5]

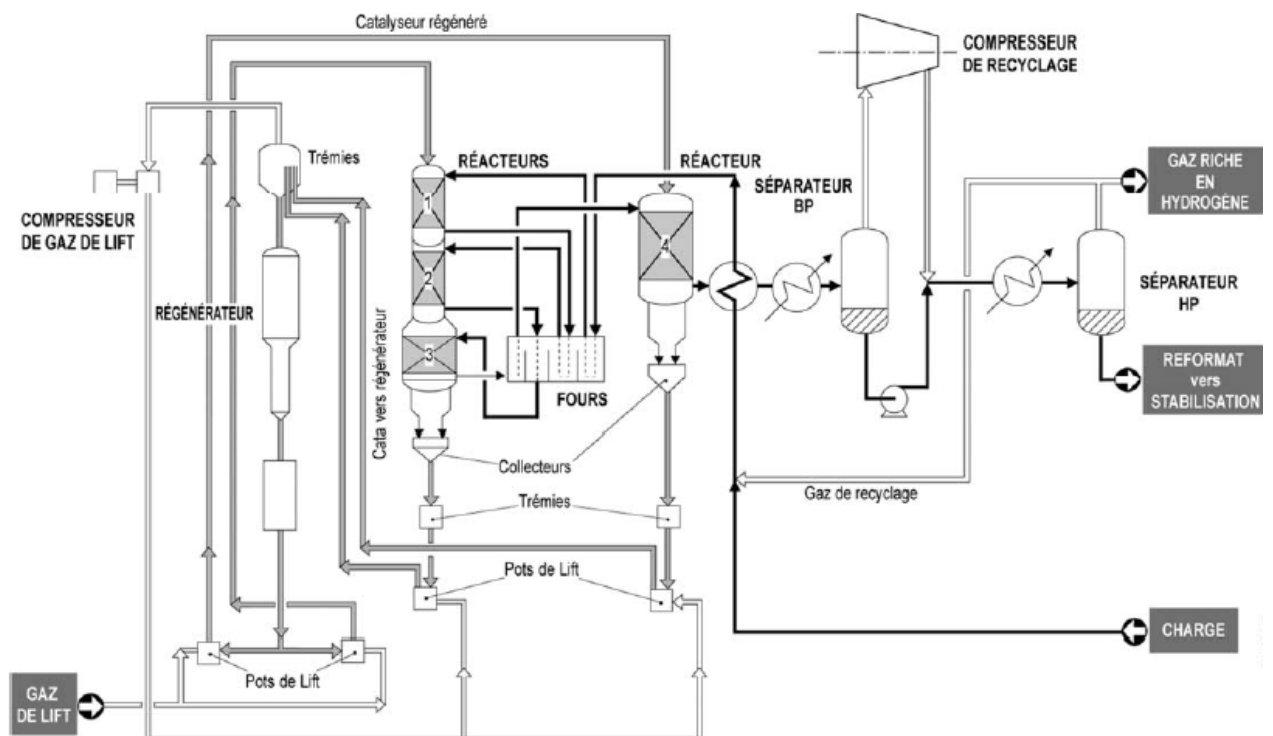


Figure n° I-12 : Schéma du procédé de reforming catalytique régénératif (UOP). [5]

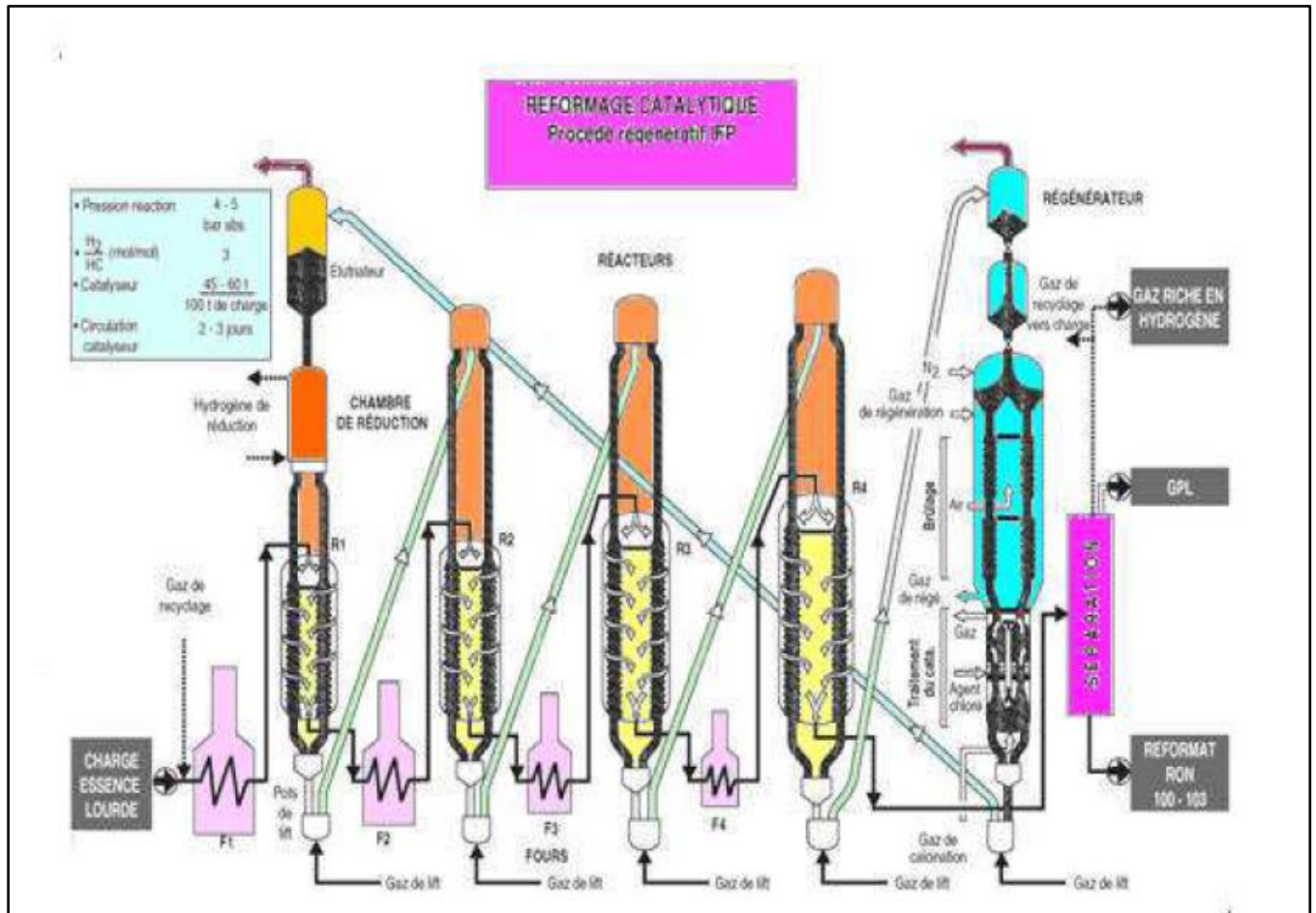


Figure n° I-13 : Schéma du procédé de reforming catalytique régénératif (Axens). [6]

I.5. Conclusion

Il est important de noter que le reformeur peut être utilisé comme fournisseur d'une base essence à fort indice d'octane, mais également comme fournisseur de composés aromatiques pour la pétrochimie, ou encore comme fournisseur d'hydrogène. [5]

Le futur est donc, aux unités régénératives opérant à basse pression sur des charge plus étroites ; point initial plus élevé, point final relativement bas avec des catalyseurs très sélectifs produisant le maximum d'hydrogène. [1]

Chapitre

II

Catalyseur de reforming

II.1. Introduction

Les catalyseurs sont des substances qui accélèrent par leurs propriétés une transformation chimique mais que l'on retrouve inchangés à la fin de la réaction.

Outre son effet accélérateur, le catalyseur peut avoir un effet orienteur permettant d'obtenir sélectivement les produits désirés. [5]

Lorsque le catalyseur est soluble dans le milieu réactionnelle, la catalyse impliquée est homogène ; lorsque le catalyseur constitue une phase distinct de la phase réactionnelle la catalyse correspondante est qualifié hétérogène ; dans la majorité des cas qui recouvrent la catalyse hétérogène, le catalyseur est un solide poreux et c'est par contact avec ce solide que se transforme les réactifs gazeux ou liquide d'où l'expression " catalyse de contact " que l'on utilise encore pour désigner la catalyse hétérogène. Ce dernier présente à l'heure actuelle, et vraisemblablement pour une longue période encore, une importance industrielle considérable. [4]

En effet, les catalyseurs constituent le cœur des procédés industriels et il conditionne leurs évolution future, la découverte de nouveau catalyseurs conditionnent le développement des nouveaux procédés. [1]

II.2. Modes d'action des catalyseurs solides

On peut distinguer plusieurs étapes consécutives dans le mode d'action du catalyseur solide :

1. Transport des réactifs.
2. Phénomène catalytique.
3. Évacuation des produits.

II.2.1. Transport des réactifs

C'est la diffusion des réactifs sur le catalyseur, en effet un grain de catalyseur présente une surface externe à laquelle s'ajoute, grâce à sa porosité, une surface interne. La porosité se répartisse en un réseau de tunnels tel que de gros pores, appelés macro pores, leurs diamètres compris entre 0.1 à 1 micron, distribuent les réactifs vers de plus petits pores, appelés micropores, d'un diamètre d'environ 0.01 micron, de manière à limiter les encombrements.

Le transport des réactifs se fait par deux étapes, la première c'est la diffusion externe dans la phase fluide entourant le grain, et la deuxième c'est la diffusion dans les ports du catalyseur.

[5]

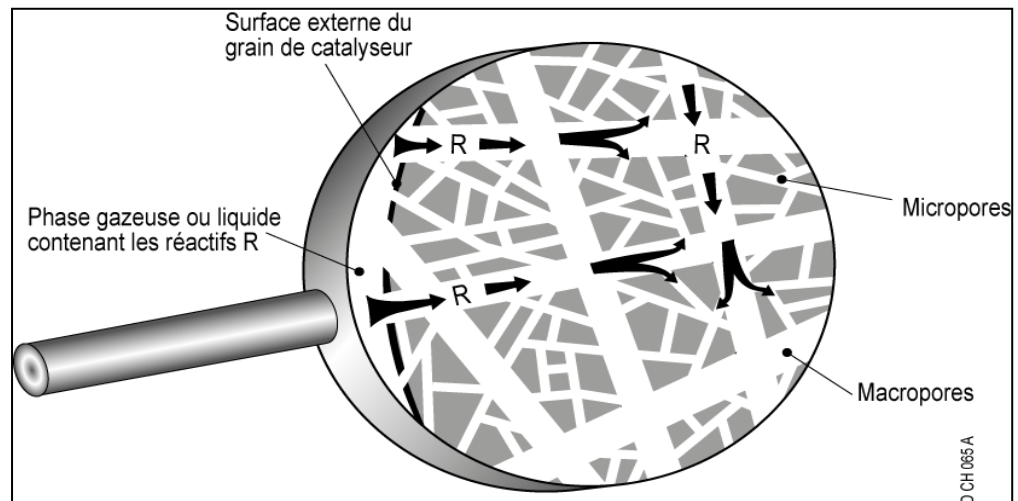


Figure n° II-1 : Diffusion des réactifs sur le catalyseur. [5]

II.2.2. Phénomène catalytique :

Le phénomène catalytique peut être en lui-même décomposé en trois étapes :

1. Adsorption des réactifs sur certains sites actifs de la surface du catalyseur.
2. Transformation chimique sur la surface du catalyseur (en phase adsorbée).
3. Désorption des produits de la surface "active". [5]

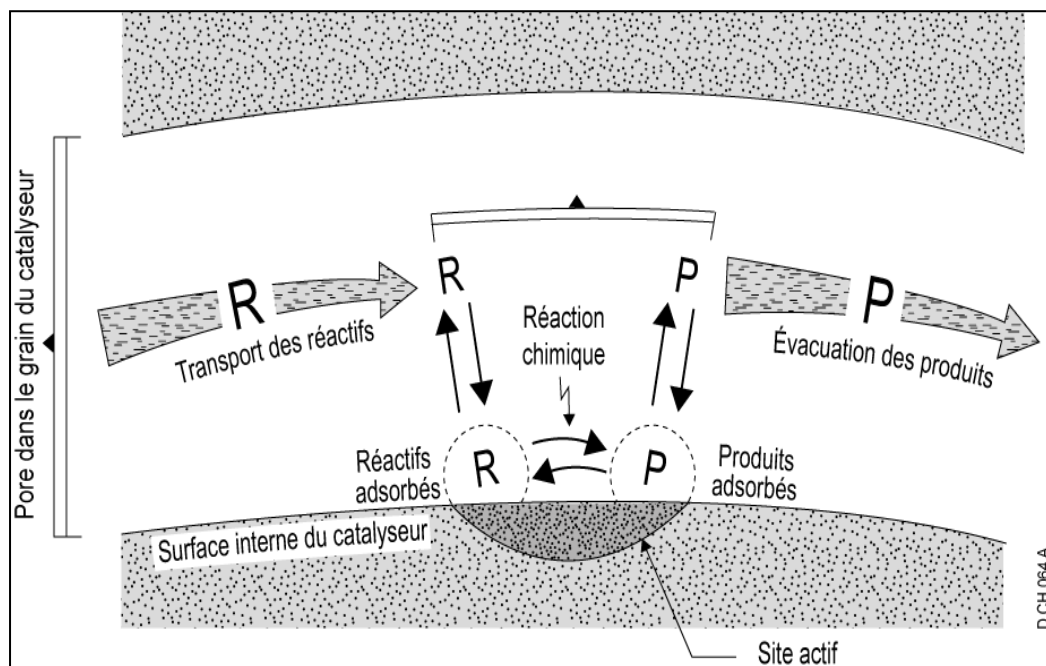


Figure n° II-2 : Phénomène catalytique du catalyseur. [5]

II.2.3. Évacuation des produits

C'est la diffusion des molécules de produit qui retournent vers l'extérieur du grain empruntant les micropores puis les macros pores. En effet, la concentration de ces molécules est plus forte dans les grains puisque c'est là qu'elles sont créées.

On voit donc l'importance que présente la surface offerte par un catalyseur qui agit en effet par sa surface et non par sa masse.

Plus la surface offerte est grande, plus le nombre de sites actifs est grand. Cependant, une surface élevée ne suffit pas pour donner une activité importante au catalyseur. Il faut en outre que cette surface soit facilement accessible aux réactifs et que les produits puissent s'en éloigner rapidement, permettant ainsi une utilisation de la surface active au mieux de ses possibilités.

L'effet d'accélération des vitesses de réaction repose sur le fait que les molécules adsorbées, exposées sur une surface catalytique convenablement choisie, sont beaucoup plus réactives qu'en phase gazeuse, liquide ou mixte. En conséquence la vitesse de la transformation chimique est augmentée bien que le taux de transformation à l'équilibre ne soit pas affecté. [5]

II.3. Détermination des propriétés catalytiques des catalyseurs

II.3.1. L'activité

C'est un terme utilisé pour la description de la température à laquelle le catalyseur doit opérer pour produire un produit d'une qualité bien définie. Cette température est appelée le WAIT (WAIT : Weighted Average Inlet Temperature) et la qualité de produit sera définie comme le NO (Indice d'octane) de réformât. Cette activité est exprimée en °C. [8]

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 [4], comme elle permet d'augmenter le débit de charge, à masse de catalyseur donnée. [5]

II.3.2. La sélectivité

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

sélectivité élevée permet d'obtenir de bons rendements du produit désiré, en rendant minimum les réactions parasites. [4]

II.3.3. La stabilité

Elle est définie par le temps pendant lequel l'activité et la sélectivité du catalyseur restent inchangées. En fait, ces propriétés évoluent plus ou moins vite dans le temps. [4]

Un catalyseur plus stable permet :[5]

- Une durée de cycle ou une durée de vie plus longue.
- Des régénérations plus espacées, et donc un gain de productivité.

II.4. Catalyseurs à base des métaux nobles

Actuellement, lors du reforming catalytique, on utilise les catalyseurs alumino-platiniques (le Pt métallique sur support l'alumine- γ 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). [6]

♦ Platine

C'est l'élément qui assure la fonction hydrogénante / déshydrogénante c'est-à-dire les réactions de déshydrogénations des naphthènes 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. [4]

♦ 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_2O_3 est faible comparativement à celle du catalyseur Pt/ Al_2O_3 . Il faut aussi souligner que le rhénium accélère d'une manière significative la réaction de déshydrogénation des hydrocarbures paraffiniques en aromatiques. [6]

♦ 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. [9]

Elle est constituée en effet d'alumine de formule chimique Al_2O_3 , nH_2O 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. [5]

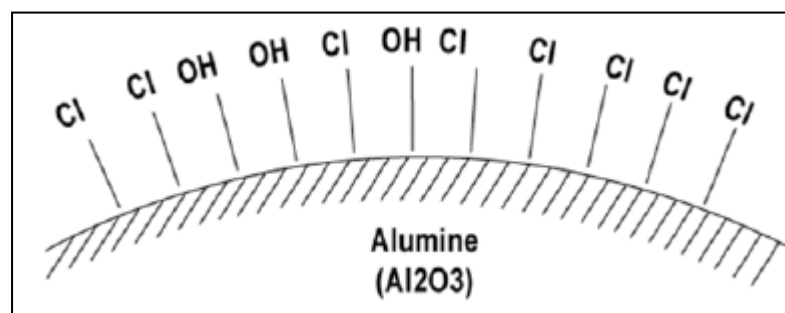


Figure n° II-3 : Support d'alumine. [4]

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. [10]

II.5. Fonctions du catalyseur

Les réactions chimiques que l'on cherche à favoriser dans le reformage catalytique font appel à deux mécanismes de base qui sont les suivants :

- la déshydrogénation et l'hydrogénation assurée par la fonction métal due au Pt, qui interviennent aussi bien dans les réactions d'aromatisation que dans les réactions de modification de structure des molécules. Dans ce dernier cas le mécanisme intervient au stade intermédiaire.
- les modifications de structure des molécules assurée par la fonction acide due au support (Al_2O_3), qui interviennent en particulier dans les réactions de cyclisation des paraffines, d'isomérisation et d'hydrocraquage.

Il est à signaler que la déshydrogénation des naphthènes cyclohexaniques en aromatiques ne fait appel qu'au premier mécanisme. Toutes les autres transformations nécessitent l'intervention des deux mécanismes.

En conséquence, on comprend que les catalyseurs de reformage catalytique qui doivent favoriser ces deux types de mécanisme, présentent deux types d'activité, ils sont bifonctionnels. [5]

II.6. 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-déshydrogénante, cela signifie que :

- Le métal doit rester dispersé, il faut éviter toutes conditions pouvant provoquer le frittage des atomes métalliques (réagglomération 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. [5]

II.6.1. 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). [9]

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

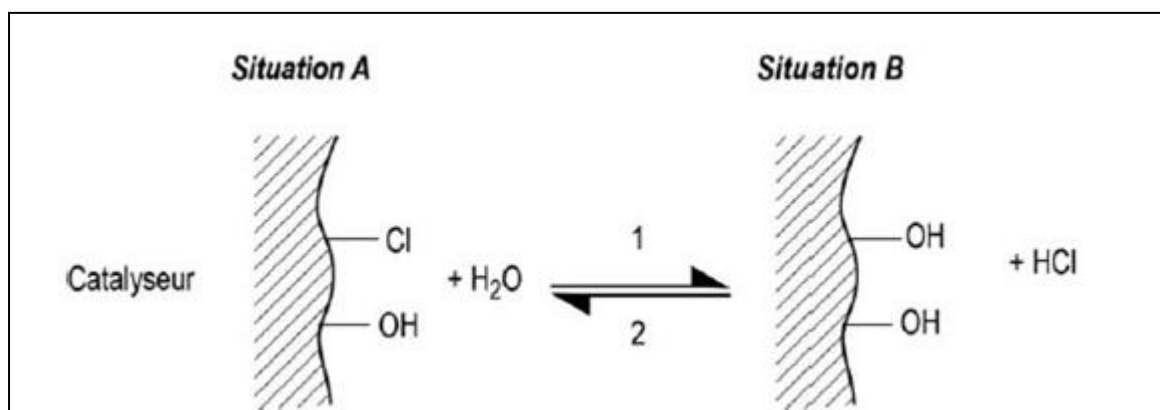


Figure n° II-4 : Equilibre d'éluion du chlore sur le catalyseur de reformage.[5]

- ♦ 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. [5]

II.2. Maintien des performances du catalyseur

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

II.2.1. L'eau

Le catalyseur du reforming nécessite une faible quantité d'eau (de l'ordre de quelques ppm) pour assurer une bonne dispersion du chlore et un bon état d'hydratation de l'alumine

L'eau lave l'acidité du catalyseur, ce qui diminue la cyclisation des paraffines (réaction clef pour la production des aromatiques). [9]

Un déficit d'eau causera un craquage excessif catalysé par la fonction métal au lieu de la fonction acide, ce qui se manifeste par une surproduction de C1, C2 ce qui diminue la pureté d'H₂ dans le gaz de recyclage, la production des GPL diminue mais le rendement en liquide est faiblement affecté.

Dans le cas contraire c'est-à-dire quand l'eau est en excès, elle enlève le chlore du catalyseur, ce qui diminue les performances du catalyseur. [9]

II.2.2. Le chlore

Une teneur de 1% pds de chlore sur le catalyseur lui assure une acidité optimale. Généralement 1 à 3 ppm pds de chlore sont requises dans la charge pour maintenir ce niveau.

Le chlore catalyse l'isomérisation des naphtènes C5 en naphtènes C6 et les normales en iso paraffines, donc l'injection d'une quantité correcte de chlore est cruciale pour maintenir une acidité optimale du catalyseur. [9]

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. [4]

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. [9]

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

La teneur du catalyseur en chlore est ajustée par :

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

- L'injection d'eau en cas d'excès de chlore. [9]

II.7. Causes de la désactivation des catalyseurs

Une perte significative d'activité et/ou de sélectivité entraîne généralement la décharge ou la régénération du catalyseur. Dans tous les cas, cette diminution des performances correspond à une diminution du nombre de sites accessibles pour l'acte catalytique. Cette diminution peut être irréversible ou réversible.

La perte d'activité pourra être compensée par une élévation de la température opératoire. À titre d'exemple une augmentation de 10°C de la température opératoire (460-470°C) compense une perte d'activité de 25% si l'incrément thermique apparent est de 84 KJ/mole. [2]

Indépendamment du caractère réversible ou irréversible de la désactivation recense trois causes principales :

- Les causes physiques.
- Formation de coke.
- L'empoisonnement par des impuretés.

II.7.1. Causes physiques

L'agglomération des cristallites par frittage constitue la principale cause physique du vieillissement des catalyseurs : le frittage entraîne une diminution sensible de la surface active (métaux, sulfures) et parfois de l'aire spécifique totale (supports oxydes).

La fracturation des grains de catalyseur, leurs attrition ou leurs abrasion entraînent une augmentation de la perte de charge (lit fixe) ou une production de « fines » (lit mobile, lit fluide) incompatible avec la poursuite de l'opération industrielle.

Le bouchage de la macroporosité externe par des impuretés de la charge est une des causes de la désactivation des catalyseurs.

Plus généralement, un dysfonctionnement de l'unité industrielle est souvent à l'origine de désactivations physiques (marche hors conditions opératoires, excursions thermiques, etc.).

[1]

II.7.2 . Formation de coke

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

Elle dépend aussi de la nature de la charge, de sa teneur en hydrocarbures polycycliques et en molécules à longues chaînes. L'effet du coke est de diminuer la surface active du catalyseur, ce qui entraîne une baisse progressive de la conversion. Afin de pallier cet inconvénient, on commence par accroître lentement la température. Lorsque la température maximale que peut supporter le catalyseur est atteinte, il est nécessaire d'arrêter l'opération pour effectuer une régénération du catalyseur.

La quantité de coke peut varier de 1 à 14 % de la masse du catalyseur, selon les conditions et le type de réacteur. [2]

II.7.3. L'empoisonnement par des impuretés

❖ Poisons permanents

Endommagent les fonctions du catalyseur et ne peuvent être éliminés lors de la régénération :

- Plomb : provient du traitement de "produits éthyloxy" : slops, rinçage de ligne, ... La teneur maximale admissible est généralement de l'ordre de quelques ppb en masse par rapport à la charge (mg/tonne de charge).
- Mercure : peut se trouver dans l'hydrogène pur utilisé dans les phases de démarrage.
- Cuivre : peut provenir de la corrosion d'échangeurs à eau de mer.
- Arsenic : existe à l'état naturel dans certains bruts, sa teneur maximale admissible est également de l'ordre de quelques ppb en masse par rapport à la charge.
- Sodium : Le mode d'empoisonnement par le sodium est différent, il s'agit là d'un empoisonnement irréversible du support d'alumine dont l'acidité ne peut plus être restituée.

En effet, le sodium réagit de façon irréversible avec les sites – OH de l'alumine (formation d'aluminate de sodium). Les sites ainsi empoisonnés sont par voie de conséquence perdus et inactifs pour le catalyseur et les produits dérivés. Le catalyseur peut être

empoisonné par le sodium lors des régénérations, dans la phase où le gaz de recyclage est lavé par une solution aqueuse de soude. [5]

❖ Poisons temporaire

N'entraînent qu'une modification momentanée de l'activité et de la sélectivité du catalyseur :

- Soufre : dans les conditions de fonctionnement de la section réactionnelle, les composés sulfurés sont décomposés en H_2S qui sulfure le platine du catalyseur. Le sulfure de platine ne présente aucune activité catalytique vis-à-vis de l'hydrogénation ou de la déshydrogénation. Un autre inconvénient du soufre apparaît durant la phase de combustion du coke pendant la régénération du catalyseur, le soufre fixé sous forme de sulfures métalliques (tuyauteries, tubes de fours, etc ...) se transforme avec l'oxygène en trioxyde de soufre SO_3 qui attaque l'alumine ce qui nuit à la bonne redispersion du platine sur ce support (phénomène de sulfatation de l'alumine). En outre le sulfate d'alumine en présence d'hydrogène redonne très lentement de l'alumine et de l' H_2S . Ce dernier empoisonne alors le platine du catalyseur. [5]

- Azote : il s'agit ici des composés organiques azotés présents dans la charge, qui sont décomposés dans l'unité en gaz ammoniac (NH_3). L'ammoniac présente des propriétés basiques et réagit avec l'acidité du catalyseur. Cette neutralisation des sites acides conduit à une perte de chlore sous forme de chlorure d'ammonium (NH_4Cl) gazeux dans la section réactionnelle et susceptible de se déposer à l'état solide dans les parties froides de l'installation (ballon séparateur, compresseur de recyclage, tête de la colonne de stabilisation,...). Ces dépôts de sels sur les parties froides de l'unité imposent alors des opérations de lavage ou de lessivage périodique des sels de chlorures d'ammonium. Parallèlement, cela se traduit par une consommation accrue de chlore et on est donc amené à limiter la teneur en composés azotés à des valeurs très basses : moins de 1 ppm masse d'azote par rapport à la charge en général. [5]

- Eau et chlore : L'eau et le chlore nécessaires au bon fonctionnement du catalyseur peuvent toutefois se comporter comme des poisons s'ils sont présents en quantité excessive. L'eau qui peut être due à l'humidité de la charge ou provenir de la décomposition dans l'unité de composés oxygénés est présente à l'état gazeux dans le gaz de recyclage dont la teneur en

eau est une bonne indication de l'humidité présente dans la section réactionnelle. Cette teneur en eau s'exprime en ppm volume et elle est généralement comprise entre 5 et 30 ppm volume. [5]

II.8. Vieillessement du catalyseur et sa régénération

La dégradation des performances se traduit par :

- une perte de rendement en réformât.
- une diminution du rendement en hydrogène.
- une augmentation de la production de gaz légers et par suite une dégradation de la pureté du gaz de recycle et de la pureté d'hydrogène, qui est exporté vers les unités consommatrices, ou recyclé dans l'unité de reformage.

Quand les performances atteignent un niveau inacceptable (température maximale, opération non économique, ...) il est nécessaire de procéder à la régénération du catalyseur pour lui restituer, au moins partiellement, ses performances initiales. [5]

Les phases essentielles de la régénération d'un catalyseur sont les suivantes : [5]

- ✓ Coupure de la charge et balayage à l'hydrogène chaud pour éliminer au maximum les hydrocarbures et le soufre.
- ✓ Purge et passage sous gaz inerte.
- ✓ Elimination progressive du coke par une combustion soigneusement contrôlée pour éviter des surchauffes locales qui détruiraient le catalyseur (perte de surface et de résistance mécanique du support).
- ✓ Rechloration du catalyseur pour lui restituer son acidité.
- ✓ Redispersion des métaux par oxychloration.
- ✓ Passage en atmosphère neutre puis en atmosphère d'hydrogène pur pour réduire les composés métalliques du catalyseur.
- ✓ Sulfuration pour passiver temporairement la trop forte activité de certains sites métalliques fraîchement réduits qui favorisent surtout l'hydrogénolyse des hydrocarbures et le cokage (Cette sulfuration n'est pas nécessaire pour les catalyseurs du type platine-étain (Pt-Sn)).
- ✓ Démarrage sur charge réformable en augmentant progressivement les températures au fur et à mesure du séchage de l'installation et de l'élimination du soufre apporté lors de la phase de sulfuration.

- ✓ Ajustement de la sévérité pour atteindre l'indice d'octane désiré pour le réformât.

II.9. Conclusion

Quels que soient les progrès réalisés durant la dernière décennie, l'espoir subsiste toujours d'améliorer encore la sélectivité, la stabilité ou même l'activité afin de tendre vers un catalyseur qui, à la limite, transformerait n'importe quelle charge en aromatique et en hydrogène uniquement. [4]

Chapitre

III

*Présentation de l'unité
magnaforming U100*

III.1. Introduction

L'unité de Magnaforming du projet de réhabilitation et d'adaptation de la raffinerie de SKIKDA (unité 100) peut être divisée en quatre sections comme suit:

- ✓ Section d'hydrotraitement du naphtha
- ✓ Section de réaction
- ✓ Section de fractionnement
- ✓ Section du splitter

Durant le revamping, seulement les sections de réaction et fractionnement ont fait l'objet de revamping, cependant, la section d'hydrotraitement du naphtha a subi la modernisation des instruments. Toute partie du splitter des platformats est une nouvelle section pour le splitting des platformats provenant de l'unité 103. [11]

III.2. Présentation des différentes sections de l'unité de Magnaforming

III.2.1. Section d'hydrotraitement du naphtha

Le but de cette section est d'éliminer les impuretés contenues dans les différentes fractions pétrolières sous forme d'azote, oxygène, soufre en plus des métaux. Les impuretés représentent un poison temporaire ou permanent pour le catalyseur de Magnaforming. En plus, elles sont nuisibles à la bonne qualité des produits obtenus pour des raisons de pollution et de corrosion. Le traitement de la charge se fait par absorption des métaux par le catalyseur, par contre l'élimination de l'azote, oxygène, soufre se fait par des réactions chimiques, telles que [11]:

- **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** $R - RH + H_2 \rightleftharpoons RH + H_2S$ $\Delta Q = + 17 \text{ kcal / mole}$

La charge du Naphtha « B » provenant des réservoirs de stockage 600-S-20/21 alimente la section de prétraitement au moyen des pompes 100-P-2 A/B. Le flux de refoulement des pompes 100-P-2 A/B, avec le gaz de recyclage et le gaz d'appoint après le préchauffage dans les trains d'échange 100-E-1 A-D et le réchauffeur à combustion 100 F-1 arrive au réacteur 100-R-1.

Les effluents de réacteur sont refroidis dans les flux de retour avec la charge dans les trains d'échange 100-E-1 A-D, l'échangeur 100-E-2, les refroidisseur 100-E-3 A/B, et ensuite arrivent au séparateur 100-V-1.

A partir de la tête du séparateur 100-V-1, le gaz est aspiré par les compresseurs de recyclage 100-K-2 A/B, tandis que l'excès de gaz est envoyé au collecteur de gaz combustible. A partir du fond, le produit liquide, après le pré-chauffage dans 100-E-2 et 100-E-8, va comme charge au stripper 100-C-1, la chaleur d'appoint de la colonne de stripper 100-C-1 est fournie par le rebouilleur de réchauffeur à combustion 100-F-2.

Les fractions légères et l' H_2S refroidi dans le refroidisseur à air 100-EA-1 et par la suite dans le refroidisseur à eau 100-E-4 arrivent à l'accumulateur de tête 100-V-2. A partir de la tête de 100-V-2, l' H_2S et les vapeurs sont déchargés au F.G, et le liquide condensé est envoyé par les pompes de reflux 100-P-3 A/B sous le contrôle de niveau de tête au stripper 100-C-1.

Les produits de fond du stripper qui constituent le Naphta désulfuré après le transfert de la chaleur à la charge dans les flux de retour au stripper 100-C-1 sont aspirés par les pompes de charge de Magnaforming 100-MP-56 A/B à la section de Magnaforming .[11]

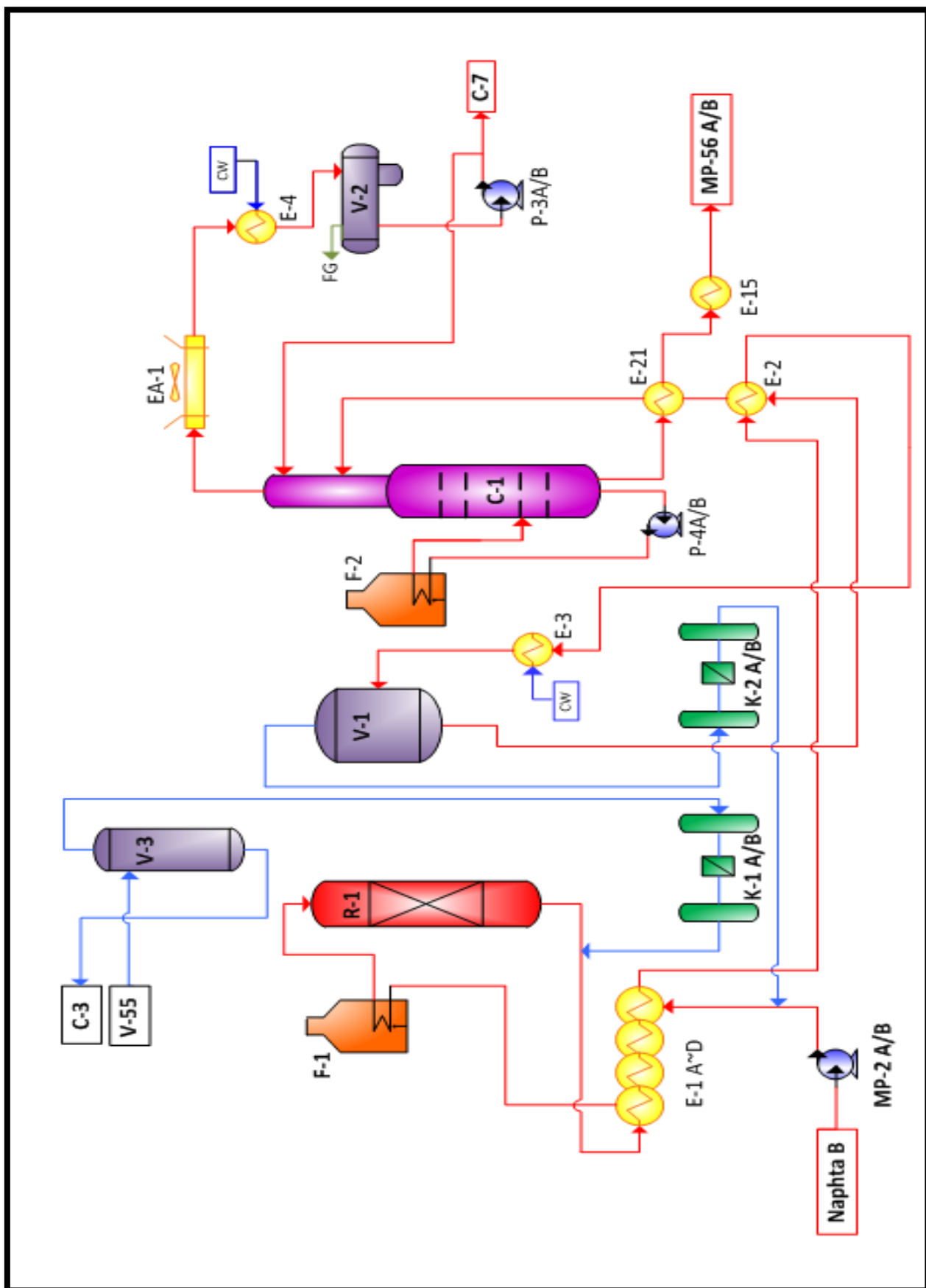


Figure III-1 : Schéma de la section d'hydrotraitement du Naphta.

III.2.2. Section réactionnelle

L'unité de Magnaforming emploie un procédé semi-régénératif de Magnaforming catalytique à lit fixe qui utilise les 4 lits de réacteur fonctionnant avec un profil montant de la température d'entrée de réacteur. Les deux réacteurs d'avance (lead reactors) contiennent moins de catalyseur (hautes vitesses spatiales) que les deux réacteurs de retard (lag reactors) et demandent moins d'hydrogène (le ratio H_2/HC plus bas) afin de promouvoir la déshydrogénation du naphta aux aromatiques. Les deux réacteurs de retard contiennent la plupart du catalyseur et demandent la plus haute teneur en hydrogène dans leur alimentation pour limiter les taux de cokéfaction du catalyseur à cause de basses vitesses spatiales. Les températures d'entrée du réacteur de retard sont ajustée pour répondre à une teneur cible en aromatiques ou à l'indice d'octane dans le flux des réformât [11].

Le naphta est alimenté à l'unité du stripper hydrotraiteur du naphta 100-C-1 via les nouvelles pompes de charge 100-MP-56 A/B. L'alimentation des pompes de charge coule à travers les filtres 100-X-51 A/B et est alimentée à l'échangeur d'alimentation combinée 100-E-65. Les filtres enlèvent des particules/débris et évitent le bouchage des barres de pulvérisation de liquide dans le nouvel échangeur de Packinox. Les filtres fonctionnent avec l'un en service et l'autre en attente [11].

L'alimentation liquide et le gaz de recyclage sont alimentés indépendamment l'échangeur d'alimentation combinée 100-E-65 (buses séparées). L'alimentation combinée part de l'échangeur, et entre dans le réchauffeur d'alimentation 100-F-4. Le réchauffeur d'alimentation augmente la température de l'alimentation combinée jusqu'à la température souhaitée d'entrée du réacteur 100-R-2, les effluents du réacteur 100-R-2 sont alimentés au 1^{er} réchauffeur 100-F-5, où la température de sortie augmente jusqu'à la température souhaitée d'entrée du réacteur 100-R-3, les effluents du réacteur 100-R-3 sont ensuite mélangés avec le gaz de recyclage du refoulement de 1^{er} étage du compresseur de recyclage (100-TK-51) qui était réchauffé par 100-E-10 A/B, échangeur chaud I de gaz de recyclage/effluent de réacteur et 100-E-71 A/B, échangeur chaud II de gaz de recyclage/effluents de réacteur. Ensuite, le gaz mixte est alimenté au 2^{ème} réchauffeur 100-F-6, ce 2^{ème} réchauffeur réchauffe le flux combiné jusqu'à la température souhaitée d'entrée du réacteur 100-R-4 [11].

Les effluent du réacteur 100-R-4 sont alimenté au 3^{ème} réchauffeur où la température de sortie augmente jusqu'à la température souhaitée d'entrée du réacteur 100-R-5. Les effluents du réacteur 100-R-5 sont utilisés pour réchauffer l'alimentation combinée et le gaz de recyclage qui alimente les réacteurs de retard 100-R-4 et 100-R-5, en deux flux séparés.

Les effluents du 100-R-5, après splitting au gaz recyclage de chaleur, sont alimentés à l'échangeur d'alimentation combinée de Packinox 100-E-65. Les effluents de Pachinox sont combinés avec les effluents provenant des échangeurs des effluents de réacteur à gaz de recyclage et ils sont alimentés à l'aérocondenseur des effluents 100-EA-3. Les effluents provenant de 100-EA-3 alimentent les condenseurs de réglage des effluents 100-E-12 A/B/C, en suite ils alimentent le séparateur des produits 100-V-5 où les flux liquides et gazeux sont séparés. Toutes les vapeurs de 100-V-5 sont acheminées au nouveau compresseur à gaz de recyclage 100-TK-51, et le liquide est alimenté au stabilisateur. [11]

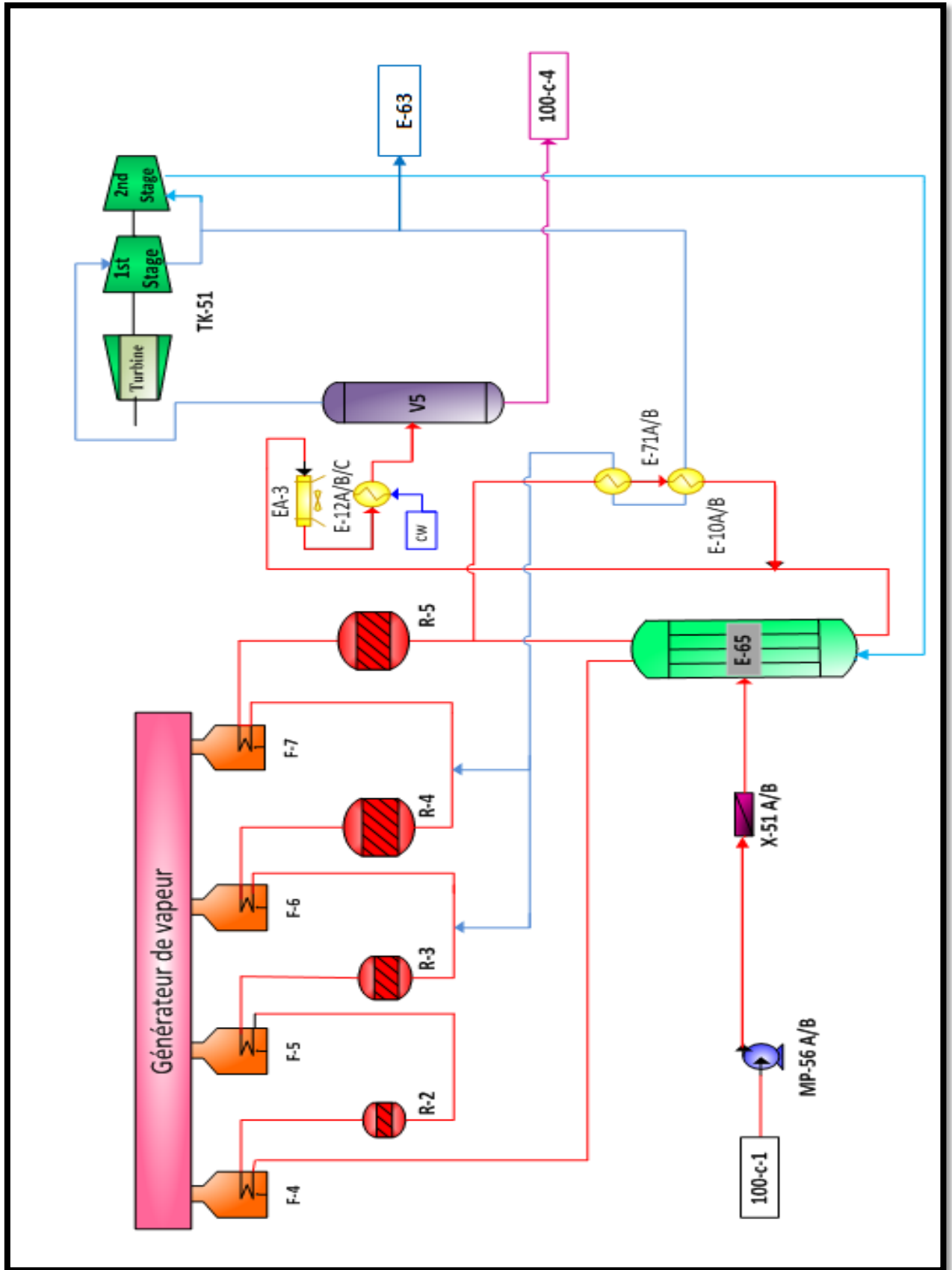


Figure III-2 : Schéma de la section réactionnelle de l'unité Magnaforming U100.

III.2.3. Section de fractionnement

La section de post-fractionnement de l'unité de Magnaforming (unité 100) reçoit la charge d'alimentation principale du séparateur des produits 100-V-5 de la section de réaction de l'unité de Magnaforming, les produits liquides de tête du débutaniseur 500-C-52 de l'unité d'isomérisation (unité 500), et les produits liquides de fond du débutaniseur 103-C-31 de l'unité 103 sont connectés au linge d'entrée de 100-C-4 en cas d'arrêt de la section de splitter des plateformes. Ces lignes sont normalement hors-service (aucun flux) [11].

L'objectif de section de post-fractionnement des magnaformats est de diviser les produits liquides de 100-V-5 (magnaformat) en coupe GPL, coupe C5, coupe C6, coupe C7 et coupe C8⁺, respectivement. La coupe C6 sera acheminée vers l'unité de récupération des aromatiques (unité 200) comme charge d'alimentation afin de récupérer des produits du benzène et du toluène à haute pureté. La coupe C8⁺ sera acheminée vers l'unité de récupération du para-xylène (unité 400) comme charge d'alimentation afin de produire des produits du para-xylène à haute pureté. [11]

La coupe GPL, la coupe C5 et la coupe C7 sont acheminées à la limite de batterie comme des produits finaux. Les produits de vapeur de 100-C-53 (gaz net de Magnaforming) sont également purifiés dans la section de post-fractionnement. Le gaz net purifié est principalement envoyé à l'unité HPU comme charge d'alimentation pour la génération des produits d'hydrogène à haute pureté. Le gaz net purifié à son tour est acheminé à l'unité d'hydrotraitement du naphta (NHU) pour l'hydrotraitement du naphta de distillation directe. [11]

III.2.3.1. Système de stabilisateur des magnaformats (colonne 100-C-4)

L'objectif du stabilisateur des magnaformats 100-C-4 est de séparer la coupe C5 des magnaformats, pour minimiser la coupe C5- et maximiser la récupération du benzène dans les produits de fond. Le benzène dans le produit de tête net doit être minimisé. [11]

Le stabilisateur des magnaformats 100-C-4 contient les 39 plateaux de type de valve. Il y a trois différents emplacements d'alimentation disponibles pour adapter aux différentes compositions des magnaformats, au plateau #16, au plateau #20 et au plateau #24 respectivement, l'alimentation à la colonne combine les magnaformats de 100-V-5, le liquide du séparateur du gaz net de Magnaforming 100-V-54, le liquide du séparateur du gaz net

traité 100-V-55 et les produits liquides de tête du stripper d'huile riche 100-C-3. Après le pré-chauffement dans l'échangeur d'alimentation/fond 100-E-70, l'alimentation combinée entre dans la colonne au plateau #20 sous opération normale. [11]

La chaleur du fond de la colonne est fournie par le rebouilleur de stabilisateur des magnaformats 100-E-72. La vapeur à MP est utilisée comme moyen de réchauffage pour donner le rendement exigé. Les vapeurs de tête de la colonne entrent dans le condenseur à air 100-EA-54 suivi d'un refroidisseur de réglage 100-E-59 au moyen d'eau. [11]

Les non-condensables sont séparés du liquide dans le récepteur 100-V-6, et le liquide de 100-V-6 est pompé, au moyen des pompes de reflux 100-MP-63 A/B, en arrière à 100-C-4 comme reflux, et au splitter de C4/C5 des magnaformats comme produit de tête net.

Les résidus nets de 100-C-4 sont refroidis dans l'échangeur d'alimentation/résidu 100-E-70 et envoyés au splitter des magnaformats 100-C-5 pour le traitement ultérieur [11].

III.2.3.2. Système de splitter des magnaformats (colonne 100-C-5)

L'objectif du splitter des magnaformats 100-C-5 est de séparer la coupe C6 de l'alimentation, pour maximiser la récupération du benzène dans le produit liquide de tête net. Le benzène dans le produit de fond doit être minimisé.

Le splitter des magnaformats 100-C-5 a 37 plateaux de type de valve installés et un plateau de cheminée de fond. L'alimentation (produit de fond net du 100-C-4) entre dans la colonne au plateau #15 sous opération normale.

La chaleur du fond de la colonne est fournie par le rebouilleur de splitter des magnaformats 100-F-9. Les vapeurs de tête de la colonne sont complètement condensées dans le condenseur à air 100-EA-5. La température des condensats contrôle la vitesse variable pour 50% de moteur des ventilateurs de 100-EA-5. Les condensats entrent dans le récepteur 100-V-11, le liquide de 100-V-11 est pompé au moyen des pompes de reflux 100-MP-62 A/B en arrière à 100-C-5 comme reflux, et comme produit de tête net au refroidisseur de la coupe C6 des magnaformats 100-E-73, ou il est refroidi au moyen d'eau de refroidissement puis déchargé au réservoir S-32 à OSBL (à l'extérieur de la limite de batterie) comme alimentation à l'unité de récupération des aromatique (unité 200). Les résidus nets sont envoyés au splitter du toluène des magnaformats 100-C-6 pour le traitement ultérieur [11].

III.2.3.3. Système de splitter du toluène des magnaformats (colonne 100-C-6)

L'objectif du splitter du toluène 100-C-6 est de séparer la coupe C7 de l'alimentation pour maximiser la récupération du toluène dans le produit liquide de tête net et la récupération du xylène mixte dans le produit de fond soit maximisée.

Le splitter du toluène 100-C-6 contient 49 plateaux de type de valve et un plateau de cheminée de fond. L'alimentation (produit net de 100-C-5) entre dans la colonne au plateau #33 sous opération normale. La chaleur du fond de la colonne est fournie par le rebouilleur de splitter du toluène 100-F-10.

Les vapeurs de tête de la colonne sont complètement condensées dans le condenseur à air 100-EA-6, la température des condensations contrôle la vitesse variable pour 50% de moteurs de ventilateurs de 100-EA-6.

Les condensats entrent dans le récepteur 100-V-12, le liquide de 100-V-12 est pompé au moyen des pompes de reflux 100-MP-58 A/B en arrière à 100-C-6 comme reflux, et comme produit de tête net au refroidisseur de la coupe du toluène des magnaformats 100-E-74, ou il est refroidi au moyen d'eau de refroidissement puis déchargé aux réservoirs de stockage 600-S-30/30 et 600-S-18/19 à OSBL.

Le résidu net (coupe de C8⁺ des magnaformat) est envoyé au réservoir d'alimentation 600-S-232 de l'unité de récupération du para-xylène (unité 400), après refroidissement jusqu'à la température ambiante dans le refroidisseur à air 100-EA-7, et le refroidisseur à eau 100-E-75. Un analyseur en-ligne est installé sur la ligne de run-down (réseau entre l'unité de fabrication et le réservoir de recette) de la coupe C8⁺ pour surveiller la concentration du toluène [11].

III.2.3.4. Système de splitter de C4/C5 des magnaformats (colonne 100-C-7)

L'objectif du splitter de C4/C5 des magnaformats 100-C-7 est de séparer la coupe C4 (GPL) du produit liquide de tête net du stabilisateur des magnaformats 100-C-4, pour minimiser la coupe C4 (GPL) dans fond et maximiser la récupération de C5 dans le produit de fond. La coupe C5 dans le produit de tête net doit être minimisée.

Le splitter de C4/C5 des magnaformats (100-C-7) contient 34 plateaux de type de valve, il y a deux différents emplacements d'alimentation disponibles pour adapter aux différentes compositions d'alimentation, au plateau #26 et au plateau #28 respectivement.

L'alimentation de la colonne est le produit liquide de tête net du stabilisateur des magnaformats 100-C-4. Après le pré-chauffage dans l'échangeur d'alimentation/fond 100-E-77, l'alimentation entre dans la colonne au plateau #26 sous opération normale.

La chaleur du fond de la colonne est fournie par le rebouilleur 100-E-61 de splitter de C4/C5 des magnaformats. Une chicane à l'intérieur du rebouilleur sépare le liquide de fond du produit de fond net. La vapeur à MP est employée comme moyen de réchauffage pour donner le rendement nécessaire à la colonne.

Les vapeurs de tête de la colonne entrent dans le condenseur à air 100-EA-8 en suite dans le condenseur de réglage 100-E-60. Le condensat est collecté dans le récepteur de tête 100-V-15, où les non-condensables sont séparés du liquide dans le récepteur, et le liquide est pompé au moyen des pompes de reflux 100-MP-74 A/B en arrière à 100-C-7 comme reflux, et à 30-V-1 et 104-V-3 comme charge d'alimentation de la coupe de GPL. Le flux de reflux est sous contrôle automatique local, et le produit de tête net est contrôlé par la boucle de contrôle de niveau du récepteur 100-V-15.

Le produit de fond net part du rebouilleur 100-E-61 sous le contrôle de niveau du rebouilleur, puis il est refroidi dans l'échangeur d'alimentation/fond 100-E-77 et le refroidisseur à eau de la coupe C5 100-E-78 et envoyé aux réservoirs de stockage 600-S-27/28 de la coupe C5 à l'unité d'isomérisation. [11]

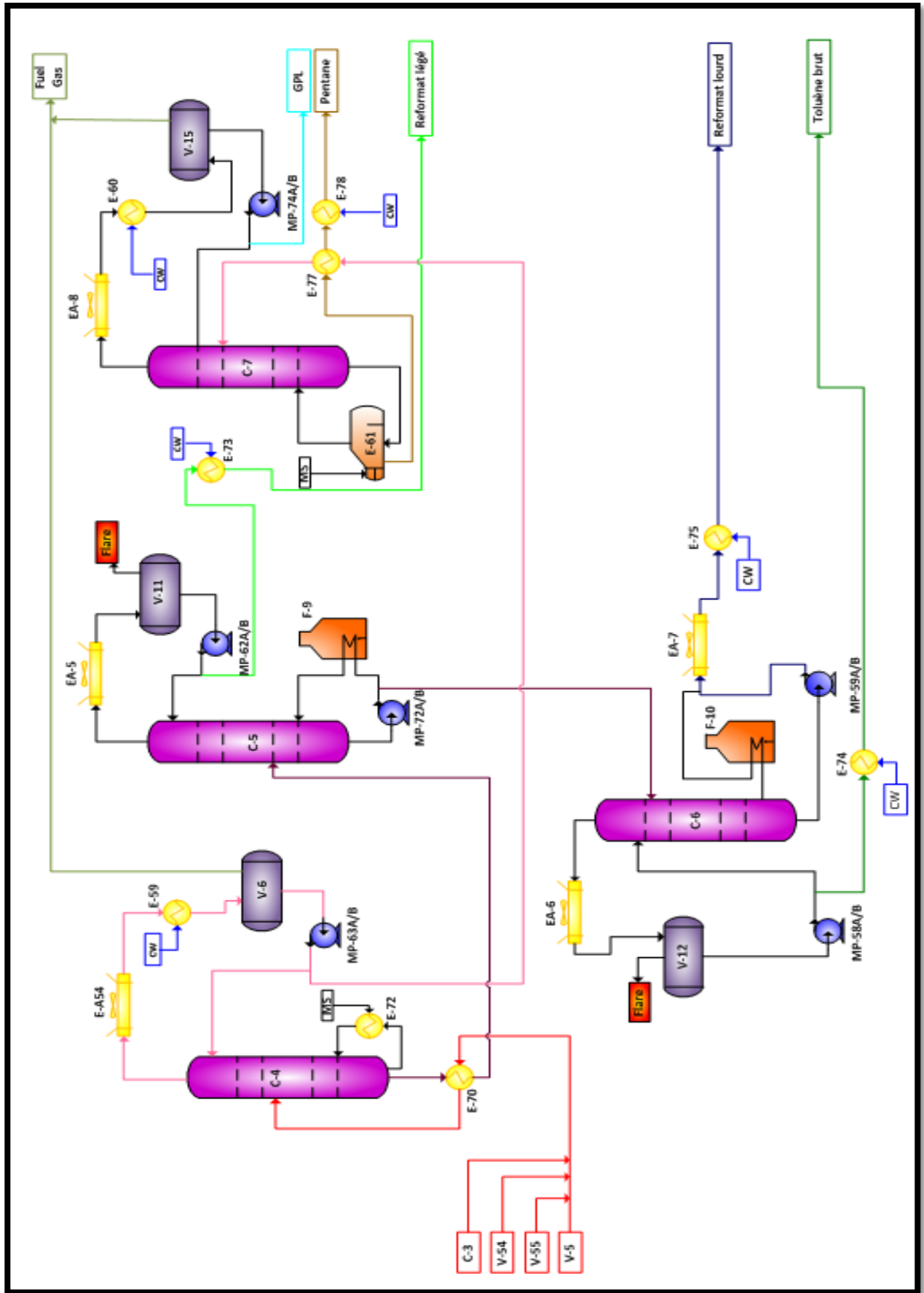


Figure III-3 : Schéma de section de fractionnement.

III.2.4. Section d'adsorption du gaz net de Magnaforming (colonnes 100-C-53 et C-3))

Dans la section de réaction de Magnaforming, le produit gazeux de 100-V-5 est envoyé au compresseur à gaz de recyclage de Magnaforming 100-TK-51. Le gaz net de Magnaforming est pris du refoulement du 1^{er} étage de 100-TK-51 sous le contrôle de pression (100-PV-1604) et envoyé au système d'absorption du gaz net dans la section de post-fractionnement pour purification.

L'objectif du système d'absorption du gaz net est de récupérer les hydrocarbures autant que possible du gaz net, ainsi pour générer une charge d'alimentation plus pure pour l'unité HPU (unité 900) en terme de concentration d'hydrogène. Un flux d'huile pauvre (matériaux de point d'ébullition de C8⁺) est utilisé comme solvant pour extraire des hydrocarbures plus lourds du gaz net. Le gaz net du refoulement du 1^{er} étage de 100-TK-51 est à température relativement élevée que celle ambiante, c'est pour cela il est refroidi d'abord dans le refroidisseur à eau du gaz net 100-E-63, ensuite envoyé au séparateur du gaz net des magnaformats 100-V-54. Un tamis contre les entraînements est installé au sommet de 100-V-54 pour démonter tout liquide entraîné éventuellement dans le flux de gaz.

Le condensat du 100-V-54 est envoyé à l'entrée de 100-C-4 pour récupération supplémentaire, et le flux de gaz de 100-V-54 est envoyé à la partie de fond de l'absorbeur du gaz net de Magnaforming 100-C-53, il s'agit d'une colonne de 25 plateaux de type de valve. Le solvant pauvre est fourni au sommet de la colonne et le flux de gaz net entre dans la colonne au fond. L'huile pauvre absorbe les hydrocarbures les plus lourds jusqu'à la limite de la solubilité relative sous la pression et la température de traitement.

Le gaz net traité provenant du sommet de 100-C-53 sera probablement réchauffé un peu à cause de l'émission de la chaleur d'absorption. Pour assurer la concentration d'hydrogène dans le gaz net traité, le gaz net traité est refroidie à nouveau dans le refroidisseur à eau du gaz net traité 100-E-64, et envoyé au séparateur du gaz net traité 100-V-55. Un tamis contre les entraînements est installé au sommet de 100-V-55 pour démonter tout liquide entraîné éventuellement dans le flux de gaz.

Le condensat du 100-V-55 est envoyé à 100-C-4 pour récupération supplémentaire sous contrôle de niveau de 100-V-55 (100-LV-2304), et le gaz net traité (purifié) est envoyé à OSBL sous le contrôle de contre-pression.

La plupart du gaz net purifié est envoyé à l'unité HPU (unité 900) pour produire des produits d'hydrogène à haute pureté, ainsi qu'une partie de ce gaz est acheminé au collecteur

de gaz combustible ou à 100-V-3 dans l'unité d'hydrotraitement du naphta (NHU) pour l'hydrotraitement du naphta de distillation directe.

L'huile riche (huile pauvre avec l'hydrocarbure absorbé du gaz net) est collectée au fond de 100-C-53, et envoyée au stripper d'huile riche 100-C-3 sous contrôle de niveau (100-LV-2306). Avant d'arriver à 100-C-3, elle est combinée avec l'huile pauvre d'appoint au refoulement des pompes d'appoint d'huile pauvre 100-MP-69 A/B.

L'huile pauvre d'appoint est un sillage retiré des produits de coupe latérale refroidie des splitters du xylène 400-C-51 A/B de l'unité de récupération du paraxylène (unité 400). Elle est pompée au moyen de 100-MP-69 A/B, le taux d'huile pauvre d'appoint est sous contrôle de flux (100-FV-2306) au refoulement de 100-MP-69 A/B.

L'objectif du stripper d'huile riche 100-C-3 est de séparer les hydrocarbures absorbés de l'huile riche et de générer de l'huile pauvre, qui est recyclé en arrière à la partie supérieure de 100-C-53, et cela pour établir le débit équilibré entre 100-C-53 et 100-C-3 avec ajustement de taux d'appoint d'huile pauvre. Normalement, cela est réalisé à travers la stabilisation du flux de fond net de 100-C-3.

Le stripper d'huile riche 100-C-3 est une colonne avec 24 plateaux de type de valve, l'alimentation de cette colonne est l'huile riche combinée de l'absorbeur du gaz net 100-C-53. Après le préchauffage dans l'échangeur d'alimentation/fond 100-E-5, l'alimentation entre dans la colonne au plateau #10 sous opération normale.

La chaleur du fond de la colonne est fournie par le rebouilleur de stripper d'huile riche 100-F-3. Les vapeurs de tête de la colonne sont partiellement condensées dans le condenseur à air 100-EA-2 et ensuite dans le condenseur à eau 100-E-62.

Les non-condensables se séparent du liquide dans le récepteur de tête 100-V-4, et le liquide de 100-V-4 est pompé au moyen des pompes de reflux 100-MP-70 A/B en arrière à 100-C-3 comme reflux, et comme produit de tête net à 100-C-4 pour récupération supplémentaire. Le flux de reflux est sous contrôle automatique local, et le produit de tête net est contrôlé par la boucle de contrôle de niveau de 100-V-4. Le produit de fond net est envoyée à 100-C-53 comme huile pauvre, après refroidissement jusqu'à la température ambiante dans l'échangeur d'alimentation/fond 100-E-5 et ensuite dans le refroidisseur à eau 100-E-69 A/B. L'huile pauvre refroidie entre dans 100-C-53 au-dessus du plateau #1. [11]

Chapitre

IV

*Suivi des paramètres
opérateurs de l'unité 100*

IV.1. But de l'étude

Notre étude dans ce chapitre sera axée sur le calcul et le suivi des paramètres qui affectent directement ou indirectement les performances de l'unité 100 de reformage catalytique (Magnaforming) de la raffinerie de Skikda et qui va permettre de donner une vision bien précise sur la situation de marche de l'unité.

Il est à noter que cette étude reste significative pour la vérification des performances dans la période de 24 juin 2021 jusqu'à 15 mars 2022.

IV.2. Méthodologie de l'étude

Le travail sera réalisé par le calcul et le suivi des paramètres suivants :

- ✓ Point initial et point final de ASTM de la charge (ASTM PI / PF).
 - ✓ Le rapport hydrogène/hydrocarbure (H_2/HC).
 - ✓ La VVH et la température du ballon V5.
 - ✓ Perte de charge le long du lit catalytique.
 - ✓ Chute de la température le long du lit catalytique.
 - ✓ La température moyenne pondérée des réacteurs (WAIT : Weighted Average Inlet Temperature).
 - ✓ Calcul du rapport Eau/Chlore (H_2O / HCl) et la teneur en chlore sur le support du catalyseur (Cl / Cat).
- L'Indice d'octane (NO).

IV.3. Suivi des paramètres de fonctionnement de la section Magnaforming

IV.3.1. Point initial et point final de la distillation ASTM de la charge

(ASTM PI / PF)

Tableau n° IV-1: Suivi de point initial et point final de la distillation ASTM de la charge.

	Design	24-juin	15-juil	15-août	15-sept	15-oct	15-nov	15-déc	15-janv	15-févr	15-mars
ASTM (°C)											
PI	85,9	76	83	84	83	78	80	78	80	79	80
PF	155	160	156	158	153	154	152	151	152	150	155

La volatilité de la charge a une influence sur les performances de l'unité, c'est pour cela le point initial est fixé de sorte à ce que les spécifications actuelles concernant la limitation en benzène dans les essences commerciales soient respectées en évitant d'incorporer des précurseurs de benzène. Quant au point final, il est fixé en fonction de la demande du marché en essence et gazole, et aussi parce que son élévation augmentera la vitesse du cokage du catalyseur. D'autre part la transformation d'hydrocarbures à bas indice d'octane en composés à haut indice d'octane qui est recherché dans l'unité n'est obtenue valablement qu'à partir d'hydrocarbures susceptibles de se transformer en aromatiques.

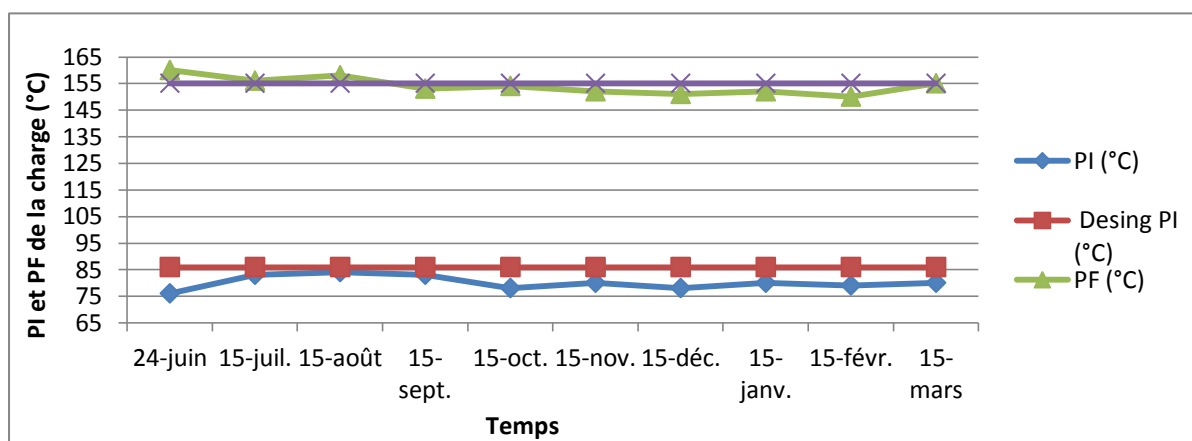


Figure n° IV-1: Suivi de point initial et point final ASTM de la charge.

On remarque que le point initial de la charge est moins que celui du design, une charge avec un point initial moins de 77°C contient généralement une quantité significative de C5 et C6, dont les C5 ne peuvent pas être convertis en aromatiques et leur isomérisation n'est pas notable dans les conditions du reformage, et les C6 sont difficilement convertis en aromatiques.

Pour le point final on remarque qu'il est plus du design dans les 3 premiers mois ce qui cause la production des aromatiques lourds, de plus la vitesse de cokage du catalyseur augmente très vite avec l'élévation du point final de la charge.

IV3.2. Le rapport hydrogène/hydrocarbure (H_2/HC)

Le ratio H_2/HC représente le nombre de molécules d'hydrogène pur entourant chaque molécule d'hydrocarbures de la charge, à l'entrée de la section réactionnelle afin de protéger le catalyseur contre les réactions chimiques conduisant à la formation de coke sur le catalyseur.

Tableau n° IV-2: Suivi du rapport H_2/HC .

	Design	24-juin	15-juil	15-août	15-sept	15-oct	15-nov	15-déc	15-janv	15-févr	15-mars
H_2/HC	7,8	7,11	7,38	7,41	7,41	6,97	7,27	7,13	7,37	7,84	7,79

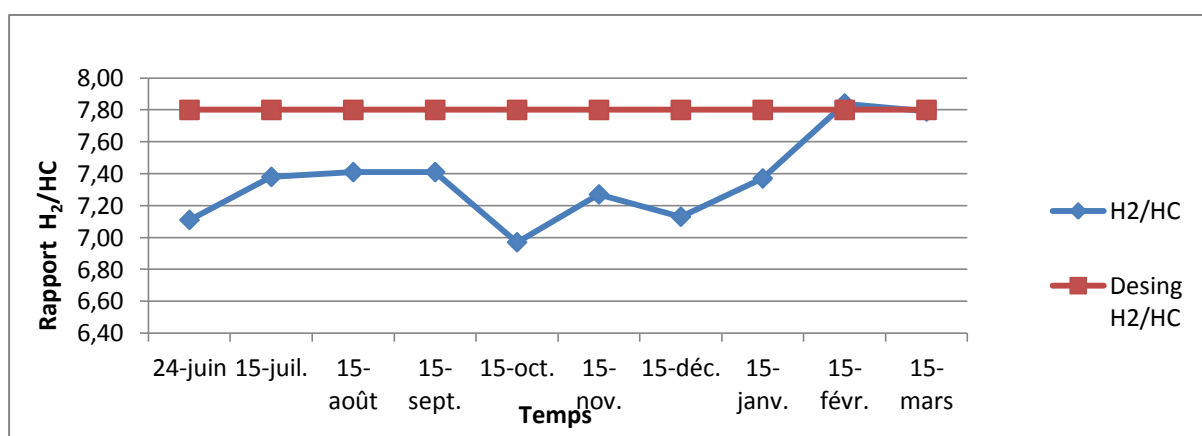


Figure n° IV-2: Suivi du rapport H_2/HC .

On remarque que les valeurs de rapport H_2/HC sont dans l'ordre de design, notant qu'il a augmenté les 2 derniers mois et cela pour assurer la protection du catalyseur qui est au cours de désactivation (10 mois de la dernière régénération).

IV.3.3. La vitesse spatiale (VVH)

Elle est très utilisée pour le design de réacteurs d'unités catalytiques. Il est bien évident qu'un débit de charge plus petit correspond à un temps de contact plus long, ce qui conduit à un avancement plus grand des réactions chimiques et donc à une transformation accrue des hydrocarbures contenus dans la charge. Par contre, accroître le débit de charge conduit à une augmentation de la VVH et donc à une diminution du temps de séjour.

Tableau n° IV-3 : Suivi de la vitesse spatiale et de la température du ballon V5

	Design	24-juin	15-juil	15-août	15-sept	15-oct	15-nov	15-déc	15-janv	15-févr	15-mars
VVH (h ⁻¹)	0.96	0.75	0.80	0.75	0.75	0.79	0.80	0.89	0.87	0.88	0.85
Température du ballon V5 (°C)	38	49	49	48	48	40	39	41	41	42	41

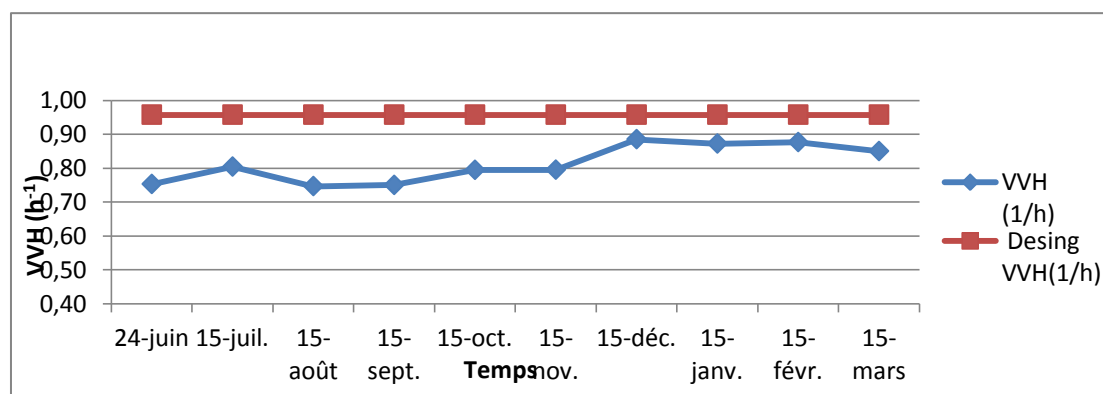


Figure n° IV-3 : Suivi de la vitesse spatiale.

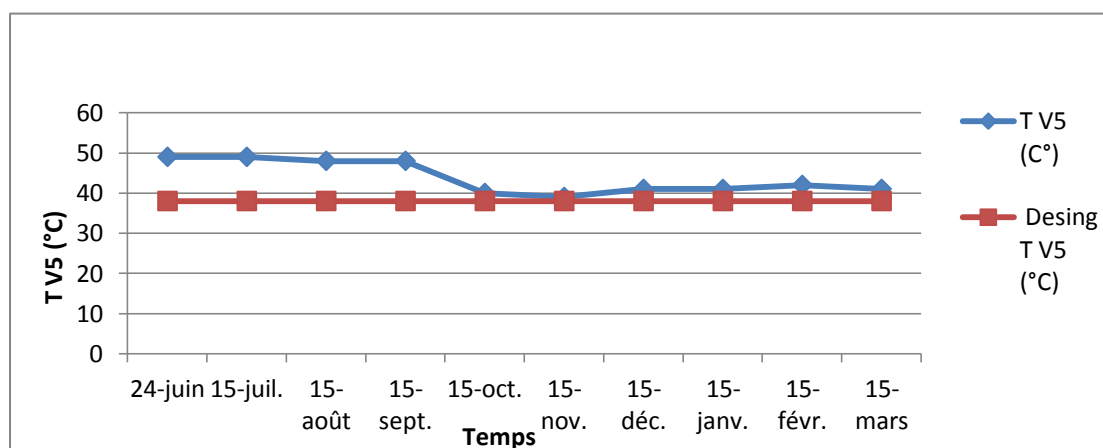


Figure n° IV-4 : Suivi de la température du ballon V5

On observe que la vitesse spatiale est moins que celle de design surtout dans la période de juillet jusqu'au début d'octobre est cela due au taux de marche faible à cause de la température élevé du ballon V5 due des problèmes au niveau des aéro de refroidissement d'effluent de la section réactionnelle, après la réparation la VVH reste toujours au dessous de sa valeur design, cette diminution va augmenter le temps de contact qui a un effet positif sur l'indice d'octane, le rendement en gaz mais le contraire pour le rendement en reformat qui va diminuer, plus l'augmentation du cokage.

IV.3.4. Perte de charge le long du lit catalytique

La pression n'est pas une variable opératoire dans une unité existante, mais est un paramètre déterminant dans l'évolution du procédé de reformage catalytique.

Théoriquement, une pression basse conduit à un haut rendement en réformât. Cela signifie qu'il est important de minimiser les pertes de charge. Cependant, une basse pression favorise la formation de coke sur le catalyseur, entraînant une réduction de son activité.

Tableau n° IV-4 : Suivi de la perte de charge le long des lits catalytiques

	Design	24-juin	15-juil	15-août	15-sept	15-oct	15-nov	15-déc	15-janv	15-févr	15-mars
$\Delta P R2$	0.67	1.84	1.58	1.58	1.29	2.18	2.70	2.78	3.00	2.70	2.86
$\Delta P R3$	0.74	1.19	1.23	1.16	0.72	1.81	1.84	2.16	2.11	1.84	1.85
$\Delta P R4$	1.13	1.47	1.45	1.42	1.33	1.56	1.36	1.47	1.48	1.36	1.46
$\Delta P R5$	1.16	1.31	1.31	1.30	1.35	1.47	1.23	1.37	1.37	1.23	1.32
$\Sigma \Delta P_x$	3.69	5.81	5.57	5.46	4.69	7.02	7.14	7.79	7.96	7.14	7.49

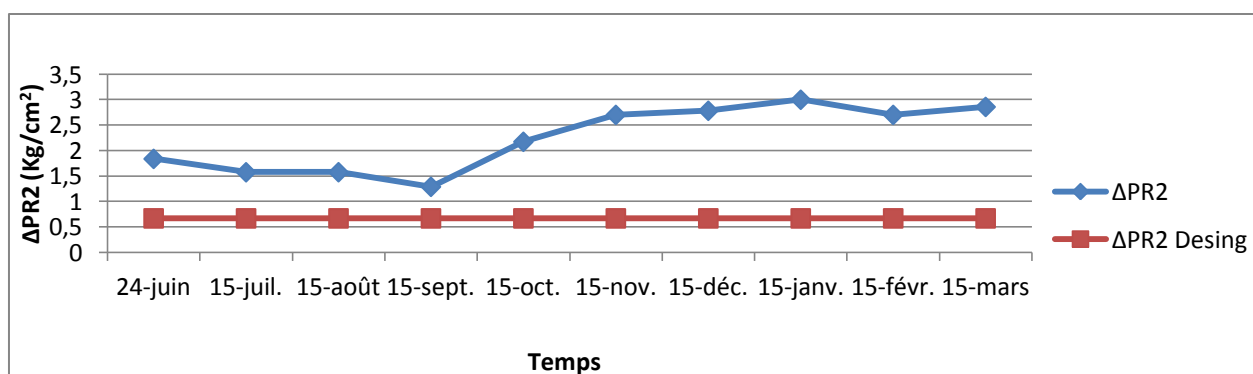


Figure n° IV-5: Suivi de la perte de charge le long du lit catalytique du réacteur R2.

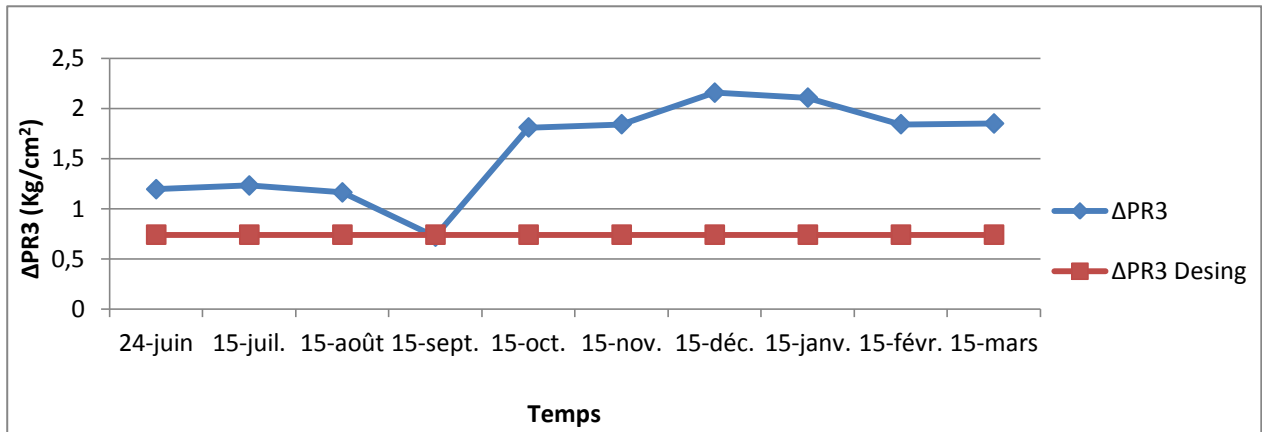


Figure n° IV-6 : Suivi de la perte de charge le long du lit catalytique du réacteur R3.

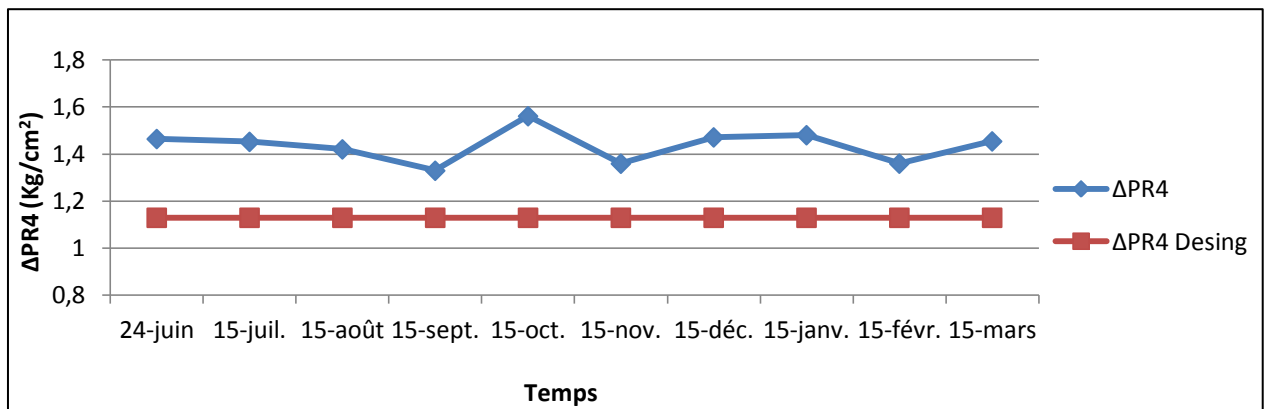


Figure n° IV-7 : Suivi de la perte de charge le long du lit catalytique du réacteur R4.

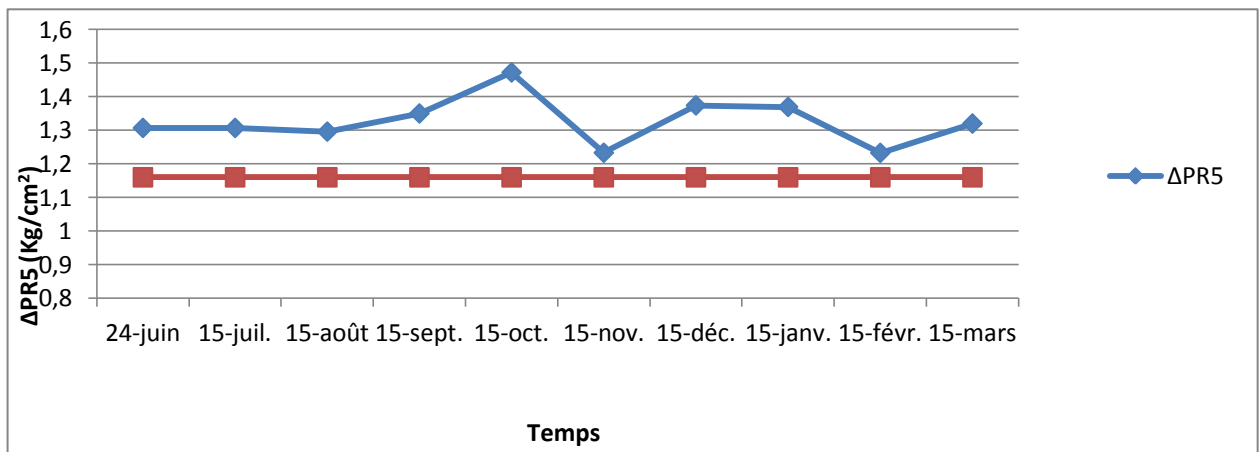


Figure n° IV-8: de la perte de charge le long du lit catalytique du réacteur R5.

On observe que la perte de charge est plus élevée que celle de design dans tous les réacteurs, et cela due vraisemblablement à :

Bouchage au niveau du lit catalytique

- Un cokage excessif sur le 1er et 2ème réacteur causé par une série d'arrêts d'urgence suite aux blocs répétitifs du compresseur 100TK51.

- Les grains résultants de frittage du catalyseur.
- Grains résultants des régénérations précédentes.

Cette élévation de la perte de charge va augmenter la pression des réacteurs ce qui gêne l'aromatisation qui est favorisée par des basses pressions, et provoque le craquage qui est responsable de la surproduction des produits légers (GPL, C2, C1), ce qui affecte directement le rendement en produit aromatiques qui sont l'objectif principal de l'unité. Cette augmentation va également créer un obstacle pour la pompe d'injection de chlore des deux premiers réacteurs qui n'a pas pu supporter cette pression et a déséquilibré la fonction acide du catalyseur qui est responsable des réactions d'isomérisation pour augmenter l'indice d'octane.

IV.3.5. Chute de la température le long du lit catalytique

La chute de température dans chaque réacteur, due à l'endothermicité des réactions chimiques de reformage donc les ΔT des réacteurs donne une idée claire sur la contribution de chaque réacteur dans le gain d'octane, et l'importance des réactions dans chaque réacteur.

Tableau n° IV-5: Suivi de la chute de la température le long des lits catalytiques

	Design	24-juin	15-juil	15-août	15-sept	15-oct	15-nov	15-déc	15-janv	15-févr	15-mars
$\Delta TR1$	-74	-54.52	-69.72	-69.65	-68.86	-67.32	-65.80	-62.98	-63.26	-62.73	-60.00
$\Delta TR2$	-45	-36.58	-34.05	-33.97	-34.75	-32.97	-30.98	-31.89	-31.70	-31.39	-31.00
$\Delta TR3$	-18	-13.44	-12.18	-15.31	-17.18	-18.20	-22.95	-26.41	-25.67	-27.21	-25.00
$\Delta TR4$	-14	-2.22	-1.18	-1.27	-0.67	-0.71	-0.96	-0.52	-0.64	-0.59	-1.00
$\Sigma \Delta T$	-151.00	-106.76	-117.12	-120.20	-121.46	-119.20	-120.69	-121.81	-121.28	-121.91	-117.00

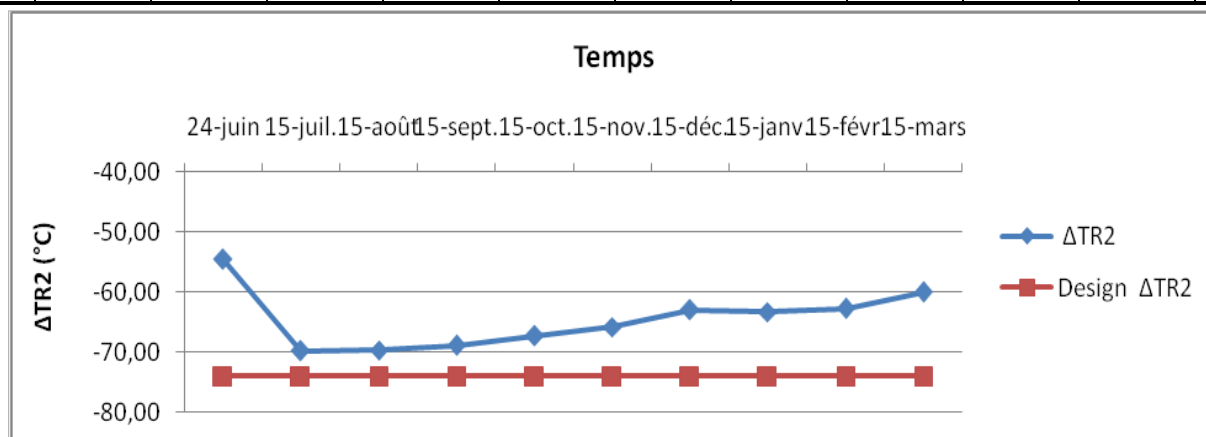


Figure n° IV-9 : Suivi de la chute de la température le long du lit catalytique du réacteur R2.

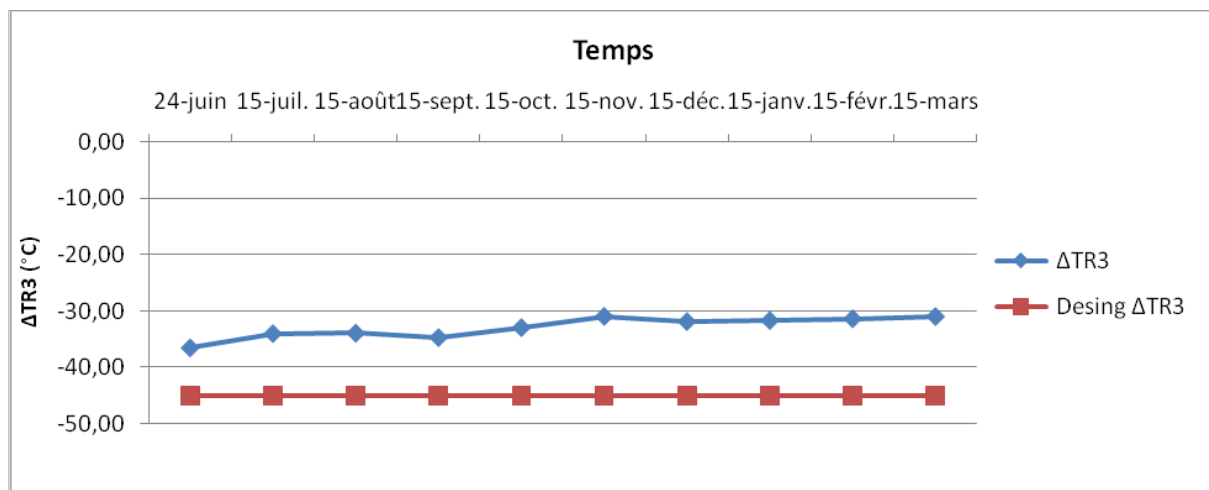


Figure n° IV-10: Suivi de la chute de la température le long du lit catalytique du réacteur R3.

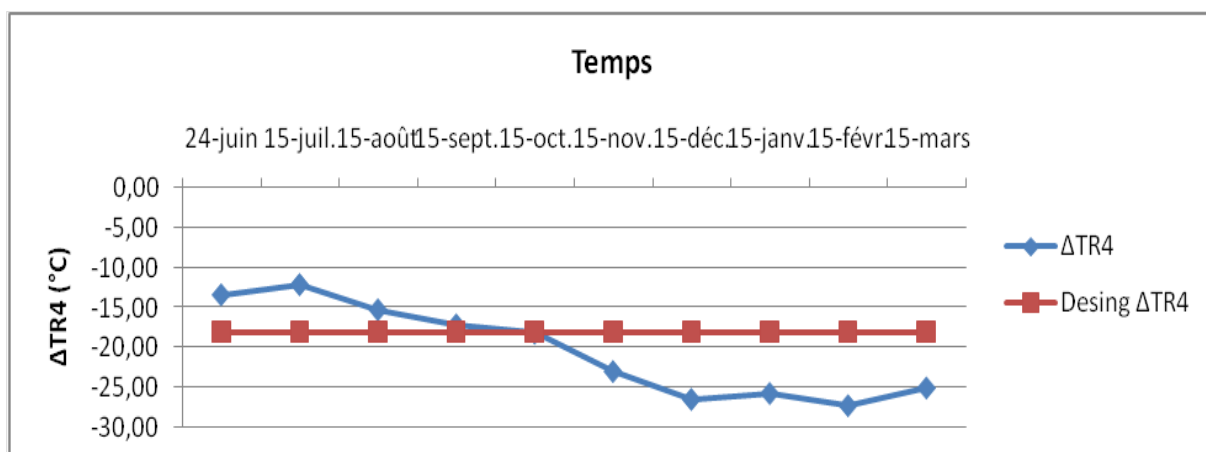


Figure n° IV-11: Suivi de la chute de la température le long du lit catalytique du réacteur R4.

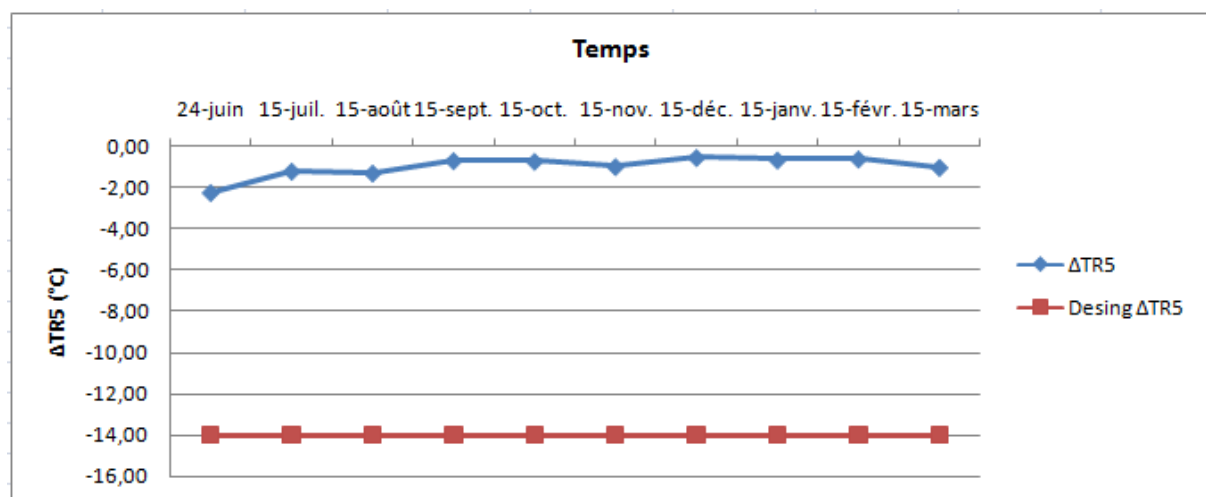


Figure n° IV-12 : Suivi de la chute de température le long du lit catalytique du réacteur R5

La chute de température est faible que celle de design dans tous les réacteurs. Cela est justifié par :

1^{er} réacteur :

- la perte de charge excessive au niveau du réacteur mène à augmenter le nombre de tours du compresseur de recyclage pour assurer un débit convenable, cela va augmenter la pression des réacteurs donc le taux de transformation (déshydrogénation des naphthènes (endothermique)) favorisé par une basse pression va diminuer.

- le mauvais prétraitement suite à l'exploitation maximale du four (F1) entraîne une teneur en soufre plus élevée (0.6-0.7) que celle du design (0.5) dans la charge, le soufre qui se transforme en H₂S piège le platine du catalyseur, le sulfure de platine ne présente aucune activité vis-à-vis la déshydrogénation.

2^{ème} et 3^{ème} réacteur :

Les naphthène non transformés dans le premier réacteur influent de façon très notable sur les autres réactions (deshydrocyclisation des paraffines) et vont les perturber donc diminution de l'endothermicité, ainsi l'absence d'injection de chlore a un effet négatif sur la cinétique des réactions, car après le changement du point d'injection du DCP du R3 à R4 au début du mois octobre on observe une chute de température supérieur que celle de design dans ce dernier.

4^{ème} réacteur :

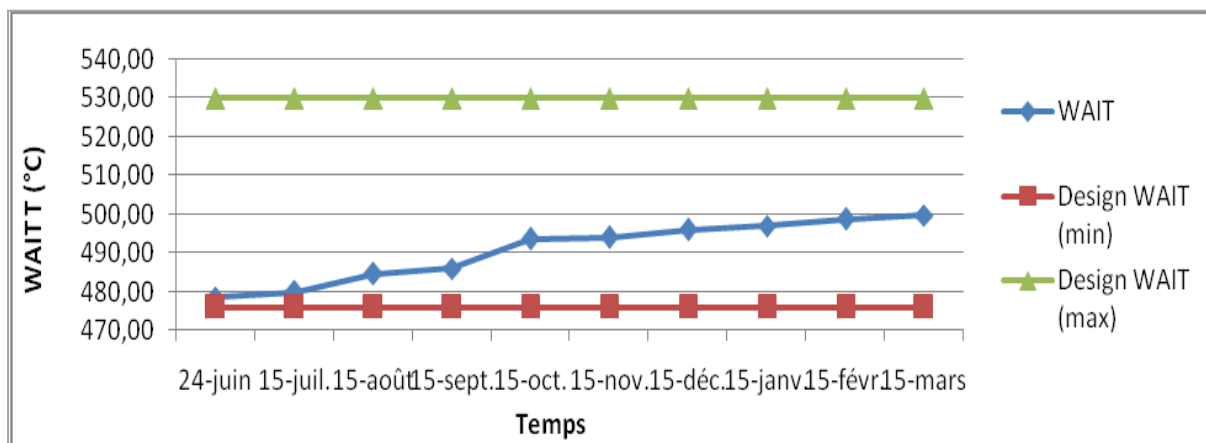
Dans le dernier réacteur la différence de température tend vers zéro, cela est due à un problème au niveau de transmetteur de température, plus le craquage excessif au niveau de ce réacteur, donc les réactions d'hydrocraquage l'emportent la désyndicalisation souhaitée.

IV.3.6. La température WAIT (Température d'Entrée Pondérée -TEP-)

La température d'entrée dans les réacteurs est le principal paramètre opératoire grâce auquel on peut influencer sur la sévérité de l'opération de reformage. En effet, une hausse de la température accroît les vitesses des réactions chimiques qui se déroulent au contact du catalyseur.

Tableau n° IV-6 : Suivi de la température WAIT

	Design	24-juin	15-juil	15-août	15-sept	15-oct	15-nov	15-déc	15-janv	15-févr	15-mars
WAIT (°C)	476-530	478.62	479.98	484.58	485.99	493.60	494.06	496.05	497.04	498.85	499.77

**Figure n° IV-13 : Suivi de la température WAIT**

On remarque que la température WAIT est dans l'ordre de design, notant qu'elle augmente avec le temps et cela pour influencer sur la sévérité (maintien de l'indice d'octane).

IV.3.7. Le rapport Eau/Chlore de la fonction acide (H₂O / Cl) et la teneur en chlore sur le support du catalyseur (Cl / Cat)

L'acidité du catalyseur est ajustée pendant la fabrication du catalyseur et elle doit être maintenue à un niveau convenable au cours de l'opération, pour cela la teneur en chlore est mesurée régulièrement dans le gaz de recycle car il fournit des informations sur la teneur en chlore à la surface du catalyseur, également la teneur en eau est contrôlée par la mesure du taux de chlore, puisque la teneur en chlore sur le catalyseur est fonction du ratio H₂O/Cl dans le gaz de recycle.

Tableau n° IV-7: Suivi du rapport Eau/Chlore de la fonction acide (H₂O / HCl) et le teneur en chlore sur le support du catalyseur (Cl / support).

	Design	24-juin	15-juil	15-août	15-sept	15-oct	15-nov	15-déc	15-janv	15-févr	15-mars
H ₂ O / Cl	20-35	33.83	33.94	35.5	31.05	24.67	28.95	27.87	27.93	28.70	22.49
Cl/support	0.9-1.2	1.0518	1.0466	1.0240	1.0498	1.0867	1.0423	1.0418	1.0415	1.0361	1.0801

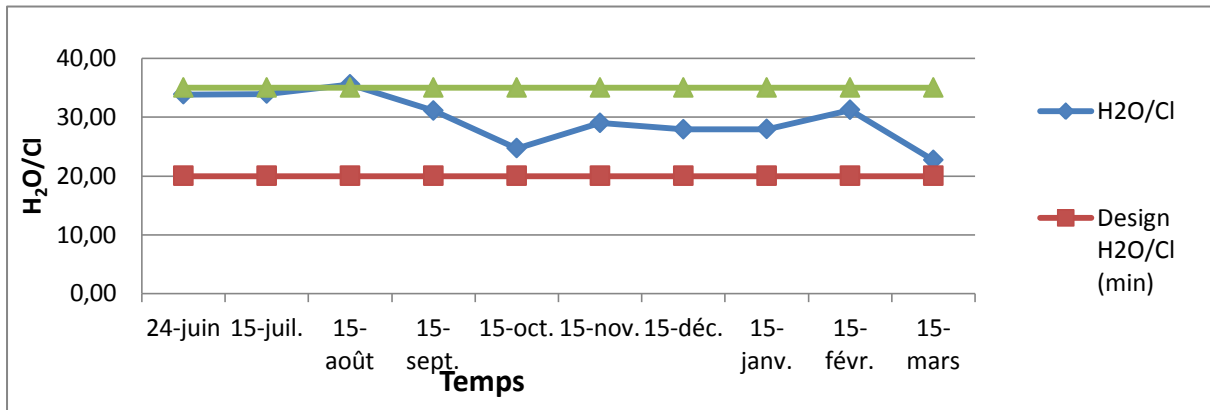


Figure n° IV-14 : Suivi du rapport Eau/Chlore de la fonction acide.

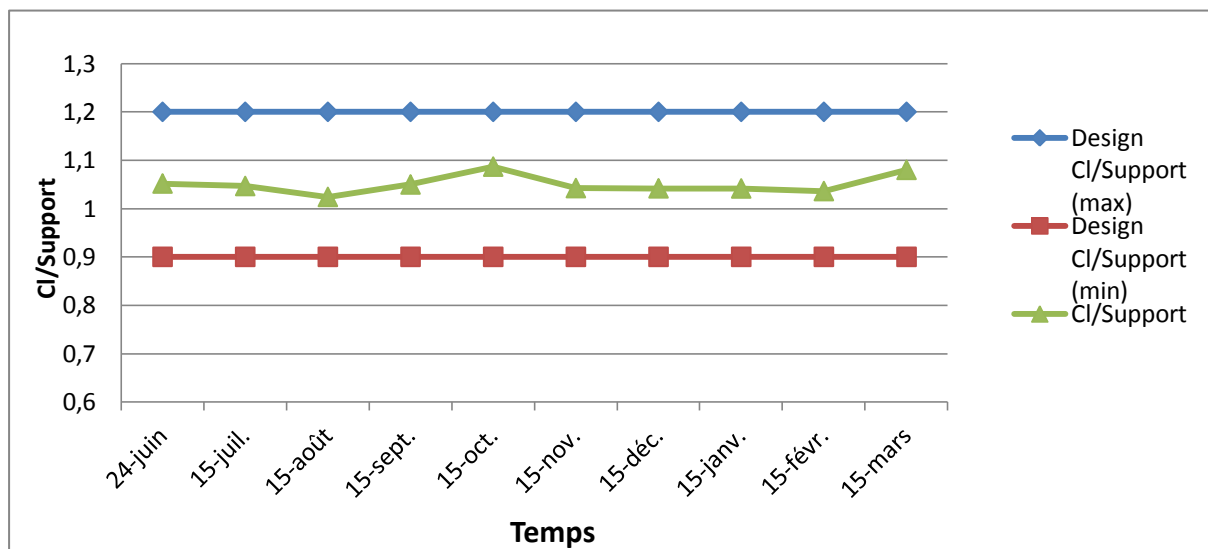


Figure n° IV-15: Suivi du teneur en chlore de catalyseur.

On observe que le rapport Eau/Chlore est dans l'ordre de design dans presque toute la période d'étude ce qui a contribué au bon maintien du teneur en chlore du catalyseur comme le montre les résultats.

IV.3.8. Indice d'octane (NO)

L'indice d'octane du réformât est une valeur clé du procédé. Lorsque l'indice d'octane du réformât est mesuré en continu, les paramètres de conduite de l'unité peuvent être ajustés régulièrement pour tenir le RON visé.

Tableau n° IV-8: Suivi de l'indice d'octane NO

	Design	24-juin	15-juil	15-août	15-sept	15-oct	15-nov	15-déc	15-janv	15-févr	15-mars
NO	100	94.5	96.5	95	95.5	95.6	96.6	95.9	95	95.6	95

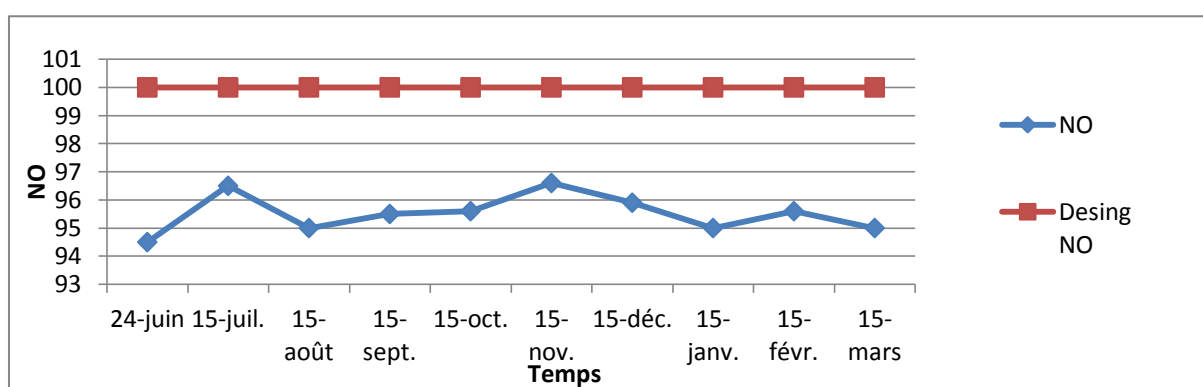


Figure n° IV-16 : Suivi de l'indice d'octane NO

On remarque que l'indice d'octane est faible que celui du design. Cet abaissement est dû à la présence des aromatiques lourds qui ont un effet faible sur l'indice d'octane global du réformât et ces derniers gênent la production des aromatiques désirés à cause de leur aromatisation facile, ces aromatiques lourds ont un effet faible sur l'indice d'octane global du réformât.

Chapitre

V

*Calcul des performances
du catalyseur UOP R-86*

V.1. But de l'étude

Les performances de l'unité Magnaforming sont liées directement à celles du catalyseur (activité, stabilité et sélectivité en aromatiques), c'est dans ce sens qu'on a réalisé cette étude dont le but est de calculer les performances du catalyseur R-86 du reforming catalytique I. Le calcul a été effectué le 15/03/2022 en utilisant la méthode UOP.

V.2. Méthodologie de l'étude

Notre étude sera axée sur le calcul des performances du catalyseur UOP R-86 de l'unité 100 de reformage catalytique (Magnaforming) de la raffinerie de Skikda, selon la méthodologie suivant :

- Un bilan matière sur la section réactionnelle.
- Calcul des rendements en produits légers et en C_5^+ .
- Calcul des taux de conversion des familles hydrocarbures.
- Calcul des variables opératoires :
 - ❖ Variables indépendantes :
 - ✓ Calcul des rapports hydrogène/hydrocarbure (H_2/HC).
 - ✓ Calcul des vitesses spatiales (VVH).
 - ✓ Calcul des rapports eau /chlore (H_2O/Cl).
 - ✓ Calcul de la teneur en chlore de catalyseur R-86 (Cl/Cat).
 - ✓ Chute de température le long de lit catalytique.
 - ✓ Perte de charge le long de lit catalytique.
 - ❖ Variables dépendantes :
 - ✓ Calcul de la l'activité.
 - ✓ Calcul de la sélectivité.
 - ✓ Calcul de la de la stabilité.

V.3. Capacité et paramètres essentiels de marche

Tableau n° V-1 : Capacité et paramètres essentiels de marche cas design et cas actuel

	Cas design	Cas actuel
Débit volumique de la charge (m ³ /h)	200	178
Masse volumique de la charge	727	735
Masse moléculaire de la charge	104	104
Chute de température dans les réacteurs (°C)		
ΔT 1	-74	-60
ΔT 2	-45	-29
ΔT 3	-18	-24
ΔT 4	-14	-1
débit volumique du gaz de recyclage (Nm ³ /h)	300000	279000
Pureté d'hydrogène dans le gaz de recyclage (% Vol)	79,38	78,88
Indice d'octane	100	95
Quantité d'eau injectée (Ppm)	1 – 5	3
Quantité de DCP injecté (Ppm)	0,5 – 5	0.5
Distillation ASTM de la charge (°C)		
PI	85,9	80
50%	101	112
PF	155	155
PONA de la charge (% Vol)		
P	64,37	69,25
N	23,4	21,98
A	12,23	8,77

V.4. Calcul des performances du catalyseur

V.4.1. Bilan matière et rendements sur la section réactionnelle

V.4.1.1. Bilan matière global

Pour l'élaboration d'un bilan matière en basant sur les débits enregistrés à partir des FR.

Tableau V-2: Bilan matière global des débits massiques de l'unité Magnaforming U100

	Q _v en (m ³ /h) pour liquide (Nm ³ /h) pour gaz	Q _m en (t/h)
Charge :		
Naphta traité	178	131,13
TOT Charge	178	131,13
Produits		
GRM	35000	18,34
Gaz (V6+FG)	15947	8,42
GPL	5	2,84
Pentanes	21	13,24
Réformât léger	32	24,28
Toluène	42	36,02
Réformât lourd	30	27,99
TOT Produits	-	131,13

Remarque

Les débits indiqués dans le tableau sont corrigés par:

- Les gaz :

$$FR(C) = FR(1) \times \frac{[PM1 \times (P2 \times T1)]^{0.5}}{[PM2 \times (P1+1) \times T2]^{0.5}} \times \frac{PM2}{22.4} \dots \dots \dots (V.1)$$

Tel que:

FR(C) : débit corrigé en (kg/h).

- ♦FR(1) : débit lu sur instrument en (Nm³/ h).
- ♦PM : Poids moléculaire du gaz en (kg/k moles).
- ♦P : Pression de service en (kg/cm²).
- ♦T : Température de service en (°k).
- ♦Indice 1 : Cas design.
- ♦Indice 2 : cas réel.
- Les liquides :

$$FR(C) = FR(1) \times \frac{[d_{15^\circ} \times f \times (T-15)]^{0.5}}{(A)^{0.5}} \times B \quad \dots\dots\dots (V.2)$$

Tel que:

- ♦d^{15°} : densité à 15°C du liquide.
- ♦T : température de mesure.
- ♦f : facteur de correction de densité donné par le tableau n°II-1 (voir annexe II).
- ♦A : les densités des fluides par les quels les FR ont été taré (tableau n°II-2 (voir annexe II)).
- ♦B : les densités design des liquides donné par le tableau n°II-2 (voir annexe II).

V.4.1.2. Calcul des rendements en produits légers et en produits C₅⁺

A.Rendement en produits légers

Pour réaliser ce calcul, il faut faire des analyses chromatographiques des produits issus de la section réactionnelle, c'est-à-dire:

- Gaz du ballon V55 (H₂).
- Gaz FG_{TOT}.
- Tête colonne C7 (GPL).
- Fond colonne C7 (Pentane).

Les débits massiques des produits dans la charge sont calculés par la formule suivante :

$$\text{Débit}_{\text{massique}} = \frac{\text{compositon massique du produit}}{100} * \text{débit massique de la charge} \dots\dots\dots (V.3)$$

Les rendements en produits légers sont calculés par la formule suivante :

$$\eta = \frac{\text{Débit massque produit}}{\text{Débit massique charge}} * 100 \dots\dots\dots (V.4)$$

Tableau n° V-3 : Composition en masse des produits légers

Composition	GRM	V6+FG	GPL (Tête C7)	C5 (Fond C7)
H ₂	13,44	0,17	0	0
C ₁	2,80	1,15	0,49	0
C ₂	10,32	11,66	6,1	0
C ₃	20,13	26,67	40,34	0
IC ₄	17,18	15,52	28,68	4,24
NC ₄	14,41	17,67	21,1	6,45
IC ₅	10,32	15,91	3,02	24,03
NC ₅	3,13	10,67	0,27	18,51
C ₆	8,05	0,58	0	45,22
Benzène	0,00	0	0	1,55
TOT (% masse)	100,00	100,00	100,00	100,00
PM	11,74	47,88	-	-

Tableau n° V-4 : Bilan en masse des produits légers

Composition	GRM	V6+FG	GPL (Tête C7)	C5 (Fond C7)	TOT (t/h)
H ₂	2,46	0,01	0,00	0,00	2,48
C ₁	0,51	0,09	0,01	0,00	0,62
C ₂	1,89	0,98	0,17	0,00	3,05
C ₃	3,69	2,24	1,15	0,00	7,08
IC ₄	3,15	1,31	0,81	0,56	5,83
NC ₄	2,64	1,49	0,60	0,85	5,58
IC ₅	1,89	1,34	0,09	3,18	6,50
NC ₅	0,57	0,90	0,01	2,45	3,93
C ₆	1,48	0,05	0,00	5,99	7,51
Benzène	0,00	0,00	0,00	0,21	0,21
TOT (t/h)	18,34	8,42	2,84	13,24	42,50

Tableau n° V-5 : Rendements massiques en produits légers

Composition	Rendement (% masse)
H ₂	1,89
C ₁	0,48
C ₂	2,32
C ₃	5,40
IC ₄	4,45
NC ₄	4,26
IC ₅	4,96
NC ₅	3,00
C ₆	5,73
Benzène	0,16
R _{Tot} (% masse)	32,64

B. Rendement en produit C₅⁺ de réformât (Fond Colonne C4)

Pour réaliser ce calcul, il faut faire des analyses chromatographiques des produits issus du fond de la colonne C4.

Les débits massiques des produits C₅⁺ (fond C4) sont calculés par la formule suivante :

$$\text{Débit}_{\text{massique}} = \frac{\text{composition massique du produit}}{100} * \text{débit massique du fond C4} \dots \dots \dots (\text{V.5})$$

Avec :

$$\text{Débit fond C4} = \text{Débit de charge} - \text{Débit totale des produits légers} \dots \dots \dots (\text{V.6})$$

Les rendements en produits C₅⁺ sont calculés par la formule suivante :

$$\eta = \frac{\text{Débit massque produit}}{\text{Débit massique fondC4}} * 100 \dots \dots \dots (\text{V.7})$$

Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau n° V-6 : Bilan en masse et les rendements des produits C₅⁺ (fond C4)

Composition (% masse)		Débit (t/h)		Rendement (% masse)	
Paraffines					
IC ₅	0,21	0,19	0,14		
NC ₅	1,03	0,91	0,69		
IC ₆	5,90	5,21	3,97		
NC ₆	5,20	4,59	3,50		
IC ₇	8,08	7,14	5,44		
NC ₇	2,37	2,09	1,60		
IC ₈	2,93	2,59	1,97		
NC ₈	0,58	0,51	0,39		
IC ₉	0,68	0,60	0,46		
NC ₉	0,09	0,08	0,06		
IC ₁₀	0,00	0,00	0,00		
NC ₁₀	0,00	0,00	0,00		
Naphtènes					
HEX, M-PEN	0,52	0,46	0,35		
C ₇	0,32	0,28	0,22		
C ₈	0,17	0,15	0,11		
C ₉	0,05	0,04	0,03		
C ₁₀	0,00	0,00	0,00		
Oléfines					
C ₅	0,00	0,00	0,00		
C ₆	0,45	0,40	0,30		
C ₇	0,42	0,37	0,28		
C ₈	0,19	0,17	0,13		
C ₉	0,00	0,00	0,00		
Aromatiques					
Benzène	9,16	8,09	6,17		
Toluène	20,74	18,32	13,97		
C ₈	25,28	22,33	17,03		
C ₉	14,85	13,12	10,00		
C ₁₀	0,79	0,70	0,53		
R _{tot} (% masse)			67,37		

C. Rendements massiques en aromatique

Tableau n° V-7 : Rendements massiques en aromatiques

Produits	TC5	TC6	FC6	Débit (t/h)	Rendement (% masse)
Benzène	27,9	-	-	6,77	5,17
Toluène	2,13	49,89	-	18,49	14,10
EB+PX+MX	-	22,43	25,61	18,66	14,23
OX	-	-	12,19		
C ₉ Aromatiques	-	-	48,91	13,69	10,44
C ₁₀ Aromatiques	-	-	8,43	2,36	1,80
Total aromatiques	30,03	72,32	95,14	59,97	45,73
Non aromatiques	69,97	27,68	4,86	28,32	54,27

D. Rendements massiques en H₂, C₄⁺ et C₅⁺

Comparaison des résultats obtenus avec celles de design :

Tableau n° V-8 : Rendements massiques en H₂, C₄⁺ et C₅⁺

	R _{design} (% masse)	R _{réel} (% masse)
Reformat C ₄ ⁺	89,2	89,91
reformat C ₅ ⁺	84,5	81,20
Hydrogène	2,41	1,89

D'après les résultats on remarque un rendement élevé en (C₄⁺) donc une sur production des produits légers (GPL : C₃, C₄) cette augmentation se traduit par la désactivation du catalyseur au cours du cycle, qui a poussé à :

Augmentation des T° des réactions → augmentation des réactions de craquage → formation de GPL favorisée [6]

Et parce que la production de ce dernier se fait au détriment du rendement en reformat (C_5^+) on a une baisse de ce rendement comme le montre les résultats

($R C_5^+ = 81,20 \%$ masse $< R C_5^+_{\text{design}} = 84,5 \%$ masse)

Quant à la production modeste en H_2 ($R = 1,89 \%$ masse), elle revient à :

- Une faible aromatisation.
- L'état du catalyseur : pour un procédé semi régénératif en fin de cycle (dans notre cas 10 mois depuis la dernière régénération) la production d' H_2 baisse notablement ainsi que les réactions d'hydrocraquage sont consommatrice d' H_2 .

V.4.2. Calcul des taux de conversion et des rendements des familles d'hydrocarbures

Pour effectuer le calcul, on a besoin de la composition en paraffines, oléfines, naphtènes et aromatiques dans la charge et dans le reformat donnée dans le tableau n° V-9 :

Tableau n° V-9 : Composition en paraffines, oléfines, naphtènes et aromatiques (PONA) dans la charge et dans le reformat

	P	O	N	A	Débit volumique
	(%Vol)				(m^3/h)
Charge	69,25	0	21,98	8,77	178
Reformat	33,33	1,15	0,98	64,54	127

V.4.2.1. Taux de conversion des familles d'hydrocarbures dans les quatre réacteurs de la section de reforming

A. Taux de conversion total des familles hydrocarbures lors du reformage de l'unifiât en reformat (T_{total})

Donné par les formules suivantes :

$$T_{\text{total P}} = (\Delta P / P_{\text{unifinat}}) * 100 \dots\dots\dots(V.8)$$

$$T_{\text{total N}} = (\Delta P / N_{\text{unifinat}}) * 100 \dots\dots\dots(V.9)$$

$$T_{\text{total A}} = (\Delta P / A_{\text{réformat}}) * 100 \dots\dots\dots(V.10)$$

Tel que :

ΔP : débit volumique des paraffines transformées.

ΔN : débit volumique des naphtènes transformées.

ΔA : débit volumique en aromatiques transformées.

P_{unifinat} , N_{unifinat} , A_{unifinat} : débits volumiques des familles d'hydrocarbures dans la charge.

$P_{\text{réformat}}$, $N_{\text{réformat}}$, $A_{\text{réformat}}$: débits volumiques des familles d'hydrocarbures dans le reformat.

Les résultats sont regroupés dans le tableau n° V-10 :

Tableau n° V-10: Taux de conversion total des familles d'hydrocarbures

	Débit volumique (m ³ /h)			Taux de conversion total (%Vol)		
	ΔP	ΔN	ΔA	$T_{\text{total P}}$	$T_{\text{total N}}$	$T_{\text{total A}}$
Test	-64,68	-54,48	66,71	-60,74	-97,76	81,39

On remarque une conversion presque totale des naphènes et une conversion moyenne des paraffine avec une augmentation en parallèle des aromatiques.

B. Taux de conversion des familles d'hydrocarbures dans chaque réacteur

❖ **En aromatiques** : donné par la formule suivante :

$$TA_1 = (\Delta T_1 / \Delta T_{\text{totale}}) * T_{\text{total A}} \dots\dots\dots(V.11)$$

$$TA_2 = (\Delta T_2 / \Delta T_{\text{totale}}) * T_{\text{total A}} \dots\dots\dots(V.12)$$

$$TA_3 = (\Delta T_3 / \Delta T_{\text{totale}}) * T_{\text{total A}} \dots\dots\dots(V.13)$$

$$TA_4 = (\Delta T_4 / \Delta T_{\text{totale}}) * T_{\text{total A}} \dots\dots\dots(V.14)$$

Avec :

TA_1 , TA_2 , TA_3 , TA_4 : taux de conversion en aromatiques dans chaque réacteur.

ΔT_1 , ΔT_2 , ΔT_3 , ΔT_4 : différence de température dans chaque réacteur.

ΔT_{totale} : somme des différences de température dans chaque réacteur.

Les résultats sont regroupés dans le tableau n° V-11:

Tableau n° V-11: Taux de conversion en aromatiques dans chaque réacteur

	ΔT_{totale}	ΔT_1	ΔT_2	ΔT_3	ΔT_4	TA_1	TA_2	TA_3	TA_4
	(°C)					(%Vol)			
Test	-117	-60	-31	-26	-1	41,52	21,45	17,30	0,69
Diminution des aromatiques au cours des réacteurs (%Vol)						28,60	14,78	11,92	0,48

❖ **Des naphènes** : donné par la formule suivante :

$$TN_1 = (\Delta T_1 / \Delta T_{\text{totale}}) * T_{\text{total N}} \dots\dots\dots(V.15)$$

$$TN_2 = (\Delta T_2 / \Delta T_{\text{totale}}) * T_{\text{total N}} \dots\dots\dots(V.16)$$

$$TN_3 = (\Delta T_3 / \Delta T_{\text{totale}}) * T_{\text{total N}} \dots\dots\dots(V.17)$$

$$TN_4 = (\Delta T_4 / \Delta T_{\text{totale}}) * T_{\text{total N}} \dots\dots\dots(V.18)$$

Avec :

T N₁, T N₂, T N₃, T N₄: taux de conversion des naphènes dans chaque réacteur.

Les résultats sont regroupés dans le tableau n° V-12 :

Tableau n° V-12 : Taux de conversion des naphènes dans chaque réacteur

	ΔT_{totale}	ΔT_1	ΔT_2	ΔT_3	ΔT_4	TN ₁	TN ₂	TN ₃	TN ₄
	(°C)					(%Vol)			
Test	-117	-60	-31	-26	-1	-49,65	-25,65	-20,69	-0,83
Diminution des naphènes au cours des réacteurs (% Vol)						-10,77	-5,56	-4,49	-0,18

❖ **Des paraffines :** donnée par la formule suivante :

$$TP_1 = (\Delta T_1 / \Delta T_{\text{totale}}) * T_{\text{total P}} \dots\dots\dots (V.19)$$

$$TP_2 = (\Delta T_2 / \Delta T_{\text{totale}}) * T_{\text{total P}} \dots\dots\dots (V.20)$$

$$TP_3 = (\Delta T_3 / \Delta T_{\text{totale}}) * T_{\text{total P}} \dots\dots\dots (V.21)$$

$$TP_4 = (\Delta T_4 / \Delta T_{\text{totale}}) * T_{\text{total P}} \dots\dots\dots (V.22)$$

Tableau n° V-13 : Taux de conversion des paraffines dans chaque réacteur

Avec:

	ΔT_{totale}	ΔT_1	ΔT_2	ΔT_3	ΔT_4	TP ₁	TP ₂	TP ₃	TP ₄
	(°C)					(%Vol)			
Test	-117	-60	-31	-26	-1	-33,67	-17,40	-14,03	-0,56
Diminution des paraffines au cours des réacteurs (% Vol)						-18,42	-9,52	-7,68	-0,31

TP₁, TP₂, TP₃, TP₄ : taux de conversion des paraffines dans chaque réacteur.

Les résultats sont regroupés dans le tableau n° V-13 :

V.4.2.2. Rendements des familles d'hydrocarbures dans chaque réacteur

Les rendements des familles d'hydrocarbures dans chaque réacteur sont donnés par les formules suivantes :

❖ Pour le premier réacteur :

$$\eta_{A_1} = ((A_{\text{unifinat}} + (TA_1 / T_{\text{total A}}) * \Delta A) / Q_{\text{unifinat}}) * 100 \dots\dots\dots (V.23)$$

$$\eta_{N_1} = ((N_{\text{unifinat}} - (TN_1 / T_{\text{total N}}) * \Delta N) / Q_{\text{unifinat}}) * 100 \dots\dots\dots (V.24)$$

$$\eta_{P1} = ((P_{unifinat} - (TP_1 / T_{total} P) * \Delta P) / Q_{unifinat}) * 100 \dots\dots\dots (V.25)$$

❖ Pour le deuxième réacteur :

$$\eta_{A2} = \eta_{A1} + ((TA_2 / T_{total} A) * \Delta A / Q_{unifinat}) * 100 \dots\dots\dots (V.26)$$

$$\eta_{N2} = \eta_{N1} - ((TN_2 / T_{total} N) * \Delta N) / Q_{unifinat} * 100 \dots\dots\dots (V.27)$$

$$\eta_{P2} = \eta_{P1} - ((TP_2 / T_{total} P) * \Delta P) / Q_{unifinat} * 100 \dots\dots\dots (V.28)$$

❖ Pour le troisième réacteur :

$$\eta_{A3} = \eta_{A2} + ((TA_3 / T_{total} A) * \Delta A / Q_{unifinat}) * 100 \dots\dots\dots (V.29)$$

$$\eta_{N3} = \eta_{N2} - ((TN_3 / T_{total} N) * \Delta N / Q_{unifinat}) * 100 \dots\dots\dots (V.30)$$

$$\eta_{P3} = \eta_{P2} - ((TP_3 / T_{total} P) * \Delta P / Q_{unifinat}) * 100 \dots\dots\dots (V.31)$$

❖ Pour le dernier réacteur :

$$\eta_{A4} = \eta_{A3} + ((TA_4 / T_{total} A) * \Delta A / Q_{unifinat}) * 100 \dots\dots\dots (V.32)$$

$$\eta_{N4} = \eta_{N3} - ((TN_4 / T_{total} N) * \Delta N / Q_{unifinat}) * 100 \dots\dots\dots (V.33)$$

$$\eta_{P4} = \eta_{P3} - ((TP_4 / T_{total} P) * \Delta P / Q_{unifinat}) * 100 \dots\dots\dots (V.34)$$

Les résultats sont regroupés dans le tableau n° V-14 :

Tableau n° V-14 : Rendements des familles d'hydrocarbures dans chaque réacteur

	1 ^{ère}			2 ^{ème}			3 ^{ème}			4 ^{ème}		
	Réacteur			Réacteur			Réacteur			Réacteur		
	η_{A1}	η_{N1}	η_{P1}	η_{A2}	η_{N2}	η_{P2}	η_{A3}	η_{N3}	η_{P3}	η_{A4}	η_{N4}	η_{P4}
	(% Vol)											
Test	27,89	11,07	45,93	37,76	5,43	33,88	45,73	0,88	24,17	46,05	0,70	23,78

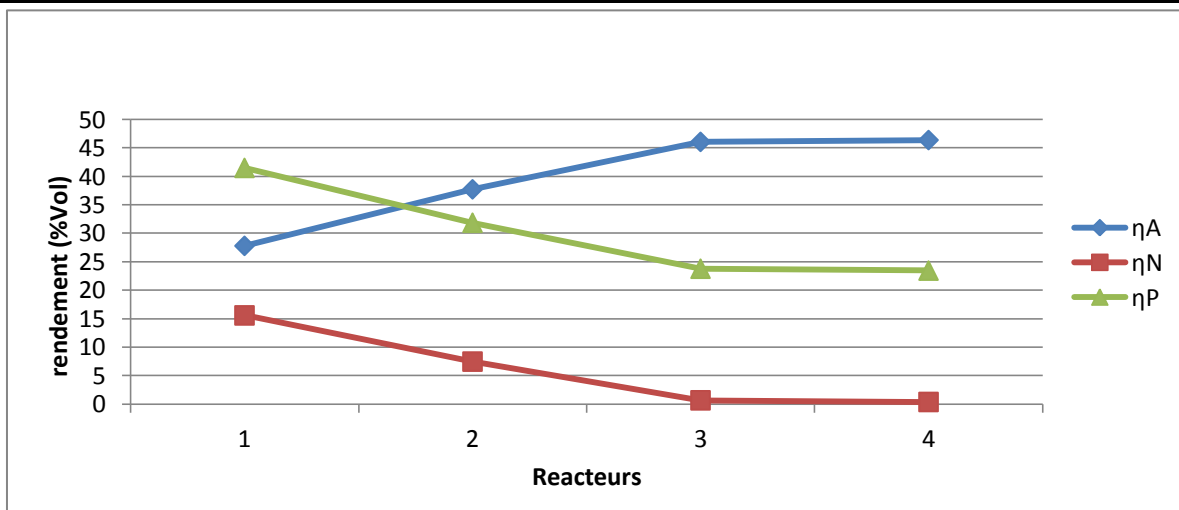


Figure n° V-1: Evolution du rendement des familles d'hydrocarbures dans les quatre réacteurs.

D'après le graphe on a une conversion rapide des naphthènes dans le premier réacteur celui-ci montre que la réaction principale dans ce réacteur est la déshydrogénation des naphthènes qui est la plus rapide, et on a un taux élevé de la conversion des paraffines mais ce taux n'apparaît pas dans le rendement en aromatiques, ceci est un signe de l'existence d'autres réactions (le craquage, l'isomérisation ...etc.) au profil de l'aromatisation de ces paraffines. On remarque aussi que la conversion est presque nulle dans le dernier réacteur ce qui justifie la faible chute de température dans ce dernier (réactions d'hydrocraquage l'emportent sur la déshydrocyclisation).

V.4.3. Calcul des paramètres de fonctionnement de la section de reforming

V.4.3.1. Rapport hydrogène/hydrocarbure (H₂/HC)

C'est le rapport entre le nombre de moles d'hydrogène recyclé et le nombre de moles d'hydrocarbures de la charge, et donné par la formule suivante :

$$H_2/HC = (V_{gr} * \%H_2 * M_{CH}) / (22.4 * P_{CH} * V_{CH}) \dots \dots \dots (V.35)$$

Avec :

V_{gr}: débit volumique de gaz de recyclage (m³/h).

V_{CH}: débit volumique de la charge (m³/h).

M_{CH}: masse moléculaire de la charge (g/mole).

P_{CH}: masse volumique de la charge (Kg/m³).

%H₂: pourcentage volumique d l'H₂ dans le gaz de recyclage.

Les résultats sont regroupés dans le tableau n° V-15 :

Tableau n° V-15 : Rapport hydrogène sur hydrocarbures

	V _{gr} (m ³ /h)	V _{Ch} (m ³ /h)	M _{Ch} (g/mol)	P _{Ch} (Kg/m ³)	%H ₂	H ₂ /HC	Design 7,8
Test	1 ^{er} étage : 190500 2 ^{ème} étage : 88500	178	104	735	78,88	7,79	

On a un rapport H₂/HC élevé et cela pour assurer une bonne hydrogénation, et donc une meilleure protection du catalyseur.

V.4.3.2. Vitesse spatiale (VVH)

C'est le rapport entre le débit volumique de la charge et le volume du catalyseur, et donnée par la formule suivante :

$$VVH = G_{Ch} / V_{Cat} \dots \dots \dots (V.36)$$

Avec :

G_{Ch} : débit volumique de la charge en m^3/hr .

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

Les résultats sont regroupés dans le tableau n° V-16 :

Tableau n° V-16: Vitesse spatiale

	G_{Ch} (m^3/h)	V_{CH} (m^3)	VVH (h^{-1})	Design $0,96 h^{-1}$
Test	178	208,9	0,85	

On observe que la vitesse spatiale est moins que celle de design, cette diminution va augmenter le temps de contact, cela a un effet positif sur l'indice d'octane et le rendement en gaz mais il va diminuer le rendement en reformat.

V.4.3.3. Rapport Eau/Chlore

L'injection d'eau a pour but de maintenir la balance eau /chlore dans le catalyseur (inhibiteur du catalyseur en particulier de la fonction acide), ce rapport est donné par la formule suivante :

$$Eau/Chlore = \frac{[(H_2/HC) * X_{H_2O} + Inj H_2O * (MM_{Charge}/MM_{H_2O})]}{[(H_2/HC) * X_{HCl} + Inj DCP * (MM_{Charge}/MM_{Chlore})]} \dots \dots \dots (V.37)$$

Avec :

X_{H_2O} : Quantité de l'eau dans le gaz de recyclage.

X_{HCl} : Quantité de HCl dans le gaz de recyclage.

Inj DCP : Quantité de DCP (dichloropénane) injectée dans la charge.

Inj H₂O : Quantité d'eau injectée dans la charge.

MM Charge, MM Chlore et MM H₂O : masses moléculaires.

Les résultats sont regroupés dans le tableau n°V-17 :

Tableau n°V-17 : Rapport Eau/Chlore

	(%Vol)		(Ppm)		(g/mole)			H ₂ /HC	H ₂ O/Cl
	X _{HCl}	X _{H₂O}	Inj DCP	Inj H ₂ O	MM Charge	MM Chlore	MM H ₂ O		
Test	0,8	20	0,5	3	104	35,5	18	7,79	22,49
Design									20 à 35

V.4.3.4. Teneur en chlore sur le catalyseur

Le chlore exalte la fonction acide du catalyseur, sa teneur est donnée par la formule suivante :

$$\% \text{ Cl/Cat} = 1,7 - 0,504 \text{Log} (\text{H}_2\text{O/Chlore}) + 0,0032 * (510 - \text{WABT}) \dots\dots\dots (\text{V.38})$$

WABT: Température moyenne pondérée du lit catalytique (Weighted Average Bed temperature)

Avec:

$$\text{WABT} = \sum F_i (T_{ie} + T_{is}) / 2 \dots\dots\dots (\text{V.39})$$

F_i : distribution en % massique du catalyseur dans les trois réacteurs : (7.5% R1, 12% R2, 40.3% R3, 40.3% R4)

T_{ie} : température d'entrée dans chaque réacteur.

T_{is} : température de sortie dans chaque réacteur

Les résultats sont regroupés dans le tableau n° V-18 :

Tableau n° V-18 : Teneur en chlore sur le catalyseur R-86

	1 ^{ère}		2 ^{ème}		3 ^{ème}		4 ^{ème}		WABT	H ₂ O/Cl	Cl/Cat (% masse)
	Réacteur	Réacteur	Réacteur	Réacteur	Réacteur	Réacteur	Réacteur	Réacteur			
	T _{1e}	T _{1s}	T _{2e}	T _{2s}	T _{3e}	T _{3s}	T _{4e}	T _{4s}			
	(°C)										
Test	476	416	480	449	504	478	504	503	489,77	22,49	1,08
Design									530 max		0,9 à 1,2

On observe que la teneur en chlore du catalyseur est dans l'ordre de design cela est due au rapport H₂O /HCl adopté.

V.4.3.5. Chute de température le long du lit catalytique

Est déterminée par la formule suivante :

$$\Delta T_{\text{totale}} = \Delta T_1 \text{ (premier réacteur)} + \Delta T_2 \text{ (deuxième réacteur)} + \Delta T_3 \text{ (troisième réacteur)} + \Delta T_4 \text{ (quatrième réacteur)} \dots \dots \dots \text{ (V.40)}$$

Avec :

$$\Delta T_1 = T_{1s} - T_{1e} \dots \dots \dots \text{ (V.41)}$$

$$\Delta T_2 = T_{2s} - T_{2e} \dots \dots \dots \text{ (V.42)}$$

$$\Delta T_3 = T_{3s} - T_{3e} \dots \dots \dots \text{ (V.43)}$$

$$\Delta T_4 = T_{4s} - T_{4e} \dots \dots \dots \text{ (V.44)}$$

Les résultats sont regroupés dans le tableau n° V-19 :

Tableau n° V-19 : Chute de température le long du lit catalytique

	1 ^{er} Réacteur			2 ^{ème} Réacteur			3 ^{ème} Réacteur			4 ^{ème} Réacteur			ΔT_{totale}
	T _{1e}	T _{1s}	ΔT_1	T _{2e}	T _{2s}	ΔT_2	T _{3e}	T _{3s}	ΔT_3	T _{4e}	T _{4s}	ΔT_4	
	(°C)												
Test	476	416	-60	480	449	-31	503	478	-25	504	503	-1	-117
Design	-74			-45			-18			-14			-151 Max

On a une ΔT totale inférieure que celle de design, donc on a moins d'endothermicité ce qui signifie qu'on a moins de réactions d'aromatization et plus des réactions d'hydrocraquage. Une chute de température plus que le design dans le 3^{ème} réacteur qui reflète un bon fonctionnement de ce dernier après le changement du point d'injection de DCP dans le R4 au lieu du R3.

V.4.3.6. Perte de charge le long du lit catalytique

Est déterminée par la formule suivante:

$$\Delta P_{\text{totale}} = \Delta P_1 \text{ (premier réacteur)} + \Delta P_2 \text{ (deuxième réacteur)} + \Delta P_3 \text{ (troisième réacteur)} + \Delta P_4 \text{ (quatrième réacteur)} \dots \dots \dots \text{ (V.45)}$$

Avec:

$$\Delta P_1 = P_{1e} - P_{1s} \dots\dots\dots (V.46)$$

$$\Delta P_2 = P_{2e} - P_{2s} \dots\dots\dots (V.47)$$

$$\Delta P_3 = P_{3e} - P_{3s} \dots\dots\dots (V.48)$$

$$\Delta P_4 = P_{4e} - P_{4s} \dots\dots\dots (V.49)$$

Les résultats sont regroupés dans le tableau n° V-20:

Tableau n° V-20 : Perte de charge le long du lit catalytique

	1 ^{ème} Réacteur			2 ^{ème} Réacteur			3 ^{ème} Réacteur			4 ^{ème} Réacteur			ΔP_{tot}
	P_{1e}	P_{1s}	ΔP_1	P_{2e}	P_{2s}	ΔP_2	P_{3e}	P_{3s}	ΔP_3	P_{4e}	P_{4s}	ΔP_4	
	(Kg/cm ²)												
Test	16,71	13,85	2,86	13,85	12,00	1,85	11,43	9,98	1,47	9,81	8,49	1,32	7,5
Design													3,69 max

On a une Δp totale supérieure que celle de design, et ce là revient au bouchage au niveau du lit catalytique qui nécessitera un tamisage.

V.4.4. Calcul de la désactivation du catalyseur

L'activité est un terme utilisé pour définir la température WAIT à la quelle un catalyseur doit opérer pour donner l'indice d'octane désiré.

V.4.4.1. Température moyenne pondérée des réacteurs (WAIT)

(Weighted Average Inlet Temperature)

a) WAIT_{calculée}

La température WAIT est déterminée par les variables suivantes :

- ♦ NO (indice d'octane).
- ♦ N+3.5A (reformabilité de la charge)
- ♦ V.V.H (vitesse spatiale).
- ♦ Type de catalyseur.

Alors WAIT_{calculée} est déterminée par la formule suivante :

$$WAIT_{calculée} = WAIT (V.V. H=1) + CCAT + CV.V.H \dots\dots\dots (V.50)$$

WAIT (V.V.H=1) : Correction de la température moyenne pondéré à VVH=1.

CCAT: Correction selon type de catalyseur.

CV.V.H : Correction selon la vitesse spatiale actuelle.

Les résultats sont regroupés dans le tableau n° V-21 :

Tableau n° V-21: Température moyenne pondérée des réacteurs (WAIT) calculée

	Paramètres			WAIT (V.V.H=1) (°C)	CCAT (°C)	CV.V.H (°C)	WAIT _{calculée} (°C)
	NO	N+3,5A (%Vol)	V.V.H (h ⁻¹)				
Test	95	52,68	0,85	509	-16	-4	489

WAIT (V.V. H=1) : Figure n° I-1 (voir l'annexe I)

CCAT : Tableau n° I-1 (voir l'annexe I)

CV.V.H : Figure n° I-2 (voir l'annexe I)

b) WAIT_{actuelle}:

est déterminée par la formule suivante :

$$WAIT_{actuelle} = \sum F_i T_{ie} \dots \dots \dots (V.51)$$

Avec :

T_{ie} : température d'entrée dans chaque réacteur en (°C).

F_i : distribution en % massique du catalyseur dans les trois réacteurs

(7.5% R1, 12% R2, 40.3% R3, 40.3% R4)

Les résultats sont regroupés dans le tableau n° V-22 :

Tableau n° V-22 : Température moyenne pondérée des réacteurs (WAIT) actuelle.

	1 ^{ème} Réacteur		2 ^{ème} Réacteur		3 ^{ème} Réacteur		4 ^{ème} Réacteur		WAIT _{actuelle}	Design
	T _{1e}	F ₁	T _{2e}	F ₂	T _{3e}	F ₃	T _{4e}	F ₄		
	(°C)									543 (°C)
Test	476	0,075	480	0,12	503	0,403	504	0,403	499,12	Max

V.4.4.2. Calcul de Δ (WAIT)

C'est la différence entre le WAIT calculée et actuelle :

$$\Delta \text{WAIT} = \text{WAIT}_{\text{calculée}} - \text{WAIT}_{\text{actuelle}} \dots \dots \dots \text{(V.52)}$$

Les résultats sont regroupés dans le tableau n° V-23 :

Tableau n° V-23 : Différence entre WAIT calculée et actuelle

	WAIT _{calculée} (°C)	WAIT _{actuelle} (°C)	Δ WAIT (°C)
Test	481,6	499,12	-10,12

D'après la méthode UOP le catalyseur a perdu au total (10.12°C) d'activité par rapport au catalyseur neuf après dix mois de service, ce ci montre que le catalyseur a subi une désactivation.

V.4.5. Calcul de la sélectivité du catalyseur

Un catalyseur doit être sélectif c'est-à-dire qu'il doit augmenter les vitesses des réactions désirées tout en diminuant les vitesses des réactions parasites.

D'après l'UOP, cette sélectivité est exprimée en perte ou gain en rendement du reformat, et ceux en fonction des différentes variables (l'indice d'octane, la réformabilité, la pression du réacteur, point d'ébullition à 50% de volume distillé de la charge (Unifinat)).

V.4.5.1. Effets des variables sur le rendement du reformat

En prenant le cas de base de ce même type de catalyseur comme référence.

Les données des variables pour le cas de base proposé par l'UOP et le cas actuel sont regroupées dans le tableau n° V-24 :

Tableau n° V -24: Données des variables influant sur le rendement

	Cas de base				Cas actuel			
	NO (1)	N+2 A (%Vol) (2)	P (Kg/cm ²) (3)	Point à 50% (°C) (4)	NO (1)	N+2 A (%Vol) (2)	P (Kg/cm ²) (3)	Point à 50% (°C) (4)
Test	100	47,86	12,05	101	95	39,52	13,18	112

- (1) Indice d'octane.
- (2) Reformabilité des naphènes plus 2 fois des aromatiques.

- (3) Pression moyenne de réacteur (Kg/cm^2)
- (4) Point d'ébullition lorsque 50% du volume de la charge est distillé.

A. Effet de l'indice d'octane

D'après la figure n° I-3 (voir l'annexe I), avec le NO et N+2A on trouve la perte en rendement pour une augmentation de l'indice d'octane NO d'un point est 0,96%, donc :

$$E_{\text{NO}} = f * \text{Diff.NO (différence des points (NO) entre Design et le test) ... (V.53)}$$

$$E_{\text{NO}} = 0,96 * \text{Diff.NO (différence des points (NO) entre le cas de base et le cas actuel)}$$

Les résultats sont regroupés dans le tableau n° V-25 :

Tableau n° V-25 : Effet de l'indice d'octane

	Diff.NO	E_{NO} (%)
Test	5	4,8

B. Effet de la réformabilité

D'après la figure n° I-4 (voir l'annexe I), avec le NO et N+2A on trouve une chute de N+2A de 1% permet une perte en rendement du reformat de -0,41%.

La chute de la réformabilité de la charge est comme suite :

$$\Delta (\text{N+2A}) = (\text{N+2A})_{\text{base}} - (\text{N+2A})_{\text{actuel}} \dots \dots \dots (\text{V.54})$$

Donc l'effet de la réformabilité sur le rendement est égale à la variation de la réformabilité multiplie par le gain de 1% de réformabilité design :

$$E_{\text{N+2A}} = f * \Delta (\text{N+2A}) \dots \dots \dots (\text{V.55})$$

$$E_{\text{N+2A}} = -0,41 * \Delta (\text{N+2A})$$

Les résultats sont regroupés dans le tableau n° V-26 :

Tableau n° V-26 : Effet de la réformabilité

	$\Delta (\text{N+2A})$	$E_{\text{N+2A}}$ (%)
Test	-8,34	-3,42

C. Effet de la pression

D'après la figure n° I-5 (voir l'annexe I), avec le NO et N+2A on trouve le gain en rendement pour une diminution de la pression de 7 Kg/cm² est 1,7%.

La variation de pression entre le cas de base et le cas actuelle est de :

$$\Delta P_{\text{moy}} = P_{\text{moy}_{\text{base}}} - P_{\text{moy}_{\text{actuelle}}} \dots \dots \dots (\text{V.56})$$

Alors l'effet de la baisse de pression est la variation de pression multiplié par l'effet de la pression pour le design :

$$E_{P_{\text{moy}}} = (f * \Delta P_{\text{moy}}) / 7 \dots \dots \dots (\text{V.57})$$

$$E_{P_{\text{moy}}} = (1,7 * \Delta P_{\text{moy}}) / 7$$

Les résultats sont regroupés dans le tableau n° V-27 :

Tableau n°V-27: Effet de la pression

	ΔP_{moy} (Kg/cm ²)	$E_{P_{\text{moy}}}$ (%)
Test	-1,13	-0,28

D.Effet du point d'ébullition à 50%

Le point d'ébullition à 50% est la température à laquelle 50% du volume de la charge est distillé.

L'effet du point d'ébullition 50% ($E_{\text{Point } 50\%}$) sur le rendement est tiré directement à partir de la figure n° I-6 avec le NO et le point d'ébullition 50% (voir l'annexe I)

Les résultats sont regroupés dans le tableau n° V-28 :

Tableau n° V-28: Effet du point d'ébullition à 50%

	Point à 50% (°C)	$E_{\text{Point } 50\%}$ (%)
Test	112	-1,7

V.5.2. Effet total des variables sur le rendement du reformat

L'effet total des variables sur le rendement du reformat est donné par la formule suivante :

$$E_{\text{Total}} = E_{\text{NO}} + E_{\text{(N+2A)}} + E_{\text{P moy}} + E_{\text{Point 50\%}} \dots \dots \dots (\text{V.58})$$

Les résultats sont regroupés dans le tableau n° V-29 :

Tableau n° V-29: Effet total des variables sur le rendement du reformat.

	E_{NO} (%)	$E_{\text{N+2A}}$ (%)	$E_{\text{P moy}}$ (%)	$E_{\text{Point 50\%}}$ (%)	E_{Total} (%)
Test	4,8	-3,42	-0,28	-1,7	-0,59

- Une augmentation de l'indice d'octane correspond à une température WAIT élevé ce qui favorise les réactions thermiques parasites.

- Une diminution de la reformabilité (N+2A) implique une diminution des composés aromatiques obtenus par la déshydrogénation des naphthènes, ce qui va diminuer le rendement.

- Une augmentation de la pression défavorise les réactions de déshydrogénation et de déshydrocyclisation ce qui apporte une perte en rendement.

- Une augmentation du point à 50% implique une présence significative des aromatiques lourds, la source principale du coke qui diminuera le rendement.

D'après la méthode UOP on constate qu'il y a une perte en rendement C_5^+ ce qui confirme le calcul de rendement précédent et rend cette méthode fiable pour estimer approximativement la sélectivité en produit C_5^+ .

V.4.6. Calcul de la stabilité du catalyseur

Un catalyseur doit être stable pour maintenir pendant un temps suffisamment long le niveau d'activité et de sélectivité de l'état initial.

Le calcul de la stabilité du catalyseur UOP est en fonction des variables (l'indice d'octane, la réformabilité, le point final de la charge, la pression moyenne de réacteur et le rapport H_2/HC).

V.4.6.1. Calcul des vitesses de désactivation relatives du catalyseur

Les données des variables pour le cas actuel et le cas de base proposés par l'UOP sont rapportés dans le tableau n° V-30 :

Tableau n°V-30 : Données des variables influant sur la stabilité du catalyseur

	NO	N+A (%Vol)	Point final (°C) (1)	P (Kg/cm ²)	H ₂ /HC
Design	100	35,63	155	12,05	7,8
Test	95	30,75	155	13,18	7,79

(1) : Point final de la charge (unifinat).

Les vitesses relatives de désactivation en fonction des différents variables sont données dans les figures suivantes :

- V_{désact NO} → Figure n°I-7 (voir l'annexe I)
- V_{désact N+A} → Figure n°I-8 (voir l'annexe I)
- V_{désact PF} → Figure n°I-9 (voir l'annexe I)
- V_{désact P} → Figure n° I-10 (voir l'annexe I)
- V_{désact H2/HC} → Figure n° I-11 (voir l'annexe I)

Tableau n° V-31 : Vitesses de désactivation relatives

	V _{désact NO}	V _{désact N+A}	V _{désact PF}	V _{désact P}	V _{désact H2/HC}
Design	5,2	1,2	0,6	2,72	0,87
Test	1,9	1,35	0,6	2,7	0,86

V.4.6.2. Calcul des rapports de désactivation relatives propres du catalyseur

La stabilité du catalyseur est exprimée par la formule suivante :

$$RD_I = V_{\text{désact cas actuel}} / V_{\text{désact cas base}} \dots \dots \dots (V.59)$$

Avec :

RD_I : rapport de la vitesse de désactivation relative.

V_{désact cas actuel} : vitesse de désactivation relative au cas actuel.

V_{désact cas base} : vitesse de désactivation relative au cas de base.

Le rapport total de la vitesse de désactivation relative propre RDT est comme suit :

$$RD_T = RD_{NO} * RD_{N+A} * RD_{Pt F} * RD_P * RD_{H2/HC} \dots \dots \dots (V.60)$$

Les résultats sont regroupés dans le tableau n° V-32 :

Tableau n° V-32 : Rapports de désactivation relatives propres du catalyseur.

	Rapports de désactivation relatives du catalyseur					Rapport total
	RD _{NO}	RD _{N+A}	RD _{PF}	RD _P	RD _{H2/HC}	RD _T
Test	0,37	1,13	1,00	0,96	1,00	0,40

D'après la méthode UOP la vitesse de désactivation du catalyseur est moins que celle de design, cela est dû essentiellement au taux de marche faible, et à la bonne hydrogénation assuré par le rapport H₂/HC élevé.

V.5. Calcul économique

Vu que la dégradation des performances du catalyseur se traduit par la diminution de la conversion en aromatiques, on va faire une comparaison entre la composition du réformât en mois de Novembre et sa composition en mois de Mars, pour effectuer ce calcul on va prendre une journée de mois de Novembre ou le taux de marche de l'unité était de même ordre du taux marche la journée de test de performance, d'après les résultats obtenues dans les tableaux n° V-2, V-7, V-33 et l'historique du suivi journalier de l'unité on trouve :

Tableau n° V-33 : Rendements massiques en aromatiques en Novembre.

Produits	TC5	TC6	FC6	Débit (t/h)	Rendement (% masse)
Benzène	33,37	-	-	8,86	6,76
Toluène	5,92	50,4	-	21,89	16,69
EB+PX+MX	-	25,58	25,63	21,68	16,53
OX	-	-	12,46		
C ₉ Aromatiques	-	-	50,93	15,20	11,59
C ₁₀ Aromatiques	-	-	8,3	2,48	1,89
Total aromatiques	39,29	75,98	97,32	70,11	53,47
Non aromatiques	60,71	24,02	2,68	26,61	46,53

Donc les quantités produites des BTX (benzène, toluène et xylènes) par jour sont regroupées dans le tableau n° V-34

Tableau n° V-34 : Quantités des BTX produites par jour en Novembre et Mars

	Novembre	Mars
	Quantité produite (t/jour)	
Benzène	212,71	162,58
Toluène	525,33	443,70
M-xylène	520,35	447,83

Cette diminution de la production des BTX se traduit par une perte d'argent qui peut être estimé comme suit :

Tableau n° V-35 : Perte en prix de revient des BTX

	Perte en production (t)	Prix de tonne (\$)	Perte en prix de revient (\$)/jour
Benzène	50,13	665*	33 339,67
Toluène	81,63	525*	42 853,23
M-xylène	72,52	565*	40 973,67

(*): Source des prix : *Chimie Pharma Hebdo*.

Donc on peut conclure que la diminution des performances du catalyseur a fait subir l'unité une perte de valeur de : 117 166,57 \$/jour, donc 3 514 997,1 \$/mois, c'est une somme importante et qui nécessite l'application des procédures essentielles pour améliorer les performances du catalyseur et éviter cette perte.

Conclusion générale

L'unité Magnaforming U100 est l'unité clé de l'usine des aromatiques qui a pour but de produire le maximum des aromatiques BTX en plus des bases des essences qui servira à fabriquer des essences a haut indice d'octane à partir d'une charge riche en paraffines (la coupe naphtha B).

Cependant, ce procédé est très difficile à exploiter car il dépend de plusieurs paramètres opératoires qui ne sont pas facile à maîtriser. Ces paramètres sont comme mentionnés précédemment, la nature de la charge à traiter, la VVH, le rapport H₂/HC, la température de chauffe du four et des réacteurs, le taux de chlore à maintenir sur le support du catalyseur ...etc.

Pour cela on a fait un suivi avec attention de tous ces paramètres afin de les comparer avec celles de design et essayer de voir les facteurs et les anomalies d'exploitation du procédé qui affectent les performances du catalyseur dont on est intéressé à étudier.

Après cette étude on peut conclure que :

- Malgré le maintien de ces paramètres au niveau recherché, la formation du coke sur la surface du catalyseur est inévitable, ce qui diminue l'activité de ce dernier et ralentit la cinétique des réactions au niveau de chaque réacteur. De plus l'augmentation remarquable des pertes de charge dans les quatre réacteurs a créer des chemins préférentiels de la charge au sein du lit catalytique, donc la création des zones mortes, et cela a influencer directement sur le rendement.
- Le point final ASTM de la charge élevé (> 150 °C) explique la surproduction des aromatiques lourds qui abaissent le rendement désiré en BTX.
- Le maintien de l'indice d'octane fixe exige l'augmentation de la sévérité, qui accélère la vitesse du cokage.
- Le catalyseur a perdu 10,12°C de son activité par rapport au catalyseur frais chose confirmé par les valeurs de l'indice d'octane relativement faibles ainsi que celle de la chute de température dans chaque réacteur.

- D'après la méthode UOP on a une perte de sélectivité du catalyseur, cela est confirmé par la perte du rendement en aromatiques C_5^+ .
- La désactivation du catalyseur est moins que celle du design grâce à la bonne hydrogénation assurée par le rapport H_2 / HC adopté pendant la durée d'étude.
- Malgré la teneur optimale de chlore dans le catalyseur, il faut signaler que l'injection du chlore n'est pas assurée pour les deux premiers réacteurs car la pompe est en arrêt à cause des hautes pressions de ces deux réacteurs.

Le catalyseur UOP (R-86) ne pourra donc jamais assurer l'indice d'octane prévu par le design dans les conditions actuelles d'exploitation, à cause du craquage excessif qui augmentera le cokage et l'augmentation remarquable des pertes de charge dans les quatre réacteurs qui a une influence négative sur les réactions d'aromatisation. Et vu que la diminution des performances du catalyseur se traduit par la diminution de la conversion en aromatiques l'unité a eu une perte en prix de revient des BTX de 3 514 997,1 \$/mois, c'est une somme importante et qui exige une intervention pour améliorer ces performances.

Recommendations

En se basant sur les résultats obtenus, et en vue d'améliorer les performances du catalyseur UOP (R-86) de l'unité de reforming catalytique on recommande ce qui suit :

Assurer la température entrée réacteur R1 recommandée par le design en réglant le problème d'échange thermique au niveau des échangeurs du préchauffage du four F1, afin de pouvoir assurer un prétraitement efficace dans ce réacteur et éviter la formation de H_2S qui diminue l'activité du catalyseur, et pour cela on propose de substituer les échangeurs E1 (A, B, C, D) par un packinox, pour atteindre la température prévue de la charge à l'entrée du R1.

Diminuer la pression moyenne des réacteurs à la valeur recommandée par le design afin de favoriser les réactions d'aromatisation, pour cela il faut procéder à un tamisage des lits catalytiques, et il faut aussi substituer les réacteurs sphériques qui sont la première génération des réacteurs destinés au procédés à haute pression par d'autres types radial qui ont plusieurs avantages tels que la distribution optimale de la charge sur toute la masse catalytique et la faible perte de charge qui va conserver la pression au sein de ces réacteurs et influe directement sur le rendement.

Installation des prises d'échantillon entre les réacteurs pour bien contrôler l'activité du catalyseur et le taux de conversion au sein de ces réacteurs. Cela va permettre d'expliquer les problèmes de chute de la température le long de lit catalytique.

Assurer le bon maintien de l'acidité du catalyseur à 1% masse de chlore recommandée par le design pour atténuer le craquage, en substituant la pompe d'injection de l'eau endommagé pour savoir la quantité injecté exact, ainsi que la pompe d'injection du chlore qui doit être substituer par une autre plus puissante capable à supporter la pression élevée des réacteurs.

Quant 'au compresseur la première cause de son arrêt est la contamination du gaz procès utilisé comme étanchéité primaire à partir du refoulement du 2^{ème} étage du compresseur de recyclage TK-51 qui contient des hydrocarbures lourds capables d'endommager sa garniture donc des fuites, parce qu'en cas de fuite importante le système de sécurité arrête le compresseur, et la perte répétitive de ce dernier conduit au cokage rapide du catalyseur et à sa désactivation par le frittage des particules du métal et la perte de sa surface

spécifique, pour cela on recommande d'alimenter l'étanchéité primaire par l' H_2 de l'unité 900 qui possède une pureté élevée (99,99%) que celle de l' H_2 produit par l'unité 100 (78%).

Compte tenu des faibles performances du catalyseur enregistrées durant ce cycle, en ce qui concerne le rendement et la qualité du reformat ainsi que le faible indice d'octane, et vu le degré de cokage prématuré qui caractérise l'état actuel du catalyseur, il faut procéder à une régénération.

Bibliographie

- [1] P.leprince « Le raffinage de pétrole - procédés de transformation- » Tome –III- 3^{ème} édition, édition Technip paris (1998).
- [2] A.chauvel, G.lefevre, L.castex « Procédés de pétrochimie » Tome -I- 2^{ème} édition, édition Technip paris (1985).
- [3] Gille FOURNIER et Jean-François JOLY « Reformage catalytique », édition Technique de l'ingénieur, paris (1978).
- [4] J.F.Le page « Catalyse de contact », édition Technip paris (1978).
- [5] IFP Training « Traitement des coupes légères et des distillats moyens » École nationale supérieure du pétrole et des moteurs (2015).
- [6] Professeur B. HAMADA « Cours de Pétrochimie Reforming Catalytique » Laboratoire de Synthèse Pétrochimie Université de Boumerdes (2009).
- [7] P.Withier « Raffinage et génie chimique » Tome -I- 1ere édition, édition Technip paris (1972).
- [8] Document de fournisseur de catalyseur , «UOP platforming fixed-bed platforming-général operating manuel» Raffinerie de Skikda (RA1K).
- [9] Manuel opératoire Reforming 1 U100 - Raffinerie de Skikda (RA1K).-2014
- [10] M. Mahman Laouan GA, Industrie de raffinage de pétrole, rapport d'ingénieur en pétrochimie.
- [11] : Manuel d'opération et de maintenance, Unite de Magnaforming, raffinerie de Skikda, Samsung Engineering, 219P (03/04/2012).

Annexes

Annexe I : Diagrammes UOP

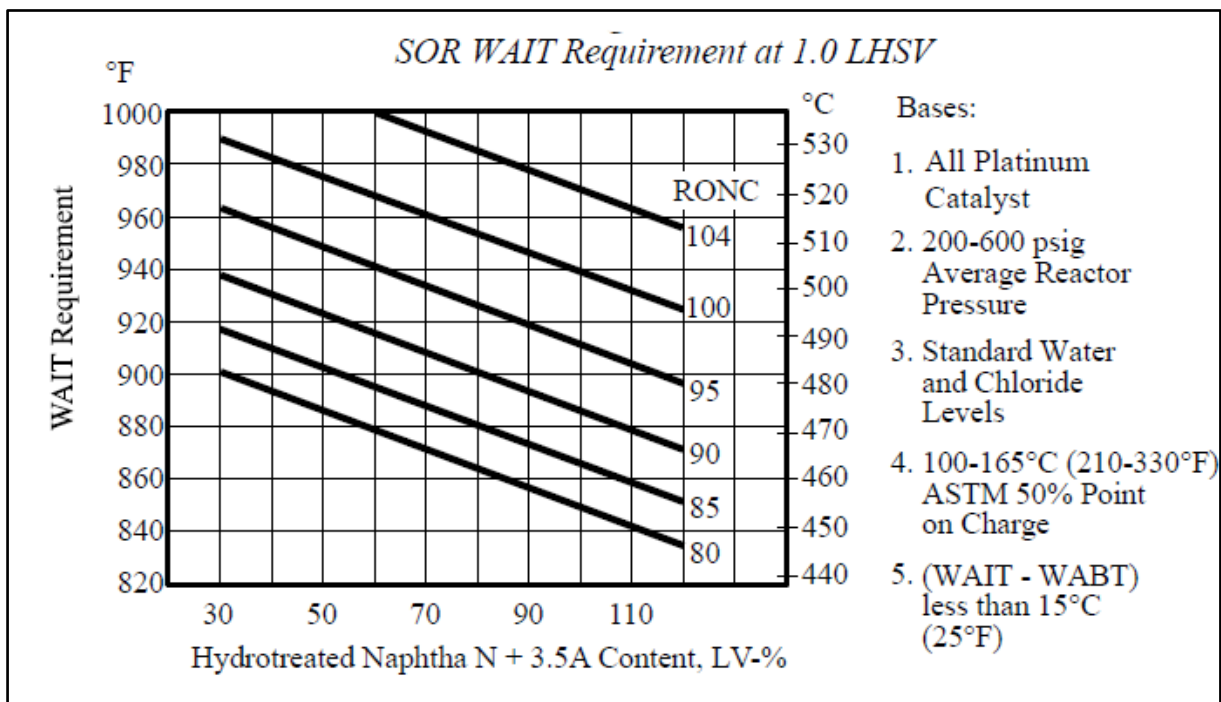


Figure I-1 : Température moyenne pondérée des réacteurs WAIT (V.V. H=1)

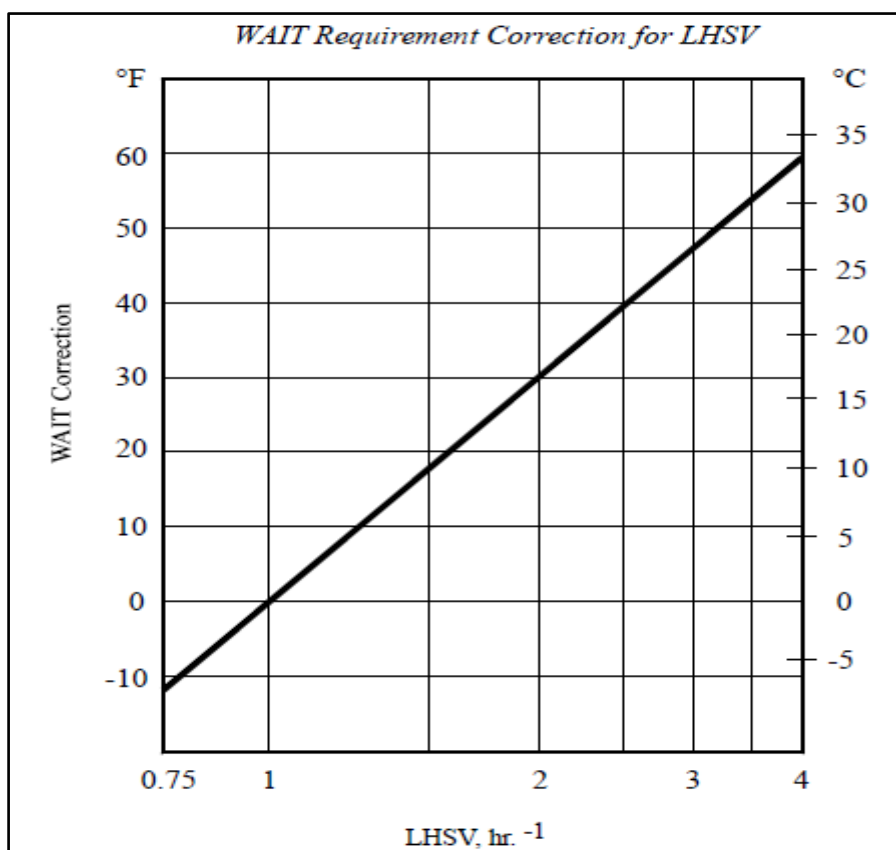
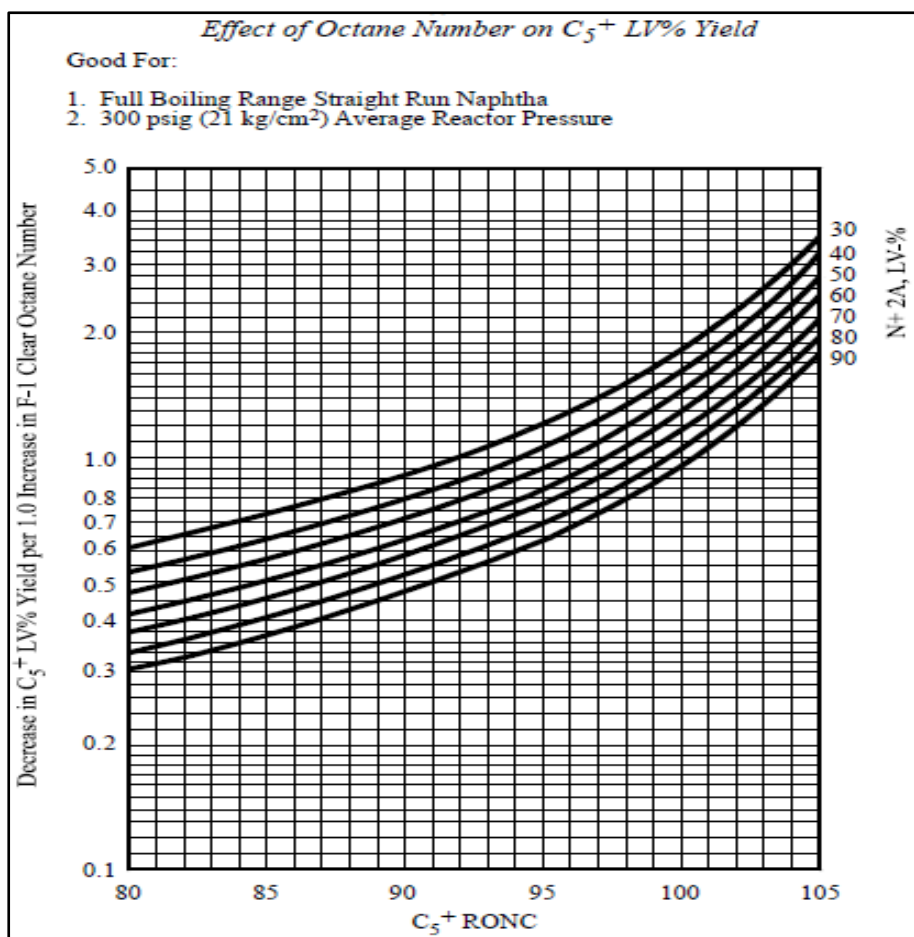


Figure I-2 : Correction de la température moyenne pondérée des réacteurs CV.V.H

Tableau I-1 : Correction de la température moyenne pondérée des réacteurs selon type de catalyseur**Fixed-Bed Platforming Catalyst Corrections – SOR WAIT Requirements**

Catalyst	Correction	
	°F	°C
R-5, R-7, R-8	+10	+6
R-9, R-10, R-11, R-12, R-14	-	-
R-16 Series	-5	-3
R-30 Series	-20	-11
R-50 Series	-25	-14
R-56	-33	-18
R-60 Series	-25	-14
R-86	-28	-16

- Notes:
- 1) Figures in the above table are based on the activity of all-platinum catalyst, such as R-9.
 - 2) For staged loadings with R-72, use the correction for the Pt-Re catalyst used with R-72.

**Figure I-3** : Effet de l'indice d'octane sur le rendement du reformat.

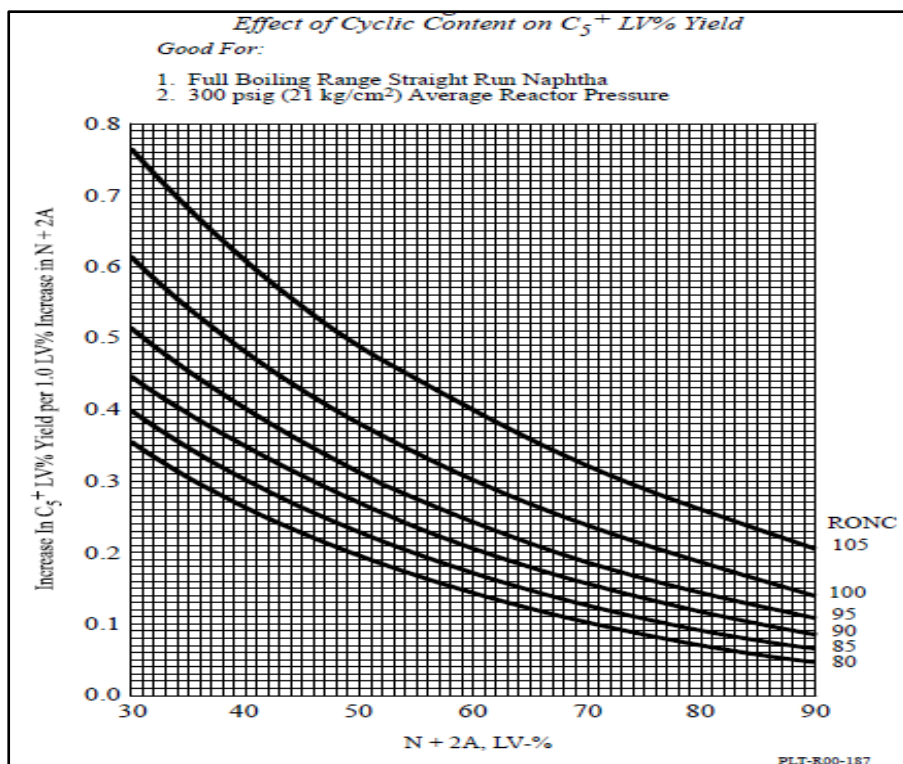


Figure I-4: Effet de la réformabilité (N+2A) sur le rendement du reformat.

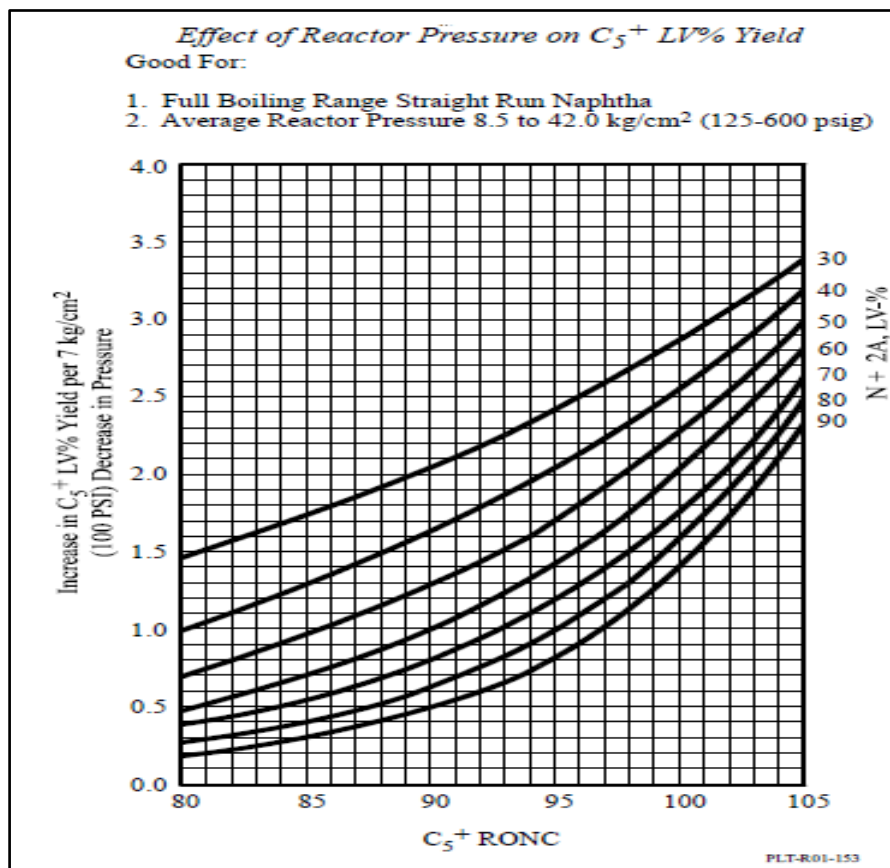


Figure I-5: Effet de la pression sur le rendement du reformat.

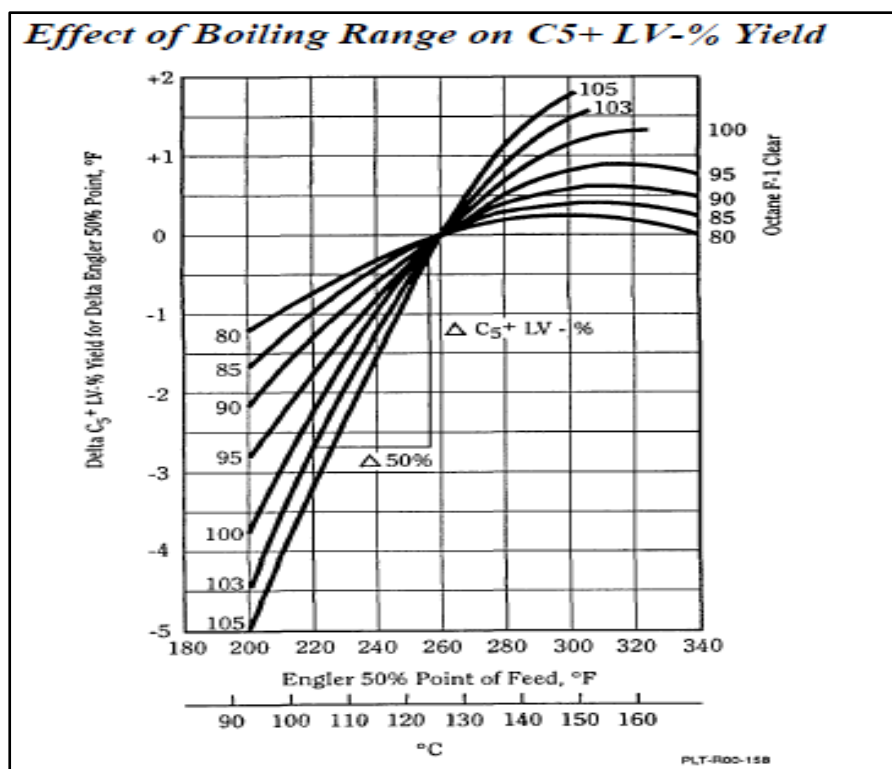


Figure I-6 : Effet du point d'ébullition à 50% sur le rendement du reformat.

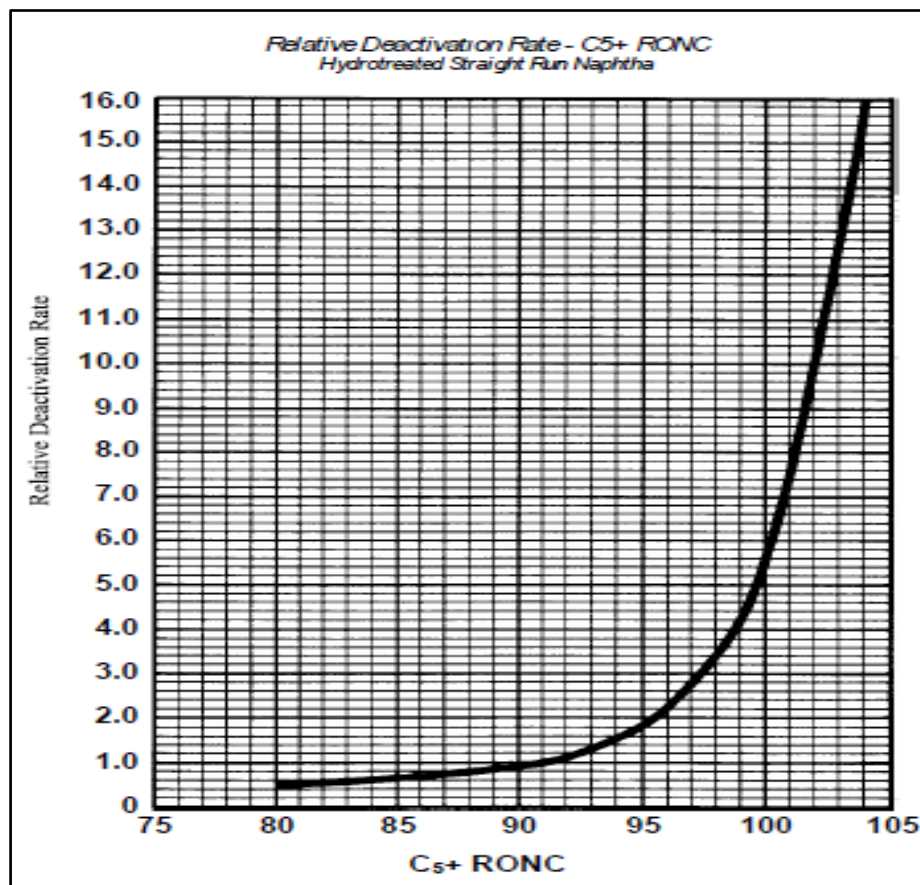


Figure I-7 : Vitesse de désactivation relative à l'indice d'octane.

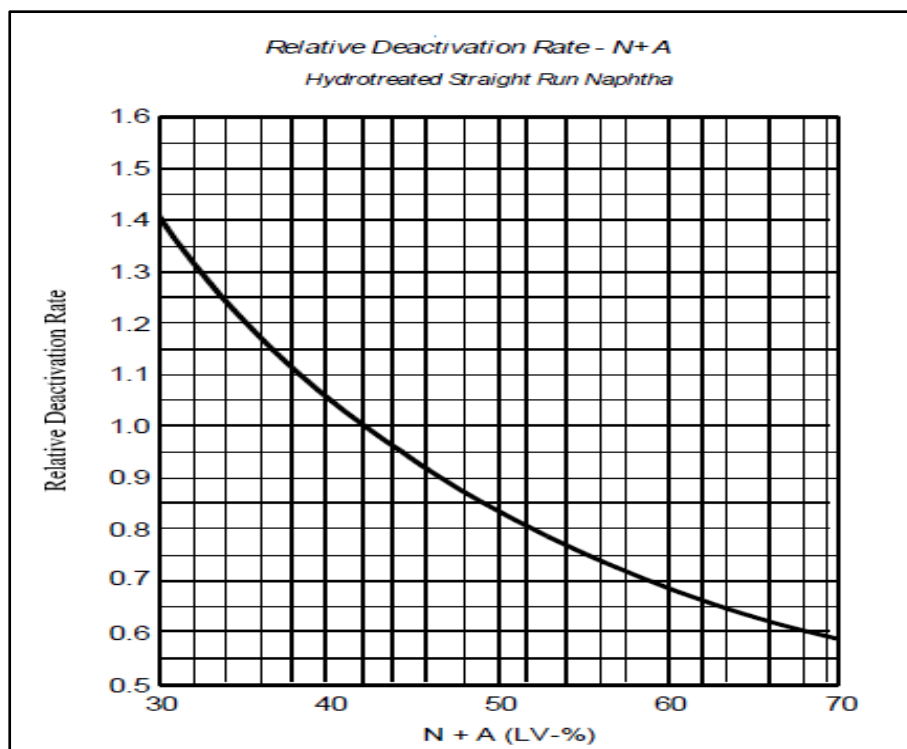


Figure I-8 : Vitesse de désactivation relative à la réformabilité (N+A).

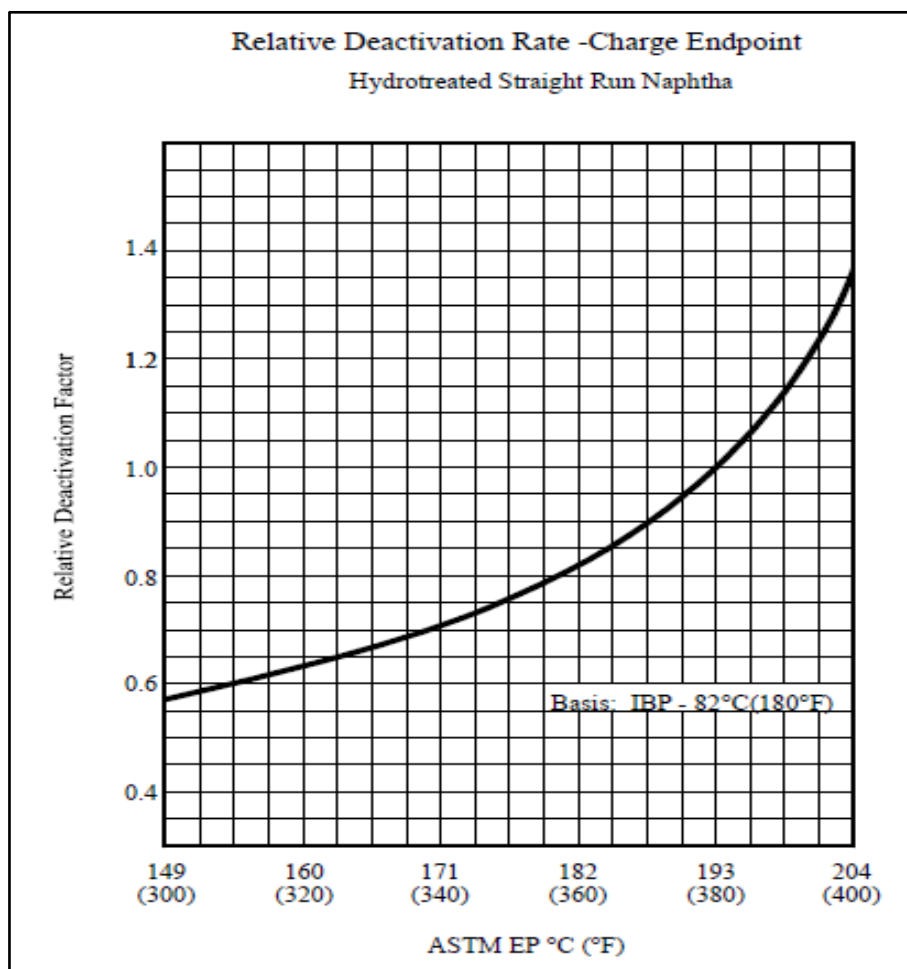


Figure I-9 : Vitesse de désactivation relative au point final de la charge.

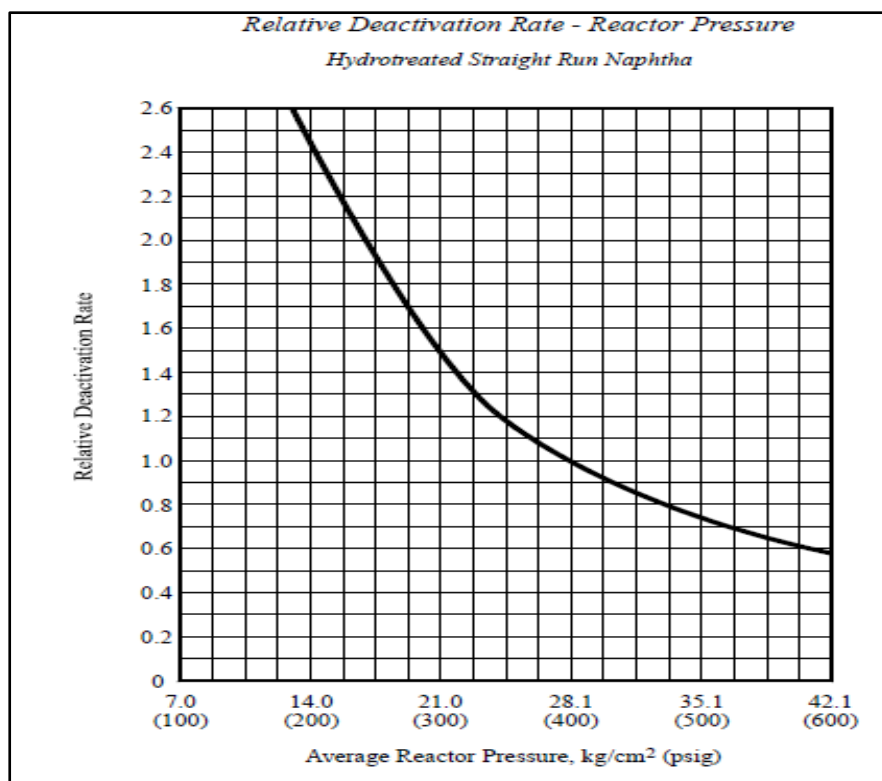


Figure I-10 : Vitesse de désactivation relative à la pression moyenne de réacteur.

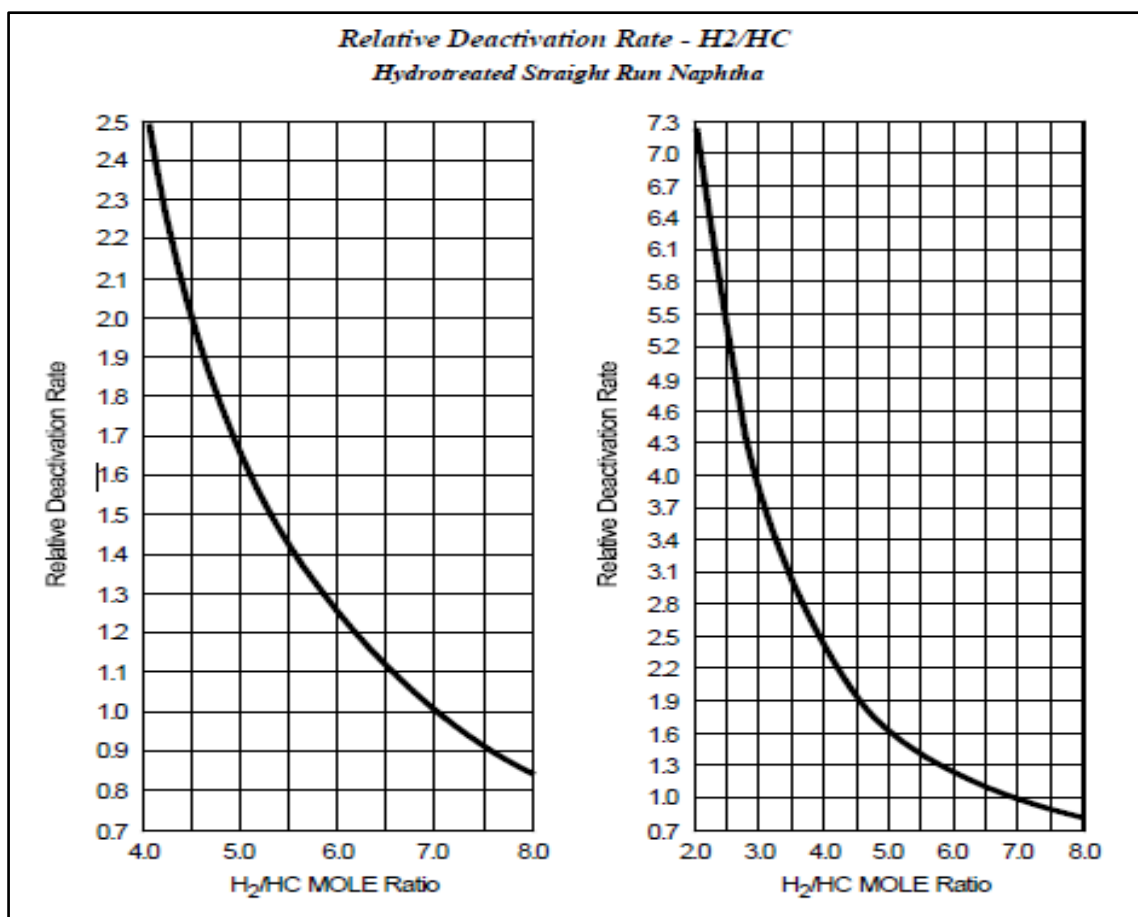


Figure I-11 : Vitesse de désactivation relative au rapport H₂/HC.

Annexe II : Données divers**Tableau n° II-1** : Facteurs de correction des densités

Densité à 15°C	F × 10 ⁵	Densité à 15°C	F × 10 ⁵
0.640 0.643	95	0.772 0.777	76
0.64 0.648	94	0.778 0.783	75
0.649 0.654	93	0.784 0.790	74
0.712 0.719	84	0.791 0.799	73
0.720 0.726	83	0.800 0.808	72
0.727 0.734	82	0.819 0.828	71
0.735 0.741	81	0.829 0.838	70
0.742 0.747	80	0.839 0.852	69
0.748 0.753	79	0.853 0.870	68
0.754 0.859	78	0.871 0.890	67
0.860 0.771	77	0.891 0.970	66

Tableau n° II-2 : Coefficients de correction de débits.

FR	A	B	PM1	T1°K	P1 (kg/cm ²)
FR5	0.703	0.732	-	-	-
FR 121	0.609	0.633	-	-	-
FR12	0.605	0.729	-	-	--
FR 70	0.526	0.560	-	-	-
FR71	0.606	0.631	-	-	-
FR53	0.697	0.747	-	-	-
FR62	0.820	0.862	-	-	-
FR60	0.738	0.865	-	-	-
FR25	0.686	0.823	-	-	-
FR27	0.592	0.604	-	-	-
FR4	-	-	8.1	416	33.4
FR18	-	-	15.6	311	4.9
FR80	-	-	3.4	311	26
FR23	-	-	9.4	311	8.9
FR26	-	-	49.1	311	2.8

Tableau II-3 : Conditions opératoires de l'unité U100. [12]

Type de charge	Naphta B
Distillation °C (D-86)	
IBP	85.9
10%	89.2
30%	99
50%	101
70%	118.9
90%	141.3
EP	155
PONA Vol %	
Paraffines	64.37
Oléfines	/
Naphtènes	23.40
Aromatiques	12.23

Tableau II-4 : Conditions opératoires de l'unité U100. [10]

Catalyseur	R-86
Charge traitée max (m³/h)	200
Pression de dernier réacteur (Kg/cm²)	10.0
Pression de séparateur (Kg/cm²)	6.5
Température de séparateur (°C)	38
VVH (h⁻¹)	0.96
RON de produit C₅+	100
Volume total de la charge catalytique	208.9
Distribution de la charge catalytique dans les quatre réacteurs	
Réacteur 1	7.5
Réacteur 2	12.0
Réacteur 3	40.3
Réacteur 5	40.3
Température max entrée réacteur	538

Tableau II-5 : Caractéristiques de chaque réacteur. [10]

Catalyseur	R-86
Rapport H₂/HC (mol/mol)	7.8
RON de produit	100
MON de produit	88.6
Température WAIT (°C) début de cycle	476
Température WAIT (°C) fin de cycle	530
Durée de cycle	19
Rendement % vol. en C₄+ (Réformât)	84.5
Rendement % mass. en C₄+ (Réformât)	89.2
Rendement % vol. en C₅+ (Réformât)	78.4
Rendement % mass. en C₅+ (Réformât)	84.5
Rendement Nm³/m³ en H₂	202
Rendement % mass. en H₂	2.41

Tableau II-6 : Caractéristiques de chaque réacteur. [10]

Type de catalyseur	Réacteur	Poids de catalyseur (kg)	Volume de lit catalytique (m³)	Densité de lit catalytique (kg/m³)
UOP R-86	100-R2	10 437.5	15.7	664.8
UOP R-86	100-R3	16 500	25	660
UOP R-86	100-R4	56 062	84.15	666.9
UOP R-86	100-R5	56 12.5	84.15	667.7
	TOTAL	139 124.5	208.9	

Tableau II-7 : Changement de différents paramètres dans les Réacteurs. [12]

Réacteur	Réactions Principales	Changement de Composition	Changement de Température
No.1	Déshydrogénation de l'Alkyl-cyclohexane	Forte chute sur les Naphtènes	Forte chute
	Isomérisation des Paraffines	Augmentation sur les Aromatiques	
No.2	Déshydrogénation de l'Alkyl-cyclohexane	Chute continue des Naphtènes	Moins de chute que Le Réacteur No.1
	Déshydrogénation et Isomérisation de l'Alkyl-cyclopentane	Augmentation continue Des Aromatiques	
	Faible conversion des paraffinesdeC7+	Diminution des ParaffinesdeC7+	
		Augmentation des ParaffinesdeC5etdeC6	
No.3	Déshydro-cyclisation Des paraffines	Augmentation continue Des aromatiques	Moins de chute
No.4	Hydrocraquage	Augmentation des ParaffinesdeC5etde C6, en suite diminution due à l'hydrocraquage	

Annexe III : Les analyses des produits.

Activité Aval
Division Raffinage
Raffinerie de Skikda
DEPARTEMENT TECHNIQUE
SERVICE LABORATOIRE

UNITE 100

Rapport Journalier

Journée du : 15/03/2022

G.R FG

Produits Gazeux	Recycle Pré-trait	Tête Tête Gaz	Tête C-1 P. 3 Liquide	Recycle Magne	Gaz Sortis Temp. C. 2	Tête C. 4 Gaz	Tête C. 4 Liquide	Fond C. 7	Tête C. 7
COMP. C.C.	GRM	155	14.24	1.27	FCJ				
N2 % MOLES	78.88	74.30	0.17	0.10					
C 1	2.05	3.37	1.15	0.49					
C 2	4.03	6.94	11.66	6.10					
C 3	5.36	7.47	26.67	40.34					
IC 4	3.47	3.09	15.52	28.68	4.24				
NC 4	2.91	2.60	17.67	21.10	6.45				
IC 5	1.68	1.21	15.4	3.02	24.03				
NC 5	0.57	0.36	10.67	0.27	18.59				
C 6	1.24	0.67	0.54		45.12				
C 7									
INS C 4									
DENSITE A 15 °C				0.5195					
DENSITE SHILLING	0.4062	0.4303							
H 20 EN PPM									
INS C 5									
H2S PPM									
HCL PPM									
BENZENE					1.55				
P. MOLECULAIRE	11.74	12.44							
HEURE		8H30							


EAUX	Eau Aliment.	Eau Chaude	Vapeur	OBSERVATIONS
P. H.				
COND. MICRO / CM2				
T. A. PPM COO3				
T. A. C.				
T. H.				
SILICE PPM				
FER				
PHOSPHATE				
OXYGENE				
HEURE				

LE CHEF DE SERVICE LABORATOIRE

C10
[Signature]

Figure III-1 : Les analyses des densités , distillation ASTM et produits aromatiques.

ENTREPRISE NATIONALE DE RAFFINAGE DE PETROLE


Activité Aval
Division Raffinage
Raffinerie de Skikda
DEPARTEMENT TECHNIQUE
SERVICE LABORATOIRE

Date : 15/03/2022

UNITE 101- 103 BAC DE CHARGE

Echantillon F.C. 11

Densité G / ML

Distillation

5% Vol

10% Vol

30% Vol

50% Vol

90% Vol

95% Vol

P. Final

Heure 8h30

Couleur Saybolt

Docter Test

Souffre P.P.M

Plomb P.P.B

Octane Number

Araenic P.P.B

P. Moléculaire

H2O EN P.P.M

Azote P.P.M

COMPOSITION CHROMATOGRAPHIQUE

<p>Paraline <u>2 P</u></p> <p>C. 4 <u>1.05</u> <u>0.21</u> <u>1.09</u> <u>0.68</u></p> <p>C. 5 <u>1.05</u> <u>1.03</u> <u>1.09</u> <u>0.09</u></p> <p>C. 6 <u>1.05</u> <u>5.90</u></p> <p>C. 7 <u>1.05</u> <u>5.20</u></p> <p>C. 8 <u>1.05</u> <u>3.08</u></p> <p>C. 9 <u>1.05</u> <u>2.37</u></p> <p>C. 10 <u>1.05</u> <u>2.93</u></p> <p>C. 11 <u>1.05</u> <u>0.58</u></p> <p>Naphtènes % <u>2 P</u></p> <p>C. P <u>0.07</u></p> <p>C. Hexane</p> <p>1. C. Pentane <u>0.45</u></p> <p>C. 7 <u>0.32</u></p> <p>C. 8 <u>0.17</u></p> <p>C. 9 <u>0.05</u></p> <p>C. 10</p>	<p>Olephines % <u>2 P</u></p> <p>C. 8 <u>0.45</u></p> <p>C. 9 <u>0.42</u></p> <p>C. 8 <u>0.19</u></p> <p>Aromatiques % <u>2 P</u></p> <p>Benzène <u>9.16</u></p> <p>Toluène <u>20.74</u></p> <p>C. 8 <u>25.28</u></p> <p>C. 9 <u>14.85</u></p> <p>C. 10 <u>0.73</u></p>
---	---

IP 17.90

NP % 0.27

O. % 1.08

N. % 1.06

A. % 70.61

Le Chef de Service Laboratoire

Figure III-2 : Les analyses de réformât (Fond C4).

ENTREPRISE NATIONALE DE RAFFINAGE DE PETROLE

سولطانراي
sonatrach
Activité Aval
Division Raffinage
Raffinerie de Skikda
DEPARTEMENT TECHNIQUE
SERVICE LABORATOIRE

Date : 15/03/2022

UNITE 100- 103-BAC DE CHARGE

Echantillon FV5	Heure 8H30
Densité G / ML	Couleur Saybolt
Distillation	Docter Test
5% Vol	Souffre P.P.M
10% Vol	Plomb P.P.B
30% Vol	Octane Number
50% Vol	Arsenic P.P.B
90% Vol	P. Moléculaire
95% Vol	H2O EN P.P.M
P. Final	Azote P.P.M

COMPOSITION CHROMATOGRAPHIQUE

Parafine % P	Olephines %
C. 4 IG 0,48 IG 2,85	C. 5 0,13 0,18
C. 5 NG 0,86 NG 0,57	C. 6 0,48
C. 6 IG 2,19 IG 0,66	C. 7 0,37
C. 7 NG 1,80 NG 0,09	Aromatiques % 1,0
C. 8 IG 3,42	Benzène 0,11
C. 9 NG 4,67	Toluène 18,71
C. 10 IG 7,37	C. 8 23,32
C. 11 NG 2,20	C. 9 13,83
Naphtènes % P	C. 10 0,73
C. P 0,68	
C. Hexane 0,39	
M.C. Pentane 0,30	
C. 7 0,16	
C. 8 0,05	
C. 9	
C. 10	

ID **23,14**

P % **10,19**

O. % **1,15**

N. % **0,98**


A. % **64,54**

Le Chef de Service Laboratoire

(Signature)

Figure III-3: Les analyses de ballon V5 (Ballon de séparation gaz/liquide sortie section réactionnelle).

ENTREPRISE NATIONALE DE RAFFINAGE DE PETROLE


Activité Aval
Division Raffinage
Raffinerie de Sikkda
DEPARTEMENT TECHNIQUE
SERVICE LABORATOIRE

Date : 15/03/2022

UNITE 101-103 ~~BAC DE CHARGE~~

Echantillon <u>FC₁</u>	Heure <u>15H30</u>
Densité G / ML	Couleur Saybolt
Distillation	Docter Test
5% Vol	Souffre P.P.M
10% Vol	Plomb P.P.B
30% Vol	Octane Number
50% Vol	Arsenic P.P.B
90% Vol	P. Moléculaire
95% Vol	H20 EN P.P.M
P. Final	Azote P.P.M

COMPOSITION CHROMATOGRAPHIQUE

Paraffine % <u>P</u> C. 4 C. 5 C. 6 <u>12,45</u> C. 7 <u>19,89</u> C. 8 <u>21,67</u> C. 9 <u>13,28</u> C. 10 <u>1,96</u> C. 11 Naphtènes % <u>P</u> C. P <u>0,08</u> C. Hexane C. Pentane <u>2,98</u> C. 7 <u>5,9</u> C. 8 <u>4,01</u> C. 9 <u>6,56</u> C. 10 <u>2,45</u>	Olephines % C. 5 C. 6 C. 7 Aromatiques % <u>P</u> Benzène <u>1,64</u> Toluène <u>2,23</u> C. 8 <u>3,87</u> C. 9 <u>0,69</u> C. 10 <u>0,31</u>
---	--

P %	<u>69,25</u>
O %	<u>21,98</u>
N %	<u>8,77</u>

Le Chef de Service Laboratoire

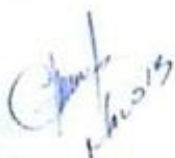

 15/03/22

Figure III-4 : Les analyses de la charge (Fond C1).

Résumé

Résumé

Le reformage catalytique est un procédé majeur dans le raffinage du pétrole, il permet de convertir les coupes naphtha de pétrole à faible indice d'octane en bases pour carburant à haut indice d'octane. D'autres produits sont obtenus par le reformage, à savoir l'hydrogène et les produits légers.

Nous avons étudié le reformage catalytique de coupe naphtha B sur un système catalytique industriel, fourni par UOP R-86 à base de Pt/Re ainsi que l'influence des variables opératoires sur la quantité et la qualité du réformât en effectuant un suivi des principaux paramètres opératoires.

Ces paramètres sont : la nature de la charge à traiter, le débit d'hydrogène, le rapport H₂/HC, la température de chauffe du four et des réacteurs, le taux de chlore à maintenir sur le support du catalyseur, la vitesse spatiale...etc.

Le suivi des paramètres a permis de relever plusieurs problèmes qui influent directement sur le bon fonctionnement de l'unité.

Mots clés : reformage, naphtha, indice d'octane, Pt-Re, aromatiques..

Abstract

Catalytic reforming is a major process in oil refining, converting low-octane petroleum naphtha cuts into high-octane fuel bases. Other products obtained by reforming are hydrogen and light products.

We studied the catalytic reforming of naphtha B on an industrial catalytic system, supplied by UOP R-86 based on Pt/Re, and the influence of operating variables on the quantity and quality of the reformat by monitoring the main operating parameters.

These parameters are: the nature of the charge to be treated, the hydrogen flow rate, the H₂/HC ratio, the heating temperature of the furnace and reactors, the level of chlorine to be maintained on the catalyst support, the space velocity, etc.

The monitoring of these parameters has revealed a number of problems that have a direct impact on the correct operation of the unit.

Key words: reforming, naphtha, octane number, Pt-Re, aromatics.

ملخص

الإصلاح التحفيزي هو عملية رئيسية في تكرير البترول ، وتحويل نفثا البترول منخفضة الأوكتان إلى قواعد وقود عالية الأوكتان. يتم الحصول على المنتجات الأخرى عن طريق الإصلاح ، وهي الهيدروجين والمنتجات الخفيفة.

درسنا الإصلاح التحفيزي للنافثا ب المقطوعة على نظام تحفيزي صناعي ، مقدم من UOP R-86 بناءً على Pt / Re بالإضافة إلى تأثير متغيرات التشغيل على كمية ونوعية إعادة التكوين من خلال مراقبة معايير التشغيل الرئيسية.

هذه المعايير هي: طبيعة الشحنة المراد معالجتها ، ومعدل تدفق الهيدروجين، ونسبة H₂/HC، ودرجة حرارة الفرن وتسخين المفاعل، ومحتوى الكلور الذي يجب الحفاظ عليه على دعم المحفز، والسرعة المكانية... وما إلى ذلك.

مكنت مراقبة المعايير من تحديد العديد من المشكلات التي تؤثر بشكل مباشر على الأداء السليم للوحدة. الكلمات المفتاحية: إعادة التشكيل ، النفثا ، رقم الأوكتان ، Pt-Re ، العطريات.