



République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de L'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université 20 août 1955 -SKIKDA

Faculté de Technologie

Département de Pétrochimie

# Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

## Master

Filière : Industrie Pétrochimique

Spécialité : Génie Pétrochimique

Thème :

**Evaluation du processus de  
régénération du catalyseur R-86 au sein  
de l'unité de reformage de naphta  
(Unité 100) de la raffinerie de Skikda**

Réalisé par :

● *Bahloul Roumeissa*

● *Douib Ikram*

Encadré par :

*Dr. Ferroudj Nassira*

Année Universitaire 2022/2023

## *Dédicaces*

*C'est avec profonde gratitude et sincères mots, que je dédie ce modeste travail à :*

*Ma chère mère et mon cher papa, qui ont sacrifié leur vie pour ma réussite et m'ont éclairé le chemin par leurs conseils judicieux. J'ai fait ce travail, pour vous honorer, J'espère que vous êtes fier de moi et de mes efforts. J'espère qu'un jour, je puisse vous rendre un peu de ce que vous fait pour moi, que dieu vous prête bonheur et longue vie.*

*Mon frère IBRAHIM mon jumeau pour son encouragement permanent, et son soutien moral.*

*Ma petite sœur MALAK avec laquelle j'ai partagé mes moments de joie et de bonheur.*

*Ainsi qu'à toute ma famille (oncles, tantes et cousins....). Et à tous ceux que j'aime.*

*A mes collègues de promo 2018\_2023 je vous souhaite une vie pleine de succès et de réussite merci pour tout le beau moment qui est resté dans ma mémoire.*

*Roumeissa*

## *Dédicaces*

*A la fin d'une formation, il est de tradition d'exprimer ses reconnaissances à l'égard de ceux qui, par leurs apports multiformes ont contribué à l'aboutissement et à la réussite de celle-ci. Toutes les lettres ne sauraient trouver les mots qu'il faut... Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude, L'amour, Le Respect, La Reconnaissance... Aussi, c'est tout simplement que Je dédie cette Mémoire À Mes Chers Parents Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour Éternel et ma considération pour les sacrifices que vous avez consenti pour mon Puisse Dieu, le Très Haut, vous accorder santé, bonheur et longue vie et faire en sorte que jamais je ne vous déçoive.*

*A Mon Frère Moumen Et mes Sœurs Ichrak et Elline En témoignage de mon affection fraternelle, de ma profonde tendresse et reconnaissance, je vous souhaite une vie pleine de bonheur et de Succès et que Dieu, le tout puissant, vous protège et vous garde.*

*Un Spécial Dédicace à ma chère amie Douaa que je l'aime très fort.*

*Ikram*

## *Remerciment*

*Au terme de ce mémoire, nous tenons à exprimer nos remerciements avant tout à Allah le tout puissant, notre créateur pour nous avoir donné la force pour accomplir ce travail.*

*Nous tenons à exprimer toute notre reconnaissance à nos directrice de mémoire, Madame Farroudj Nassira. nous la remercions de nous avoir encadré, orienté, aidé et conseillé.*

*Nos remerciements à tous les membres du jury pour avoir bien voulu examiner et juger ce travail.*

*Sans oublier de remercier Mm. Cheniguer Safia ingénieure d'étude ,ainsi que Mr BOUFELJATEN KHEJREDDINE Chef de service Unité reforming catalytique U100 pour leurs disponibilité le long de la réalisation de ce travail, et leurs soutiens dans des moments difficiles, et l'ensemble des personnels du complexe pour leurs encouragements.*

*Enfin, nos remerciements vont également à tous ceux et celles qui de près ou de loin nous ont apporté aide et encouragement, qu'ils trouvent ici l'expression de notre profonde gratitude.*

## ***Résumé***

Le reformage catalytique constitue le procédé essentiel utilisé pour obtenir l'essence lourde à indice d'octane élevé. Ce procédé est très difficile à exploiter car il dépend de plusieurs paramètres opératoires qui sont difficiles à maîtriser.

En vue de l'amélioration des performances de l'unité magnaforming U100 qui est le cœur de l'usine des aromatiques BTX à la raffinerie de Skikda RA1K, nous avons axé notre travail sur la section réactionnelle de l'unité dont l'étude a été réalisée en deux parties :

- ✓ Un suivi des paramètres opératoires de l'unité avant et après régénération dans le but de les contrôler et d'améliorer les conditions de marche
- ✓ Evaluation des performances de catalyseur UOP R-86 (activité, sélectivité et stabilité) pour les deux états de catalyseur (avant et après régénération) en utilisant la méthode UOP pour effectuer le calcul des performances.

**Mots clés:** Reformage catalytique, indice d'octane, platforming, BTX, raffinage, catalyseur, UOP R-86.

## ***Abstract***

Catalytic reforming is the essential process used to obtain high octane heavy gasoline. This process is very difficult to operate because it depends on several operating parameters which are difficult to control.

In order to evaluate the performance of the platforming unit U100, which is the base unit for the production of BTX aromatics at the Skikda RA1K refinery, we focused our work on the reaction section of the unit, the study of which was carried out in two parts:

- ✓ Monitor the operating standards of unit 100 before and after the regeneration in order to ensure the effectiveness of this regeneration.
- ✓ Evaluation of UOP R-86 catalyst performance (activity, selectivity and stability) for both catalyst states (before and after regeneration) using the UOP method to perform performance calculation.

**Key words :** Catalytic reforming, octane, platforming, BTX, refining, catalyst, UOP R8

## ملخص

إعادة التشكيل التحفيزي هي العملية الأساسية المستخدمة للحصول على بنزين ثقيل عالي الأوكتان. هذه العملية صعبة لأنها تعتمد على العديد من المعايير التي يصعب التحكم فيها.

من أجل تحسين أداء الوحدة magnaforming U100 التي تشكل الوحدة الأساسية لإنتاج العطريات BTX في مصفاة التكرير بسكيدة RA1K، اهتمنا في دراستنا بالنقطتين التاليتين :

1. مراقبة معايير تشغيل الوحدة 100 قبل و بعد التجديد بهدف التحكم فيها وتحسين ظروف التشغيل.

2. تقييم أداء المحفز -UOP R86 (النشاط والانتقائية والاستقرار) في حالتيه(قبل و بعد التجديد)

نقوم باستخدام طريقة UOP لإجراء حساب أداء بهدف التحقق من كفاءة التجديد.

**الكلمات المفتاحية:**الإصلاح التحفيزي،الأوكتان،المنصة، عطري،التكرير، محفز، UOP R-86.

# Sommaire

Introduction générale.....	1
Problématique.....	3

## Chapitre I : Présentation de l'unité magnaforming U\_100

I.1.Introduction.....	5
I.2. Présentation des différentes sections de l'unité magnaforming.....	5
I.2.1. Section d'hydrotraitement du naphta.....	5
I.2.2. Section réactionnelle .....	7
I.2.3. Section de fractionnement .....	9
I.2.3.1. Système de stabilisateur des magnaformats (colonne 100-C-4).....	9
I.2.3.2. Système de splitteur des magnaformats (colonne 100-C-5).....	10
I.2.3.3. Système de splitteur du toluène des magnaformats (colonne 100-C-6).....	11
I.2.3.4. Système de splitteur de C4/C5 des magnaformats (colonne 100-C-7).....	11
I.2.4. Section d'absorption du gaz net de magnaforming.....	13
I.4.Conclusion.....	16

## Chapitre II : Description du procédé de reforming catalytique

II.1. Introduction .....	18
II.2. Aspect chimique du procédé.....	18
II.2.1. Réactions mise en jeu dans le reforming catalytique.....	18
II.2.1.1. Principales réactions chimiques du prétraitement de naphta.....	19
II.2.1.2. Principales réactions chimiques de reforming.....	20
II.2.2. Considérations thermodynamiques et cinétiques des réactions de reforming.....	20
II.2.2.1. Déshydrogénation des cyclanes en hydrocarbures aromatiques.....	22
II.2.2.2. Déshydrocyclisation des paraffines.....	23
II.2.2.3. Isomérisation des n-paraffines en isoparaffines et des alkylcyclopentanes en alkylcyclohexanes.....	25
II.2.2.4. Hydrocraquage et hydrogénolyse des paraffines et des naphtènes.....	26
II.2.2.5. Formation de coke .....	27
II.3. Impact des variables opératoires. ....	27
II.3.1. Température.. ....	28

II.3.2. Pression.....	28
II.3.3. Vitesse spatiale.....	29
II.3.4. Rapport molaire H <sub>2</sub> /HC.....	29
II.4. Différents types de procédés de reformage catalytique.....	29
II.4.1 procédé semi-régénératives.....	29
II.4.2 procédés régénératives cycliques.....	30
II.5. Conclusion.....	33

### **Chapitre III: Procédure de la régénération du catalyseur R-86 au sein de l'unité 100**

III.1. Introduction.....	35
III.2. Vieillessement du catalyseur et régénération .....	35
III.3. Détérioration du catalyseur du fait d'un dépôt de coke causé par la charge de départ.....	37
III.4. Échelle de temps de la désactivation et choix du réacteur.....	38
III.4.1 Réacteurs à lit fixe.....	38
III.4.2 Réacteurs à lit mobile.....	39
III.4.3 Les réacteurs à lit fluidisé.....	39
III.5. Procédure de la régénération.....	39
III.5.1. Arrêt de l'unité : préparation des circuits et équipements .....	40
III.5.1.1. coupure de la charge.....	40
III.5.1.2. Préparation des circuits, mise en place des analyseurs, vérification des disponibilités en produits chimiques.....	41
III.5.2. Combustion primaire du cok.....	41
III.5.2.1. Réactions de combustion du coke.....	41
III.5.2.2. Déroulement de la Combustion primaire.....	42
III.5.3. Combustion secondaire du coke.....	45
III.5.4. oxychloration.....	45
III.5.5. Calcination.....	45
III.5.5.1. Refroidissement.....	46
III.5.6. réduction du catalyseur.....	46
III.5.7. Sulfuration.....	47
III.5.8. Passage de la charge et séchage du gaz .....	48

III.6.Conclusion .....	49
------------------------	----

## **Chapitre IV: Suivi des paramètres de fonctionnement du catalyseur R-86**

IV.1.Introduction.....	51
IV.2. Méthodologie de l'étude.....	51
IV.3. Calcul de quelques paramètres de fonctionnement de la section de reforming (Unité 100).....	51
IV.3.1. Rapport hydrogène/hydrocarbure (H <sub>2</sub> /HC).....	51
IV.3.2 Vitesse spatiale (VVH).....	52
IV.3.3 Perte de charge le long du lit catalytique.....	52
IV.3.4 Chute de température le long du lit catalytique.....	52
IV.3.5 Rapport Eau/Chlore.....	52
IV.3.6 Teneur en chlore sur le catalyseur.....	53
IV.3.7 WAIT (Weighted Average Inlet Temperature) actuelle.....	53
IV.4 Suivi des paramètres de fonctionnement .....	53
IV.4.1 Point initial et point final de la distillation ASTM de la charge (P <sub>I</sub> / P <sub>F</sub> ).....	53
IV.4.2 Rapport hydrogène/hydrocarbure (H <sub>2</sub> /HC).....	55
IV.4.3 Vitesse spatiale .....	56
IV.4.4 Perte de charge le long du lit catalytique.....	58
IV.4.5 Chute de température le long du lit catalytique.....	59
IV.4.6 Température WAIT (Température d'Entrée Pondérée -TEP-).....	61
IV.4.7Rapport Eau/Chlore de la fonction acide (H <sub>2</sub> O / Cl) et teneur en chlore sur le support du catalyseur (Cl / Cat).....	62
IV.4.8Indice d'octane (NO).....	63

## **Chapitre V: Evaluation des performances de catalyseur UOP R-86**

V.1.Evaluation de performances de catalyseur UOP R-86.....	66
V.1.1.Calcul de la désactivation du catalyseur.....	66

V.1.1.1 Température moyenne pondérée des réacteurs WAIT (Weighted Average Inlet Temperature).....	66
V.1.1.2. Calcul de WAIT.....	68
V.1.2.Calcul de la sélectivité du catalyseur.....	69
V.1.2.1.Effets des variables sur le rendement du reformat. ....	69
V.1.2.2. Effet de l'indice d'octane.....	70
V.1.2.3.Effet de la déformabilité.....	70
V.1.2.4. Effet de la pression.....	71
V.1.2.5.Effet de point d'ébullition à 50%.....	72
V.1.2.6.Effet total des variables sur le rendement du reformat.....	73
V.1.3.Calcul de la stabilité du catalyseur.....	74
V.1.3.1.Calcul des vitesses de désactivation relatives du catalyseur.....	74
V.5.3.2. Calcul des rapports de désactivation relative propre du catalyseur.....	75
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>77</b>

## Liste des tableaux

Tableau II.1 : Densités des naphthènes et des aromatiques (C7 et C8).....	20
Tableau II.2 : RON des naphthènes et des aromatiques C7 et C8.....	20
Tableau II.3 : Densité des n-paraffines et des aromatiques (C7 et C8).....	22
Tableau II.4 : RON des n-paraffines et des aromatiques C7 et C8.....	22
Tableau IV.1 : Suivi du point initial et point final de la distillation ASTM de la charge.....	82
Tableau IV.2 : Suivi du rapport H <sub>2</sub> /HC.....	83
Tableau IV.3 : Suivi de la vitesse spatiale.....	84
Tableau IV.4 : Suivi de la perte de charge le long des lits catalytiques.....	85
Tableau IV.5 : Suivi de la chute de la température le long des lits catalytiques.....	88
Tableau IV.6 : Suivi de la température WAIT.....	89
Tableau IV.7: Suivi du rapport Eau/Chlore de la fonction acide (H <sub>2</sub> O / HCl) et de la teneur en chlore sur le support du catalyseur (Cl / support).....	90
Tableau IV.8 : Suivi de l'indice d'octane NO.....	92
Tableau V.1: Température moyenne pondérée des réacteurs (WAIT) calculée.....	94.
Tableau V. 2: température moyenne pondérée des réacteurs WAIT actuelle.....	95
Tableau V.3 : Différence entre WAIT calculée et actuelle.....	95
Tableau V.4: Données des variables influant sur le rendement.....	96
Tableau V.5 : Effet de l'indice d'octane.....	97
Tableau V.6: Effet de la reformabilité.....	98
Tableau V.7: Effet de la pression.....	99
Tableau V.8: Effet de point d'ébullition à 50%.....	99
Tableau V.9 : Effet total des variables sur le rendement du reformat à 50%.....	100
Tableau V.10: Données des variables influant sur la stabilité du catalyseur. ....	100

Tableau V.11 :Vitesse relative de désactivation relatives.....	102
Tableau V.12: Rapports de désactivation relative propre du catalyseur.....	102

## Liste des figures

Figure I.1 : Schéma représentatif de la section prétraitement.....	6
Figure I.2 : Schéma représentatif de la section réactionnelle.....	8
Figure I.3 : Schéma représentatif de la section de fractionnement.....	12
Figure I.4 : Schéma de la section d'absorption.....	15
Figure II.1 : Réactions chimiques du prétraitement. ....	18
Figure II.2 : Exemple de déshydrogénation des naphènes en aromatiques. ....	19
Figure II-3 : Exemple de déshydrocyclisation des paraffines en aromatiques.....	21
Figure II.4 : Exemple d'isomérisation des alkylcyclopentanes en alkylcyclohexanes.....	23
Figure II.5 : Exemple d'isomérisation des paraffines en iso-paraffines.....	23
Figure II.6 : Exemple de transformation des alkylcyclopentanes en aromatiques.....	24
Figure II.7 : Exemple d'hydrocraquage des paraffines et des naphènes.....	25
Figure II.8 : Exemple d'hydrogénolyse des paraffines.....	25
Figure II.9 : Protection hydrogène contre la formation du coke.....	27
Figure II.10 : Schéma du procédé du reformage catalytique semi-régénératif.....	30
Figure II.11 : Schéma du procédé de reforming catalytique cyclique.....	31
Figure II.12 : Schéma du procédé de reforming catalytique régénératif (UOP).....	32
Figure II.13 : Schéma du procédé de reforming catalytique régénératif.....	32
Figure III .1 : Un exemple de la dégradation des performances du catalyseur à cause d'un dépôt de coke.....	36
Figure III.2 : L'évolution des performances du catalyseur au cours de plusieurs cycles ....	37
Figure III.3 : Choix de réacteur et mode de régénération en fonction de l'échelle de temps de la désactivation du catalyseur.....	40
Figure IV.1 : Suivi du point initial et point final ASTM de la charge.....	82

Figure IV.2 : Suivi du rapport H <sub>2</sub> /HC .....	84
Figure IV.3 : Suivi de la vitesse spatiale .....	85
Figure IV. 4 :Suivi de la perte de charge le long des lits catalytique.....	86
Figure IV. 5: Suivi de la chute de la température le long des lits catalytiques.....	88
Figure IV.6 : Suivi de la température.....	89
Figure IV.7 :Suivi du rapport Eau/Chlore de la fonction acide (H <sub>2</sub> O / HCl) .....	91
Figure IV.8: Suivi du rapport de la teneur en chlore sur le support du catalyseur.....	91
Figure IV.9 : Suivi de l'indice d'octane NO. ....	92

## Liste des abreviations

RA1k : Raffineries de Skikda  
UOP : Unite operating procedure  
S : Reservoir de stockage  
P : Pompes  
E : Échangeur  
F : Four  
R : Réacteur  
V: Ballon  
K : Compresseur  
F.G : Fuel Gaz  
C : Strippeur  
MP : Magnaforming Pompe  
X: Filtre  
TK : Compresseur de recyclage  
GPL : Gaz de pétrole liquifié  
HPU : Hydrogène haut purté  
NHU : Hydrotraitement de naphtha unité  
L V : Contrôle de niveau  
F V : Contrôle de flux  
HC : Hydrocarbure  
TMP : Température moyene pondéré  
DCP : Dichlorpentane  
DMDS : Dimethyl disulfure  
PPm : Partie par million  
DMDS : Dimethyl disulfure  
ASTM : Américain society of tasting materials  
Pi / Pf : Point initial /Point finale  
WAIT : Waited average inlet temperatur



### Introduction générale

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

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

À l'origine, le but du reformage catalytique était essentiellement la transformation de coupes pétrolières à faible indice d'octane (40 à 60), couramment appelées naphthas, en bases pour carburant à haut indice d'octane. Cette amélioration de l'indice résultant essentiellement d'une forte augmentation de la teneur en aromatiques, on envisagea l'utilisation du procédé pour la production de ceux-ci. La correction de l'indice d'octane se opérer dans des conditions particulières, sur une coupe d'essence sélectionnée, en vue de produire plus spécifiquement des hydrocarbures destinés à la chimie. Tous les procédés de reforming dépendent du catalyseur utilisé. Cependant, le plus important dans ce domaine a été franchi en 1959 par Chevron OilCompany qui a publié les premiers résultats industriels obtenus avec un catalyseur bimétallique (Platine / Rhénium) qui présentait une stabilité et une sélectivité meilleures à celles réalisées par un catalyseur monométallique (platine).

Au cours du temps, ces catalyseurs se désactivent du fait du dépôt progressif d'hydrocarbures polyaromatiques de structure complexe portant le nom usuel de coke. Le dépôt de coke oblige à régénérer le catalyseur au terme d'un cycle de fonctionnement allant de quelques jours à plus d'un an.

L'objectif de notre travail est d'étudier l'efficacité de la régénération du catalyseur R-86 de l'unité 100 par le suivi des performances et les paramètres de fonctionnement.

Ce mémoire comporte 5 chapitres :

## Introduction générale

---

Le premier chapitre sera consacré à la présentation de l'unité magnaforming U-100, qui est le cœur de l'usine des aromatiques BTX à la raffinerie de Skikda RA1K.

Le deuxième chapitre présente la description du procédé de reforming catalytique.

En troisième chapitre nous présentons la procédure de la régénération du catalyseur R-86 au sein de l'unité 100 à l'usine des aromatiques BTX à la raffinerie de Skikda RA1K.

Le Suivi des paramètres de fonctionnement du catalyseur R-86 avant et après la régénération fera l'objet du quatrième chapitre.

Le dernier chapitre consacré pour l'évaluation des performances du catalyseur R-86 durant trois mois avant et après la régénération du catalyseur en vue de vérifier son efficacité.

### Problématique

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

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

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

Pour atteindre cet objectif, nous avons réalisé une étude générale de l'unité concernée dont le travail a été réalisé en deux parties :

- ✓ Un suivi des paramètres opératoires de l'unité avant et après (trois mois) cette régénération vue de vérifier son efficacité.
- ✓ Evaluation des performances de catalyseur UOP R-86 (activité, sélectivité et stabilité) pour les deux états de catalyseur (avant et après régénération trois mois) en utilisant la méthode UOP pour effectuer le calcul des performances.

**Chapitre I:**  
**Présentation de l'unité**  
**magnaforming (U-100)**

**Skikda**

### I.1 Introduction

La Magnaforming est pour but de transformer le naphta moyenne et lourde obtenues 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]

### I.2 Présentation des différentes sections de l'unité magnaforming

L'unité de magnaforming (reforming 01) du projet de réhabilitation et d'adaptation de la raffinerie de Skikda (unité 100) peut être divisée en quatre sections comme suit :

- Section d'hydrotraitement du naphta.
- Section réactionnelle.
- Section de fractionnement.
- Section d'absorption du gaz net de magnaforming.

Durant le revamping, seulement les sections de réaction et fractionnement ont fait l'objet de revamping, cependant, la section d'hydrotraitement du naphta a subit la modernisation des instruments. Toute partie du splitteur des platformats est une nouvelle section pour le splitting des platformats provenant de l'unité 103.[2]

#### I.2.1 Section d'hydrotraitement du naphta

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

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

La charge de cette unité le naphta « B » provenant des réservoirs de stockage 600-S20/21 alimente la section de prétraitement au moyen des pompes 100-P-2 A/B. Le flux de refoulement des pompes 100-

P-2 A/B, avec le gaz de recyclage et le gaz d'appoint après le préchauffage dans les trains d'échange 100-E-1 A-D et le réchauffeur à combustion 100 F-1 arrive au réacteur 100-R-1.

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

A partir de la tête du séparateur 100-V-1, le gaz est aspiré par les compresseurs de recyclage 100-K-2 A/B, tandis que l'excès de gaz est envoyé au collecteur de gaz combustible. A partir du fond, le produit liquide, après le préchauffage dans 100-E-2 et 100-E-21, va comme charge au strippeur 100-C-1, la chaleur d'appoint de la colonne de strippeur 100-C-1 est fournie par le rebouilleur de réchauffeur à combustion 100-F-2. Les fractions légères et l'H<sub>2</sub>S refroidis dans le refroidisseur à air 100-EA-1 et par la suite dans le refroidisseur à eau 100-E-4 arrivent à l'accumulateur de tête 100-V-2. A partir de la tête de 100-V-2, l'H<sub>2</sub>S et les vapeurs sont déchargés au F.G, et le liquide condensé est envoyé par les pompes de reflux 100-P-3 A/B sous le contrôle de niveau à la tête du strippeur 100-C-1. Les produits de fond du strippeur qui constituent le naphta désulfuré après le transfert de la chaleur à la charge dans les flux de retour au strippeur 100-C-1 sont aspirés par les pompes de charge de magnaforming 100-MP-56 A/B à la section de magnaforming.[2]

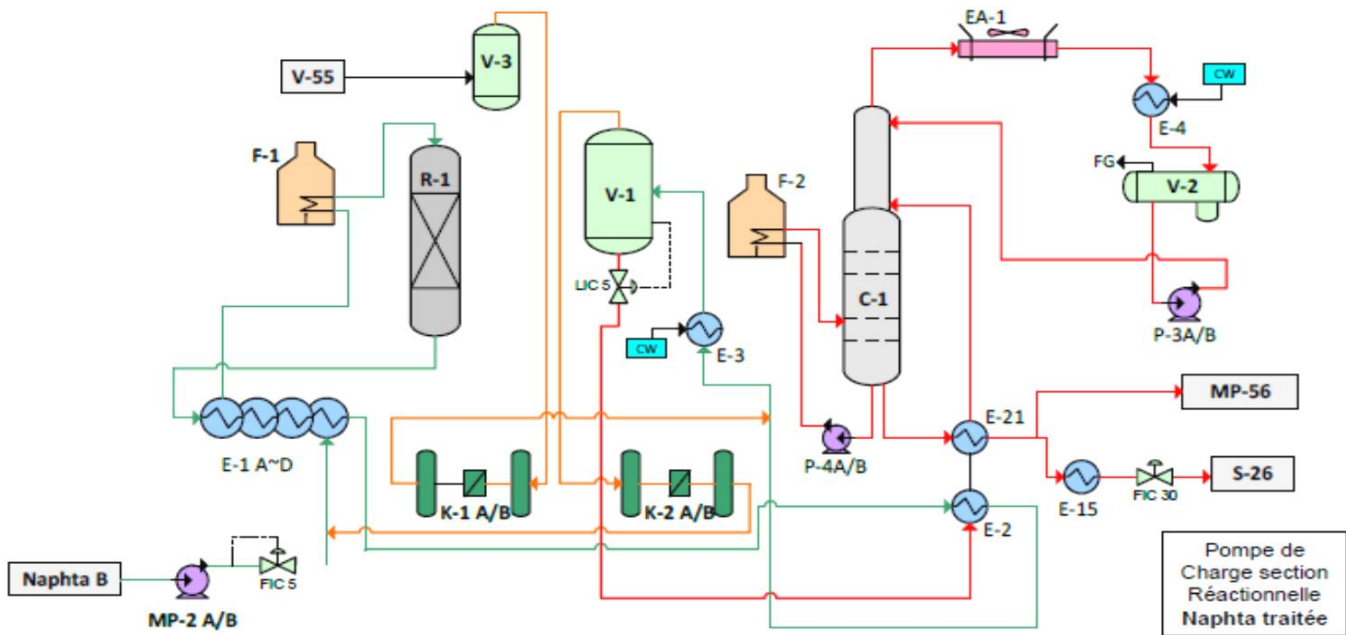


Figure I.1: Schéma représentatif de la section prétraitement.[15]

### I.2.2 Section réactionnelle

L'unité de magnaforming emploie un procédé semi-régénératif de magnaforming catalytique à lit fixe qui utilise les 4 lits de réacteur fonctionnant avec un profil montant de la température d'entrée de réacteur. Les deux réacteurs d'avance (lead reactors) contiennent moins de catalyseur (hautes vitesses spatiales) que les deux réacteurs de retard (lag reactors) et demandent moins d'hydrogène (ratio H<sub>2</sub>/HC plus bas) afin de promouvoir la déshydrogénation du naphta aux aromatiques. Les deux réacteurs de retard contiennent la plupart du catalyseur et demandent la plus haute teneur en hydrogène dans leur alimentation pour limiter les taux de cokéfaction du catalyseur à cause de basses vitesses spatiales. Les températures d'entrée du réacteur de retard sont ajustée pour répondre à une teneur cible en aromatiques ou à l'indice d'octane dans le flux des réformât.

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

L'alimentation liquide et le gaz de recyclage sont alimentés indépendamment par l'échangeur d'alimentation combinée 100-E-65 (buses séparées). L'alimentation combinée part de l'échangeur, et entre dans le réchauffeur d'alimentation 100-F-4. Le réchauffeur d'alimentation augmente la température de l'alimentation combinée jusqu'à la température souhaitée d'entrée du réacteur 100-R-2, les effluents du réacteur 100-R-2 sont alimentés au 1<sup>er</sup>réchauffeur 100-F-5, où la température de sortie est augmentée jusqu'à la température souhaitée d'entrée du réacteur 100-R-3, les effluents du réacteur 100-R-3 sont ensuite mélangés avec le gaz de recyclage du refoulement de 1<sup>er</sup> étage du compresseur de recyclage (100-TK-51) qui était réchauffé par 100-E-10 A/B, échangeur chaud I de gaz de recyclage/effluent de réacteur et 100-E-71 A/B, échangeur chaud II de gaz de recyclage/effluents de réacteur. Ensuite, le gaz mixte est alimenté au 2<sup>ème</sup> réchauffeur 100-F6, ce 2<sup>ème</sup> réchauffeur réchauffe le flux combiné jusqu'à la température souhaitée d'entrée du réacteur 100-R-4.

Les effluents du réacteur 100-R-4 sont alimentés au 3<sup>ème</sup> réchauffeur ou la température de sortie augmente jusqu'à la température souhaitée d'entrée du réacteur 100-R-5. Les effluents du réacteur 100-R-5 sont utilisés pour réchauffer l'alimentation combinée et le gaz de recyclage qui alimente les réacteurs de retard 100-R-4 et 100-R-5, en deux flux séparés.[2]



### I.2.3 Section de fractionnement

La section de post-fractionnement de l'unité de magnaforming (unité 100) reçoit la charge d'alimentation principale du séparateur des produits 100-V-5 de la section de réaction de l'unité de magnaforming, les produits liquides de tête du débutaniseur 500-C-52 de l'unité d'isomérisation (unité 500), et les produits liquides de fond du débutaniseur 103-C-31 de l'unité 103 sont connectés au linge d'entrée de 100-C-4 en cas d'arrêt de la section de splitteur des plateformats. Ces lignes sont normalement hors-service (aucun flux).[2]

L'objectif de la section de post-fractionnement des magnaformats est de diviser les produits liquides de 100-V-5 (magnaformat) en coupe GPL, coupe C5, coupe C6, coupe C7 et coupe C8+, respectivement. La coupe C6 sera acheminée vers l'unité de récupération des aromatiques (unité 200) comme charge d'alimentation aux fins de récupération des produits du benzène et du toluène à haute pureté. La coupe C8+ sera acheminée vers l'unité de récupération du para-xylène (unité 400) comme charge d'alimentation afin de produire des produits du para-xylène à haute pureté. [12] La coupe GPL, la coupe C5 et la coupe C7 sont acheminées à la limite de batterie comme des produits finaux. Les produits de vapeur de 100-C-53 (gaz net de magnaforming) sont également purifiés dans la section de post-fractionnement. Le gaz net purifié est principalement envoyé à l'unité HPU comme charge d'alimentation pour la génération des produits d'hydrogène à haute pureté. Le gaz net purifié à son tour est acheminé à l'unité d'hydrotraitement du naphta (NHU) pour l'hydrotraitement du naphta de distillation directe

#### *1.2.3.1 Système de stabilisateur des magnaformats (colonne 100-C-4)*

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

Le stabilisateur des magnaformats 100-C-4 contient les 39 plateaux de type de valve. Il y a trois différents emplacements d'alimentation disponibles pour adapter aux différentes compositions des magnaformats, au plateau 16, au plateau 20 et au plateau 24 respectivement. L'alimentation à la colonne combine les magnaformats de 100-V-5, le liquide du séparateur du gaz net de magnaforming 100-V-54, le liquide du séparateur du gaz net traité 100-V-55 et les produits liquides de tête du

strippeur d'huile riche 100-C-3. Après le prérechauffement dans l'échangeur d'alimentation/fond 100-E-70, l'alimentation combinée entre dans la colonne au plateau 20 sous opération normale.

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

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

Les résidus nets de 100-C-4 sont refroidis dans l'échangeur d'alimentation/résidu 100-E-70 et envoyés au splitteur des magnaformats 100-C-5 pour le traitement ultérieur.[2]

### ***1.2.3.2 Système de splitteur des magnaformats (colonne 100-C-5)***

L'objectif du splitteur des magnaformats 100-C-5 est de séparer la coupe C6 de l'alimentation, pour maximiser la récupération du benzène dans le produit liquide de tête net. Le benzène dans le produit de fond doit être minimisé. Le splitteur des magnaformats 100-C-5 a 37 plateaux de type de valve installés et un plateau de cheminée de fond. L'alimentation (produit de fond net du 100-C-4) entre dans la colonne au plateau 15 sous opération normale.

La chaleur du fond de la colonne est fournie par le rebouilleur de splitteur des magnaformats 100-F-9. Les vapeurs de tête de la colonne sont complètement condensées dans le condenseur à air 100-EA-5. La température des condensats contrôle la vitesse variable pour 50% de moteur des ventilateurs de 100-EA-5. Les condensats entrent dans le récepteur 100-V-11. Le liquide de 100-V-11 est pompé au moyen des pompes de reflux 100-MP-62 A/B en arrière à 100-C-5 comme reflux, et comme produit de tête net au refroidisseur de la coupe C6des magnaformats 100-E-73, ou il est refroidi au moyen d'eau de refroidissement puis déchargé au réservoir S-32 à OSBL (à l'extérieur de la limite de batterie) comme alimentation à l'unité de récupération des aromatique (unité 200). Les résidus nets sont envoyés au splitteur du toluène des magnaformats 100-C-6 pour le traitement ultérieur. [2]

### ***1.2.3.3 Système de splitteur du toluène des magnaformats (colonne 100-C-6)***

L'objectif du splitteur du toluène 100-C-6 est de séparer la coupe C7 de l'alimentation pour maximiser la récupération du toluène dans le produit liquide de tête net et la récupération du xylène mixte dans le produit de fond soit maximisée. Le splitteur du toluène 100-C-6 contient 49 plateaux de type de valve et un plateau de cheminée de fond. L'alimentation (produit net de 100-C-5) entre dans la colonne au plateau 33 sous opération normale. La chaleur du fond de la colonne est fournie par le rebouilleur de splitteur du toluène 100-F-10.

Les vapeurs de tête de la colonne sont complètement condensées dans le condenseur à air 100-EA-6, la température des condensations contrôle la vitesse variable pour 50% de moteurs de ventilateurs de 100-EA-6. Les condensats entrent dans le récepteur 100-V-12, le liquide de 100-V-12 est pompé au moyen des pompes de reflux 100-MP-58 A/B en arrière à 100-C-6 comme reflux, et comme produit de tête net au refroidisseur de la coupe du toluène des magnaformats 100-E-74, ou il est refroidi au moyen d'eau de refroidissement puis déchargé aux réservoirs de stockage 600-S-30/30 et 600-S-18/19 à OSBL. Le résidu net (coupe de C8+des magnaformat) est envoyé au réservoir d'alimentation 600-S-232 de l'unité de récupération du para-xylène (unité 400), après refroidissement jusqu'à la température ambiante dans le refroidisseur à air 100-EA-7, et le refroidisseur à eau 100-E-75. Un analyseur en ligne est installé sur la ligne de run-down (réseau entre l'unité de fabrication et le réservoir de recette) de la coupe C8+pour surveiller la concentration du toluène. [2]

### ***1.2.3.4 Système de splitteur de C4/C5 des magnaformats (colonne 100-C-7)***

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

Le splitteur de C4/C5 des magnaformats (100-C-7) contient 34 plateaux de type de valve, il y a deux différents emplacements d'alimentation disponibles pour adapter aux différentes compositions d'alimentation, au plateau 26 et au plateau 28 respectivement. L'alimentation de la colonne est le produit liquide de tête net du stabilisateur des magnaformats 100-C-4. Après le préchauffage dans l'échangeur d'alimentation/fond 100-E77, l'alimentation entre dans la colonne au plateau 26 sous opération normale.

## Chapitre I:Présentation de l'unité magnaforming (U100) Skikda

---

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

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

Le flux de reflux est sous contrôle automatique local, et le produit de tête net est contrôlé par la boucle de contrôle de niveau du récepteur 100-V-15. Le produit de fond net part du rebouilleur 100-E-61 sous le contrôle de niveau du rebouilleur, puis il est refroidi dans l'échangeur d'alimentation/fond 100-E-77 et le refroidisseur à eau de la coupe C5 100-E-78 et envoyé aux réservoirs de stockage 600-S-27/28 de la coupe C5 à l'unité d'isomérisation.

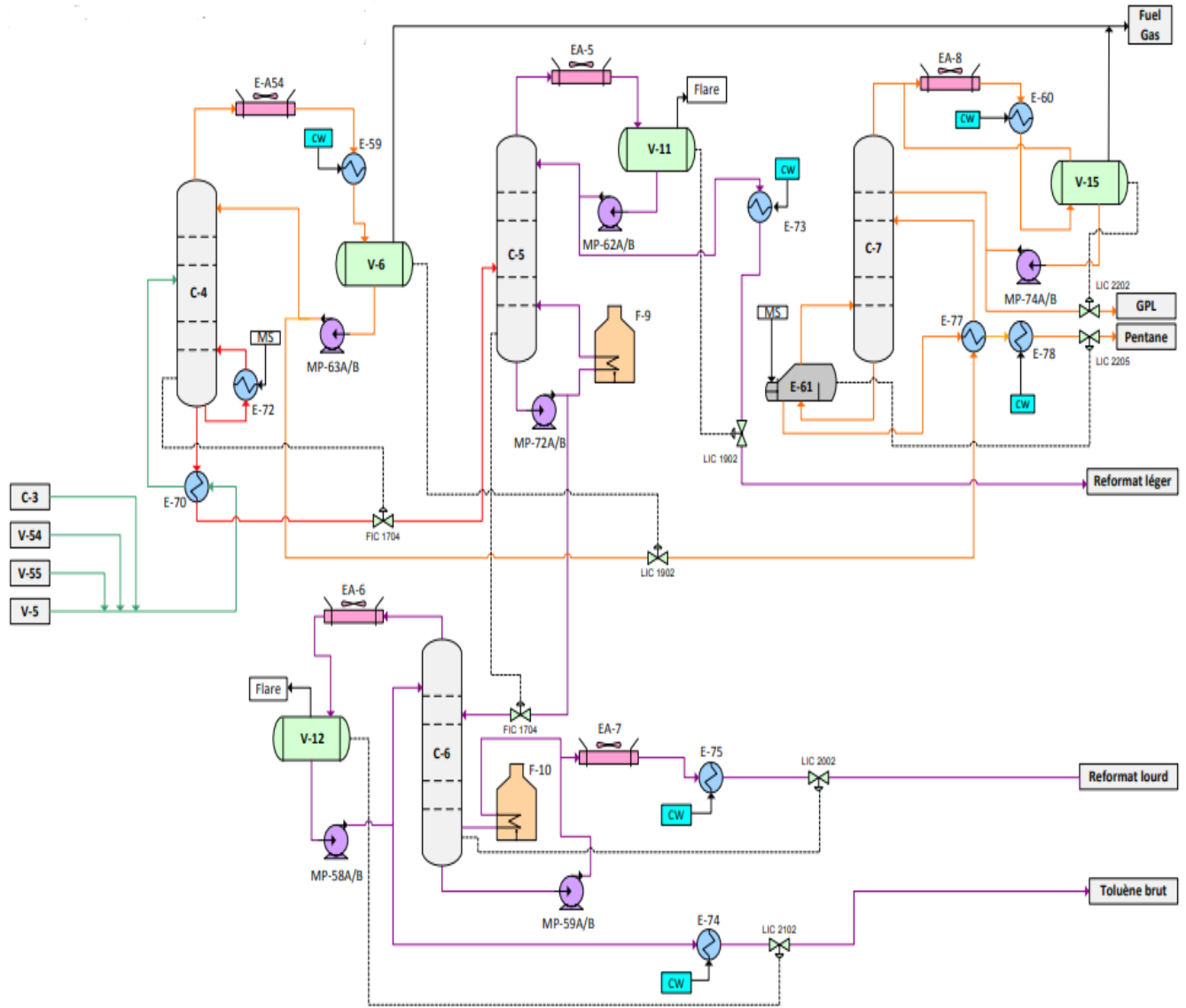


Figure I.3 : Schéma représentatif de la section de fractionnement [15]

### I.2.4 Section d'absorption du gaz net de magnaforming

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

L'objectif du système d'absorption du gaz net est de récupérer les hydrocarbures autant que possible du gaz net, ainsi que pour générer une charge d'alimentation plus pure pour l'unité HPU (unité 900) en

## Chapitre I:Présentation de l'unité magnaforming (U100) Skikda

---

termes de concentration d'hydrogène. Un flux d'huile pauvre est utilisé comme solvant pour extraire des hydrocarbures plus lourds du gaz net. Le gaz net du refoulement du 1er étage de 100-TK-51 est à température relativement élevée que celle ambiante, c'est pour cela qu'il est refroidi d'abord dans le refroidisseur à eau du gaz net 100-E-63, ensuite envoyé au séparateur du gaz net des magnaformats 100-V-54. Un tamis contre les entraînements est installé au sommet de 100-V-54 pour démonter tout liquide entraîné éventuellement dans le flux de gaz.

Le condensat du 100-V-54 est envoyé à l'entrée de 100-C-4 pour récupération supplémentaire, et le flux de gaz de 100-V-54 est envoyé à la partie de fond de l'absorbeur du gaz net de magnaforming 100-C-53. Il s'agit d'une colonne de 25 plateaux de type de valve. Le solvant pauvre est fourni au sommet de la colonne et le flux de gaz net entre dans la colonne au fond. L'huile pauvre absorbe les hydrocarbures les plus lourds jusqu'à la limite de la solubilité relative sous la pression et la température de traitement. Le gaz net traité provenant du sommet de 100-C-53 sera probablement réchauffé un peu à cause de l'émission de la chaleur d'absorption. Pour assurer la concentration d'hydrogène dans le gaz net traité, ce dernier est refroidie à nouveau dans le refroidisseur à eau du gaz net traité 100-E-64 puis envoyé au séparateur du gaz net traité 100-V-55. Un tamis contre les entraînements est installé au sommet de 100-V-55 pour démonter tout liquide entraîné éventuellement dans le flux de gaz.

Le condensat du 100-V-55 est envoyé à 100-C-4 pour récupération supplémentaire sous contrôle de niveau de 100-V-55 (100-LV-2304), et le gaz net traité (purifié) est envoyé à OSBL sous le contrôle de contre-pression. La plupart du gaz net purifié est envoyé à l'unité HPU (unité 900) pour produire des produits d'hydrogène à haute pureté. Une partie de ce gaz est acheminé au collecteur de gaz combustible ou à 100-V-3 dans l'unité d'hydrotraitement du naphta (NHU) pour l'hydrotraitement du naphta de distillation directe.

L'huile riche (huile pauvre avec l'hydrocarbure absorbé du gaz net) est collectée au fond de 100-C-53, et envoyée au strippeur d'huile riche 100-C-3 sous contrôle de niveau(100-LV2306). Avant d'arriver à 100-C-3, elle est combinée avec l'huile pauvre d'appoint au refoulement des pompes d'appoint d'huile pauvre 100-MP-69 A/B.

L'huile pauvre d'appoint est un sillage retiré des produits de coupe latérale refroidie des splitteurs du xylène 400-C-51 A/B de l'unité de récupération du paraxylène (unité 400). Elle est pompée au moyen

## Chapitre I:Présentation de l'unité magnaforming (U100) Skikda

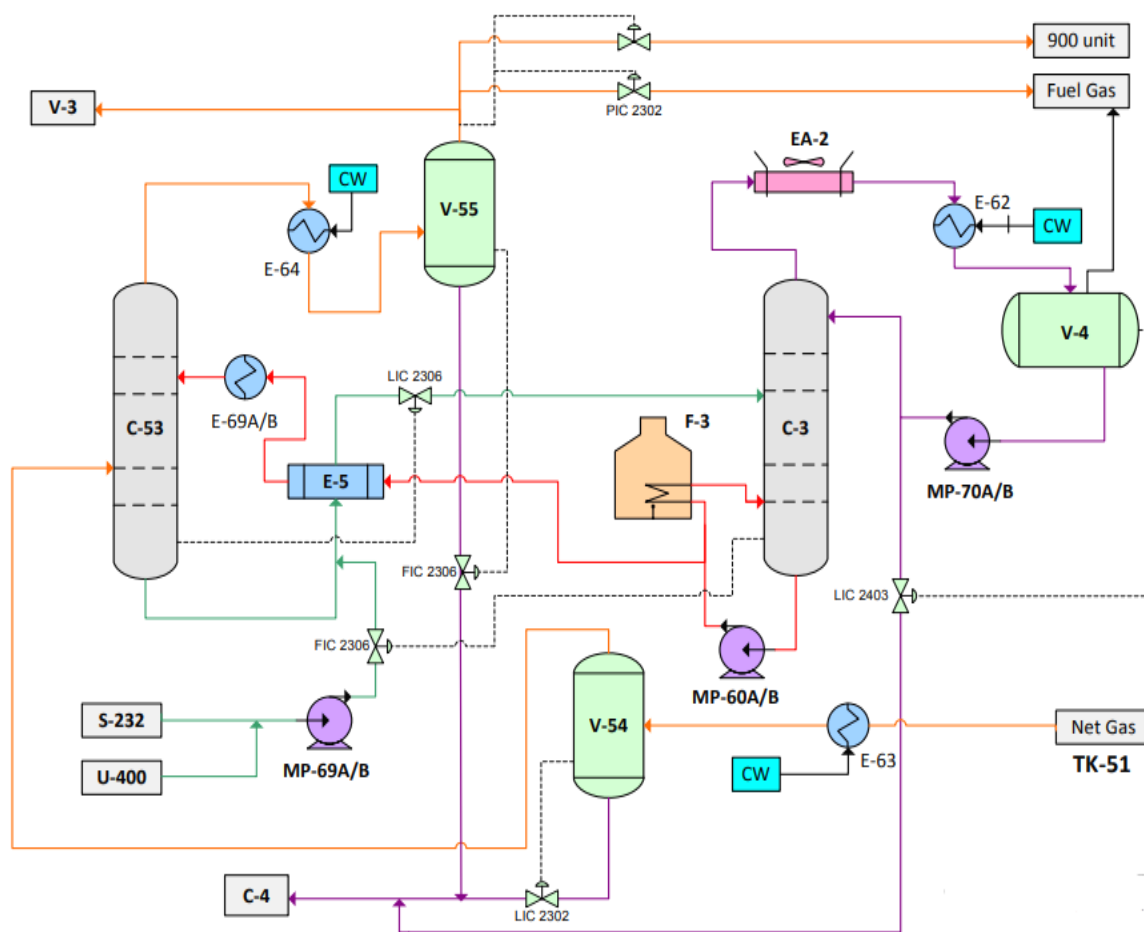
---

de 100-MP-69 A/B, le taux d'huile pauvre d'appoint est sous contrôle de flux (100-FV-2306) au refoulement de 100-MP-69 A/B.

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

Le strippeur d'huile riche 100-C-3 est une colonne avec 24 plateaux de type de valve, l'alimentation de cette colonne est l'huile riche combinée de l'absorbeur du gaz net 100-C-53.

Après le préchauffage dans l'échangeur d'alimentation/fond 100-E-5, l'alimentation entre dans la colonne au plateau #10 sous opération normale. La chaleur du fond de la colonne est fournie par le rebouilleur de strippeur d'huile riche 100-F-3. Les vapeurs de tête de la colonne sont partiellement condensées dans le condenseur à air 100-EA-2 et ensuite dans le condenseur à eau 100-E-62. Les non-condensables se séparent du liquide dans le récepteur de tête 100-V-4, et le liquide de 100-V-4 est pompé au moyen des pompes de reflux 100-MP-70 A/B en arrière à 100-C-3 comme reflux, et comme produit de tête net à 100-C-4 pour récupération supplémentaire. Le flux de reflux est sous contrôle automatique local, et le produit de tête net est contrôlé par la boucle de contrôle de niveau de 100-V-4. Le produit de fond net est envoyée à 100-C-53 comme huile pauvre, après refroidissement jusqu'à la température ambiante dans l'échangeur d'alimentation/fond 100-E-5 et ensuite dans le refroidisseur à eau 100-E-69 A/B.[2]



**Figure I.4 :** Schéma de la section d'absorption[15]

### Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté l'unité de reformage catalytique reforming I (Unité 100) au sein du complexe de raffinage de pétrole nommé raffinerie de Skikda RA1K ainsi que ses différentes sections. Le chapitre suivant sera consacré pour la description du procédé de reforming catalytique.

**Chapitre II:  
Description du  
procédé de  
reforming  
catalytique**

### II.1 Introduction

Avec le développement rapide de l'utilisation de l'automobile dans les années 1930, la demande en essence a augmenté, autant en quantité qu'en qualité. Le craquage catalytique se développe et des procédés de reformage thermique des coupes essences furent mis en place. Dès avant la seconde guerre mondiale de nombreux procédés de reformage catalytique était opérationnelle.[3]

Le reforming catalytique est, depuis son origine aux États-Unis, un procédé de raffinage des essences, mais il assure aussi une partie non négligeable de l'approvisionnement de la pétrochimie en hydrocarbures aromatiques .Le but du reformage catalytique était essentiellement la transformation de naphta à faible indice d'octane (40 à 60), en bases pour carburant à haut indice d'octane. Cette amélioration de l'indice résultant essentiellement d'une forte augmentation de la teneur en aromatiques. La recherche d'un indice d'octane élevé (90 à 100) liée à la teneur en aromatiques des reformats et à la sévérité du traitement a conduit à des conditions de fonctionnement et à des résultats sensiblement analogues pour les deux types de production.[5]

L'avenir du reformage catalytique est partiellement lié aux contraintes que les lois sur l'environnement vont continuer d'introduire. Avec une évolution certaine vers des unités qui feront moins de benzène, plus de rendement en C5+ et en hydrogène.[3]

### II.2 Aspect chimique du procédé

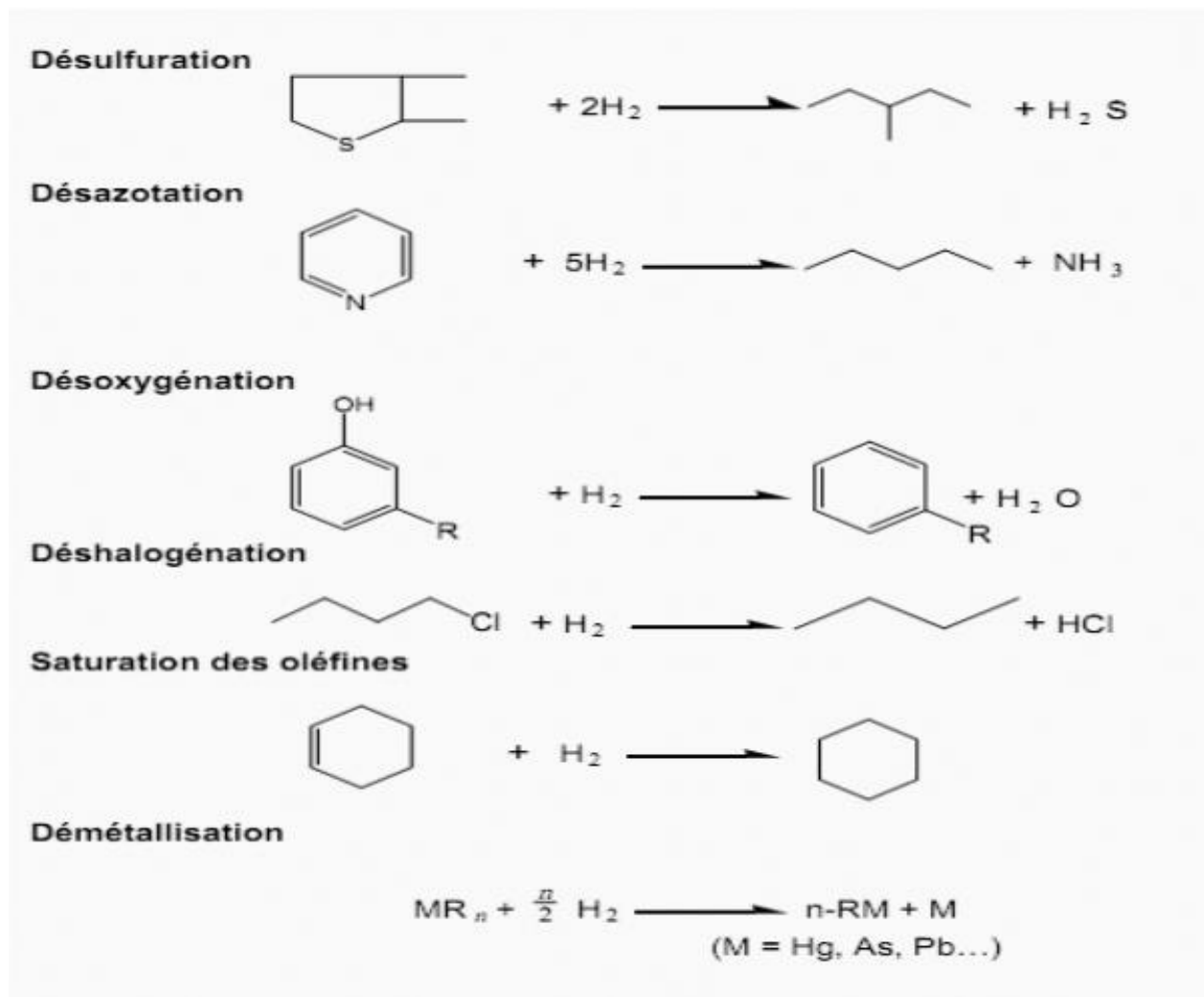
#### II.2.1 Réactions mise en jeu dans le reforming catalytique

##### *II.2.1.1 Principales réactions chimiques du prétraitement de naphta*

L'objectif principal de l'unité de prétraitement de naphta consiste à épurer la fraction du naphta pour que celle-ci puisse être utilisée comme charge à la section de reforming.[6]

Les plus importantes réactions chimiques sont :

- 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. [16]



**Figure II.1** : Réactions chimiques du prétraitement. [6]

### II.2.1.2 Principales réactions chimiques de reforming

Les transformations chimiques sont nombreuses et complexes :

- Formation d'aromatiques à partir des naphènes → Déshydrogénation des naphènes.
- Formation d'aromatiques à partir des paraffines → Déshydrocyclisation des paraffines.
- Formation d'iso-paraffines et de naphènes cyclohexaniques → Isomérisation des paraffines et des naphènes cyclopentaniques.
- Formation de GPL et gaz → Hydrocraquage des paraffines et des naphène.
- Formation de coke. [7]

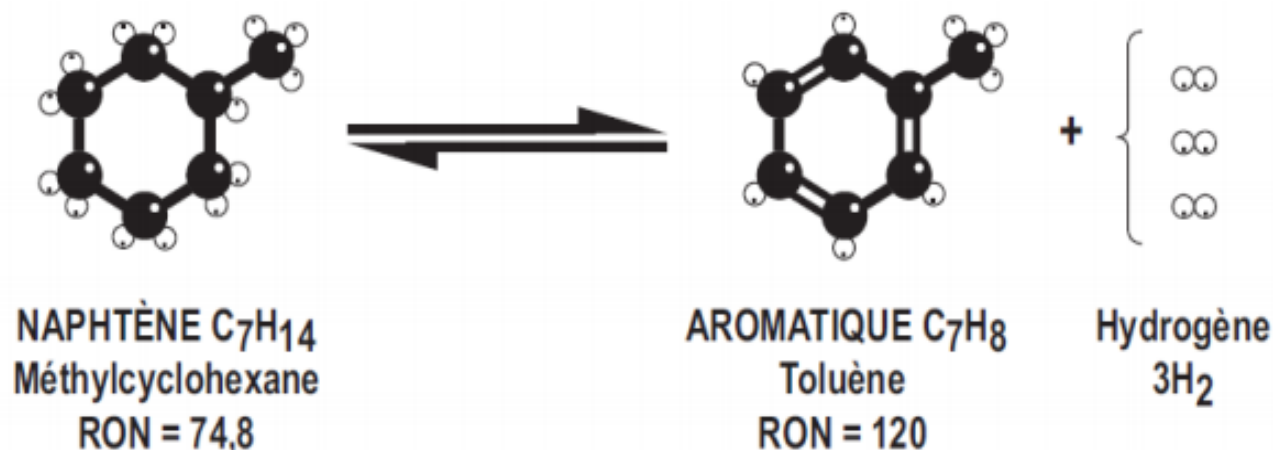
### II.2.2 Considérations thermodynamiques et cinétiques des réactions de reforming

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.

Cependant, la compétition cinétique entre les réactions souhaitées et les réactions parasites conduit à choisir des conditions opératoires spécifiques des transformations visées [5].

Les rapports de vitesses de déshydrogénation, d'isomérisation et de déshydrocyclisationsur 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. [8]

#### II.2.2.1 Déshydrogénation des cyclanes en hydrocarbures aromatiques



**Figure II.2 :** Exemple de déshydrogénation des naphènes en aromatiques. [7]

#### a) Thermodynamiquement

Cette réaction est très endothermique ( $\Delta H = 210$  kJ/mole) et s'accompagne d'une augmentation du nombre de moles ; elle est donc favorisée par un accroissement de la température et un abaissement de la pression. [5]

#### b) 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 , c'est la réaction la plus rapide

## Chapitre II :Description du procédé de reforming catalytique

de toutes les réactions de reforming, elle dépasse de 10-100 fois les autres réactions . L'énergie d'activation de la déshydrogénation des naphthènes est ( $E = +20$  Kcal/mole). [9]

c) *Sur le plan du procédé*

La déshydrogénation des naphthènes entraine :

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

**Tableau II.1** : Densités des naphthènes et des aromatiques (C7 et C8)

Densité	C7	C8
Naphtène cycle C6	0.774	0.785-0.792
Aromatiques	0.872	0.865-0.884

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

**Tableau II.2** : RON des naphthènes et des aromatiques C7 et C8

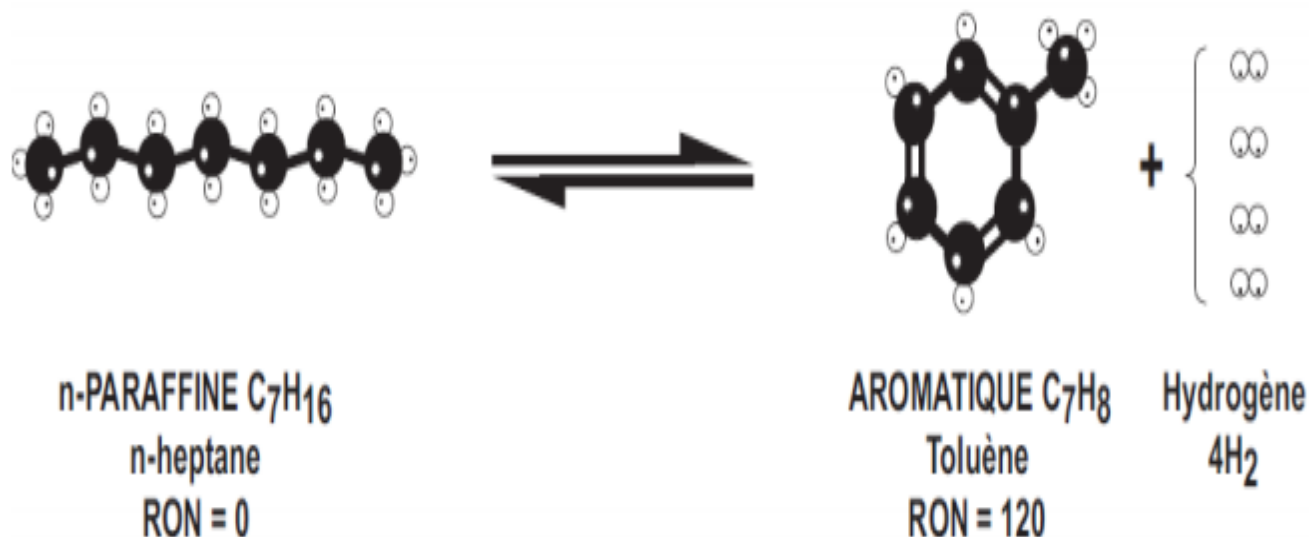
RON	C7	C8
Naphtène cycle C6	74.8	67-72
Aromatiques	120	116-118

-Une production d'hydrogène : 3 moles de  $H_2$  créées / mole de naphthène transformé.

d) *Conséquences et servitudes de la réaction [7]*

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

### II.2.2.2 Déshydrocyclisation des paraffines



**Figure II.3** : Exemple de déshydrocyclisation des paraffines en aromatiques.

#### a) Thermodynamiquement

La déshydrocyclisation des paraffines est encore plus endothermique ( $\Delta H=250$  kJ/mol) que la déshydrogénation des naphènes et s'accompagne d'une augmentation du nombre de moles ; elle est donc favorisée par une température plus élevée et une pression plus basse. [5]

#### b) 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). [5]

#### c) Sur le plan du procédé

La déshydrocyclisation des paraffines entraîne :

- Une augmentation de la densité par formation d'aromatiques, et par conséquent une diminution du rendement volume [7] :

## Chapitre II :Description du procédé de reforming catalytique

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

Densité	C7	C8
n-paraines	0.688	0.707
Aromatiques	0.871	0.865

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

**Tableau II.4 :** RON des n-paraffines et des aromatiques C7 et C8

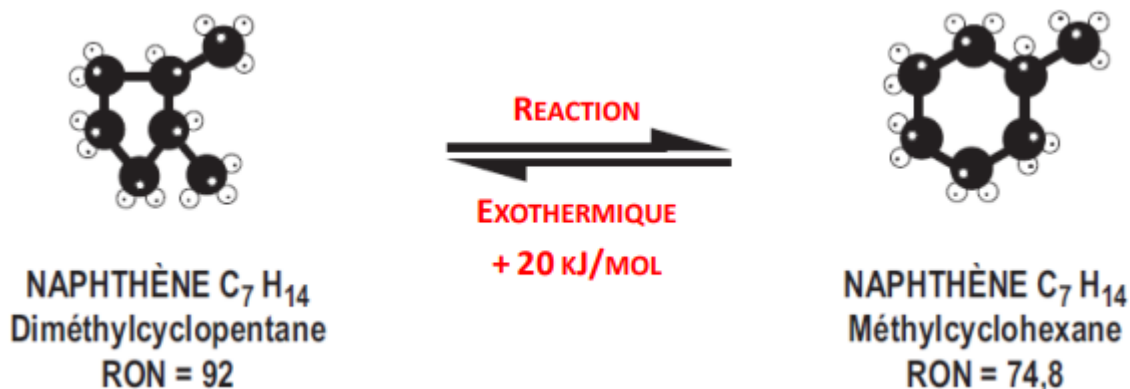
RON	C7	C8
n-paraffines	0	<0
Aromatiques	120	116-118

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

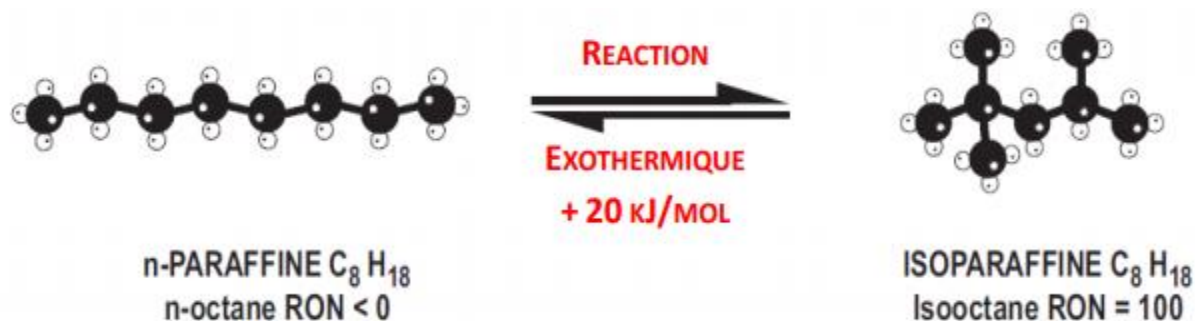
d) *Conséquences et servitudes de la réaction*

- Température élevée.
- Réaction [P -> A] se déroule dans R2, R3 et R4.
- Importance de fractionner la quantité de catalyseur en X réacteurs. [7]

### II.2.2.3 Isomérisation des n-paraffines en iso-paraffines et des alkylcyclopentanes en Alkylcyclohexanes



**Figure II.4 :** Exemple d'isomérisation des alkylcyclopentanes en alkylcyclohexanes.[7]



**Figure II.5 :** Exemple d'isomérisation des paraffines en iso-paraffines.[7]

*a) Thermodynamiquement*

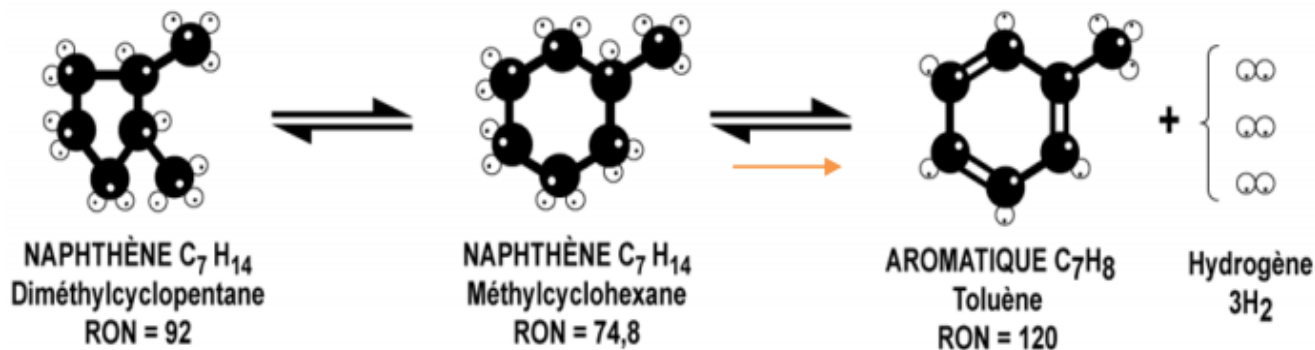
L'isomérisation, est faiblement exothermique. L'équilibre thermodynamique de l'isomérisation est constamment déplacé par les deux réactions précédemment décrites. [5]

*b) 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. [5]

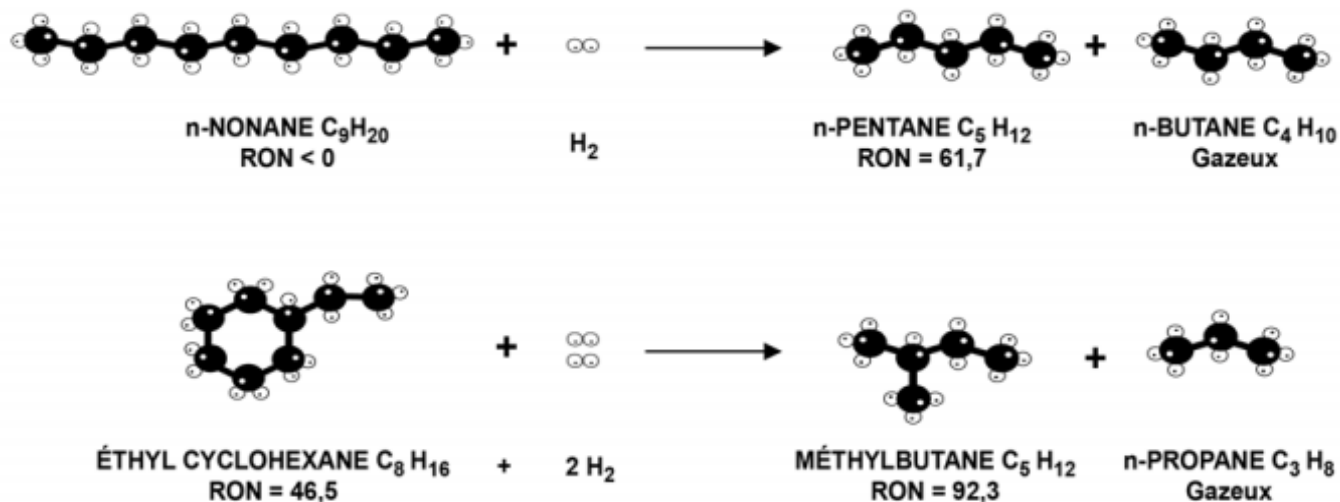
*c) Sur le plan du procédé*

- Pour le rendement en volume du réformât une transformation des naphènes en aromatiques et Transformation des nP en iP
- Pour le gain d'octane il est modeste, car le rendement est limité à 60 % – 70 %.
- Pour la production d'hydrogène [7]

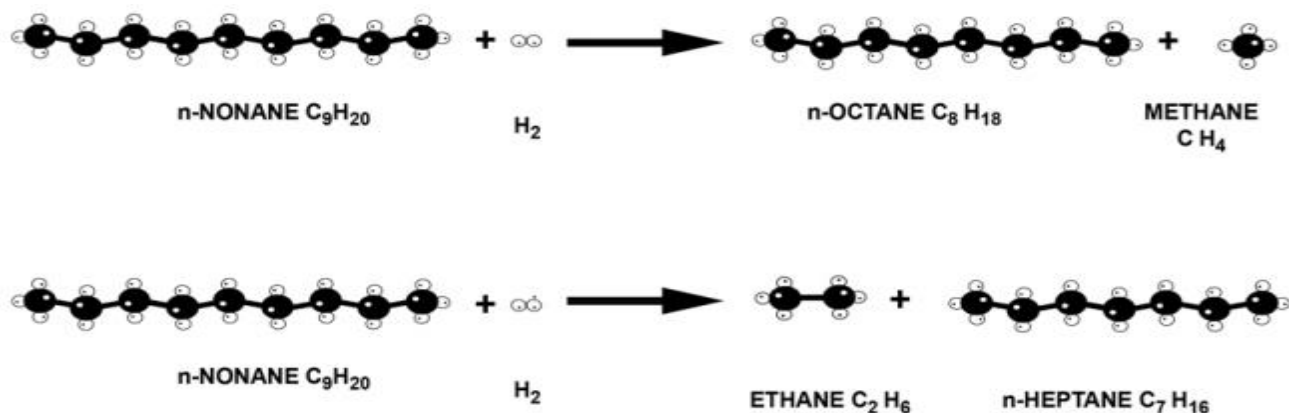


**Figure II.6 :** Exemple de transformation des alkylcyclopentanes en aromatiques.[7]

### II.2.2.4 Hydrocraquage et hydrogénolyse des paraffines et des naphènes



**Figure II.7 :** Exemple d’hydrocraquage des paraffines et des naphènes.[7]



**Figure II.8 :** Exemple d’hydrogénolyse des paraffines.[7]

a) *Thermodynamiquement*

Ce sont des réactions exothermiques ( $\Delta H = - 40$  kJ/mol), thermodynamiquement complètes dans les conditions opératoires usuelles. [5]

b) *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. [7]

### c) *Sur le plan du procédé*

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

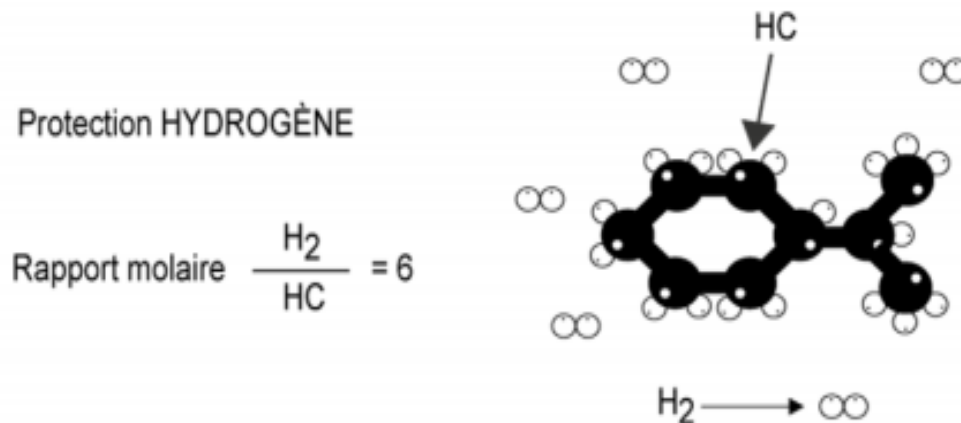
### d) *Conséquences et servitudes de la réaction*

- Diminution du rendement en réformât.
- Diminution de la quantité d'hydrogène produite.
- Destruction de paraffines pouvant potentiellement se transformer en aromatiques et ainsi améliorer l'octane.
- Diminution de la pureté en hydrogène dans le gaz de recycle et le gaz d'export.
- 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. [7]

### **II.2.2.5 Formation de coke**

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

Elle résulte de la condensation des molécules insaturées sur des cycles polyaromatiques lourds [7]. Cette réaction constitue l'une des réactions parasites les plus gênantes puisqu'elle entraîne une diminution de l'activité des catalyseurs. Elle est combattue en maintenant une pression d'hydrogène qui oriente vers l'hydrocraquage mais exerce un effet défavorable sur la thermodynamique de la déshydrogénation.[5]



**Figure II.9 :** Protection hydrogène contre la formation du coke.[7]

a) *Conséquences et servitudes de la réaction*

- Diminution de l'activité du catalyseur.
- Nécessité d'augmenter la température pour contrer cette baisse d'activité.
- Nécessité de régénérer le catalyseur pour brûler le coke.
- Importance du recyclage du gaz riche en hydrogène pour protéger le catalyseur.
- Dernier réacteur est le plus coké, car il est le plus haut en température. [7]

### II.3 Impact des variables opératoires

Les quatre variables opératoires étudiées ici seront : la température, la V.V.H, la pression totale et le rapport molaire H<sub>2</sub>/Hydrocarbures de la charge. Il faut bien comprendre que ces quatre variables ne se présentent pas toutes sur un même pied d'égalité.

La pression est fixée lors de la conception de l'unité et ne constituera plus une variable opératoire en cours de marche. La température sera par excellence le paramètre que l'on peut augmenter en cours de marche, pour maintenir la valeur du NO, malgré la baisse des performances du catalyseur. La V.V.H. et le rapport H<sub>2</sub> /HC sont également susceptibles d'être modifiés en cours de marche. L'étude détaillée de l'influence intrinsèque des quatre paramètres va permettre de préciser ces généralités.[9]

#### II.3.1 Température

La variable température est un paramètre difficile. En effet, d'une part la température diminue le long des lits catalytiques adiabatiques, par suite de l'endothermicité et son niveau est relevé à la valeur voulue, avant l'entrée dans le réacteur suivant. D'autre part, la température est régulièrement

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

L'augmentation de sévérité due à la température a pour effet : d'augmenter le NO, de diminuer le rendement, d'augmenter la production de légers (C1, C2, C3, C4), d'où dilution de l'H<sub>2</sub> 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. [9]

### II.3.2 Pression

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

- Une augmentation de NO.
- Une légère augmentation de rendement
- Une diminution des légers, d'où une essence plus lourde et un hydrogène plus pur.
- La production des 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. [9]
- L'utilisation de catalyseurs plus stables et sélectifs a permis de faire fonctionner les unités de reformage à plus basse pression. [7]

### II.3.3 Vitesse spatiale

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

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

Ou :

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

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

- Un meilleur indice d'octane.
- Un plus faible rendement en reformat.
- Cokage plus rapide du catalyseur
- La seule manière de modifier la vitesse spatiale est d'agir sur le débit de charge.[7]

### II.3.4 Rapport molaire H<sub>2</sub>/HC

Nous avons vu qu'une pression d'hydrogène importante est nécessaire et très efficace pour éviter la formation de coke. Ceci est assuré par le recyclage d'une partie de l'hydrogène produit par la formation d'aromatiques. Le taux de recyclage est défini comme le rapport molaire de l'hydrogène pur à la charge d'hydrocarbures. Le ratio H<sub>2</sub>/HC à l'entrée de la section réactionnelle dépend des paramètres suivants [9] :

- Débit du gaz de recycle : plus ce débit est important, plus le ratio H<sub>2</sub>/HC est important.  
Concentration d'hydrogène dans le gaz de recycle : plus la concentration est importante, plus le ratio H<sub>2</sub>/HC est important.
- Débit de charge.

**les conséquences d'une diminution du ratio H<sub>2</sub>/HC suivantes :**

- Cokage du catalyseur plus rapide.
- Diminution de la durée de cycle.
- Légère baisse de l'indice d'octane du réformât, à cause d'une baisse de la TMP (la température moyenne pondérée 'TMP' est diminuée lorsque le débit d'hydrogène est diminué à cause de l'effet thermique : moins d'énergie est apportée aux réacteurs).
- Légère augmentation de la production d'hydrogène.
- Légère diminution de la consommation d'énergie au compresseur et aux fours.
- En effet, on cherche à utiliser le rapport molaire minimal compatible avec la formation de coke que l'on accepte car le recyclage de gaz d'hydrogène (dilué par les gaz en C1, C2) exige une dépense de compression très lourde et d'autre part entraîne un surdimensionnement des fours par suite de la grande quantité de matière à réchauffer. [9]

Mais un ratio H<sub>2</sub>/HC plus faible signifie des conditions de fonctionnement plus sévères pour le catalyseur.[7]

## II.4 Différents types de procédés de reformage catalytique

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

### II.4.1 procédé semi-régénératives

L'inconvénient majeur de ces unités est la nécessité d'arrêter l'unité pour régénérer le catalyseur (Procédure d'environ 8 à 10 jours). [5]

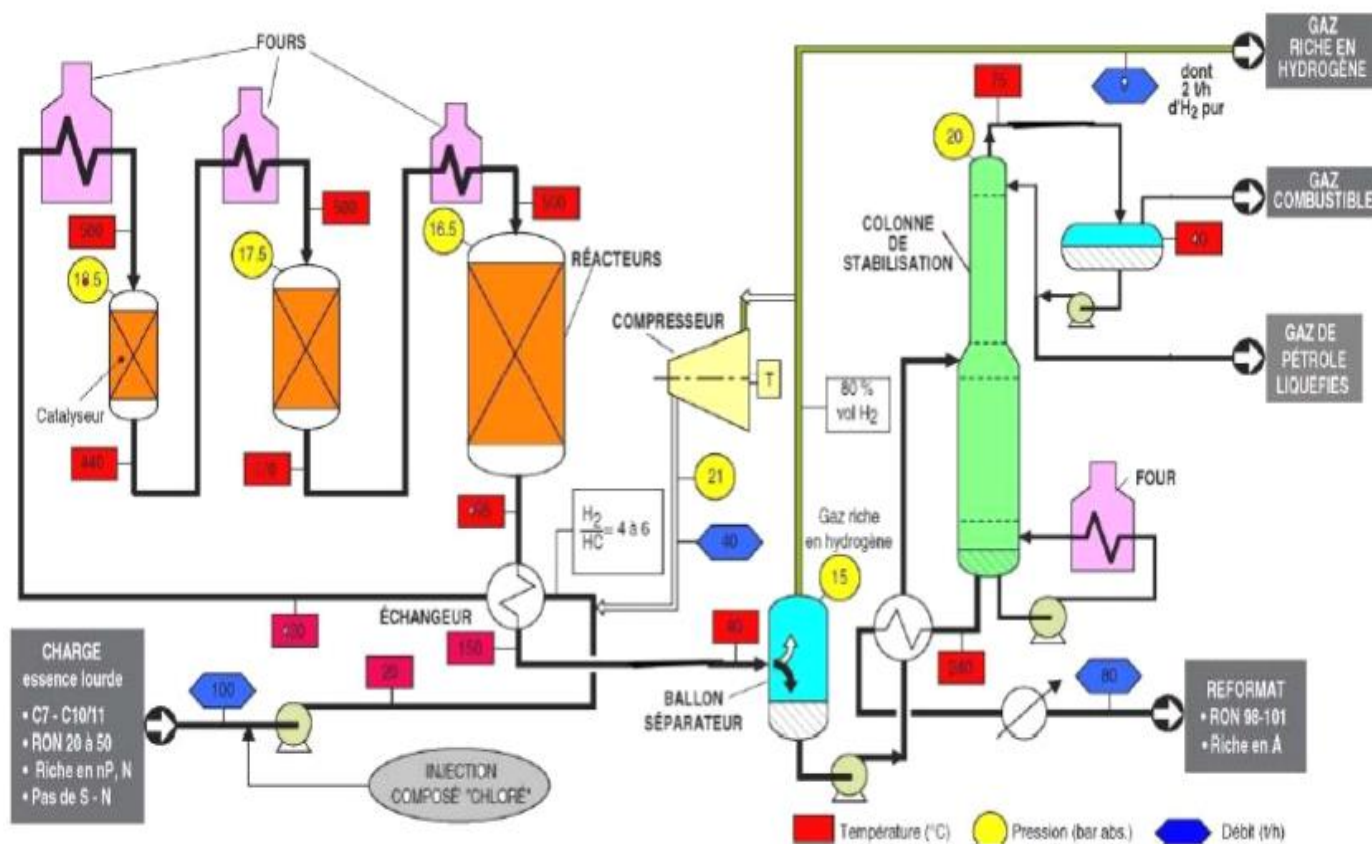
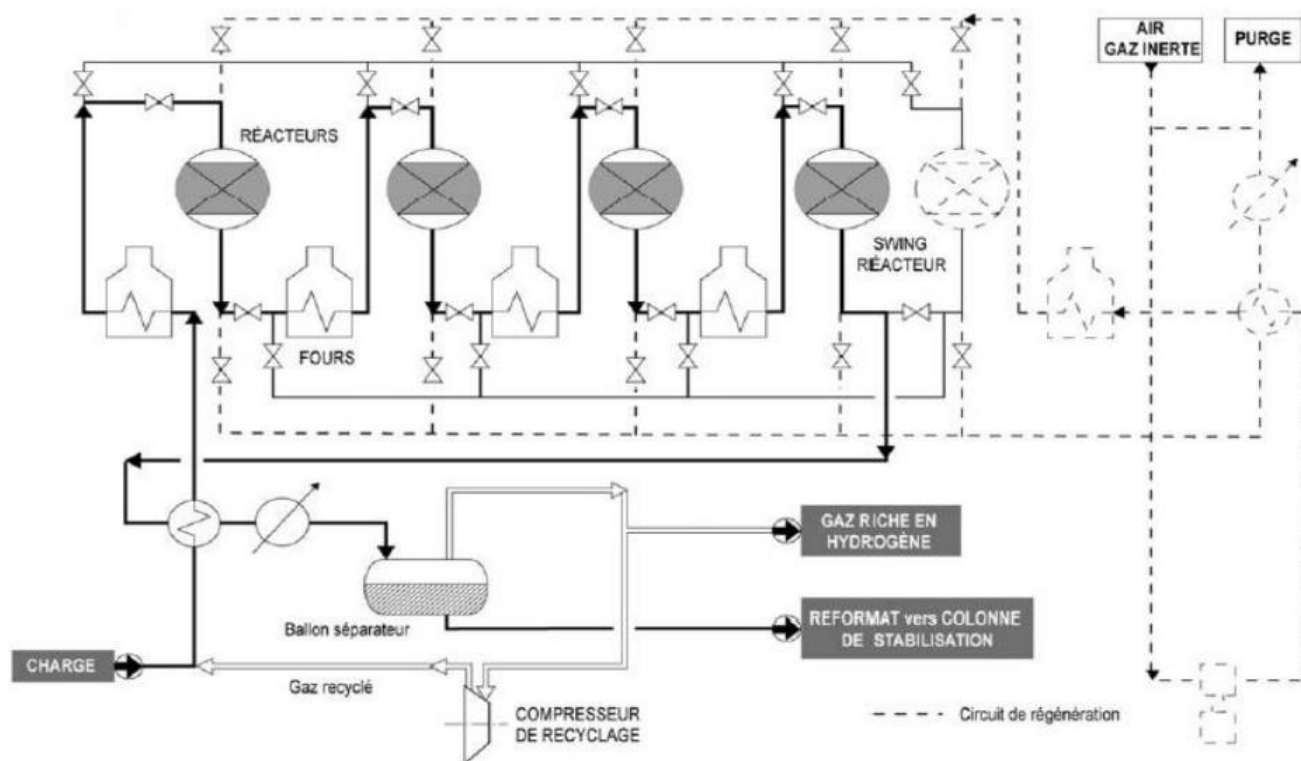


Figure II.10 : Schéma du procédé du reforming catalytique semi-régénératif.[8]

### II.4.2 procédés régénératives cycliques

Utilisation d'un réacteur supplémentaire dit «swing» à même, lors des régénérations, de remplacer successivement chacun des autres réacteurs et d'assurer ainsi une production ininterrompue [5]. Les inconvénients majeurs de ces unités sont la difficulté d'optimisation des rendements et équipements très sollicités mécaniquement[7]



**Figure II.11** : Schéma du procédé de reforming catalytique cyclique [7]

Avec le développement des systèmes catalytiques multimétalliques est apparue une nouvelle génération de procédés, dits régénératifs. Ils opèrent par soutirage et régénération en continu du catalyseur qui est ensuite recyclé aux réacteurs. Cette technologie s'applique à la production d'essences et spécifiquement celle d'aromatiques ; elle supporte en effet des conditions de traitement plus sévères qui permettent une cyclisation poussée des paraffines, l'élimination par hydrocraquage de celles qui subsistent et l'hydrodésalkylation des composés les plus lourds [5]. 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).[7]

## Chapitre II :Description du procédé de reforming catalytique

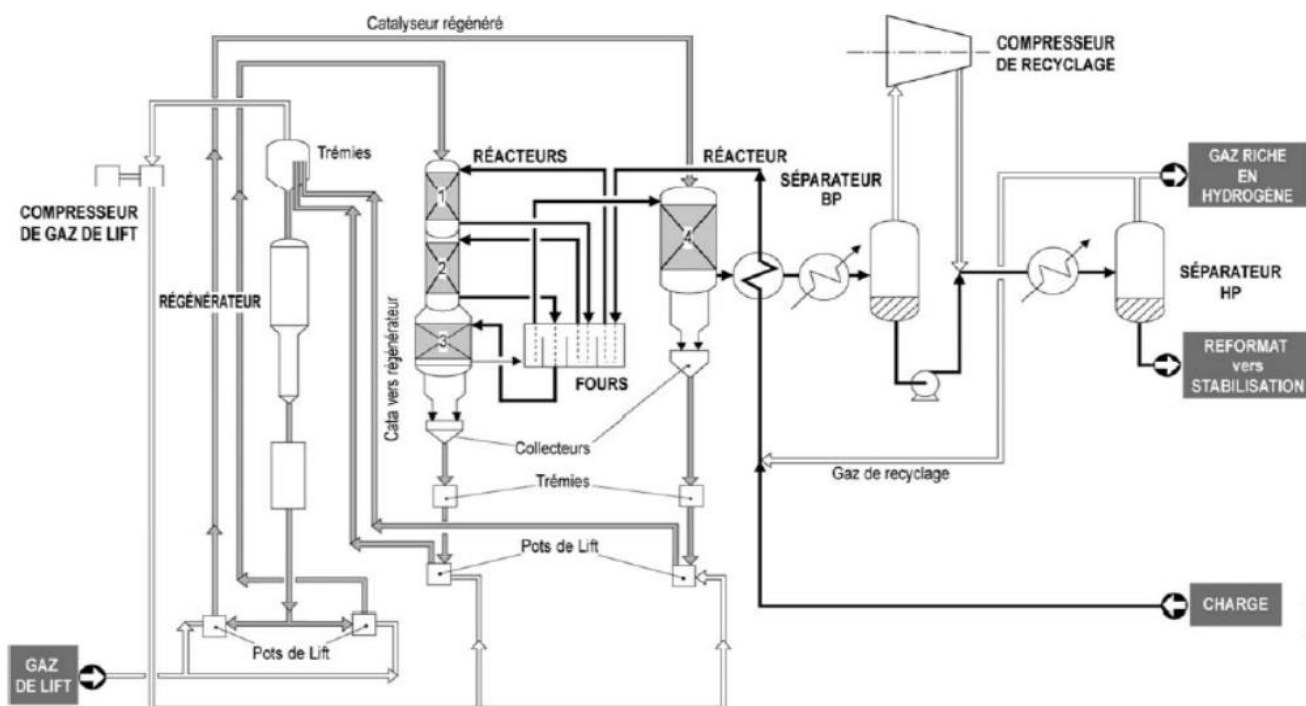


Figure II.12 : Schéma du procédé de reforming catalytique régénératif (UOP).[7]

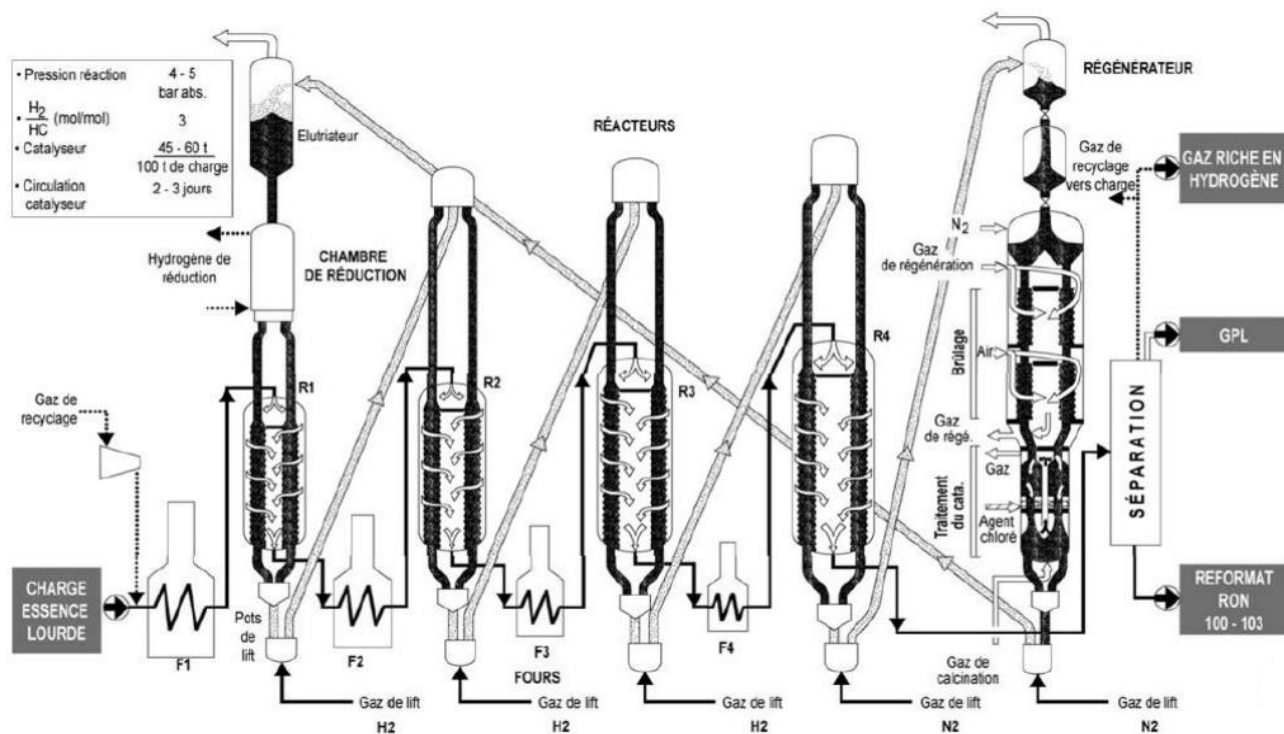


Figure II.13 : Schéma du procédé de reforming catalytique régénératif.[8]

### II.5 Conclusion

Il est important de noter que le reformeur catalytique peut être utilisé comme fournisseur d'une base d'essence à fort indice d'octane, mais également comme fournisseur de composés aromatiques pour la pétrochimie, ou encore comme fournisseur d'hydrogène. [7]

Le futur est donc, aux unités régénératives opérant à basse pression sur des charge plus étroites ; point initial plus élevé, point final relativement bas avec des catalyseurs très sélectifs produisant le maximum d'hydrogène.[3]

**Chapitre III:  
Procédure de la  
régénération du  
catalyseur R-86**

### III.1 Introduction

Comme dans de nombreux procédés opérant par catalyse hétérogène, les catalyseurs perdent, lentement ou rapidement, leur activité et parfois leur sélectivité, par les dépôts carbonés « coke », formés catalytiquement ou/et thermiquement, Leur composition dépend beaucoup du procédé: composition de la charge, conditions opératoires (en particulier température) et caractéristiques du catalyseur. , Les catalyseurs du reforming catalytique se désactivent normalement par dépôt de coke ,cette désactivation est due à l’empoisonnement de leurs sites actifs donc leur régénération et leur remplacement doivent donc être considérés.

La régénération consiste d'une part à brûler le coke présent sur le catalyseur dont la concentration peut aller jusqu'à 20% sur un Pt/Re et d'autre part redisperser les cristallites de Platine en réduisant leur taille à une valeur de 3.5 nm environ par une attaque oxydante à haute température.[10]

La mise a l’arrêt de l’unité pour la régénération est décidé suite à la désactivation du catalyseur, celle ci est mesurée par la réduction de l'efficacité relative du catalyseur, sous des conditions de traitement prédéterminées, au terme d'une période donnée d'activité catalytique (vie partielle).[11]

Les résultats principaux de désactivation du catalyseur R-86 sont :

- Faible indice d’octane du reformat
- Faible rendement en reformat
- Augmentation de la production des gaz légers
- Réduction de la différence de températures le long des lits catalytiques.

La régénération du catalyseur R-86, fut programmée lors de cet arrêt après un cycle de 18 mois et cela dans le but d’améliorer l’indice d’octane et récupérer les caractéristiques du catalyseur pour permettre une meilleure exploitation dans le prochain cycle.[11]

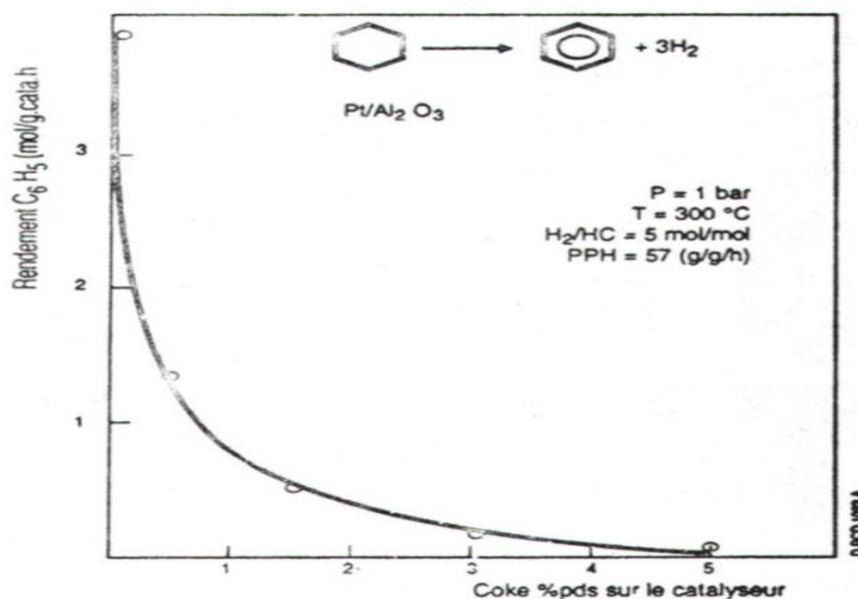
### III.2 Vieillessement du catalyseur et régénération

Le vieillissement du catalyseur au cours d’un cycle est dû essentiellement:

- A une perte d’activité par cokage de la surface acide de l’alumine
- A une dégradation de la fonction métallique par cokage et surtout par frittage (agglomération des cristallites de métal).[18]

Le diagramme suivant donne un exemple de la dégradation des performances du catalyseur à cause

d'un dépôt de coke.



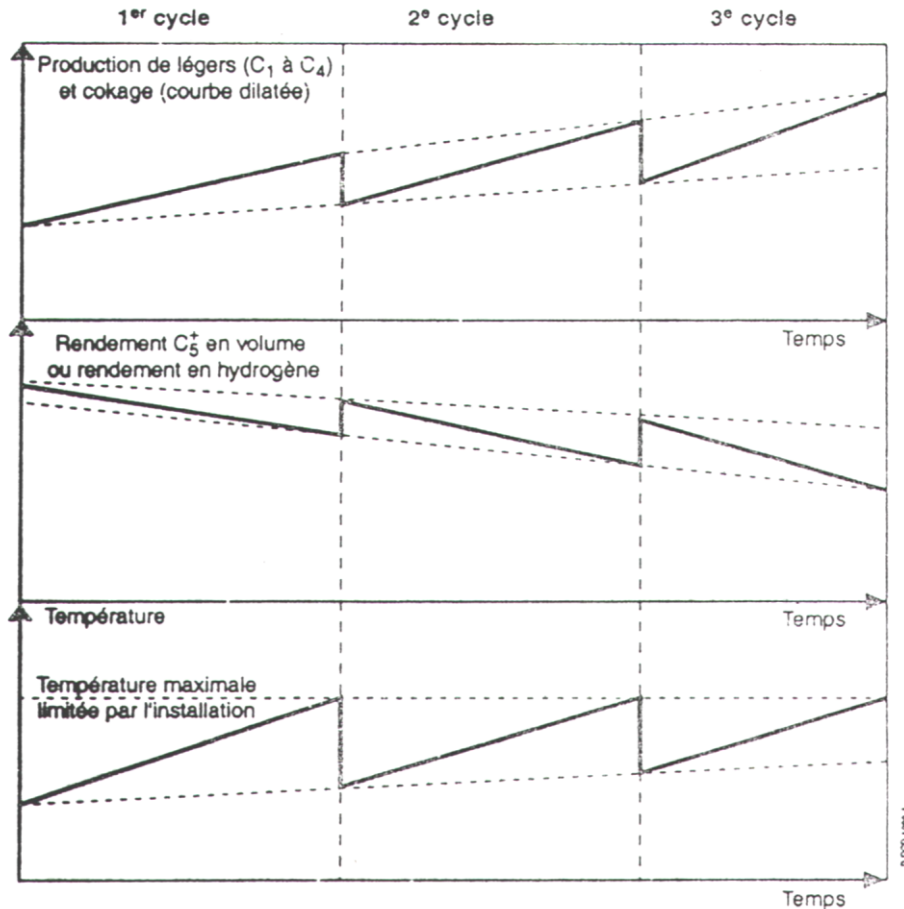
**Figure III.1:** Exemple de la dégradation des performances du catalyseur à cause d'un dépôt de coke.

La perte d'activité progressive est compensée par une élévation de la température des réacteurs, pour garder l'indice d'octane du reformât.[18]

Parallèlement, la dégradation des performances se traduit par :[17]

- Une perte de rendement en reformât
- Une diminution du rendement en hydrogène
- Une augmentation de la production de gaz légers

Les diagrammes suivants représentent l'évolution des performances du catalyseur au cours de plusieurs cycles successifs.



**Figure III.2:** L'évolution des performances du catalyseur au cours de plusieurs cycles successifs.

Quand les performances atteignent un niveau inacceptable (température maximale, opération non économique,), il est nécessaire de procéder à la régénération du catalyseur pour lui restituer, au moins partiellement, ses performances initiales. Généralement, la durée d'un cycle, qui s'exprime en tonnes ou  $m^3$  de charge traitée durant le cycle par Kg de catalyseur, se situe aux alentours de  $10 m^3/kg$  soit sensiblement  $7,4 t/kg$ . [10]

### III.3 Détérioration du catalyseur du fait d'un dépôt de coke causé par la charge de départ

L'accumulation du coke sur le catalyseur de magnaforming est contrôlée par le débit de gaz de recyclage. Sous des conditions opératoires données, le carbone s'accumule sur le catalyseur pour former un dépôt égal à la quantité enlevée de la tour de régénération. Ceci est désigné par un niveau de carbone équilibré. [12]

La quantité de dépôt de carbone et le niveau de carbone équilibré sont augmentés par:[22]

- L'élévation de la température du catalyseur
- La réduction de la pression du réacteur
- La réduction du recyclage d'hydrogène
- La distillation d'une charge dont le point final est élevé résultant d'un des effets ci-dessus aura tendance à réduire la durée de vie du catalyseur.
- Lorsque le coke ou le carbone s'accumule sur le catalyseur, les symptômes suivants sont constatés, au fur et à mesure que l'accumulation de carbone devient importante:
  - Perte de qualité du produit à température et taux de charge identiques.
  - Baisse continue de température de tous les réacteurs (généralement plus prononcée dans le premier réacteur).
  - Réduction du volume de gaz d'appoint dans le séparateur
  - Réduction de la pureté de l'hydrogène dans le gaz de recyclage.

### III.4 Échelle de temps de la désactivation et choix du réacteur:

Pour les unités de taille importante (raffinage du pétrole, pétrochimie, etc.), l'échelle de temps de la désactivation, donc la fréquence de régénération, a un effet déterminant sur la conception du procédé, notamment sur le choix du réacteur.[13]

La régénération peut être effectuée soit cycliquement grâce à un réacteur supplémentaire dans les procédés à régénération fréquente, tous les quatre jours par exemple ;Soit en discontinu en arrêtant l'installation, dans les procédés semi régénératifs, après une durée de fonctionnement qui peut être de 3 à 12 mois.

#### III.4.1 Réacteurs à lit fixe

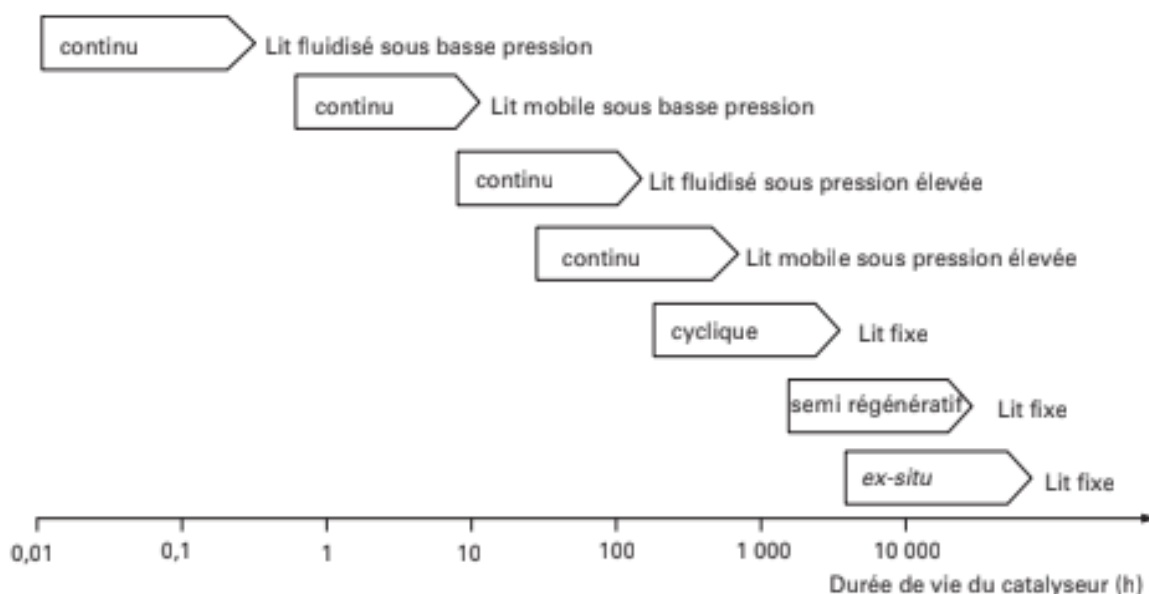
sont bien adaptés aux procédés dans lesquels les catalyseurs restent actifs suffisamment longtemps (au moins quelques mois). Le réacteur est alors stoppé pour régénération ou recharge avec du catalyseur neuf. Pour éviter l'arrêt de la production, une série de réacteurs est utilisée, l'un des réacteurs étant mis en réserve pour remplacer le réacteur arrêté. Pour des durées plus courtes (moins de quelques semaines), la fréquence de régénération/réactivation conduit à des installations spécialisées permanentes. Le catalyseur peut rester dans le même réacteur qui alterne entre fonctionnement et régénération/réactivation (procédé cyclique) ou être transporté en continu (réacteur à lit mobile) dans un autre réacteur dédié à la régénération/réactivation.

### III.4.2 Réacteurs à lit mobile

Utilisé notamment en reformage catalytique est de faire circuler le catalyseur sous forme de bille dans le même sens que la charge à travers plusieurs réacteurs en série, le catalyseur du dernier réacteur étant soutiré continuellement à faibles débits et envoyé vers la zone de régénération. Pour les très longue durée (quelques années), la régénération ex-situ est préférée car elle permet une simplification des procédures d'arrêt et assure un meilleur contrôle de la régénération. Lorsqu'au contraire, la désactivation est rapide ou très rapide (en quelques secondes).

### III.4.3 Les réacteurs à lit fluidisé

Permettent d'assurer en continu la régénération du catalyseur et son remplacement. L'origine de la désactivation est en partie conditionnée par le réacteur choisi, mécanique (attrition) pour les réacteurs à lits fluidisés, chimique pour les réacteurs à lit fixe. [13]



**Figure III.3:** Choix de réacteur et mode de régénération en fonction de l'échelle de temps de la désactivation du catalyseur. [13]

### III.5 Procédure de la régénération

Dans les unités de reformage catalytique des hydrocarbures, l'activité des catalyseurs se dégrade durant l'exploitation par la perte des performances à cause des dépôts de coke sur les surfaces actives et la combinaison chimique des impuretés présentes dans la charge de départ avec les composants du catalyseur. [14]

La mise à l'arrêt de l'unité pour la régénération est décidé suite à la désactivation du catalyseur, celle-ci est mesurée par la réduction de l'efficacité relative du catalyseur, sous des conditions de traitement prédéterminées, au terme d'une période donnée d'activité catalytique (vie partielle).

Les résultats principales de désactivation du catalyseur UOP-R86 sont :

- Faible indice d'octane du reformat
- Faible rendement en reformat
- Augmentation de la production des gaz légers
- Réduction de la différence de températures le long des lits catalytiques.

Pendant la régénération du catalyseur de magnaforming, il y a quatre paramètres majeurs du procès qui affecteront le résultat de la régénération: la pression,température,la vitesse spatiale ,et la teneur en oxygène.

### **III.5.1 Arrêt de l'unité**

Pour la préparation de l'installation pour régénération on baisse les températures d'entrée des réacteurs à 460°C et le débit de charge à 60 % de sa valeur Puis coupure de la charge

#### **III.5.1.1 Coupure de la charge**

La Circulation à débit maximum du gaz de recyclage et augmentation des températures d'entrée des réacteurs à 510°C et purge des hydrocarbures aux séparateurs et aux points bas pour l'élimination maximum des hydrocarbures de l'unité (désorption à l'hydrogène chaud) avant de réaliser la phase de combustion du coke afin de limiter la quantité de chaleur dégagée et éviter d'éventuelles surchauffes locales des lits catalytiques .Ensuit une prolongation du palier si des hydrocarbures sont encore purgés pour parfaire le "stripage à l'hydrogène des hydrocarbures" 510°C.

puis coupure des fours et arrêter le compresseur de recyclage pour le refroidissement pour permettre la purge de l'unité et le passage sous gaz inerte.

Décompression de la section réactionnelle et purge à l'azote par balayages et/ou compressions / décompressions pour Elimination de la phase gazeuse constituée d'hydrogène et d'hydrocarbures, remplacement par du gaz azote (gaz inerte) de façon à pouvoir réaliser la phase de combustion, par introduction d'une quantité contrôlée d'air dans l'azote.

### III.5.1.2 Préparation des circuits

Isolation de la section de réaction par des joints pleins des réseaux pouvant contenir des hydrocarbures et préparer la ligne d'injection d'air de combustion à l'aspiration du compresseur de recyclage pour la préparation des circuits nécessaires pour les différentes phases de la régénération.

Puis une préparation des prises d'échantillon permet de contrôler le bon déroulement des opérations.

Mise en place de l'analyseur d'oxygène (des analyseurs O<sub>2</sub> si nécessaire) avec la vérification de la pompe et des lignes d'injection de composé chloré (D.C.P.; CCl<sub>4</sub>, etc.) pour la vérification de la disponibilité des matériels et des produits chimiques utilisés pendant la régénération.

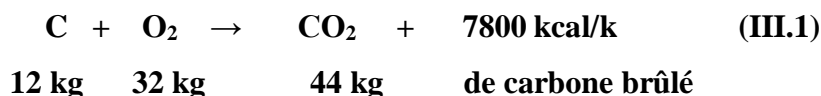
Alors on réparer la boucle anti-corrosion (soude) et vérifier des disponibilités en : azote, agent chlorant., soude, hydrogène électrolytique, agent de sulfuration (D.M.D.S., H<sub>2</sub>S, ...); contrôler l'huile utilisée en barrage pour le compresseur de recyclage, il peut y avoir des risques d'explosion lorsque la teneur en O<sub>2</sub> monte à 8% durant l'oxychloration. Comme la pression opératoire est généralement proche de 10 bars, la pression partielle de l'oxygène est forte et il peut facilement se dissoudre dans l'huile.

### III.5.2 Combustion primaire du coke

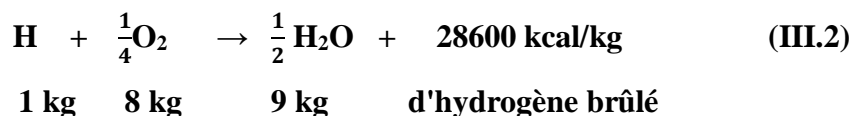
C'est une élimination par brûlage du coke déposé sur la surface du catalyseur durant le cycle précédent.

#### III.5.2.1 Réactions de combustion du coke

Le coke est constitué de carbone (C) et d'hydrogène (H), les réactions de combustion sont les suivantes :



A cause de la présence de platine sur le catalyseur il ne se forme pas de monoxyde de carbone (CO) lors de la combustion du carbone du coke (le platine catalyse la formation du CO<sub>2</sub> même en présence de très peu d'oxygène)



Inévitablement, durant la combustion du coke, il y a formation d'eau qui chasse le chlore du catalyseur en formant de l'HCl (gaz chlorhydrique)

La Combustion d'un kg de coke libère entre 8 et 9 Mcal

La chaleur libérée par la combustion du coke est donc considérable ; il faut éliminer ce débit de chaleur au fur et à mesure de la combustion pour limiter l'élévation de température des lits de catalyseur.

### III.5.2.2 Déroulement de la Combustion primaire

1) L'unité est sous pression d'azote inférieure d'environ 1 bar à celle du réseau d'air utilisé pour la combustion permettre d'introduire l'air de combustion au point de pression le plus faible de l'unité : l'aspiration du compresseur de recyclage. Plus cette pression est élevée, plus le brûlage est bref :

- ✓ la densité du gaz en circulation est plus élevée
- ✓ le débit massique délivré par le compresseur de recyclage est plus important (taux de compression plus faible)

2) Démarrage du compresseur de recyclage où débit maximum de la machine.

Pour éliminer par la recirculation de gaz inerte, le maximum de débit de chaleur de combustion (faire les corrections de l'indication du débitmètre du gaz de recyclage : masse molaire et pression différentes des conditions normales d'opération).

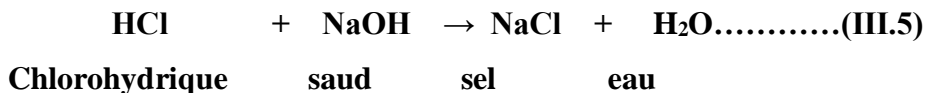
$$Q_v^{\text{vrai}} = Q_v^{\text{lu}} \times \sqrt{\frac{\rho_{\text{pref}}}{\rho_{\text{vrai}}}} \dots \dots \dots \text{(III.3)}$$

$$Q_m^{\text{vrai}} = Q_m^{\text{lu}} \times \sqrt{\frac{\rho_{\text{vrai}}}{\rho_{\text{pref}}}} \dots \dots \dots \text{(III.4)}$$

- 3) Réfrigérants du gaz de recyclage au service maximum afin de limiter la température de refoulement du compresseur et limiter la teneur en eau du gaz recyclé : le gaz est saturé en eau à la température du séparateur.
- 4) Mise en service vers 300°C de la BOUCLE ANTI-CORROSION : circulation de soude de l'amont des aéroréfrigérants vers le ballon séparateur

Au cas où un packinox serait utilisé comme échangeur charge / effluent, il faut veiller à ne pas descendre en-dessous de 120°C car l'inox est alors très fortement attaqué par le gaz chlorhydrique. Il est préférable de mettre en service de vieux échangeurs en by-pass du packinox afin de protéger au mieux cet échangeur très coûteux.

La corrosion est limitée par la neutralisation de la solution d'acide par la soude contenue dans la BAC par la réaction suivante :



## Chapitre III : Procédure de la régénération du catalyseur R-86

Si le pH s'abaisse il faut alors augmenter l'appoint de soude dans la boucle anticorrosion pour compenser sa consommation. Le niveau du ballon est maintenu par une purge. Vérification de la concentration de la soude active en surveillant le pH au niveau du ballon séparateur (il doit rester légèrement supérieur à 7)

5) Début de l'injection de l'agent chlorant vers 350 C° Pour maintenir un rapport molaire  $\frac{H_2O}{HCl}=20$

dans la section réactionnelle pendant la combustion.

Le gaz de recyclage est saturé en eau aux conditions du ballon séparateur, l'éluion du chlore du catalyseur est compensée par injection de DCP de façon à maintenir le taux de chlore optimal du catalyseur. De plus l'injection de chlore durant la combustion contribue à éviter le frittage du platine pendant la phase de combustion ainsi que le montre la figure III.4.

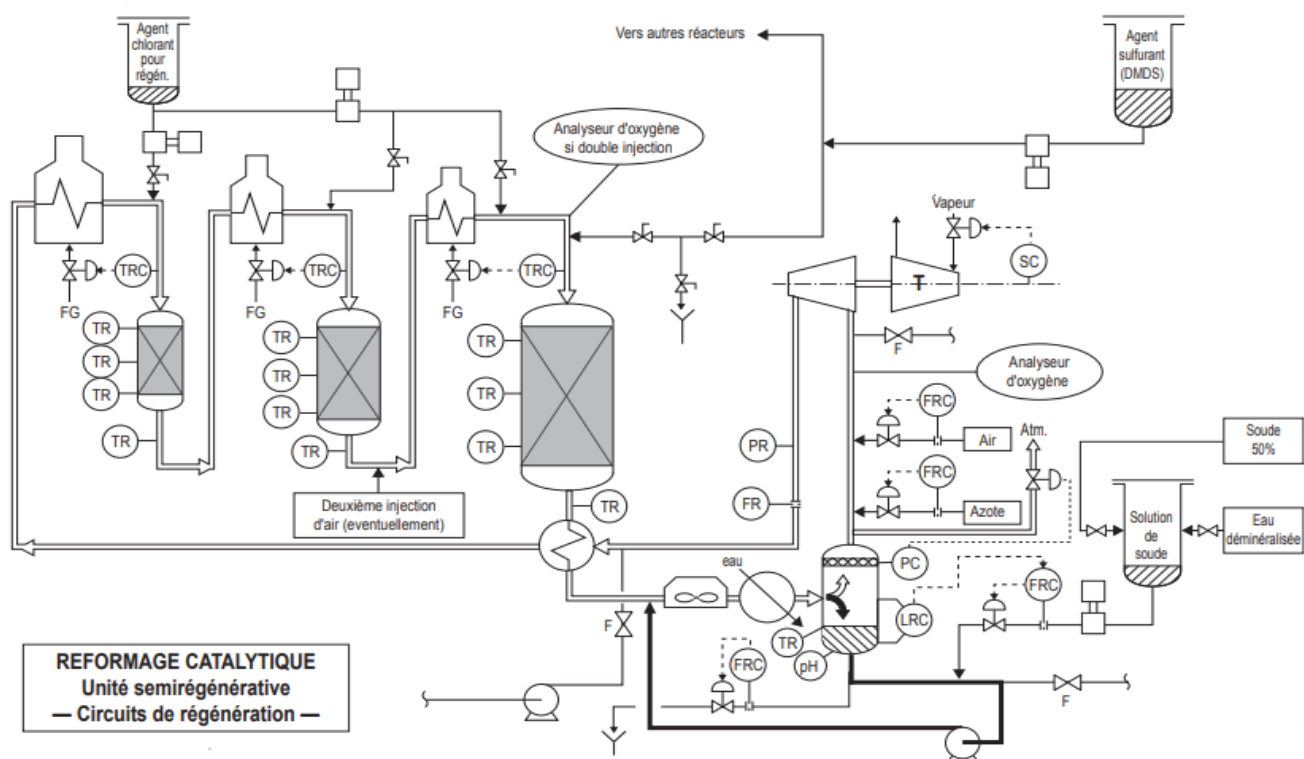


Figure III.4: Injection de l'agent chlorant.

La dispersion du platine sous air décroît très rapidement au cours du temps en l'absence d'injection de chlore, alors qu'elle reste constante et même augmente un peu si du chlore est injecté en quantité adaptée pour maintenir la teneur en chlore du catalyseur aux alentours de 1 % masse.

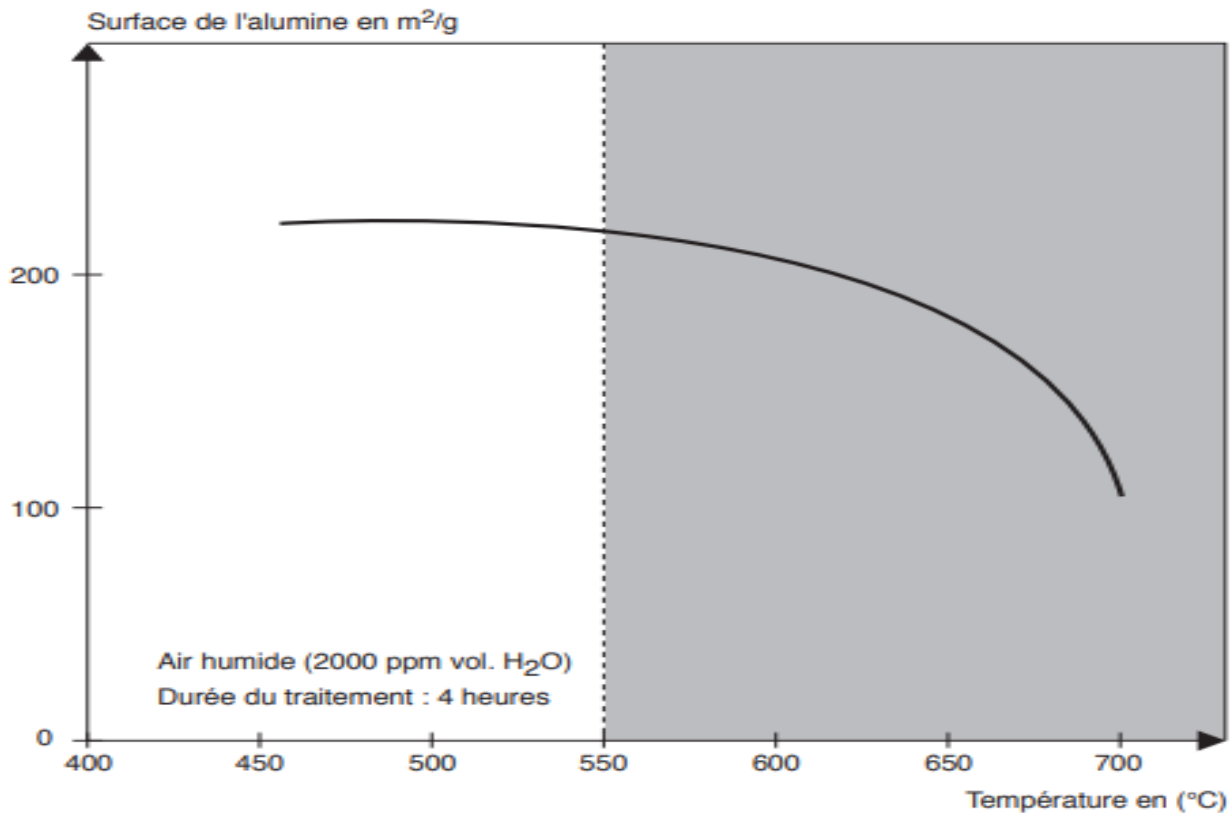
## Chapitre III : Procédure de la régénération du catalyseur R-86

Vers 400°C début de l'injection d'air au 1er réacteur Attendre que la combustion commence dans le premier réacteur avant de commencer l'injection au dernier (si cette option a été choisie).

Généralement la combustion démarre dès que la concentration en O<sub>2</sub> atteint 0,1 % volume dans les gaz à l'entrée du premier réacteur. Actionnelle ainsi que celle de CO<sub>2</sub> en sortie. Suivi de la concentration en oxygène à l'entrée et à la sortie de la section réactionnelle ainsi que celle de CO<sub>2</sub> en sortie permettre de contrôler le déroulement de la combustion

- 0,5 à 0,6 % volume d'O<sub>2</sub> au maximum à l'entrée réaction pour une limitation du dégagement de chaleur pour éviter toute surchauffe même locale.

En effet, l'alumine du catalyseur, portée à haute température en présence de vapeur d'eau change de structure et perd alors ses propriétés catalytiques. En particulier, comme l'indique la Figure III.5 , sa surface diminue très notablement si la température s'élève.



**Figure III.5 :** Evolution de la surface de l'alumine en fonction de la température

La surchauffe pendant la combustion provoque une perte de surface irréversible de l'alumine du catalyseur de reformage 350° C .

Ajustement de l'injection de l'agent chlorant pour maintenir le ratio (H<sub>2</sub>O/HCl) à la valeur 20 maintenir le taux de chlore sur le catalyseur pendant la combustion pour éviter le frittage du platine

Quand le  $\Delta t$  du dernier réacteur devient nul et que les %  $O_2$  entrée-sortie de la section réactionnelle restent identiques, la phase de combustion primaire peut être considérée comme terminée.

### III.5.3 Combustion secondaire du coke

Vérification de la combustion de la totalité du coke et fin de l'élimination du coke, si nécessaire

- 1) Montée de la température entrée réacteur à  $510^\circ C$  avec 0,5 % volume  $O_2$  ; Reprise possible de la combustion ; si la température s'élève, coupure de l'air, pour éviter toute surchauffe
- 2) Contrôle : t sortie réacteur , Faire cette opération avec un seul point d'injection d'air. Suivre de très près les sondes de température placées dans les lits catalytiques
- 3) Maintien du rapport  $(H_2O/HCl)=20$ .

La phase d'élimination du coke est théoriquement terminée si la température reste stable à la sortie des réacteurs avec 0,6 à 0,8 % volume d'oxygène.

### III.5.4 Oxychloration

Attaque chimique à haute température des cristallites de platine par de l'oxygène et du chlore ; il y a formation d'espèces métalliques légèrement volatiles (oxychlorures de platine) qui migrent sur la surface de l'alumine et se refixent sur les sites libres de l'alumine, assurant ainsi la redispersion des métaux.

Pour que cette redispersion métallique puisse se faire, il faut que l'alumine dispose d'un maximum de sites libres, cela implique que le coke a été parfaitement éliminé pendant la phase de combustion.

et l'alumine n'est pas sulfatée ; c'est-à-dire que la combustion s'est déroulée en l'absence de soufre, en effet les oxydes de soufre formés ( $SO_2$  et surtout  $SO_3$ ) attaquent alors les sites réactifs de l'alumine en formant du sulfate d'alumine inerte chimiquement.

Si le catalyseur contient beaucoup de soufre avant régénération ou si du  $SO_2$  est détecté dans les gaz de combustion , il faut alors utiliser une procédure particulier de régénération comprenant des étapes d'élimination du soufre.

### III.5.5 Calcination

C'est une élimination maximale de l'eau piégée par l'alumine durant les phases précédentes de la régénération à  $510^\circ C$  augmentation du %  $O_2$  à 8 % ;  $H_2O/HCl = 20$  (4heures)

En effet, le bon déroulement de la phase de réduction nécessite d'opérer en présence du minimum d'eau possible sur le catalyseur

- Arrêt de l'injection de l'agent chlorant
- Arrêt de la boucle anti-corrosion et rinçage rapide à l'eau

- Purge de tous les points bas pour éliminer l'eau en vue d'éviter que l'alumine ne réabsorbe cette eau pendant le refroidissement qui suit.

### III.5.5.1 Refroidissement

Jusqu'à 200-250°C de l'unité par la coupure des fours et baisse de température jusqu'à 400°C avec 8 % d'O<sub>2</sub> en vue du passage sous azote. Après la purge des points bas avec élimination soigneuse de l'eau et isolement du compresseur pour élimination maximale de l'eau qui permet d'éviter que l'alumine du catalyseur ne réabsorbe cette eau à basse température

- Purge à l'azote par balayage, compressions décompressions jusqu'à 0,3 % d'O<sub>2</sub> dans l'azote en vue de passage en atmosphère inerte pour pouvoir introduire l'hydrogène nécessaire à la phase de réduction.
- Ne pas trop baisser la pression (1,7 bar minimum) si les réacteurs sont à isolation interne pour éviter de désorber les hydrocarbures qui peuvent se trouver piégés dans le ciment isolant des réacteurs. La présence de ces hydrocarbures est très dommageable au catalyseur durant la réduction qui suit
- La boucle anti-corrosion fonctionne jusqu'à l'étape suivante de calcination.

A la fin de cette phase le catalyseur se trouve dans un état très instable. Il faut éviter au maximum de le placer en présence d'eau et d'hydrocarbures.

### III.5.6 Réduction du catalyseur

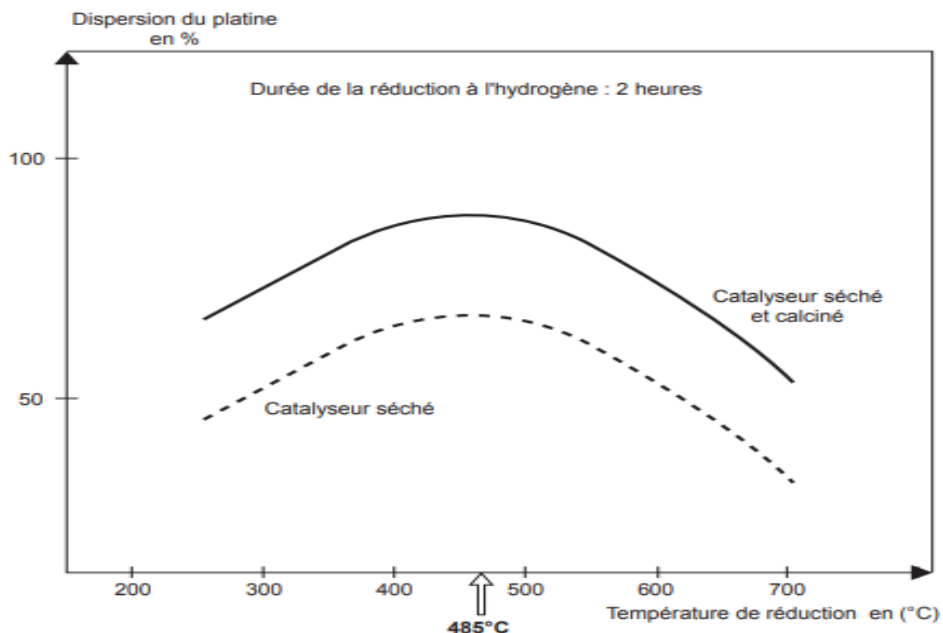
L'objectif de la phase de réduction est de transformer les oxychlorures de platine (catalyseur jaune pâle) redispersés à la surface de l'alumine pendant l'oxychloration en platine métallique (catalyseur gris).

Cette réaction chimique consomme de l'hydrogène (réactif nécessaire pour réaliser la réduction) et produit de l'eau ; la réaction s'écrit :



- Il faut utiliser de l'hydrogène pur pour la réduction. En effet au fur et à mesure de la réaction, une partie du platine réduit est extrêmement réactif, il transforme alors tout hydrocarbure en coke. Pour le démarrage, il ne faut pas utiliser de l'hydrogène de reformage et éviter de relarguer les hydrocarbures contenus dans le gunitage des réacteurs par des à-coups de pression.
- Mise en service du compresseur qui effectue la correction des indications du débitmètre de recyclage. Vérifier que le compresseur de recyclage travaille en dehors de sa zone de pompage
- Allumage des fours, élévation de la température jusqu'à 450 à 485°C parce que si la température est trop basse une partie seulement du platine est réduit, si la température est trop élevée, elle favorise alors le frittage du métal réduisant la dispersion qui est obtenue après réduction sur le catalyseur séché est

beaucoup plus faible que celle du catalyseur séché et calciné.



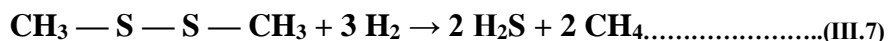
**Figure III.6 :** La désorption du platine en fonction de la température de réduction

La présence d'eau lors de la réduction favorise en effet l'agglomération du platine. L'eau permet de rendre mobiles les oxychlorures de platine qui migrent à la surface du catalyseur. Ces derniers se réduisent instantanément quand ils rencontrent des atomes de platine déjà réduits. Il se forme alors de très gros cristallites de platine responsables de la mauvaise dispersion métallique.

### III.5.7 Sulfuration

La sulfuration a pour but de diminuer temporairement la trop forte activité des métaux qui ont été formés durant la phase de réduction. Ces métaux en effet favorisent la réaction d'hydrogenolyse des hydrocarbures (coupure en présence d'hydrogène) elle se nomme aussi méthanation car elle produit essentiellement du méthane et du coke qui se dépose alors sur la surface du catalyseur.

- 1) Baisse de la température d'entrée réacteur à 430°C début de la sulfuration qui se poursuit à 400 °C ; le DMDS (Diméthyle disulfure) se décompose en présence d'hydrogène pour former l'agent de sulfuration H<sub>2</sub>S selon la réaction :



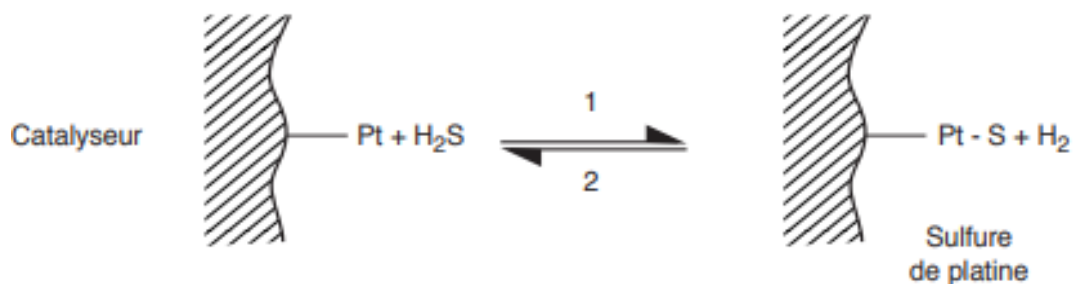
D.M.D.S

Méthane

- 2) Injection réacteur par réacteur (3, 1, 2) de l'agent de sulfuration correspondant à 0,2 % masse de

soufre par rapport au catalyseur et durée de 3 heures. L'H<sub>2</sub>S pur est aussi un agent utilisé pour la sulfuration.

L'empoisonnement temporaire de la fonction métallique est due à l'H<sub>2</sub>S généré qui sulfure par exemple le platine selon la réaction réversible. Le sulfure de platine ne provoque pas la réaction parasite d'hydrogénolyse.



**Figure III.7 :** Réaction d'injection de l'agent de sulfuration

- 3) Vérification de la présence d'H<sub>2</sub>S dans les gaz à la sortie de chacun des réacteurs permettre de contrôler le bon déroulement de la sulfuration.

L'injection de DMDS s'effectue réacteur par réacteur, en effet il faut sulfurer les métaux présents sur le catalyseur et non les parois métalliques des fours, des échangeurs et des lignes de la section réactionnelle.

### III.5.8 Passage de la charge et séchage du gaz

- 1) Séchage du gaz de recyclage et montée des températures de réaction à 400°C; pression supérieure à dix bars par appoint d'H<sub>2</sub> pur
- 2) Séchage de l'unité et élimination progressive du soufre du catalyseur.
- 3) Débit de charge à 60 % du débit. Eviter la sur sévérité par bas débit, assurer un bon "drainage" des lits catalytiques.
- 4) Augmentation progressive de la température jusqu'à 460°C mais en cas d'exothermicité dans les réacteurs supérieure à 5°C, cesser l'augmentation de température
- 5) Suivi de l'augmentation de la pression jusqu'à la pression opératoire. (La production de gaz par les réactions permet d'augmenter la pression de l'unité)
- 6) Passage au débit nominal.

Phase de séchage et d'élimination du soufre avec injection de composé chloré :

- Séchage de l'unité en maintenant le taux de chlore sur le catalyseur. Parallèlement au fur et à mesure que les sites métalliques les plus hydrogénolysants se "calment", élimination du soufre sous forme d' $H_2S$  pour retrouver une activité normale de la fonction métallique.
- L'élimination de l'eau du gaz de recyclage est réalisée par un sécheur à alumine si il existe, sinon par condensation progressive de l'eau au ballon séparateur.

### III.6 Conclusion

La protection du catalyseur est l'une des préoccupations importantes sur l'unité de magnaforming du fait du prix élevé du catalyseur et de sa susceptibilité à une détérioration irréparable en cas d'erreur de fonctionnement.

**Chapitre IV:**  
**Suivi des paramètres de**  
**fonctionnement du**  
**catalyseur R-86**

### IV.1 Introduction

Notre étude dans ce chapitre sera axée sur le suivi des paramètres qui affectent directement ou indirectement les performances de l'unité 100 de reformage catalytique (Magnaforming) de la raffinerie de Skikda et qui va permettre de donner une vision bien précise sur la situation de marche de l'unité. ainsi que l'évaluation des performances du catalyseur UOP-89.

Il est à noter que cette étude reste importante pour la vérification de l'efficacité du processus de la régénération du catalyseur par le suivi des paramètres de fonctionnement avant et après la régénération pendant 06 mois

### IV.2 Méthodologie de l'étude

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

- Point initial et point final de ASTM de la charge (ASTM P<sub>I</sub> / P<sub>F</sub>) ;
- Rapport hydrogène/hydrocarbure (H<sub>2</sub>/HC) ;
- Vitesse spatiale.(VVH) ;
- 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 (H<sub>2</sub>O / HCl) et la teneur en chlore sur le support du catalyseur (Cl / Cat) ;
- Indice d'octane (NO).

### IV.3 Calcul de quelques paramètres de fonctionnement

#### V.3.1 Rapport hydrogène/hydrocarbure (H<sub>2</sub>/HC)

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

$$H_2/HC = (Q_{GPR} * \%H_2 * M_{CH}) / (22,4 * M_{VCH} * Q_{CH}) \dots \dots \dots (IV.1)$$

Avec:

Q<sub>GPR</sub>:débit volumique de gaz de recyclage (m<sup>3</sup>/h).

%H<sub>2</sub> : pourcentage volumique de l'H<sub>2</sub> dans le gaz de recyclage (pureté d'hydrogène).

M<sub>CH</sub> : masse moléculaire de la charge (g/mole),M<sub>VCH</sub>: masse volumique de la charge (Kg/m<sup>3</sup>).

Q<sub>CH</sub>: débit volumique de la charge en (m<sup>3</sup>/h).

**IV.3.2 Vitesse spatiale (VVH)**

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

$$VVH = Q_{CH}/V_{Cat} \dots \dots \dots (IV.2)$$

$Q_{CH}$ : débit volumique de la charge en (m<sup>3</sup>/h).

$V_{Cat}$ : volume du catalyseur en m<sup>3</sup>.

**IV.3.3 Perte de charge le long du lit catalytique**

La perte de charge le long du lit catalytique est donnée par la formule suivante :

$$\Delta P \text{ total} = \Delta P1(R31) + \Delta P2(R32) + \Delta P3(R33) + \Delta P4(R34) \dots \dots \dots (IV.3)$$

**IV.3.4 Chute de température le long du lit catalytique**

Donnée par la formule suivante :

$$\Delta T_{totale} = \Delta T1(R31) + \Delta T2(R32) + \Delta T3(R33) + \Delta T4(R34) \dots (IV.4)$$

Tel que :

$$\Delta T1(R2) = T_{s2} - T_{e2}$$

$$\Delta T2(R3) = T_{s3} - T_{e3}$$

$$\Delta T3(R4) = T_{s4} - T_{e4}$$

$$\Delta T4(R5) = T_{s5} - T_{e5}$$

**IV.3.5 Rapport Eau/Chlore**

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

$$H_2O/Cl = \frac{(H_2/HC) X_{H_2O} + INJ_{H_2O} \left(\frac{M_{CH}}{M_{H_2O}}\right)}{(H_2/HC) X_{Cl} + INJ_{DCP} \left(\frac{M_{CH}}{M_{Cl}}\right)} \dots \dots \dots (IV.5)$$

- ✓  $H_2O/Cl$  : Rapport Eau/Chlore.
- ✓  $X_{H_2O}$  : Quantité de l'eau dans le gaz de recyclage.
- ✓  $X_{Cl}$  : Quantité de HCl dans le gaz de recyclage.
- ✓ INJ DCP : Quantité de DCP (dichloropentane) injectée dans la charge.
- ✓ INJ  $H_2O$  : Quantité d'eau injectée dans la charge.
- ✓  $M_{CH}, M_{H_2O}, M_{Cl}$  : Masses moléculaires.

### IV.3.6 Teneur en chlore sur le catalyseur

La teneur en chlore sur le catalyseur est donnée par la formule :

$$\% Cl/Cat = 1,7 - 0,504 \text{Log} (H_2O/Chlore) + 0,0032 * (510 - WABT) \dots (IV.6)$$

Tel que :

$$WABT = \sum F_i (T_e + T_s) / 2 \dots (IV.7)$$

Avec :

WABT : Température moyenne pondérée du lit catalytique en °C.

$F_i$  : Distribution en % massique du catalyseur dans les trois réacteurs : (7.5% R2, 12% R3, 40.3% R4, 40.3% R5).

$T_e$  : Température d'entrée dans chaque réacteur en °C.

$T_s$  : Température de sortie dans chaque réacteur en °C.

### V.3.7 WAIT (Weighted Average Inlet Temperature) actuelle

Elle est déterminée par la formule suivante :

$$WAIT_{actuelle} = \sum F_i T_{ie} \dots \dots \dots (IV.8)$$

Avec :

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

$F_i$  : distribution en % massique du catalyseur dans chaque réacteurs ( $F_2 = 0,075$  (distribution % massique du catalyseur dans réacteur R2),  $F_3 = 0,12$ ,  $F_4 = 0,403$ ,  $F_5 = 0,403$ ).

## IV.4 Suivi des paramètres de fonctionnement

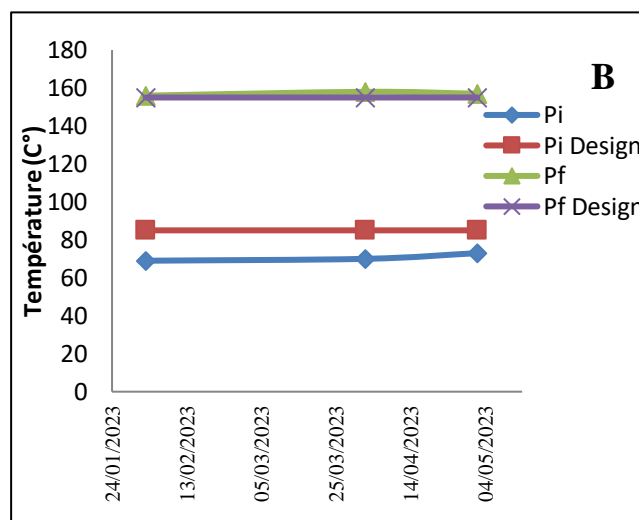
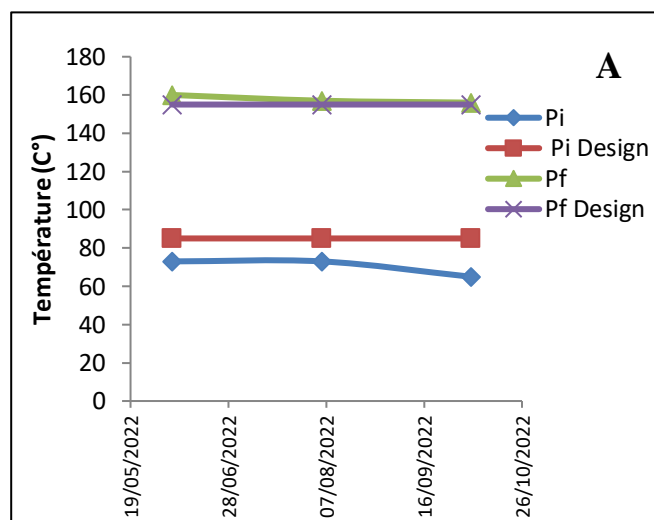
### IV.4.1 Point initial et point final de la distillation ASTM de la charge ( $P_I / P_F$ )

## Chapitre IV :Suivi des paramètres de fonctionnement du catalyseur R-86

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 des précurseurs 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. Les résultats du suivi du point initial et le point final de la distillation ASTM de la charge avant et après la régénération du catalyseur sont présentés dans le tableau IV.1 et figure IV.1

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

		Avant régénération			Après régénération		
ASTM	Design	05/06/2022	05/08/2022	05/10/2022	02/02/2023	02/04/2023	02/05/2023
$P_i$	85	73	73	65	69	70	73
$P_f$	155	160	157	156	156	158	157



**Figure IV.1:** Suivi du point initial et point final ASTM de la charge ;**A**):Avant régénération  
**B**):Après régénération

## Chapitre IV : Suivi des paramètres de fonctionnement du catalyseur R-86

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 C5 et C6, dont les C5 ne peuvent pas être convertis en aromatiques et leur isomérisation n'est pas notable dans les conditions du reformage, ainsi que les C6 sont difficilement convertis en aromatiques.

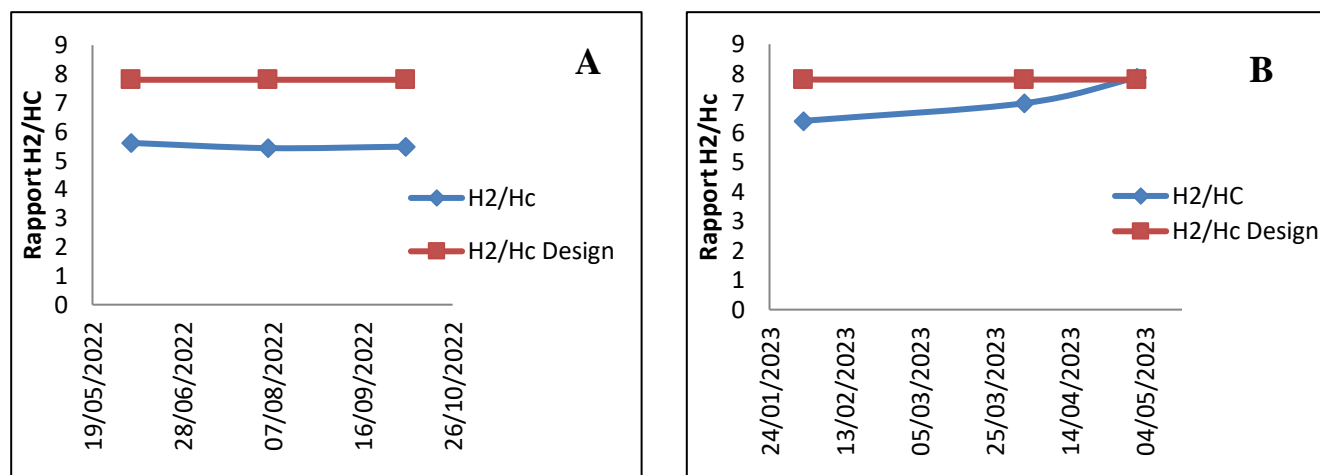
Pour le point final de la charge est en général plus que design, en raison de la production des aromatiques lourds, de plus la vitesse de cokage du catalyseur augmente très vite avec l'élévation du point final de la charge. Donc le point final de la charge est dans l'intervalle du design pour les deux états du catalyseur (avant et après régénération).

### IV.4.2 Rapport hydrogène/hydrocarbure (H<sub>2</sub>/HC)

Le ratio H<sub>2</sub>/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. Le tableau IV.2 et figure IV.2 présentent les résultats du suivi le rapport hydrogène/hydrocarbure (H<sub>2</sub>/HC) avant et après la régénération du catalyseur .

**Tableau IV.2** : Suivi du rapport H<sub>2</sub>/HC

		Avant régénération			Après régénération		
Rapport	Design	05/06/2022	05/08/2022	05/10/2022	02/02/2023	02/04/2023	02/05/2023
H <sub>2</sub> /HC	7.8	5.61	5.43	5.48	6.4	7	7.87



**Figure IV.2 :** Suivi du rapport H<sub>2</sub>/HC ;**A**):Avant régénération ,**B**):Après régénération

Les résultats obtenus montrent clairement que les valeurs de rapport H<sub>2</sub>/HC avant la régénération sont plus faibles que le design due

à la faible pureté et le faible débit de gaz de recyclage.

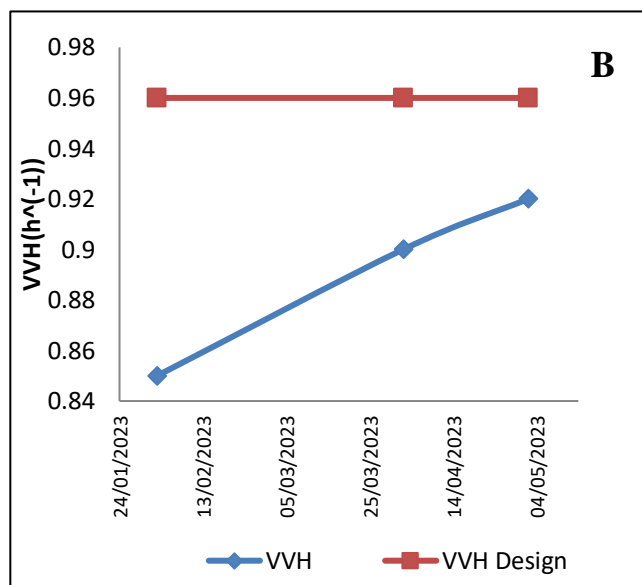
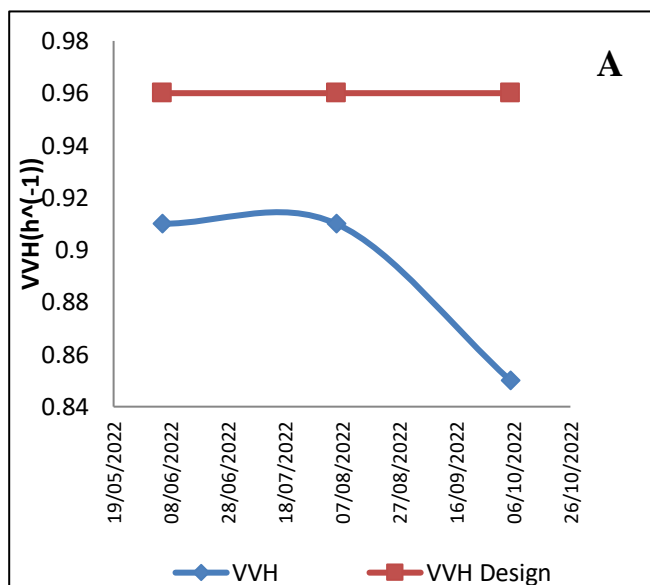
que les valeurs de rapport H<sub>2</sub>/HC sont augmentées jusqu'à la stabilisation dans l'ordre du design pour l'état régénéré du catalyseur, notant que l'augmentation du rapport H<sub>2</sub>/HC assure la protection du catalyseur ainsi l'augmentation de la TMP à cause de l'effet thermique élevé de l'hydrogène, plus d'énergie est apporté au réacteurs.

### IV.4.3 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. Les résultats d'évolution de la vitesse spatiale avant et après la régénération du catalyseur sont illustrés dans le tableau IV.3 et figure IV.3.

**Tableau IV.3 : Suivi de la vitesse spatiale**

		Avant régénération			Après régénération		
	Design	05/06/2022	05/08/2022	05/10/2022	02/02/2023	02/04/2023	02/05/2023
<b>TM(%)</b>	100	80	75	80	75	75	80
<b>Qch</b>	190	190	190	178	178	189	190
<b>VVH(<math>h^{-1}</math>)</b>	0.96	0.91	0.91	0.85	0.85	0.90	0.92



**Figure IV.3 : Suivi de la vitesse spatiale ;A): Avant régénération, B): Après régénération**

D'après les résultats enregistrés, On observe que la vitesse spatiale avant la régénération est moins forte que celle de design, cela est due au taux de marche faible à cause de la température élevée du ballon V5 (ballon de séparation de la section réactionnelle) due aux problèmes au niveau des aéroréfrigérants de refroidissement des effluents de la section réactionnelle, les aéroréfrigérants en marche ne sont pas susceptibles de refroidir une grande quantité des effluents, cette diminution va augmenter le temps de contact qui a un effet positif sur l'indice d'octane, le rendement en gaz mais le contraire pour le rendement en reformat qui va diminuer, plus l'augmentation du cokage.

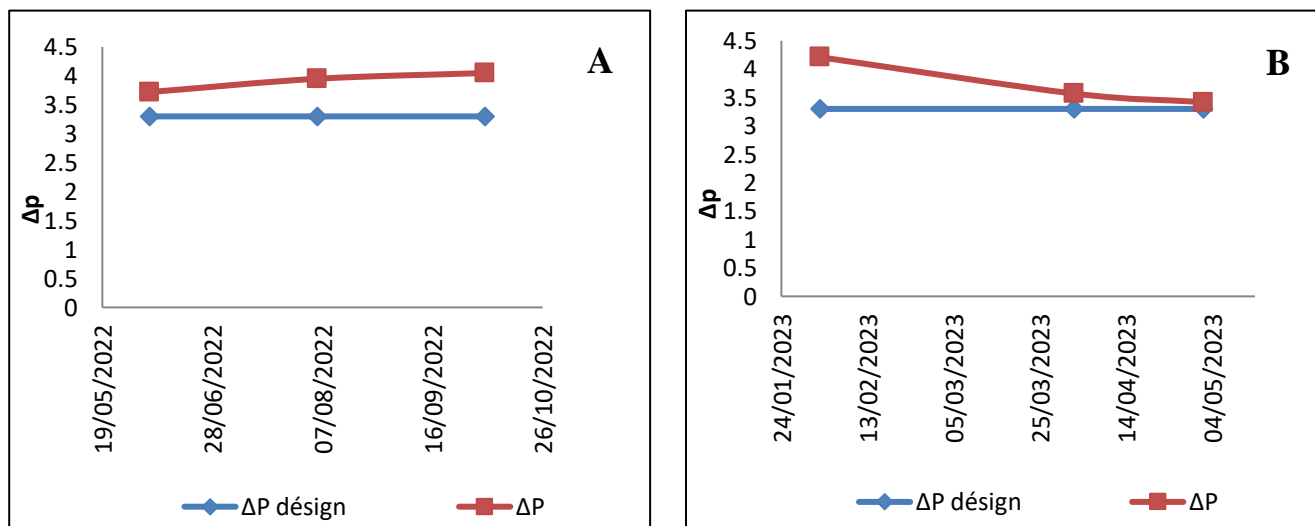
Pour l'état régénéré du catalyseur on remarque que la vitesse spatiale augmente ; cela est dû à l'élévation du temps de marche.

### IV.4.4 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. Le suivi de la perte de charge avant et après la régénération du catalyseur est regroupé dans le tableau suivant (IV.4) et la figure IV.4.

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

		Avant régénération			Après régénération		
	Design	05/06/2022	05/08/2022	05/10/2022	02/02/2023	02/04/2023	02/05/2023
$\Delta PR2$	0.6	0.84	0.87	0.84	0.36	0.57	0.7
$\Delta PR3$	0.7	0.64	0.63	0.62	0.68	0.64	0.74
$\Delta PR4$	1	1.25	1.26	1.31	1.4	1.40	1.78
$\Delta PR5$	1	0.99	1.19	1.28	0.98	0.96	0.99
$\Sigma \Delta P$	3.3	3.72	3.95	4.05	4.21	3.57	3.42



**Figure IV.4 :** Suivi de la perte de charge le long des lits catalytiques ;**A)** Avant régénération  
**B)** Après régénération

On peut voir d'après les résultats illustrés dans le tableau (IV.4) et la figure IV.4 que les pertes de charges totales avant la régénération sont plus élevées que celles de design, vraisemblablement en raison du bouchage au niveau du lit catalytique à cause du cokage excessif sur le 1<sup>er</sup> et le 2<sup>ème</sup> réacteur. Cela a généré une série d'arrêts d'urgence et blocages répétitifs du compresseur de recyclage, ainsi le système magnaforming qui se traduit par un rapport  $H_2/HC$  moins élevé pour les deux premiers réacteurs pour favoriser la conversion des hydrocarbures en aromatiques et provoque également le phénomène de cokage en raison des suivantes :

- Les grains résultants de frittage du catalyseur.
- Les grains (poussière du catalyseur) résultants des régénérations précédentes.

Cette élévation de la perte de charge va augmenter la pression des réacteurs ce qui gêne l'aromatization qui est favorisée par des basses pressions, et provoque le craquage qui est responsable de la surproduction des produits légers (GPL, C1, C2). Ceci affecte directement le rendement en produits aromatiques qui sont l'objectif principal de l'unité. Cette augmentation a aussi créé un obstacle pour la pompe d'injection du chlore des deux premiers réacteurs qui n'a pas pu supporter cette pression ce qui a poussé à changer le point d'injection du chlore vers le 3<sup>ème</sup> réacteur, cela a déséquilibré les deux fonctions du catalyseur.

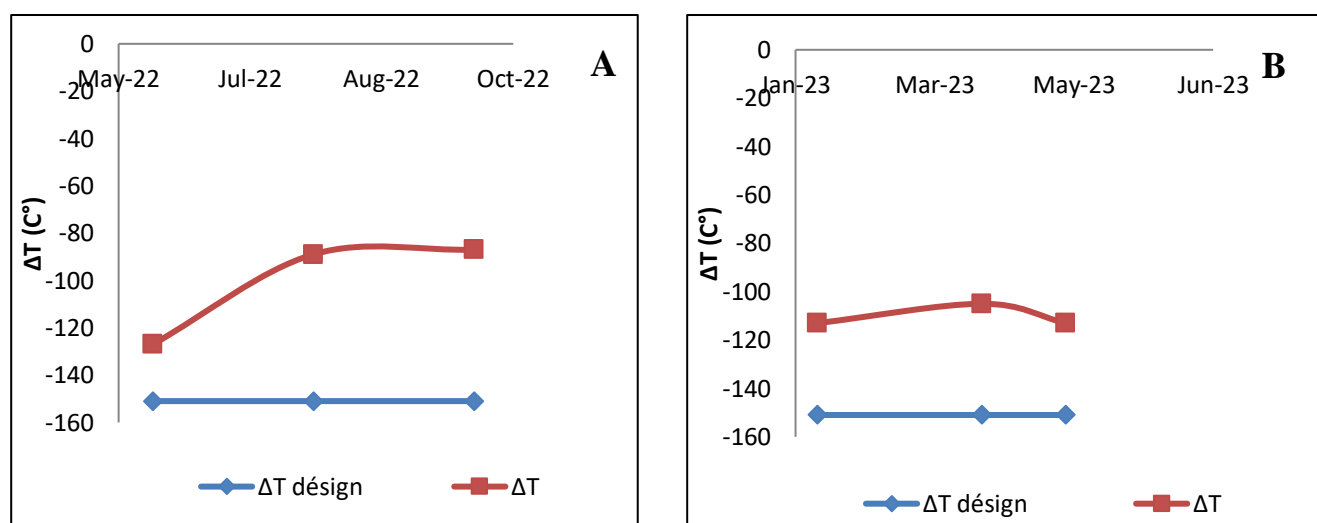
Concernant les pertes de charges après la régénération, on constate que les pertes de charges totales ont diminué progressivement jusqu'à l'ordre de design ce qui permet également d'obtenir des rendements plus élevés en reformate et en indice d'octane NO (une augmentation de la conversion en hydrocarbures aromatiques), ainsi qu'une augmentation de la production d'hydrogène. Par conséquent une diminution des produits légers. ce qui signifie qu'on n'a pas beaucoup de problèmes de bouchage dans les réacteurs.

### IV.4.5 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  $\Delta T$  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. Les résultats du suivi de ce paramètre sont présentés dans le tableau IV.5 et la figure IV.5.

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

		Avant régénération			Après régénération		
	Design	05/06/2022	05/08/2022	05/10/2022	02/02/2023	02/04/2023	02/05/2023
$\Delta TR2$	-74	-29	-22	-21	-43	-33	-35
$\Delta TR3$	-45	-35	-25	-23	-42	-45	-46
$\Delta TR4$	-18	-32	-33	-33	-21	-21	-24
$\Delta TR5$	-14	-31	-9	-10	-7	-6	-8
$\Sigma \Delta TR$	-151	-127	-89	-87	-113	-105	-113



**Figure IV.5:** Suivi de la chute de la température le long des lits catalytiques  
**A):**Avant régénération **B):**Après régénération

Dans le cas avant la régénération du catalyseur, on note une chute de température plus faible que celle de design. Cela est justifié par les points suivants :

- Les pertes de charge excessive au niveau des réacteurs mènent à augmenter la puissance d'entraînement du compresseur de recyclage, cela va augmenter le taux de transformation donc la déshydrogénation des naphthènes.
- Le changement du point d'injection du DCP (dichloropropane) au début du mois octobre on observe une chute de température supérieure à celle de design.
- La différence de température tend vers zéro, qui revient aux réactions d'hydrocraquage qui l'emportent sur la déshydrocyclisation souhaitée.

## Chapitre IV : Suivi des paramètres de fonctionnement du catalyseur R-86

Ce qui concerne la chute en température après la régénération, on observe que la chute est très proche à celle de design grâce à l'efficacité du processus de la régénération:

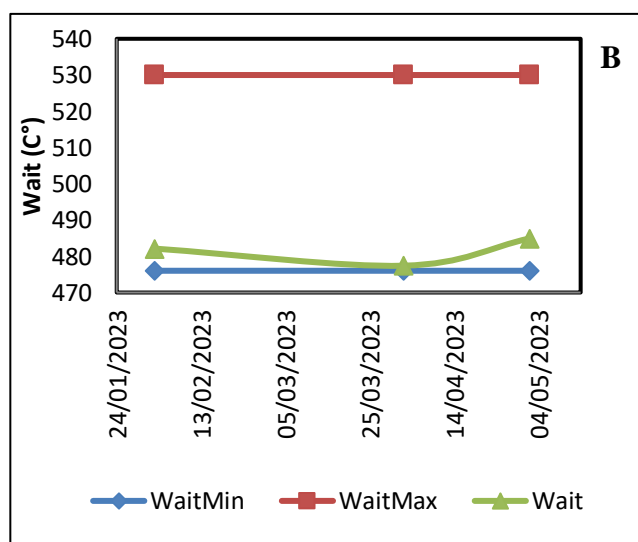
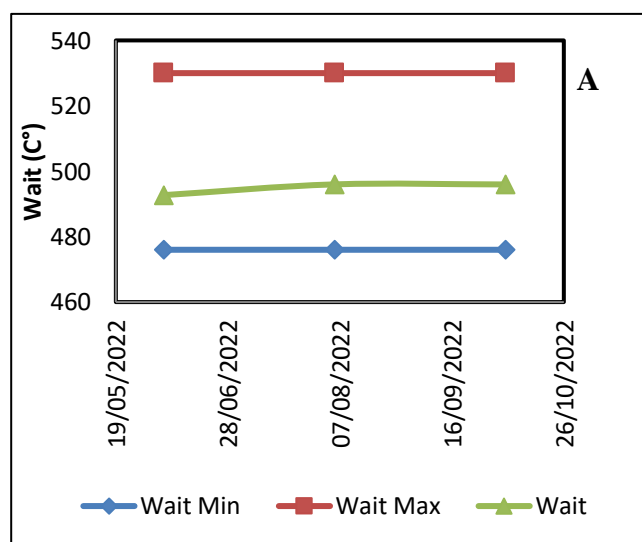
- Diminuer la formation du coke qui se forme le bouchage .
- Abaisser la pression des réacteurs donc elle joue des pertes de charge.
- L'augmentation d'activité au cours du temps impacte fortement la conversion des hydrocarbures lourd en plus léger.

### IV.4.6 Température WAIT

La température d'entrée du réacteur est le paramètre de fonctionnement principal qui affecte la sévérité des opérations de reformage. En effet, une augmentation de la température augmente la vitesse de la réaction chimique qui se produit lorsqu'elle entre en contact avec le catalyseur. Le tableau IV.6 et figure IV.6 regroupent les résultats du suivi de la température WAIT avant et après la régénération du catalyseur .

**Tableau IV.6 :** Suivi de la température WAIT

		Avant régénération			Après régénération		
	Design	05/06/2022	05/08/2022	05/10/2022	02/02/2023	02/04/2023	02/05/2023
<b>WAIT(C°)</b>	476-530	492.698	495.992	495.972	482.116	477.4	484.948



**Figure IV.6 :** Suivi de la température ; **A)**Avant régénération, **B)**Après régénération

## Chapitre IV :Suivi des paramètres de fonctionnement du catalyseur R-86

D'après les courbes de variation de la température WAIT, on peut observer que l'augmentation des températures moyennes d'entrée des réacteurs est moins élevée que celle de design, donc notre constat avant régénération ne peut pas assurer une bonne aromatisation et cela mène à la diminution du gain d'octane, par contre dans le cas d'après régénération assure un incrément de température plus élevé pour modifier l'indice d'octane de 1 point.

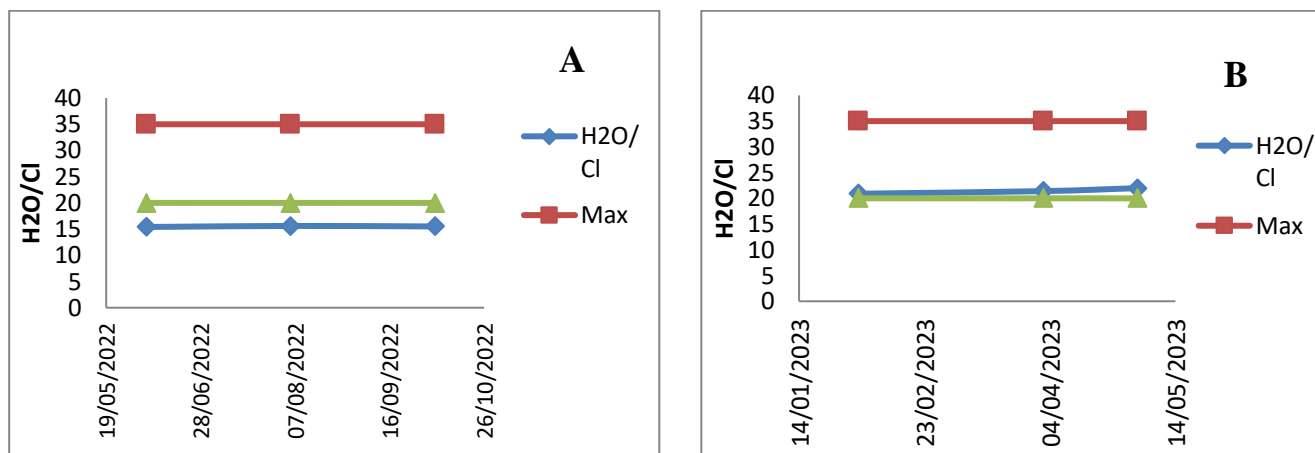
### IV.4.7 Rapport Eau/Chlore ( $H_2O / Cl$ ) et teneur en chlore sur le catalyseur ( $Cl / Cat$ )

L'acidité du catalyseur est ajustée lors de la fabrication du catalyseur et doit être maintenue à un niveau approprié pendant le fonctionnement. A cet effet, la teneur en chlore dans le gaz de recyclage est périodiquement mesurée car elle renseigne sur la teneur en chlore en surface de catalyseur, la teneur en eau a également été contrôlée par la mesure de la teneur en chlore, car la teneur en chlore sur le catalyseur est fonction du rapport  $H_2O/Cl$  dans le gaz de recyclage. Les données du suivre de ces rapports avant et après la régénération sont illustrés dans le tableau et les figures suivants :

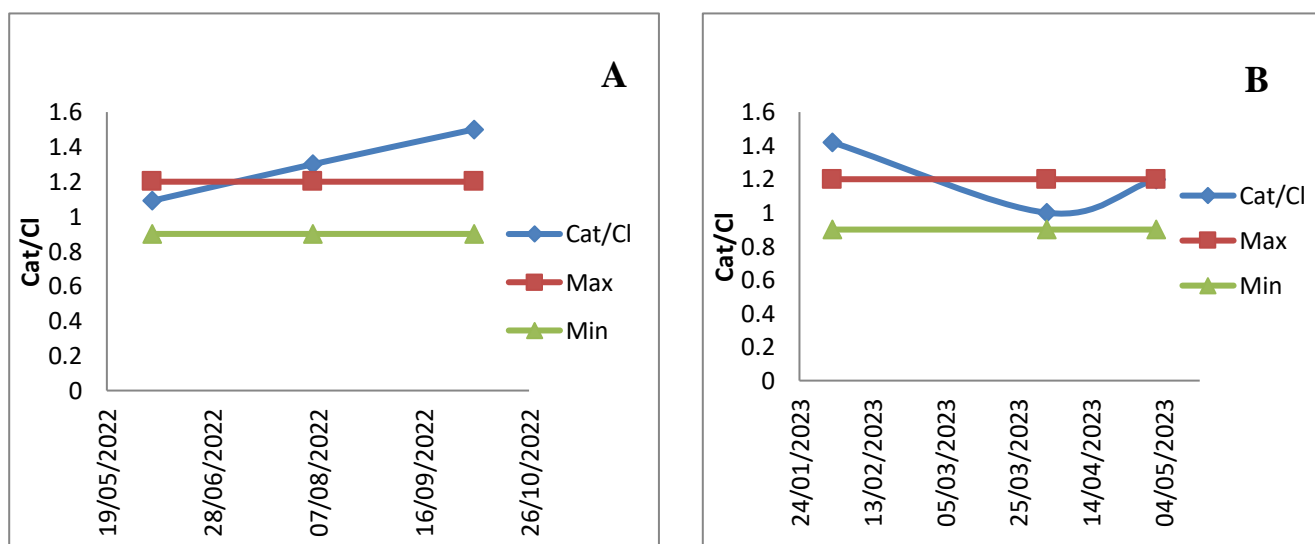
**Tableau IV.7:**Suivi du rapport Eau/Chlore de la fonction acide ( $H_2O / HCl$ ) et de la teneur en chlore sur le support du catalyseur ( $Cl / support$ ).

		Avant régénération			Après régénération		
Rapport	Design	05/06/2022	05/08/2022	05/10/2022	02/02/2023	02/04/2023	02/05/2023
$H_2O/Cl$	20-35	15.4	15.6	15.50	20.9	21.4	21.98
$Cl/Cat$	0.9-1.2	1.09	1.3	1.5	1.42	1	1.2

## Chapitre IV : Suivi des paramètres de fonctionnement du catalyseur R-86



**Figure IV.7 :** Suivi du rapport Eau/Chlore (H<sub>2</sub>O / HCl) ; **A)** Avant régénération , **B)** Après régénération



**Figure IV.8:** Suivi du rapport de la teneur en chlore sur le catalyseur (Cl / support).

**A)** Avant régénération , **B)** Après régénération

Les résultats obtenus montrent que le rapport Eau/Chlore est légèrement inférieure à celle du design dans le cas avant la régénération, cela est dû à la quantité de DCP injectée, alors que ce rapport est

## Chapitre IV :Suivi des paramètres de fonctionnement du catalyseur R-86

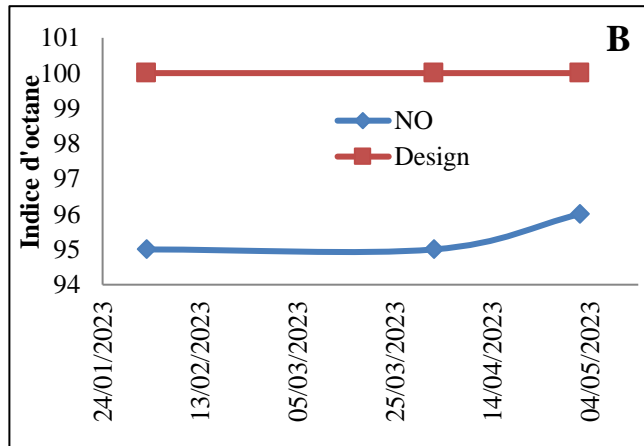
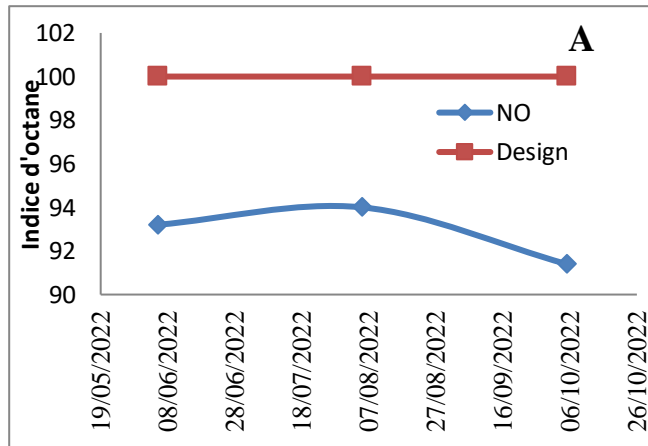
limité dans le cas après la régénération, car le catalyseur est à l'état fraîche et pour cela on constate que le rapport est incluse dans l'intervalle de domaine de design.

### IV.4.8 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 . Le tableau IV-8 et la figure IV-9 présentent les données du suivre de l'indice d'octane avant et après la régénération.

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

		Avant régénération			Après régénération		
	Design	05/06/2022	05/08/2022	05/10/2022	02/02/2023	02/04/2023	02/05/2023
<b>NO</b>	100	93.2	94	91.4	96	95	95.5



**Figure IV.9 :** Suivi de l'indice d'octane NO ,A):Avant régénération, B) :Après régénération

D'après la figure IV.9, on voit une diminution d'indice d'octane par rapport à l'échelle du design Durant les trois mois avant la régénération. Cet indice d'octane va excessivement augmenter dans les trois mois après la régénération de cycle dû à la présence des aromatiques lourds C9 et C10 sont des produits indésirables issus des naphthènes lourds et des paraffines à longue chaîne carbonée qui gênent

## **Chapitre IV : Suivi des paramètres de fonctionnement du catalyseur R-86**

---

la production des aromatiques désirés (C6 et C7). à cause de leur aromatisation facile, ces aromatiques lourds ont un effet décroissant sur l'indice d'octane global du reformat.

**Chapitre V:  
Evaluation des  
performances du  
catalyseur R-86**

### V.1 Evaluation des performances du catalyseur R-86

La vérification de l'efficacité est réalisée par la comparaison entre les résultats obtenus avant et après la régénération

- Avant la régénération : du 05/06/2022 au 05/10/2022.
- Après la régénération : du 02/02/2023 au 02/05/2023.

Pour atteindre nos objectifs notre étude doit aborder les éléments suivants :

Calcul des variables dépendantes :

- ✓ Calcul de l'activité du catalyseur R-86.
- ✓ Calcul de la sélectivité de catalyseur R-86
- ✓ Calcul de la stabilité du catalyseur R-86.

Comparaison des variables dépendantes

#### V.1.1 Calcul de l'activité du catalyseur R-86

##### V.1.1.1 Température moyenne pondérée des réacteurs WAIT

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 :

$$\text{WAIT}_{\text{calculée}} = \text{WAIT}(\text{VVH}=1) + \text{C.CAT} + \text{C.VVH} \dots \dots \dots \quad (\text{V.1})$$

WAIT(VVH=1) : Correction de la température pondérée à (VVH=1).

C.CAT : Correction selon type de catalyseur.

C.VVH : Correction selon la vitesse spatiale actuelle

**Tableau V.1:** Température moyenne pondérée des réacteurs (WAIT) calculée avant et après la régénération

Dates	NO	N+3,5A (%Vol)	VVH (h <sup>-1</sup> )	WAIT (VVH=1) (°C)	C.CAT (°C)	C.VVH (°C)	WAIT Calculée (°C)
<b>05/06/2022</b>	93.2	57,91	0.91	492.98	-16	-3	473.98
<b>05/08/2022</b>	94	55,85	0.91	492.240	-16	-4	472.24
<b>05/10/2022</b>	91.4	60,51	0.85	498.332	-16	-3	479.332
<b>02/02/2023</b>	96	52.68	0.85	482.50	-16	-5	481.5
<b>02/04/2023</b>	95	52.77	0.90	486.88	-16	-4	476.88
<b>02/05/2023</b>	95.5	53.2	0.92	487.318	-16	-5	466.318

WAIT actuelle est déterminée par la formule suivante :

$$\text{WAIT}_{\text{actuelle}} = \sum F_i T_{ie} \dots \dots \dots (\text{V.2})$$

Avec :

$T_{ie}$  : Température d'entrée de chaque réacteur (°C).

$F_i$  : Distribution en % massique du catalyseur dans chaque réacteurs ( $F_2 = 0,07$ (distribution % massique du catalyseur dans réacteur R2),  $F_3 = 0,12$ ,  $F_4 = 0,403$ ,  $F_5 = 0,403$ ).

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau V.2:

## Chapitre V : Evaluation de performances de catalyseur UOP R-86

**Tableau V. 2:** Température moyenne pondérée des réacteurs WAIT actuelle au débit et la fin de chaque cycle.

Dates	WAIT R2	WAIT R3	WAIT R4	WAIT R5	WAIT actuelle
<b>05/06/2022</b>	33.11	58.2	200.694	200.694	492.698
<b>05/08/2022</b>	33.18	58.2	202.306	202.306	495.992
<b>05/10/2022</b>	33.04	58.32	202.306	202.306	495.972
<b>02/02/2023</b>	33.32	58.08	195.858	195.858	482.116
<b>02/04/2023</b>	33.04	57.48	193.44	193.44	477.4
<b>02/05/2023</b>	33.18	58.44	196.664	196.664	484.318

### V.1.1.2 Calcul de $\Delta$ WAIT

$$\Delta\text{WAIT} = \text{WAIT}_{\text{Calculée}} - \text{WAIT}_{\text{actuelle}} \dots\dots\dots (\text{V.3})$$

**Tableau V.3 :** Différence entre WAIT calculée et actuelle

Dates	WAIT <sub>Calculée</sub>	WAIT <sub>actuelle</sub>	$\Delta$ WAIT (°C)
<b>05/06/2022</b>	473.98	492.698	-18.718
<b>05/08/2022</b>	472.24	495.992	-23.752
<b>05/10/2022</b>	479.332	495.972	-16.64
<b>02/02/2023</b>	481.5	482.116	-0.616
<b>02/04/2023</b>	476.88	477.4	-0.26
<b>02/05/2023</b>	484.318	484.948	-0.63

Avant la régénération le catalyseur a perdu au total (14.36°C) d'activité par rapport au catalyseur neuf durant 18 mois de service, ceci montre que le catalyseur a 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.

On remarque que après la régénération le catalyseur gagne de son activité initiale ce qui confirme l'efficacité de régénération.

### V.5.2 Calcul de la sélectivité du catalyseur R-86

Un catalyseur doit être très sélectif c'est-à-dire qu'il doit augmenter les vitesses des réactions désirées tout en diminuant les vitesses des réactions parasites. D'après l'UOP, cette sélectivité est exprimée en perte ou gain en rendement du reformat, et ceux en fonction des différentes variables suivantes :

- ✓ L'indice d'octane,
- ✓ La reformabilité,
- ✓ La pression du réacteur,
- ✓ Point d'ébullition à 50% de volume distillé de la charge.

#### V.1.2.1 Effets des variables sur le rendement du reformat

Nous reprenons le cas de base de même type de catalyseur comme référence. Les données des variables pour le cas de base proposé par l'UOP et le cas actuel sont regroupés dans le tableau:

**Tableau V.4:** Données des variables influant sur le rendement.

Dates	Cas design				Cas actuel			
	NO	N+2A (%vol)	P (Kg/cm <sup>2</sup> )	ASTM 50% (°C)	NO	N+2A (%vol)	P (Kg/cm <sup>2</sup> )	ASTM 50% (°C)
<b>05/06/2022</b>	100	47,86	12	128	93.2	47.65	12.6	114
<b>05/08/2022</b>	100	47,86	12	128	94	47.05	13	115
<b>05/10/2022</b>	100	47,86	12	128	91.4	46.26	13.1	117
<b>02/02/2023</b>	100	47,86	12	128	96	40.21	12.2	118
<b>02/04/2023</b>	100	47,86	12	128	95	43.06	12.1	114
<b>02/05/2023</b>	100	47,86	12	128	95.5	39.37	12	111

### V.1.1.2 Effet de l'indice d'octane

$E_{NO} = f * \text{Diff.NO}$  (différence des points (NO) entre Design et le test) ...**(V.4)**

$E_{NO}$  : effet d'indice d'octane.

$\Delta NO$  : différence entre NO design et NO actuel.

f : la perte en rendement pour une augmentation de l'indice d'octane NO d'un point selon la figure 04 (voir l'annexe 04).

**Tableau V.5** :Effet de l'indice d'octane au débit et à la fin de chaque cycle.

Dates	$\Delta NO$	f	$E_{NO}$ (%)
<b>05/06/2022</b>	6.8	0.9	6.12
<b>05/08/2022</b>	6	1	6
<b>05/10/2022</b>	8.6	0.7	6.02
<b>02/02/2023</b>	4	1.01	4.04
<b>02/04/2023</b>	5	1.1	5.5
<b>02/05/2023</b>	4.5	1.2	5.4

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

### V.1.1.3 Effet de la reformabilité

D'après la figure N°05 (voir l'annexe N°04), avec le (NO et N+2A) moyen on trouve une chute de N+2A de 1% .

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

$$\Delta (N+2A) = (N+2A) \text{ base} - (N+2A) \text{ actuel} \dots \dots \dots \text{(V.5)}$$

## Chapitre V :Evaluation de performances de catalyseur UOP R-86

---

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

$$E_{N+2A} = f * \Delta (N+2A) \dots\dots\dots (V.6)$$

Les résultats sont regroupés dans le tableau n° V-6 :

**Tableau V.6:** Effet de la reformabilité

Dates	$\Delta (N+2A)$	F	E (N+2A) (%)
<b>05/06/2022</b>	0.21	-0.1	-0.021
<b>05/08/2022</b>	0.81	-0.12	-0.0972
<b>05/10/2022</b>	0.6	-0.2	-0.12
<b>02/02/2023</b>	7.65	-0.14	-1.071
<b>02/04/2023</b>	4.8	-0.12	-0.576
<b>02/05/2023</b>	8.49	-0.13	-1.1037

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

### V.1.1.4 Effet de la pression

D'après la figure n°06(voir l'annexe n°04), avec le (NO et N+2A) moyen on trouve le gain en rendement pour une diminution de la pression de 7 Kg/cm<sup>2</sup> est 2.25%.

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

$$\Delta P_{moy} = P_{moybase} - P_{moyactuelle} \dots\dots\dots (V.7)$$

## Chapitre V : Evaluation de performances de catalyseur UOP R-86

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

$$EP_{moy} = (f * \Delta P_{moy}) / 7 \dots \dots \dots (V.8)$$

Tableau V.7: Effet de la pression du reacteur

Dates	F	$\Delta P_{moy}$ (kg/cm <sup>2</sup> )	Ep <sub>moy</sub> (%)
05/06/2022	2.2	-2.3	-0,7
05/08/2022	1,9	-1	-0,27
05/10/2022	1,8	-2.1	-0,54
02/02/2023	2.25	-0,8	-0,25
02/04/2023	2,1	-1	-0,3
02/05/2023	2	-1.2	-0,34

Une augmentation de la pression défavorise les réactions de déshydrogénation et de déshydrocyclisation et favorise l'hydrocraquage ce qui apporte une perte en rendement.

### V.1.1.5 Effet de point d'ébullition à 50%

Le point d'ébullition à 50% est la température à laquelle 50% du volume de la charge est distillé. L'effet du point d'ébullition 50% (E<sub>Point 50%</sub>) sur le rendement est tiré directement à partir de la figure 07 (voir l'annexe 04), avec le NO et le point d'ébullition 50%.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau V.8 :

**Tableau V.8:** Effet de point d'ébullition à 50% du volume distillé

Dates	E <sub>Point50%</sub> (%)
<b>05/06/2022</b>	-0.75
<b>05/08/2022</b>	-1,5
<b>05/10/2022</b>	-0,75
<b>02/02/2023</b>	-1
<b>02/04/2023</b>	-1.5
<b>02/05/2023</b>	-1,8

Une diminution du point à 50% implique une présence significative des hydrocarbures C5 et C6 difficile à reformer

### V.1.2.6 Effet total des variables sur le rendement du reformat

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

$$E_{\text{total}} = E_{\text{NO}} + E_{(N+2A)} + E_{\text{Pmoy}} + E_{\text{Point50\%}} \dots\dots\dots (\text{V.9})$$

**Tableau V.9 :** Effet total des variables sur le rendement du reformat.

Dates	E <sub>NO</sub>	E <sub>(N+2A)</sub> (%)	E <sub>Pmoy</sub> (%)	E <sub>Point50%</sub> (%)	E <sub>total</sub> (%)
<b>05/06/2022</b>	6,12	-0,021	-0,7	-0,75	4,658
<b>05/08/2022</b>	6	-0,0972	-0,27	-1,5	4,1328
<b>05/10/2022</b>	6,02	-0,12	-0,54	-0,75	4,61
<b>02/02/2023</b>	4,04	-1,071	-0,25	-1	1,719
<b>02/04/2023</b>	5,5	-0,576	-0,3	-1,5	3,124
<b>02/05/2023</b>	5.4	-1,1037	-0,34	-1,8	2,1563

## Chapitre V : Evaluation de performances de catalyseur UOP R-86

D'après les résultats obtenus on peut tirer qu'il y a une perte en rendement C5+ ce qui confirme le calcul de rendement précédent et rend cette méthode fiable pour estimer approximativement la sélectivité en produit C5+

### V.1.3 Calcul de la stabilité du catalyseur R-86

Un catalyseur doit être stable pour maintenir pendant le niveau d'activité et de sélectivité de l'état initial pendant un temps le plus long possible. 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 H<sub>2</sub>/HC).

#### V.1.3.1 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 V.10 :

**Tableau V.10** : Données des variables influant sur la stabilité du catalyseur R-86.

	Design	05/06/2022	05/08/2022	05/10/2022	02/02/2023	02/04/2023	02/05/2023
<b>NO</b>	100	93.2	94	91.4	96	95	95.5
<b>N+A (%vol)</b>	35,55	32.72	33.14	35.87	32.42	33.47	32.45
<b>PF (°C)</b>	155	160	157	156	156	158	157
<b>P(Kg/cm<sup>2</sup>)</b>	12	12.6	13	12.9	12.2	12.1	12
<b>H<sub>2</sub>/HC</b>	7.8	5.61	5.43	5.48	6.4	7	7.87

On a sorti les données du tableau V.10 à partir des figures de l'annexe 05 comme suit :

V<sub>dés.NO</sub> : Vitesse de désactivation relative à l'indice d'octane (voir l'annexe 05- Figure 09).

V<sub>dés.N+A</sub> : Vitesse de désactivation relative à la réformabilité (voir l'annexe 05-Figure 10).

V<sub>dés.PF</sub> : Vitesse de désactivation relative au point finale de la charge (voir l'annexe 05-Figure 11)

## Chapitre V :Evaluation de performances de catalyseur UOP R-86

$V_{\text{dés.P}}$  :Vitesse de désactivation relative à la pression moyenne du réacteur (voir l’annexe 05- Figure 12)

$V_{\text{dés.H2/HC}}$  :Vitesse de désactivation relative au rapport molaire (voir l’annexe 05-Figure 13).

**Tableau V.11** : Les Vitesses relatives de désactivation du catalyseur

	Design	05/06/2022	05/08/2022	05/10/2022	02/02/2023	02/04/2023	02/05/2023
$V_{\text{dés.NO}}$	5,2	1.2	1,6	1	2.1	2	1.9
$V_{\text{dés.N+A}}$	1,2	1,3	1.28	1.16	1.31	1.24	1.29
$V_{\text{dés.PF}}$	0,6	0.65	0.62	0.6	0.6	0.61	0.62
$V_{\text{dés.P}}$	2.72	2.4	2.7	2,5	2.6	2.65	2.59
$V_{\text{dés.H2/HC}}$	0,87	1.36	1.35	1.31	1.14	1	0.87

D’après la méthode UOP la vitesse de désactivation du catalyseur est inférieure que celle de design dû essentiellement à :

- ✓ Un rapport H<sub>2</sub>/HC élevé ce qui assure la protection du catalyseur et le bon fonctionnement d’hydrogénation par le métal.
- ✓ Une pression plus élevée permet de réduire le phénomène de cokage.
- ✓ La faible vitesse de désactivation du catalyseur par rapport au design signifie que l’unité fonctionne à des conditions moins sévères et puisque l’indice d’octane (RON) est moins que celui du design donc moins d’exigence sur la qualité du réformât et cela diminue la vitesse de désactivation.

D’après le tableau précédent le catalyseur après la régénération a une vitesse idéale .

### V.1.3.2 Calcul des rapports de désactivation relative propre du catalyseur

La stabilité du catalyseur est exprimée par la formule suivante :

$$RD_I = V_{\text{dés.actuelle}} / V_{\text{dés.design}} \dots\dots\dots (V.10)$$

RD<sub>I</sub> : Rapport de la désactivation relative.

## Chapitre V : Evaluation de performances de catalyseur UOP R-86

V<sub>dés.actuelle</sub>: Vitesse de désactivation relative dans le cas actuel.

V<sub>dés.design</sub> : Vitesse de désactivation relative dans le cas de design.

Le rapport total de la vitesse de désactivation relative propre RD<sub>T</sub> est comme suit :

$$RD_T = RD_{NO} * RD_{N+A} * RD_{PF} * RD_P * RD_{H_2/HC} \dots\dots (V.11)$$

RD<sub>NO</sub> : Rapport de désactivation relative à l'indice d'octane.

RD<sub>N+A</sub> : Rapport de désactivation relative à la reformabilité.

RD<sub>PF</sub> : Rapport de désactivation relative au point finale de la charge.

RD<sub>P</sub> : Rapport de désactivation relative à la pression moyenne du réacteur.

RD<sub>H<sub>2</sub>/HC</sub> : Rapport de désactivation relative au rapport molaire H<sub>2</sub>/HC.

**Tableau V.12** : Rapports de désactivation relative propre du catalyseur

Date	RD <sub>NO</sub>	RD <sub>N+A</sub>	RD <sub>PF</sub>	RD <sub>P</sub>	RD <sub>H<sub>2</sub>/HC</sub>	RD <sub>T</sub>
<b>05/06/2022</b>	0.23	1.08	1.08	0,88	1.56	4.83
<b>05/08/2022</b>	0.30	1.06	1.03	0,99	1.55	4.93
<b>05/10/2022</b>	0.19	0,96	1	0,91	1,50	4.56
<b>02/02/2023</b>	0.40	1.09	1	0,95	1,3	4.74
<b>02/04/2023</b>	0,38	1.03	1.06	0,97	1,14	4.58
<b>02/05/2023</b>	0.36	1.075	1.03	0,95	1	4.415

D'après la méthode UOP les résultats obtenus implique que le catalyseur avant régénération est moins forte que celle d'après la régénération , cela est dû essentiellement :

- la protection du catalyseur assurée par un rapport H<sub>2</sub>/HC élevé
- une pression plus élevée réduire le phénomène cokage
- un indice d'octane inferieur que celui du design nécessite des conditions moins sévères

## Chapitre V :Evaluation de performances de catalyseur UOP R-86

---

- correspondant à des conditions de marche moins difficiles pour le catalyseur
- une charge à (N+A) modeste implique une sévérité et rapidité de cokage accrue
- un point final plus élevé contient des hydrocarbures lourds (poly-aromatique et polynaphténique) qui sont promoteurs de réactions conduisant à la formation de coke.

Donc le catalyseur R-86 (Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Cl) possède une grande stabilité pour l'état régénéré.

### Conclusion générale

L'unité magnaforming U-100 est l'unité clé de l'usine des aromatiques qui a pour but de produire le maximum des aromatiques BTX en plus des bases des essences qui servira à fabriquer des essences a haut indice d'octane à partir d'une charge riche en paraffines (la coupe naphta B).

Pour atteindre ces objectifs, il faut assurer que les performances dans l'unité soit dans un niveau optimal. Ces performances sont liées directement aux variables opératoires indépendantes de l'unité (charge,  $H_2/HC$ ,  $H_2O/HCl$ ,  $Cl/Cat$ , Température, pression), et à celles du catalyseur R-86 utilisé à savoir : Stabilité, Activité et Sélectivité.

L'objectif de notre travail est de suivre la 5ème régénération qui a été réalisée durant la période du 25/11/2022 au 04/01/2023 ainsi que l'évaluation la performance de ce catalyseur durant trois mois avant et après la régénération par suivre et calculer les paramètres de fonctionnement de l'unité en vue de vérifier le l'efficacité du processus de régénération du catalyseur R-86 , ce qui entrainer de mettre l'unité sous contrôle pendant six mois. Durant cette étude,l'évaluation les performances du catalyseur R-86 avant et après la régénération été basée sur la procédure UOP. pour réaliser un calcul de performances du catalyseur R-86 on adaptant la procédure UOP.

Malgré le maintien les paramètres de fonctionnement de l'unité au niveau recherché, la formation du coke sur la surface du catalyseur est inévitable, ce qui diminue l'activité de ce dernier et ralentit la cinétique des réactions au niveau de chaque réacteur. Une augmentation remarquable des pertes de charge dans les quatre réacteurs, va créer des chemins préférentiels de la charge au sein du lit catalytique, donc la création des zones mortes, et cela va influencer directement sur le rendement. En plus, la dégradation du catalyseur sous l'effet mécanique d'encombrement et de frittage va nécessiter un tamisage fréquent de la charge catalytique afin d'éviter l'augmentation des pertes de charge. Cette haute pression a un effet négatif sur le rendement soit en défavorisant les réactions d'aromatization, ainsi que l'augmentation du par augmenter le taux de craquage au niveau des réacteurs.

L'ensemble des résultats obtenus durant ce travail nous a permis de tirer les points suivants :

- Le point final ASTM de la charge élevé ( $>150\text{ }^\circ\text{C}$ ) explique la surproduction des aromatiques lourds qui abaissent le rendement désiré en BTX.
- La perte d'activité progressive est compensée par une élévation de la température des réacteurs pour garder l'indice d'octane du reformat, qui accélère la vitesse du cokage.

## Conclusion générale

---

- Le calcul des performances du catalyseur R-86 permet de prouver la fiabilité du protocole UOP et ces résultats sont conformes avec le suivi des paramètres de l'unité. On a trouvé que notre catalyseur a perdu 14.36 °C d'activité par rapport à celle d'un catalyseur frais.
- D'après la méthode UOP on a une perte de sélectivité du catalyseur, cela est confirmé par la perte du rendement en aromatiques C5+et cela est dû à la faible reformabilité de la charge et la pression élevée au niveau des réacteurs.
- Le catalyseur UOP (R-86) ne pourra donc jamais assurer l'indice d'octane prévu par le design dans les conditions actuelles d'exploitation, à cause de l'augmentation remarquable des pertes de charge dans les quatre réacteurs et la diminution des performances du catalyseur qui ont une influence négative sur les réactions d'aromatization, l'unité a eu une perte importante en prix de revient des BTX, ce qui exige une intervention pour améliorer ces performances.
- Le vieillissement du catalyseur au cours d'un cycle est dû essentiellement à une perte d'acidité par cokage de la surface acide de l'alumine, une dégradation de la fonction métallique par cokage et surtout par frittage.
- La charge contient de nombreuses impuretés susceptibles d'empoisonner le catalyseur de reformage, le prétraitement vise à éliminer les composés indésirables présents dans la charge au moyen d'un traitement catalytique en présence d'hydrogène et une température souhaitée des réactions doit être assuré en début et en fin de cycle du catalyseur .

# *Références Bibliographiques*

- [1]:Aval Naftec spa Raffinerie de Skikda « Présentation de la Raffinerie de Skikda »(Février 2008).
- [2] : Manuel d'opération et de maintenance, Unité de Magnaforming, raffinerie de Skikda, Samsung Engineering, 219P (03/04/2012).
- [3]: P.le prince « Le raffinage de pétrole - procédés de transformation- » Tome –III- 3<sup>ème</sup> édition, édition Technip paris (1998).
- [4]:A.chauvel, G.lefebvre, L.castex « Procédés de pétrochimie » Tome -I- 2<sup>ème</sup> édition, édition Technip paris (1985).
- [5] :Gille FOURNIER et Jean-François JOLY « Reformage catalytique », édition Technique de l'ingénieur, paris (1978).
- [6]:J.F.Le page « Catalyse de contact », édition Technip paris (1978).
- [7]: IFP Training« Traitement des coupes légères et des distillats moyens » Ecole nationale supérieure du pétrole et des moteurs (2015).
- [8]:Professeur B. HAMADA « Cours de Pétrochimie- Reforming Catalytique » Laboratoire de Synthèse Pétrochimique- Université de Boumerdes (2009).
- [9]:P.Withier« Raffinage et génie chimique » Tome -I- 1<sup>ere</sup> édition, édition Technip paris (1972).
- [10]: Mehheni Souaad et Mardaci Wissal. « Etude de la régénération du catalyseur IOP R-86 de l'unité magnaforming U-100 de la raffinerie de Skikda ».
- [11] :M.Safia « rapport 5<sup>ème</sup> régénération de l'unité 100 .2023 ».
- [12] :ADEL BOUBERGOUG « calcul de régénération du catalyseur UOP (R86) du reforming catalytique » thèse master 2, promotion 2015/2016, université Annaba
- [13] :Michel GUISET, Ludovic PINARD « Catalyse hétérogène : désactivation et régénération des catalyseurs » article ,10 mars 2014.

[15] :Mr.BOUTELIATEN Kheireddine « Amélioration des performances de l'unité magnaforming U100 de la raffinerie de Skikda » Projet professionnel de fin de formation pour l'obtention du diplôme d'ingénieur spécialisé En Raffinage.

[16] :Technique de l'ingénieur « Reformage catalytique».

[17] : «Variables de fonctionnement et conduite d'une unité de reformage catalytique» 2011 - IFP training.

[18] : Aymen mecif et Benzouit Zine Eddin. «Evaluation des performances de catalyseur (état neuf, état régénéré) dans l'unité de reformage de naphta (Unité 103) ;2021/2022.

[19] : Manuel des procédures – document SONATRACH.

[20] : Boultif Walid « Etude théorique du reformage catalytique à l'échelle industrielle », magister, Université Ferhat Abbas-Sétif-2012.

[21] : Technique de l'ingénieur IFP, ENSPM Formation Industrie, (2005).

[22] : A.Boudelf et S.Djekrif, Etude des performances du catalyseur R-86 de l'unité de reforming catalytique U100 -raffinerie de Skikda, master 2,Université 20 aout 1955- SKIKDA, 2018.

# **Annexes**

**Annexe N°01**

**Tableau 01 :Facteurs de correction des densités**

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

**Annexe N°02**

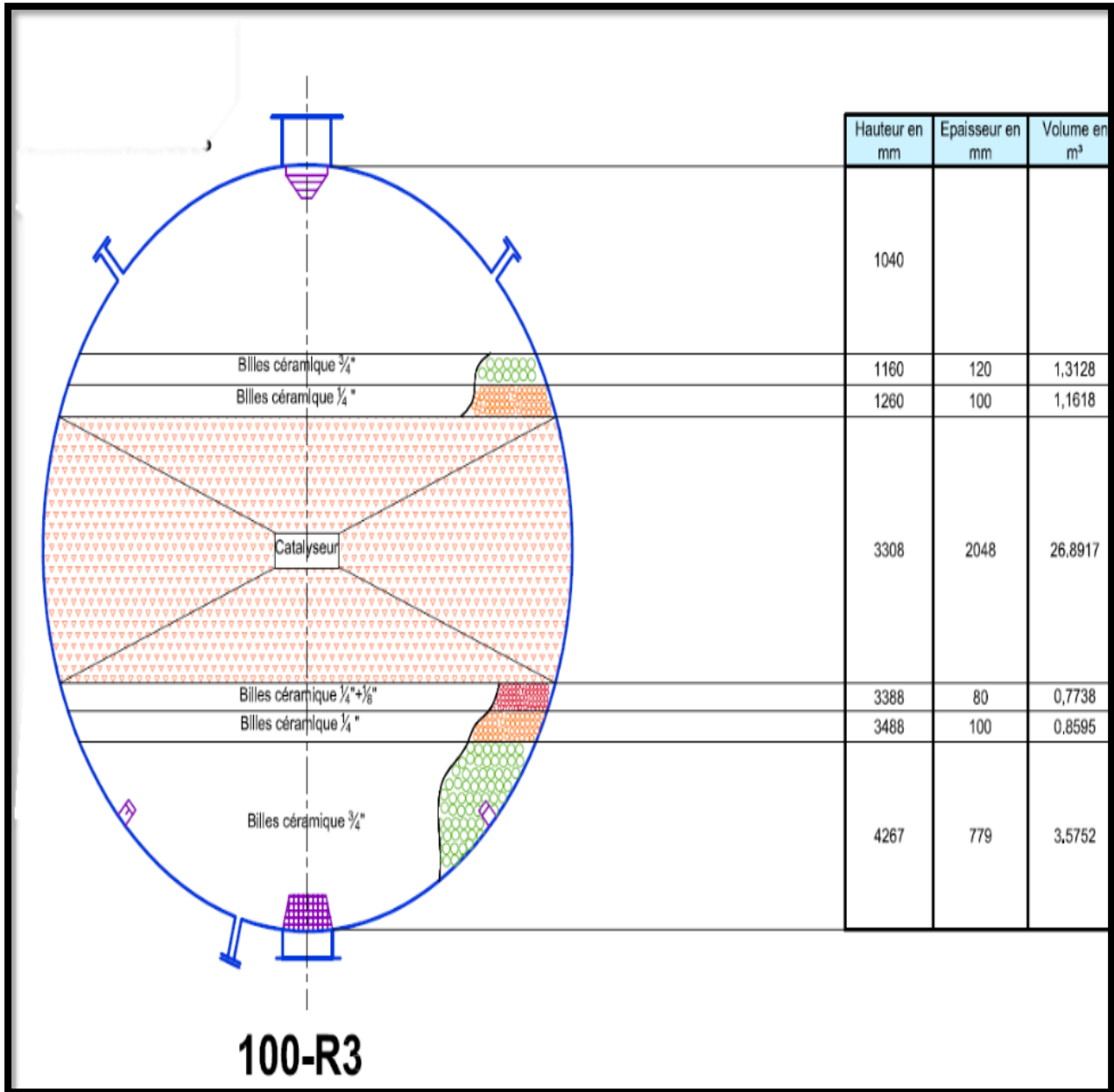
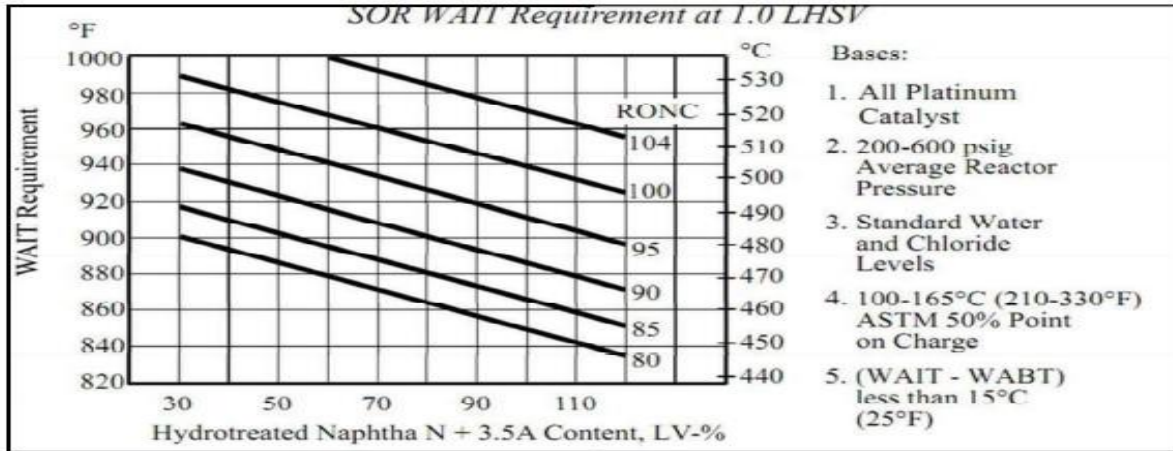
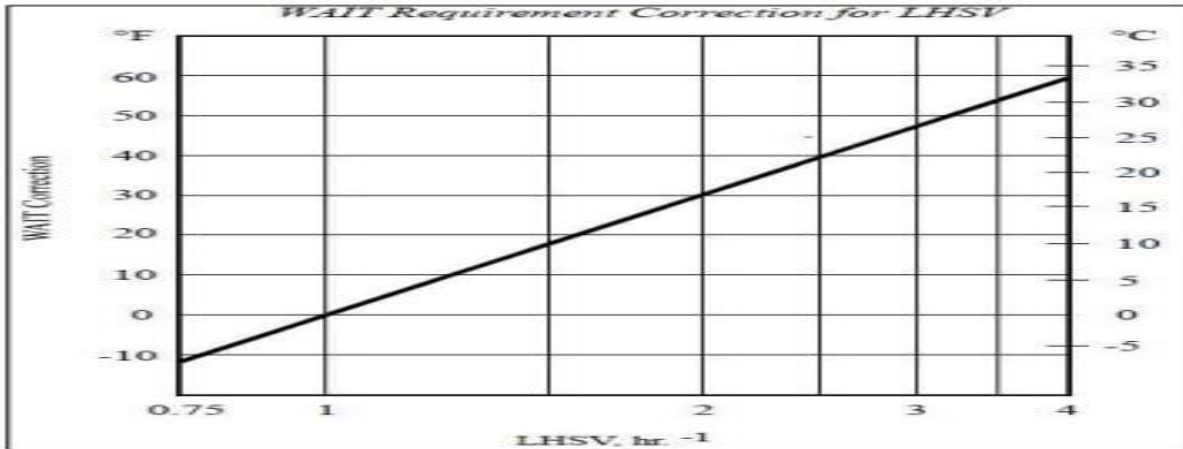


Figure 01 :Schéma représente le chargement des réacteurs

**Annexe N°03**



**Figure 02 :** Température moyenne pondérée des réacteurs WAIT (V.V.H=1).



**Figure 03:** Correction de la Température moyenne pondérée des réacteurs C.VVH

**Fixed-Bed Platforming Catalyst Corrections – SOR WAIT Requirements**

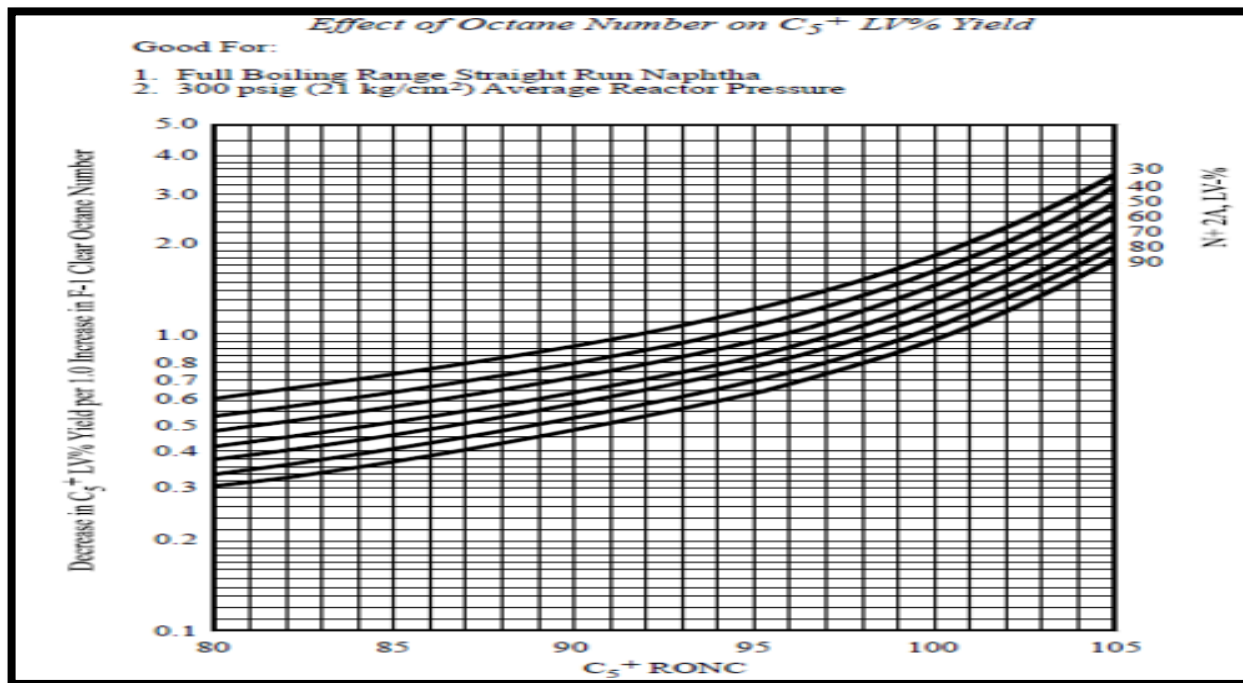
Catalyst	Correction	
	°F	°C
R-5, R-7, R-8	+10	+6
R-9, R-10, R-11, R-12, R-14	-	-
R-16 Series	-5	-3
R-30 Series	-20	-11
R-50 Series	-25	-14
R-56	-33	-18
R-60 Series	-25	-14
R-86	-28	-16

**NOTES :**

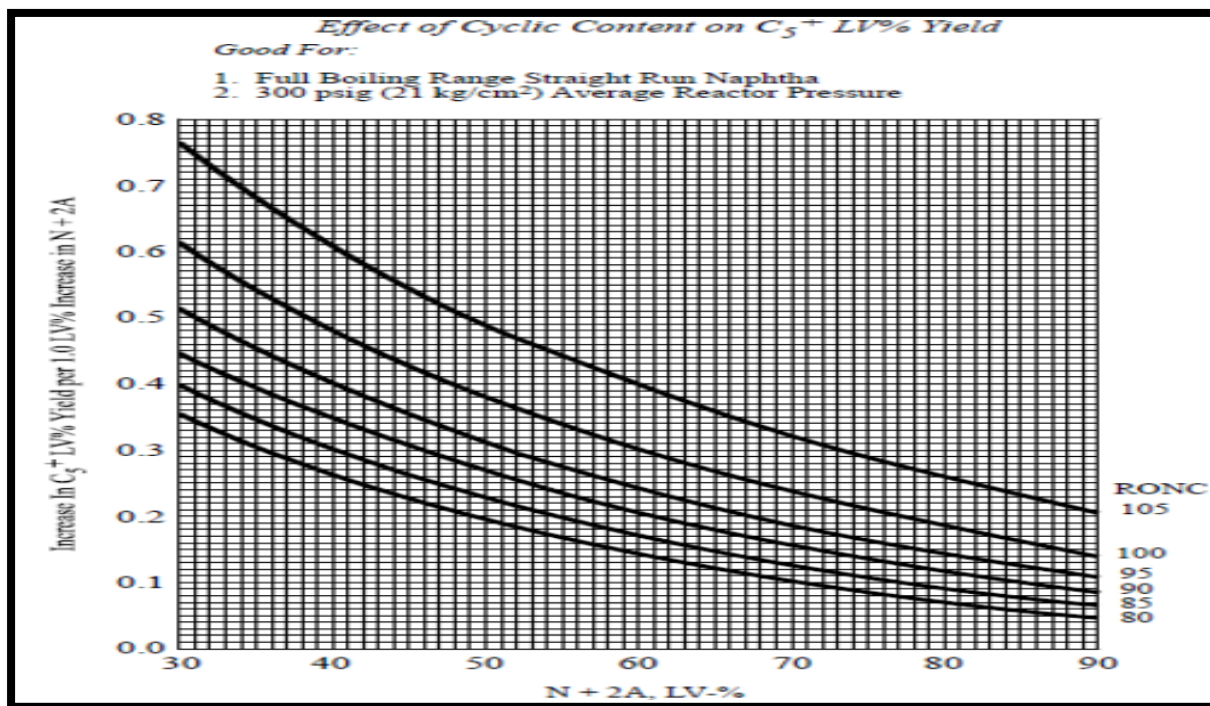
- 1) Figures in the above table are based on the activity of all-platinum Catalyst, such as R-9.
- 2) For staged loadings with R-72, use the correction for the Pt-Re catalyst used with R-72.

**Figure 04:** Correction de la température moyenne pondérée des réacteurs selon le type de catalyseur

**Annexe N°04**

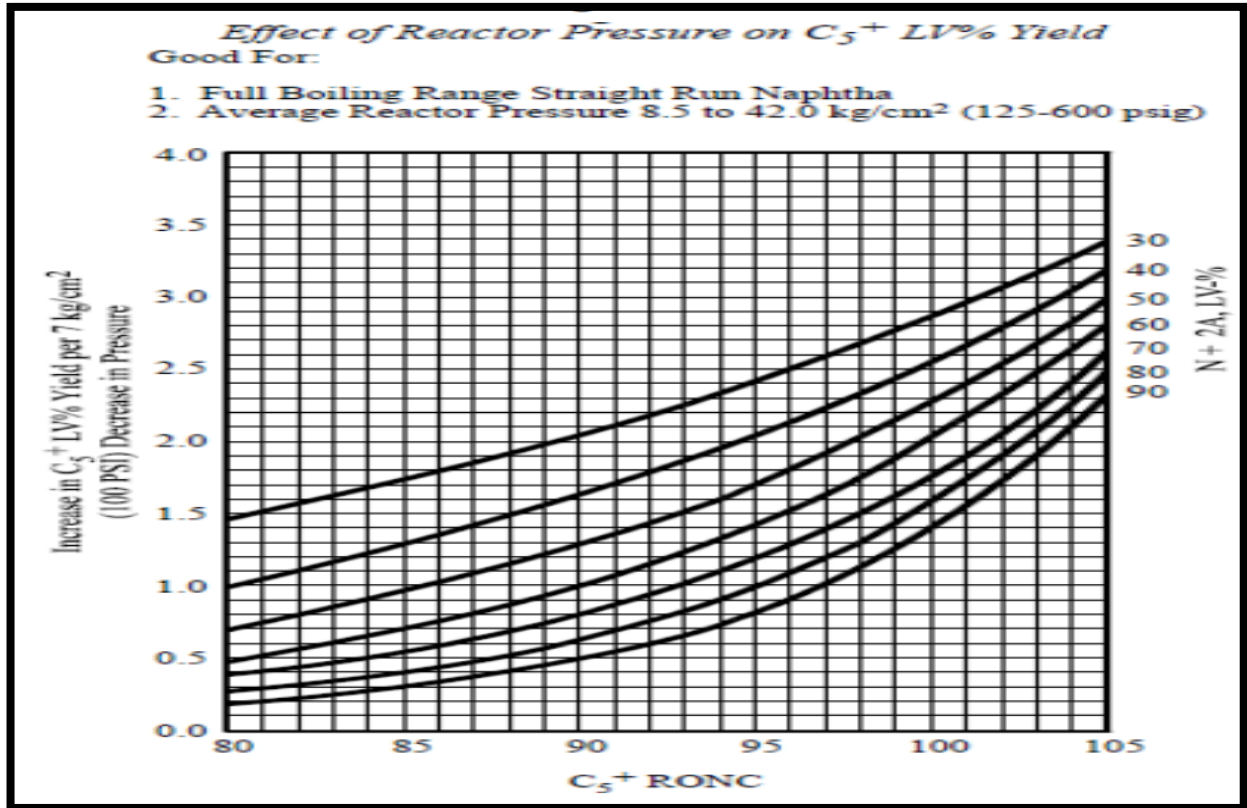


**Figure 05:** Effet de l'indice d'octane sur le rendement du reformat

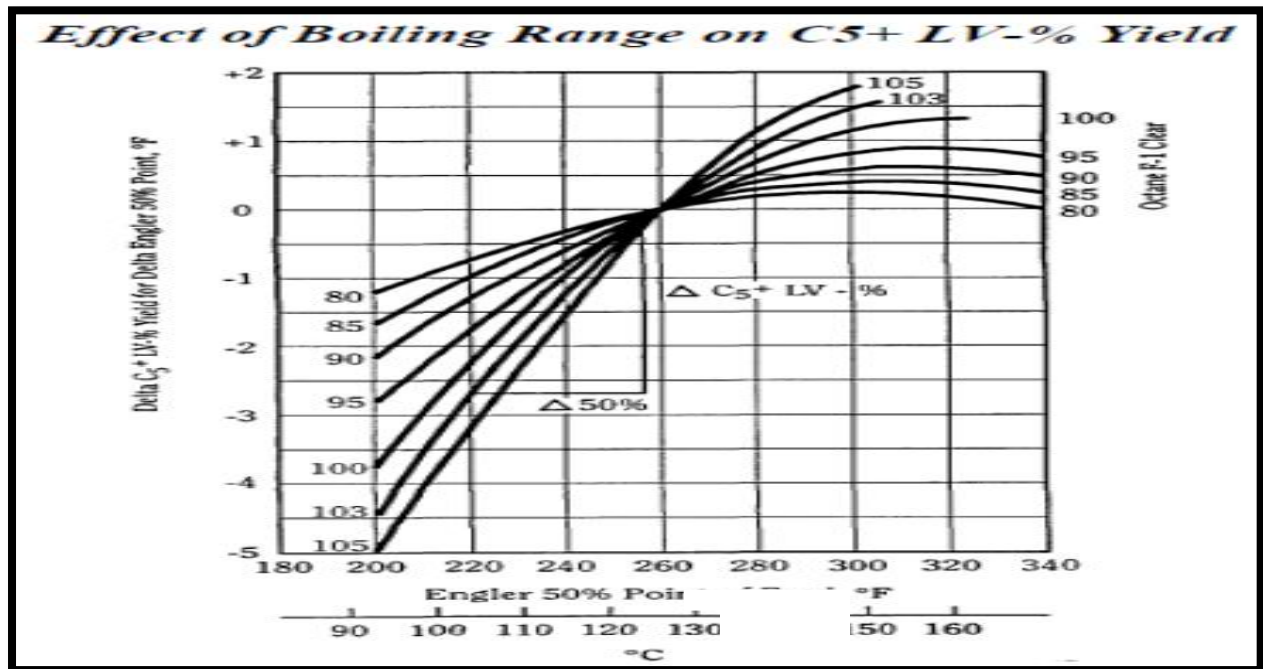


**Figure 06:** Effet de la reformabilité (N+2A) sur le rendement du réformat

## Annexes

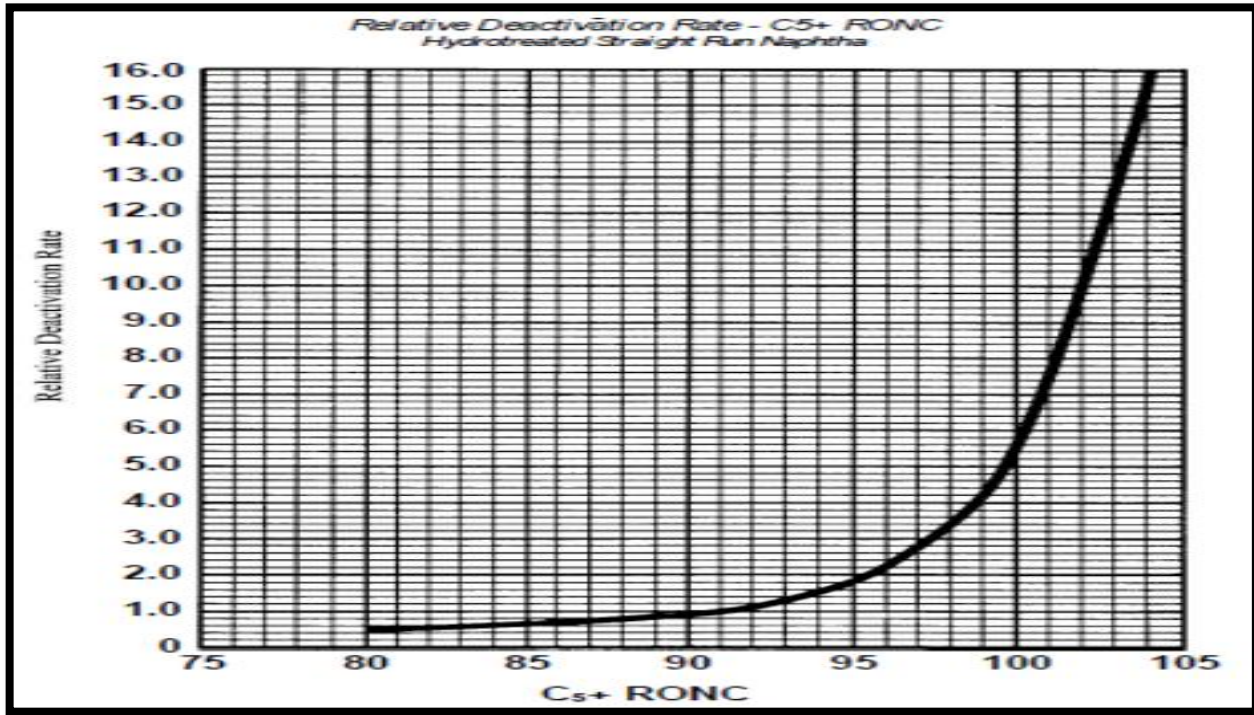


**Figure 07:** Effet de la pression sur le rendement de réformat

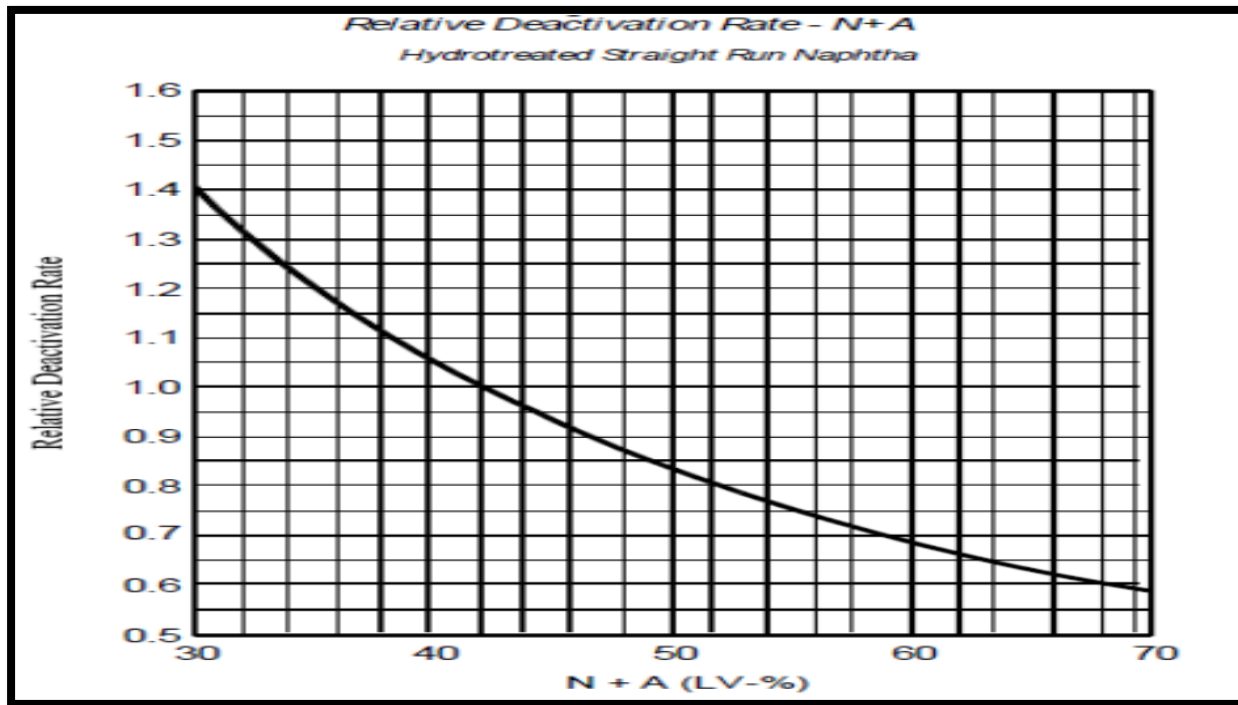


**Figure 08:** Effet du point d'ébullition à 50% sur le rendement du reformat

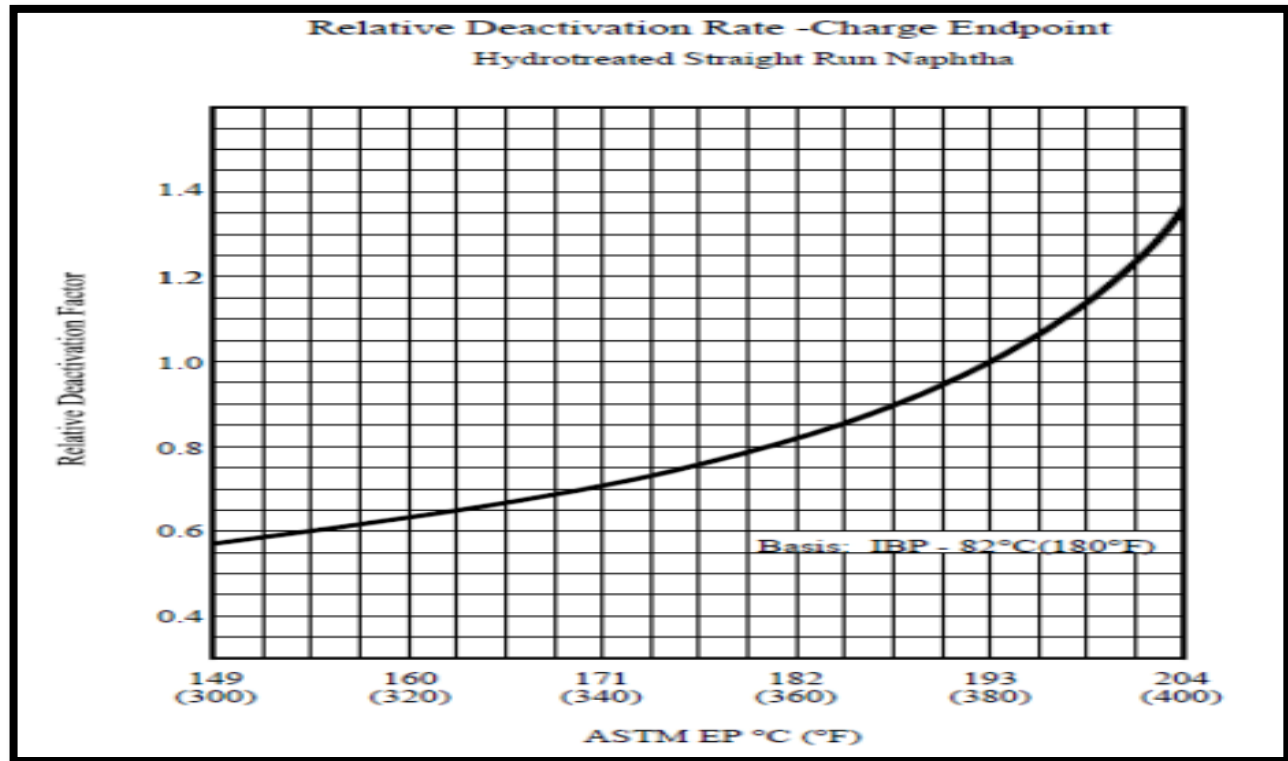
**Annexe N°05**



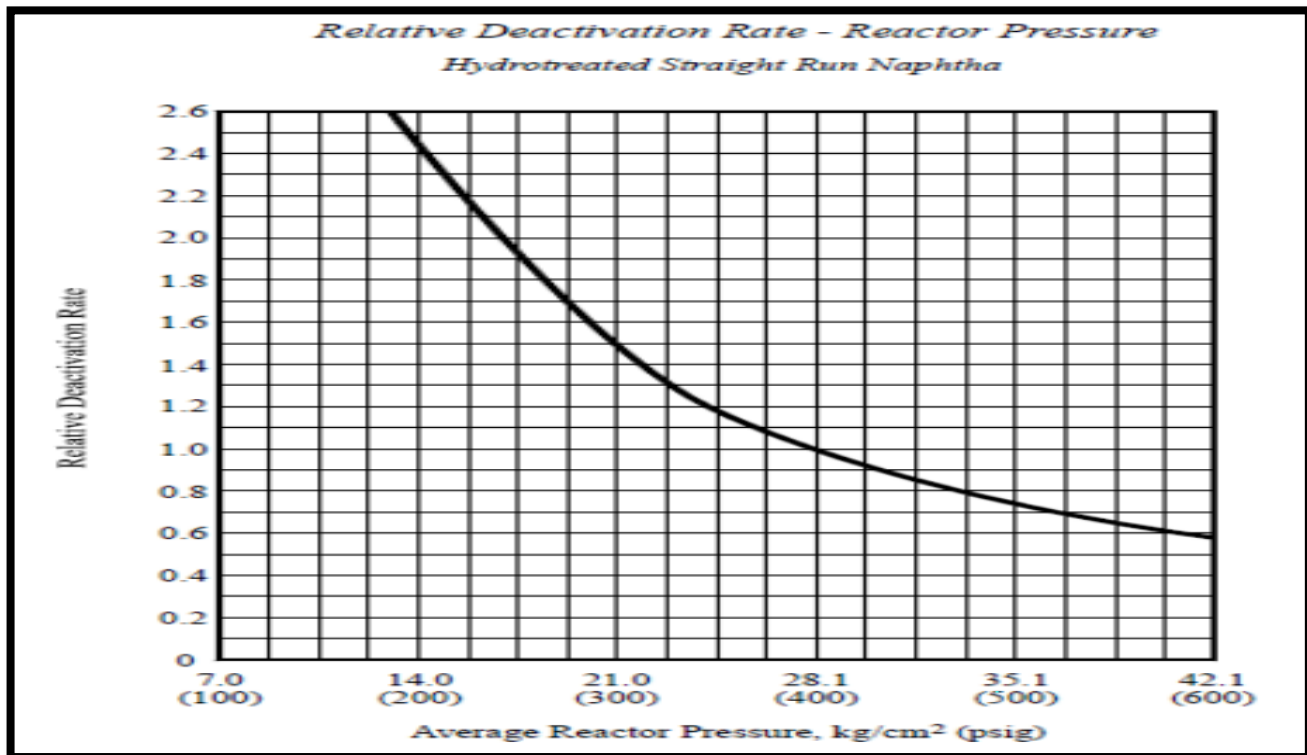
**Figure 09:** la vitesse de désactivation relative à l'indice d'octane



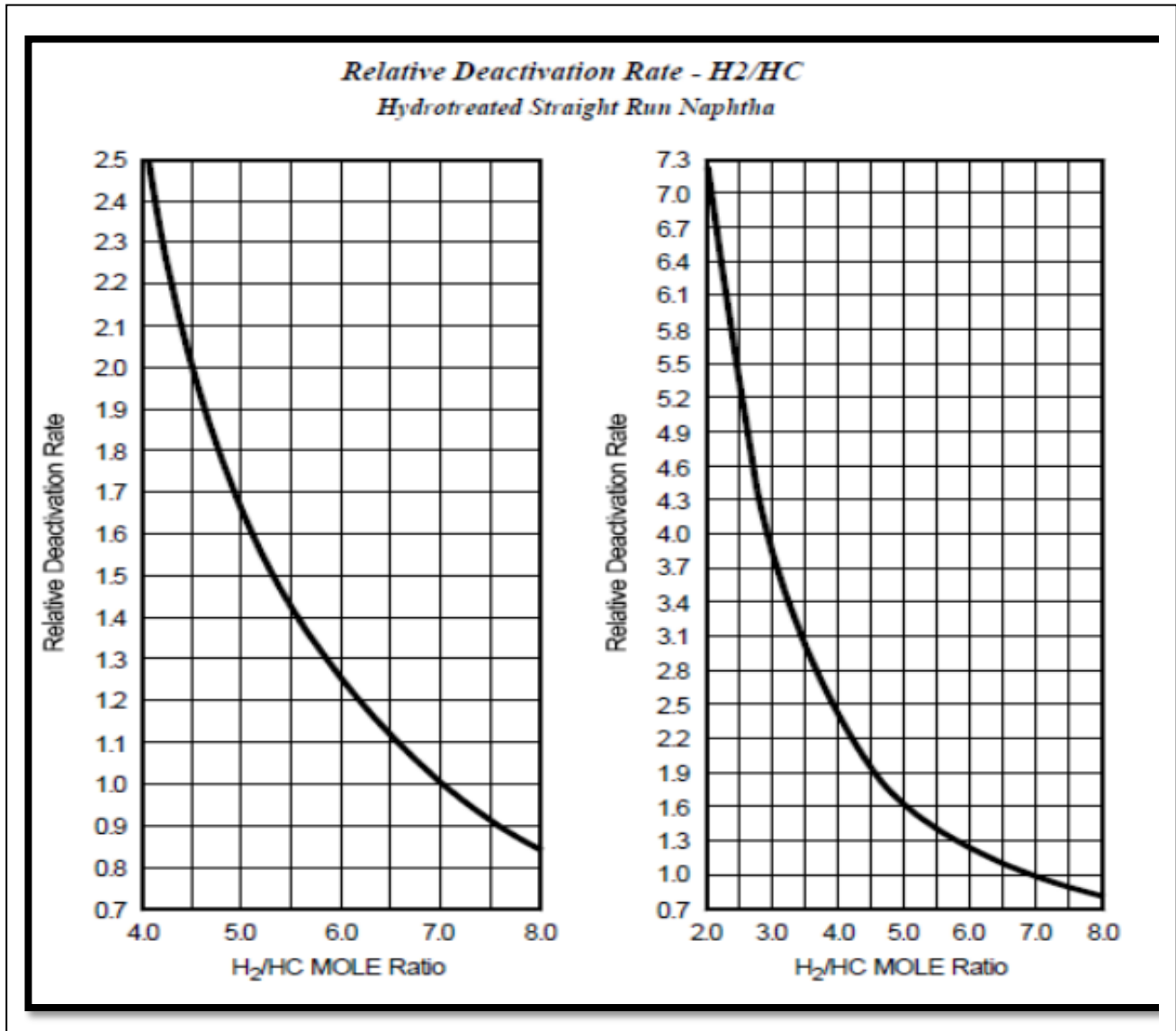
**Figure 10 :** la vitesse de désactivation relative à déformabilité (N+A)



**Figure 11:** la vitesse de désactivation relative à point final de la charge



**Figure 12:** la vitesse de désactivation relative à pression moyenne de réacteur



**Figure 13:** la vitesse de désactivation relative à rapport H<sub>2</sub>/HC