ع

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ 20 AOÛT 1955 SKIKDA

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DÉPARTEMENT DE GÉNIE DES PROCÉDÉS

Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Filière : **Hygiène et sécurité industrielle**
Spécialité : **Hygiène et sécurité industrielle**

Suivi des paramètres et contrôle des performances du catalyseur de l'unite reforming II unité 103 RA1K- Skikda

Soutenu le 25/06/2023

Réalisés par :

Boughagha Souhaybe

Dechir Dirar

Encadrée par :

DR. Chahrazed SAADI

Année Universitaire 2022- 2023

Remerciements

On remercie dieu le tout puissant de nous avoir donné la santé et la volonté d'entamer et de terminer ce mémoire.

Nous tenons à exprimer nos vifs remerciements et notre profonde gratitude à

M.CHAHRA SAADI, de nous avoir encadrés dans notre mémoire de fin d'étude.

Un gros merci également à nos familles pour leurs soutiens aussi bien moral que financier et pour leurs sacrifices.

Nous tenons également à remercie tous le staff administratif et pédagogique de la Faculté de Pétrochimie SKIKDA, nos amis et tous les étudiants du Master d'étude fondamentales.

Finalement, nous remercions tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicace

Nous dédions ce travail :

À nos chers parents qui nous ont toujours poussés à aller loin dans nos études,

À nos frères et sœurs qui ont été une source d'inspiration,

À nos proches qui nous ont soutenus tout au long de ce parcours,

À nos amis qui ont partagé nos réussites et nos défis,

Merci à tous ceux qui ont été présents pour nous et qui nous ont encouragés

Résume

L'étude sur les procédés d'amélioration de l'indice d'octane au niveau de la raffinerie de Skikda RA1K. Qui joue un rôle important dans la production essence et diesel pour répondre aux besoins du marché national et autres. L'unité de reformage catalytique

(U103) est une des bases de la raffinerie, qui s'intéresse à augmenter et à améliorer la Qualité de l'essence pour avoir un indice d'octane élevé (NO=94). Le calcul de Vérification de paramètres des performances du catalyseur a donné des résultats qui sont en accord avec le design ce qui montre le bon fonctionnement de l'unité.

Mots-clés: Indice d'octane, Reformage catalytique, Raffinerie, UOP86,

Abstract

The study on the processes for improving the octane number at the refinery level of Skikda RA1K. This plays an important role in the gasoline and diesel production for meet the needs of the national and other markets. The catalytic reforming unit (U103) is one of the bases of the refinery, which is interested in increasing and improving the quality of gasoline to have a high octane number (NO=94). The calculation of Verification of performance parameters of the catalyst gave results which are in accordance with the design which shows the proper functioning of the unit.

Keywords: Octane number, Catalytic Reforming, Refinery, UOP86.

ملخص

دراسة حول عمليات تحسين رقم الأوكتان على مستوى المصفاة التي تلعب دورا هاما في إنتاج البنزين والديزل لتلبية احتياجات الأسواق الوطنية وغيرها..وحدة الإصلاح التحفيزي (تحت 103) هي واحدة من قواعد المصفاة ، والتي تهتم بزيادة وتحسين جودة البنزين لديها عدد أوكتان عالية (لا=94)

.حساب التحقق من معلمات أداء المحفز أعطى النتائج التي هي وفقا للتصميم مما يدل على حسن سير العمل في الوحدة

, الكلمات المفتاحية: رقم الأوكتان ، الإصلاح التحفيزي ، المصفاة ، يو بي 86

Sommaire

Liste des figures

Liste du tableau

Liste des abréviations

Introduction générale …….. 1

Chapitre I :

Présentation et historique de la raffinerie de Skikda RA1K

Introduction 3

I.1. Vue historique sur l'organisation de l'activité raffinage 3

I.2. La raffinerie de Skikda (RA1/K) 4

I.2.1.Présentation de la raffinerie de Skikda 4

I.2.2 L'objectif de la RA1 5

I.2.3 Les principales installations de la RA1K 5

I.2.4 Présentation des différentes unités de production 6

I.3.1. Projet de réhabilitation et adaptation de la raffinerie de Skikda 10

I.3.2 Capacité de traitement et de production avant et après la réhabilitation 12

Chapitre II : la catalyse et le catalyseur

II.1. Le Catalyseur 15

II.2. Mode d'action d'un catalyseur et mécanisme de l'acte catalytique : 15

II.3. Les propriétés et caractéristique du catalyseur : 16

II.3.a. L'activité : 16

II.3.b. La sélectivité : 16

II.3.C. La stabilité : 17
II.4. Préparation de catalyseurs : 17
II.4.a. Co-précipitation 18
II.4.b. Imprégnation : 19
II.4.b.1. Imprégnation sans interaction : 19
II.4.b.2. Imprégnation avec interaction : 19
II.4.C. Précipitation : 19
II.4.d. Séchage : 20
I.4.e. Calcination : 20
II.4.f. Réduction 20
II.5. Le Support catalytique 20
II.5.1. Le choix du métal actif : 21
II.5.2. Les catalyseurs monométalliques 22
II.5.3. Les catalyseurs bimétalliques 22
II.5.4. Les métaux nobles 23
II.6. Les systèmes à base de palladium : 24
II.7. Influence de la structure et le support sur l'activité catalytique : 25
II.7.1. Facteur électronique dans l'activité catalytique : 26
II.7.2. Facteur géométrique dans l'activité catalytique : 26
II.8. Les Critères de choix du catalyseur : 26
II.8.1. Le Choix du catalyseur actif : 27
II.9. L'analyse de la réaction catalytique : 27
II.9.1. Classifications des propriétés catalytiques : 28
I.9.2. Le choix des conditions expérimentales de la réaction : 29
I.9.3. La détermination des propriétés catalytiques et physico-mécaniques 29

Chapitre III : Les Procédés catalytiques

Partie 1 : Procédé de reformage catalytique 31
III.1. Principales réactions chimiques du prétraitement de naphta 31
III.2. Principales réactions chimiques de reforming 31
I.3. Considérations thermodynamiques et cinétiques des réactions de reforming 32
I.3.1. Déshydrogénation des cyclanes en hydrocarbures aromatiques : 32
I.3.2. Déshydrocyclisation des paraffines 34

I.3.3.Isomérisation des n-paraffinesen isoparaffines et desalkylcyclopentanes en alkylcyclohexanes 35
III.3.4. Hydrocraquage et hydrogénolyse des paraffines et des naphtène 37
III.4. Impact des variables opératoires 38
III.4.1 Température 38
III.4.2 Pression 39
III.4.3 Vitesse spatiale 39
III.4.4 Rapport molaire H2/HC 40
III.5. Différents types de procédés de reformage catalytique 41
Partie 2 : L'Hydrogénation catalytique 44
III.1. L'Hydrogénation hétérogène usuelle : 44
III.2. Les composés aromatiques nitrés : 45
III.3. La réduction du groupement nitré 45
III.4. Mécanisme réactionnel de la réaction d'hydrogénation du p chloronitrobenzène 46
Partie 3 : Le procédé d'isomérisation 47
III.1 Définition 47
III.2 L'objectif de procédé 48
III.3. Importance du procédé d'isomérisation 49
III.4 Différents procédés industriels d'isomérisation 49
III.4.1 Procédé en phase liquide sur catalyseur au chlorure d'aluminium 49
III.4.1.1 Procédé isomate (standard-oil Indiana) 49
III.4.1.2 Procédé Shell 50
III.4.2 Procédé d'isomérisation en phase vapeur sur catalyseurs d'hydrogénation sur support acide 50
III.4.2.1 Procédé Penex 50
III.4.2.2 Procédé ISO-KEL (M.W. KELLOGG CO) 50
III.4.3 Procédé d'isomérisation avec et sans implémentation d'un DIH 51
III.4.3.1 Technologie once through directe 51
III.4.3.2 Implémentation d'un déisohexaniseur 52
III.5 L'unité d'isomérisation 53
III.5.1 Rôle de l'hydrotraitement 53
III.5.2 Section hydrotraitement 54
III.5.3 Les réactions d'hydrotraitement 54
III.5.3.1 Réaction d'hydroraffinage 54

III.5.3.2 Réaction d'hydrogénation 54
III.5.3.3 Elimination des métaux 54
III.5.4 Equipements du procédé 55
III.5.5 Section isomérisation 55
III.5.6 Caractéristique de procédé 55
III.5.7 Les différentes sections de l'unité 56
III.5.7.1 Section Sécheurs 56
III.5.7.2 Section isomérisation 56
III.5.7.3 Section stabilisation 57
III.5.7. 4 Section scrubber 57
Partie 4 : Craquage catalytique …. 59
III.1.Définition 59
III.1.3.Craquage des principales familles d'hydrocarbures 61
III.1.3.1. Craquage des paraffines 61
III.1.3.2. Craquage des naphtène 61
III.1.3.3. Craquage des oléfines 61
III.1.3.4. Craquage des aromatiques 62
III.2. Les procédés de craquage catalytique 62
III.2.1. Le craquage catalytique à lit fixe 63
III.2.3. Le Craquage catalytique à lit mobile T.C.C 63

Chapitre IV : Suivi des paramètres opératoires et Calcul des performances du catalyseur UOP R-98

IV.1 Suivi des paramètres 63
IV.1.1 But de l'étude 63
IV.1.2 Méthodologie de l'étude 63
IV.1.3 Suivi des paramètres de fonctionnement 63
IV.1.3.1 Point initial et point final de la distillation ASTM de la charge (PI / PF) 63
IV.1.3.2 Rapport hydrogène/hydrocarbure (H2/HC) 65
IV.1.3.3 Vitesse spatiale 67
IV.1.3.4 Perte de charge le long du lit catalytique 69

IV.1.3.5 Chute de température le long du lit catalytique 72

IV.1.3.6 Température WAIT (Température d'Entrée Pondérée -TEP-) 76

IV.1.3.7 Rapport Eau/Chlore de la fonction acide (H2O / Cl) et teneur en chlore sur le support du catalyseur (Cl / Cat) 77

IV.1.3.7.1 Rapport Eau/Chlore 78

IV.1.3.7.2 Teneur en chlore sur le catalyseur 78

IV.1.3.8 Indice d'octane (NO) 81

IV.1.3.9 Indice de réformabilité 82

IV.1.3.9.1 Détermination de KUOP et N+2A d'une charge 82

IV.2 Détermination des propriétés catalytiques et Calcul des performances du catalyseur R-98 86

IV.2.1 But de l'étude 86

IV.2.2 Méthodologie de l'étude 87

IV.2.3. Calcul de l'activité du catalyseur 87

IV.2.3.1. Température moyenne pondérée des réacteurs (WAIT) 87

IV.2.3.2 Calcul de Δ (WAIT) 89

IV.2.4 Calcul de la sélectivité du catalyseur 90

IV.2.4.1 Effets des variables sur le rendement du reformat 90

IV.2.4.2 Effet total des variables sur le rendement du reformat 94

IV.2.5 Calcul de la stabilité du catalyseur 95

IV.2.5.1 Calcul des vitesses de désactivation relatives du catalyseur 95

IV.2.5.2 Calcul des rapports de désactivation relative propre du catalyseur 96

Liste des figures

Chapitre I

Figure I-1 : Situation géographique de la RA1/K

Figure I-2 : Organigramme de la RA1K

Figure I-3 : Configuration avant la réhabilitation de la raffinerie

Figure I-4 : Configuration final de la raffinerie

Figure I-5 : Les interconnexions de la RA1K au sein du pôle hydrocarbures

Chapitre II

Figure II-1 : Variation de l'énergie du système en fonction de la cordonné de la réaction.

Figure II-2 : Les différentes étapes pour la préparation du catalyseur

Figure II-3 : Représentation schématique du support catalytique

Chapitre III

Figure III-1 : Réactions chimiques du prétraitement.

Figure III-2: Exemple de déshydrogénation des naphtènes en aromatiques.

Figure III-3 : Exemple de déshydrocyclisation des paraffines en aromatiques.

Figure III-4 : Exemple d'isomérisation des alkylcyclopentanes en alkylcyclohexanes.

Figure III-5 : Exemple d'isomérisation des paraffines en iso-paraffines.

Figure III-6 : Exemple de transformation des alkylcyclopentanesen aromatiques.

Figure III-8 : Exemple d'hydrogénolyse des paraffines.

Figure III-10 : Schéma du procédé du reformage catalytique semi-régénératif.

Figure III-11 : Schéma du procédé de reforming catalytique cyclique.

Figure III-12 : Schéma du procédé de reforming catalytique régénératif (UOP).

Figure III-13 : Schéma du procédé de reforming catalytique régénératif (Axens).

Figure III-4 : Les solvants polaires protiques

Figure III-5 : Les solvants apolaires aprotiques

Figure III-6 : Mécanisme réactionnel de la réaction d'hydrogénation du p-chloronitrobenzène.

Figure III-1 : Principe de l'isomérisation

Figure III-2 : Schéma de technologie once through

Figure III-3 : Schéma du procédé d'isomérisation avec implémentation d'un DIH

Figure III-4 : But de l'hydrotraitement

Figure III-5 : Schéma descriptif de l'unité d'isomérisation

Chapitre IV

Figure IV-1 : Suivi du point initial et point final de la distillation ASTM de la charge

Figure IV-2 : Suivi du rapport H_2/HC

Figure IV-3 : Suivi de la vitesse spatiale

Figure IV-4 : Suivi de la perte de charge le long du lit catalytique du réacteur R31

Figure IV-5 : Suivi de la perte de charge le long du lit catalytique du réacteur R32

Figure IV-6 : Suivi de la perte de charge le long du lit catalytique du réacteur R33

Figure IV-7 : Suivi de la perte de charge le long du lit catalytique du réacteur R34

Figure IV-8 : Suivi de la chute de température le long du lit catalytique du réacteur R31

Figure IV-9 : Suivi de la chute de température le long du lit catalytique du réacteur R32

Figure IV-10 : Suivi de la chute de température le long du lit catalytique du réacteur R33

Figure IV-11 : Suivi de la chute de température le long du lit catalytique du réacteur R34

Figure IV-12 : Suivi de la température WAIT

Figure IV-13 : Suivi du rapport Eau/Chlore de la fonction acide (H_2O / HCl)

Figure IV-14 : Suivi du rapport de la teneur en chlore sur le support du catalyseur (Cl / support)

Figure IV-15 : Suivi de l'indice d'octane NO

Figure IV-16 : Correction de la température d'ébullition moyenne

Figure IV-17 : diagrammes Kuop

Figure IV-18 : Suivi de l'indice de réformabilité

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I-1 : Les capacités de traitement et de production avant et après la réhabilitation de la RA1/K.

Chapitre II

Tableau II-1 : Classifications des catalyseurs solides pour des réactions données.

Tableau II-2 : Une classification générale des réactions d'hydrogénations avec des catalyseurs applicablIes.

Chapitre III

Tableau III-1 : Densité des naphtènes et des aromatiques (C7 et C8)

Tableau III-2 : RON des naphtènes et des aromatiques C7 et C8

Tableau III-3 : Densité des n-paraffines et des aromatiques (C7 et C8)

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

Tableau III-5 **:** pourcentage de conversion.

Chapitre IV

Tableau IV-1 :Suivi du point initial et point final de la distillation ASTM de la charge

Tableau IV-2 : Suivi du rapport H_2/HC

Tableau IV-3 : Suivi de la vitesse spatiale

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

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

Tableau IV-6 : Suivi de la température WAIT

Tableau IV-7 : Suivi du rapport Eau/Chlore de la fonction acide (H_2O / HCl) et de la teneur en chlore sur le support du catalyseur (Cl / support).

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

Tableau IV-9 :distillation ASTM de la charge cas design

Tableau IV-10 : méthode de calcul Kuop et N+2A

Tableau IV-11 : Suivi de l'indice de réformabilité

Tableau IV-12 : Température moyenne pondérée des réacteurs (WAIT) calculée

Tableau IV-13 :Température moyenne pondérée des réacteurs (WAIT) actuelle

Tableau VI-14 Différence entre WAIT calculée et actuelle

Tableau IV-15 : Données des variables influant sur le rendement

Tableau IV-16 Effet de l'indice d'octane

Tableau IV-17 Effet de la réformabilité

Tableau IV-18 Effet de la pression

Tableau IV-19 :Effet du point d'ébullition à 50%

Tableau IV-20 : Effet total des variables sur le rendement du reformat

Tableau IV-21 : Données des variables influant sur la stabilité du catalyseur

Tableau IV-22 : Vitesses de désactivation relative

Tableau IV-23 : Rapports de désactivation relative propre du catalyseur

Abréviation

FCC : Fluid Catalytic Cracking (ou Craquage catalytique à lit fluidisé)

FAU : Faujasite type de zéolithe

HC: Hydrocarbures

HCO: Heavy Cycle Oil

Jet A1 : Carburant pour aviation (kérosène)

LCO : Light Cycle Oil

LPG : Liquefied petroleum Gas (ou GPL gaz de pétrole liquéfié)

MA : Micro Activité

MI203 202 : Mixeur 203 202

L : Largeur d'une baie [m]

P : Pas triangulaire de positionnement des tubes dans le faisceau [m]

N TF : Nombre Total Des Tubes,

NR : Nombre De Rang

Sf : Surface faciale, [m²]

lf : Largeur du faisceau, [m²]

LT : Longueur Des Tubes [m]

STN : Surface Des Tubes Nus, [m²]

DE : Diamètre Extérieur Des Tubes, [M]

G : Gramme

K : Constante De Vitesse

KV : Kilo-Volte

L : Litre

M : Mol/l

Ma : Milliampère

Min : Minute

Ml : Millilitre

NM : Nanomètre

Tr/min : Tours par minute

GPL : Gaz De Pétrole Liquéfié

RFCC : Craquage Catalytique De Résidu Atmosphérique

Introduction Générale

Le raffinage du pétrole est un procédé industriel qui permet de transformer le pétrole brut en différents produits finis tels que l'essence, le fioul lourd ou le naphta. Mélange hétérogène d'hydrocarbures divers (molécules composées d'atomes de carbone et d'hydrogène), le pétrole brut est inutilisable en l'état brut (il existe plusieurs types de pétrole brut qui se distinguent entre autres par leur viscosité et leur teneur en soufre).

Ses composants doivent être séparés afin d'obtenir les produits finaux exploitables directement. Le raffinage du pétrole s'effectue en trois grandes étapes : La distillation du pétrole brut en vue d'obtenir les produits intermédiaires, La transformation et l'amélioration de la qualité des coupes au sein des différentes unités de raffinage et La fabrication des produits. D'où l'utilisation des procédés tels que le craquage catalytique, l'isomérisation catalytique et le reformage catalytique et d'autres procédés ….

Le reformage catalytique est une opération chimique servant à valoriser une fraction du pétrole (le naphta lourd) en essence. La réaction se fait sous pression et à haute température (de l'ordre de 500 à 550 °C).

Les catalyseurs utilisés sont des solides poreux sous la forme de bâtonnets, de billes ou de grains et comprennent généralement de l'alumine pure comme support, du chlore, du platine et au moins un métal additionnel choisi dans le groupe formé par les métaux des groupes 7, 8, 9, 10, 13 et 14. Ce sont des catalyseurs bifonctionnels, c'est- à-dire qu'ils sont constitués de deux fonctions, une métallique et une acide, chacune des fonctions ayant un rôle bien défini dans l'activité du catalyseur. La fonction métallique assure essentiellement la déshydrogénation des naphtènes et des paraffines et l'hydrogénation des précurseurs de coke.

Notre objectif de cette étude est d'améliorer l'indice d'octane par la modification des paramètres de fonctionnement du réacteur de reformage catalytique de l'unité 103 au niveau du réacteur. Le suivi du cycle de vie et l'état du catalyseur nécessite de faire une étude de ces performances pour anticiper l'arrêt de l'unité pour entreprendre sa régénération Notre mémoire est structuré de cette manière :

Il est divisé en quatre chapitres, le 1 er est présentation de la raffinerie RA1K et l'unité d'affectation (unité 103),

Chapitre 2 est dédié à une étude sur la catalyse et les catalyseurs,

Chapitre 3 un aperçu sur les différents procédés utilisant les catalyseurs,

Le quatrième chapitre quant à lui est suivi des performances du catalyseur Pt-Re chloré supporté par l'alumine par calcul de la vitesse spéciale, le rapport H 2 /HC , le Point initiale et le finale, indice d'octane …..

A la fin, on clôture notre mémoire par une conclusion.

Chapitre I :

Présentation et historique de la raffinerie de Skikda RA1K

Introduction

Dans le cadre de notre mise en situation professionnelle, nous avons effectué notre stage au niveau de la raffinerie de Skikda RA1K, dans ce qui suit une générale description est donnée.

I.1. Vue historique sur l'organisation de l'activité raffinage

A l'origine le raffinage a été une activité intégrée dans la société SONATRACH. En janvier 1982 le raffinage et la distribution des produits pétroliers sont séparés et érigés en entreprise nationale de raffinage et distribution des produits pétroliers ERDP. L'ERDP crée par décret80-101 du 06 avril 1980 dans le cadre de la restructuration de la SONATRACH, mise en place le 02 janvier 1982, l'ERDP est placée sous tutelle du ministère de l'énergie et des industries pétrochimiques. À partir du 02 février 1985 l'ERDP a été transformée sous le nom commercial qui est la NAFTAL, cette dernière est subdivisée en quatre unités à savoir :

* Unité NAFTAL de raffinage.

* Unité NAFTAL de distribution.

* Unité NAFTAL de maintenance.

* Unité NAFTAL portuaire.

A compter du 25 août 1987 et par décret 87 fut créé l'entreprise nationale NAFTEC de l'entreprise nationale NAFTAL et mise en place le 02 janvier 1988. Elle est pour mission de promouvoir, développer, gérer et organiser l'industrie de raffinage : traitement du pétrole brut et du condensât ainsi que du brut réduit importé en vue d'obtenir des produits raffinés destinés à la consommation nationale et à l'exportation. Le nombre total des travailleurs est environ 4500 travailleurs présenté sur l'ensemble de trois raffineries avec la direction générale [1].

I.2. La raffinerie de Skikda (RA1/K)

I.2.1.Présentation de la raffinerie de Skikda

Le complexe de raffinerie de pétrole de Skikda, baptisé RA1/K, a pour mission de transformer le pétrole brut provenant de Hassi Messaoud brut en produits pétroliers répondants à des spécifications requises (Normes nationales et internationales).

Il a une capacité de traitement actuelle égale à 16,8 millions t/an, ainsi que le brut réduit importé (277.000 t/an) [1].

a) Situation géographique

Cette raffinerie est située dans la zone industrielle à 7Km à l'Est de Skikda et à 2Km de la mer (Figure I.1), elle est aménagée sur une superficie actuelle égale à 250 hectares avec un effectif à l'heure actuelle de 1550 travailleurs environ. Elle est alimentée en brut algérien par l'unité de transport-Est (ETU) de Skikda, qui est une station intermédiaire de Hassi Messaoud. Le complexe est alimenté par un pipe-line de longueur de 760 km [1].

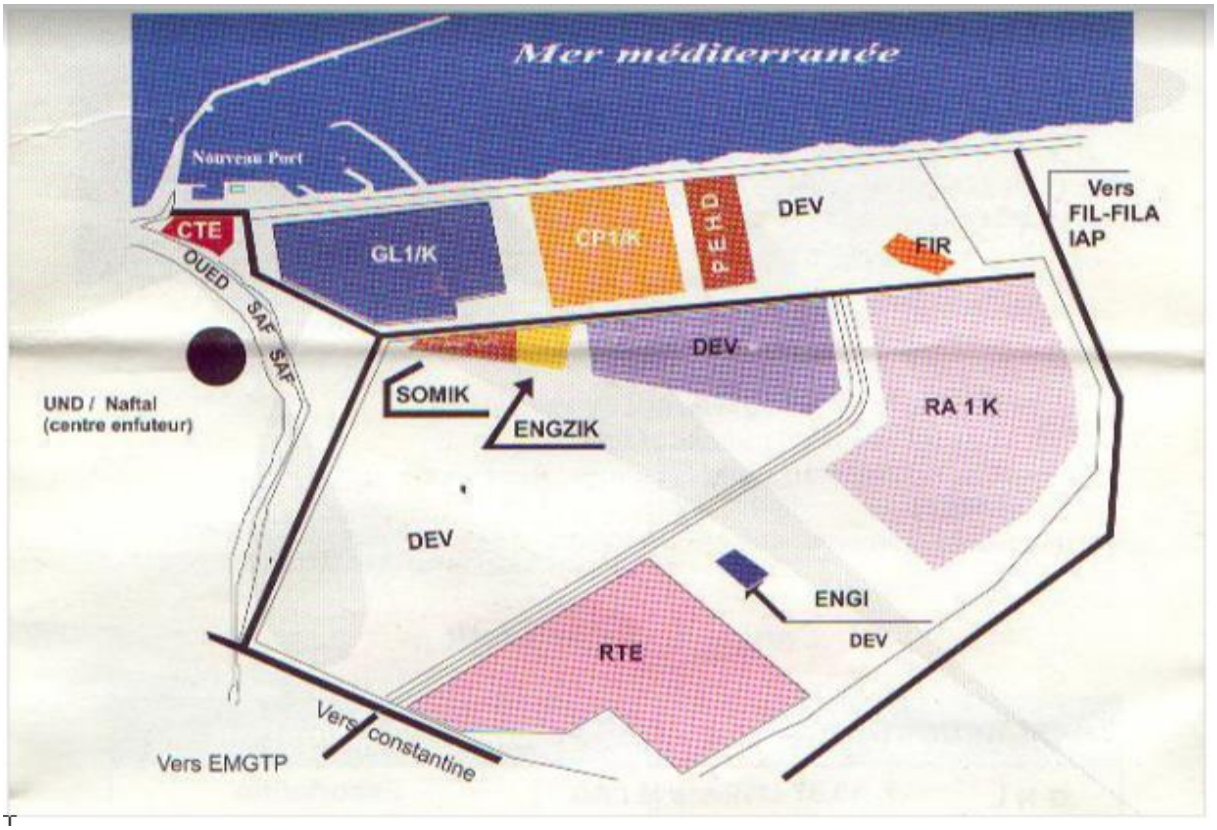


Figure I.1 : Situation géographique de la RA1K dans la zone industrielle de Skikda [1].

b) Organigramme de la RA1K

L'organigramme de la raffinerie de skikda est représenté dans la figure I.2

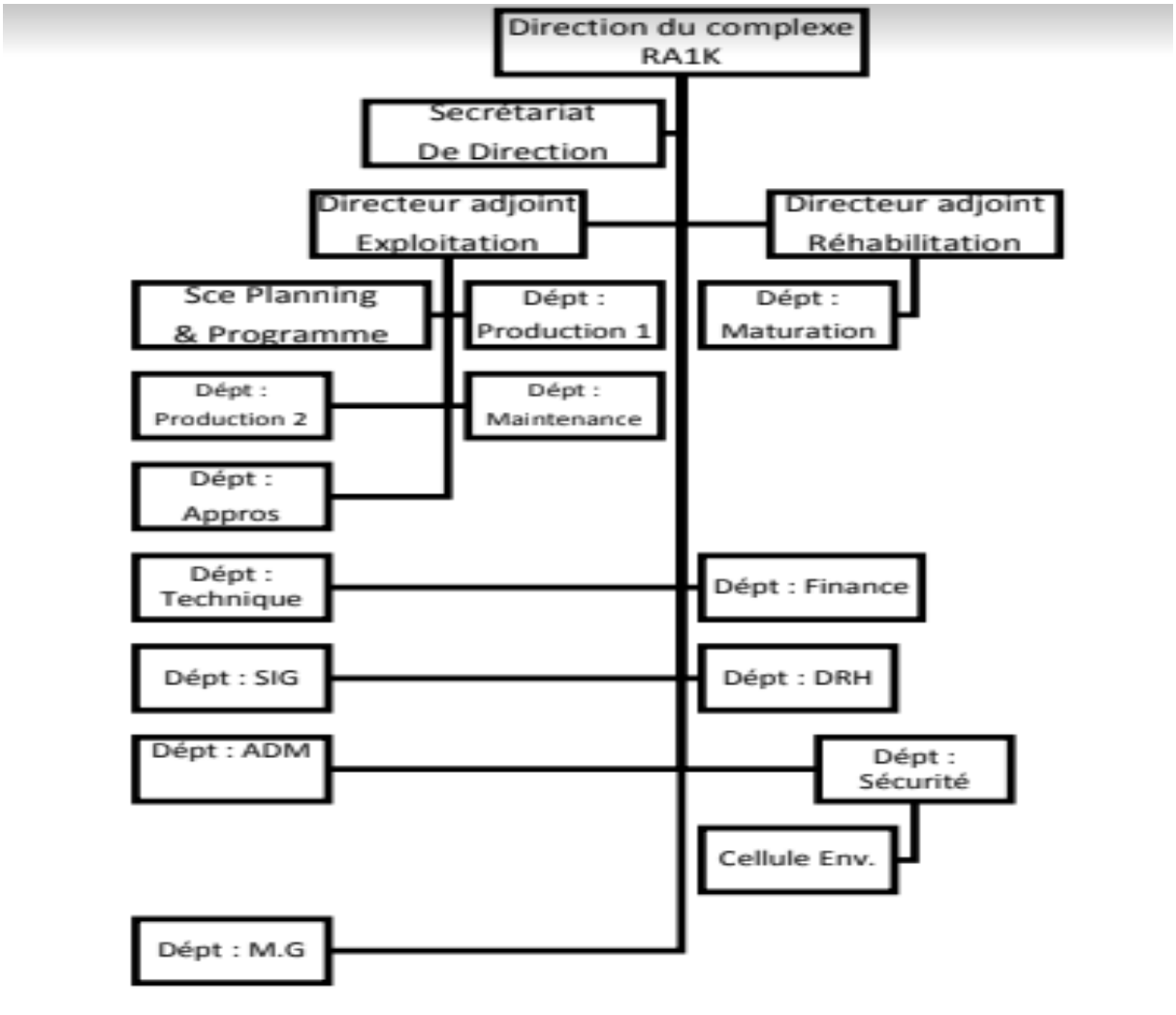


Figure I.2 : Organigramme de la RA1K [1]

I.2.2 L'objectif de la RA1

Les deux objectifs principaux de cette raffinerie sont de :

- Continuer à assurer la couverture des besoins du marché national en produits raffinés, sur le plan quantitatif et qualitatif [1].

- Continuer à offrir des produits raffinés, destinés à l'exportation répondants aux normes en vigueur sur les marchés internationaux [1].

I.2.3 Les principales installations de la RA1K

La raffinerie est divisée en différentes zones et en outre elle comprend 16 unités de production:

- 02 unités de distillation atmosphérique (TOPPING), Unité 10 et 11.
- Unité 100 de prétraitement et de reforming catalytique (Magnaforming).
- Unité 101/103 de prétraitement et de reforming catalytique (Platforming).
- Unité 30/31 et 104 : gaz plant (traitement et séparation des gaz GPL)[6].
- Unité 200 d'extraction et de fractionnement des aromatiques.
- Unité 400 de cristallisation et séparation du paraxylène.
- Unité 500 de l'isomérisation des xylènes.
- Unité 70 de distillation sous vide (production des bitumes).
- Unité 700/701 et 702/703 de l'isomérisation des paraffines.
- Unité C.T.E 1050: centrale thermique électrique et utilités (C.T.E1).
- Centrale thermique électrique et utilités (C.T.E2).
- Unité 900 de la production d'hydrogène.
- Unité 600 de stockage, mélange et expédition (MEL.EX) ; MELEX nord, Est et sud.[1]

I.2.4 Présentation des différentes unités de production

- **Unité de distillation atmosphérique**

(U10-11) est Le Topping ou la distillation atmosphérique a pour but de fractionner le brut en différentes coupes pouvant être utilisées pour l'obtention de produits finis (naphta, gas-oil, jet). Elles traitent le brut de Hassi Messaoud pour avoir les produits suivants : G.P.L, Iso-pentane, Naphta A, Naphta B (65°-150°) Naphta C (150°- 180°) Kérosène (180° -225°) Gasoil léger (225°-320°) Gasoil lourd (320°-360°) Résidu (360°)[1].

- **Unité de magnaforming U100 et Platforming**

L'unité 100 et 103 appelée auparavant Magnaforming, elle utilisait un catalyseur à base de magnésium. Actuellement et après revamping les deux unités ont le même type de catalyseur à base de platine (platforming), les deux unités ont pour but de transformer le naphta moyen obtenu du Topping en réformât utilisé comme charge pour les unités d'aromatiques (unité 200 et 400). Cette transformation a pour conséquence une

augmentation de l'indice d'octane de 45 à 99 permet ainsi d'utiliser le réformât obtenu pour la fabrication des essences [1].

- **Unité d'extraction des aromatiques**

U200 est L'unité L'installation d'extraction des aromatiques a été projeté pour extraire de l'essence réformée des aromatiques qui seront fractionnées par la suite en benzène et toluène très pures. La charge est constituée par la coupe de réformât léger provenant directement de la colonne C5 splitter du réformât de l'unité 100 [1].

- **Unité de séparation du para-xylène**

(U400) Cette unité est conçue pour récupérer le paraxylène, un produit très recherché sur le marché.

La charge venant de l'unité de magnaforming (avant réhabilitation), permet par cristallisation de séparer le paraxylène des autres xylènes (méta-ortho) et éthyl-benzène. Le paraxylène est commercialisé comme telle, le reste peut être utilisé comme base pour l'obtention des essences ou commercialisé sous forme de mélange xylènes pouvant être utilisé comme solvant pour la fabrication des peintures, etc [1].

- **Unité de production de bitume**

L'unité 70 a été conçue pour traiter 271 100 t/an de brut réduit importé (BRI). [6] Elle se compose principalement d'une colonne de distillation sous vide et d'un réacteur d'oxydation des bitumes. Le produit de fond de colonne est le bitume routier ordinaire qui est envoyé :

-Une partie vers le stockage.

-L'autre partie comme charge à la section d'oxydation où elle sera oxydée au moyen de l'air en bitume oxydé [1].

- **Unité d'isomérisation du naphta légère A U700/701/702/703**

A U700/701/702/703 est l'isomérisation des parafine

- **Unité de séparation et traitement des gaz**

U30-31-104 Ces unités sont destinées à traiter les gaz liquides venant des unités 10, 11,100 et 103

Unité30: Traite le gaz liquide provenant de l'unité 100 en particulier celui de tête de la colonne C7 où les GPL sont séparés du pentane [1].

Unité31: Reçoit les gaz provenant de la tête des colonnes de stabilisation de l'essence des deux unités de Topping [1].

Unité104: Elle a été conçue dernièrement avec la nouvelle unité de Platforming 103 afin de traiter les GPL venant de cette unité [1].

- **Unité Melex**

La raffinerie possède une capacité de stockage de 2.500.000 T/ans environ. L'unité comprend les équipements nécessaires au mouvement blending et exportation des produits finis [1].

L'évacuation des produits finis se fait par un réseau de canalisation vers les deux ports de Skikda, Les dépôts G.P.L. et carburants de Skikda ainsi que le centre installation intégrée de distribution du Khroub (Constantine) [1].

L'évacuation du bitume routier se fait quant à elle par camions et par pipeline vers le port.

La majorité des produits finis est obtenue à partir de mélange de plusieurs produits de base, car il serait difficile d'obtenir directement (tout en restant dans les limites de la rentabilité) des produits répondant aux spécifications [1].

Unité 1050 : centrale thermoélectrique (CTE)

C'est le système nerveux de la raffinerie, la CTE se compose de 11 sections à savoir :

La section 62 pour la production d'eau déminéralisée.

La section 1020 pour le refroidissement de l'eau.

La section 1030 pour le stockage et le pompage de l'eau de barrage ou de l'eau potable

La section 1040 pour le stockage et le pompage de l'eau anti-incendie.

La section 1050 pour la génération de la vapeur « chaudières ».

La section 1060 pour la récupération et le traitement du condensât.

La section 1070 au système Fuel-gas.

La section 1080 pour la production de l'air instrument et l'air service.

La section 1100 pour le traitement des effluents.

La section 1110 de production de l'azote (N2).

La section de production de l'électricité [1].

- **Tour de refroidissement**

(Unité 1020) Elle satisfait d'une manière continue les besoins de la raffinerie en eau de refroidissement, en travaillant en circuit fermé. Les eaux polluées et chaudes provenant des unités de production sont traitées chimiquement afin d'éliminer les acides chlorhydriques HCL entraînés dans le circuit puis refroidies à l'aide d'une batterie d'aéro-réfrigérant et enfin renvoyées vers les différentes unités aux moyens des pompes [1].

- **l'azote**

(Unité1110) L'azote est produit à partir de l'air atmosphérique, ce dernier est aspiré puis comprimé à 7,7 bars par des compresseurs (généralement avec des compresseurs à membrane). L'oxygène est éliminé en deux étapes [1].

- **Circuit vapeur (HP, MP, BP)**

(Unité 1060 **)**Elle assure les besoins de la raffinerie en vapeur selon trois (03) *gammes :*

- Vapeur haute pression.

- Vapeur moyenne pression.

- Vapeur basse pression [1].

- **Air comprimé**

(Unité 1080) L'air atmosphérique est aspiré à travers deux (02) filtres puis comprimé par deux (02) compresseurs. Une partie de cet air filtré comprimée est envoyée vers les différentes unités

de production et l'autre partie subit un séchage à travers un lit d'alumine pour être utilisé dans le système de régulation pneumatique dans les différentes unités de production [1].

- **Unité de déminéralisation**

L'unité 62 est désignée pour déminéralisation l'eau dessalée provenant des CP1K ou GNL pour l'alimentation des chaudières et les autres unités [1].

- **Laboratoire de contrôle**

Le service laboratoire dépend du département technique, le laboratoire de la raffinerie est un laboratoire de control des unités et d'analyse des produits finis commercialisés soit vers le marché extérieur, soit vers le marché intérieur [1].

I.3.Programme de réhabilitation – modernisation et adaptation des installations de la raffinerie de Skikda

A l'effet de :

- Augmenter le niveau de sécurité des installations de la Raffinerie.
- Lever les contraintes d'exploitation.
- Adapter l'outil de production à l'évolution des spécifications des produits raffinés (normes européennes).
- Augmenter les capacités de raffinage de pétrole brut et de production des aromatiques, produits à très forte valeur ajoutée.
- Moderniser le réseau électrique.
- Moderniser l'instrumentation [1].

I.3.1. Projet de réhabilitation et adaptation de la raffinerie de Skikda

- Réhabilitation des deux unités de distillation atmosphérique avec augmentation de capacité de 10% pour le traitement du pétrole brut de qualité HASSI MESSAOUD.
- Réhabilitation des deux unités de séparation des GPL.
- Réhabilitation des utilités et des off-sites.
- Modernisation de l'instrumentation par l'installation d'un système numérique de contrôle commande et la construction d'une nouvelle salle de contrôle centralisée.
- Modernisation du système de réception et de distribution de l'électricité.

- Remise à niveau de l'unité de reforming catalytique (reforming 1) et reconfiguration de la chaîne de production des aromatiques par le revamping de l'unité de récupération du benzène et du toluène, la construction d'une unité de cristallisation du para-xylène et d'une unité d'isomérisation des xylènes.
- Construction de deux unités d'isomérisation des naphtas permettant de disposer d'une base à haut indice d'octane (2 x 347.000 TM/AN).
- Construction de deux unités d'hydrodésulfuration de gazole (2 x 2.627.000 TM /AN) : opération différée à une date ultérieure [1]. Les Figures I.3 et I.4 illustrent les configurations de la raffinerie de Skikda avant et après réhabilitation [1].

Les Figures I.3 et I.4 illustrent les configurations de la raffinerie de Skikda avant et après réhabilitation [1].

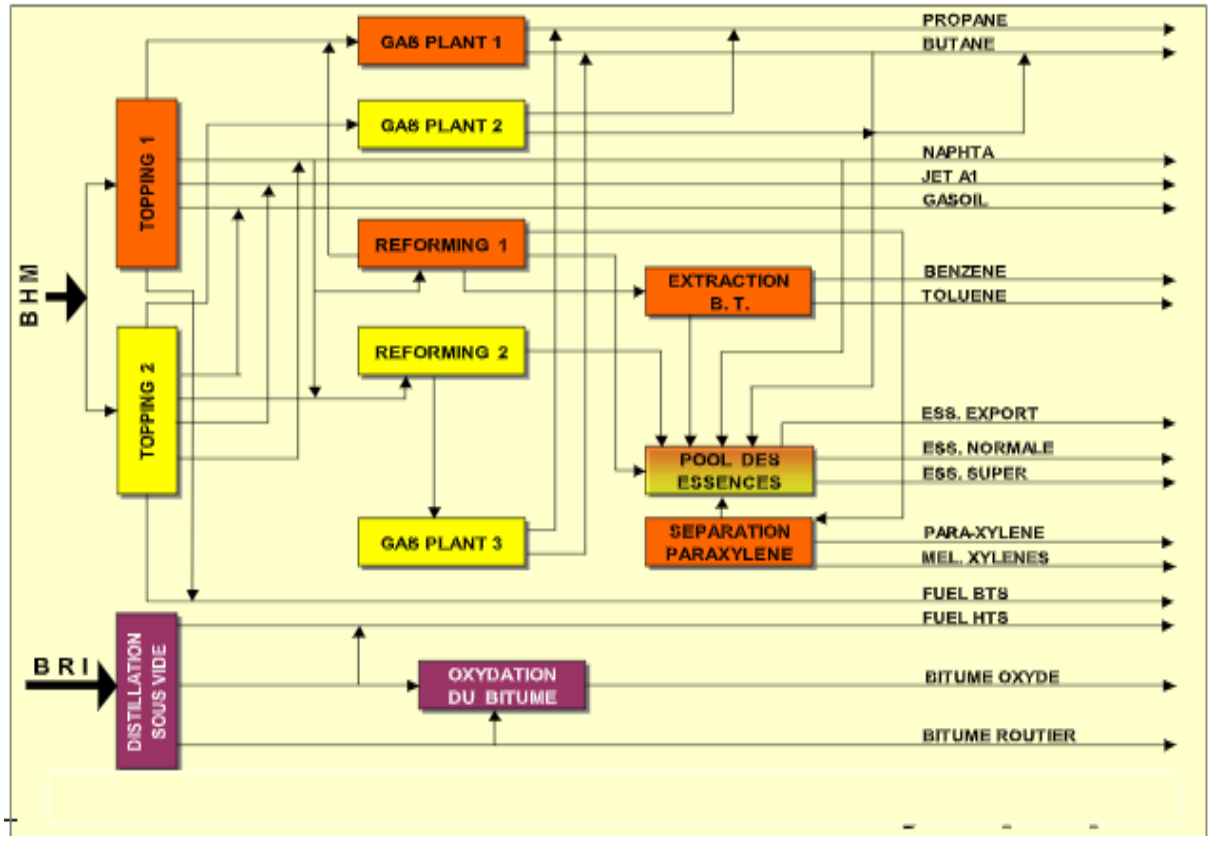


Figure I.3 : Configuration avant réhabilitation de la raffinerie [1]

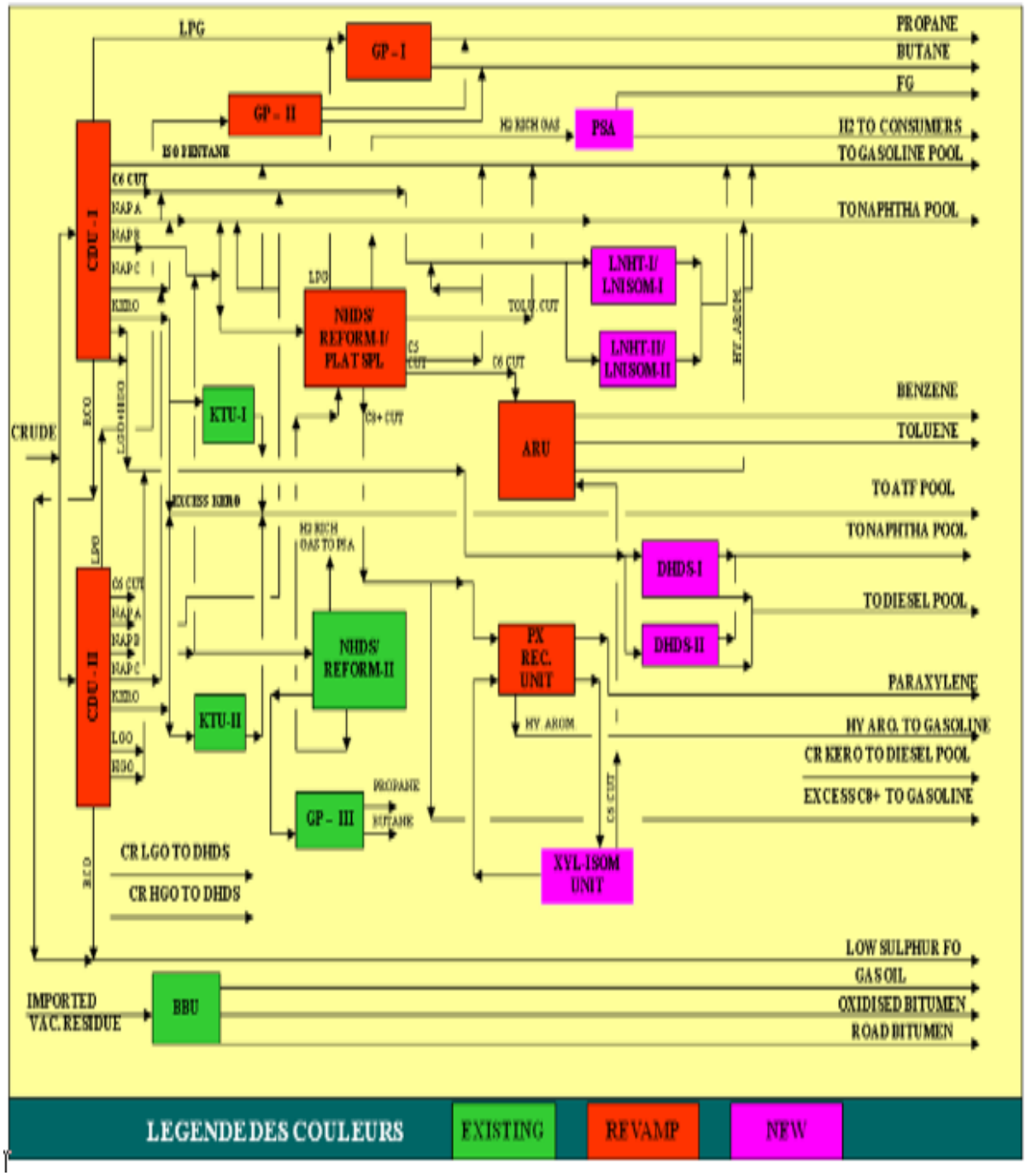


Figure I.4 : Configuration finale de la raffinerie [1]

I.3.2 Capacité de traitement et de production avant et après la réhabilitation

Le tableau suivant donne la relation de tonnages entre les matières première utilisées et les différents produits finis [1].

Tableau I.1 : Les capacités de traitement et de production avant et après la réhabilitation de la RA1/K.

Unité : (tonne/an)	Avant réhabilitation	Post réhabilitation	Quantités additionnelles	
Capacité de traitement				
Pétrole brut	15 000 000	16 500 000	1 500 000	10%
Brut réduit importé	277 000	277 000	-	-
Capacité de Production				
GPL	608 000	747 768	139 768	23%
Essences	1 718 000	2 135 400	417 400	24%
Naphta	1 943 000	2 009 120	66 120	3%
Kérosène	1 500 000	1 500 000	-	-
Gasoil	3 622 000	4 713 968	1 091 968	30%
Fuels	5 038 000	4 777 664	-290 336	-6%
Benzène	90 000	197 100	107 100	119%
Toluène	5 000	16 900	11 900	238%
Paraxylène	38 000	220 100	182 100	479%
Bitumes	145 000	145 000	-	-

I.3.3. Interconnexions de la RA1K au sein du pôle ‘’hydrocarbures de Skikda’’

La figure suivante schématise les interconnexions de la RA1K au sein du pôle hydrocarbures de Skikda.

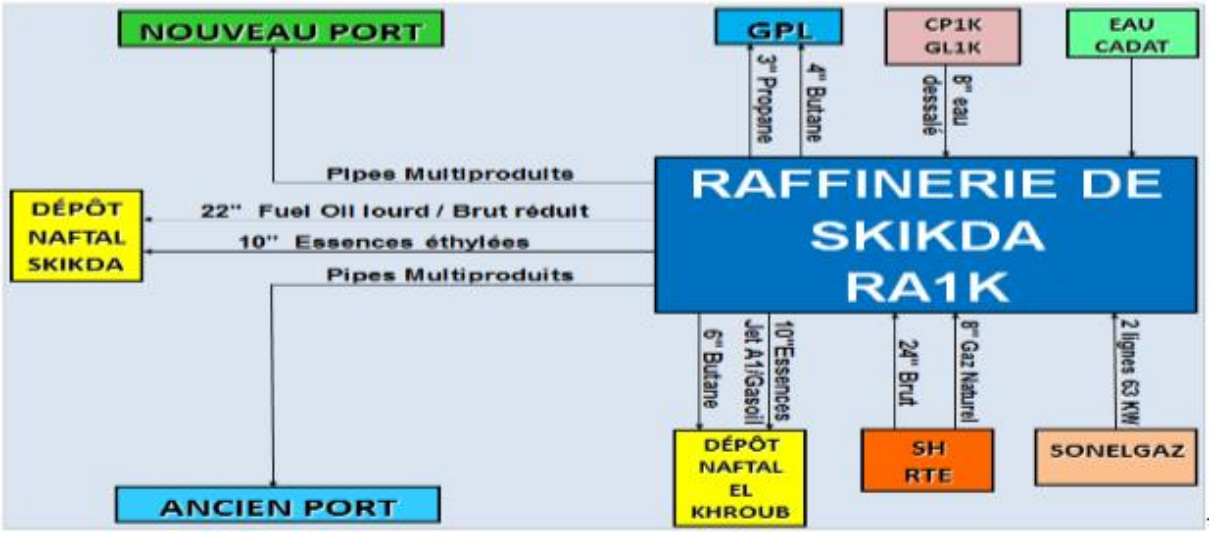


Figure I.5 : les interconnexions de la RA1K au sein du pôle hydrocarbures de Skikda [1].

Conclusion

La raffinerie de Skikda, suite au projet de réhabilitation, est actuellement dotée d'outils permettant de changer les schémas de formulation des essences.

Chapitre II : la catalyse et le catalyseur

II.1. Le Catalyseur

Un catalyseur est une substance chimique dont la présence fait croître la vitesse de la réaction, qui peut en cours de réaction subir des modifications plus ou moins grandes, mais dans l'état final est tout à fait le même que l'état initial et dont la quantité finale est égale à la quantité initiale. Les catalyseurs utilisés dans la pratique « vieillissent » toujours ; on est souvent amené à les « régénérer », dans ce qui suit , nous considérons évidemment le cas idéal , autrement dit celui de la définition , la catalyse est elle-même le phénomène au cours duquel agit le catalyseur , On la qualifie d'hétérogène quand le catalyseur et le milieu réagissant ne sont pas de la même phase , auquel cas le phénomène de la catalyse doit se localiser au niveau de la surface de séparation de différentes phases .

Dans ce qui suit, nous étudierons préférentiellement la catalyse par des solides de réactions qui se font avec des gaz [2].

II.2. Mode d'action d'un catalyseur et mécanisme de l'acte catalytique :

Les catalyseurs utilisés sont les métaux de transition très finement divisés :

- Le platine est généralement utilisé sous la forme PtO2, catalyseur d'Adams.
- Le palladium est normalement déposé sur un support inerte comme le charbon actif, sous forme de poudre très fine pour augmenter la surface de contact.
- Le nickel, de Raney ou de Senderens, est dispersé dans l'alcool.

Un catalyseur est caractérisé par sa surface spécifique qui peut atteindre 1000 m2 /g, le solid est généralement très poreux, car la réaction chimique se produite à la surface du catalyseur [3].

Si une réaction n'a pas lieu directement dans les conditions de température où elle se produit facilement en présence d'un catalyseur, c'est que les niveaux d'énergie des produits sont inferieurs par rapport à ceux des réactifs, mais que l'énergie d'activation de cette réaction sans catalyseur est trop élevée. Pour faire augmenter la vitesse de cette réaction chimique, il faut supprimer l'énergie d'activation du système en faisant passer la réaction par le chemin différent d'une succession d'étapes plus faciles .Parmi ces étapes, des réactions impliquent le catalyseur qui est réversiblement régénéré par d'autres. La figure II-1 illustre le processus.

D'une façon générale, l'action d'un catalyseur est liée à la possibilité pour ce dernier de former, avec au moins l'un des réactifs, un intermédiaire réactionnel correspondant à une voie

différente et plus rapide que la réaction non catalysée. Cet intermédiaires réactionnel réagit, seul ou avec un autre réactif, pour former, en une ou plusieurs étapes, les produits de la réaction et pour régénérer le catalyseur de départ [4].

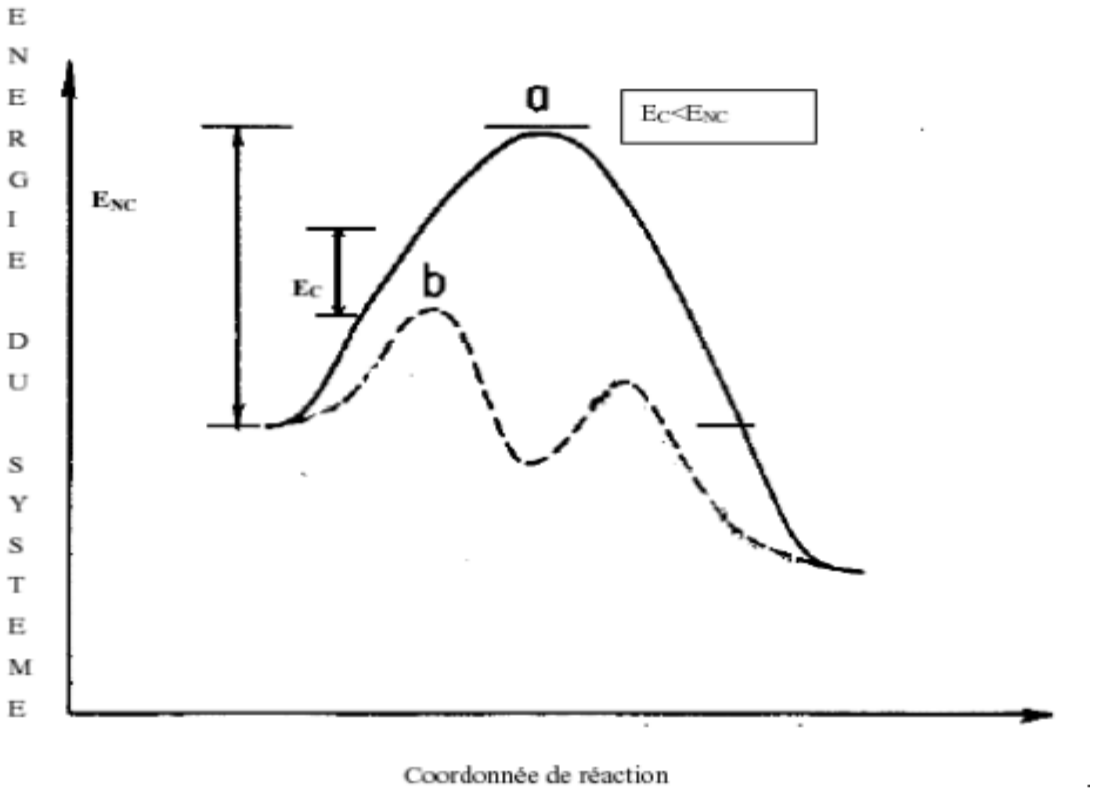


Figure II.1: Variation de l'énergie du système en fonction de la coordonné de réaction

A : réaction non catalysée b : réaction catalysé

II.3. Les propriétés et caractéristique du catalyseur :

On distinguera les propriétés fondamentales qui résultent de la définition même du catalyseur (activité , sélectivité , stabilité) , des autres propriétés ou caractéristiques dites secondaire (Régénérabilité , reproductibilité , caractéristiques morphologiques , mécanique , thermiques , originalité , prix) . La détermination de ces diverses propriétés tant catalytiques que physico-mécaniques fera l'objet de ce chapitre [5].

II.3.a. L'activité :

Elle mesure la variation, positive ou négative, de la vitesse de la réaction provoquée par le catalyseur. La quantité de catalyseur ajoutée au système est généralement faible et le plus

souvent sans rapport avec la stœchiométrie. Un catalyseur est alors très actif s'il est utilisé à très petites concentrations.

II.3.b. La sélectivité :

Elle mesure la capacité d'un catalyseur à favoriser la réaction recherché parmi les autres réactions possible, l'abaissement de l'énergie d'activation pourrait s'entraîner.

II.3.C. La stabilité

La stabilité est la durée pendant laquelle un catalyseur conserve ses propriétés catalytiques. Dans la réalité, son activité n'est pas constante. Les catalyseurs sont peu à peu modifiés par la réaction au mécanisme de laquelle ils participent. Ils perdent ainsi leur activité et parfois même de leur sélectivité. Cette perte peut également être provoquée par un empoisonnement du catalyseur par des substances qui bloquent les sites actifs, parfois de manière irréversible [6].

II.4. Préparation de catalyseurs

Parmi les méthodes de préparation des catalyseurs supportés on 'a : L'imprégnation, la co-precipitation, l'échange d'ions, et des procèdes de fusion [7]. Basées sur les informations acquises à l'étape de la recherche du catalyseur, ceux-ci sont mis en place comme des techniques de préparation de catalyseurs de sorte que la performance du catalyseur peut être démontrée d'une façon excellente dans une certaine réaction. Dans le cas d'une utilisation industrielle, une généralisation de ces techniques est nécessaire afin de ne pas montrer la différence pour la préparation des catalyseurs.

La préparation des catalyseurs est considérée comme une forme d'art en raison de la complexité de la relation entre les propriétés catalytiques et les paramètres de préparation. Un bon catalyseur à besoin d'être actif et sélectif pour la réaction souhaitée. Il devrait avoir une longue durée de vie active et être chimiquement et mécaniquement stable.il doit avoir une grande surface spécifique. En plus des propriétés essentielles pour la réaction, il doit avoir également la chaleur approprié et un transfert de masse et les caractéristiques d'écoulement pour une utilisation aisée dans les réacteurs catalytiques. Le coût et la compatibilité de l'environnement sont également des considérations importantes dans le développement de catalyseur. Idéalement il ne devrait pas être difficile ou couteux à régénérer le catalyseur [8].

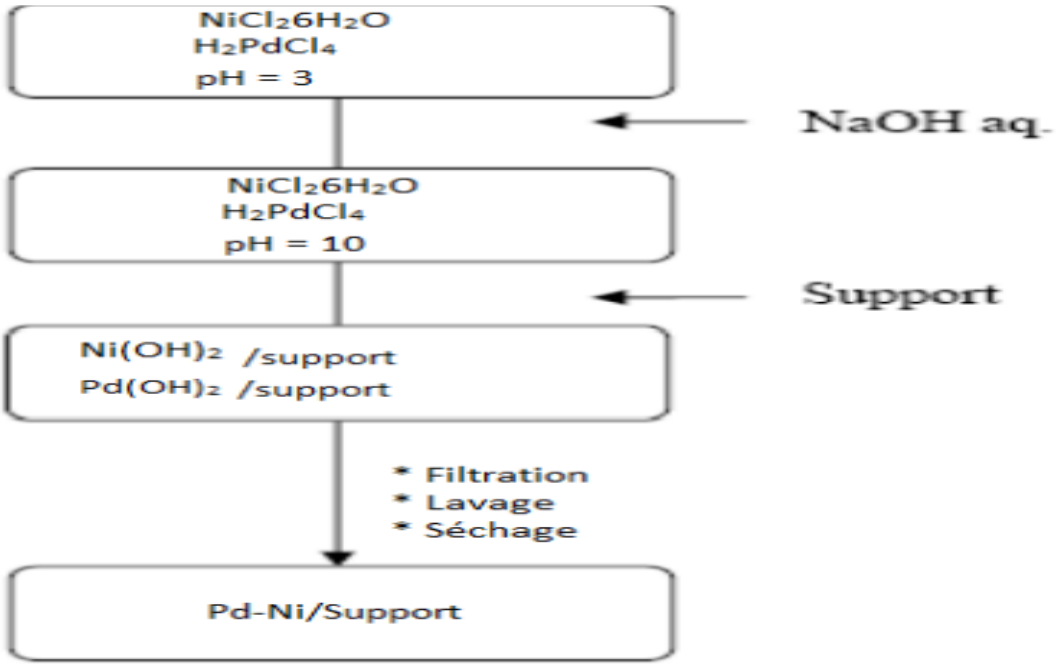


Figure II.2 : Les différentes étapes pour la préparation du catalyseur

II.4.a. Co-précipitation

La préparation des catalyseurs est considérée comme une forme d'art en raison de la complexité de la relation entre les propriétés catalytiques et les paramètres de préparation. Un bon catalyseur à besoin d'être actif et sélectif pour la réaction souhaitée. Il devrait avoir une longue durée de vie active et être chimiquement et mécaniquement stable.il doit avoir une grande surface spécifique.

En plus des propriétés essentielles pour la réaction, il doit avoir également la chaleur approprié et un transfert de masse et les caractéristiques d'écoulement pour une utilisation aisée dans les réacteurs catalytiques. Le coût et la compatibilité de l'environnement sont également des considérations importantes dans le développement de catalyseur. Idéalement il ne devrait pas être difficile ou couteux à régénérer le catalyseur.

Les catalyseurs préparés par co-precipitation sont généralement plus actifs que ceux préparés par la méthode d'imprégnation. Ceci est dû à la distribution uniforme de la substance active sur la surface du support dans la co-precipitation. En d'autres termes le catalyseur préparé par ce procédé présente une densité plus élevée de sites actifs que celui préparé par imprégnation. Par conséquent, les méthodes de co-precipitation sont maintenant largement utilisées pour la

préparation de catalyseurs très actifs. Les étapes suivantes sont généralement effectuées par la méthode de co-precipitation :

- La préparation de solutions chimiques de pH désiré.
- Mélanger et agiter les solutions.
- L'élimination du précipité par filtration ou par centrifugation.
- Le lavage du précipité pour éliminer les impuretés.
- Le séchage du précipité à une température de 110°C dans une étuve à air chaud pour évaporer l'humidité.
- La calcination à la température afin de décomposer le sel.
- Le prétraitement pour activer le catalyseur [9].

II.4.b. Imprégnation

L'imprégnation signifie la pénétration et la dissolution d'un précurseur du sel métallique dans un support catalytique. Au cours de l'étape d'imprégnation, le précurseur de catalyseur se mélange avec le support catalytique, typiquement poreux ou carbone nanostructuré, et pénètre dans ses pores, la méthode d'imprégnation est simple, directe et c'est une approche chimique la plus fréquemment utilisée pour la préparation de catalyseur à base de platine [10].

II.4.b.1. Imprégnation sans interaction :

Cette technique dite mouillage sans interaction ou « imprégnation à sec », qui consiste à mettre le support en contact avec la solution du sel précurseur, dans le cas d'imprégnation sans interaction, le volume de la solution contenant le sel précurseur ne doit pas excéder le volume poreux du support, sous l'effet des forces de capillarité , la solution s'introduit dans les pores des catalyseurs et s'y repartit.

Le solide catalytique est ensuite séché sans être lavé (Le lavage entrainerait réversiblement le précurseur hors du support) afin de provoquer la sursaturation de la solution et la cristallisation du précurseur dans les pores du support, enfin la calcination, intervient, suivie par la réduction du précurseur [11].

II.4.b.2. Imprégnation avec interaction

L'imprégnation avec interaction est l'imprégnation d'un support avec une solution acide dans laquelle le métal est sous forme cationique. L'échange ionique se déroule entre le métal et le support au niveau des sites d'échange. Il a été démontré que l'interaction avec l'imprégnation est de loin supérieure à celle sans interactions en termes de dispersion du métal et les performances du catalyseur [12].

II.4.C. Précipitation :

On définit la précipitation comme étant l'obtention d'un solide à partir d'un liquide. Le précipité est en effet le précurseur du catalyseur et le support. Le principe de cette méthode consiste à provoquer la précipitation d'un hydroxyde ou d'un carbonate métallique sur les particules d'un support en poudre par la réaction d'une base avec le précurseur métallique. Apres l'étape de précipitation, le solide est filtré, lavé est séché [13].

II.4.d. Séchage

Les différents échantillons ont ensuite été séchés à pression atmosphérique, et à 110°C pendant 5 heures pour éliminer l'eau [14].

I.4.e. Calcination

La calcination est une étape généralement réalisée lors de la préparation des catalyseurs. Cette opération peut en effet être nécessaire pour éliminer les contre-ions gênants amenés par les sels utilisés dans la préparation des catalyseurs. De plus, cette étape modifie la structure des espèce de surfaces et leurs interactions avec le support [15].

II.4.f. Réduction

Lors de cette phase finale de l'élaboration, le précurseur métallique est transformé en métal par réduction sous hydrogène ou CO. Pour certains catalyseurs, la réduction s'opère en solution à l'aide d'un réactif chimique tel que le formaldéhyde ou le citrate.

Comme dans le cas des traitements thermiques précédents, les variables telles que le taux de chauffage, la température finale, le temps de réduction, la concentration en hydrogène et son écoulement, doivent être soigneusement choisis et contrôlés [16].

II.5. Le Support catalytique

Les catalyseurs supportés sont des catalyseurs de la classe dans laquelle les matériaux sont catalytiques tels que le platine, l'or, etc. Les catalyseurs sont supportés sur la surface d'un support peu coûteux, tel que le carbone ou l'alumine. Les importants avantages lors de l'utilisation de catalyseurs supportés sur des matériaux catalytiques solides comprenant une augmentation de la surface active par rapports au volume pour la zone catalytique maximale disponible, et la diminution des coûts des catalyseurs.

Il existe plusieurs paramètres importants qui caractérisent un catalyseur supporté. Les principaux paramètres sont la charge de catalyseur et de la dispersion de catalyseur. La charge de Catalyseur est définie comme le pourcentage en poids de la matière catalytique par rapport au poids total du catalyseur supporté. L'intervalle typique de la charge de catalyseur utilisé dans les catalyseurs du commerce se situe entre 20% et 40%. La dispersion de catalyseur est définie comme étant la distribution de la microscopie du catalyseur sur la surface du support. Une meilleure dispersion de la matière active conduit à une activité uniforme et une diminution de la perte dans la zone catalytique en raison de l'agrégation. La taille des particules des catalyseurs est une autre propriété importante. Bien qu'il y ait une augmentation du rapport surface sur volume des atomes avec des petites tailles de particules, la perte de la surface catalytique en raison de la géométrie des particules est limitée par l'utilisation de particules très petites, la taille de particules typiques utilisés est d'environ de 2 à 10 nm [17].

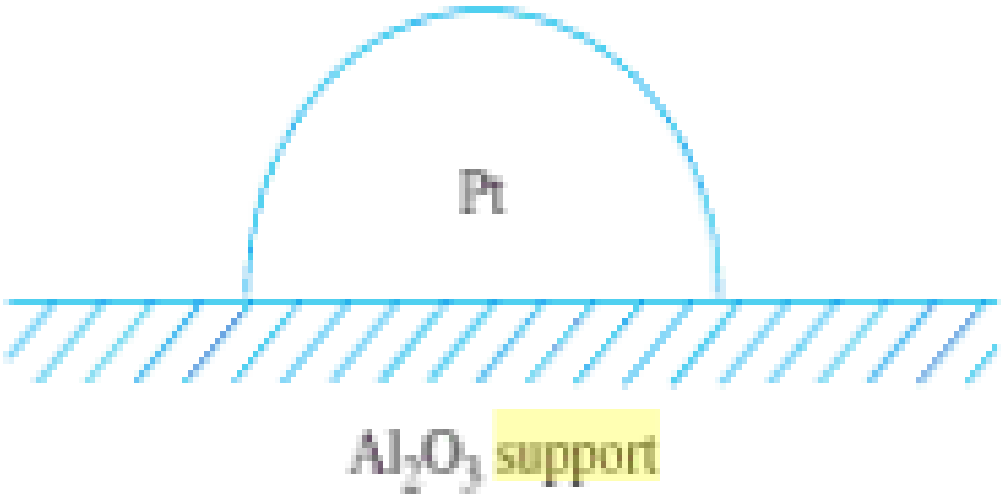


Figure II.3 : Représentation schématique du support catalytique

II.5.1. Le choix du métal actif :

Pour les réactions d'hydrogénation en général, l'activité catalytique est considérée comme étant une fonction des deux facteurs électroniques et géométriques associés à des sites actifs, les cristallites de métal presque toujours complètement réduits. La chimisorption prêt de gaz sur une surface métallique nécessite des orbitales atomiques de la « couche d » capables d'accepter des électrons donnés par l'adsorbat. Lorsque le nombre de « la couche d » est grande, comme dans les métaux du groupe IIIA et VIIA, le gaz est fortement adsorbé et l'élimination sera très difficile. Dans ce cas, l'activité du catalyseur est fortement réprimée. De même, les métaux du

groupe IB adsorbent faiblement le gaz parce que la surface catalytique et la vitesse de la réaction sont directement liées à la couverture de la surface, l'activité globale est également petite.

L'activité maximale est prévue

Pour ces métaux avec le plus petit nombre de la « couche d » et ceux-ci correspondent à des métaux de groupes VIII. Le procédé de la description constitue le soi-disant le « facteur électronique » de l'activité catalytique.

Les atomes métalliques de la surface exposée au milieu d'adsorption doivent être espacés de telle sorte que le complexe d'état de transition soit formé à l'énergie la plus faible possible de potentiel. Il s'ensuit donc que les énergies d'activation de la réaction seront réduites et le progrès des conditions de la réaction est considérablement plus douces que celles requises pour le processus non catalysé équivalent, devient impossible. Cela constitue le « facteur géométrique » et les deux facteurs se trouvent être optimale pour les métaux du groupes VIII.

En première vue, il existe de nombreux candidates potentiels présents dans la première à la troisième série de métal de transition, bien que ceux qui sont réduits à partir de l'oxyde qu'avec difficulté peut être exclue. Ce qui exclut effectivement , Ti, V , Cr , Mn , Zr , Nb , Mo , Tc , Hf ,W , et Re . En outre, l'argent et Au ont une faible activité d'hydrogénation, le « facteur électronique » et Os peuvent également être exclus pour des raisons de toxicité. En termes de la réaction d'hydrogénation de l'acétylène (C2H2), la tendance en termes d'activité suivante est globalement vraie :

Pd > Pt>Ni, Rh>Co>Fe>Cu>Ir>Ru>Os>Au [18].

II.5.2. Les catalyseurs monométalliques

La capacité des méthodes sol-gel en une seule étape (dissolution et de corrélation) pour obtenir une dispersion élevée en métal a été exploitée par plusieurs auteurs pour préparer des catalyseurs efficaces. Par exemple, Kim et al [16] Ont synthétises les catalyseurs d'aérogel Ni/Al2O3 dans laquelle des particules métalliques très petites (3 nm) sont réparties uniformément sur le support d'alumine. Une telle dispersion élevée, qui résulte de la texture adéquate, et une excellente stabilité thermique lors de la calcination à 500 ° C, permis un taux d'armement remarquablement bas des catalyseurs d'aérogel pendant le reformage de CO2 à CH4 par rapport à un catalyseur Ni/Al2O3 par une imprégnation classique [19].

II.5.3. Les catalyseurs bimétalliques

Les catalyseurs bimétalliques sont définis comme un mélange de deux métaux à partir de l'une ou l'autre dans l'alliage ou à partir d'un groupe de deux atomes de métal .Par conséquent, la structure des catalyseurs bimétallique est le facteur le plus important dans la détermination de leurs performances. Il n'est pas question que les grandes particules non prise en charge de deux métaux bimétallique sont complètement miscible. Dans un tel cas, nous avons une solution solide, et une phase bimétallique est présent, qui affiche une structure de surface particulière. Le problème devient plus complexe lorsque le système bimétallique est constitue d'un mélange partiellement ou pratiquement des métaux non miscibles. Peut-être la plus grande incertitude et l'imprévisibilité se pose lorsque la taille des particules est considérablement diminué au point où les particules ne contiennent que quelque atomes. Quand seulement quelques différents atomes métalliques sont dans le quartier de l'autre, on peut se demander si cela constitue véritablement un système bimétallique. Alors que la réponse officielle est 'oui', l'état métallique est discutable.

Cependant, ce cas présente une situation plus intrigante, de la variété des différents effets qui peuvent être facilement combinés. D'abord, la diminution de la taille des particules augmente l'écart de la miscibilité. En second lieu, en raison de leur très petite taille, ces particules sont sensibles à l'environnement, par exemple, il pourrait y'avoir des fortes interactions métal-support, le blocage des sites actifs de surface par empoisonnement, la Catalyse bifonctionnelle grâce à l'interaction avec des sites acido-basique, et la mobilité accrue des composants bimétalliques, Pour n'en nommer quelques-uns. En raison de cette complexité, l'élucidation du mécanisme de systèmes bimétalliques fortement dispersés est très fastidieuse [20].

II.5.4. Les métaux nobles

Les métaux nobles ont souvent d'excellentes propriétés catalytiques bien éprouvée et sont mise en place dans le commerce à des fins dans divers domaines, y'compris le raffinage du pétrole conventionnel et de la pétrochimie, comme les catalyseurs à base de platine pour naphta et le reformage catalytique , l'un des principaux processus d'octane , Pt/Sn pour la déshydrogénation des alcanes légers (C3 et C4) , et les catalyseurs à base de palladium pour l'hydrogénation sélective .Cependant , le cout élevé des métaux nobles , en raison de leurs disponibilités limités , fournit une motivation majeure pour minimiser leurs niveaux dans les applications ou pour trouver la bonne performance des systèmes alternatives. Une activité à basse température est

particulièrement bien définie, et souvent possède une grande résistance à la désactivation. Il est bien connu que les métaux nobles sont en générale plus actifs que les catalyseurs d'HDS.

L'Activation catalytique d'hydrogène ainsi qu'hydrocarbures et des composés oxygénés peut être atteint. Le Défis majeur pour mettre en œuvre l'utilisation de catalyseurs à base de métaux nobles dans la mise à niveau de bio-huile se rapporte à la commande du degré d'hydrogénation de liaisons insaturées, et l'étendue de la rupture des liaisons C—O et C—C, deux facteurs limitent le rendement de l'huile obtenue et la qualité, ainsi que de déterminer la consommation de l'hydrogène, qui est souvent une clé pour l'efficacité et l'économie.

Les métaux nobles peuvent être attractifs si la saturation aromatique et les réactions d'ouverture de cycle sont ciblées. Cependant, il est également bien connu que les métaux nobles sont actifs pour la rupture de liaisons carbone-carbone par craquage ou des réactions de type d'Hydrogénolyse. Ce qui peut être à la fois un avantage et un inconvénient, car il est important d'éviter la formation de quantités importantes de gaz légers ce doit être réalisé en partie par l'optimisation des conditions d'exploitation, mais aussi par un contrôle minutieux de la composition de la structure et la performance. La sélection et le contrôle des propriétés de support tout aussi importants pour la performance catalytique finale [21].

II.6. Les systèmes à base de palladium :

Les premiers métaux à avoir été utilisé en catalyse hétérogène sous pression atmosphériques sont des systèmes à basse de palladium et de platine colloïdal. Brush et Stove [22] sont les premiers à décrire la préparation de palladium supporté sur carbonate de calcium, d'autres auteurs adaptent par la suite la préparation à l'utilisation de sulfate de baryum, de charbon, et à d'autres composés* inertes. En 1928, les travaux de Hartung sur l'activité de palladium sur charbon permettent de développer et d'améliorer considérablement l'activité de ces systèmes initialement utilisés par Ott et Chrotter [23] pour la réduction sélective de dérivés acétyléniques, par la suite, Hartung suit Hultquist et Germann améliorent encore le système et obtiennent des catalyseurs à activité accrue.

Les systèmes possèdent une réactivité fonction de la nature du support utilisé. En particulier, l'utilisation de certains inhibiteurs permet l'hydrogénation partielle de dérives acétyléniques. Lindlar [24] développe en 1953 un système Pd/CaCO3 utilisé dans une solution aqueuse contenant de l'acétate de plomb qui permet lorsqu'il est utilisé en présence de quinoléine, l'obtention d'oléfines Z à partir d'alcynes. Cram et Allinger [25] améliorent en 1956 le système

de Lindlar en utilisant un système de Pd/BaSO4 avec une quantité stœchiométrique de quinoléine.

Dans ces systèmes, La quinoléine entre en compétition avec les oléfines former in-situ pour s'adsorber sur les sites actifs de palladium. Elle inhibe l'adsorption des alcènes sur le palladium, empêchant ainsi l'hydrogénation de ces composés en alcanes, Plus récemment Maieretcoll a montré que la quinoléine permettait également un changement morphologique des particules depalladium, c'est études l'on conduit à préparer des films de palladium sur tungstène possédant une activité accrue par rapport à celle de palladium de Lindlar classiques.

On trouve dans la littérature d'autres systèmes à base de palladium. Charma et Coll [26] décrivent des complexes interlaminaires montmorillonite chlorure de palladium (II)

dephenylphosphine. Ces systèmes permettent l'hydrogénation partielle d'alcynes et d'enynes conjugués avec une sélectivité supérieure à celle de palladium de lindlar et du palladium sur tungstène de Maier [27], les systèmes permettent également l'hydrogénation sélective de diènes en alcène sur isomérisation [28].

II.7. Influence de la structure et le support sur l'activité catalytique

Depuis des décennies, les scientifiques qui travaillent dans le domaine de la catalyse ont tenté de corréler l'activité et la sélectivité des catalyseurs avec leurs propriétés chimiques et physiques dans l'espoir ultime d'être en mesure de prédire l'activité catalytique.

Taylor [29] a ,introduit la notion de facteur électronique et géométrique , l'ancien constituant est un facteur cinétique (exemple activité ou sélectivité) influencé par les propriétés électroniques de la surface solides par exemple le nombre d'électrons de « la couche d » , et la dernière faisant* un facteur cinétique influencé par la structure géométrique de la surface solide (par exemple le nombre de coin , bord , ou des sites planaires) .Au début de tentatives de corrélations inclus par rapport à des chaleurs d'adsorption des réactifs).

Dans les premiers commentaires critiques, les corrélations en catalyse hétérogène ont été examinées et classées en mettant l'accent sur les corrélations de type1, impliquant la relation d'un paramètre cinétique avec une propriété du catalyseur solide ou centre actif sur le catalyseur. Dans la même décennie dans laquelle ces avis sont apparus. À savoir, l'activité

catalytique de certaines réactions peut dépendre de la taille des cristallites ou de la morphologie, ce concept a simulé depuis de nombreuses études de l'activité par rapport à la taille des particules de métal ou d'une structure de la surface métallique et la découverte d'un certain nombre de réactions sensibles à la structure.

Les supports catalytiques peuvent affecter l'activité catalytique qui a commencé a être reconnue sur une décennie plus tard. Avant cette découverte, les supports catalytiques ont été considérés comme ayant peu d'effets sur les propriétés des métaux supportés. Cependant, un nombre important d'études depuis 1980 ont établi que les interactions de soutien à la phase catalytique actif peuvent grandement influencer l'activité et la sélectivité du catalyseur [30].

II.7.1. Facteur électronique dans l'activité catalytique :

La notion de facteur électronique traité dans la catalyse de la relation entre la structure électronique de matières solides, Qui est fonction de leurs propriétés physiques, et la réactivité des intermédiaires adsorbé.

La question clé : Est-ce que l'activité catalytique dépend des propriétés géométriques et électroniques.

Dans les années 1960 des recherches approfondies ont étés faites pour les effets électroniques, mais bien que beaucoup de donnés et de nombreux accords ont été obtenus, Un concept de catalyseur généralement valable ne peuvent être définies .Néanmoins, le concept est utile pour expliquer de nombreux résultats expérimentaux et dans les classifications des catalyseurs [31].

II.7.2. Facteur géométrique dans l'activité catalytique

Le terme facteur géométriques de catalyseurs se réfère à leurs aspects structurels et morphologiques, Qui comprennent l'hétérogénéité des surfaces. Sont également inclus dans les éléments géométriques sont d'orientation des cristaux et de l'espacement des réseaux, les défauts cristallins sont : Les bords, les étapes et les plis, la taille des particules et la nature amorphe. Une hypothèse de départ de l'importance des facteurs géométriques des catalyseurs sur la vitesse des réactions a été proposée par Balandin [32].Cela indique que les réactifs et / ou produits intermédiaires doivent être suffisamment fortement adsorbés sur la surface pour

accélérer la réaction. Mais ne pas être trop fortement adsorbé parce que ça va empêcher la vitesse de l'étape intermédiaire suivante [33].

II.8. Les Critères de choix du catalyseur

Le premier choix dans la recherche d'un catalyseur pour une réaction donné est le choix d'un métal à activer sélectivement la réaction, même en ce début de la recherche , il faut garder à l'esprit le fait que l'activité et la sélectivité ne sont pas les seules critères qui portent sur l'industrialisation finale du catalyseur , car des choses telles que des poisons dans l'alimentation, l'inactivation par un ou plus des produits, perdre d'un des agents volatils, ou la perte d'activité due à une transformation cristallographique, il faut aussi exclure les candidats qui pourraient être utilisés sans problèmes juridiques car ils sont couverts par des brevets fiables. D'autres prétendants qui sont trop rares ou trop couteux pourraient être a priori éliminés de la sélection parce que leur occasion serait ajoutée à beaucoup au prix du catalyseur ou le coût du processus.

Si comme c'est le cas habituellement , l'agent catalytique est d'être sur un support , il devient nécessaire de choisir un matériau de support optimum parmi les candidats possibles en fonction de critères de stabilité , de l'inertie (si nécessaire) , le coût , cette procédure d'application des règles d'exclusion viennent d'être mentionnés de la sélection limite , souvent le nombre d'agents catalytiques qui sont retenues pour la première phase d'expérimentation dans la pratique , la sélection des agents catalytique est une tache complexe qui doit être bien fait exige les performances méthodiques d'une séquence de ces trois activités :

- L'analyse de la réaction dans autant de détails que possibles.
- Organiser les informations disponibles sur la réaction de l'objet ainsi que des réactions analogues.
- La sélection de l'information disponible un groupe d'agents de minéraux qui seront soumis à des premières expériences, Soit en appliquant les lois de la catalyse de contact ou par raisonnement analogique

II.8.1. Le Choix du catalyseur actif

Pour une transformation donnée , le recours à des classifications empiriques des catalyseurs actifs et les corrélations théoriques permet généralement une liste assez rapide de ces espèces catalytique susceptible de posséder l'activité optimale , d'autre part , les classifications et les

corrélations nécessaires pour juger un tel catalyseur en ce qui concerne à la sélectivité ou la stabilité sont beaucoup plus rares , et pour certaines familles de réactions même inexistante, a ce moment , il est nécessaire de faire une recherche exhaustive de la littérature du problème et de réaliser des expériences [34].

II.9. L'analyse de la réaction catalytique

Cette analyse se compose de cinq études, comme suit :

- Une définition de la charge d'alimentations et de ses variations en fonction de sa source industrielle, telle que la concentration et la nature des principaux réactifs, la présence de matières inerte et des poisons possibles, et ainsi de suite.
- Une description du produit désiré en termes de besoins industriels ; telle que la pureté, les spécifications pour la composition, et ainsi de suite.
- Une description des mécanismes de réaction possibles sur la base des donnés disponibles de la recherche et de l'expérience, ce mécanisme devrait inclure non seulement les principales réactions, mais aussi les réactions secondaire à éviter ainsi que l'action de tous les poisons possibles.
- Une compilation de données thermodynamiques relatives au mécanisme la de réaction supposé.
- Une large évaluation économique de la réaction en termes de cout de la matière première, le prix des produits, les écarts des couts/prix, et le niveau d'activité et la sélectivité du catalyseur au minimum pour que le processus soit économique [35].

II.9.1. Classifications des propriétés catalytiques

La catalyse est une propriété générale de la matière, et il ya toujours certaines espèces minérales qui catalysent une réaction , la plupart de la catalyse est spécifique , cependant , et pour chaque réaction ou de la famille de réaction donné il ya seulement un petit groupes d'espèces minérales

favorable doté de la propriétés catalytiques Spécifiques , les classifications empiriques dont minérale catalysent ce type de réaction qui apparaissent dans les articles généraux et les traités sur la catalyse résument simplement ce spécificité .

Les réactions sont regroupées selon une norme et les espèces minérales selon un autre , Pour chaque famille de réactions ,il ya un ou plusieurs groupes minéraux qui offrent une activité

catalytique exceptionnelle , généralement , les réactions sont regroupées en fonction de l'utilisation d'un réactif commun , où une similarité fonctionnelle des réactifs , où selon un mécanisme de réaction similaire , les espèces minérales sont généralement classés en fonction de leur propriétés chimiques et physiques ou en fonction de leur position dans le tableau périodique.

En fait, il était en cours de corréler ses propres données expérimentales. Sabatier [36] a établi le premier de ces classifications empiriques dans le sens le plus large. Apres cela, les chercheurs spécialisés, les corrélations résumant les résultats des travaux expérimentaux sont devenues progressivement plus étroite, une seule famille de réactions ou des espèces de catalyseur a été considéré, mais ces corrélations étroites sont devenues plus précise grâce a une définition plus quantitative des catalyseurs et l'exploitation des cinétiques à des résultats expérimentaux.

Examinons le contenu possible de ces classifications et des corrélations, et considérons leur utilité lors de la sélection des agents catalytiques optimaux [37].

Si, dans la zone d'hydrogénations un autre soi-même des limites aux réactions les plus connues, tels que l'hydrogénation des hydrocarbures insaturés sur des métaux réduits, les données disponibles à partir de la littérature permet d'évaluer les différents métaux en fonction de leur activité pour chacun d'un groupe d'hydrogénation (tableau I-3) .En dépit des similitudes entre les diverses obligations à activer. Le tableau I-3 montre que les différents métaux présentent une certaine spécificité en étant relativement plus ou moins actif .En outre , cette spécificité devient frappante lorsque l'on compare les hydrogénations d'oléfines à l'isomérisations de la position de la double liaison des oléfines , qui a lieu dans les mêmes conditions opératoires , les activités relatives des métaux est pratiquement l'inverse [38].

Tableau I.1: Les activités relatives des catalyseurs métalliques pour l'hydrogénation d'hydrocarbures insaturés

Famille	Ordre d'activité
Oléfines	Rh>Ru>Pd>Pt>Ir≈Ni>Co>Fe
Acétylènes (1) et (2)	Pd>Pt>Ni,Rh>Fe,Cu,Co,Ir,Ru>Os
Aromatiques	Pt>Rh>Ru>Ni>Pd>Co>Fe
Isomérisation d'oléfine par migration de la double liaison	Fe≈Ni≈Rh>Pd>Ru>Os>Pt>Ir≈Cu

I.9.2. Le choix des conditions expérimentales de la réaction

C'est la nature des informations que l'on cherche à recueillir sur le catalyseur et la transformation qu'il doit activer qui impose en fait la définition des conditions expérimentales, c'est-à-dire le choix de réacteur, du milieu réactionnel, des conditions opératoires et des méthodes analytiques pour l'étude des performances catalytique [39].

I.9.3. La détermination des propriétés catalytiques et physico-mécaniques

La valeur des informations attendue sera différente suivant le stade d'élaboration auquel on sera parvenu dans la mise au point et la mise en œuvre du catalyseur : Pratiquement, il est possible de distinguer au laboratoire puis au stade pilote quatre types d'expérimentation qui sont les suivantes :

- Les tests d'exploration.
- Les tests d'optimisation du catalyseur.
- Les tests d'optimisation du procède.
- Les tests de contrôle de fabrication du catalyseur.

La difficulté essentielle dans la définition de l'expérimentation sera de trouver un compromis entre deux caractéristiques souvent contradictoires à savoir la simplicité et la représentativité : En fait les tests seront d'autant plus simples que les catalyseurs à tester seront plus nombreux [40].

Chapitre III : Les Procédés catalytiques

Partie 1 : Procédé de reformage catalytique

III.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 de reforming.

Les plus importantes réactions chimiques sont [42] :

Conversion des composés de soufre organiques en sulfures d'hydrogène.

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

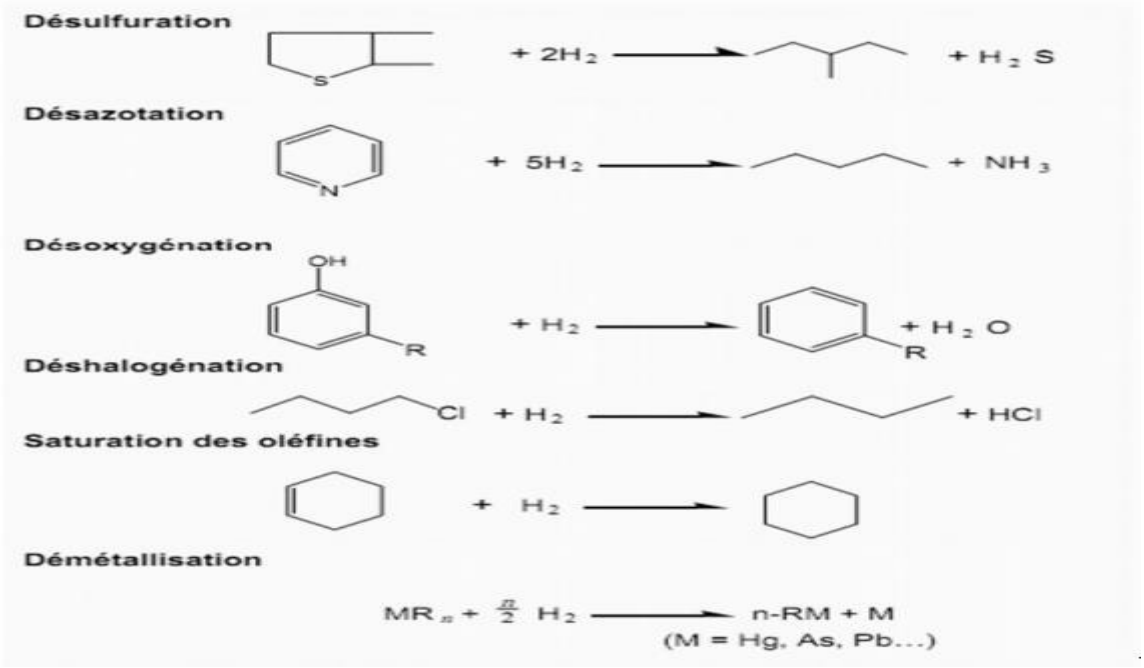


Figure III.1 : Réactions chimiques du prétraitement [42].

III.2. Principales réactions chimiques de reforming

Les transformations chimiques sont nombreuses et complexes **[43]**:

• Formation d'aromatiques à partir des naphtènes :

− Déshydrogénation des naphtènes.

• Formation d'aromatiques à partir des paraffines :

− Déshydrocyclisation des paraffines.

• Formation d'iso-paraffines et de naphtènes cyclohexaniques :

− Isomérisation des paraffines et des naphtènes cyclopentaniques.

• Formation de GPL et gaz :

− Hydrocraquage des paraffines et des naphtène.

• Formation de coke.

I.3. Considérations thermodynamiques et cinétiques des réactions de reforming

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 [41]. Cependant, la compétition cinétique entre les réactions souhaitées et les réactions parasites Conduit à choisir des conditions opératoires spécifiques des transformations visées [41]. 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 [44].

I.3.1. Déshydrogénation des cyclanes en hydrocarbures aromatiques :

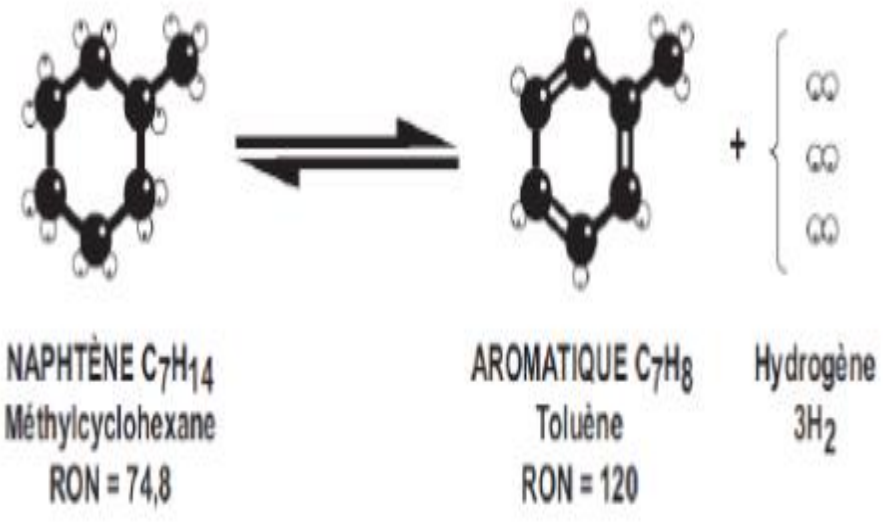


Figure III.2: Exemple de déshydrogénation des naphtènes en aromatiques [43].

- Thermodynamiquement

Cette réaction est très endothermique (ΔH = 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 [41].

- 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 [41], c'est la réaction la plus rapide de toutes les réactions de reforming, elle dépasse de 10-100 fois les autres réactions [44]. L'énergie d'activation de la déshydrogénation des naphtènes est (E = +20 Kcal/mole) [45].

- Sur le plan du procédé

La déshydrogénation des naphtènes entraine :

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

Tableau III.1 : Densité des naphtènes et des aromatiques (C7 et C8)

Densité	**C7**	**C8**
Naphtènes cycle C6	0.77 - 0.785	0.785 - 0.792
Aromatiques	120	116-118

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

TableauIII.2 : RON des naphtènes et des aromatiques C7 et C8

RON	**C7**	**C8**
Naphtènes cycle C_6	74.8	67 - 72
Aromatiques	120	116-118

Une production d'hydrogène : 3 moles de H2 créées / mole de naphtène transformé.

• Température élevée.

• Nécessité de plusieurs fours et réacteurs.

• Gros apport d'énergie est nécessaire.

• 1er réacteur petit, car c'est une réaction très rapide.

I.3.2. Déshydrocyclisation des paraffines

Figure III.3 : Exemple de déshydrocyclisation des paraffines en aromatiques [43].

❖ Thermodynamiquement

La déshydrocyclisation des paraffines est encore plus endothermique (ΔH=250 kJ/mol) que la déshydrogénation des naphtènes et s'accompagne d'une augmentation du nombre de moles ; elle est donc favorisée par une température plus élevée et une pression plus basse [41].

❖ 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) [41].

❖ Sur le plan du procédé [43]

La déshydrocyclisation des paraffines entraine :

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

Tableau III.3 : Densité des n-paraffines et des aromatiques (C7 et C8)

Densité	**C7**	**C8**
Naphtènes cycle C6	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 III.4 : RON des n-paraffines et des aromatiques C7 et C8

ROM	**C7**	**C8**
Naphtènes cycle C6	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 [43]
- Température élevée.
- Réaction [P -> A] se déroule dans R2, R3 et R4.
- Importance de fractionner la quantité de catalyseur en X réacteurs.

I.3.3.Isomérisation des n-paraffinesen isoparaffines et desalkylcyclopentanes en alkylcyclohexanes

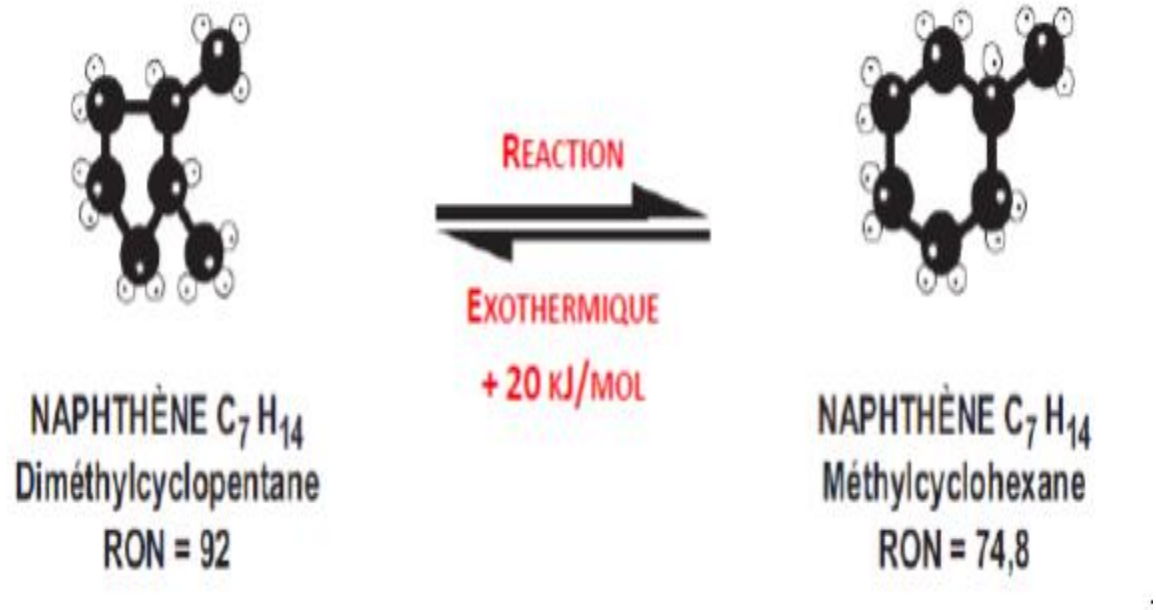


Figure III.4 : Exemple d'isomérisation des alkylcyclopentanes en alkylcyclohexanes [43].

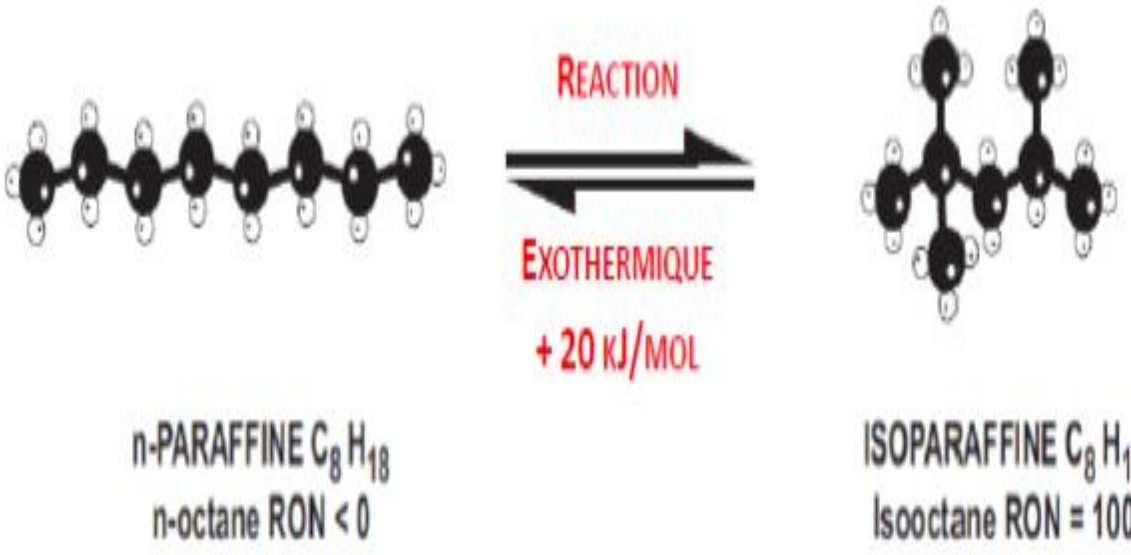


Figure III.5 : Exemple d'isomérisation des paraffines en iso-paraffines [43].

- Thermodynamiquement

L'isomérisation, est faiblement exothermique. L'équilibre thermodynamique de l'isomérisation est constamment déplacé par les deux réactions précédemment décrites [41].

- 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 [41].

- Sur le plan du procédé [43]

Pour le rendement en volume du réformât :

- Transformation des naphtènes en aromatiques : les naphtènes 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 :

Il est modeste, car le rendement est limité à 60 % – 70 %.

III.3.4. Hydrocraquage et hydrogénolyse des paraffines et des naphtène

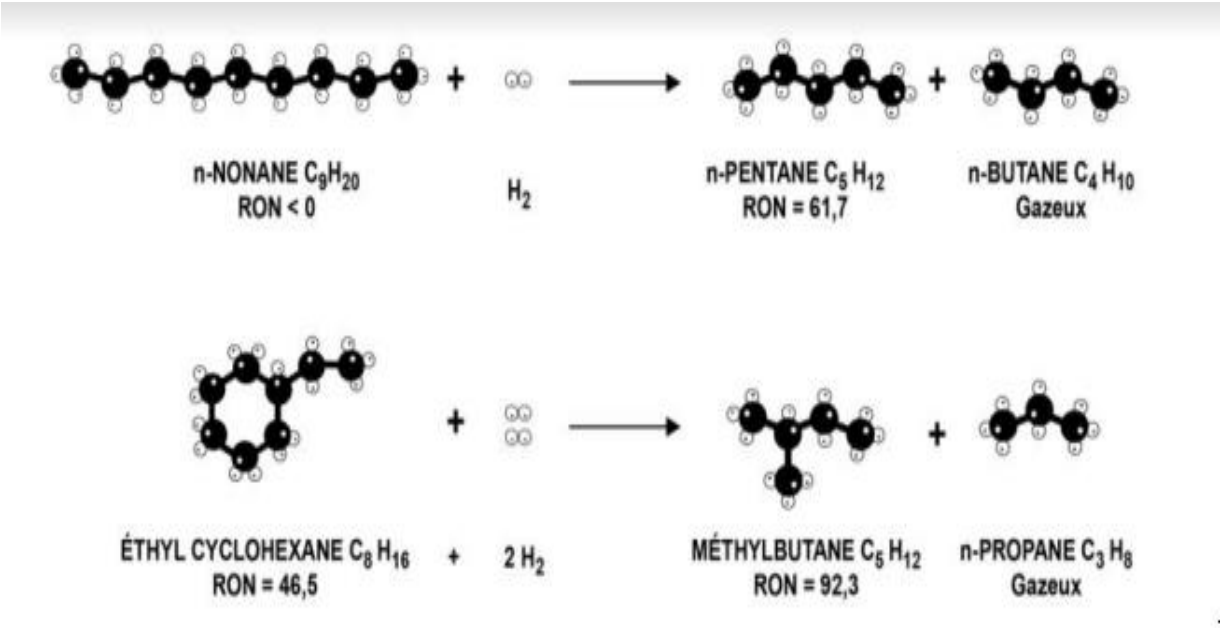


Figure III.6 : Exemple d'hydrocraquage des paraffines et des naphtènes. [43]

- Thermodynamiquement

Ce sont des réactions exothermiques ($\Delta H = -40$ kJ/mol), thermodynamiquement complètesdans les conditions opératoires usuelles [41].

- Cinétiquement

Ce sont des réactions lentes en compétition avec la réaction de déshydrocyclisation, elles sont accélérées lorsque la pression augmente, de plus, lorsque la température s'élève ces transformations peuvent devenir plus importantes que l'isomérisation et la déshydrogénation [4].

- Sur le plan du procédé [43]

- 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.

❖ Conséquences et servitudes de la réaction

• Diminution du rendement en réformâ [43].

• Diminution de la quantité d'hydrogène produite [43].

• Destruction de paraffines pouvant potentiellement se transformer en aromatiques et ainsi améliorer l'octane [43].

• Diminution de la pureté en hydrogène dans le gaz de recycle et le gaz d'export [43].

• 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 est nécessaire d'effectuer des régénérations périodiques du catalyseur [44].

III.4. Impact des variables opératoires

Les quatre variables opératoires étudiées ici seront : la température, la V.V.H, la pression totale et le rapport molaire H_2/Hydrocarbures de la charge. Il faut bien comprendre que ces quatre variables ne se présentent pas toutes sur un même pied d'égalité.

III.4.1 Température

La variable température est un paramètre difficile. En effet, d'une part la température diminuele long des lits catalytiques adiabatiques, par suite de l'endothermicité et son niveau est relevéà 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 (C1, C2, C3, C4), d'où dilution de l'H2 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 [45].

III.4.2 Pression

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

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

Les très basses pressions utilisées provoquent néanmoins un cokage important qui nécessite une technologie régénérative, mais qui peut être économiquement accepté en raison de valeurs excellentes du NO et du rendement [45]. L'utilisation de catalyseurs plus stables et sélectifs a permis de faire fonctionner les unités de reformage à plus basse pression [43].

III.4.3 Vitesse spatiale

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

PPH = Débit massique de la charge (t / / h) / Poids total du catalyseur (t) Eq 2-1

VVH = Débit volumique de la charge (m3/h) / Volume du catalyseur (m3) Eq 2-2

Une diminution de la vitesse spatiale implique une augmentation du temps de résidence,causant [43] :

- 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 [43].

III.4.4 Rapport molaire H_2/HC

Nous avons vu qu'une pression d'hydrogène importante est nécessaire et très efficacepour 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 définit comme le rapport molaire de l'hydrogène pur à la charge d'hydrocarbures [45].

Le ratio H2/HC à l'entrée de la section réactionnelle dépend des paramètres suivants :

- Débit du gaz de recycle : plus ce débit est important, plus le ratio H2/HC est important.
- Concentration d'hydrogène dans le gaz de recycle : plus la concentration est importante, plus le ratio H2/HC est important.
- Débit de charge.

Une diminution du ratio H2/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 pondéré 'TMP' est diminuée lorsque le débit d'hydrogèneest diminué à cause de l'effet thermique : moins d'énergie est apportée aux réacteurs).

- Légère augmentation de la production d'hydrogène.
- Légère diminution de la consommation d'énergie au compresseur et aux fours.

En effet, on cherche à utiliser le rapport molaire minimal compatible avec la formationde coke que l'on accepte car le recyclage de gaz d'hydrogène (dilué par les gaz en C1, C2) exige une dépense de compression très lourde et d'autre part entraine un surdimensionnement des fours par suite de la grande quantité de matière à réchauffer [45].

Mais un ratio H2/HC plus faible signifie des conditions de fonctionnement plus sévères pourle catalyseur [45].

III.5. Différents types de procédés de reformage catalytique

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

1. Les unes semi-régénératives, avec traitement in situ du catalyseur [41], l'inconvénient majeur de ces unités est la nécessité d'arrêter l'unité pour régénérerle catalyseur (Procédure d'environ 8 à 10 jours) [43].

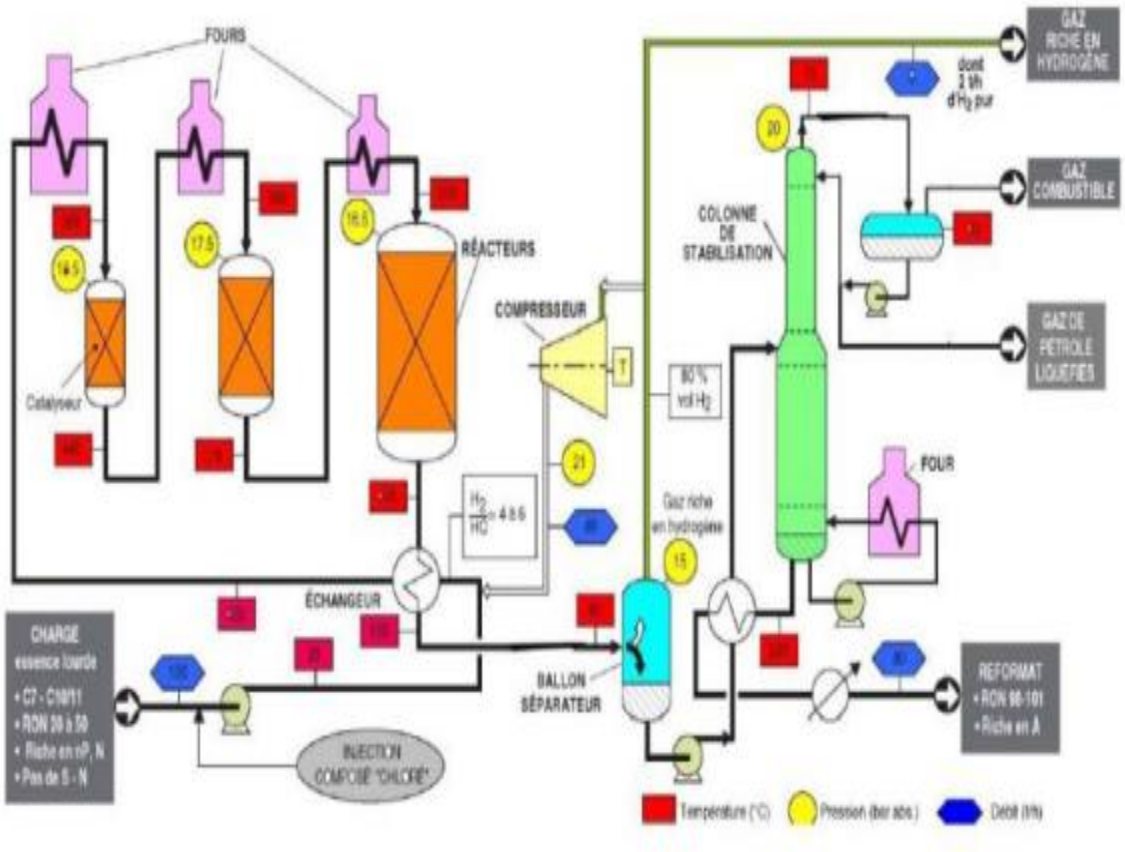


Figure III.7 : Schéma du procédé du reformage catalytique semi-régénératif [44].

2. Les autres régénératives cycliques, avec utilisation d'un réacteur supplémentaire dit‹‹swing›› à même, lors des régénérations, de remplacer successivement chacun desautres réacteurs et d'assurer ainsi une production ininterrompue [41].

Les inconvénients majeurs de ces unités sont la difficulté d'optimisation des rendements et équipements très sollicités mécaniquement [43].

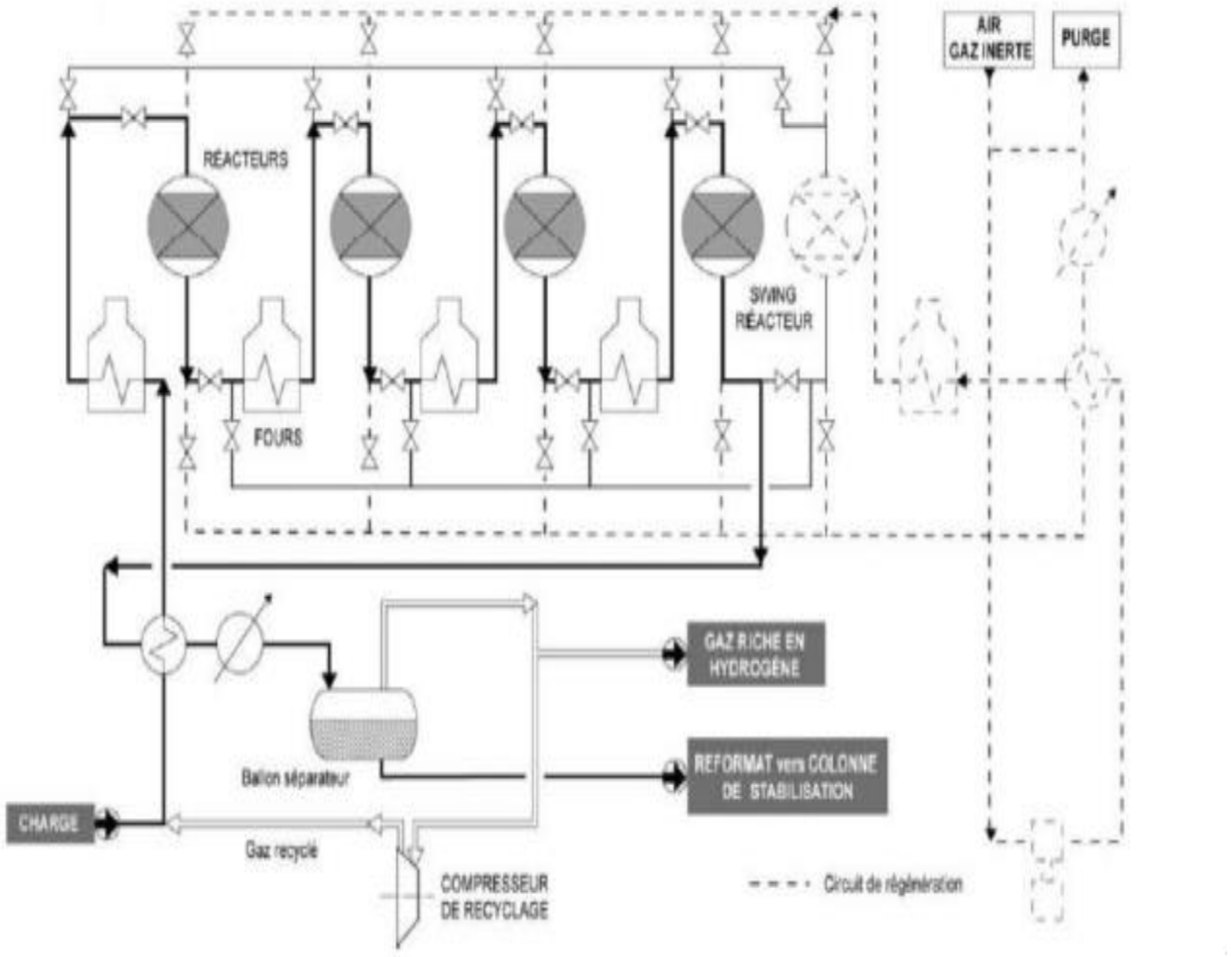


Figure III.8 : Schéma du procédé de reforming catalytique cyclique [43].

Avec le développement des systèmes catalytiques multi métalliques 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 [41]. 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) [43].

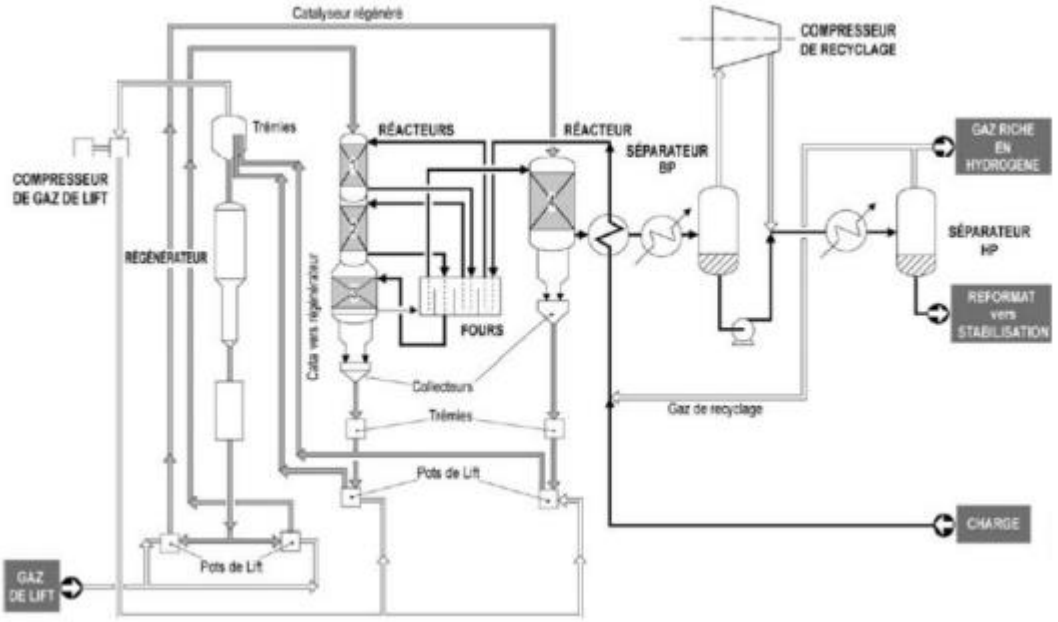


Figure III .9 : Schéma du procédé de reforming catalytique régénératif (UOP) [43].

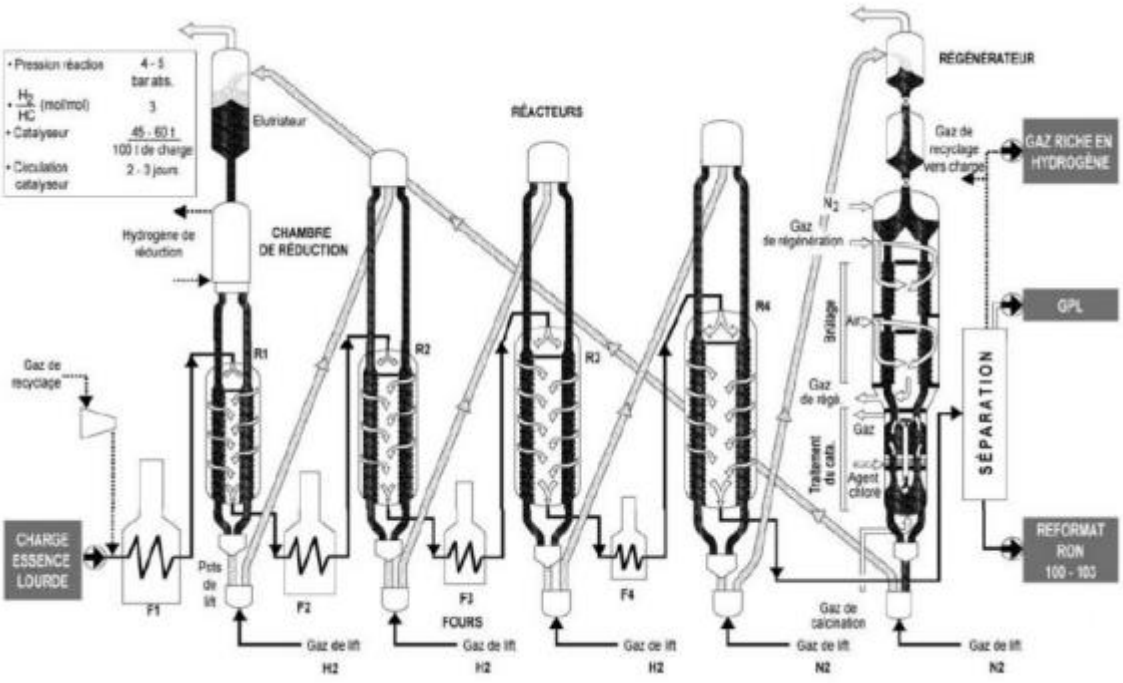


Figure III.10 : Schéma du procédé de reforming catalytique régénératif (Axens) [44].

Partie 2 : L'Hydrogénation catalytique

L'hydrogénation catalytique est l'un des outils les plus utiles et les plus polyvalents disponibles pour être chimiste en synthèse organique. L'étendue de la réaction est très large, la plupart des groupements fonctionnelles peuvent être apportées à subir une réduction, souvent avec un rendement élevée, Pour l'une quelconque de plusieurs produits possibles. Les molécules multifonctionnelles peuvent souvent être réduites de manière sélective à l'un de plusieurs fonctions. Un degré élevé de contrôle stéréochimique est possible et la prévisibilité est considérable, et des produits gratuits de contaminer les réactifs sont obtenus facilement, l'échelle d'expérience de laboratoire à des procédés industriels présente peu de difficulté. L'inconvénient majeur de l'hydrogénation catalytique, sa complexité et la qualité mystique, la plus apparente que réelle. Certes, le choix des catalyseurs et les conditions seraient étonnamment grand si l'on devait travailler sans guides ou précédents, mais il n'est pas nécessaire pour cela.

Les catalyseurs sont traités ici comme des réactifs organiques avec chacun des réactifs caractéristiques vers différents groupements fonctionnels, un point de vue familier au spécialiste de chimie organique. Ceci semble être de loin la meilleure façon d'organiser la vaste gamme de donnés catalytique pour l'utilisation des catalyseurs Comme avec n'importe quel réactif, le comportement d'un catalyseur vers une fonction est influencé par les exigences stériques, des fonctions voisines, et l'environnement réactionnel, vu favorablement chacun de ces facteurs peuvent être considérés comme des moyens supplémentaires pour exercer un contrôle sur une hydrogénation catalytique [46].

III.1. L'Hydrogénation hétérogène usuelle :

Les catalyseurs hétérogènes classique d'hydrogénation les plus fréquemment utilisés sont les métaux nobles comme le platine, le palladium, le rhodium, le ruthénium,

Le nickel et le cuivre supporté ainsi que le nickel de Raney [47].Le métal actif se présente sous la forme des très petites particules dispersés sur un support (du charbon actif le plus couramment ou de la silice) ou d'un matériau squelettique (Nickel de Raney) et les surfaces spécifiques sont en générale élevées. Pour choisir un catalyseur d'hydrogénation hétérogène, un grand nombre de paramètres entrent en jeu, et il est possible d'en isoler les plus importants :

- La nature de métal : La nature de métal influence fortement l'activité du catalyseur.
- Le type de catalyseur : Habituellement les métaux nobles sont supportés ou bien utilisés en poudre fines (noir de Pd, de Pt, ou PtO2). Le nickel est se forme squelettique ou supporté sur silice et le cuivre, supporté sur chromite.
- La teneur en métal : Pour les métaux supportés, une valeur standard est de 5% en masse, mais pour le nickel sur silice, Les teneurs varient de 20 à 50%.
- Le type de support : C'est le charbon actif qui est le plus répandu. Les alumines, et les silices [48].

III.2. Les composés aromatiques nitrés :

Les composés nitrés de la série aromatique forment un groupement de produits chimiques organiques dans le chef de file est le nitrobenzène (C6H5NO2), qui est dérivé du benzène ou de l'un de ses homologues (toluène ou xylène), du naphtalène et de l'anthracène, par substitution d'un groupement nitrés (NO2) à un ou plusieurs de leurs atome d'hydrogène. Le groupement nitrés de substitution peut être accompagné d'un halogène ou d'un radicale alkyle en toute position du cycle benzénique ou presque.

Parmi les dérivés dans l'importance industrielle est la plus grande, il faut citer le nitrobenzène, les mononitrotoluènes et dinitrotoluènes, le trinitrotoluène (TNT), le tetryle,

Les monochloronitrobenzenes, Les nitroanilines, Les nitrochlorotoluenes, Le nitronaphtalene, Le dinitrophenol, l'acide picrique (trinitrophenol) et le dinitrocresol. On connait suffisamment bien ces composés pour avoir une idée générale de leurs propriétés toxiques et les mesures qui ont été prises pour limiter l'exposition, pour éviter les effets sur la santé humaine. Une fraction est beaucoup plus large de ce groupement est constituée par des dérivées qui n'ont jamais été produits isolément en quantité suffisante pour se prêter à une évaluation approfondie des risques qu'ils représentent [49].

III.3. La réduction du groupement nitré

La réduction du groupement nitré en un groupement amines est l'une des réactions les plus importantes dans la chimie aromatique et il existe de nombreuses méthodes pour réaliser cette transformation. La méthode de choix dans l'industrie est l'hydrogénation catalytique sous pression atmosphérique. Le composé nitré dissout dans un alcool tel que le propane-2ol, et en

présence d'un catalyseur à base de métal divise est maintenu dans une atmosphère de gaz d'hydrogène, habituellement sous pression dans un autoclave. A l'achèvement de la réaction, le récipient est recherché, et le catalyseur est séparé par filtration. En laissant simplement le produit dans le solvant. Les catalyseurs utilisés sont généralement le platine ou le palladium sur charbon actif en suspension ou de l'alumine finement divisé ou les catalyseurs de Raney, qui sont finement divisés. L'efficacité de ces catalyseurs peut être sérieusement réduite par empoisonnement et de soins d'être pris pour s'assurer que les composés de sulfure et d'autres poisons sont exclus du mélange réactionnel. Le nickel de Raney est moins sensible à l'empoisonnement du soufre. Le choix du catalyseur et les conditions de la réaction sont importants. Par exemple, la réduction des composés halogéné-nitrés avec du nickel de Raney peut aboutir à une deshalogenation importante. Ainsi que la réduction du groupement nitré

III.4. Mécanisme réactionnel de la réaction d'hydrogénation du p chloronitrobenzène

Dans cet étude, le principale produit de la réaction d'hydrogénation du P-chloronitrobenzène est le P-Chloroaniline et il existe deux sous-produits : Le nitrobenzène et l'aniline.

Le chemin de la réaction s'affiche sur la figure II-5. Cependant, le but de notre étude est d'essayer de suivre principalement le premier et le deuxième chemin, mais moins le troisième et quatrième chemin, par conséquent, La vitesse d'hydrogénation effectuée sur la voie un est plus rapide que la troisième voie. Cependant, l'augmentation du taux d'aniline n'était pas évidente, de sorte que la possibilité de ce dernier soit faible.

Les groupements —NO_2 et Cl^- sont fortement adsorbés sur le métal riche en électrons, ce qui entrainerait une plus grande activité dans l'hydrogénation du groupement nitré et le de chloration , la densité d'électrons plus élevée sur le palladium pourrait faciliter la formation d'espèces H et l'activation du groupement —NO2 adsorbé à travers un don d'électrons à partir de la « couche d » de Palladium , ce qui pourrait favoriser l'hydrogénation du p-chloronitrobenzène , qui se traduirait par une forte adsorption de p-chloronitrobenzène sur le site actif du Palladium élémentaire sur la surface du catalyseur, et l'augmentation de l'activité catalytique.

Le groupement nitré est constitué de deux éléments très électronégatifs N et O, un atome d'oxygène et d'autant plus électronégatif que l'atome d'azote ; par conséquent, la liaison N—O est polarisée.

La charge partiellement positive de l'atome d'azote combiné à une grande électronégativité , rend le groupement nitré facilement réductible , le groupement para-nitré substitué à la forte électronégativité résultant la combinaison des deux effet inductif est présent , étant donne que le groupement —NO2 est plus électronégatif que Cl- , le groupement —NO2 censé occuper le site actif , au début de la réaction, le groupement —NO2 adsorbé sur la surface du catalyseur et hydrogéner pour former le P-chloroaniline qui est en outre desorbé [50].

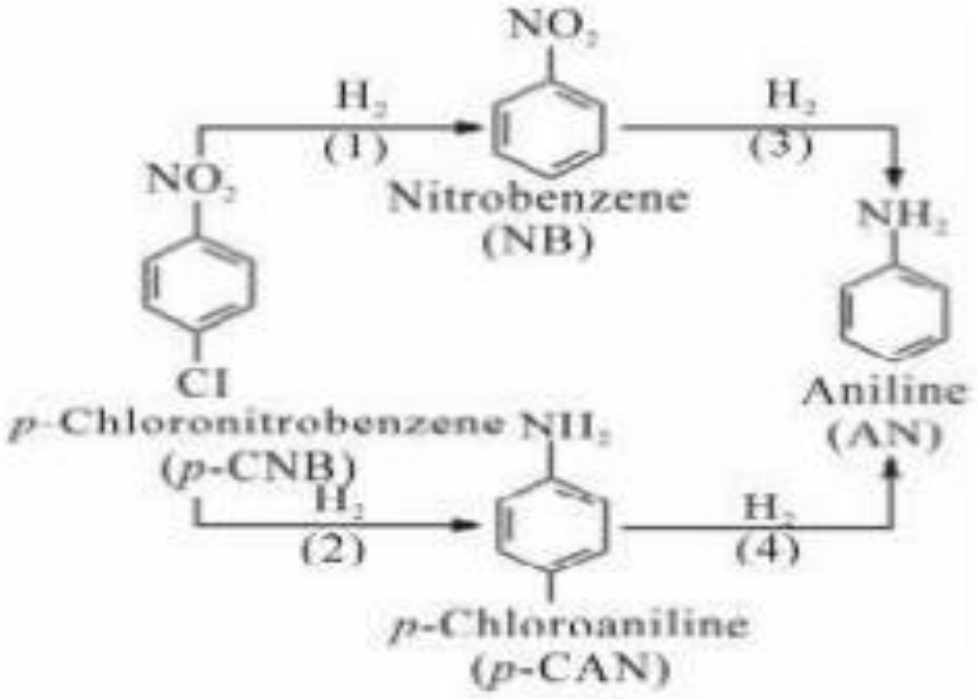


Figure III.11 : Mécanisme réactionnel de la réaction d'hydrogénation du pchloronitrobenzène.

Partie 3 : Le procédé d'isomérisation

III.1 Définition

Le procédé d'isomérisation des paraffines consiste à transformer les normales paraffines en isoparaffines présentant des indices d'octane beaucoup plus élevés. Les isoparaffines sont utilisés pour la formulation des carburants à hauts indices d'octane. Par ailleurs, l'isobutane issue de l'isomérisation de n-butane, est utilisé dans le procédé d'alkylation [52].

III.2 L'objectif de procédé

L'objectif de ce procédé est d'améliorer l'indice d'octane recherche et l'indice d'octane moteur de la charge naphta léger (principalement C5 / C6) avant le mélange dans le pool des essences (gazoline pool), ainsi que la réduction des aromatiques et du benzène.

La fraction de naphta léger est en général riche en isomère à chaine normale résultant en un indice d'octane bas (en général < 68). Le procédé d'isomérisation convertit une proportion d'équilibre de ces isomères normaux à bas indice d'octane en leurs isomères à chaines ramifiée possédant un indice d'octane plus élevé.

Ce procédé, développé (sous licence d'Axens) se compose de deux réacteurs à lit adiabatique, de réactions d'isomérisation C5/C6 effectuées dans les deux réacteurs. Les réactions d'isomérisation sont effectuées sur un lit fixe de catalyseur chloré dans un environnement d'hydrogène.

Les conditions de fonctionnement ne sont pas sévères étant reflétées par une pression de service modérée, une température basse, une basse pression partielle d'hydrogène et une haute vitesse spatiale du catalyseur. Ces conditions opératoires favorisent la réaction d'isomérisation et minimisent l'hydrocraquage et les coûts d'investissement [53].

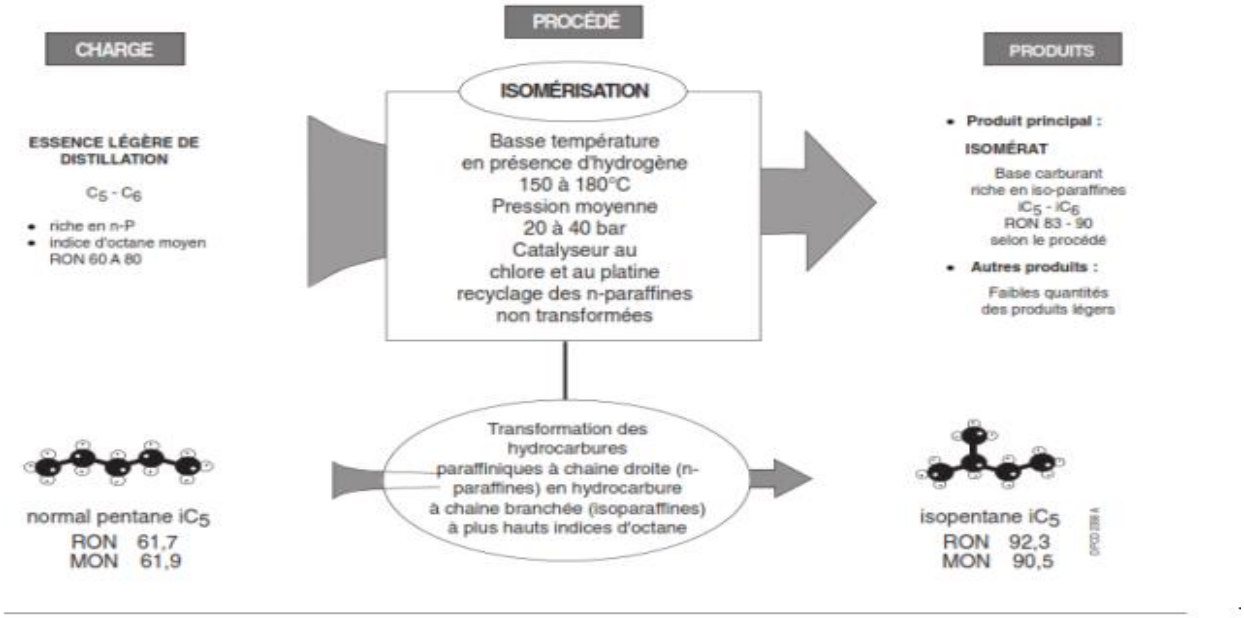


Figure III. 12 : Principe de l'isomérisation

III.3. Importance du procédé d'isomérisation

L'essence légère (C5 - C6) provenant de la distillation atmosphérique est utilisé dans l'industrie pétrochimique, essentiellement en Europe. Plus connue sous le nom de naphta, cette coupe est une charge de nombreux vapocraqueurs.

Dans le pool essences, cependant, depuis la suppression des additifs plombés dans les essences, il est nécessaire d'augmenter l'indice d'octane de cette coupe par isomérisation.

Aujourd'hui pour la constitution des essences :

- Indice d'octane (RON : 95 min / MON :85 min)
- Pourcentage d'aromatiques (< 35 % vol) [51].

L'isomérisation apparait alors comme une méthode intéressante puisqu'elle permet de convertir des n-paraffines en isoparaffines. Les produits ont donc des indices d'octane élevés une teneur en aromatiques nulle.

III.4 Différents procédés industriels d'isomérisation

III.4.1 Procédé en phase liquide sur catalyseur au chlorure d'aluminium

Les procédés de cette classe sont les plus nombreux et les plus anciens, mais la plupart d'entre eux, ont été mis au point pour l'isomérisation du normal butane en isobutane. Nous ne reprenons ici que ceux qui ont été modifiés ou étudiés spécialement pour l'isomérisation des pentanes et hexanes [53].

III.4.1.1 Procédé isomate (standard-oil Indiana)

Le procédé peut fonctionner soit en une passe, soit avec recyclage. Dans ce dernier on y adjoint une section de fractionnement, il est continu et ne nécessite pas de régénération.

Catalyseur utilisé est un complexe : chlorure d'aluminium – hydrocarbure, activé par l'acide chlorhydrique anhydre.

III.4.1.2 Procédé Shell

Le produit à traiter, est séché puis chauffé à la température de réaction. Le catalyseur est chargé dans une colonne à remplissage, mélangé à l'hydrogène et à l'HCl envoyé dans la zone de réaction qui est constituée d'un à trois contacteurs à agitation mécanique. Le mélange réactionnel passe ensuite dans une colonne où il est débarrassé du catalyseur, lequel est recyclé.

III.4.2 Procédé d'isomérisation en phase vapeur sur catalyseurs d'hydrogénation sur support acide

Ces procédés sont récents et spécialement mis au point pour le traitement d'isomérisation des hydrocarbures paraffiniques : pentane, hexane et même heptane. Ils constituent, en fait, un développement latéral des études des catalyseurs, dont ils possèdent les caractéristiques essentielles

III.4.2.1 Procédé Penex

Ce procédé, traite séparément les coupes pentanes et hexanes dans deux réacteurs. En fait, l'ensemble constitue dans ce cas deux unités liées mais distinctes.

Divers schémas existent et sont adaptés à la nature de la charge traitée.

Une des variantes est la juxtaposition d'une unité PENEX à une unité Platforming, afin d'obtenir une essence à haut indice d'octane avec des rendements élevés.

Le schéma classique comprend un préfractionnement qui sépare la charge globale en deux coupes pentane et hexane.

III.4.2.2 Procédé ISO-KEL (M.W. KELLOGG CO)

Ce procédé peut traiter les charges pentane et hexane soit ensemble, soit séparément.

Comme les précédents procédés, il utilise la technique du lit fixe, avec un catalyseur ne nécessitant pas la régénération, ce dernier est différent des autres en :

- La présence d'un métal noble autre que le platine.
- La forme de cylindres extrudés 1/16.

La coupe pentane est envoyée vers un déisopentaniseur : le normal pentane est acheminé vers la section d'isomérisation dont l'effluent est recyclé au déisopentaniseur.

Si on traite la coupe hexane ; elle passe dans un déisohexaniseur, puis dans la section d'isomérisation.

L'effluent n'est généralement pas recyclé.

Le catalyseur est à base de platine similaire à celui utilisé en Platforming, il ne doit pas être régénéré.

III.4.3 Procédé d'isomérisation avec et sans implémentation d'un DIH

III.4.3.1 Technologie once through directe

Les réactions d'isomérisation C5 C6 sont réalisées dans deux réacteurs en séries.

Le produitbrut de l'isomérat est stabilisé dans le stabilisateur pour répondre à la spécification RVP ou à la teneur requise en C4.

Une fois l'isomérisation terminée, l'amélioration de RON est limitée [55].

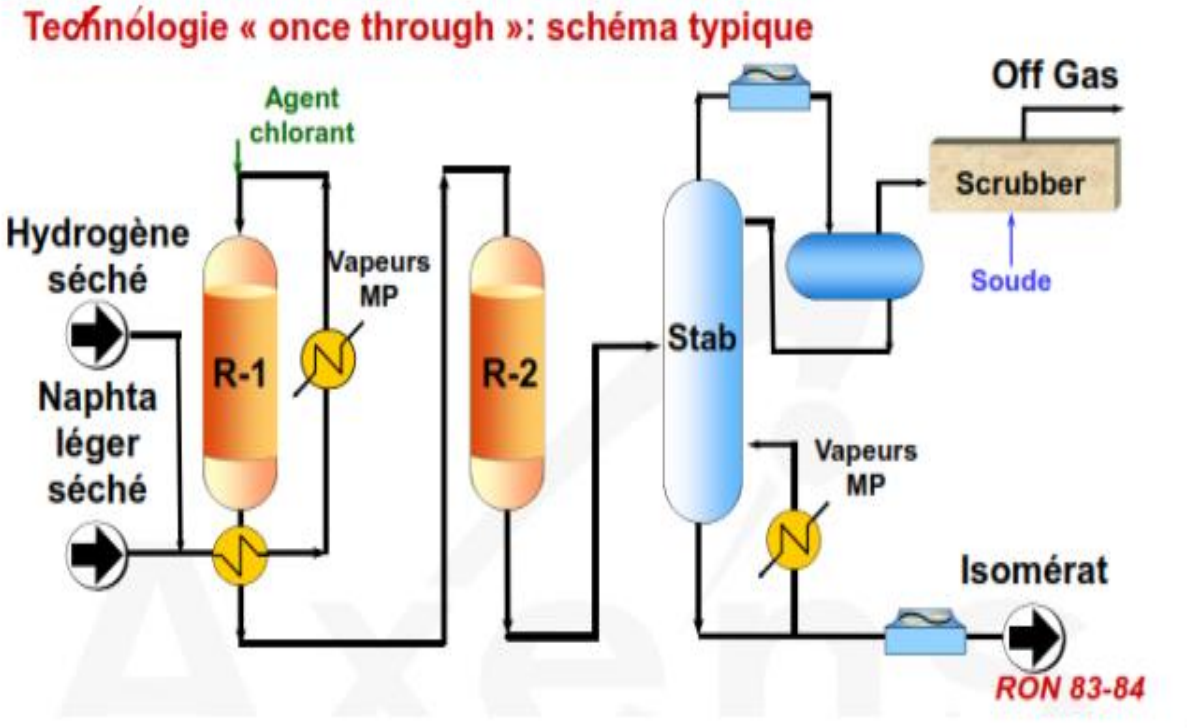


Figure II.13 : Schéma de technologie once through.

III.4.3.2 Implémentation d'un déisohexaniseur

- La séparation des n-C6 et i-C6 mono branché, non convertis et leur recyclage.
- On aura alors une amélioration du RON/MON de l'isomérat pour répondre aux spécifications RON et MON

Dans les deux schémas :

- Une colonne stabilisatrice est utilisée pour supprimer l'excé d'hydrogène, les fractions légères et le HCL de l'isomérat brut tout en minimisant les pertes de C5+.
- La purge ballon de reflux du stabilisateur contient de l'hydrogène et du chlore qui sont neutralisés avec de la soude dans le scrubber.

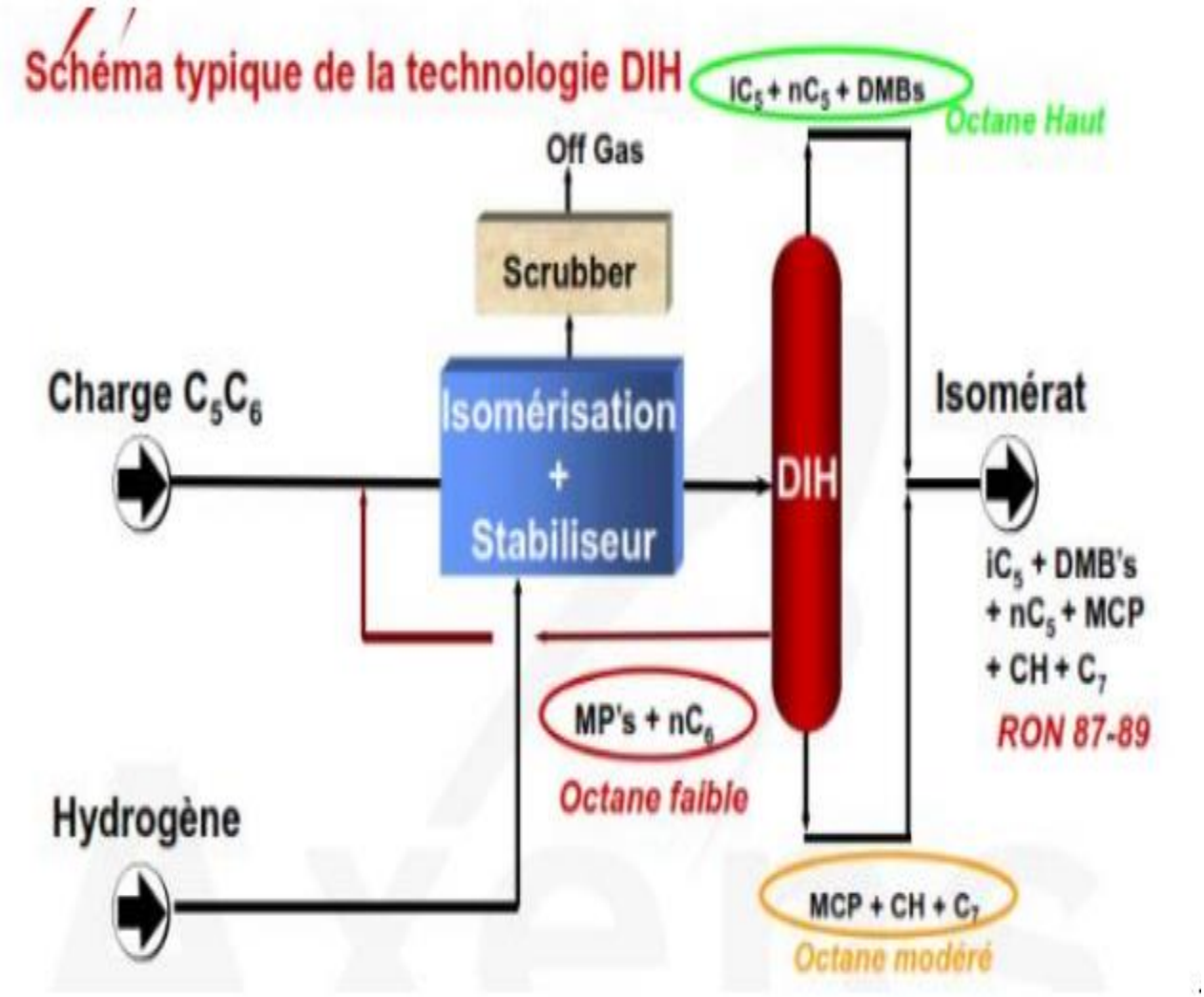


Figure II.14: Schéma du procédé d'isomérisation avec implémentation d'un DIH

III.5 L'unité d'isomérisation

La fonction originale du procédé d'isomérisation est de valoriser le naphta léger provenant de la distillation atmosphérique avec un faible indice d'octane, Pour obtenir un mélange de carburants à indice d'octane élevé en favorisant catalytiquement des groupes spécifiques de réactions chimiques. L'unité d'isomérisation 700/701 de la RA1K se divise en de grandes sections la section de prétraitement (hydrotraitement) et la section réactionnelle (isomérisation).

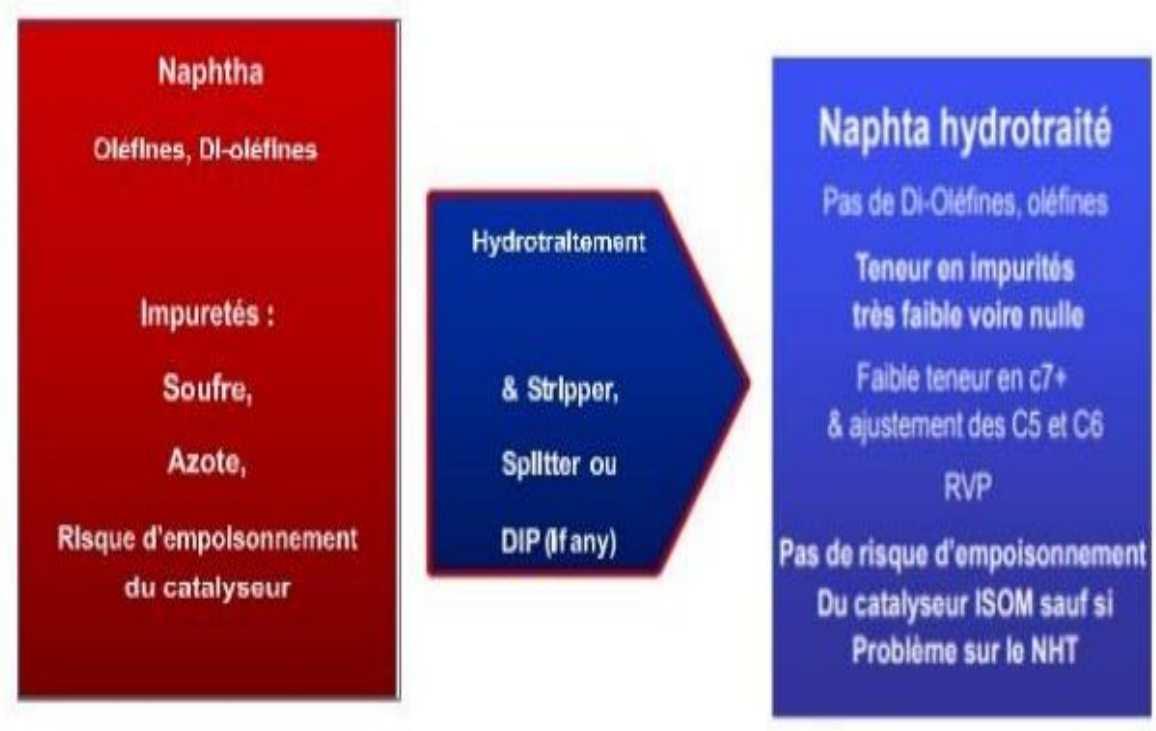


Figure III.15 : But de l'hydrotraitement

III.5.1 Rôle de l'hydrotraitement

Le soufre est néfaste pour [55] :

•Catalyseur d'isomérisation,

•Catalyseur d'hydrogénation du benzène (le cas échéant)

• Adsorbants

Les principales spécifications :

- S < 0,5 ppm pds

- N < 0,1 ppm pds

III.5.2 Section hydrotraitement

La charge d'alimentation de l'unité est de la Naphta A (léger) forme de la coupe C5-C6, qui vient de l'unité Topping (la distillation atmosphérique) dansle but est le fractionner et traitement du pétrole brut dans la RA1K. Ces naphtas contiennent les niveaux des contaminants qui seront toxiques aux catalyseurs d'isomérisation et le prétraitement est donc nécessaire.

La section hydrotraitement (le prétraitement) a pour rôle d'éliminer les composants indésirables contenus dans la charge : soufre, azote, métaux (As, Pb, Cu, Fe, Ni...) afin de protéger le catalyseur d'isomérisation (à base de platine).

Il s'agit d'un traitement à l'hydrogène qui permet d'éliminer le soufre et l'azote sous forme d'hydrogène sulfuré « H2S » et d'ammoniac « NH3 » volatils et en même temps à saturer les oléfines et de piéger les métaux.

III.5.3 Les réactions d'hydrotraitement

III.5.3.1 Réaction d'hydroraffinage

Il s'agit du remplacement de la molécule contaminant par l'hydrogène on distingue :

- La réaction de désulfuration.
- La réaction de dénitrification.
- La réaction de désoxygénation [56].

III.5.3.2 Réaction d'hydrogénation

L'hydrogénation ou la saturation des oléfines est l'addition d'hydrogène à un hydrocarbure non-saturé afin de fabriquer un produit saturé.

III.5.3.3 Elimination des métaux

C'est la suppression des impuretés métalliques.

III.5.4 Equipements du procédé

Ce procédé développé sous licence d'Axéens comprend les quatre opérations subséquentes :

- Séparation par distillation de la coupe C5-C6 d'une coupe riche d'iso-C5 envoyée pour le mélange avec le produit d'isomérat (Section de DIP -700-C-1).
- Traitement du naphta dans un réacteur adiabatique sur un lit fixe de catalyseur bimétallique dans un environnement d'hydrogène. Une température modérément élevée dans la gamme de 290-310°C est nécessaire pour accélérer les réactions chimiques (Section de réaction-700-R-1).
- Stripping des produits hydro-traités brut pour éliminer des fractions légères, des produits gazeux y compris l'H2S et de l'eau.
- Section Compression de gaz d'H2 qui a pour but de récupérer le H2 de la déshydrogénation du naphta l'ajoute un appoint de H2 en plus puis le comprimé est l'envoyé vers la section d'isomérisation [56].

III.5.5 Section isomérisation

La section d'isomérisation a pour rôle de convertir la charge de la section 'hydrotraitement dans les réacteurs en compose haut indice octane comme le 23DMB et le 22DMB puis grâce à des on améliore encore la qualité et la quantité du produit finale nous éliminons le chlore et les composons aux bas indices d'octane.

III.5.6 Caractéristique de procédé

Le processus d'isomérisation est un processus à lit fixe dont les catalyseurs à base de platine favorisent une forte activité et une grande sélectivité en composés branchés avec un indice d'octane élevé, il se caractérise aussi par [53].

- La charge et l'hydrogène de make-up passées à travers les sécheurs est exempté de toute trace d'eau et/ou de $CO+CO_2$.
- L'opération est thermiquement modérée.
- Le benzène dans l'isomérat final est presque absent.
- La teneur en soufre est négligeable dans le produit isomérat.
- Les composés chlorés les plus couramment utilisés sont le tétrachlorure de carbone (CCl_4) ou le perchloroéthylène (C_2Cl_4) moins toxique.
- Les conditions opératoires sont : température 120 à 180°C, pression 2 à 3 bar et vitesse spatiale supérieure à celle du platforming 1 à 2 h^{-1}. Le rapport d'hydrogène sur l'hydrocarbure est de 0,1 à 2, le RON du produit étant de 90 favorise l'isomérisation et réduit au minimum l'hydrocraquage [53].

III.5.7 Les différentes sections de l'unité

L`unité de l`isomérisation de la Naphta légère, illustré par le schéma, comprend six sections [5].

III.5.7.1 Section Sécheurs

La Naphta légère provenant de l'unité 700 (unité d'hydrotraitement du naphta léger) et le produit recyclé du Déisohexaniseur sont mélangés dans le ballon de charge 701-V1.

Le naphta est pompé par la 701-P-1 A/B vers les 02 sécheurs de charge (en série) 701- V2 A/B pour éviter d'éventuels dommages des catalyseurs de l'isomérisation par la présence d'eau, l'H_2 d'appoint provenant de la PSA doit aussi être séché par l'élimination de H2O et CO/CO_2 qui sont considérés comme des poisons très nocifs pour le catalyseur du réacteur.

De la limité batterie, l'H_2 est dirigé vers le ballon d'appoint d'H_2 (701-V-3), il est ensuite comprimé par le Compresseur (701-K-1 A/B) est refroidi dans l'échangeur (701-E-1) puis envoyé vers les deux sécheurs d'H_2 en série (701-V-4 A/B).il est mélangé après avec la naphta séchée et envoyé vers la Section Isomérisation [53].

III.5.7.2 Section isomérisation

Les deux phases combinées prévenantes de la section sécheur sont préchauffées dansl'échangeur701-E-2 (recyclage Déisohexaniseur/Charge réacteur) ensuite dans l'échangeur 701-E-3(Effluent Réacteur/la charge de l'échangeur) enfin la charge du réacteur va être chauffée par la vapeur intermédiaire dans l'échangeur 701-E-4 (Réchauffeur de charge Isomérisation).

Une petite quantité d'agent de chloration (C_2CL_4) est injectée par la pompe d'une façon continue dans le réacteur d'isomérisation pour maintenir l'équilibre d'acidité sur le catalyseur (l'agent de chloration est stocké dans le ballon 701-V-5). Le mélange est envoyé vers le premier réacteur d'isomérisation 701-R-1 ou la réaction d'isomérisation va être effectuée (cette réaction est légèrement exothermique), l'effluent du réacteur est refroidi dans l'échangeur 701-E-3 coté tube avant d'entrer dans le second réacteur R2 où se passe la continuité de la réaction d'isomérisation [53].

L'effluent est envoyé vers la colonne de stabilisation 701-C-1 sous control de pression.

III.5.7.3 Section stabilisation

La charge sortant du réacteur d'isomérisation contient des parties légères de gaz incondensables constitue un produit appelé « l'isomérat non stabilisée », dans cette coupe il y a des parties légères qui ont une tension de vapeurs assez élevée et pour la diminuer et respecter les spécifications, on a disposé d'une colonne de stabilisation dont le but d'éliminer les légers qui sont l'H_2, HCL, C_4^-[53].

La purge du ballon de reflux de stabilisateur contient de l'hydrogène et du chlore d'où ils sont envoyés vers le scrubber pour subir la neutralisation avec la soude caustique puis envoyés vers fuel gaz. Le produit recueillit au fond de la colonne stabilisatrice forme « l'isomérat stabilisé » qui sera envoyé vers la colonne déisohexaniseur.

III.5.7. 4 Section scrubber

Comme le gaz provenant du ballon de reflux contient du HCL, un traitement à la soude et un lavage à l'eau sont conçus avant de l'envoyer au réseau fuel gas. Le gaz sortant de la section lavage à la soude, saturé par cette dernière est lavé une deuxième fois avec l'eau déminéralisée dans la section supérieure du Scrubber (Section à garnissage) pour prévenir d'éventuels entraînement. Après ils sont dirigés vers le collecteur du fuel gas ou à la torche.

Pour la soude caustique, la composition varie de 10% pds à 2% pds qu'elle réagit avec HCL pour produire NaCl.

La Caustique est circulée avec la pompe 701 P 8, elle est maintenue à une température à 50°C à travers l'échangeur 701-E11 (the caustic recycle Heater) pour garder la température de la caustique élevée de quelques degrés à celle de la charge gaz et pour éviter les risques de qui sont dû à la condensation des hydrocarbures.

Les deux sections sont à garnissage avec (Anneaux à charbon).

Le besoin en caustique est stocké dans la section inférieure de la colonne et la charge (gaz) barbotte à travers cette caustique. Une partie de la caustique circulante est pulvérisé sur les parois internes en dessous du garnissage (lavage à la soude) pour éviter tout risque de humide par le HCL au niveau de cette partie du Scrubber [53].

La soude est drainée par les 701-P-8 A/B (ligne de Refoulement) une fois la concentration de la soude circulante diminue aux environs de 2% pds. Quand la caustique est éliminée, le fond

de la colonne est rempli avec de la soude fraîche. La fréquence de remplacement de la NAOH est de 10 jours. La soude utilisée est envoyée au ballon de dégazage701-V13, puis vers la limite batterie par les 701-P-11 A/B (Soude pauvre) [53].

Comme la soude fraîche est disponible à 40%, une solution à une concentration de 10%doit être préparée par dilution avec de l'eau déminéralisée. La soude fraîche est mélangée avec l'eau Déminéralisée en ligne à travers 701-MX-1 (Mixeur caustique fraîche) et stockéedans701-S-1 (Bac caustique fraîche).

La solution caustique à la concentration de 10% est injectée au niveau du scrubber chaque 10jours par les pompes 701-P-10 A/B [53].

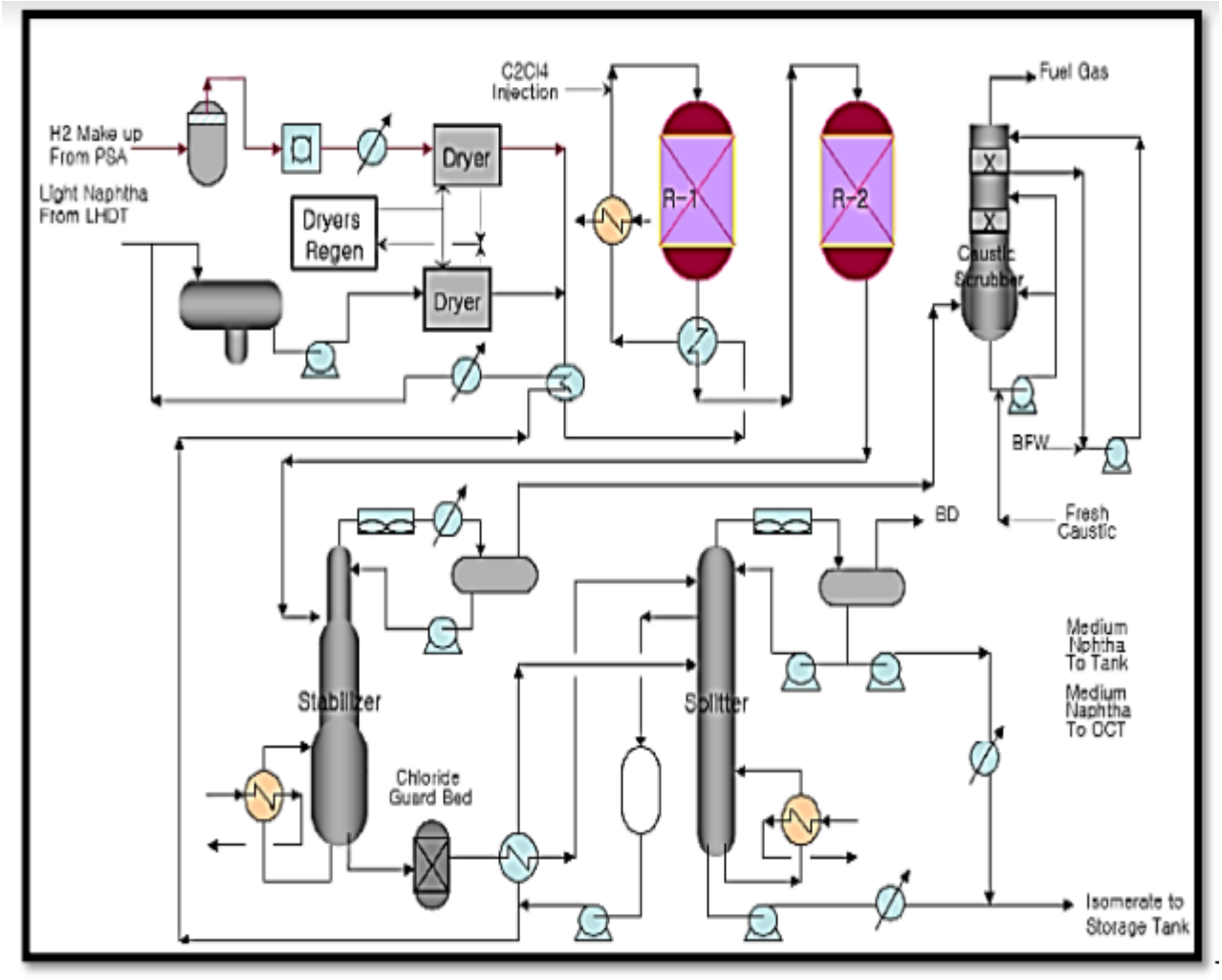


Figure III.16: Schéma descriptif de l'unité d'isomérisation

Partie 4 : Craquage catalytique …

III.1.Définition

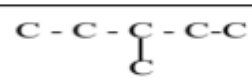
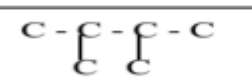
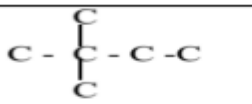
Le craquage catalytique est une opération de craquage au cours de laquelle les grosses molécules d'alcane se brisent. L'opération s'effectue vers 500°C à une pression voisine de la pression atmosphérique, il est donc moins couteux et à l'aide d'un catalyseur à base de silicate d'aluminium. Les réactions donnent principalement naissance à des alcanes plus légers, linéaire, ramifies ainsi qu'à des alcènes. Le propane et le butane sont séparés des mélanges, de même que les alcènes : éthylènes, propènes, butènes. Ces produits sont utilisés comme produits de base de la pétrochimie .Ces produits donnent des gaz, de l'essence et du gazole .Grace à ce craquage, on améliore la qualité de l'essence, on obtient des caractéristiques supérieures (carburant pour moteur et produits chimiques particuliers) [57].

III.1.2.Historique

Les premiers essais de réduction de la masse moléculaire de coupes pétrolières lourdes remontent à 1912, ils sont suivis vers 1920 de la mise au point du procédé McAfee de craquage en batch en présence d'$AlCl_3$ comme catalyseur, ce procédé sera utilisé pendant 14ans à la raffinerie Gulf de Port Arthur. En 1923, l'ingénieur français Eugène Houdry entreprend des études qui aboutissent au procédé de craquage catalytique en lit fixe dont la première unité démarre en 1936 avec un catalyseur à base d'argile naturelle (montmorillonite). En 1940, le catalyseur naturel est remplacé par un catalyseur synthétique à base de silice-alumine plus actif et sélectif. Le craquage catalytique est beaucoup plus rapide et sélectif que le craquage thermique [58].

La désactivation rapide de ces catalyseurs nécessite des unités de régénération en alternance avec les réacteurs. Plusieurs modèles technologiques sont proposés par les industriels pour faciliter le déroulement du cycle réaction-régénération tels que le lit fixe, lit mobile et le lit fluide. Plusieurs recherches ont été réalisées dans le perfectionnement des catalyseurs du point de vue structure, texture et composition afin d'améliorer les qualités et les rendements en essences produites [59].

Tableau III.5 : pourcentage de conversion.

C -C - C - C - C- C	14 %
	25 %
	25 %
	32 %
	10 %

III.1.3.Craquage des principales familles d'hydrocarbures

Les principales familles d'hydrocarbures sont: les paraffines, oléfines, aromatiques et les naphtènes.

III.1.3.1. Craquage des paraffines

Les molécules à masse moléculaire élevée craquent plus facilement que les molécules à masse moléculaire basse, à 500 °C sur un catalyseur Silice-Alumine – Zircone, le pourcentage de la conversion est [8]: **n C_5H_{12}< 1 % ; n C_7H_{16}: 3% ; n $C_{12}H_{26}$:18 % ; n $C_{16}H_{34}$: 42%**

Les isoparaffines se craquent plus vite que les normales paraffines à 550 °C et sur un catalyseur Silice - Alumine – Zircone, le pourcentage de conversion est [61] :

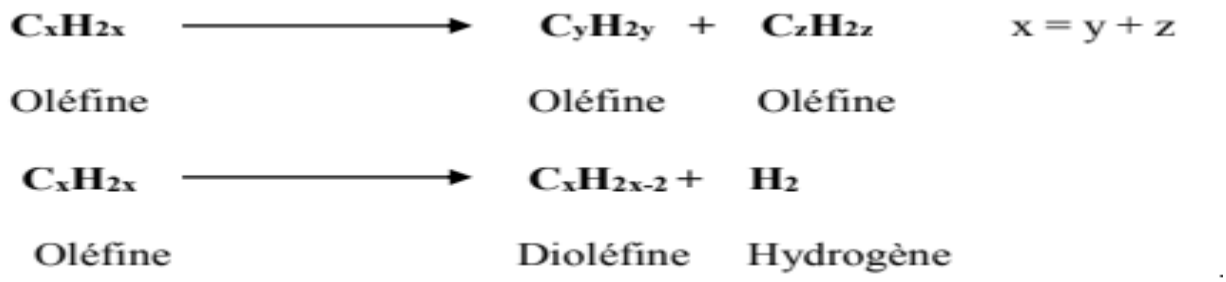
III.1.3.2. Craquage des naphtène

Ils sont craqués plus facilement que les normales paraffines, la déshydrogénation des naphtènes en aromatiques n'intervient que très peu, les naphtènes sont craqués en paraffines et en oléfines [62].

III.1.3.3. Craquage des oléfines

Elles ont des vitesses de craquage très importantes que celles des paraffines. Elles sont susceptibles d'être isoméries [62].

L'addition d'un proton à une molécule d'oléfine fournit le même ion que celui résultant d'un détachement d'un ion hydrure d'une molécule de paraffine ayant le même nombre de carbone. Le craquage catalytique des oléfines engendre parfois les naphtènes et les aromatiques. [63]



La transformation des oléfines à des paraffines et des dioléfines ou des aromatiques, cette réaction de transfert d'hydrogène jeu un rôle considérable dans le craquage catalytique

Oléfine 1 + oléfine 2 paraffines + dioléfine

Oléfines paraffines + aromatique

Leur mécanisme est en général facilement explicable par les propriétés de l'ion carbonique.

L'explication est cependant plus délicate pour l'aromatisation des naphtènes et la condensation des aromatiques [64].

III.1.3.4. Craquage des aromatiques

Les noyaux aromatiques sont très stables. Les chaînes latérales se coupent au niveau des noyaux. Les aromatiques lourdes se condensent et conduisent au coke [60].

La qualité de la charge influe considérablement sur la sélectivité du craquage catalytique.

Ainsi la présence des hétéroatomes dans la charge catalytique tels que le soufre, l'azote et les organométalliques donnent naissance à des réactions secondaires parasitaires. Les molécules soufrées et azotées sont partiellement transformées en H2S et NH3 que l'on retrouve dans les gaz légers [65].

III.2. Les procédés de craquage catalytique

Les multiples procédés actuellement utilisés dans craquage catalytique différent principalement dans la méthode de manipulation du catalyseur bien qu'il y ait un chevauchement en ce qui concerne le type de catalyseur et la nature des produits. Le

catalyseur qu'il soit naturel activé, ou synthétique, est utilisé sous forme de bille, granulé oumicrosphère et peut être employé en tant que lit fixe, lit mobile ou fluidisé [66].

III.2.1. Le craquage catalytique à lit fixe

C'est le premier procédé industriel, réalisé en 1936 par « **HOUDRY** » qui utilisait trois réacteurs travaillant alternativement en réaction puis régénération, chaque opération étant séparée de la suivante par une purge de gaz produit dans l'opération précédente. Pour un réacteur, le cycle complet durait 30 minutes à raison d'un tiers pour la phase de craquage proprement dite, d'un tiers pour la régénération du catalyseur et d'un tiers pour les purges à la vapeur d'eau intermédiaire destinées à éviter tout contact entre hydrocarburesgazeux et air de combustion. Dans ce procédé, les vapeurs d'hydrocarbures sont portées aux environs de 480° C et traversent ensuite une masse de catalyseur logée dans un réacteur. Les réactions qui se produisent sont activées mais le chargement du catalyseur d'un dépôt de coke le désactive en quelques minutes. Il faut donc brûler le coke pour le régénérer [62].

. III.2.3. Le Craquage catalytique à lit mobile T.C.C

Au début de 1941 le TCC ou Thermofor Catalytic Craking, qui est un procédé à^{00}lit mobile, vit le jour où la première unité commerciale a été mise en route à la raffinerie de Beaumont (Texas) en Septembre 1943. Pendant la deuxième guerre mondiale, 35 unités furent en service aux USA représentant une capacité totale de 52500 M^3/J [62].

Dans ce type de craquage, la charge d'hydrocarbure préchauffée s'écoule par gravité dans le réacteur. Les vapeurs sont séparées du catalyseur et acheminées vers une colonne de fractionnement.

Le catalyseur usé est régénéré, refroidi et recyclé, et les gaz provenant du régénérateur sont acheminés vers une chaudière alimentée en monoxyde de carbone, de manière à récupérer la chaleur [67].

Chapitre IV : Suivi des paramètres opératoires et Calcul des performances du catalyseur UOP R-98

IV.1 Suivi des paramètres

IV.1.1 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 103 de reformage catalytique

(platforming) 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 juin 2019 jusqu'à janvier 2021**.**

IV.1.2 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).
- Rapport hydrogène/hydrocarbure (H2/HC).
- Vitesse spatiale.
- Perte de charge le long du lit catalytique.
- Chute de température le long du lit catalytique.
- Température moyenne pondérée des réacteurs (WAIT)
- Rapport Eau/Chlore (H2O/HCl) et la teneur en chlore sur le support du catalyseur (Cl/Cat).
- Indice d'octane (NO).
- Indice de réformabilité

IV.1.3 Suivi des paramètres de fonctionnement

IV.1.3.1 Point initial et point final de la distillation ASTM de la charge (PI / PF)

La volatilité de la charge a une influence sur les performances de l'unité. 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 desprécurseurs de benzène. Quant au point final, il est fixé en fonction de la demande du marché en essence et gasoil, 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.

Tableau IV-1 Suivi du point initial et point final de la distillation ASTM de la charge

DATE	Pi	Pf
DESIGN	94	178
9 Juin	74	164
9 juillet	69	161
9 aout	69	161
9 septembre	70	156
9 octobre	73	162
9 novembre	71	152
décembre	77	169
9 janvier	78	171
9 février	70	170
9 mars	80	170
Avril	Arrêt	Arrêt
27 mai	82	173
9 juin	72	166
9 juillet	72	157
9 aout	64	156
9 septembre	80	171
9 octobre	75	157

9 novembre	74	174
9 décembre	74	172
9 janvier	75	169

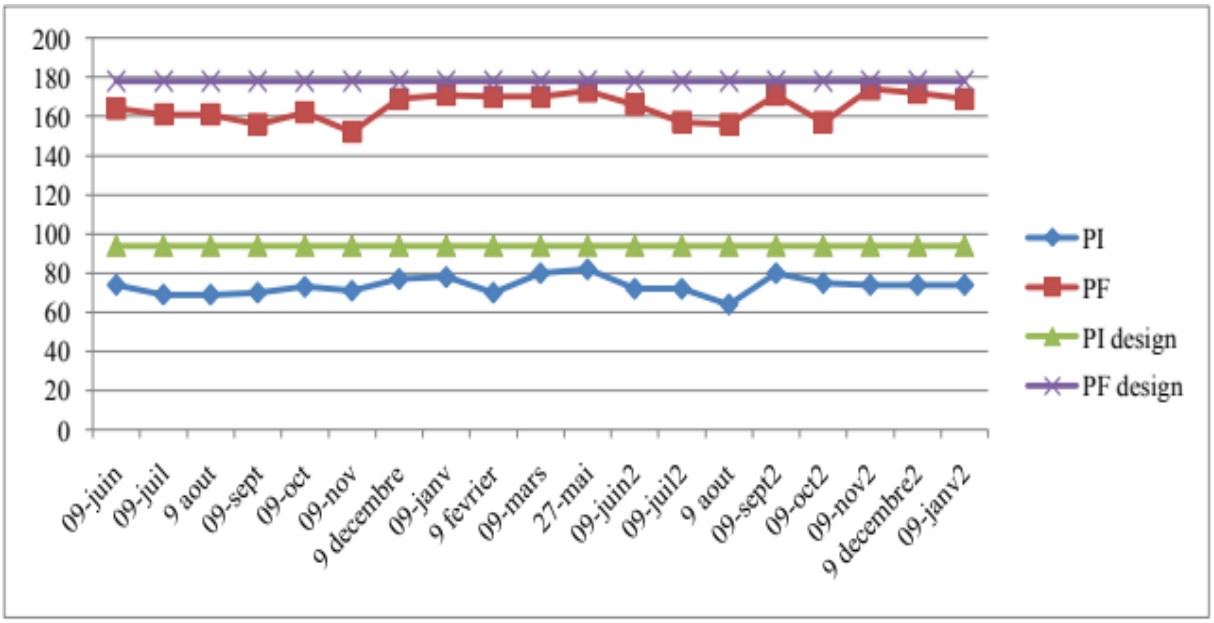


Figure IV.1 : Suivi du point initial et point final de la distillation ASTM de la charge

Interprétation des résultats

On remarque que le point initial de la charge est moins élevé que celui du design, une charge avec un point initial moins de 77°C contient généralement une quantité significative de C6, les C6 sont difficilement convertis en aromatiques.

Pour le point final de la charge est en général moins que design, et donc on peut éviter la production des aromatiques lourds, de plus la vitesse de cokage du catalyseur diminue avec la baisse du point final de la charge.

4.1.3.2 Rapport hydrogène/hydrocarbure (H2/HC)

Le ratio H2/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.

➢ Méthode du calcul

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 :

$$\boldsymbol{H2/HC} = (\boldsymbol{Vgr} * \%\boldsymbol{H2} * \boldsymbol{MCH}) / (\boldsymbol{22.4} * \boldsymbol{PCH} * \boldsymbol{VCH}) \quad Eq\ 4-1$$

Avec :

- Vgr: débit volumique de gaz de recyclage (m^3 /h).
- VCH: débit volumique de la charge (m^3 /h).
- MCH : masse moléculaire de la charge (g/mole).
- PCH : masse volumique de la charge (Kg/m^3).
- $\%H_2$: pourcentage volumique d l'H2 dans le gaz de recyclage.

Tableau IV.2 : *Suivi du rapport H_2/HC*

DATE	H_2/HC
DESIGN	6-8
9 Juin	8,49
9 juillet	8,4
9 aout	8,92
9 septembre	9,79
9 octobre	6,6
9 novembre	6,81
9 décembre	7,43
9 janvier	6,93
9 février	6,83
9 mars	arrêt
Avril	7,08
27 mai	6,72
9 juin	6,65
9 juillet	6,95

9 aout	6,16
9 septembre	6,05
9 octobre	6,09
9 novembre	7,49
9 décembre	7,08
9 janvier	8,48

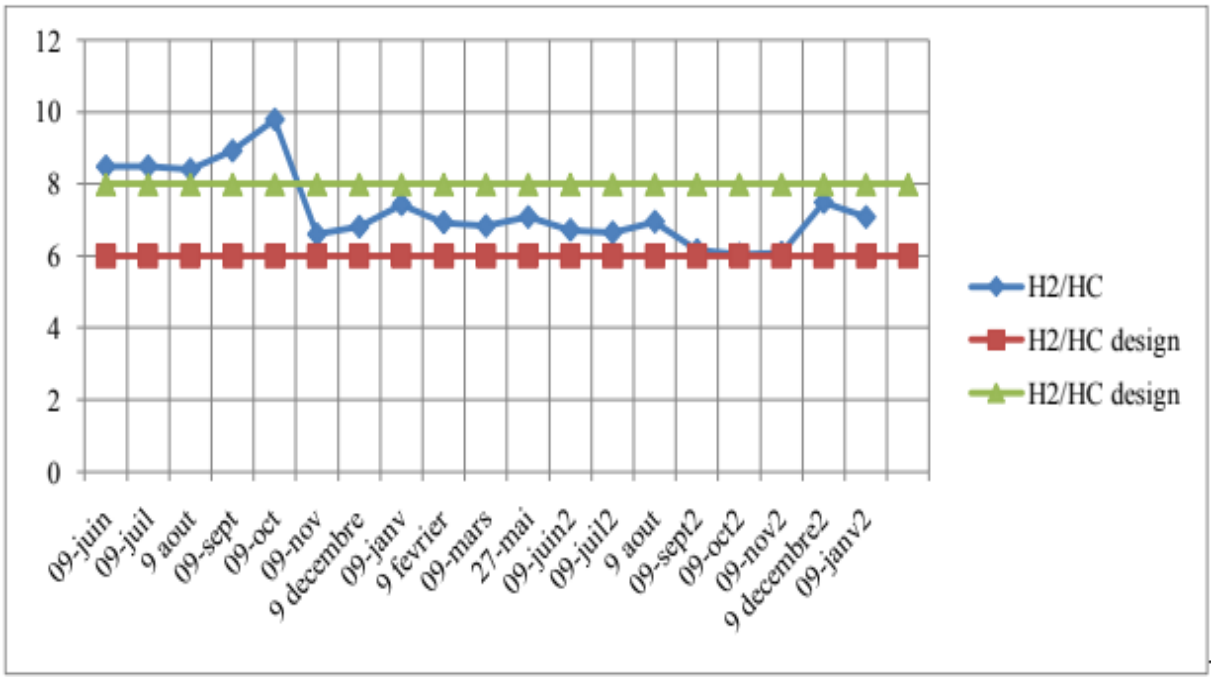


Figure 4-2 Suivi du rapport H_2

Interprétation des résultats

On remarque que les valeurs de rapport H2/HC sont dans l'ordre de design, notant qu'il a été augmenté au début et cela due à la pureté du gaz de recyclage.

IV.1.3.3 Vitesse spatiale

La vitesse spatiale est très utilisée pour le design des réacteurs des 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.

➢ Méthode de calcul

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

$$\boldsymbol{VVH = GCh / VCat} \qquad Eq\ 4-2$$

Avec :

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

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

TableauIV.3 : Suivi de la vitesse spatiale

DATE	VVH
DESIGN	0,98
9 Juin	1,0378
9 juillet	1,0378
9 aout	1,0378
9 septembre	1,0378
9 octobre	1,0378
9 novembre	1,0378
9 décembre	1,0378
9 janvier	0,9832
9 février	0,9832
9 mars	0,9832
Avril	Arrêt
27 mai	1,0378
9 juin	1,0378
9 juillet	1,0378
9 aout	1,0378
9 septembre	1,0378
9 octobre	1,0378
9 novembre	0,9286

9 décembre	1,0378
9 janvier	1,0378

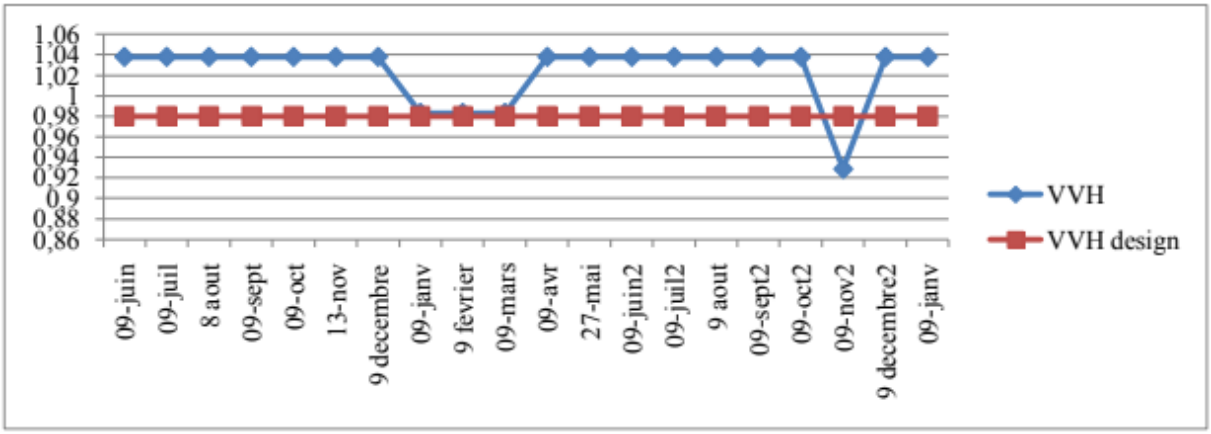


Figure IV.3 : Suivi de la vitesse spatiale

Interprétation des résultats :

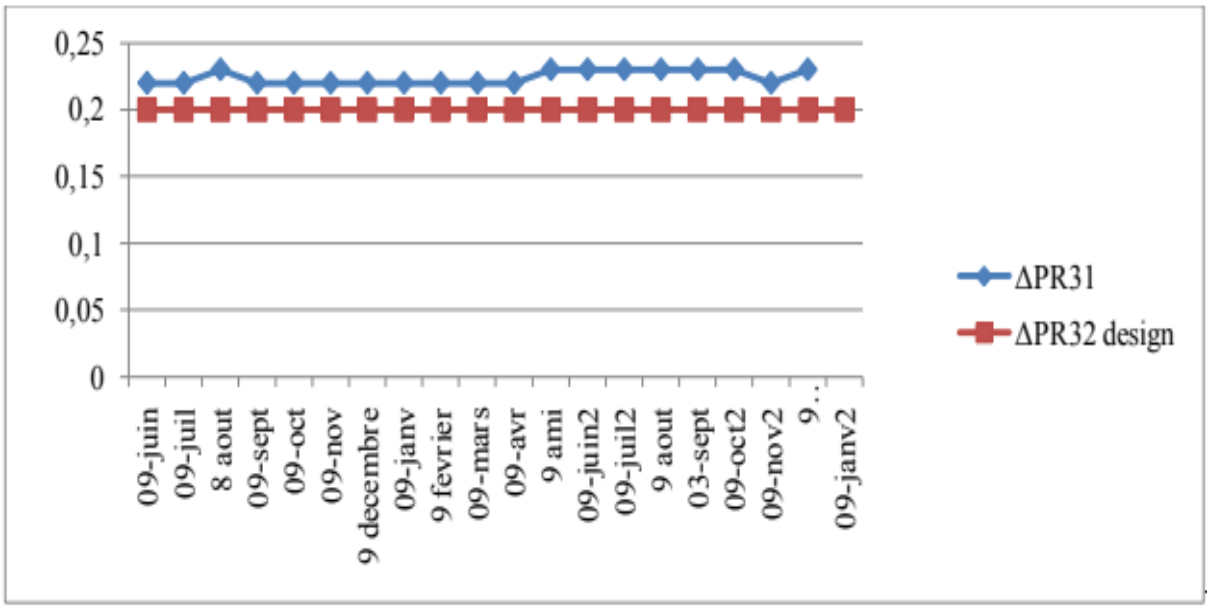
On observe que la valeur de la vitesse spatiale (VVH) est élevée par rapport a la valeur de design cette augmentation est due au volume du catalyseur inferieur au volume fourni par le constructeur, ainsi on remarque que la vitesse spatiale est dans l'ordre de design du 9 janvier au 9 mars 2019 et 9 novembre 2020 car le débit de la charge à diminuer.

IV.1.3.4 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 IV.4 : Suivi de la perte de charge le long des lits catalytiques

DATE	ΔPR_{31}	ΔPR_{32}	ΔPR_{33}	ΔPR_{34}
DESIGN	0,2	0,3	0,2	0,2
9 Juin	0,22	0,16	0,11	0,14
9 juillet	0,22	0,16	0,11	0,14
9 aout	0,23	0,16	0,11	0,14
9 septembre	0,22	0,16	0,11	0,14
9 octobre	0,22	0,16	0,11	0,14
9 novembre	0,22	0,16	0,11	0,13
décembre	0,22	0,16	0,12	0,13
9 janvier	0,22	0,16	0,12	0,13
9 février	0,22	0,16	0,12	0,13
9 mars	0,22	0,16	0,12	0,14
Avril	**Arrêt**	**Arrêt**	**Arrêt**	**Arrêt**
27 mai	0,22	0,15	0,1	0,13
9 juin	0,23	0,16	0,11	0,13
9 juillet	0,23	0,16	0,11	0,14
9 aout	0,23	0,16	0,1	0,14
9 septembre	0,23	0,16	0,1	0,14
9 octobre	0,23	0,16	0,1	0,13
9 novembre	0,23	0,16	0,1	0,114
9 décembre	0,22	0,15	0,09	0,12
9 janvier	0,23	0,16	0,1	0,13



IV.4 : Suivi de la perte de charge le long du lit catalytique du réacteur R31

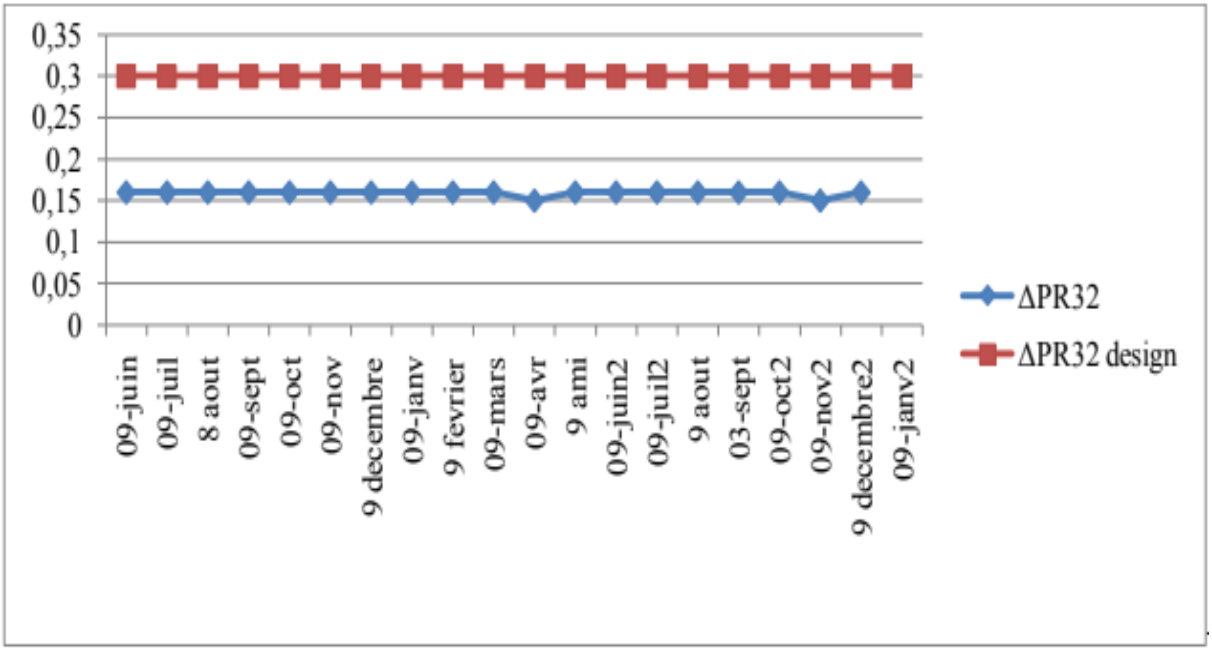


Figure IV.5 : Suivi de la perte de charge le long du lit catalytique du réacteur R32

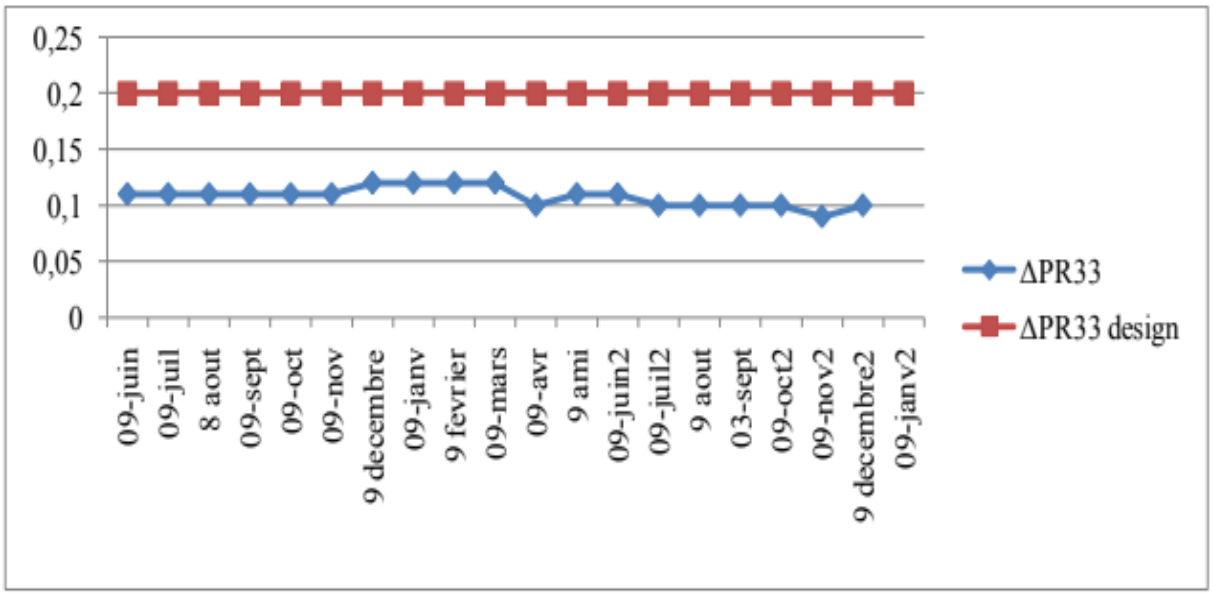


Figure IV.6 : Suivi de la perte de charge le long du lit catalytique du réacteur R33

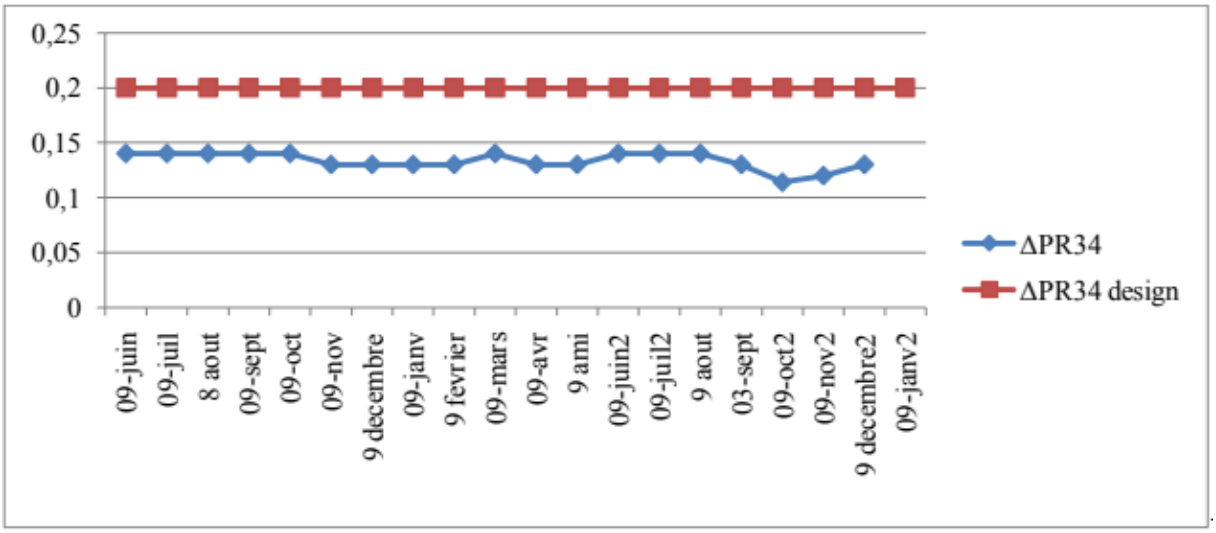


Figure IV.7 : Suivi de la perte de charge le long du lit catalytique du réacteur R34

Interprétation des résultats

On observe que les pertes de charge sont dans l'ordre de design au niveau des quatre réacteurs ce qu'implique une bonne circulation de la charge.

IV.1.3.5 Chute de 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 IV.5 : Suivi de la chute de la température le long des lits catalytiques

DATE	ΔTR_{31}	ΔTR_{32}	ΔTR_{33}	ΔTR_{34}
DESIGN	-51	-24	-21	-14
9 Juin	-57	-23	-13	-5
9 juillet	-54	-22	-12	-5
9 aout	-54	-22	-12	-6
9 septembre	-52	-21	-12	-6
9 octobre	-52	-22	-12	-5
9 novembre	-51	-21	-12	-5
décembre	-48	-20	-11	-6
9 janvier	-46	-19	-11	-6
9 février	-44	-18	-10	-4
9 mars	-42	-18	-10	-5
Avril	**Arrêt**	**Arrêt**	**Arrêt**	**Arrêt**
27 mai	-53	-24	-15	-11
9 juin	-53	-25	-15	-8
9 juillet	-53	-26	-16	-7
9 aout	-55	-26	-16	-8
9 septembre	-55	-26	-16	-7
9 octobre	-54	-26	-15	-8
9 novembre	-51	-25	-16	-8
9 décembre	-48	-23	-15	-7
9 janvier	-51	-26	-15	-7

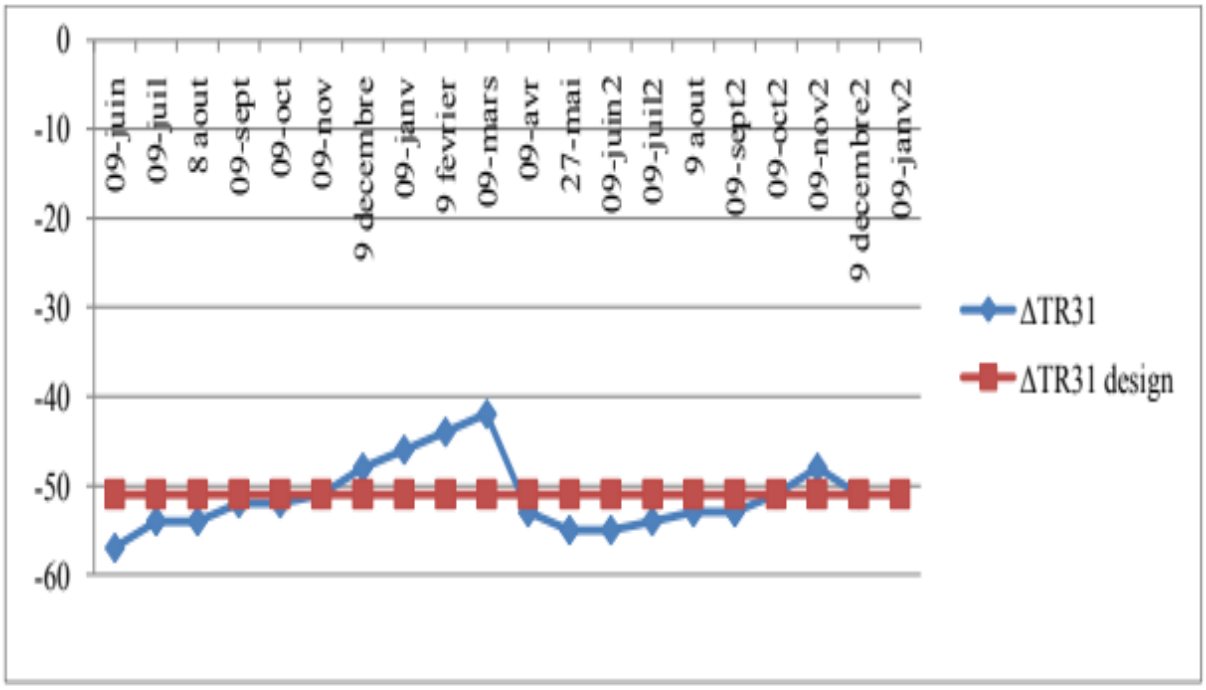


Figure IV.8 : Suivi de la chute de température le long du lit catalytique du réacteur R31

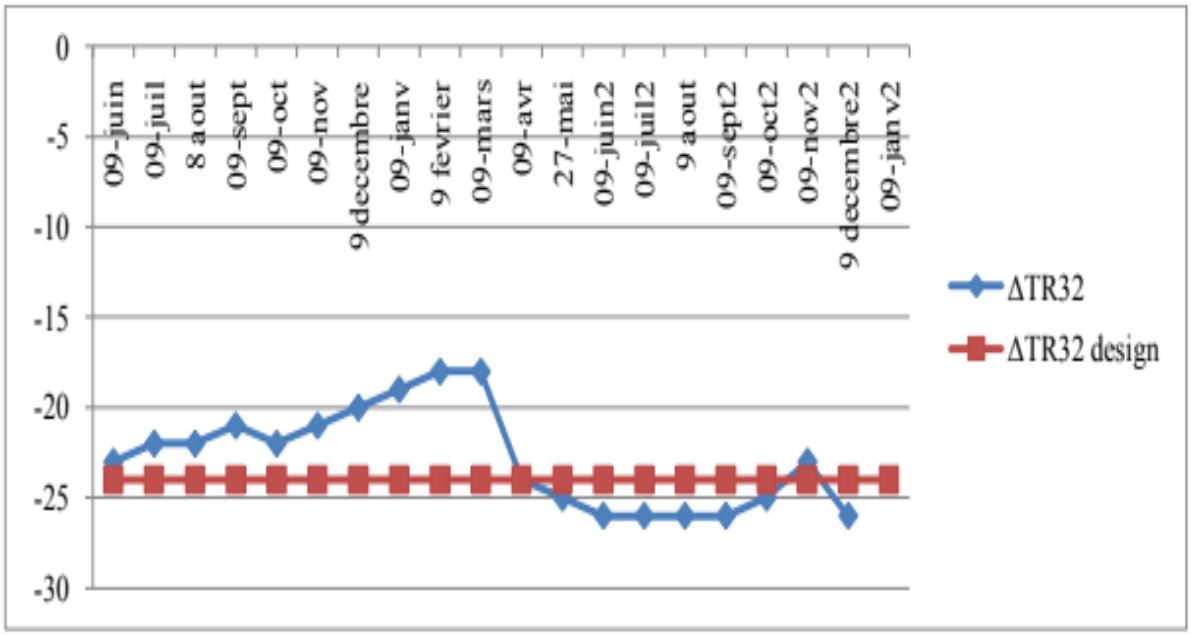


Figure IV.9 : Suivi de la chute de température le long du lit catalytique du réacteur R32

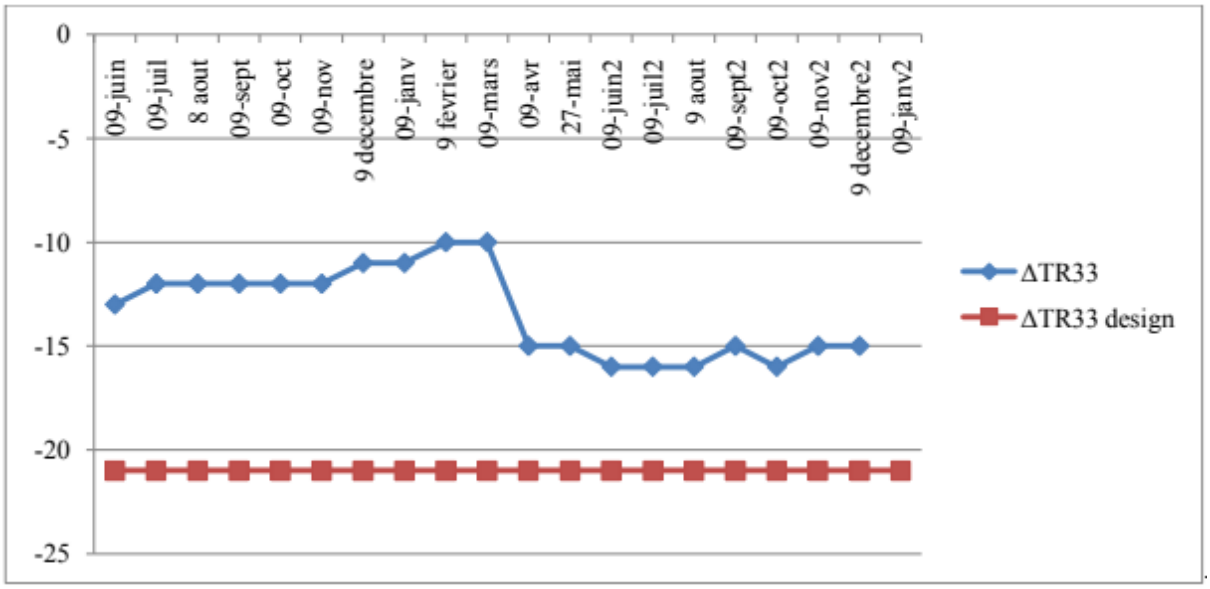


Figure IV.10 : Suivi de la chute de température le long du lit catalytique du réacteur R33

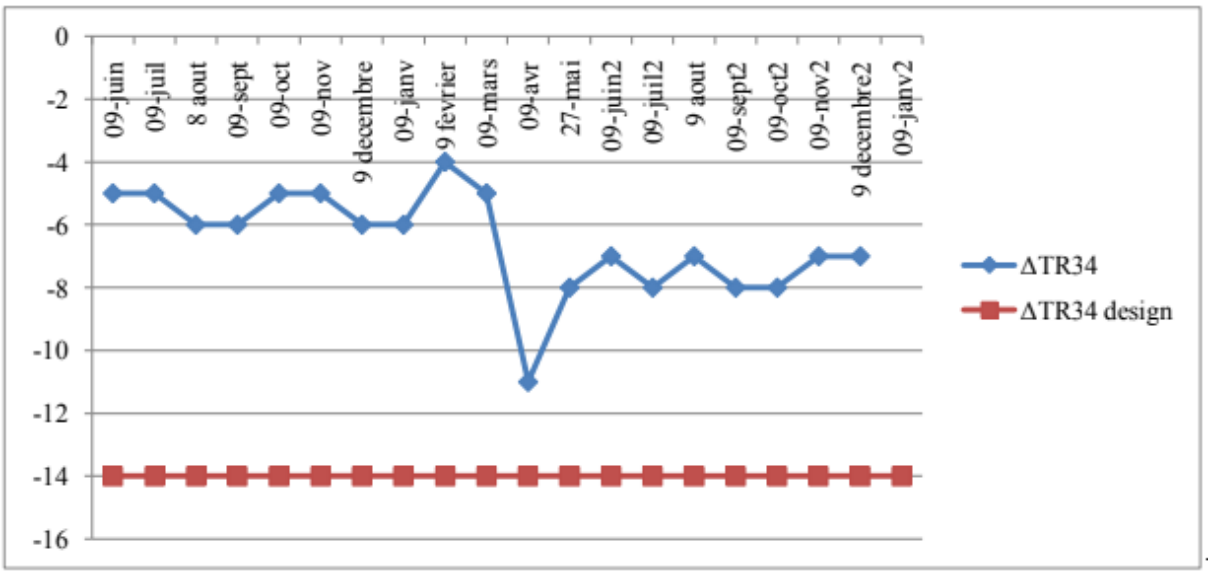


Figure IV.11 : Suivi de la chute de température le long du lit catalytique du réacteur R34

Interprétation des résultats :

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

Réacteur R31 : la déférence de température entre le 9 juin et le 9 novembre été dans l'ordre de design mais âpres 9 décembre jusqu'à l'arrêt de l'unité la deltha T a diminuer car le catalyseur est a la fin de cycle se qui implique la diminution de l'endothermicite des réactions

Réacteur R32 : entre le 9 novembre et le 9 décembre l'endothermicité été proche du cas design, par contre du 9 novembre jusqu'à l'arrêt de l'unité l'endothermicité dans le réacteur n'est été pas dans l'ordre de design cella signifie que le catalyseur est on fin de cycle.

Les réacteurs R33 et R34 : l'endothermicité des réacteurs été loin du design dans toute la plage ou on a fait notre étude et s'est relier au 1er et 2éme réacteur, les réactions les plus endothermique comme la déshydrogénation on aura lieu dans les 2 premier réactions

IV.1.3.6 Température WAIT (Température d'Entrée Pondérée -TEP-)

La température d'entrée dans les réacteurs est le principal paramètre opératoire grâce auquel on peut influer 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 IV.6 : Suivi de la température WAIT

DATE	Sévérité
DESIGN	**482/543**
9 Juin	**492**
9 juillet	**492**
9 aout	**494**
9 septembre	**494**
9 octobre	**496**
9 novembre	**496**
9 décembre	**500**
9 janvier	**500**
9 février	504
9 mars	**508**
Avril	Arrêt
27 mai	**484**
9 juin	**488**
9 juillet	**490**
9 aout	**490**
9 septembre	**490**

9 octobre	**490**
9 novembre	**490**
9 décembre	**486**
9 janvier	**494**

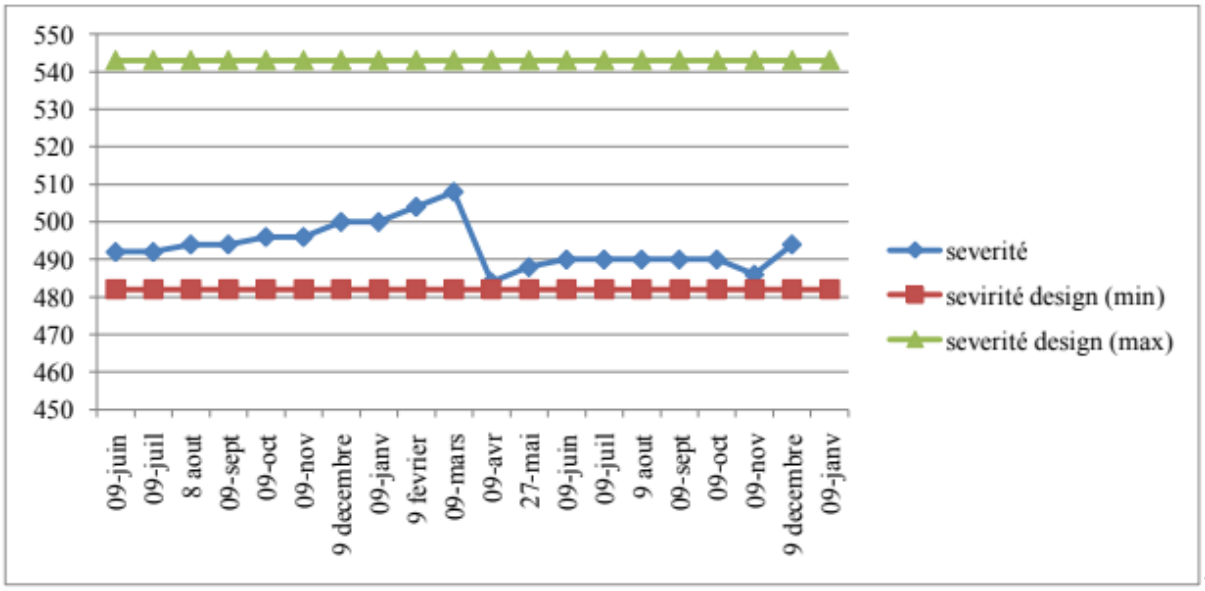


Figure 4-12 Suivi de la température WAIT

Interprétation des résultats :

D'après la courbe de variation de la température WAIT, on observe que l'augmentation des températures moyennes d'entrée des réacteurs est moins que celle de design, donc on constate que la vitesse de désactivation du catalyseur est moins que celle de design.

IV.1.3.7 Rapport Eau/Chlore de la fonction acide (H2O / Cl) et 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.

IV.1.3.7.1 Rapport Eau/Chlore

➢ Méthode de calcul

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:

$$Eq\ 4-3$$

$$Eau/Chlore = \frac{= [\,(\mathrm{H2/HC}) * \mathrm{XH2O} + \mathrm{InjH2O} * (\mathrm{MMCharge}\ /\ \mathrm{MMH2O})\,]}{[(H2/HC) * XHCl + InjDCP * (MMCHarge\ /MMCHlore\,)]}$$

Avec :

- XH2O : Quantité de l'eau dans le gaz de recyclage.
- XHCl : Quantité de HCl dans le gaz de recyclage.
- InjDCP : Quantité de DCP (dichloropenane) injectée dans la charge.
- Inj H2O : Quantité d'eau injectée dans la charge.
- MM Charge, MM Chlore et MM H2O : masses moléculaires.

IV.1.3.7.2 Teneur en chlore sur le catalyseur

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

$$\%\,Cl/Cat = 1{,}7 - 0.504Log\,(H2O/Chlore) + 0.0032 * (510 - WABT) \qquad Eq\ 4-4$$

WABT : Température moyenne pondérée du lit catalytique

Avec:

$$WABT = \sum Fi\,(Tie + Tis\,)\,/\,2 \qquad Eq\ 4-5$$

Fi : distribution en % massique du catalyseur dans les quatre réacteurs :

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

Tie : température d'entrée dans chaque réacteur.

Tis : température de sortie dans chaque réacteur

Tableau 4-7 Suivi du rapport Eau/Chlore de la fonction acide (H2O / HCl) et de la teneur en chlore sur le Support du catalyseur (Cl / support).

DATE	H2O/Cl	Cl / suppor
DESIGN	15-25	0.9-1.2
9 Juin	16.03	0.98
9 juillet	17.85	0.97
9 aout	15.33	0.97
9 septembre	18	1.01
9 octobre	16.7	1
9 novembre	19.2	0.89
9 décembre	18.21	0.85
9 janvier	17.3	0.88
9 février	17.22	1.1
9 mars	16.98	1.03
Avril	Arrêt	Arrêt
27 mai	18.57	0.99
9 juin	17.15	0.89
9 juillet	19.15	0.89
9 aout	20.1	0.97
9 septembre	17.8	0.86
9 octobre	17.8	0.96
9 novembre	15.8	0.97
9 décembre	21.31	0.93
9 janvier	17.4	1.03

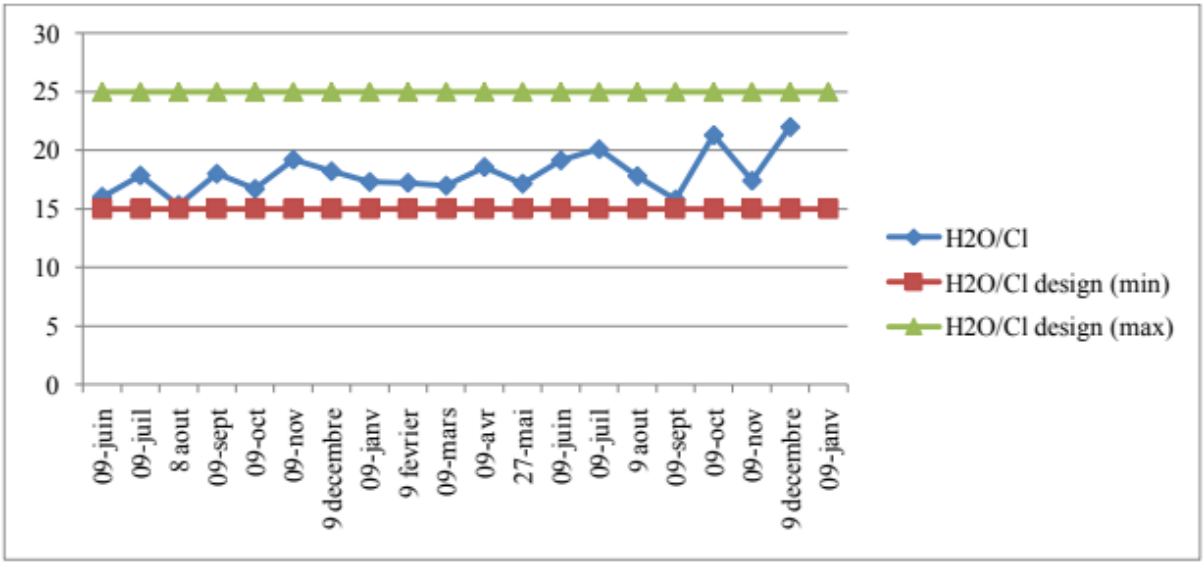


Figure IV.13 : Suivi du rapport Eau/Chlore de la fonction acide (H_2O / HCl)

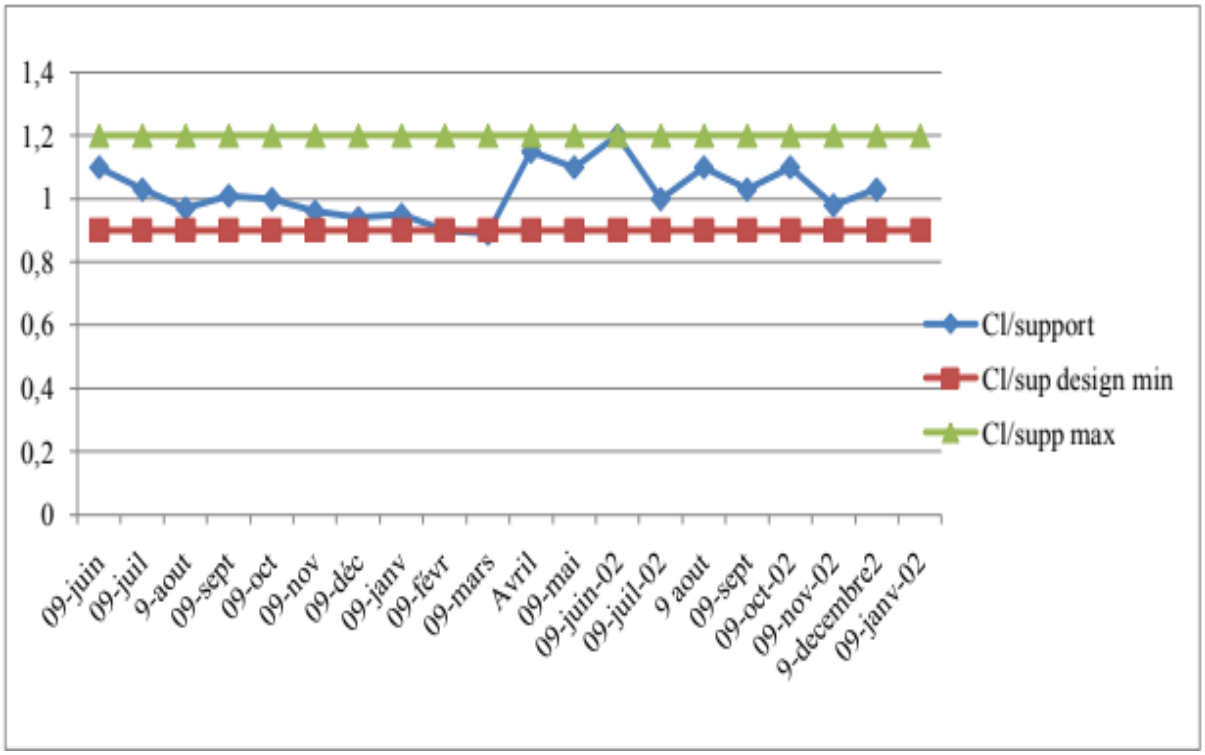


Figure IV.14 : Suivi du rapport de la teneur en chlore sur le support du catalyseur (Cl / support)

Interprétation

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. L'injection

d'agent chlorant est augmentée au cours du temps pour contrer la baisse de la surface spécifique du catalyseur.

IV.1.3.8 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 IV.8 : Suivi de l'indice d'octane NO

NO	DATE
101	**DESIGN**
95 ,9	**09-juin**
96	**09-juillet**
94,8	**9-aout**
94,7	**9-septembre**
93,3	**9-octobre**
93	**9-novembre**
94,1	**9 décembre**
92,2	**9-janvier**
93	**9 février**
92,5	**9-mars**
Arrêt	**Avril**
94,7	**9-mai**
94,3	**9-juin2**
95	**9-juillet**
95	**9 aout**
95,7	**9-septembre**
95	**9-octobre**
95,3	**9-novembre 2**
93,6	**9-decembre2**
95	**9-janvier 2**

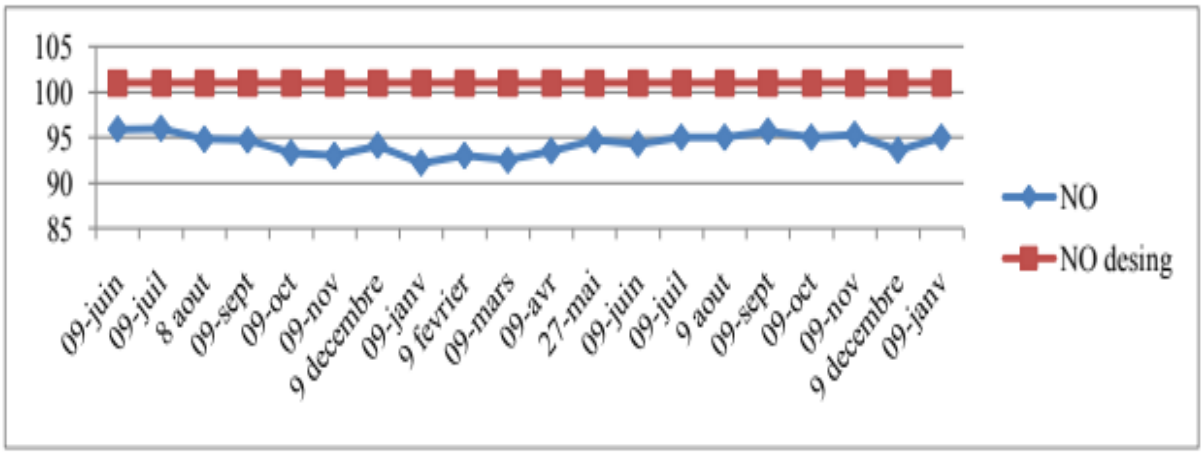


Figure IV.15 : Suivi de l'indice d'octane NO.

Interprétation des résultats

On remarque que l'indice d'octane est faible que celui du design. Cet abaissement est dû à la présence des aromatiques lourds (C9 et C10 ne sont pas des produits désirés) issus des naphtènes lourds et des paraffines à longue chaine carbonée qui gênent la production desaromatiques désirés (C6 et C7). A cause de leur aromatisation facile, ces aromatiques lourds ont un effet faible sur l'indice d'octane global du réformât.

IV.1.3.9 Indice de réformabilité

La connaissance du PONA permet de déterminer la somme : N + 2A que l'on appelle généralement indice de reformabilité. Une faible valeur du N + 2A traduit une teneur élevée en paraffines ce qui exige de reformer la charge dans des conditions relativement sévères pour une qualité requise du reformat. Inversement une valeur élevée du N +2A indique une forte proportion de naphtènes ou d'aromatiques, ce qui autorise des conditions opératoires moins sévères pour la même qualité de reformat.

IV.1.3.9.1 Détermination de KUOP et N+2A d'une charge

Tableau IV.9 : distillation ASTM de la charge cas design

PI	10	20	30	50	70	90	PF
94	120	128	134	145	154	166	176

Tableau IV.10 : méthode de calcul Kuop et N+2A

Pente (S) = t70−t10/ 60	**$tv=t_{10}+2*t_{50}+t_{90}/4$**	**Correction**	**Densité (Kg/m^3)**	**Tmav = tv+c**	**Kuop**	**N+2A= 100(12.6K_{UOP})**
0.566	144	-5	75.03	139	12.06	54

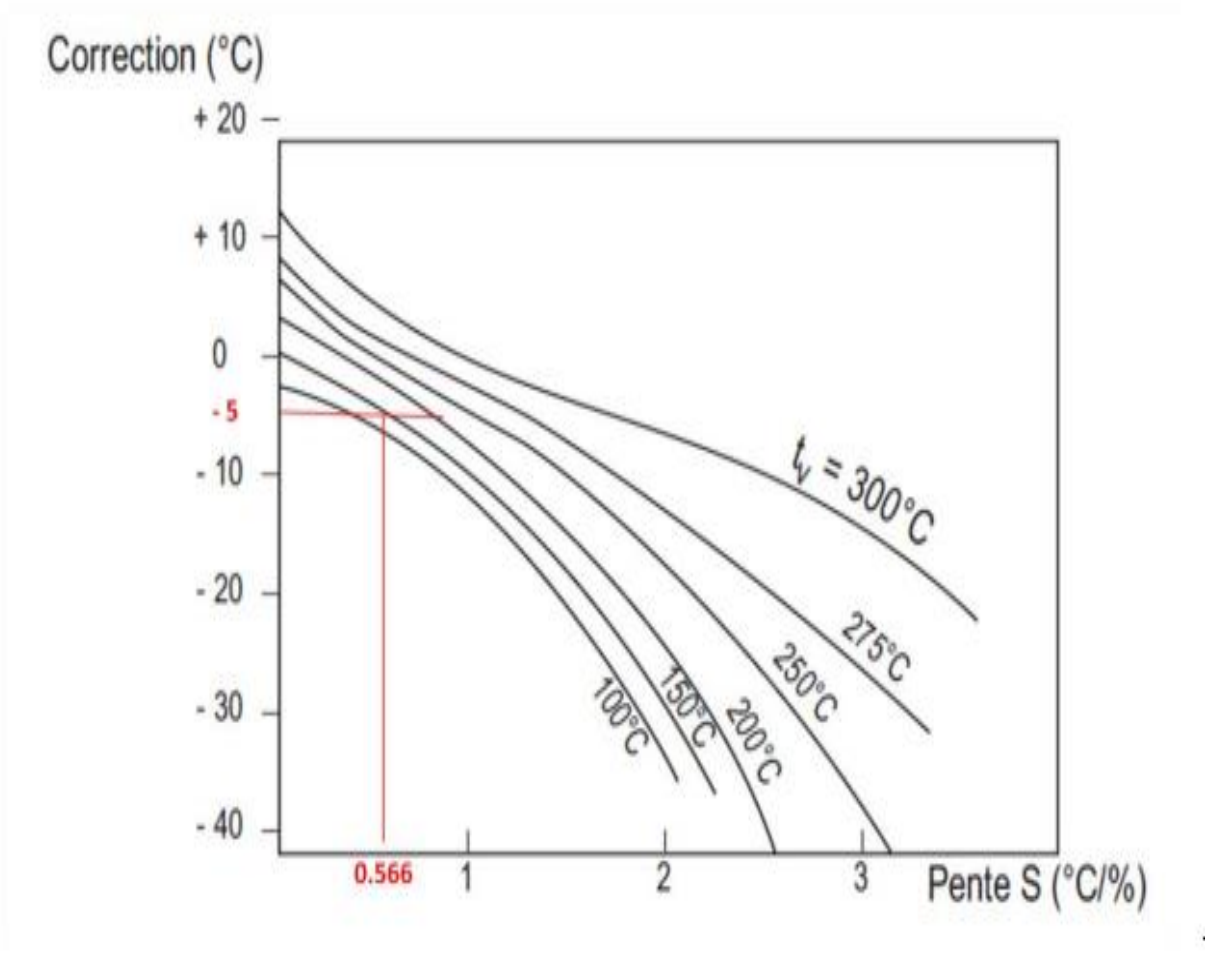


Figure IV.16 : Correction de la température d'ébullition moyenne

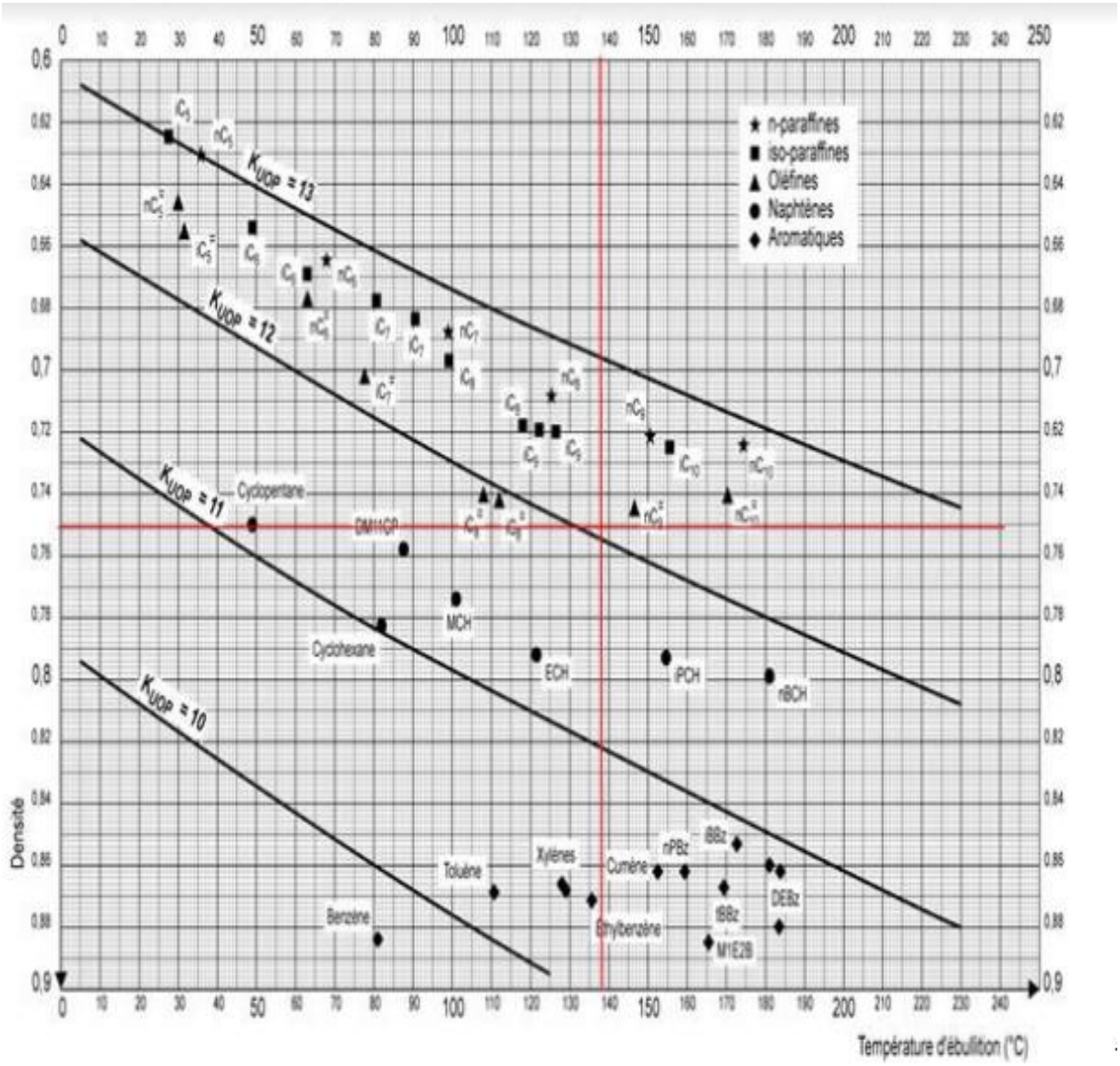


Figure IV.17 : diagrammes Kuop

Tableau IV.11 : Suivi de l'indice de réformabilité

DATE	**N+2A**
DESIGN	54
09-juin	68
09-juillet	65
9-aout	60
9-septembre	65
9-octobre	64
9-novembre	58
9 décembre	57
9-janvier	62
9 février	63
9-mars	67
Avril	Arrêt
9-mai	60
9-juin2	63
9-juillet	59
9 aout	57
9-septembre	55
9-octobre	54
9-novembre2	6 4
9-decembre2	6 8
09-janvier2	59

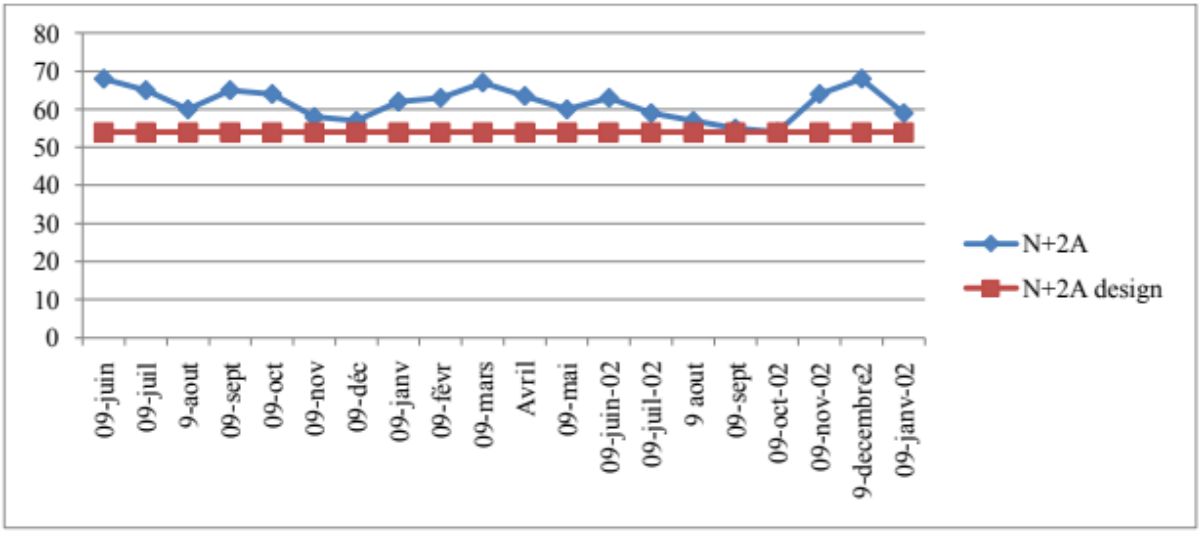


Figure IV.18 Suivi de l'indice de réformabilité

Interprétation des résultats

N+2A élevé donc teneur est faible en paraffines et élevé en naphtène, la charge donc à une tendance naphténique implique :

- une température moine élevée
- un rendement plus considérable en reformat
- des rendements faibles en gaz et GPL

IV.2 Détermination des propriétés catalytiques et Calcul des performances du catalyseur R-98

IV.2.1 But de l'étude

Les performances de l'unité platforming 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-98 du reforming catalytique I. Le calcul a été effectué sure les analyses du 27/02/2021 en utilisant la méthode UOP.

IV.2.2 Méthodologie de l'étude

Notre étude sera axée sur le calcul des performances du catalyseur UOP R-98 de l'unité 103 de reformage catalytique (platforming) de la raffinerie de Skikda, selon la méthodologie suivant :

- ✓ Calcul de l'activité du catalyseur R-98.
- ✓ Calcul de la sélectivité de catalyseur R-98.
- ✓ Calcul de la stabilité du catalyseur R-98.

IV.2.3. Calcul de l'activité du catalyseur

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

IV.2.3.1. 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:

$$\boldsymbol{WAITcalculée = WAIT\,(V.V.H = 1) + CCAT + CV.V.H} \qquad Eq\ 4-6$$

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 4-12 :

Tableau IV.12 : Température moyenne pondérée des réacteurs (WAIT) calculée

	Paramètres			**WAIT (V.V.H=1) (°C)**	**CCAT (°C)**	**CV.V.H (°C)**	**WAITcalculée (°C)**
	NO	N+3,5A (%Vol)	V.V.H (h-1)				
TEST	96	53.24	1,0378	514	14	2 498	514

WAIT (V.V. H=1) : Annexes 1 CCAT : Annexes 2 CV.V.H : Annexes 3

B. $\boldsymbol{WAIT}actuelle$: est déterminée par la formule suivante :

$$WAITactuelle = \sum Fi\ Tie \qquad Eq\ 4-7$$

Avec :

Tie : température d'entrée dans chaque réacteur en (°C).

Fi : distribution en % massique du catalyseur dans les quatre réacteurs.

(10% R1, 15% R2, 25% R3, 50% R4)

Les résultats sont regroupés dans le tableau 4-13 :

Tableau IV.13 : Température moyenne pondérée des réacteurs (WAIT) actuelle

	1ère Réacteur		2ème Réacteur		3ème Réacteur		4ème Réacteur		$WAIT_{actuelle}$	Design
	T1e	F1	T2e	F2	T3e	F3	T3e	F3		**543**
	°C									**max**
Test	498	0.1	498	0.15	498	0.25	498	0.5	498	

IV.2.3.2 Calcul de Δ (WAIT)

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

$$\boldsymbol{\Delta WAIT} = \boldsymbol{WAIT}calculée - \boldsymbol{WAIT}actuelle \qquad Eq\ 4-8$$

Les résultats sont regroupés dans le tableau 4-14 :

Tableau 4-14 Différence entre WAIT calculée et actuelle

	WAITcalculée (°C)	**WAITactuelle (°C)**	**ΔWAIT (°C)**
Test	498	498	0

Interprétation des résultats

D'après la méthode UOP le catalyseur n'a pas perdu d'activité par rapport au catalyseur neuf après 11 mois de service, ceci montre que le catalyseur n'a pas subi une désactivation,

l'application de ce calcul périodiquement permet d'établir une base de données sur l'activité du catalyseur et va bien faire comprendre et contrôler le catalyseur.

IV.2.4 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 parasitaires. 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).

IV.2.4.1 Effets des variables sur le rendement du reformat

Nous reprenons 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 4-15 :

Tableau IV.15 : Données des variables influant sur le rendement

	Cas de base (design)				Cas actuel			
	NO (1)	**N+2A (%VOL) (2)**	**P (Kg/cm2) (3)**	**Point à 50% (°C) (4)**	**NO (1)**	**N+2A (%VOL) (2)**	**P (Kg/cm2) (3)**	**Point à 50% (°C) (4)**
TEST	101	54	17	145	97	44.72	18	130

- (1) Indice d'octane.
- (2) Reformabilité des naphtènes plus 2 fois des aromatiques.
- (3) Pression moyenne de réacteur (Kg/cm2).
- (4) Point d'ébullition lorsque 50% du volume de la charge est distillé.

A. Effet de l'indice d'octane

D'après l'Annexes 4, avec le (NO et N+2A) moyen on trouve la perte en rendement pour une augmentation de l'indice d'octane NO d'un point est 4.4%, donc :

$$ENO = f * Diff.NO \qquad Eq\ 4-9$$

(Différence des points (NO) entre Design et le test)

$$ENO = 4.4 * Diff.NO \qquad Eq\ 4-10$$

(Différence des points (NO) entre le cas de base et le cas actuel)

Les résultats sont regroupés dans le tableau 4-16 :

Tableau IV.16 : Effet de l'indice d'octane

	Diff.NO	**ENO (%)**
Test	4	17.6

B. Effet de la réformabilité

D'après l'Annexes 5, avec le (NO et N+2A) moyen on trouve une chute de N+2A de 1% permet une perte en rendement du reformat de 0,325%.

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

$$\boldsymbol{\Delta\,(N+2A) = (N+2A)\,base - (N+2A)\,actuel} \qquad Eq\ 4-11$$

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

$$\boldsymbol{EN+2A = f * \Delta (N + 2A)} \qquad Eq\ 4-12$$

$$\boldsymbol{EN+2A = -0,325 * \Delta (N + 2A)} \qquad Eq\ 4-13$$

Les résultats sont regroupés dans le tableau 4-17:

Tableau IV.17 : Effet de la réformabilité

	Δ (N+2A)	**E N+2A(%)**
Test	8.72	-2,834

C. Effet de la pression

D'après l'Annexes 6, avec le (NO et N+2A) moyen on trouve le gain en rendement pour une diminution de la pression de 7 Kg/cm2 est 2%.

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

$$\boldsymbol{\Delta Pmoy = Pmoybase - Pmoyactuelle} \qquad Eq\ 4-14$$

Alors l'effet de la baisse de pression correspond à la variation de pression multiplie par l'effet de la pression pour le design **:**

$$\left.\begin{aligned} EPmoy &= (f * \Delta Pmoy)/7 \\ EPmoy &= (2.25 * \Delta Pmoy)/7 \end{aligned}\right\} \qquad Eq\ 4-15$$

Les résultats sont regroupés dans le tableau 4-18 :

µ

Tableau IV.18 : Effet de la pression

	ΔP_{moy} (Kg/cm^2)	EP $_{moy}$(%)
Test	-1	-0.285

D. effet du point d'ébullition a50%

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% (Epiont 50%) sur le rendement est tiré directement à partir de l'Annexes 7, avec le NO et le point d'ébullition 50%

Les résultats sont regroupés dans le tableau 5-19 :

Tableau IV.19 : Effet du point d'ébullition à 50%

	Point à 50% (°C)	E POINT50% (%)
Test	130	-0.25

IV.2.4.2 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 :

$$Eq\ 4-16$$

$$ETotal = ENO + E(N+2A) + EPmoy + Epoint\ 50\%$$

Les résultats sont regroupés dans le tableau 5-20 :

Tableau IV.20 : Effet total des variables sur le rendement du reformat.

	E_{NO} (%)	E_{N+2A} (%)	$EP_{moy(}$%	E_{point} 50%	E_{Total}(%)
Test	17.6	-2,834	-0,285	-0.25	14,231

Interprétation des résultats

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

- Une diminution de la réformabilité (N+2A) donc une charge paraffinique implique un rendement plus faible en reformat et plus importants en gaz et GPL.

- Une diminution de la pression favorise les réactions de déshydrogénation et de

déshydrocyclisation et défavorise l'hydrocraquage ce qui apporte une perte en rendement.

- Une diminution du point à 50% implique une présence significative des hydrocarbures

C5 et C6 difficile à reformer.

D'après la méthode UOP on constate qu'il y a un gain en rendement C5+ ce qui rendcette méthode fiable pour estimer approximativement la sélectivité en produit C5+.

IV.2.5 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 se fait en fonction des variables (l'indice d'octane, la réformabilité, le point final de la charge, la pression moyenne de réacteur et le rapport H2/HC).

IV.2.5.1 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 4-21

Tableau IV.21 : Données des variables influant sur la stabilité du catalyseur

	NO	N+A (%Vol)	Point final (°C)	P (Kg/cm2)	H2/HC
Design	101	38.63	178	17	6
Test	97	36.2	172	18	7.08

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

$V_{désact\ NO}$ Annexes 8

$V_{désactN+A}$ Annexes 9

$V_{désactPF}$ Annexes 10

$V_{désactP}$ Annexes 11

$V_{désact\ H2/HC}$ Annexes 12

Tableau IV-22 : Vitesses de désactivation relative

	$V_{désact\ NO}$	$V_{désact\ N+A}$	$V_{désact\ PF}$	$V_{désact\ P}$	$V_{désact\ H2/HC}$
Design	7	1.025	0.78	1.95	1.25
Test	2.8	1.16	0.72	1.85	1

IV.2.5.2 Calcul des rapports de désactivation relative propre du catalyseur

La stabilité du catalyseur est exprimée par la formule suivante :

$$RDI = Vdésact\ cas\ actuel\ /\ Vdésact\ cas\ base \qquad Eq\ 4-17$$

Avec :

RDI : rapport de la vitesse de désactivation relative.

Vdésact cas actuel : vitesse de désactivation relative au cas actuel.

Vdésact cas base : vitesse de désactivation relative au cas de base.

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

$$RDT = RDNO * RDN + A * RDPF * RDP * RDH2/HC \qquad Eq\ 4-18$$

Les résultats sont regroupés dans le tableau 4-23 :

Tableau IV.23 : Rapports de désactivation relative propre du catalyseur

	Rapports de désactivation relative du catalyseur					Rapport total
	RD_{NO}	RD_{N+A}	RD_{PF}	RD_{P}	$RD_{H2/HC}$	R_{DT}
Test	0.4	0.31	0.92	0.94	0,8	4.20

Interprétation des résultats

D'après la méthode UOP la vitesse de désactivation du catalyseur est moins forte que celle de design, cela est dû essentiellement :

- La protection du catalyseur assurée par un rapport H2/HC élevé
- Une pression plus élevée réduire le phénomène cokage
- Un indice d'octane inferieur que celui du design nécessite des conditions moins sévères correspondant à des conditions de marche moins difficiles pour le catalyseur

Par contre :

- Une charge à (N+A) modeste implique une sévérité et rapidité de cokage accrue
- Un point final moins élevé pauvre en hydrocarbures lourds qui sont promoteurs de réactions conduisant à la formation de coke.

Référence

[1] Présentation de la raffinerie de Skikda RA1K

[2] Cantor, B. ET Coringe, M .et Eades, A., ''Electron Microscopy in heterogeneous catalysis '', British library, (2003), 1-2.

[3] Destriau, M. Dorthe, G. Ben-aim, R., " Cinétique et dynamique chimique '', Edition technip, Paris, (1981), 187.

[4] Mespléde, J., '' Chimie organique PC '', Bréal, (2004) ,107.

[5] Chettibi, S., '' Elaboration et corrélation entre propriétés physiques et activité catalytiques des nanogregats radiolytiques à base de nickel supporté sur oxyde '', Thèse doctorat, Université de Constantine, (2006), 33-34.

[6] Claude, K. Friedli, W., « Chimie générale pour ingénieur ", Lausanne, (2002), 273.

[7] Waseda, Y. Muramatsu .A. "Morphology Control of Materials and Nanoparticles ", Japan, (2004), 137.

[8] Zhou, B. Sohie, H. ET Gabor, A., '' Nanotechnology in catalysis '', Volume 2, (2004), 161.

[9] Gerhard, Wilde. "Nanostructured Materials ", Elsevier, First edition (2009), 183.

[10] Baerns, M. "Basic Principles in Applied Catalysis ", (2004), 231.

[11] Julius, S. Gruia, A., "Hydrocracking Science and Technology ", Volume 66, Madison Avenue New York (1996), 46.

[12] Ertl, G. Knozinger, H. Weitkamp, J., "Preparation of Solid Catalysts ", Federal Republique of Germany (1999), 61.

[13] Mcgoron , Li ., "25th Southern Biomedical Engineering Conference" , Volume 24 , 15-17 May 2009 , Miami , FL , USA . 146.

[14] Lakshmanan, B. Pintauro, P, N. De long, H. Narayanan, S. « Characterisation of porous materials 2 ", Volume 19. No 17, (2009), 376.

[15] Delmon, B. Grange, P. Jacobs, P, A. ET Poncelet, J. « Preparation of Catalysts «, Elsevier, Volume 31, (1987), 525.

[16] Murthy,M.,Ota,K.Van Zee, J,W.Narayanan, S,R.Takeuchi,E,S.,"Proton Conducting Membrane Fuel Cells IV" , The electrochemical society , Volume 21,(2004) ,72-73.

[17] Sheldon, R, A. Van Bekkum, H "Fine chemicals Through Heterogeneous Catalysis ", (2001), 353-354.

[18] Murthy .M, Ota.K, J.W. Van Zee, S.R.Nayaranan, E.S.Takeuchi."Proton Conducting Membrane Fuel Cells IV", (2006), 72

[19] Sheldon.R.A, Bekkum Van. H.,''Fine Chemicals through Heterogeneous Catalysis'', First Edition, (2001), 352-353.

[20] John Regalbuto,''Catalyst Preparation'', (2007), 192.

[21] Sanjay, K. Agarwal, James.''Catalysis", Royal Society of Chemistry, Volume 11, 1.

[22] J.J Spivey, Y.F Han and K.M Dooley.,''Catalysis'', Volume 26, (2014), 55-56.

[23] Busch.M, Stove.H, Ber. (1916), 49, 1063.

[24] Ott.E, Schroter.R, Ber. (1927), 60,624.

[25] Lindlar.H, He/v. Chim.Acta, (1953), 35,446.

[26] Cram.D.J, Allinger, N.L., 1.Am.Chem.Soc. (1956), 78, 2518.

[27] Sharma.G.V.M, Choudar.B.M, Ravichandra Sarma. M, KoteswaraRao .K, 1.Org.Chem. (1989), 54, 2998.

[28] (a) Mc Ewen.A.B,Guttieri, M.J. Maier,W.F. Laine,R.M. Shvo.Y. 1. Org.Chem., 1983, 48, 4437. (b) Maier.W.F. Chettle.S.B. Rai, R.S.Thomas. G., 1.Am.Chem.Soc. ,1986,108,2608.(c) Ulan.J.G, Smith.D.A,Maier,W.F.,1.Org. Chem.,1987,52,3132.

[29] Sanjay.Mathur, Hao. Shen."Nanostructured Material and Systems", Volume 11, (2011), 30- 31.

[30] H.S.Taylor, Proc .Natl.Acad.Sci. Ser .A. 108,105 (1925).

[31] C.H .Bartholomew and R.J Ferrauto.''Fundamentals of Industrial Catalytic Processes'', Second Edition, (2006), 45.

[32] Jens Hagen.,''Industrial Catalysis'', Second, Completely Revised and Extendes Edition, (2006), 143.

[33] A.A .Balindin, Z. Physic, Chem. B2, 28 (1929); B3, 167, (1929).

[34] Supramaniam. Srinivasan,''Fuel Cells", 77.

[35] J.F Le Page.''Catalyse de contact'', Edition Technip, Paris (1978), 60-61.

[36] J.C.Jungers, et Sajus.L avec la collaboration de I. D'Aguirre et D.Decrocq.''L'analyse cinétique de la transformation chimique'', Edition Technip, Paris (1967) ,36-37.

[37] Sabatier, p.,''La catalyse en chimie organique'', Librairie Polytechnique Ch.Beranger, Paris ,1920.

[38] J.F.Le Page.''Applied HeterogeneousCatalysis'', Edition Technip, Paris (1987) ,52-53.

[39] D.D.Eley.''Advances in Catalysis and Related Subjects'', Volume 13, (1962), 171.

[40] Eric G. Derouane, Valentin Parmon, Francisco Lemos and Fernando Ramoa Ribeiro''Principles and Methods for Accelerated Catalyst Design and Testing'', 15-18 July (2001), 63-64

[41] Gille FOURNIER et Jean-François JOLY " Reformage catalytique ", édition Technique de l'ingénieur, paris (1978).

[42] J.F.Le page " Catalyse de contact ", édition Technip paris (1978).

[43] IFP Training " Traitement des coupes légères et des distillats moyens " Ecole nationale supérieure du pétrole et des moteurs (2015).

[44] Professeur B. HAMADA " Cours de Pétrochimie- Reforming Catalytique " Laboratoire de Synthèse Pétrochimique- Université de Boumerdes (2009).

[45] P.Withier " Raffinage et génie chimique " Tome -I- 1ere édition, édition Technip paris (1972).

[46] Paul N.Rylander."Catalytic Hydrogenation in Organic Syntheses", (1979), ix.

[47] Enders , D.;Schubert , H.;Nubling , C.,Angrew.Chem.,(1986) 98, 1118;Angrew .Chem . Int

.Ed.Engl. (1986) 25, 1109.

[48] Herman. Pines, Wayne M.Stalick.''Base-Catalyzed Reactions of Hydrocarbons and Related Compounds", London, (1997), 456-457.

[49] Jean Mager Stellman.''Encyclopédie De Sécurité Et de Santé Au Travail'', Volume IV, (2004), 50. The Royal Society of Chemistry (2002), 84.

[50] John D.Hepworth, David R.Waring and Michael J.Waring.''Aromatic Chemistry'',(1998-1999) , 79.

[51] Fernando Cardenas-Lizana, Santiago Gomez-Quero, Antoine Hugon, Laurent Delannoy, Catherine Louis, Mark A .Keane.''Pd-promoted selective gas phase hydrogenation of p-chloronitrobenzene over alumina Supported Au''.Elsevier, 22 January (2009),

[52] : IFP Training « Traitement des coupes légères et des distillats moyens » École nationale supérieure du pétrole et des moteurs (2015).

[53] : Cours de raffinage IAP Dr. Mimoun.

[54] : Groupe Samsung Engineering « Manuelle opératoire pour unité d'isomérisation du naphta léger-i (Unité N0 : 701) RA1K ». Projet de réhabilitation et adaptation de la raffinerie de Skikda (2013).

[55] : P. WUITHIER. Raffinage et génie chimie (Tome 1 et 2). Edition Technip, 1972.

[56] : Formation N AXENS NHT Isom Skikda Section 2 NHT

[57] : Groupe Samsung Engineering « Manuelle opératoire pour unité d'hydrotraitement du naphta léger-i (Unité N0 : 700) RA1K ». Projet de réhabilitation et adaptation de la raffinerie de Skikda (2013).

[58] Leprince et autres, Le raffinage du Pétrole, tome 3 : procédés de transformation, Edition

technip, Paris 1998, p.175.

[59] A. Amosvidan: Oil and gas journal special, p.p. 4-47 Mai 1992.

[60] R.C. Hansford, Physical chemistry of hydrocarbons, Vol II, pp. 230-231 Academic press I.N.C.N.Y.1953.

[61] D. Decroocq et autres, op.cit.

[62] S. Otmani, valorisation des charges lourdes coumpoundées par le craquage catalytique, mémoire magister, université de Boumerdes 2005

[63] R. J. Hengstebeck, Petroleum processing principals and application, Departement standard oil Company (INDIANA).

[64] Jeanne Mager Stellman, Encyclopédie de sécurité et de santé au travail, Volume 3,2002.

[65] D. Decroocq et autres, le craquage catalytique des coupes lourds, édition technique, paris 1978.

[66] R.Sadeyhbeigi, fluid catalytic Craking: Design, operation and troubleshooting of FCC facilities, Gulf publishing company, Hosten tx, 2000.

[67] J.HUI : « Les réacteurs catalytiques à lit fixe ». Chimie et industrie génie chimique. Vol 99, N° 8, Avril 1968.

Liste des annexes

Annexes 1

Annexes 2

Annexes 3

Annexes 4

Annexes 5

Annexes 6

Annexes 7

Annexes 8

Annexes 9

Annexes 10

Annexes 11

Annexes 12

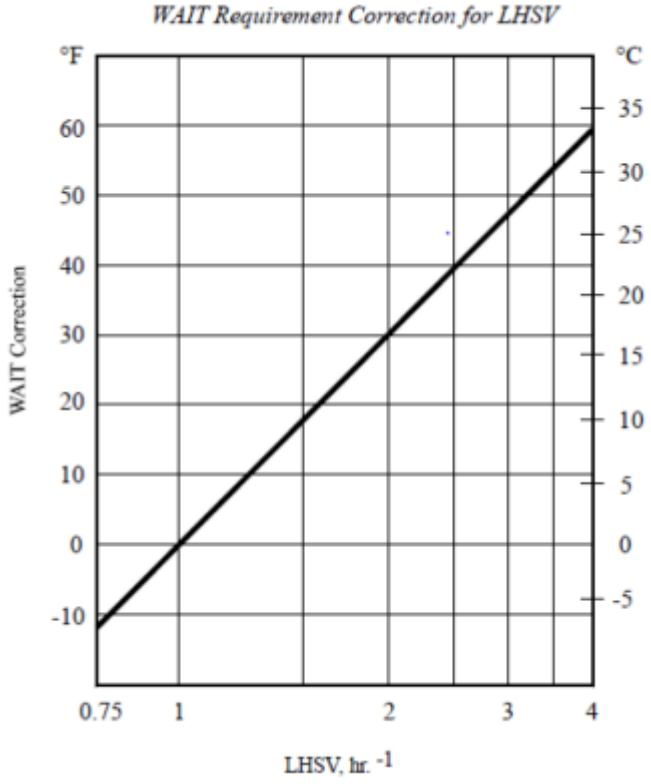
Annexes 1

Fixed-Bed Platforming Catalyst Corrections – SOR WAIT Requirements

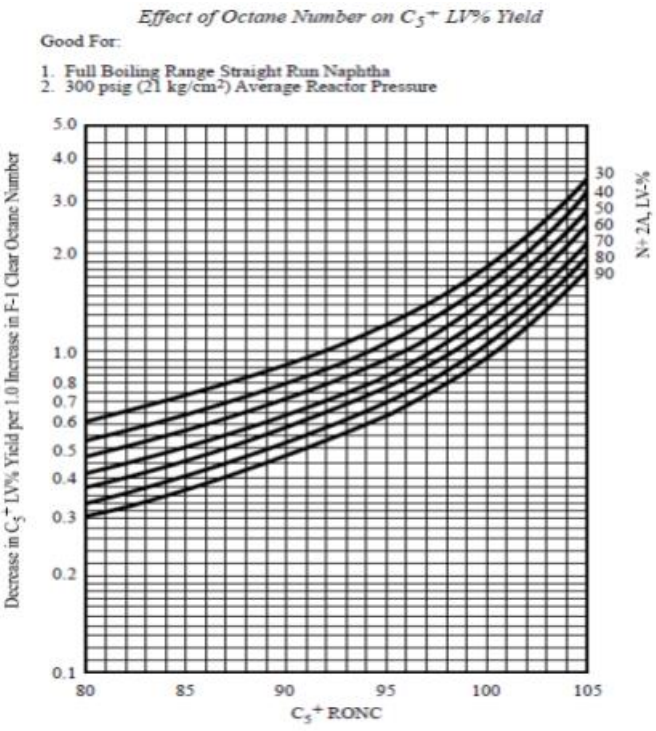
Catalyst	Correction °F	Correction °C
R-5, R-7, R-8	+10	+6
R-9, R-10, R-11, R-12, R-14	-	-
R-15 Series	-5	-3
R-30 Series	-20	-11
R-50 Series	-25	-14
R-56	-33	-18
R-60 Series	-25	-14
R-86	-33	-18
R-98	-28	-16

Annexes 2

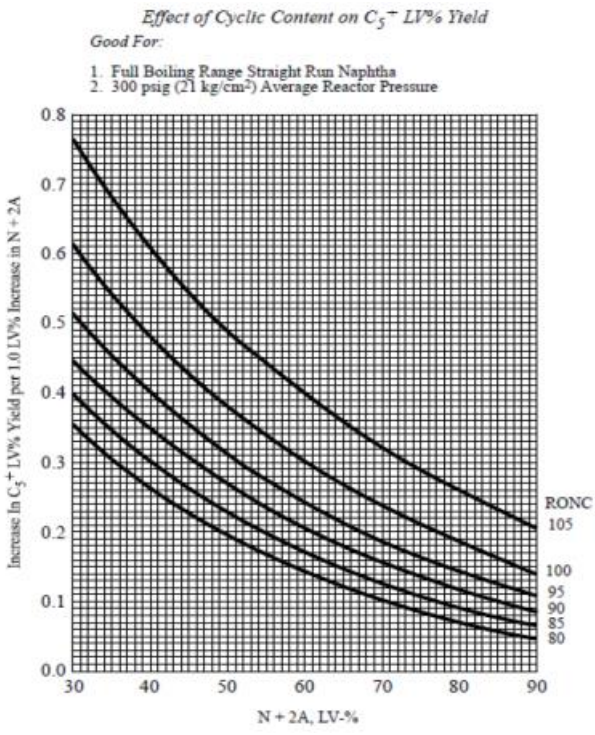
Annexes 3



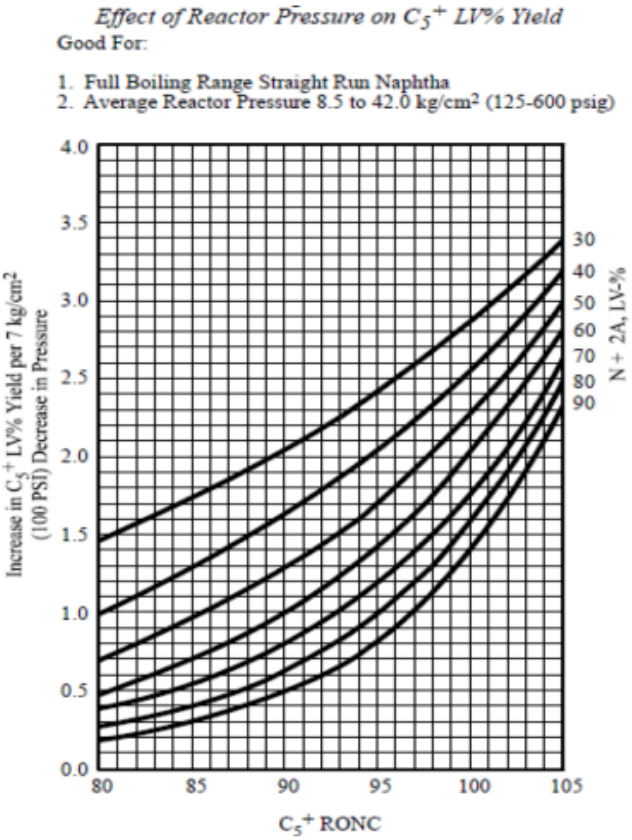
Annexes 4



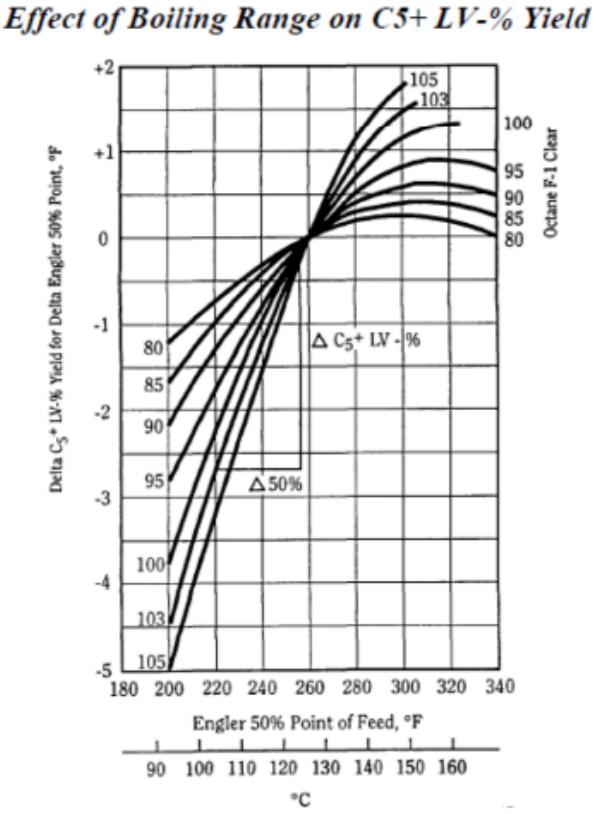
Annexes 5



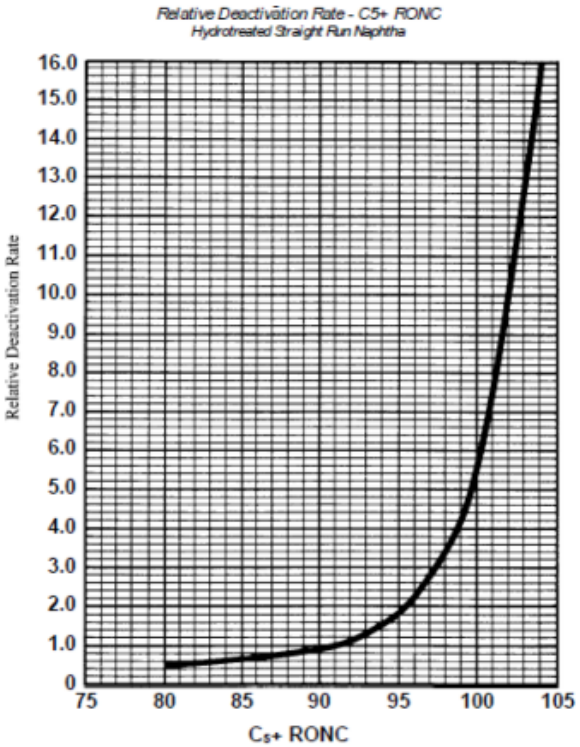
Annexes 6



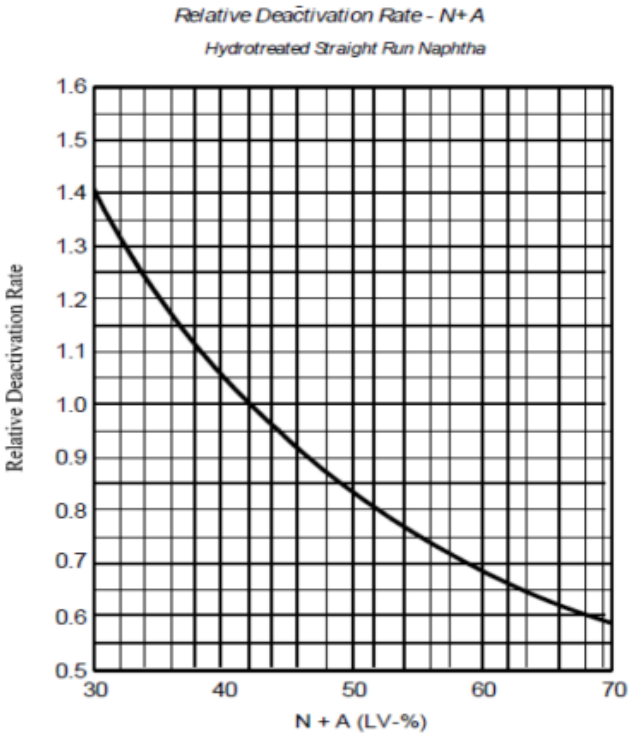
Annexes 7



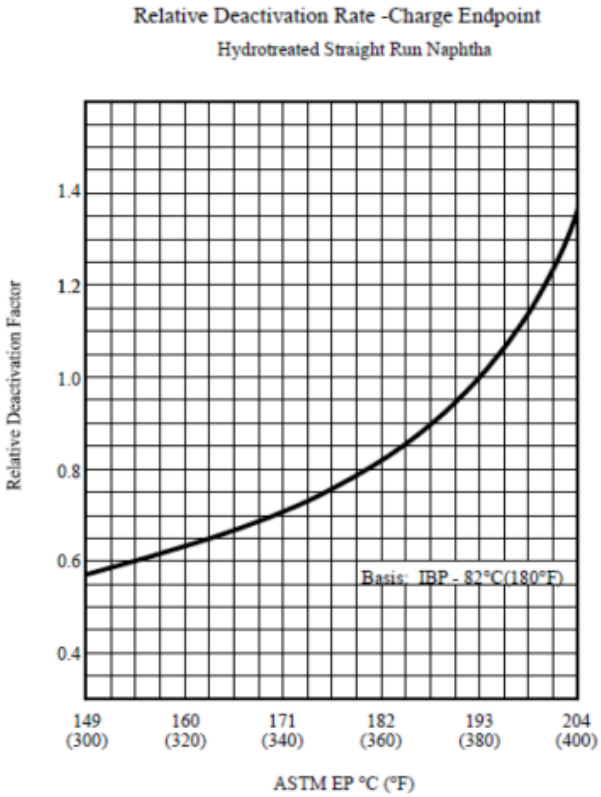
Annexes 8



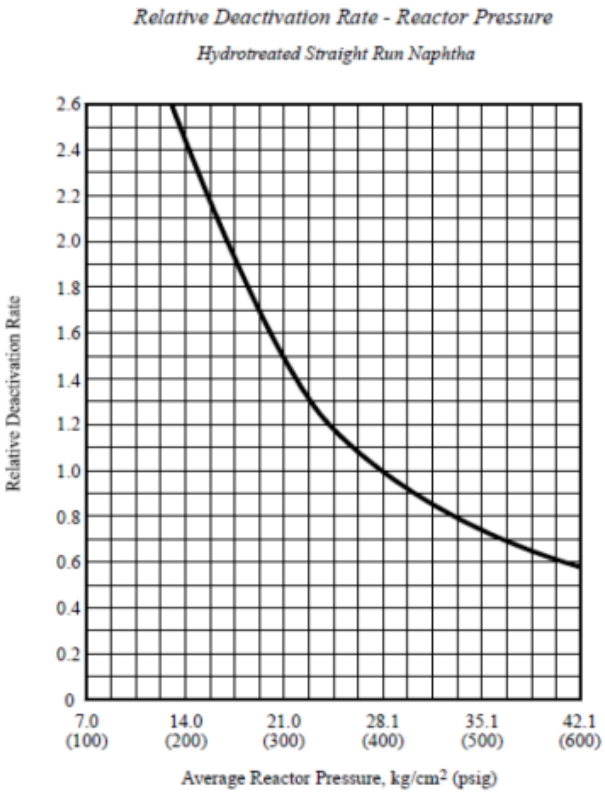
Annexes 9



Annexes 10



Annexes 11



Annexes 12

Relative Deactivation Rate - H2/HC

Hydrotreated Straight Run Naphtha