

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES

Faculté des Hydrocarbures et de la Chimie



Département Génie des Procédés Chimiques et Pharmaceutiques

Mémoire de Master

Présenté par

Mlle MADACI WISSAL

&

Mlle MEHENNI SOUADA

Filière : Hydrocarbures

Spécialité : Génie des Procédés

Option : Raffinage

***Etude de La Régénération du Catalyseur UOP (R86) de
l'unité Magnaforming (U100) de la raffinerie de SKIKDA
(RAIK)***

Devant le jury :

Mr. BEN TAHAR	Nourredine	Prof.	UMBB	Président
Mme. BEDDA	Kahina	MCA	UMBB	Examineur
Mr. SAOUD	Abdesselam	MCA	UMBB	Examineur
Mr. MIMOUN	Hadj	Prof.	UMBB	Encadreur

Année Universitaire : 2021/202

Dédicaces

Je dédie ce travail :

À ma mère la femme combattante, forte, et aimant qui m'a entouré d'amours, d'affection, qui a fait tout pour ma réussite et qui n'a jamais cessé de prier pour moi, pour son amour inestimable, ses sacrifices, son précieux encouragement durant ces années études;

À mon père, mon exemple éternel, pour son soutien son affection et la confiance qu'il m'accorde et toutes les valeurs qu'il a m'inculquer ;

À ma grand-mère maternelle source de tendresse, pour ses prières et sa bénédiction qui m'ont beaucoup aidé dans l'accomplissement de mes études,

À mes frères Aymen et Nadhir et mes sœurs Rayan, Ikram, Ichrak, Malak, qui m'ont toujours soutenu et encouragé,

À mes amis Ines, Chaima, Meriama, Wissem, Abigh, Sisou, Ibtissem, Fairouz, Sanae, Manal au nom de l'amitié qui nous unit et au nom de nos souvenirs inoubliables et de tous les moments que nous avons passés ensemble,

À mon amie Selsabile pour son aide, son soutien, sa disponibilité à mon égard,

À SOUADA chère amie avant d'être binôme, avec qui j'ai partagé mes peurs et mes moments difficiles et avec qui je partagerais ce succès et ce bonheur,

À tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail,

WISSAL

Avec joie, fierté et respect, je dédie ce modeste travail :

À mon très cher père... Sans toi je ne serai pas arrivé où je suis aujourd'hui, j'ai faits ce travail, pour t'honorer, comme je l'ai toujours été par toi. J'espère que tu es fier de moi et de mes efforts.

À ma très chère Maman... la femme qui a souffert pour ne jamais me laisser goûter à la souffrance, à celle qui n'a jamais su dire non à un seul de mes caprices et qui n'ont épargné aucun effort pour me rendre heureuse.

À ma grand-mère, que Dieu lui donne une longue et joyeuse vie.

À ma chère sœur SIHAM et mon cher frère HOUSSAM ... pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral.

À mon adorable petite sœur MARIA qui sait toujours comment procurer la joie et le bonheur pour toute la famille et à la petite Dorsaf pour son sourire.

À mon binôme MADACI Wissal, pour son soutien moral, sa patience et sa compréhension tout au long de ce projet.

À tous mes amis Chaima, Meriema, Ines, Abigh, Wissem, Sissou, Ibtissem, Fairouz, Sanae et Manal avec lesquels j'ai partagé mes moments de joie et de bonheur.

À toute personne m'ayant aidé de près ou de loin, trouve ici l'expression de ma reconnaissance.

SOUADA

REMERCIEMENT

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.

Nos sincères gratitude à notre encadreur **Pr. Hadj MIMOUN** pour sa confiance, son orientation, ses conseils, pour le temps qu'il a consacré, les valeureuses informations qu'il n'a cessé de nous prodiguer tout au long de la période du projet et pour la disponibilité qu'il nous a témoignés pour nous permettre de mener à bien ce travail.

Nos remerciements à tous les membres du jury **Mr. BEN TAHAR Nourredine , Mme. BEDDA Kahina, Mr. SAOUD Abdesselam** pour avoir bien voulu examiner et juger ce travail.

Sans oublier de remercier **Mr BOUDERAA AHMED** ingénieur procès de reforming 1, ainsi que **Mr BOUTELIATEN KHEIREDDINE** Chef de service Unité reforming catalytique U100 pour leur disponibilité le long de la réalisation de ce travail, et leurs soutiens techniques, et l'ensemble des personnels du complexe pour leurs encouragements.

Nous adressons aussi nos remerciements à tous les enseignants et le personnel du département de génie des procédés pour avoir enrichi nos connaissances scientifiques et techniques et en particulier notre spécialité Raffinage.

Nous tenons à remercier **oncle DAHMANI BACHIR** et **tante MALIKA** pour leur accueil et leur générosité, ils étaient une deuxième famille pour nous au tout long de cette expérience.

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.

SOUADA ET WISSAL

Résumé

Résumé:

Le reformage catalytique utilise des catalyseurs bimétalliques, ces catalyseurs sont très sensibles à la désactivation soit par adsorption de poison (soufre principalement) soit par dépôt irréversible de coke .la désactivation par cokage a une incidence considérable sur l'économie des procédés, pour pallier cette désactivation l'option prise est la régénération qui nécessite l'arrêt d'unité et combustion des dépôts dans des conditions parfaitement contrôlées.

L'objectif de notre travail est de suivre les différentes étapes de la régénération de catalyseur UOP R-86 de l'unité 100. On va calculer la quantité de coke formé dans les quatre réacteurs, pendant le dernier cycle (2017-2021), la quantité du Chlore à injecter et d'oxygène consommée pour brûler tout le coke formé, De même qu'on va déterminer la masse de coke formé et la masse de catalyseur dans chaque réacteur. Et étudier les paramètres clés du procédé avant et après cette régénération.

Mots clés : coke, catalyseur, régénération, reformage catalytique.

Summary:

Catalytic reforming uses bimetallic catalysts, these catalysts are very sensitive to deactivation either by poison adsorption (mainly sulphur) or by irreversible deposition of coke. Coking deactivation has a considerable impact on the economics of procedures .to overcome this deactivation the option taken is regeneration which requires unit shutdown and combustion of the deposits under perfectly controlled conditions.

The objective of our work is to follow the different steps of the regeneration of the UOP R-86 catalyst of the U100. We will calculate the amount of coke formed in the four reactors, during the last cycle (2017-2021), the amount of chlorine to be injected and the amount of oxygen consumed to burn all the coke formed, As well as determining the mass of coke formed and the mass of catalyst in each reactor. In addition, study the key parameters of the process before and after this regeneration.

Keywords: coke, catalyst, regeneration, catalytic reforming.

ملخص:

يستخدم الإصلاح التحفيزي محفزات ثنائية المعادن، وهذه المحفزات حساسة جدًا للتعطيل إما عن طريق امتصاص المثبط (الكبريت بشكل أساسي) أو عن طريق ترسب فحم الكوك بشكل لا رجعة فيه. ويؤثر تعطيل فحم الكوك تأثيرًا كبيرًا على اقتصاد هذه العمليات. للتغلب على هذا التعطيل، فإن الخيار المتخذ هو التجديد، الذي يتطلب إيقاف تشغيل الوحدة واحتراق الرواسب في ظل ظروف خاضعة للرقابة التامة.

الهدف من عملنا هو إتباع الخطوات المختلفة لتجديد حافز UOP R-86 للوحدة 100. سنقوم بحساب كمية فحم الكوك المتكونة في المفاعلات الأربعة، خلال الدورة الأخيرة (2017-2021)، وكمية الكلور التي سيتم حقنها وكمية الأكسجين المستهلكة لحرق جميع فحم الكوك المتكون، بالإضافة إلى تحديد كتلة فحم الكوك المتكون وكتلة المحفز في كل مفاعل. ودراسة المعايير الرئيسية للعملية قبل وبعد هذا التجديد.

الكلمات المفتاحية: فحم الكوك، المحفز، التجديد، الإصلاح التحفيزي.

Sommaire

Introduction Générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I:

Généralités sur le pétrole brut

I.1 Introduction.....	3
I.2. Le pétrole	3
I.2.1. Historique de Pétrole.....	3
I.2.2. Définition	4
I.2.3. Evolution des besoins énergétiques de pétrole	4
I.2.4. Composition du pétrole brut	5
I.2.4.1. Hydrocarbures paraffiniques (alcanes)	6
I.2.4.2. Hydrocarbures naphténiques	6
I.2.4.3. Hydrocarbures aromatiques.....	7
I.2.4.4. Les composés sulfurés.....	7
I.2.4.5. Les composés azotés	8
I.2.5. Classification du pétrole	8
I.2.5.1. Méthode industrielle	8
I.2.5.2. Méthode chimique	8
I.2.5.3. Méthode technologique.....	8
I.2.6. Spécification du pétrole	9
I.3. Le raffinage du pétrole	11
I.3.1. Définition	11
I.3.2. Généralité sur le raffinage	11
I.3.2.1. Le raffinage dans le monde	11
I.3.2.2. Le raffinage en Algérie	12

II.3.3. Les opérations et les procédés de raffinage de base	13
I.4. Les principaux produits de raffinage du pétrole brut	14
I.4.1. Les combustibles et les carburants	14
I.4.2. Gaz de pétrole liquéfiés (GPL).....	14
I.4.3. Essence	14
I.4.4. Carburéacteurs et kérosènes	15
I.4.5. Fiouls légers	15
I.4.6. Combustibles résiduels	15
I.4.7. Les matières premières pétrochimiques	15
I.4.8. Les solvants pétroliers.....	15
I.4.9. Les huiles de procédé:.....	16
I.5. Les produits spéciaux	16
I.5.1. La paraffine	16
I.5.3. Le coke	16
I.5.4. Le bitume.....	16

Chapitre II:

Présentation de la raffinerie de Skikda RA1K

II.1. Présentation de la raffinerie de Skikda Ra1k	17
II.1.1. Situation géographique	17
II.2. Présentation des différentes unités de production:	18
II.2.1. Unités 10-11 (Distillation atmosphérique):	18
I.2.2. Unités 100 et 103 (Unités Magnaforming, Platforming):.....	18
II.2.3. Unités 30-31-104 (Séparation et Traitement des Gaz):.....	18
II.2.4. Unité 200 (Extraction des Aromatiques):.....	19
II.2.5. Unité 400 (Séparation du Paraxylène):	19

II.2.6. Unité 500 (Isomérisation du M-xylène):	19
II.2.7. Unités 700/701/702/703 (Unité d'isomérisation du naphta léger A):.....	19
II.2.8. Unité 70 (Production de Bitume):.....	20
II.2.9. Unité 600 (Unité Melexe):.....	20
II.2.10. Centrale thermoélectrique:	20
II.2.11. Unité 900 (Unité de purification de l'hydrogène):	21
II.3. Présentation des différentes sections de l'unité de Magnaforming:	21
II.3.1. Section d'hydrotraitement du naphta:	21
II.3.2. Section réactionnelle.....	22
II.3.3. Section de fractionnement:	24
II.3.3.1. Système de stabilisateur des Magnaformats (colonne 100-C-4):.....	25
II.3.3.2. Système de splitteur des magnaformats (colonne 100-C-5):	26
II.3.3.3. Système de splitteur du toluène des magnaformats (colonne 100-C-6):	26
II.3.3.4. Système de splitteur de C ₄ /C ₅ des magnaformats (colonne 100-C-7):.....	27
L'objectif du splitteur de C ₄ /C ₅ des magnaformats 100-C-7 est de séparer la coupe C ₄ (GPL) du produit liquide de tête net du stabilisateur des magnaformats 100-C-4, pour minimiser la coupe C ₄ (GPL) dans le fond et maximiser la récupération de C ₅ dans le produit de fond. La coupe C ₅ dans le produit de tête net doit être minimisée.	27
II.3.4. Section d'absorption du gaz net de magnaforming:.....	28

Chapitre III:

Procédé de reformage catalytique

III.1. Introduction	31
III.2. Historique et évolution du reformage catalytique:	31
III.3. Mise en œuvre industrielle:	32
III.3.1. Différents types de procédés de reformage catalytique.....	32
III.3.2. Principe de fonctionnement:	33

III.3.2.1. Procédés semi-régénératifs et régénératifs cycliques:	33
III.3.2.2. Procédés régénératifs en continu:	34
III.3.3. Réacteurs de reformage:	35
III .4. Chimie du procédé:.....	36
III.4.1. La charge naphta:	36
III .4.1.1. Définition:	36
III .4.1.2. Composition de la charge:	37
III .4.1.3. Alimentation à la section de pré-traitement:.....	37
III .4.1.4. Coupe de naphta à la section de réaction du Magnaforming:	38
III.4.2. Indice d'octane:.....	39
III .4.2.1. Définition:	39
III .4.2.2. Indice d'octane des hydrocarbures	39
III .5. Poisons dans la charge:	41
III.5.1. Soufre:	41
III.5.2. Azote:	41
III.5.3. Eau:.....	41
III.5.4. Métaux:.....	42
III.6. Principales réactions chimiques de reforming:	42
III.5.1. Déshydrogénation des Naphtènes en aromatiques:	42
III.5.2. déshydroisomérisation des Naphtènes:	43
III.5.3. Déshydrocyclisation des Paraffines:	44
III.5.4. Hydrocraquage des paraffines et des naphtènes:	44
III.5.5. Déméthylation:.....	46
III.5.6. Désalkylation des Aromatiques:	46
III.5.7. Formation de coke:.....	47

III.7. Impact des variables opératoires:	47
III.7.1. Température:.....	47
III.7.2. Pression.....	48
III.7.3. Vitesse spatiale:.....	48
III.7.4. Rapport molaire H ₂ /HC:	48
III.7.5. Rapport Eau-Chlore:	49
III.8. Conclusion:	50

Chapitre IV:

Catalyseurs de Reformage Catalytique

IV.1. Introduction:	51
IV.2. Définition et rôle des catalyseurs:	51
IV.2.1. Définition:.....	51
IV.2.2. Rôle du catalyseur:.....	51
IV.2.3. Types des catalyseurs:	51
IV.3. Catalyse hétérogène:	52
IV.3.1. Notions de catalyse hétérogène:	52
IV.3.2. Définition de la catalyse hétérogène:	53
IV.3.3. Mode d'action des catalyseurs solides:	53
IV.3.3.1. Transport des réactifs depuis la phase homogène jusqu'à la surface du catalyseur:	54
IV.3.3.2. Phénomène Catalytique	54
IV.3.3.3. Évacuation des produits vers la phase homogène:	55
IV.3.4. Propriétés des catalyseurs industriels solides:	55
IV.3.4.1. Propriétés catalytiques:	55
IV.3.4.2. Propriétés physico-chimiques :.....	57

IV.3.4.3. Propriétés physico-mécaniques :	58
IV.3.4.4. Propriétés thermiques :	58
IV.4. Les catalyseurs de reformage catalytique:	59
IV.4.1. Catalyseurs à base des métaux nobles:	59
IV.4.2. Fonctions du catalyseur:.....	60
IV.4.3. Catalyseur de l'unité 100 magnaforming:.....	61
IV.4.4. Performances du catalyseur:.....	62
IV.4.5. Equilibre eau / chlore:	62
IV.4.6. Maintien des performances du catalyseur:	63
IV.5. Causes de la désactivation des catalyseurs:	64
IV.5.1. Causes physiques:	64
IV.5.2. Formation de coke:.....	65
IV.5.3. Empoisonnement par des impuretés:.....	65

Chapitre V:

Procédure de la régénération

V.1.Introduction:	69
V.2.Vieillessement du catalyseur et régénération:.....	69
V.3. Détérioration du catalyseur du fait d'un dépôt de coke causé par la charge de départ: 71	
V.4. Échelle de temps de la désactivation et choix du réacteur:.....	72
V.5. La régénération:	74
V.5.1. Procédure de la régénération.....	75
V.5.1.1.Phase de préparation de la section réactionnelle.....	75
V.5.1.2. Phase de préparation du circuit de régénération	75
V.5.1.3.Phase de combustion	75
V.5.1.4. Phase d'oxychloration	78

V.5.1.5. Phase de réduction.....	79
V.5.1.6. Phase de sulfuration.....	80
V.6. Régénération du catalyseur UOP R86	81
V.6.1. Historique du catalyseur UOP R86	81
V.6.2. Les principales étapes et leurs objectifs:	82
Conclusion:	89

Chapitre VI:

Partie Calcul

VI.1. Introduction:	98
VI.2. Calcul de la quantité du chlore injecté pendant la régénération du catalyseur:	98
VI.2.1. Conditions opératoires de la régénération:	98
VI.2.2. Calcul de la quantité de Chlore à injecter pendant la combustion:	98
VI.2.3 Quantité de chlore à injecter pendant la phase d'oxychloration:	100
VI.3. Calcul de la quantité de coke brûlé par l'air dans les réacteurs:	101
VI.3. 1.Calcul de la quantité d'oxygène nécessaire pour brûler le coke:	101
VI.3.2. Calcul du nombre de mole d'O ₂ consommé lors de la combustion du DCP (1,2-Dichloropropane):	101
VI.4. Calcul la quantité du coke:.....	102
VI. 4.1. Calcul du pourcentage de carbone brûlé dans chaque réacteur (% C Rx):	102
VI. 5. Situation de l'unité avant et après la régénération:	107
VI. 5.1. Chute de température le long du lit catalytique ΔT :	107
VI. 5.2. Perte de charge le long du lit catalytique ΔP :	108
VI. 5.3. Température moyenne pondérée des réacteurs (WAIT):	109
VI. 5.4. L'indice d'octane:	109
Conclusion générale	112

Recommandations	113
Références Bibliographiques	
Annexes	

Liste des figures

Chapitre I :

Figure N° I-1: evolution de la consommation annuelle du petrole.....	5
Figure N° I-2: Evolution de la consommation des ressources non renouvelables 2012-2035...	5
Figure N° I- 3: Exemples D'hydrocarbures Naphteniques	7
Figure N° I -4: Exemples D'hydrocarbures Aromatiques.....	7
Figure N°I-5: Schema des procedes de raffinage.	13

Chapitre II :

Figure N° II- 1: Situation Geographique De La Ra1/K Dans La Zone Industrielle De Skikda.	17
Figure N° II-2: Schema simplifie de procede de pretraitement de l'unite U-100.	22
Figure N° II-3: Schema simplifie de section reactionnelle de l'unite U-100.....	24
Figure N°II-4: Schema simplifie de section de fractionnement de l'unite U-100.....	25
Figure N° II-5: Schema simplifie de section d'absorption de l'unite U-100.	30

Chapitre III :

Figure N° III -1: Schema du procede du reformage catalytique semi-regeneratif.	34
Figure N° III -2: Schema du procede de reforming catalytique cyclique.	34
Figure N° III -3: Reformage catalytique procede continu	35
Figure N° III-4: Reacteur de reformage catalytique a lit fixe	36

Chapitre IV :

Figure N ° IV -1:Differentes etapes d'une raction catalytique	53
Figure N° IV -2: Represente une observation en microscopie electronique de la coupe d'un grain de catalyseur poreux.....	54
Figure N° IV -3: Phenomene catalytique du catalyseur.....	54
Figure N° IV -4: Schema simplifie du support d'alumine.	60
Figure N° IV-5: Catalyseur bi-fonctionnels du reforming catalytique	61
Figure N° IV -6 Equilibre d'elution du chlore sur le catalyseur de reformage.	63
Figure N° IV -7: desactivation des catalyseurs metalliques (m) et des zeolithes (z). causes, effets et solutions	68
Figure N° IV -8: Desactivation des catalyseurs par frittage, depot de coke, poison	68

Chapitre V :

Figure N° V-1: Exemple de la degradation des performances du catalyseur a cause d'un depot de coke.	69
Figure N° V-2: L'evolution des performances du catalyseur au cours de plusieurs cycles successifs.	70
Figure N° V-3: choix de reacteur et mode de regeneration en fonction de l'echelle de temps de la desactivation du catalyseur	73
Figure N° V-4: reacteurs a lit mobile.....	73
Figure N° V-5: Reacteurs a lit fixe	74
Figure N° V-6: Procedure de la regeneration	75
Figure N° V-7 Regeneration du catalyseur de reformage catalytique -principales etapes-	80
Figure N° V-8: Circuit de neutralisation a la soude pendant la regeneration de l'unite 100 ...	84
Figure N° V- 9: Schema marche normale de l'unite 100.....	90
figure n° V- 10: schema arret de l'unite 100	91
Figure N° V- 11: Schema purge de la section reactionnelle a l'azote lors de la regeneration .	92
Figure N° V-12: Schema injection d'air de combustion.....	93
Figure N° V-13: Schema injection d'air de combustion et de chlore DCP	94
figure n° V-14: schema balayage azote.....	95
figure n° V-15: schema la phase reduction	96
Figure N° V- 16: Schema l'etape de sulfuration	97

Chapitre VI :

Figure N° VI- 1: Ballon De Separation.....	98
Figure N° VI- 2: Ratio Eau/Chlore par cycle de catalyse.....	100
Figure N° VI- 3: La variation de ΔT_{rx} de chaque reacteur en fonction du temps.....	105
Figure N° VI-4: Diagrammes K_{uop}	111

Liste des Tableaux

Chapitre I :

Tableau N° I-1: Des exemples de paraffines	6
Tableau N° I-2: La teneur en huiles de base et leur qualite	9

Chapitre III :

Tableau N° III-1: Proprietes de l'alimentation a la section de pre-traitement.	37
Tableau N° III- 2: proprietes de la coupe de naphta comme charge de la section de reaction du magnaforming.....	38
Tableau N ° III- 3: Indice d'octane de differentes familles d'hydrocarbures.	39
Tableau N°III-4: Ron et nom de quelques composes a 7 atomes de carbone.	39
Tableau N° III-5: Calcul de l'indice d'octane.	40
Tableau N° III-6: Conditions operatoires convenables pour differentes reactions	47

Chapitre IV:

Tableau N° IV-1: Principaux types de catalyseurs.....	52
Tableau N° IV-2:Proprietes catalytiques	57
Tableau N° IV -3: Fiche Technique du catalyseur de reformage catalytique uop	61
Tableau N° IV-4: Duree de vie du catalyseur UOP R86	62
Tableau N° IV-5: Teneurs maximales en impuretes de la charge au reformage catalytique ...	67

Chapitre V:

Tableau N° V-1: Les differentes phases des reactions.....	78
Tableau N° V-2: injection DCP phase combustion	85
Tableau N° V-3:Recapitulatif de la combustion primaire.....	85
Tableau N° V-4: Le dechargement et tamisage des reacteurs.....	86
Tableau N° V-5: Le chargement des reacteurs.....	86
Tableau N° V-6: Injection dcp phase d'oxychloration	87
Tableau N° V-7: Injection du DMDS	88
Tableau N° V-8: Injection du DCP en fonction de l'humidite dans le grm	89

Chapitre VI :

Tableau N° VI-1: Conditions operatoires de la regeneration	98
Tableau N° VI-2: Valeurs tension/vapeur de l'eau en fonction de la temperature.....	99
Tableau N° VI-3: Proprietes du DCP.....	99

Tableau N° VI-4 : La somme des differences de temperatures des 4 reacteurs	102
Tableau N° VI-5: Volume dans chaque reacteur	104
Tableau N° VI-6 : Pourcentage en poids du coke brule par rapport au poids du catalyseur.	106
Tableau N° VI-7: Chute de temperature le long du lit catalytique.	107
Tableau N° VI- 8: Perte de charge le long du lit catalytique	108
Tableau N° VI-9: Les analyses GRM avant et apres la regeneration	108
Tableau N° VI-10: Temperature moyenne ponderee des reacteurs (Wait).....	109
Tableau N° VI- 11: L'indice d'octane avant et apres la regeneration.	109
Tableau N° VI- 12 : Analyse PONA de la charge.	110
Tableau N° VI-13: Distillation ASTM de charge.....	110
Tableau N° VI-14: Methode de Calcul K_{uop} et N+2a	110
Tableau N° VI-15: Suivi indice de reformabilite avant et apres la regeneration.	111

Conclusion:

Tableau : Les paramètres clés du procédé avant et après cette régénération. .	112
---	-----

Liste des abréviations :

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

RA.1K : la raffinerie de Skikda.

AIE:L'Agence Internationale de l'Énergie

GPL : Gaz de Pétrole Liquéfiés.

CTE : LA CENTRALE THERMOELECTRIQUE.

HP : Vapeur haute pression.

MP : Vapeur moyenne pression.

BP : Vapeur basse pression.

NO : nombre d'octane.

MELEX : Mélange et Expédition.

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

BRI : Brut Réduit Importé.

UOP : Universal Oil Products.

IFP: institut français du pétrole

P_{H2}: la pureté d'hydrogène

LHSV : La vitesse spatiale horaire du liquide

HC : hydrocarbures

Wppm : Weight Parts per Million (Pièces de poids par million)

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

ASTM : American Society for Testing and Materials

PSV : Pressure Safety Valve (Vanne de sécurité)

API : american petroleum institute

VOL: volume

IBP :(Initial Boiling Point)

FBP :(Final Boiling Point)

Pds% : pourcentage by mass

R-86 : catalyseur de magnaforming engelhard série- 86

Pt : platine

Al₂O₃ : alumine

P : pompe

C : colonne

E : échangeur

MEA : Aéroréfrigérant

V : ballon (vacuum)

F: four

FG: fioul gaz

LIC: Level Indicator Controller

Pic : pressure indicator controller

TIC : temperature indicator controller

SOR : début de cycle

EOR : fin de cycle

GRM : gaz de recyclage magnaforming

T°c : température (c)

WATB: Température moyenne pondérée du lit catalytique.

WAIT : température d'entrée moyenne pondérée.

PONA : paraffines, oléfines, naphènes, aromatiques.

E : entrée du réacteur.

S : sortie du réacteur.

CCL₄ : tétrachlorométhane

TV : tension de vapeur (kg/cm²)

DCP : 1.2 Dichloropropane

DMDS: Disulfure de diméthyle

V_{O₂} : volume d'oxygène dans l'air(Nm³)

n_{O₂T} : Nombre de mole total d'oxygène dans l'air (kmoles)

M_{DCP} : masse molaire de DCP (kg/kmol)

ρ_{DCP} : masse volumique de DCP (kg/L)

n₂ : l'oxygène consommé par le coke

n_C : Le nombre de moles de carbone brûlé.

%C_{Rx} : du pourcentage de carbone brûlé dans chaque réacteur

ΣΔT_{RX} : la somme des différences de température (entrée – sortie) d'un réacteur pendant la phase combustion (chaque heure).

ΣΔT : la somme des différences de température des 4 réacteurs.

ΔP: perte de charge (kg/cm²)

R2, R3, R4, R5 : réacteur de magnafoming

mC: masse total du coke brûlé en Kg.

mc_X: masse de coke brûlé dans chaque réacteur en Kg.

V_c : Le volume du catalyseur

M : Masse du catalyseur en Kg

ρ : Masse volumique du catalyseur en Kg/m³

V : volume du catalyseur en m³

%C_X : Le pourcentage partiel de carbone brûlé en poids par rapport au poids du catalyseur dans chaque réacteur.

%C : Le pourcentage en poids du coke brûlé par rapport au poids du catalyseur

Introduction Générale

Introduction Générale

L'énergie, d'une importance cruciale dans la vie quotidienne, joue un rôle très important au développement socio-économique. L'économie mondiale repose sur l'utilisation du pétrole et tous les procédés industriels utilisent directement ou indirectement cette forme d'énergie.

Le raffinage du pétrole c'est l'ensemble des traitements et transformations qui permet d'améliorer les caractéristiques d'un produit et de fabriquer, à partir d'un produit brut, un produit commercial.

Le raffinage ne se limite plus aujourd'hui à la séparation des différents hydrocarbures. Des procédés chimiques complexes sont également mis en œuvre afin d'optimiser les produits finaux. Les différentes coupes pétrolières peuvent ainsi subir des transformations, des améliorations et des mélanges pour obtenir des produits commercialisables et répondre notamment aux nouvelles normes environnementales.

L'application des nouvelles normes antipollution en particulier utilisation des pots catalytiques nécessitant l'emploi de carburant sans plomb impose aujourd'hui une augmentation accrue de l'indice d'octane de la base hydrocarbonée, l'usage de ces carburants sans plomb intensifie donc le rôle des procédés de conversion catalytique des hydrocarbures par exemple le reformage catalytique du naphte pour convertir l'essence à faible indice d'octane en essence à indice d'octane élevé, et pour produire du benzène, du toluène et du xylène.

Au cours de ce processus, l'activité et les performances d'un catalyseur se dégradent souvent à cause d'un dépôt de coke à sa surface, et quand l'activité et la sélectivité deviennent insuffisantes, Donc il est nécessaire de procéder à la régénération du catalyseur pour lui restituer, au moins partiellement, ses performances initiales.

De ce fait, nous avons étudié la troisième régénération du catalyseur UOP-R86 de reformage catalytique (magnaforming) de la raffinerie de Skikda après un cycle de 21 mois et ainsi d'interpréter et comparer les paramètres clés du procédé avant et après cette régénération.

L'objectif de notre travail est de suivre les différentes étapes de la régénération dans le but d'améliorer l'indice d'octane et récupérer les caractéristiques du catalyseur pour permettre une meilleure exploitation dans le prochain cycle.

- Dans le premier chapitre on a parlé de généralités sur le pétrole brut.
- Dans le deuxième chapitre nous avons essayé de donner une présentation du complexe RA1K ainsi qu'une description détaillée de l'installation de l'unité de reformage catalytique U100, pour mieux comprendre son fonctionnement.

- Dans le troisième chapitre on a discuté sur le procédé de reformage catalytique et les différentes réactions qui peuvent se passer dans les différents réacteurs.
- Ainsi dans le quatrième chapitre on a parlé de la théorie de la catalyse et la présentation du catalyseur de l'unité magnaforming UOP R86.
- Le cinquième chapitre décrit le procédé de régénération.
- Le sixième chapitre est consacré à la partie calcul et l'interprétation de la situation de l'unité avant et après la régénération et enfin on termine par une conclusion générale.

Chapitre I:
Généralités sur le pétrole brut

I.1 Introduction:

L'homme a toujours eu besoin d'énergies pour vivre, mais depuis le 18^{ème} siècle, il compte sur les ressources non renouvelables qui s'épuisent un peu plus chaque jour. La plus grande quantité d'énergie utilisée dans le monde est d'origine fossile, comme le pétrole, le charbon, ou le gaz, malheureusement cette énergie est insuffisante pour les besoins énergétiques des générations futures. De plus ces énergies polluent et aggravent l'effet de serre déjà bien prévalent. Donc cette pollution pouvait constituer une réelle menace pour la terre et pour son équilibre.

À partir des années 50, Le pétrole est devenu la première source d'énergie mondiale, fournissant près de la moitié de la demande totale d'énergie primaire, ce qui fait que notre civilisation industrielle moderne en est dépendante, et cette dépendance se constate d'après son approvisionnement à grande échelle [13]. En effet il satisfait plus de 30 % des besoins énergétiques de la planète.

C'est la principale matière première des carburants qui alimente les transports (voitures, camions, avions) et est la matière première irremplaçable pour l'industrie de pétrochimie pour un grand nombre de produits de la vie quotidienne: matières plastiques, peintures, colorants, cosmétiques, etc... [14]

Le pétrole sert aussi comme combustible dans le chauffage domestique et comme source de chaleur dans l'industrie, mais dans une moindre mesure ; il ne représente que 4,6% de l'électricité mondiale, les autres sources d'énergie électrique étant nombreuses (nucléaire, charbon, gaz, hydraulique, éolienne). [14]

I.2. Le pétrole:

I.2.1. Historique de Pétrole:

L'histoire du pétrole remonte à l'Antiquité, mais l'approvisionnement était limité aux affleurements naturels de pétrole, et au pétrole trouvé en creusant des puits pour trouver de l'eau potable ou de la saumure. Les civilisations mésopotamiennes s'en servaient comme produit pharmaceutique, cosmétique, comme combustible pour les lampes à huile et dès 6000 avant J.-C. pour le calfatage des bateaux. En 1855, George Bissell et Jonathan Eveleth apprennent que le pétrole qu'on trouve très facilement dans le Nord-Est des États-Unis (et qui était utilisé jusque-là par les Indiens et les premiers colons pour l'éclairage) pouvait fournir du pétrole lampant par distillation. Les deux hommes créent alors la société « Pennsylvania Rock Oil Company »

À la même époque, l'industrie pétrolière naît en Roumanie, avec la première raffinerie en 1857 à Ploiești, qui alimentait les 1000 lampes de l'éclairage public de Bucarest (capitale

de la Roumanie). La « Pennsylvania Rock Oil Company » devient en 1858 la « Seneca Oil » (suite à un désaccord entre associés) et engage alors un retraité des chemins de fer nommé Edwin Drake comme prospecteur. Ce dernier fore donc son puit à Titusville en Pennsylvanie, et produit les premiers barils Américains. Les États-Unis en produisaient 274 tonnes en 1859. Dès 1862, les États-Unis produisaient 3 millions de barils [14].

I.2.2. Définition:

Le pétrole brut est un liquide noir, quelques fois à reflets verdâtres et généralement plus léger que l'eau de densité varie entre $0,7 \div 0,9$. Il est plus ou moins fluide suivant son origine, et son odeur habituellement forte et caractéristique. Le pétrole est constitué par un mélange complexe de très nombreux composés hydrocarbures pour la plus part, et souvent un peu des traces des composés oxygénés et azotés et un peu de soufre à l'état de combinaison organiques. On le rencontre dans les bassins sédimentaires, où il occupe les vides de roches poreuses appelées réservoirs. Les gisements de pétrole correspondent à une accumulation dans une zone où le réservoir présente des caractéristiques favorables et constitue un piège: la fuite du pétrole - moins dense que l'eau - est rendue impossible vers le haut par la présence d'une couverture imperméable (argiles, sel) et latéralement par une géométrie favorable (dôme anticlinal, biseau de sables dans des argiles) [13]

I.2.3. Evolution des besoins énergétiques de pétrole:

Aujourd'hui, il n'existe pas encore d'alternative aussi économique et efficace pour assurer les besoins énergétiques du transport. Les recherches se multiplient, mais les solutions trouvées sont encore coûteuses et ne nous permettront pas de nous passer immédiatement d'une énergie familière sur l'utilisation de laquelle un grand nombre de progrès peuvent encore être accomplis. Même chose pour la fabrication des plastiques: si les chimistes redoublent d'efforts pour mettre au point de nouveaux procédés permettant de substituer au naphta, issu du pétrole brut, d'autres matières premières (comme le sucre ou les déchets végétaux), les bioplastiques ne devraient représenter en 2020 qu'1% de la production mondiale (Figure I.1) [14].

Le pétrole restera une énergie incontournable dans les décennies à venir. En Europe, en 2012, le pétrole représentait 33 % dans l'énergie primaire, 39 % dans l'énergie finale et 94% dans le transport.

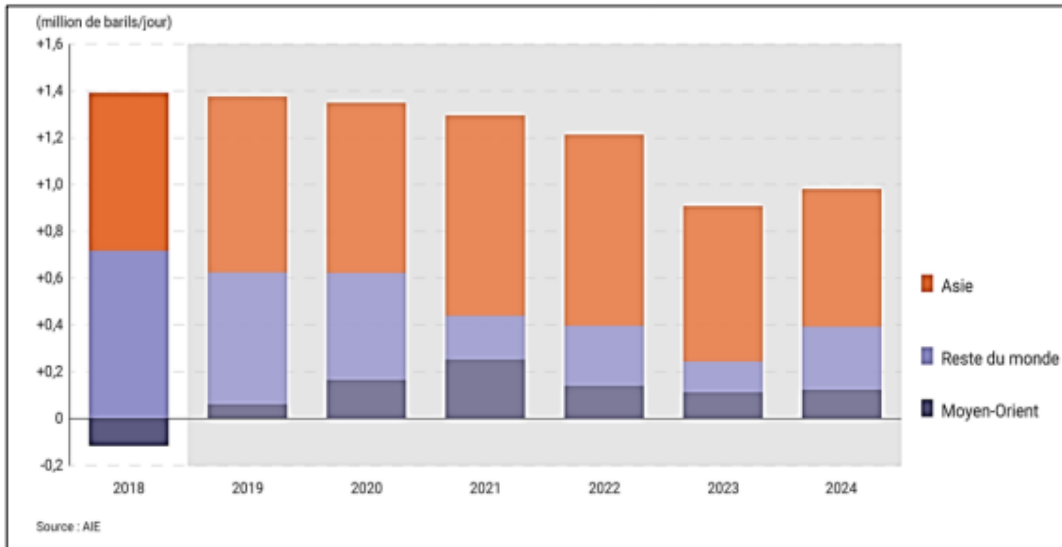


Figure N° I-1: Evolution de la consommation annuelle du pétrole [14].

Même si sa part est appelée à baisser dans le bouquet énergétique mondial, de 33 à 27% d'ici 2035, le pétrole restera donc prépondérant dans les décennies à venir. L'Agence Internationale de l'Énergie (AIE) prévoit ainsi qu'à l'horizon 2035 (Figure I.2), il devrait fournir encore près de 80% de l'énergie nécessaire au transport en Europe, du fait notamment d'une augmentation de la demande dans le transport maritime et aérien international [5].

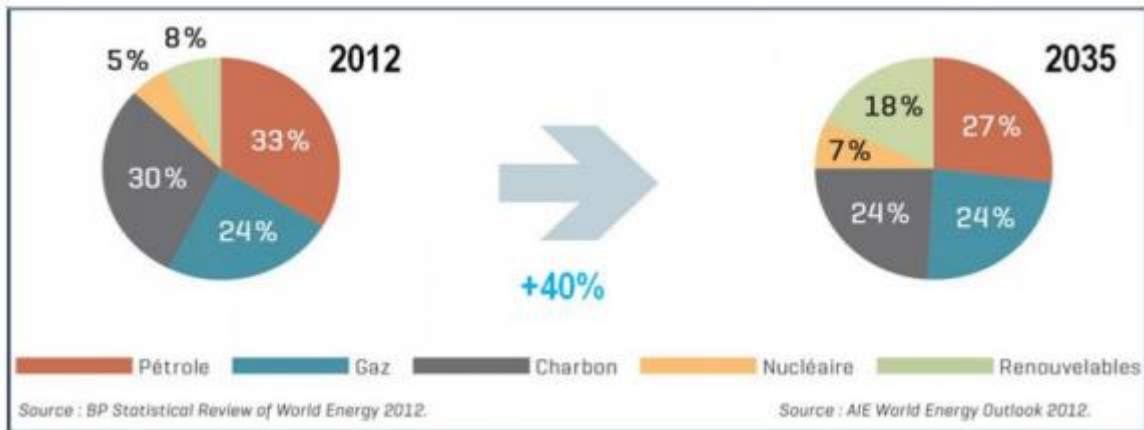


Figure N° I-2: Evolution de la consommation des ressources non renouvelables 2012-2035 [14].

I.2.4. Composition du pétrole brut:

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

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

I.2.4.1. Hydrocarbures paraffiniques (alcanes):

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

Tableau N° I- 1: Des exemples de paraffines [13]

Densité	T _{ébullition}	Masse molaire	formule développée	Formule globale	Nom
0.260	-161.5	16.0	CH ₄	CH ₄	Méthane
0.377	-88.6	30.1	CH ₃ —CH ₃	C ₂ H ₆	Ethane
0.508	-42.1	44.1	CH ₃ – CH ₂ – CH ₃	C ₃ H ₈	Propane
0.585	-0.5	58.1	CH ₃ – CH ₂ – CH ₂ – CH ₃	C ₄ H ₁₀	Butane

I.2.4.2. Hydrocarbures naphténiques:

Ce sont des hydrocarbures cycliques saturés de formule brute C_nH_{2n} . Le pétrole à base naphténiq ue est utilisé pour l'obtention des huiles car ils possèdent un grand indice de viscosité, mais aussi ce sont des bons composants des carburateurs à cause de leur grand pouvoir calorifique. [15]

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

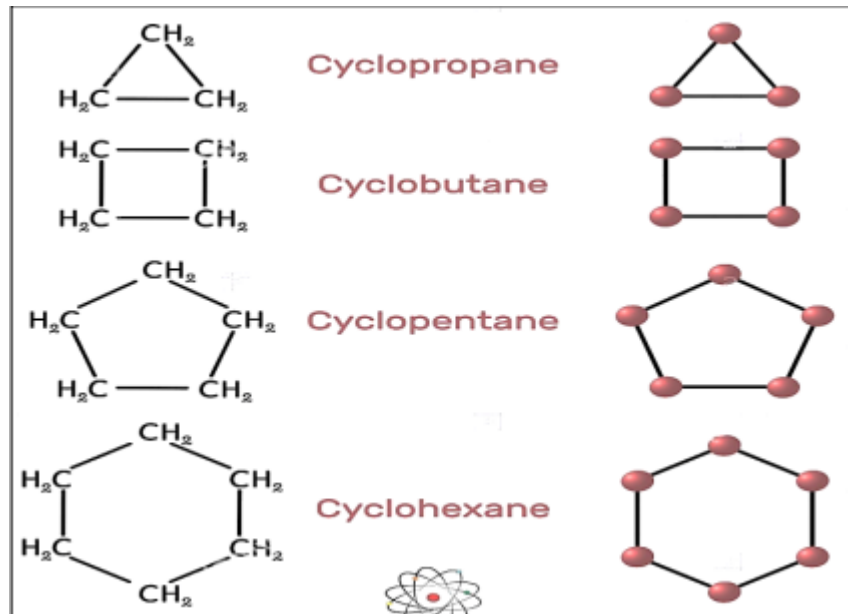


Figure N° I- 3: Exemples d’hydrocarbures napténiques [13].

I.2.4.3. Hydrocarbures aromatiques:

Ce sont des hydrocarbures cycliques non saturés de formule brute C_nH_n, le premier nombre de cette famille est le benzène. Le benzène est désiré dans les essences car il améliore son indice d’octane. Les hydrocarbures aromatiques à plus grande masse moléculaire se trouvent dans le kérosène et le gasoil et la majeure partie dans les huiles. Plus de ces trois principaux groupements il existe dans le pétrole.

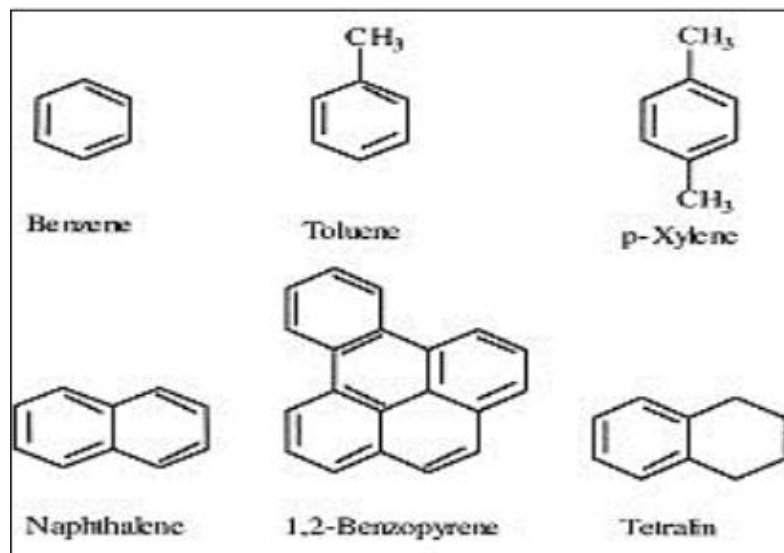


Figure n° I -4: Exemples d’hydrocarbures aromatiques [13].

I.2.4.4. Les composés sulfurés:

Pratiquement tous les pétroles contiennent des composés sulfurés et leurs teneurs varient largement d’un pétrole à un autre. Ils diminuent l’indice d’octane des essences et ils forment des gommages dans les essences, on les divise généralement en trois parties:

- Les composés sulfurés à base d'acide (H₂S: acide sulfurés, RSH mercaptans), ils peuvent se dissoudre dans l'eau et donner l'acide sulfurique H₂SO₄ (corrosif).
- Les sulfures et les polysulfures (R-S-R' sulfures, R-SS-R' polysulfures), Avec l'augmentation de température il y a formation de H₂S et R-SH.
- Les composés sulfurés à grande masse moléculaire, se trouvent principalement dans les mazouts et les goudrons.

I.2.4.5. Les composés azotés:

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

I.2.4.6. Les composés oxygénés:

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

I.2.5. Classification du pétrole:

La classification est très importante car elle basée sur les méthodes de traitement de se pétrole. On distingue trois méthodes suivant:

I.2.5.1. Méthode industrielle:

Les pétroles sont répartis dans la pratique industrielle en: trois types selon leurs densité tels que:

- Pétrole Léger avec $\rho_{15}^{15} < 0,828$;
- Pétrole Moyen avec $0,828 < \rho_{15}^{15} < 0,884$;
- Pétrole lourd avec $\rho_{15}^{15} > 0,885$;

I.2.5.2. Méthode chimique:

D'après les familles des hydrocarbures dans le pétrole brute ; on distingue:

- Pétrole paraffinique: (USA).
- Pétrole Naphténique: (république d'Azerbaïdjan).
- Pétrole paraffino-Naphténique: (Algérie).
- Pétrole Aromatique: (Indonésie).

I.2.5.3. Méthode technologique:

Cette classification basée sur la connaissance de la:

a. Teneur en Soufre dans le pétrole brut et dans les fractions pétrolières:

- Pétrole peu sulfureux si la teneur ne dépasse pas 0.5%.

- Pétrole sulfureux si la teneur est comprise entre 0.5 -2 %.
- Pétrole très sulfureux si sa teneur > 2 %.

b. Teneur en fractions Claires " PF = 350 C°:

- Teneur élevée en fraction à PF= 350 C°: > 45% (pétrole léger);
- Teneur moyenne en fraction à PF= 350 C°: entre 30 et 45% (pétrole moyen);
- Teneur faible en fraction à PF= 350 C°: < 30% (pétrole lourd) ;

c. En fonction de La teneur en huiles de base. [16]

En fonction de la teneur d'huile de base et d'huile résiduelle on distingue quatre groupes du pétrole, et en fonction de leurs qualités (indice de viscosité) on distingue deux sous-groupes:

Tableau N° I-2: La teneur en huiles de base et leur qualité [16]

Groupe	Teneur en huile de base par rapport au pétrole	Teneur en huile de base par rapport au mazout	Sous groupe	Indice de viscosité
M1	> 25	>45	I1	<85
M2	15-25	>45	I1	<85
M3	15-25	30-45	I2	40-85
M4	< 30	<30	I2	40-85

d. En fonction de La teneur des paraffines: En fonction de la teneur en paraffines; En distingue trois espèces de pétrole:

- P1 – pétrole peu paraffinique < 1.5 %.
- P2 – pétrole paraffinique 1.5 – 6 %.
- P3 – pétrole très paraffinique > 6 %.

La méthode technologique est la plus complète et permet de choisir le schéma adéquat de traitement. [16]

I.2.6. Spécification du pétrole:

I.2.6.1. La densité (specific gravity):

La connaissance de la densité a une importance commerciale car la cotation des pétroles bruts dépend de cette propriété, souvent exprimée en degré API. Dans une même région géographique, la densité du brut varie d'un gisement à un autre, on observe aussi, dans le même champ, des variations de densité d'un puits à un autre [17].

I.2.6.2. Point d'écoulement:

Lorsque le pétrole brut est exposé au froid, on n'observe pas, comme pour un produit pur, un passage net de l'état liquide à l'état solide. Il apparaît d'abord une augmentation plus ou moins importante de la viscosité, si l'abaissement de la température est suffisant, le pétrole brut cesse d'être fluide et s'approche de l'état solide. Le point d'écoulement des pétroles bruts est mesuré pour donner une indication approchée sur la pompabilité. En fait, l'agitation du fluide provoquée par le pompage, peut empêcher ou détruire la formation des cristaux de paraffines, conférant ainsi aux bruts une certaine fluidité au-dessous de la température d'écoulement mesurée [17].

I.2.6.3. Viscosité:

La mesure de la viscosité des pétroles bruts à différentes températures est particulièrement importante pour le calcul des pertes de charge dans les pipelines ainsi pour la spécification des pompes et des échangeurs. La viscosité d'un brut paraffinique augmentera rapidement si la température baisse, par contre pour le brut naphénique ou mixte l'accroissement de la viscosité sera plus progressif [17].

I.2.6.4. Tension de vapeur et point d'éclair:

La mesure de la tension de vapeur et du point d'éclair du pétrole brut permet d'estimer la teneur en hydrocarbures. On admet généralement que le pétrole brut ayant une tension de vapeur supérieure à 0,2 bars à 37,8°C a un point d'éclair inférieur à 200°C. [17]

I.2.6.5. Teneur en soufre

Le pétrole brut contient des hydrocarbures sulfurés, de l'hydrogène sulfuré dissous et parfois même du soufre en suspension. D'une manière générale, la teneur totale en soufre est comprise entre 0,05 % et 5% en poids [17].

I.2.6.7. Teneur en azote:

Le pétrole brut renferme des hydrocarbures azotés sous forme basique (quinoléine, iso quinoléine, pyridine) ou neutres. Ces composés peuvent être malodorants ou avec une odeur agréable. Il se décompose sous l'action de la chaleur pour donner des bases organiques ou de l'ammoniac qui réduisent l'acidité des catalyseurs des unités de transformation [7].

I.2.6.8. Teneur en eau, sédiments et sels:

Le pétrole brut contient, en très faibles quantités, de l'eau, des sédiments et des sels minéraux dont la majeure partie est dissoute dans l'eau, le reste se trouvant sous forme de cristaux très fins. Ces produits peuvent détériorer les équipements: corrosion, érosion, dépôt et bouchage. [17]

I.3. Le raffinage du pétrole:

I.3.1. Définition:

Le raffinage du pétrole est l'une des principales activités du groupe SONATRACH. Le raffinage du pétrole débute par la distillation, ou fractionnement, du pétrole brut en vue de le séparer en différents groupes d'hydrocarbures. Les produits obtenus dépendent directement des caractéristiques du brut traité. On transforme ensuite la plupart de ces produits de distillation en produits plus facilement utilisables, en modifiant leurs structures physique et moléculaire par craquage, reformage et par d'autres procédés de conversion, puis on soumet les produits obtenus à divers procédés de traitement et de séparation tels que l'extraction, l'hydrocraquage pour aboutir aux produits finis.

Le nombre et les types de procédés utilisés dans les raffineries modernes dépendent avant tout de la nature de la matière première brute et des exigences relatives aux produits finis. Ils sont aussi fonction de divers facteurs économiques: prix du brut, valeur des produits et accès à l'eau, à l'électricité, aux réseaux de transport, etc. L'ordre chronologique dans lequel les divers . L'ordre chronologique dans lequel les divers .]8[procédés ont été introduits est indiqué dans le tableau n° I -1 (**voir Annexe 6**) [18]

I.3.2. Généralité sur le raffinage:

I.3.2.1. Le raffinage dans le monde:

Au cours de l'année 2000, la capacité mondiale de raffinage est restée pratiquement stable avec un total de 4064 Mt/an. Cette stabilité résulte d'un équilibre entre une diminution de capacité de 65 Mt/an dans les pays de l'ancien bloc soviétique, et une augmentation de 55 Mt/an en Asie (26,1 Mt/an), Amérique du sud (11,4 Mt/an) et Afrique 11,0 Mt/an. L'année 2000 a vu plus précisément la mise en service de quatre nouvelles raffineries, correspondant à une augmentation de la capacité de traitement de 19,5 Mt/an: deux pour la zone Asie Pacifique, une en Afrique et la quatrième en Russie. Les fermetures les plus notables sont celles des trois raffineries de Groznyï en Russie à la suite de leur destruction partielle pendant la guerre en Tchétchène. La seule autre fermeture importante est celle de la raffinerie SHELL de Zola en Norvège (2,7 Mt/an) à la fin du premier trimestre 2002. Les dépenses mondiales de l'industrie du raffinage sont restées à un niveau stable ; les dépenses de maintenance et d'investissement sont au même niveau. Les capacités de conversion augmentent un peu par rapport à l'année 1999, avec une hausse notable de la capacité d'hydrocraquage de 32 à 42 Mt/an dans l'Union européenne et une augmentation de 5% (5 Mt/an) en craquage catalytique en Asie. Sur une plus longue période, on observe une remontée de la production d'essences à fort indice d'octane aux Etats-Unis depuis 1998, une tendance à l'augmentation des capacités

d'hydrocraquage dans toutes les zones et des capacités de craquage catalytique aux Etats-Unis et dans la zone Asie-Pacifique. Les 20 premières sociétés ont totalisé, en 2000, 49 % des capacités mondiales de raffinage, soit 4% de plus qu'en 1999, avec 2000 Mt/an. Comme en 1999, plusieurs changements sont intervenus dans leur classement du fait de la poursuite des mouvements de concentration dans le secteur pétrolier. Le groupe Exxon-Mobil (272 Mt/an de capacités de raffinage) a ravi-la première place mondiale au groupe Royal Dutch. Shell 200 Mt/an. Le groupe TotalFinaElf (125 Mt/an) passe de la 11ème à la 6ème place. Enfin, le nouvel ensemble Chevron-Texaco est désormais le quatrième raffineur mondial, avec 136 Mt/an.

I.3.2.2. Le raffinage en Algérie:

En Algérie, l'industrie de raffinage est née avec la découverte et la production du pétrole brut de Hassi Messaoud. La première unité fut construite sur les lieux même de la découverte qui a été orientée vers la satisfaction des besoins excessifs des sociétés opérantes dans le cadre de la recherche et l'exploitation de brut. Aussitôt l'indépendance acquise, l'Algérie s'est attachée à l'idée d'accéder au développement économique en avantageant la mise en place d'une industrie pétrolière par la transformation systématique de ses hydrocarbures. C'est ainsi que vont être réalisées diverses unités industrielles et des expansions de celles déjà en place en vue d'accroître les capacités de première transformation. Dans le domaine de raffinage, l'Algérie possède cinq raffineries d'une totale capacité de production de 22,3.106 t/an soit 45% environ de sa production en pétrole brut. A l'origine, ces raffineries étaient une partie intégrante dans SONATRACH. En 1982, le raffinage et la distribution des produits pétroliers sont séparés et érigés en entreprise nationale de raffinage et de distribution des produits pétroliers ERDP-NAFTAL. En 1988, le raffinage est à son tour, séparé de l'activité distribution et érigé en entreprise nationale de raffinage de pétrole NAFTEC. En avril 1998, l'entreprise devient une filiale dont les actions détenues à 100% par le holding raffinage et chimie de SONATRACH avec un capital social de 12 milliards de DA. Dénommé société nationale de raffinage de pétrole NAFTEC Spa; Ces principaux objectifs sont: Améliorer la valeur de la société sur le marché national→ Continuer à assurer la couverture des besoins en produits raffinés sur le plan quantitatif→ et qualitatif, dont un programme de suppression du plomb des essences avec une réduction actuelle à 0.40g/l depuis 01/01/1999, à 0.15g/l à partir de 01/01/2002 et suppression totale en 2005.

Intégration d'une unité isomérisation à partir de l'an 2005 pour la production de→ Eurosuper 95 (teneur en aromatique). Quant au gazole (gas-oil), une unité

d'hydrodésulfuration (HDS) est nécessaire pour être au rendez-vous des nouvelles spécifications européennes.

II.3.3. Les opérations et les procédés de raffinage de base:

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

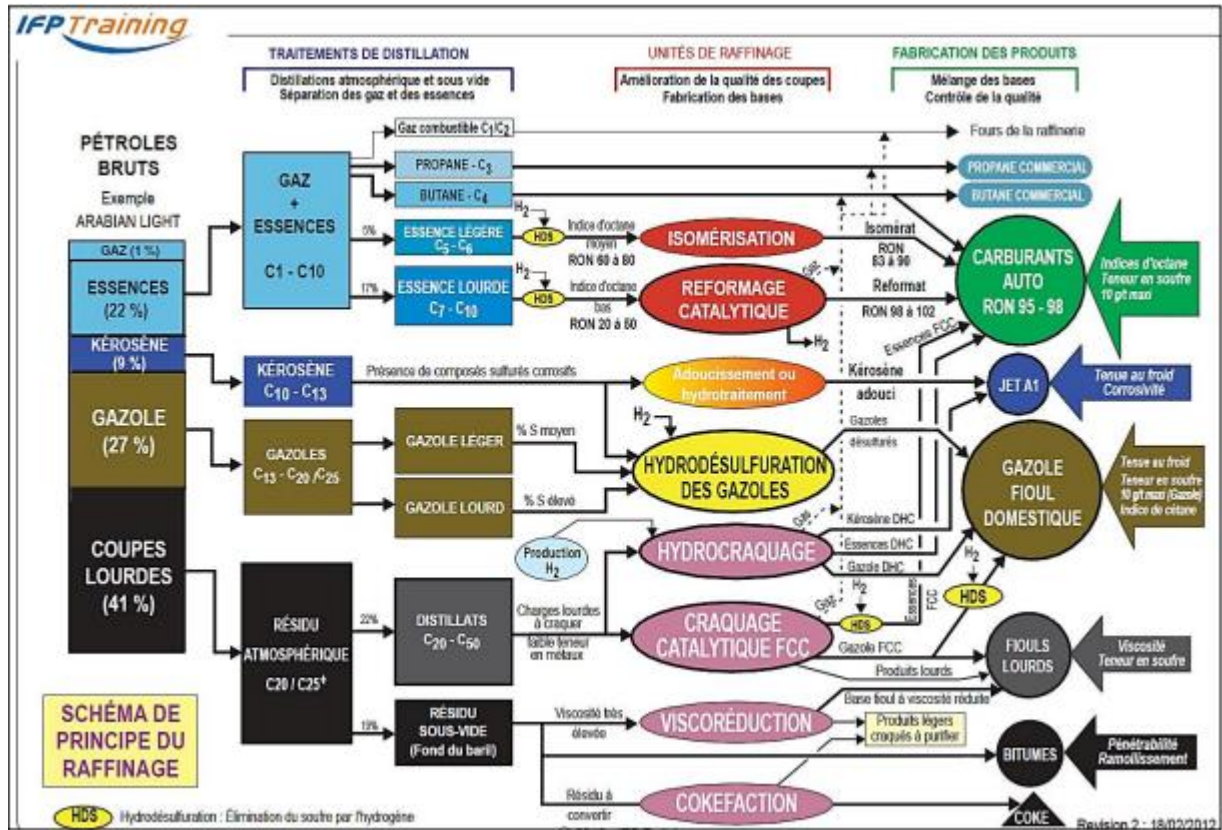


Figure N°I-5: Schéma des procédés de raffinage. [14]

- a. **Séparation:** Le pétrole brut est séparé physiquement par fractionnement, dans des tours de distillation atmosphérique et sous vide, en groupes d'hydrocarbures possédant différents intervalles d'ébullition, appelés « fractions » ou « coupes ».
- b. **Conversion:** Les procédés de conversion utilisés pour modifier la taille ou la structure des molécules d'hydrocarbures comprennent:
 - La décomposition (division) par hydrocraquage, craquage thermique et catalytique.
 - L'unification (combinaison) par alkylation et polymérisation ;
 - L'altération par isomérisation et reformage catalytique ;
 - Le traitement.
- c. **Traitement:** Depuis les débuts du raffinage, différentes méthodes de traitement ont été utilisées pour éliminer les composés non hydrocarbonés, les impuretés et les

autres constituants qui peuvent nuire aux caractéristiques de performance des produits finis ou réduire l'efficacité des procédés de conversion. Le traitement comporte à la fois des réactions chimiques et une séparation physique, comme la dissolution, l'absorption ou la précipitation, faisant appel à une variété et à une combinaison de procédés.

- d. **Formulation et mélange:** consiste à mélanger et à combiner des fractions d'hydrocarbures, des additifs et d'autres composés pour obtenir des produits finis possédant des caractéristiques de performance spécifiques.
- e. **Opérations de raffinage auxiliaires:** Parmi les autres opérations de raffinage nécessaires lors du traitement des hydrocarbures, on compte la récupération des fractions légères, l'extraction des eaux acides, le traitement et le refroidissement des déchets solides, des eaux usées et des eaux de procédé, la production d'hydrogène, la récupération du soufre et le traitement des gaz acides et des gaz de queue. [18]

I.4. Les principaux produits de raffinage du pétrole brut:

I.4.1. Les combustibles et les carburants:

Les principaux produits utilisés comme combustibles et carburants sont les gaz de pétrole liquéfiés, l'essence, le kérosène, les carburateurs, les carburants diesel, le mazout et les résidus de raffinage. [18]

I.4.2. Gaz de pétrole liquéfiés (GPL):

Ils sont constitués d'un mélange d'hydrocarbures paraffiniques et oléfiniques comme le propane et le butane. Ils servent de combustible et sont stockés et manipulés sous forme de liquides sous pression. Ils ont un point d'ébullition compris entre -74°C et $+38^{\circ}\text{C}$ environ. Ils sont incolores et leurs vapeurs sont plus denses que l'air et extrêmement inflammables. [18]

I.4.3. Essence:

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

la formation de rouille. L'essence aviation est un produit à indice d'octane élevé formulé spécialement pour assurer une bonne performance à haute altitude. L'addition à l'essence de tétraéthyl plomb ou de tétraméthyl plomb permet d'améliorer l'indice d'octane et les propriétés antidétonantes. Compte tenu des effets nocifs du plomb présent dans les gaz d'échappement des véhicules, ces additifs ne sont plus utilisés couramment, sauf dans l'essence d'aviation. [18]

I.4.4. Carburéacteurs et kérosènes:

Les kérosènes sont des mélanges de paraffines et de naphènes contenant en général moins de 20% d'hydrocarbures. Ils ont un point d'éclair supérieur à 38°C et un point d'ébullition compris entre 160°C et 288°C. Les kérosènes sont utilisés pour l'éclairage et le chauffage, comme solvants et comme constituants des carburants diesel. Les carburéacteurs sont des distillats moyens dont les principales qualités sont le point de congélation, le point d'éclair et le point de fumée. Les carburéacteurs commerciaux et les carburéacteurs militaires ont un point d'ébullition compris entre 191°C et 274°C et entre 55°C et 288°C, respectivement. [18]

I.4.5. Fiouls légers:

Les carburants diesel et les fiouls domestiques sont des mélanges de couleur pâle constitués de paraffines, de naphènes et d'hydrocarbures aromatiques. Ils peuvent aussi contenir des quantités modérées d'oléfines. Les fiouls légers ont un point d'éclair supérieur à 60°C et leur point d'ébullition est compris entre 163°C et 371°C environ. [18]

I.4.6. Combustibles résiduels:

Utilisés dans de nombreuses installations commerciales et industrielles, sont des mélanges liquides très visqueux de couleur foncée; ce sont des hydrocarbures à grosses molécules qui ont un point d'éclair supérieur à 121°C et un point d'ébullition élevé. Leurs caractéristiques les plus importantes sont la viscosité et la faible teneur en soufre (protection de l'environnement). [18]

I.4.7. Les matières premières pétrochimiques:

De nombreux produits provenant du raffinage du pétrole brut, tels que l'éthylène, le propylène et le butadiène, sont des hydrocarbures oléfiniques obtenus par craquage, servant de matières premières dans l'industrie pétrochimique en vue de la production de plastiques, d'ammoniac, de caoutchouc synthétique, de glycol, etc.

I.4.8. Les solvants pétroliers:

Divers composés purs, comprenant le benzène, le toluène, le xylène, l'hexane et l'heptane, sont destinés à être utilisés comme solvants; ces produits ont un point d'ébullition

et une composition en hydrocarbures étroitement contrôlés. Leur utilisation comme diluants pour peintures, produits de nettoyage à sec, dégraissants, solvants industriels, solvants pour pesticides, etc. est généralement déterminée par leur point d'éclair, qui peut aller d'une valeur nettement inférieure à -18°C à plus de 60°C. [18]

I.4.9. Les huiles de procédé:

Les huiles de procédé comprennent les distillats à haut point d'ébullition obtenus par distillation directe à la pression atmosphérique ou sous vide, ainsi que les distillats produits par craquage catalytique ou craquage thermique. Ces mélanges complexes, sont utilisés comme matières premières pour le craquage et la fabrication de lubrifiants. Les huiles de procédé ont une viscosité assez élevée, un point d'ébullition se situant entre 260°C et 538°C et un point d'éclair supérieur à 121°C. [18]

I.5. Les produits spéciaux:

I.5.1. La paraffine:

Est utilisée pour protéger les produits alimentaires, comme ingrédient d'autres produits, par exemple les cosmétiques et le cirage, et dans la fabrication des bougies.

I.5.2. Le soufre: est obtenu lors du raffinage. Il est conservé soit à l'état fondu dans des réservoirs chauffés, soit à l'état solide dans des récipients ou à l'extérieur.

I.5.3. Le coke:

Qui est du carbone presque pur, est utilisé à diverses fins allant de la fabrication d'électrodes à celle de briquettes, selon ses caractéristiques physiques qui dépendent du procédé de cokéfaction.

I.5.4. Le bitume:

Qui est utilisé comme revêtement des chaussées et dans les matériaux de couverture, doit résister à la plupart des produits chimiques. [18]

Chapitre II:

Présentation de la raffinerie de Skikda RA1K

II.2. Présentation des différentes unités de production:

La raffinerie est équipée des installations suivantes: [1]

- Unité 10/11: distillation atmosphérique (TOPPING).
- Unité 100: prétraitement et reforming catalytique (MAGNAFORMING).
- Unité 101/103: prétraitement et reforming catalytique (PLATFORMING).
- Unité 30/31 et 104: traitement et séparation des gaz (GPL).
- Unité 200: extraction des aromatiques.
- Unité 400: cristallisation et séparation du paraxylène.
- Unité 500: isomérisation de m, ortho xylène en paraxylène.
- Unité 700/701/702/703: isomérisation du naphta léger A.
- Unité 70: distillation sous vide (Production des bitumes).
- Les utilités sont:
 - Unité 600: stockage, mélange et expédition (MELEX).
 - Unité 62: déminéralisation des eaux.
 - Unité 1050: centrale thermique électrique (C. T. E).
 - Unité 900: purification de l'hydrogène.

II.2.1. Unités 10-11 (Distillation atmosphérique):

Le Topping ou la distillation atmosphérique a pour but de fractionner le brut en différentes coupes stabilisées pouvant être utilisées pour l'obtention de produits finis (naphta, gas-oil, jet). Les unités U10-11 traitent le brut de Hassi Messaoud pour avoir les produits suivants: G.P.L, Iso-pentane, Naphta A, Naphta B (89.5° - 155°), Naphta C (155° - 180°), Kérosène (180° - 225°), Gasoil léger (225° - 320°), Gasoil lourd (320° - 360°), et Résidu ($>360^{\circ}$).

II.2.2. Unités 100 et 103 (Unités Magnaforming, Platforming):

La Magnaforming et le Platforming ont pour but de transformer la 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.

II.2.3. Unités 30-31-104 (Séparation et Traitement des Gaz):

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

- **Unité 30:** traite le gaz liquide qui vient de l'unité 100 en particulier ceux de tête de la colonne C7 où les GPL sont séparés du pentane.
- **Unité 31:** reçoit les gaz provenant de la tête des colonnes de stabilisation de l'essence des deux unités de Topping.

- **Unité 104:** elle a été conçue dernièrement avec la nouvelle unité de Platforming 103 afin de traiter les GPL venant de cette unité.

II.2.4. Unité 200 (Extraction des Aromatiques):

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

La charge est constituée par la coupe de réformât léger provenant directement ou à travers un réservoir de la colonne C₅splitteur du réformât de l'unité 100.

II.2.5. Unité 400 (Séparation du Paraxylène):

Cette unité est conçue pour récupérer le para-xylène produit très recherché sur le marché. La charge venant de l'unité de Magnaforming, permet par cristallisation de séparer le para-xylène des autres xylènes (métha-ortho) et l'éthyle-benzène. Le para-xylène est commercialisé tel qu'il est, le reste peut être utilisé comme base pour l'obtention des essences ou commercialisé sous forme de mélange xylène pouvant être utilisé comme solvant pour la fabrication des peintures, etc.

II.2.6. Unité 500 (Isomérisation du M-xylène):

L'installation d'isomérisation des aromatiques a été projetée pour récupérer le filtrat des cristalliseurs de l'Unité 400 (unité de l'extraction du p-xylène) et l'isomérisation, après l'isomérisat obtenu sera séparé en deux fractions essentielles:

- Une fraction riche en benzène envoyée vers l'Unité 200.
- L'autre riche en p-xylène envoyée vers l'Unité 400.

Le but principal de cette unité est d'augmenter la production en p-xylène.

II.2.7. Unités 700/701/702/703 (Unité d'isomérisation du naphta léger A):

Leur but est la conversion des paraffines normales en iso paraffines est une réaction de plus en plus recherchée par le raffineur pour obtenir un indice d'octane élevé sans ajout des additifs. Les paraffines allant du butane à l'hexane peuvent être isomérisées en utilisant des catalyseurs modernes, très actifs à base de platine. L'isomérisation peut être poussée à l'extrême par l'utilisation de séparation par distillation et/ou par tamis moléculaire des paraffines normales non converties.

Les coupes C₅-C₆, peuvent également être totalement isomérisées en composants à haut indice d'octane très recherchés pour le pool essence.

Le procédé d'isomérisation est devenu pour le raffineur un outil précieux pour élargir la gamme de ses produits et améliorer leurs qualités, tout en augmentant la flexibilité d'opérations et leur rentabilité. De plus, la production de ces constituants à haute indice d'octane, mais exempts d'aromatiques, permet de réduire la contribution au pool essence du

reformât, riche en aromatiques, améliorant ainsi la qualité de l'essence en terme de protection de l'environnement, ce qui est aujourd'hui un facteur très important.

Dans la raffinerie de Skikda on a installé deux trains pour l'isomérisation de la fraction légère des essences produites aux topping (U10&U11) afin de fournir un additif sans aromatiques au pool des essences pour la fabrication des carburants.

II.2.8. Unité 70 (Production de Bitume):

L'unité 70 a été conçue pour traiter 271 100 t/an de brut réduit importé (BRI) qui peut être:

- Charge A: résidu TIA juan médium 372°C plus.
- Charge B: résidu TIA juan lourd 450°C plus.
- Charge C: résidu du brut du Koweït.

L'unité se compose principalement d'une colonne de distillation sous vide et d'un réacteur d'oxydation des bitumes. Le produit de fond de colonne est le bitume routier ordinaire qui est envoyé:

- Une partie vers le stockage.
- L'autre partie comme charge à la section d'oxydation où elle sera oxydée au moyen de l'air en bitume oxydé.

II.2.9. Unité 600 (Unité Melexe):

Mélange, chargement et expédition, il s'occupe de:

- Bacs de stockage des différentes charges et produits des unités.
- Expédition des produits vers les différents dépôts de stockage, exemple: dépôt d'El-Kheroub.
- Mélange des gasoils.
- Contrôle le chargement des produits qui est au niveau du port de Skikda.

II.2.10. Centrale thermoélectrique:

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

- La section 62: pour la production d'eau déminéralisée.
- La section 1020: pour tours de refroidissement de l'eau.
- La section 1030: pour le stockage et le pompage de l'eau de barrage ou de l'eau potable.
- La section 1040: pour le stockage et le pompage de l'eau anti-incendie.
- La section 1050: pour la génération de la vapeur « chaudières ».
- La section 1060: pour la récupération et le traitement du condensât.
- La section 1070: ou système Fuel-gas.
- La section 1080: pour la production de l'air instrument et l'air service.

- La section 1100 pour le traitement des effluents.
- La section 1110: de production de l'azote (N₂).
- La section de production de l'électricité.

II.2.11. Unité 900 (Unité de purification de l'hydrogène):

Elle a pour but l'augmentation de la pureté de l'hydrogène issu de l'unité 100, afin de l'envoyer vers les autres unités consommatrices de l'hydrogène (unité 500...).

II.3. Présentation des différentes sections de l'unité de Magnaforming:

II.3.1. 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, souffres 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 [4]:

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

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

A partir de la tête du séparateur 100-V-1, le gaz est aspiré par les compresseurs de recyclage 100-K-2 A/B, tandis que l'excès de gaz est envoyé au collecteur de gaz combustible. A partir du fond, le produit liquide, après le 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'H₂S 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'H₂S 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. [4]

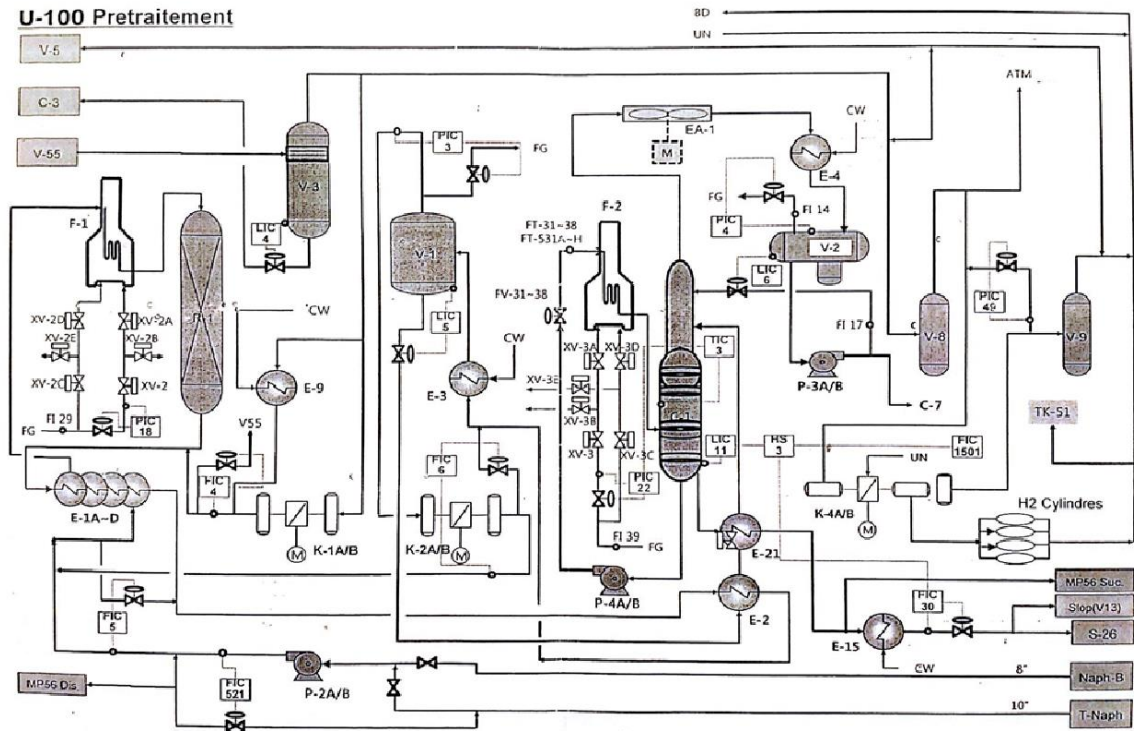


Figure N° II-2: Schéma simplifié de procédé de prétraitement de l'unité U-100. [4]

II.3.2. 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 (lagreactors) et demandent moins d'hydrogène (ratio H_2/HC plus bas) afin de promouvoir la déshydrogénation du naphta aux aromatiques. Les deux réacteurs de retard contiennent la plupart du catalyseur et demandent la plus haute teneur en hydrogène dans leur alimentation pour limiter les taux de cokéfaction du catalyseur à cause de basses vitesses spatiales. Les températures d'entrée du réacteur de retard sont ajustées pour répondre à une teneur cible en aromatiques ou à l'indice d'octane dans le flux des réformât. [4]

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. [4]

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^{er} 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^{er} étage du compresseur de recyclage (100-TK-51) qui était réchauffé par 100-E-10 A/B, échangeur chaud I de gaz de recyclage/effluent de réacteur et 100-E-71 A/B, échangeur chaud II de gaz de recyclage/effluents de réacteur. Ensuite, le gaz mixte est alimenté au 2^{ème} réchauffeur 100-F-6, ce 2^{ème} réchauffeur réchauffe le flux combiné jusqu'à la température souhaitée d'entrée du réacteur 100-R-4. [4]

Les effluent du réacteur 100-R-4 sont alimentés au 3^{ème} 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.

Les effluents du 100-R-5, après splitting au gaz de recyclage de la chaleur, sont alimentés à l'échangeur d'alimentation combinée de Packinox 100-E-65. Les effluents de Packinox sont combinés avec les effluents provenant des échangeurs des effluents de réacteur/gaz de recyclage et ils sont alimentés à l'aérocondenseur des effluents 100-EA-3.

Les effluents provenant de 100-EA-3 alimentent les condenseurs de réglage des effluents 100-E-12 A/B/C, en suite ils alimentent le séparateur des produits 100-V-5 où les flux liquides et gazeux sont séparés. Toutes les vapeurs de 100-V-5 sont acheminées au nouveau compresseur à gaz de recyclage 100-TK-51, et le liquide est alimenté au stabilisateur. [4]

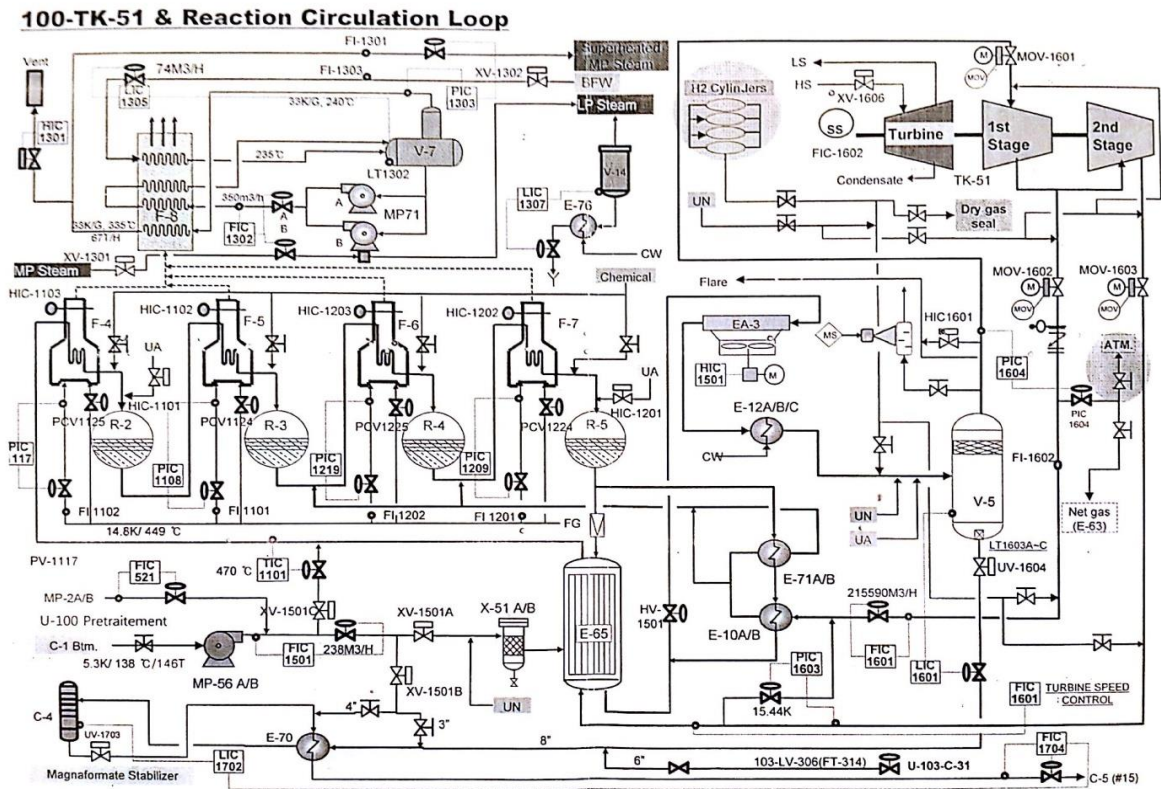


Figure N° II-3: schéma simplifié de section réactionnelle de l'unité U-100. [4]

II.3.3. 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). [4]

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. [4]

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.

[4]

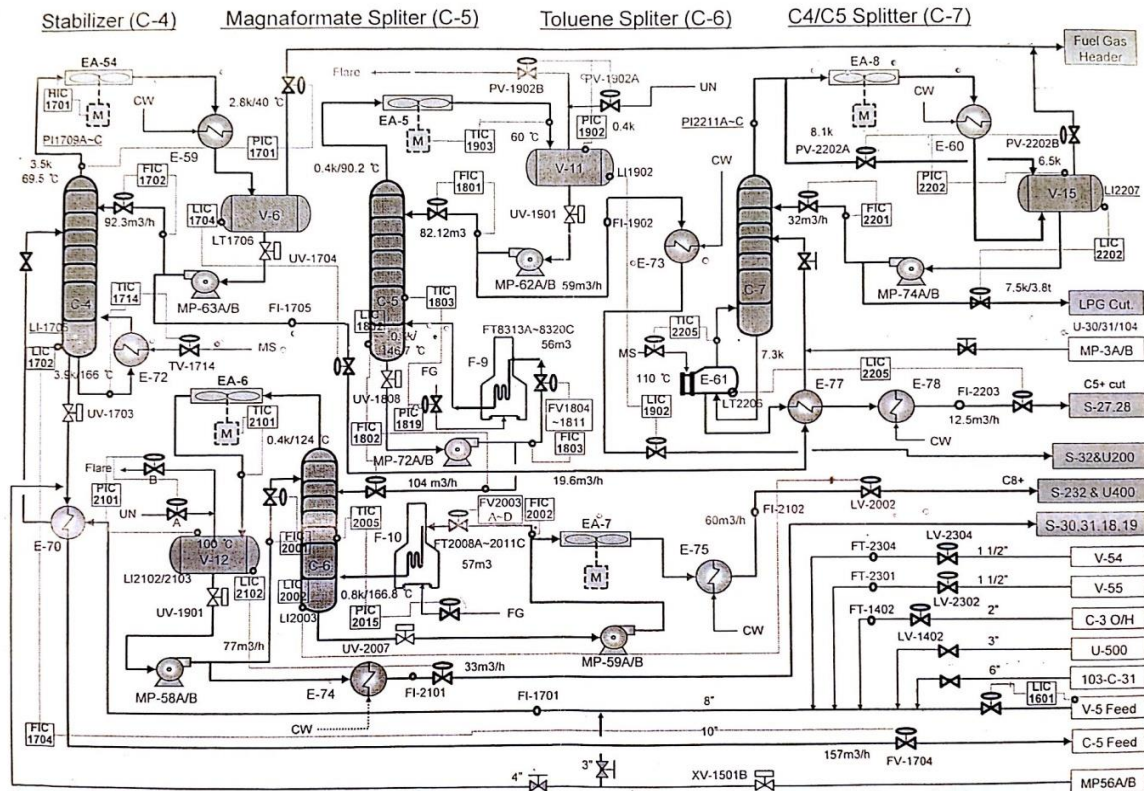


Figure N°II-4: Schéma simplifié de section de fractionnement de l'unité U-100 [4]

II.3.3.1. 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. [4]

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 pré-réchauffement dans l'échangeur d'alimentation/fond 100-E-70, l'alimentation combinée entre dans la colonne au plateau #20 sous opération normale. [4]

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. [12]

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 [4].

II.3.3.2. 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 C₆ des magnaformats 100-E-73, ou il est refroidi au moyen d'eau de refroidissement puis déchargé au réservoir S-32 à OSBL (à l'extérieur de la limite de batterie) comme alimentation à l'unité de récupération des aromatique (unité 200). Les résidus nets sont envoyés au splitteur du toluène des magnaformats 100-C-6 pour le traitement ultérieur. [4]

II.3.3.3. 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 C_8^+ 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 C_8^+ pour surveiller la concentration du toluène. [4]

II.3.3.4. Système de splitteur de C4/C5 des magnaformats (colonne 100-C-7):

L'objectif du splitteur de C_4/C_5 des magnaformats 100-C-7 est de séparer la coupe C_4 (GPL) du produit liquide de tête net du stabilisateur des magnaformats 100-C-4, pour minimiser la coupe C_4 (GPL) dans le fond et maximiser la récupération de C_5 dans le produit de fond. La coupe C_5 dans le produit de tête net doit être minimisée.

Le splitteur de C_4/C_5 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-E-77, l'alimentation entre dans la colonne au plateau #26 sous opération normale.

La chaleur du fond de la colonne est fournie par le rebouilleur 100-E-61 de splitteur de C_4/C_5 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, ou 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. [4]

II.3.4. 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 1^{er} étage de 100-TK-51 sous le contrôle de pression (100-PV-1604) et envoyé au système d'absorption du gaz net dans la section de post-fractionnement pour purification.

L'objectif du système d'absorption du gaz net est de récupérer les hydrocarbures autant que possible du gaz net, ainsi que pour générer une charge d'alimentation plus pure pour l'unité HPU (unité 900) en 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 1^{er} 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-LV-2306). Avant d'arriver à 100-C-3, elle est combinée avec l'huile pauvre d'appoint au refoulement des pompes d'appoint d'huile pauvre 100-MP-69 A/B.

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

L'objectif du 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'absorbé 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. [4]

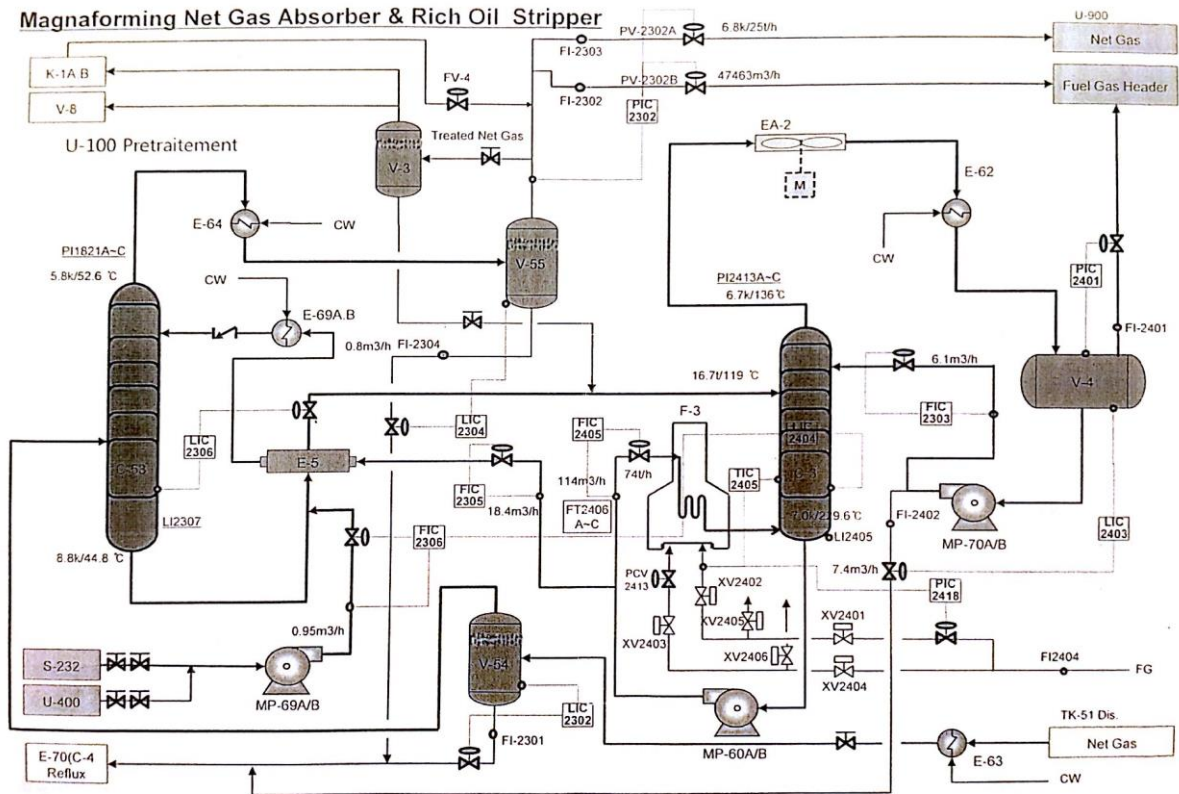


Figure N° II-5: Schéma simplifié de section d'absorption de l'unité U-100. [4]

Chapitre III:

Procédé de reformage catalytique

III.1. Introduction:

Le développement de l'automobile et l'utilisation des moteurs à essence à taux de compression de plus en plus élevé ont entraîné une demande croissante en carburants à haut indice d'octane.

Les essences obtenues par simple distillation du brut dans l'intervalle de température fixé sont insuffisantes en quantité et en qualité. Diverses unités permettent de produire de l'essence à partir des coupes lourdes par craquage ou à partir des coupes légères par polymérisation ou alkylation.

L'amélioration de la qualité de la coupe essence lourde ou de celle d'une essence provenant d'une unité est réalisée principalement par le reforming catalytique. [19]

Le reformage catalytique est un procédé chimique employé pour convertir les produits Naphtas ayant un bas indice d'octane en produits à haut indice d'octane appelés Reformates (essence). Pratiquement, le processus réarrange ou restructure les molécules d'hydrocarbure dans les matières de base de naphte ou casse certaines des molécules en plus petites molécules. Le résultat est que le reformate contient des hydrocarbures avec des formes moléculaires plus complexes et avec des teneurs plus élevés en octane que les hydrocarbures dans la matière de base de naphta. Ce processus sépare hydrogène à partir des molécules d'hydrocarbure et produit des grandes quantités de gaz d'hydrogène qui sont utilisés dans d'autres étapes du raffinage de pétrole. Il y a également production de méthane, éthane, propane et butanes, toluène, xylène, pentane. [6]

III.2. Historique et évolution du reformage catalytique:

La demande accrue en carburants automobile de haute performance et par conséquent à teneur en aromatiques élevées et à haut indice d'octane a fait que, des reformeurs opérant à haute sévérité et une plus grande stabilité ont vu le jour. [6]

Pour cela. En 1930, l'industrie aux Etats-Unis d'Amérique a mis au point une technique sous forme de procédé de reforming des essences moyennes et lourdes (Naphta) provenant de la distillation directe du pétrole brut, afin d'accroître leurs indices d'octane (NO). Dans ce domaine, la première unité de reforming catalytique a été construite en 1939 au Texas par la Company Kellogg selon le procédé d'hydroforming de la Standard Oil Développement. A travers les années, il y eu un développement du procédé, des premiers temps, jusqu'à la mise au point d'un catalyseur plus performant. Cependant, le plus grand pas dans ce domaine a été franchi en 1959 par Chevron Oil Company qui a publié les premiers résultats industriels obtenus avec un catalyseur bimétallique (Platine/Rhénium) qui présentait une stabilité et une sélectivité meilleures à celles réalisées par un catalyseur monométallique seulement du

platine). Ces avantages ont permis de faire évoluer le procédé vers un fonctionnement à basse pression apportant, ainsi une amélioration très nette en rendement des essences et en production d'hydrogène. [6]

Tous ces progrès se traduisent par:

- Un meilleur rendement en essence de haute qualité.
- Une production d'hydrogène plus importante.
- Une baisse du coût de fonctionnement.

Ces facteurs conduisent à un bilan économique plus favorable dans l'exploitation du procédé. [6]

III.3. Mise en œuvre industrielle:

La mise en œuvre industrielle du reformage catalytique a attiré l'attention de nombreux groupes de recherche et donc fait l'objet de plusieurs revues dans les dernières 50 années [16-20]. Depuis les travaux de Vladimir Haensel [21] concernant le reformage sur catalyseur au Pt déposé sur alumine et la mise au point du procédé Platforming (UOP) en 1940, et avec le développement des systèmes catalytiques, des technologies nouvelles de reformage catalytique sont apparues

On distingue deux types d'unités de reformage Catalytique:

- Les unes semi-régénératives, avec traitement in situ du catalyseur, lors d'arrêts périodiques tous les six mois à un an ;
- Les autres régénératives cycliques, avec utilisation d'un réacteur supplémentaire dit « swing » à même, lors des régénérations, de remplacer successivement chacun des autres réacteurs et d'assurer ainsi une production ininterrompue. Les inconvénients majeurs de ces unités sont la difficulté d'optimisation des rendements et équipements très sollicités mécaniquement. [7]

Avec le développement des systèmes catalytiques multi métalliques sont apparues 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'essence et spécifiquement à celle d'hydrocarbures 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.

III.3.1. Différents types de procédés de reformage catalytique:

Plusieurs procédés commerciaux sont disponibles dans le monde entier, mais les procédés semi-régénératifs et les procédés en continu sont complètement dominés par la technologie UOP et Axens (ou IFP). Les principales différences entre les procédés commerciaux de reformage sont: la procédure de régénération du catalyseur, le type du catalyseur et dans la conception des équipements.

Autre Procédés:

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

- Ultraforming (standard oil)
- Houdriforming (Houdry)
- Powerforming (ESSO)
- Platforming (U.O.P)
- Magnaforming (Englehard, Atlantic Richfield).
- Reforming catalytique (I.F.P, Engelhard, Kellogg, Asahi, Amoco...etc)

III.3.2. Principe de fonctionnement:

III.3.2.1. Procédés semi-régénératifs et régénératifs cycliques:

En première analyse le schéma de principe des divers types de reformage semi régénératifs ou régénératif cycliques est sensiblement le même

Il comporte une série de trois ou quatre réacteurs et des fours alternés. Le plus souvent, la charge est préchauffée tout d'abord par échange thermique avec l'effluent, celui-ci est ensuite refroidi, puis détende, afin de permettre la récupération et en fin stabilisé par élimination des constituants légers (C_2 , C_3) qu'il contient pour les systèmes régénératifs cycliques, un réacteur supplémentaire dit « swing » est prévu. Le principe des technologies régénératives introduites par U.O.P et I.F.P est totalement différent

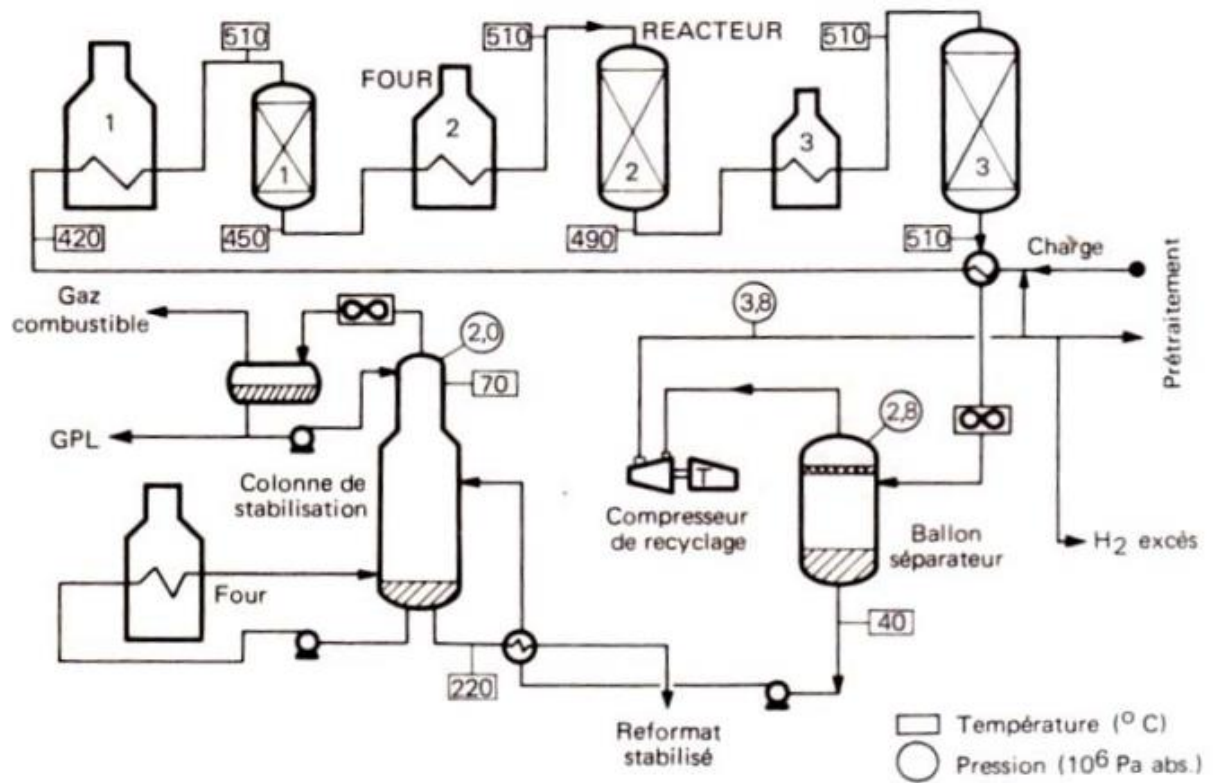


Figure N° III -1: Schéma du procédé de reformage catalytique semi-régénératif. [12]

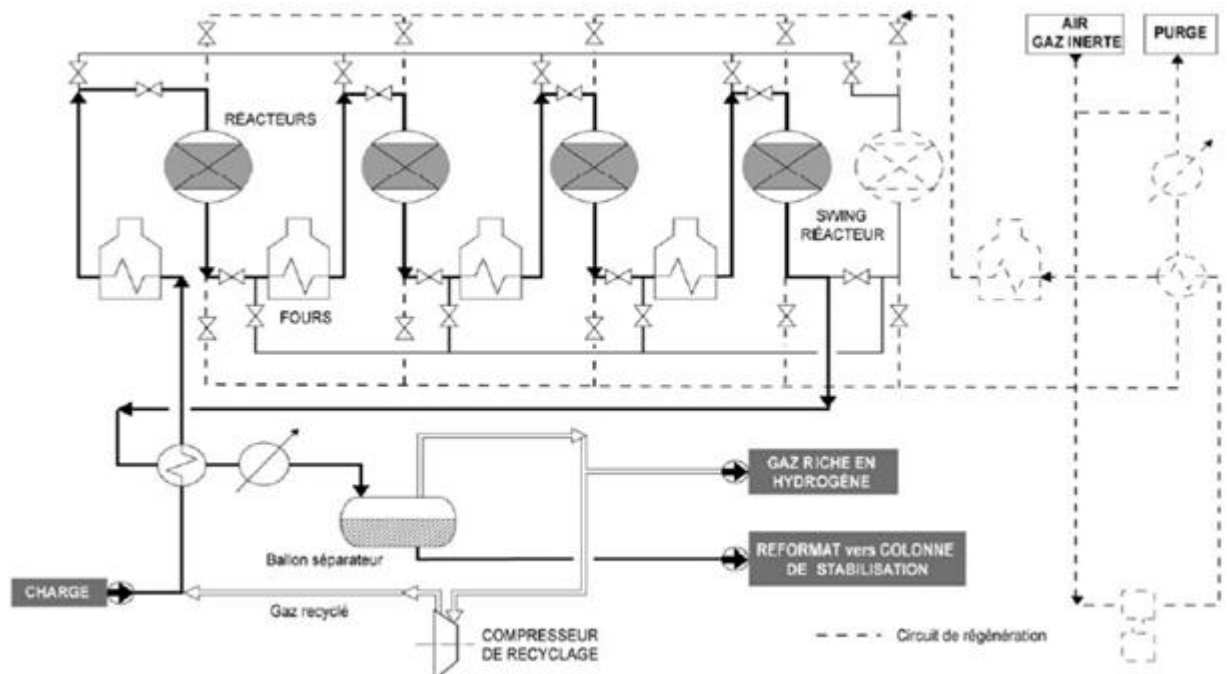


Figure N° III -2: Schéma du procédé de reforming catalytique cyclique. [7]

III.3.2.2. Procédés régénératifs en continu:

En 1971, U.O.P. également, présente la nouvelle version de son procédé "Platforming" combinant l'emploi de très basses pressions avec un schéma de procédé permettant la

circulation et par suite la régénération en continu du catalyseur. Ces nouvelles unités régénératives permettent de travailler constamment à des sévérités très fortes (indices d'octane très élevés) tout en sauvegardant de bons rendements.

La section réaction est constituée par quatre réacteur à écoulement radial disposés en série les trois premiers sont empilés, le dernier, qui contient la moitié de la quantité globale de catalyseur de l'unité est à part. Les fours agencés de façon particulière assurent une perte de charge minimale.

Le système catalytique introduit en tête s'écoule par gravité il est soutiré en fond des réacteurs 3 et 4 purgé des hydrocarbures qu'il retient et envoyé à l'aide de deux lifts de gaz inerte à la section régénération. Celle-ci comporte une trémie de désengorgement, le régénérateur et un ballon de stockage avec une circulation par gravité le catalyseur est envoyé à l'aide de deux lifts à la section réaction.[12]

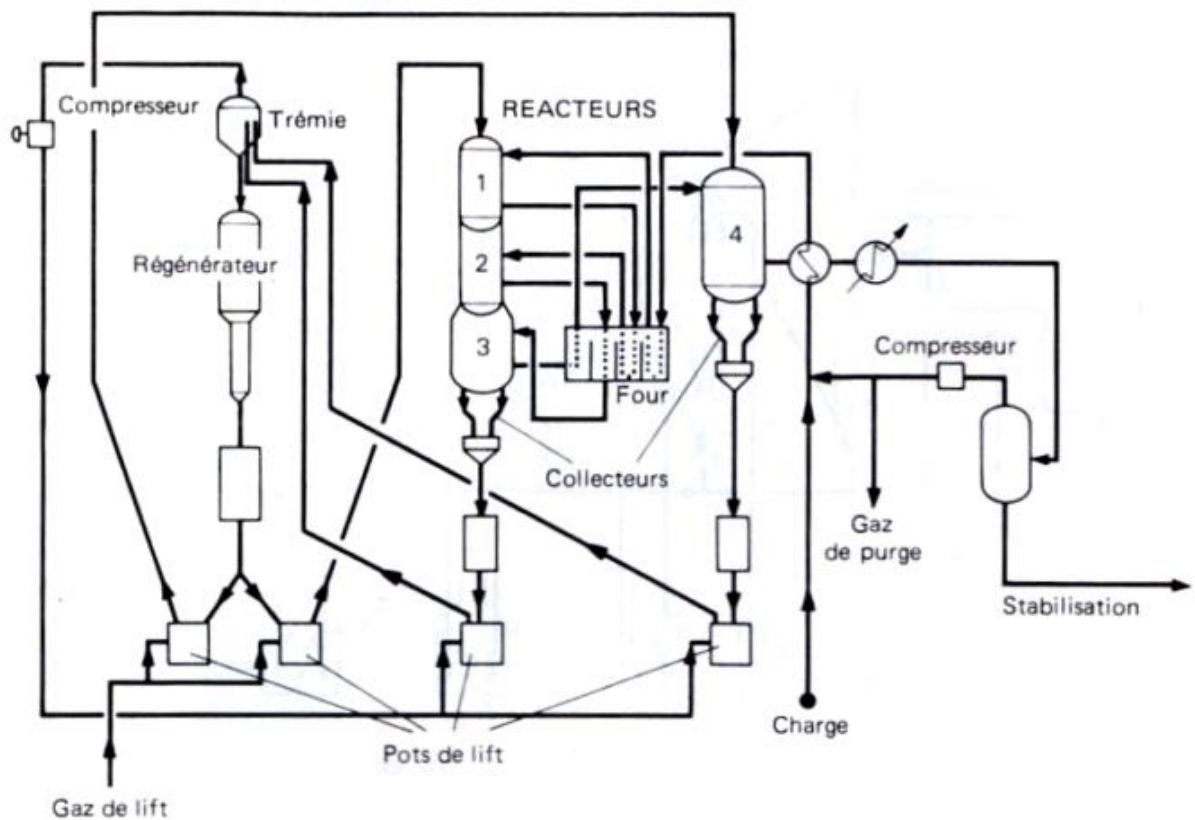


Figure N° III -3: reformage catalytique procédé continu [7]

III.3.3. Réacteurs de reformage:

Les réacteurs utilisés sont de forme sphérique contenant dans la partie basse des billes d'alumine inerte de manière à éviter d'avoir à disposer d'une grille support de la couche catalytique, généralement on superpose deux granulométries de ces billes d'alumine, afin de réduire les pertes de charge. De la même façon, au sommet du lit de catalyseur on dispose une autre couche de billes inertes, assurant le rôle de filtre pour tenir des particules solides qui pourraient véhiculées par le courant des

réactifs venant des fours. Dans ce type de réacteurs, les réactifs gazeux traversent axialement le lit fixe de catalyseur, le mélange hydrogène-hydrocarbures donc arrive à la partie supérieure par une tubulure, munie d'une bride externe. La tuyauterie pénètre à l'intérieur du réacteur et comporte un distributeur de gaz, pour éviter un jet frappant le haut du lit de particules. Ces réacteurs contenant un collecteur de produits de réaction ainsi qu'une tubulure permettant la vidange du catalyseur

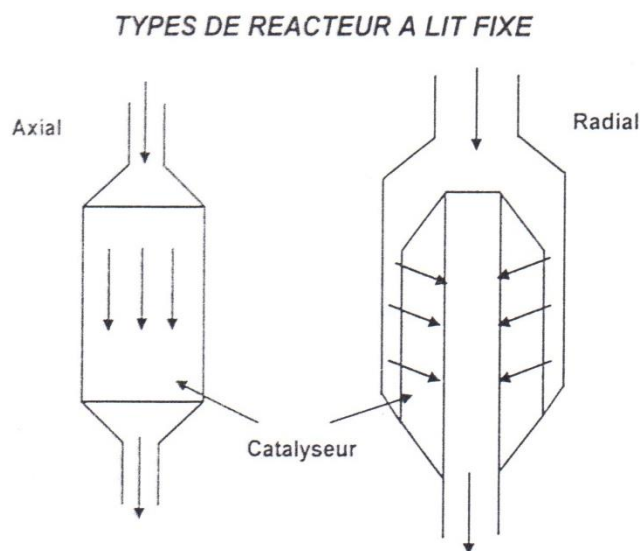


Figure N° III-4: Réacteur de reformage catalytique à lit fixe [2]

III .4. Chimie du procédé:

III.4.1. La charge naphta:

III .4.1.1. Définition:

La charge naphta de l'unité Magnaforming contient des hydrocarbures (de C6 à C10 + ,) des paraffines, des naphènes et des aromatiques. L'objectif de l'unité de Magnaforming est de produire des aromatiques à partir de naphènes et de paraffines, soit pour utilisation comme carburant (en raison de l'indice d'octane élevé) ou comme source de production de composants spécifiquement aromatiques.

Dans le cas de production de carburant, le naphta d'alimentation contient généralement une gamme entière d'hydrocarbures de C6 à C10 + , essentiellement en maximisant la quantité d'essence produite à partir du pétrole brut. Dans le cas de production d'aromatiques, le naphta d'alimentation contient généralement une gamme plus sélective d'hydrocarbures (C6 à C8) qui est utilisée comme source de produits aromatiques souhaités. Pour les deux applications, la chimie du naphta de base est identique.

Les naphtas produits de différentes sources de pétrole brut et différent considérablement aux difficultés de leur traitement. Cela est déterminé principalement par la teneur des différents types d'hydrocarbures (paraffines, naphènes et aromatiques) contenus

dans le naphta. Les aromatiques passent à travers le réacteur de magnaforming essentiellement sans changement. La plupart des naphènes réagissent rapidement et sont convertis efficacement en aromatiques. Les paraffines sont les composants les plus difficiles à réagir. Dans la plupart des applications à basse sévérité, il y a seulement une petite partie de paraffines convertie en aromatiques. Dans les applications à haute sévérité, la conversion des paraffines est lente et inefficace et impose un véritable défi au procédé et au catalyseur [17].

III .4.1.2. Composition de la charge:

Deux types opposés de charges apparaissent:

Les charges riches en promoteurs simples d'aromatiques (naphènes + aromatiques):

- Charges dites « naphéniques ». Les charges riches en paraffines.
- La charge naphénique sera réformée en NO élevé dans des conditions de faible sévérité. La charge paraffinique doit transformer les paraffines par craquage ou mieux par cyclisation pour avoir un NO élevé, ce qui implique une plus grande sévérité en jouant sur la température ou en abaissant la pression [18].

III .4.1.3. Alimentation à la section de pré-traitement:

Tableau N° III-1: Propriétés de l'alimentation à la Section de pré-traitement.[4]

<i>Caractéristiques</i>		
<i>Source d'alimentation</i>		RA1K Brut
<i>Gamme de coupe nominale</i>		65 – 150
<i>Densité relative @ 15 °C</i>		0,7309
Densité API		62,09
<i>ASTM D86 Distillation</i>	°C	
<i>IBP</i>	°C	~ 68
<i>5 Vol %</i>	°C	81
<i>10 Vol %</i>	°C	85
<i>30 Vol %</i>	°C	102
<i>50 Vol %</i>	°C	109
<i>70 Vol %</i>	°C	119
<i>90 Vol %</i>	°C	132
<i>95 Vol %</i>	°C	139
<i>FBP</i>	°C	~ 150
<i>Caractéristiques</i>		
Paraffines	Pds%	59,05
<i>Naphtalines</i>	Pds%	32,04
<i>Aromates</i>	Pds%	8,91

III .4.1.4. Coupe de naphta à la section de réaction du Magnaforming:

La charge de l'Unité 100- Magnaforming est la coupe de naphta pré-traité issue de la distillation directe de deux pétroles bruts différents. Les compositions et les débits d'alimentation de la coupe de naphta de la distillation directe sont définis comme suit:

Tableau N° III- 2: Propriétés de la Coupe de Naphta comme charge de la Section de réaction du Magnaforming.[4]

Caractéristiques			
		Début Process (SOR)	Fin Process (EOR)
<i>C₄ – (Lt Ends) Rend.alim.</i>			
Méthane	Pds%	1,6	1,74
Ethane	Pds%	2,7	3,13
Propane	Pds%	4,0	4,64
i - Butane	Pds%	2,1	2,44
n - Butane	Pds%	3,1	3,60
C₄ Oléfines	Pds%	/	/
Total	Pds%	13,50	15,55
Composition			
Parafines	Pds% Vol%	29,7 / 35,7	30,2 / 36,2
Naphtalines	Pds% Vol%	1,8 / 1,9	1,8 / 1,9
Aromates	Pds% Vol%	68,5 / 62,4	68,0 / 61,9
Aromates Rend. alim.			
Benzène	Pds%	6,53	6,35
Toluène	Pds%	16,33	15,59
C₈'s	Pds%	21,67	21,06
C₉'s	Pds%	10,28	9,94
C₁₀'s	Pds%	3,02	2,91
C₁₁ +	Pds%	/	/
Total	Pds%	57,83	55,85
P-Xylene	Pds%	4,20	4,09

III.4.2. Indice d'octane:

III .4.2.1. Définition:

L'indice d'octane est une propriété essentielle des essences automobiles. Elle caractérise l'aptitude du carburant à brûler correctement dans un moteur à allumage commandé. Pour un moteur donné, l'apparition d'un fonctionnement anormal lié au carburant se traduit par un bruit métallique appelé cliquetis et par un échauffement du moteur.

Le cliquetis provoque des détériorations mécaniques néfastes pour le moteur. Le cliquetis est dû à une auto-inflammation instantanée du carburant en un point donné de la chambre de combustion avant que celui-ci ne soit atteint par le front de flamme.

Pour un carburant donné, l'apparition du cliquetis dépend d'un nombre important de paramètres (température, pression, forme de la chambre de combustion, vitesse de rotation du moteur, taux de compression du moteur).

Mais pour un moteur donné, et pour des conditions identiques de fonctionnement, l'apparition du cliquetis ne dépend que du carburant [19].

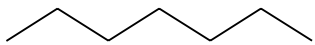
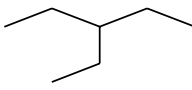
III .4.2.2. Indice d'octane des hydrocarbures

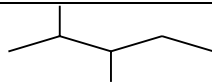
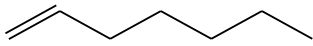
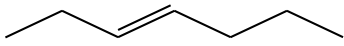

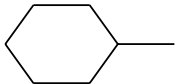
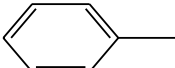
Le tableau I.1 situe les valeurs relatives des indices d'octane des différentes familles d'hydrocarbures.

Tableau N ° III- 3: Indice d'octane de différentes familles d'hydrocarbures [19].

Famille d'HC	RON
n paraffines	très faible
iso-paraffines	Elevé
naphènes	Moyen
aromatiques	très élevé
oléfines	assez élevé

Tableau N°III-4: RON et NOM de quelques composés à 7 atomes de carbone [19].

	Composés	RON
Paraffines C ₇ H ₁₆		0
		65
		91

		
Oléfines C ₇ H ₁₄		54
		94
		105
Naphtènes C ₇ H ₁₄		75
Aromatiques C ₆ H ₅ -CH ₃		120

Leurs indices d'octane sont donc très faibles. L'indice d'octane peut être calculé à l'aide de corrélations comme celle proposée en tableau I.3 [19].

Tableau N° III-5: Calcul de l'indice d'octane [19].

Molécule	Li	Molécule	Li
C5 (P)	0,77	C9(Iso)	0,402
C5(Iso)	0,621	C9(O)	0,761
C5(O)	0,003	C9(N)	0,943
C5(N)	1,271	C9(A)	1,131
C6(P)	0,64	C10(P)	0,474
C6(Iso)	1,27	C10(Iso)	0,327
C6(O)	0,953	C10(O)	0,897
C6(N)	1,434	C10(N)	0,763
C6(A)	0,001	C10(A)	1,11
C7(P)	0,237	C11(P)	0,93
C7(Iso)	0,681	C11(Iso)	1,149
C7(O)	0,65	C11(O)	0,988
C7(N)	0,232	C11(N)	0,979
C7(A)	1,173	C11(A)	1,305

C8(P)	0,754	C12(P)	0,969
C8(Iso)	0,599	C12(Iso)	0,969
C8(O)	0,402	C12(O)	1
C8(N)	0,726	C12(N)	1
C8A	1,118	C12A(A)	1,029
C9(P)	0	/	/

L'indice d'octane recherche (RON) peut être calculé par une corrélation dont la formule est donnée ci-dessous (w_i correspondant à la fraction massique de chaque type de molécule).

$$\text{RON} = \sum L_i w_i$$

III .5. Poisons dans la charge:

III.5.1. Soufre:

Le soufre dans la charge de naphta doit être normalement contrôlé dans l'intervalle 0.2 min à 0.5 max w ppm. Les sources de soufre dans la charge sont inadéquates pour l'hydrotraitement, et provoquent probablement des perturbations dans le stripper de l'unité d'hydrotraitement. Les symptômes d'excès de soufre dans la charge sont une augmentation des produits de coupes légères, une diminution de production de H₂, une diminution de la pureté du gaz de recyclage, une réduction de delta T du réacteur, une baisse de rendement en C₅₊ du reformat et une augmentation de coke sur le catalyseur. La réponse pratique est de minimiser la température d'entrée du réacteur et de doubler le taux d'injection de chlore.

III.5.2. Azote:

La concentration maximum admissible d'azote dans la charge de naphta est de 0.5wppm. La source de contamination à l'azote est due à un hydrotraitement insuffisant en amont, au naphta provenant du craquage thermique et à une utilisation incorrecte des inhibiteurs de la processe. La réponse pratique est de localiser et d'éliminer la source d'azote, et de procéder à des injections supplémentaires de chlore dans la charge. L'azote peut provoquer, également, des dépôts de chlorure d'ammonium sur le catalyseur.

III.5.3. Eau:

Normalement, le niveau maximum recommandé d'eau est de 30 ppm mol dans le gaz de recyclage, cela peut varier pour les différents catalyseurs des différents fournisseurs. Les sources de contamination d'eau sont: un entraînement dans la charge de l'unité de Magnaforming, un hydrotraitement insuffisant, une perturbation du stripper de l'hydrotraitement, des fuites et un excès d'injection d'eau. Les symptômes d'excès d'eau dans le système seront: une augmentation de production de coupes légères, une diminution de

production de H₂, une diminution de la pureté du gaz de recyclage, une réduction de delta T du réacteur, une baisse de rendement en C₅₊ dans le reformat, une augmentation de coke sur le catalyseur et une augmentation de la teneur en HCl dans le gaz de recyclage.

III.5.4. Métaux:

Le niveau maximum de métaux dans la charge de naphtha doit être au-dessous des limites de détection. Ces métaux seront des poisons permanents pour le catalyseur.

III.6. Principales réactions chimiques de reforming:

Deux réactions principales conduisant à la formation des aromatiques et d'hydrogène sont recherchées:

- Déshydrogénation des naphthènes.
- Déshydrocyclisation des paraffines.

Diverses réactions parasites ont également lieu:

- La formation du coke
- L'hydrocraquage des paraffines et des naphthènes
- La déméthanation

III.5.1. Déshydrogénation des Naphtènes en aromatiques:

C'est la formation d'aromatiques à partir des naphthènes. C'est la réaction la plus importante du point de la vue de rendement (90-95%) avec une aromatisation importante (NO élevé) en plus d'une production d'hydrogène élevée. C'est une réaction extrêmement rapide et très endothermique ($\Delta H = +50$ Kcal/mole) et ex entropique. [19]

Thermodynamiquement:

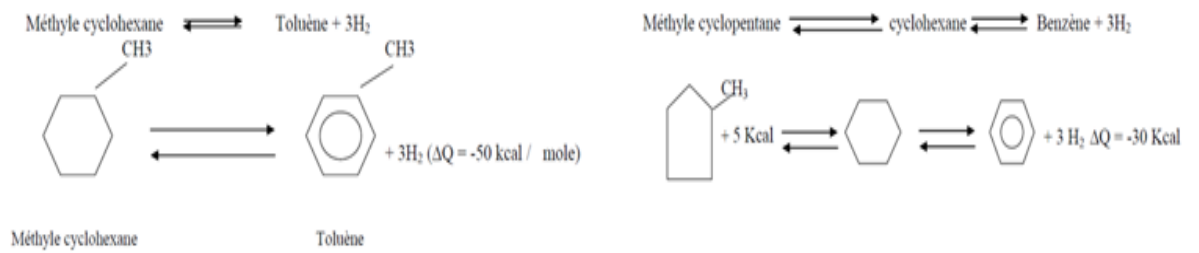
Elle est favorisée par la haute température et l'augmentation du nombre de carbone pression et une diminution du rapport H₂/HC. [19]

Cinétiquement:

C'est une réaction très rapide ($E = +20$ Kcal /mole). Sur le plan procédé, c'est une réaction très importante par:

- La valeur absolue élevée des NO obtenus
- La production de l'H₂
- Sa très grande vitesse. [19]

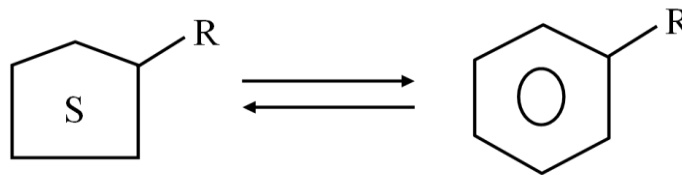
Exemple:



III.5.2. déshydroisomérisation des Naphtènes:

Cette réaction concerne le réarrangement d'anneau et la probabilité pour une ouverture d'anneau afin de former une paraffine est assez forte. Par conséquent, cette réaction n'est pas quantitative. La réaction est fortement dépendante des conditions de traitement.[19]

Exemple:



Isomérisation des Paraffines:

A la température de service typique de Magnaforming, l'équilibre thermodynamique de cette réaction est seulement légèrement en faveur des isomères branchés les plus souhaitables (indice d'octane supérieur). La réaction se produit des réactions intermédiaires des ions carboniques. Ces réactions sont stimulées par la fonction acide du catalyseur. [19]

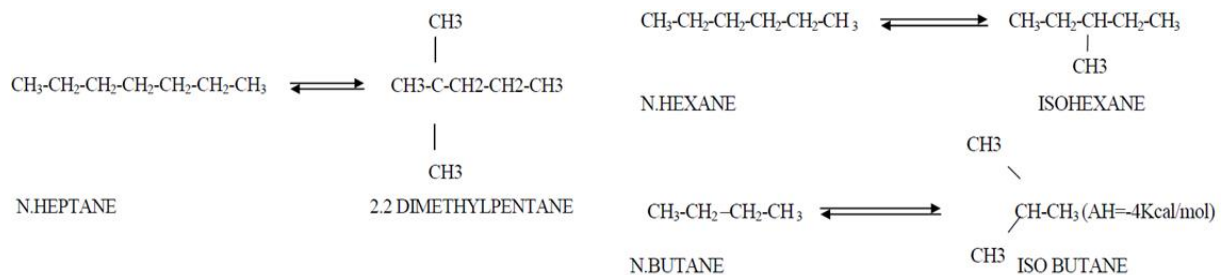
Thermodynamiquement:

Cette réaction est pratiquement thermo neutre ($\Delta H = - 2 \text{ Kcal/mole}$).

Cinétiquement:

Elle est très rapide et sa vitesse augmente avec le nombre de carbone et de la structure iso ($E = 20 \text{ Kcal/mole}$).[19]

Exemples:



III.5.3. Déshydrocyclisation des Paraffines:

Cette réaction de réarrangement moléculaire très difficile d'une Paraffine à un Naphène. C'est une réaction qui présente une très grande importance comme la déshydrogénation. [19]

Thermodynamiquement:

Elle est favorisée par des hautes températures ($\Delta H = 60$ Kcal/mole) et basses pressions, cependant la transformation est défavorisée à hautes pressions et basses températures pour le C6, ce qui est gênant en raison de la formation d'aromatiques par déshydrogénation. [19]

Cinétiquement:

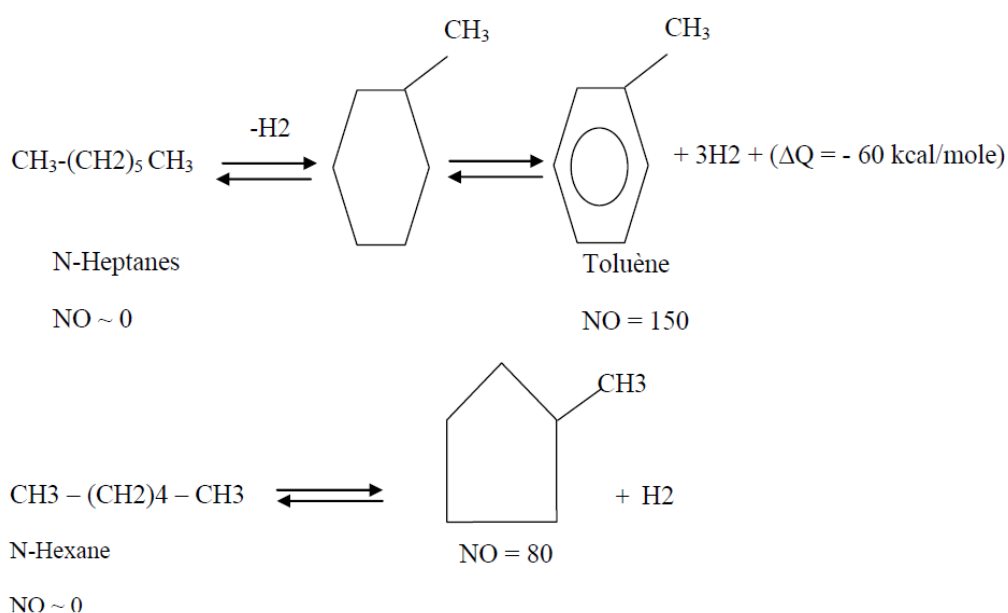
Elle présente des caractères voisins que ceux de déshydrogénation mais elle est beaucoup plus lente. La vitesse est peu sensible à la pression et en rapport H₂/HC et elle augmente sensiblement avec le nombre de Carbone ($E = 20-40$ Kcal/mole). [19]

Sur le plan procédé: elle est potentiellement très intéressante par:

- L'augmentation considérable du NO ;
- La production de l'H₂.

Seule l'endothèrmicité et la faible vitesse qui peuvent constituer une servitude, mais plus ou moins pour l'endothèrmicité car celle-ci est compensée par l'exothèrmicité du craquage qui a lieu dans le même réacteur par contre la faible vitesse reste un handicap lourd qui oblige à travailler à des conditions plus sévères ce qui exalte les réactions parasites de cokage. [19]

Exemples:



III.5.4. Hydrocraquage des paraffines et des naphènes:

L'hydrocraquage est relativement rapide et est favorisé par haute pression et haute température. La disparition des paraffines de la gamme d'ébullition de l'essence via

l'hydrocraquage concentre des aromatiques dans le produit et par conséquent elle contribue à l'amélioration d'octane. [19]

Thermodynamiquement:

La réaction est pratiquement complète dans la zone de travail, elle est exothermique ($\Delta H = 10 \text{ Kcal/mole}$). [19]

Cinétiquement:

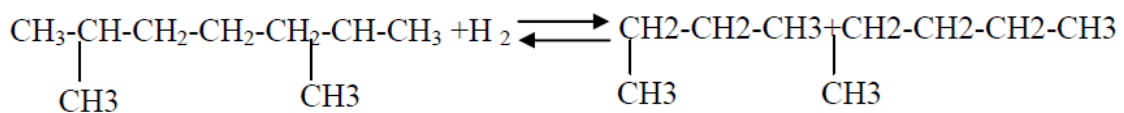
Elle possède une très forte énergie d'activation, sa vitesse augmente avec le nombre de carbone et de la structure iso. [19]

Sur le plan de procédé:

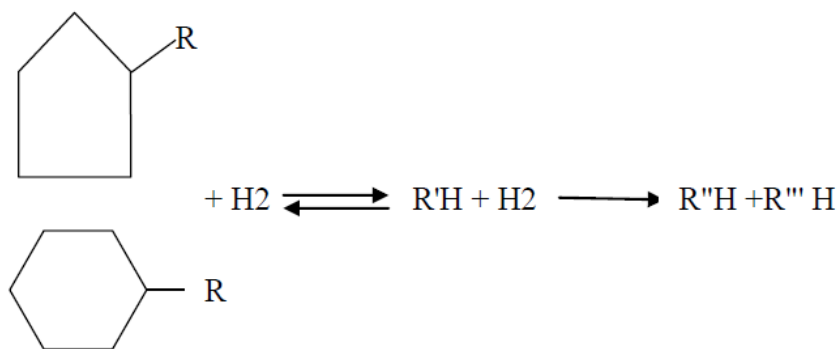
Si la réaction contribue à l'augmentation du NO qui provient de l'obtention des iso paraffines cependant cette augmentation est au détriment du rendement en volume du liquide qui diminue à cause de la formation de gaz en C1, C2 et C3 qui provoque une dilution de l'H2 de recyclage. [19]

Exemple:

Hydrocraquage des paraffines:



Hydrocraquage des naphènes:



III.5.7. Formation de coke:

C'est une réaction irréversible et complète sous forme de polymérisation des aromatiques lourds présents dans la charge ainsi que les oléfines. Elle est caractérisée par:

- Une vitesse très lente ;
- Une haute température ;
- Une faible pression.
- Un rapport H₂/HC faible. [19]

Tableau N° III-6: Conditions opératoires convenables pour différentes réactions

Type de Réaction	Fonction de catalyseur	Température	Pression
Déshydrogénation des Naphtènes	Métallique	Haute	Basse
Isomérisation des Naphtènes	Acide	Basse	-
Isomérisation des Paraffines	Acide	Basse	-
Déshydrocyclisation des Paraffines	Métallique/Acide	Haute	Basse
Hydrocraquage	Acide	Haute	Haute
Déméthylation	Métallique	Haute	Haute
Désalkylation aromatique	Métallique/Acide	Haute	Haute

III.7. Impact des variables opératoires:

Les quatre variables opératoires étudiées ici seront: la température, la V.V.H, la pression totale et le rapport molaire H₂/Hydrocarbures de la charge. Il faut bien comprendre que ces quatre variables ne se présentent pas toutes sur un 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 H₂ /HC sont également susceptibles d'être modifiés en cours de marche. L'étude détaillée de l'influence intrinsèque des quatre paramètres va permettre de préciser ces généralités. [20]

III.7.1. 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 (C_1 , C_2 , C_3 , C_4), d'où dilution de l' H_2 de recyclage, et d'augmenter le cokage.

De toute façon, la baisse d'activité du catalyseur oblige à augmenter régulièrement la température pour travailler à NO constant. [20]

III.7.2. 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. [20]

L'utilisation de catalyseurs plus stables et sélectifs a permis de faire fonctionner les unités de reformage à plus basse pression. [6]

III.7.3. Vitesse spatiale:

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

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

Où:

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

Une diminution de la vitesse spatiale implique une augmentation du temps de résidence, causant: [7]

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

La seule manière de modifier la vitesse spatiale est d'agir sur le débit de charge. [7]

III.7.4. Rapport molaire H_2/HC :

Nous avons vu qu'une pression d'hydrogène importante est nécessaire et très efficace pour éviter la formation de coke. Ceci est assuré par le recyclage d'une partie de l'hydrogène produit par la formation d'aromatiques. Le taux de recyclage est défini comme le rapport molaire de l'hydrogène pur à la charge d'hydrocarbures. [20]

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

- Débit du gaz de recycle: plus ce débit est important, plus le ratio H_2/HC est important.
- Concentration d'hydrogène dans le gaz de recycle: plus la concentration est importante, plus le ratio H_2/HC est important.
- Débit de charge.
- Une diminution du ratio H_2/HC a les conséquences suivantes:
 - Cokage du catalyseur plus rapide.
 - Diminution de la durée de cycle.
 - Légère baisse de l'indice d'octane du réformât, à cause d'une baisse de la 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 C_1 , C_2) exige une dépense de compression très lourde et d'autre part entraîne un surdimensionnement des fours par suite de la grande quantité de matière à réchauffer. [20]

Mais un ratio H_2/HC plus faible signifie des conditions de fonctionnement plus sévères pour le catalyseur. [7]

III.7.5. Rapport Eau-Chlore:

L'un des facteurs les plus critiques dans la réussite de la conduite du Magnaforming est l'environnement eau-chlorure du catalyseur. Tandis que l'équilibre eau-chlorure est important sur tous les catalyseurs de platine, il est plus particulièrement important sur les catalyseurs bimétalliques. Les catalyseurs bimétalliques fonctionnent généralement à un niveau plus bas de la teneur en eau du gaz de recyclage pour optimiser le rendement et la stabilité du catalyseur. Cela induit une réponse lente de l'unité aux variations du taux d'injection de chlore, ainsi qu'aux ajustements suite à des perturbations. A cause des niveaux plus bas de la teneur en eau dans le gaz de recyclage, le chlore se dispersera plus lentement sur les catalyseurs bimétalliques que sur les catalyseurs de platine. Par conséquent, cela nécessitera beaucoup de temps avant l'atteinte d'une nouvelle valeur d'équilibre du chlore sur le catalyseur. Si le reformer dispose déjà d'une longue expérience antérieure avec le type de catalyseur actuel et si la qualité de la charge reste constante ainsi que la sévérité, l'opérateur peut simplement surveiller ces paramètres par rapport aux exigences de température d'entrée du réacteur, du différentiel de température dans le réacteur, du rendement en gaz du stabilisateur et du rendement en reformat. Ces données quotidiennes cohérentes peuvent

indiquer une faible activité ou bien une augmentation du craquage qui peut résulter d'un mauvais contrôle du chlore. [19].

III.8. Conclusion:

Le reformage catalytique est un procédé clé dans le raffinage de pétrole, c'est un procédé de raffinage des essences, mais il assure aussi une partie non négligeable de l'approvisionnement de la pétrochimie en hydrocarbures aromatiques

Le procédé de reformage catalytique permet de convertir les coupes pétrolières à faible indice d'octane (40 à 60), couramment appelées naphthas, en bases pour carburant à haut indice d'octane appelés reformatats

Chapitre IV:

Catalyseurs de Reformage Catalytique

IV.1. Introduction:

C'est certainement dans l'industrie pétrolière et pétrochimique que la catalyse trouve son champ d'application le plus important puisque la moitié des catalyseurs produits dans le monde y sont utilisés. L'industrie pétrolière et pétrochimique du monde occidental consomme annuellement plus de 400 000 tonnes de catalyseurs [8] donc les catalyseurs industriels constituent le cœur des procédés de raffinage. Ils représentent une part importante du marché mondial.

Dans un souci de répondre à des exigences accrues de qualité des carburants pour la protection de l'environnement, l'amélioration des performances des catalyseurs est demandée dans les procédés de transformation de l'industrie de raffinage. Des progrès en continu sont réalisés dans ce domaine, notamment l'introduction des bimétalliques promus dans le reformage catalytique. [9]

IV.2. Définition et rôle des catalyseurs:

IV.2.1. Définition:

Un catalyseur est une substance qui permet d'augmenter la vitesse d'une transformation chimique, de l'accélérer outre son effet accélérateur le catalyseur peut avoir un effet orienteur permettant d'obtenir sélectivement les produits désirés (par accélération sélective des vitesses des diverses réactions chimiques possibles).

IV.2.2. Rôle du catalyseur:

Un mélange de réactif, et susceptible de subir, spontanément ou par activation, des transformations variées et de donner naissance à différents produits. Si un produit particulier est recherché on voit l'intérêt qu'il a à trouver des moyens d'activation qui réalisent sélectivement la réaction envisagée.

L'activation par simple élévation de température a pour effet de promouvoir, bien qu'à des degrés divers, toutes les réactions possibles elle est donc sélective.

Les catalyseurs en s'associant transitoirement aux molécules de réactifs ou en les modifiant, sont susceptibles d'en exalter la réactivité de manière spécifique et d'orienter la transformation dans le sens recherché.

IV.2.3. Types des catalyseurs:

Le catalyseur peut être soluble ou insoluble dans la phase réactionnelle. On distingue deux types de substances catalytiques selon qu'on peut les différencier ou non du milieu réactionnel:

- **Les catalyseurs de catalyse homogène:** dans ce cas le catalyseur ne se distingue pas du milieu réactionnel liquide. les interactions catalyseur-réactifs se font entre complexes et/ou ions polarisants et en solution (pas en phase gazeuse).
- **Les catalyseurs de catalyse hétérogène:** Quand le catalyseur est insoluble dans le milieu réactionnel la catalyse est dite hétérogène. En général, le catalyseur est solide et le milieu réactionnel gazeux et/ou liquide: les réactifs se transforment au contact du solide d'où le (vieux) nom de "catalyse de contact". Ces catalyseurs présentent à l'heure actuelle, et vraisemblablement pour une longue période encore, une importance industrielle considérable, car ils sont à la base du raffinage et de nombreuses opérations de la chimie lourde (pétrochimie et polymérisation).

Tableau N° IV-1: Principaux types de catalyseurs

Principaux types de catalyseurs.					
	Métaux	Sulfures	Oxydes	Ions supportés	Acides
Principales phases actives	Ni, Co, Fe Pd, Rh, Ru Pt, Ir Cu, Ag	Ni ₃ S ₂ , Co ₉ S ₈ MoS ₂ WS ₂	ZnO CuO, Cr ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃ V ₂ O ₅ , MoO ₃	Ni ²⁺ Mo ⁺⁶ Cr ³⁺ Ti ³⁺ Zr ⁴⁺ Re ⁷⁺	Alumine modifiée (Cl, F) Silice-alumine Silice-magnésie Acide phosphorique supporté Zéolithes Résines sulfoniques
Réactions	Hydrogénations Déshydrogénations Hydrogénolyses Oxydations Cyclisations	Hydrogénations Déshydrogénations Hydrogénolyses	Oxydations Hydrogénations Déshydrogénations Cyclisations	Oligomérisations Métathèses Polymérisations Oxychlorations	Hydratations Déshydratations Éthérifications Isomérisations Oligomérisations Alkylations Craquage Estérifications
Principales applications industrielles	Synthèse de l'ammoniac Raffinage pétrolier Hydrogénations en chimie fine Postcombustions (1) Oxydations ménagées Production du gaz de synthèse	Hydrotraitements en raffinage (2) Hydrocraquage	Oxydations Synthèse du méthanol Destruction de SO _x /NO _x Production d'oléfines	Dimérisation des oléfines Métathèses Polymérisation de l'éthylène Polymérisation du propylène Polymérisation du chlorure de vinyle	Production d'éthers composants de l'essence Craquage catalytique Alkylation de l'isobutane par les oléfines Alkylation des aromatiques Isomérisation de paraffines et d'alkylaromatiques
(1) Pots catalytiques en automobile. (2) En particulier : hydrodésulfuration (HDS) hydrodésazotation (HDN) et hydrodémétallation (HDMe).					

IV.3. Catalyse hétérogène:

IV.3.1. Notions de catalyse hétérogène:

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

IV.3.2. Définition de la catalyse hétérogène:

Un catalyseur est un solide qui a la propriété d'accélérer une transformation chimique thermodynamiquement possible. Les composés initiaux et les produits de la réaction constituent une phase gazeuse ou liquide et le catalyseur solide se retrouve en principe inaltéré à la fin de la réaction. Si le système réactionnel peut évoluer suivant plusieurs voies thermodynamiquement permises, le catalyseur accélère sélectivement l'une de ces voies. Il a donc un effet d'orientation sur l'évolution du système. Comme il ne figure pas dans l'équation stœchiométrique de la réaction qu'il accélère, il ne peut modifier ses caractéristiques thermodynamiques, notamment son ΔG_0 , variation d'enthalpie libre standard. Il ne modifie donc pas la position des équilibres qu'il aide à réaliser.

IV.3.3. Mode d'action des catalyseurs solides:

Dans le cas d'une réaction chimique concernant un mélange gazeux ou liquide et ayant lieu en présence d'un catalyseur solide les molécules pour être transformées doivent entrer en contact avec le catalyseur.

On peut distinguer plusieurs étapes consécutives dans l'action du catalyseur solide:

- Transport des réactifs
- Phénomène catalytique
- Evacuation des produits

Chacune de ces étapes peut avoir une influence plus ou moins grande sur la vitesse globale de la transformation.

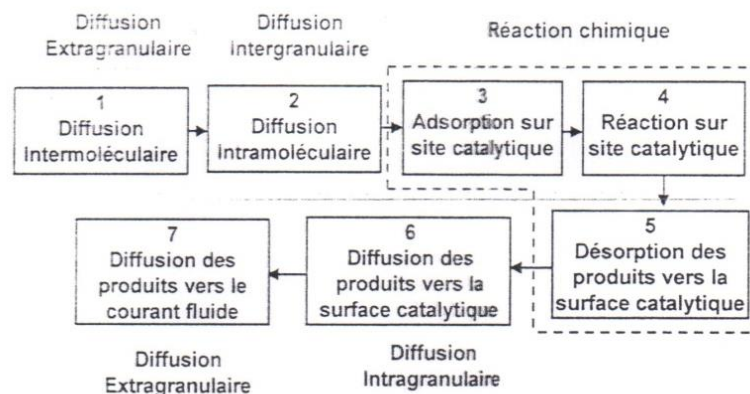


Figure N ° IV-1: Différentes étapes d'une réaction catalytique[2]

IV.3.3.1. Transport des réactifs depuis la phase homogène jusqu'à la surface du catalyseur:

Un grain de catalyseur présente une surface externe à laquelle s'ajoute grâce à sa porosité une surface interne qui est sans commune mesure avec la précédente ; la surface offerte par les catalyseurs peut varier en effet de quelques m^2 par gramme à plusieurs centaines de m^2/g .

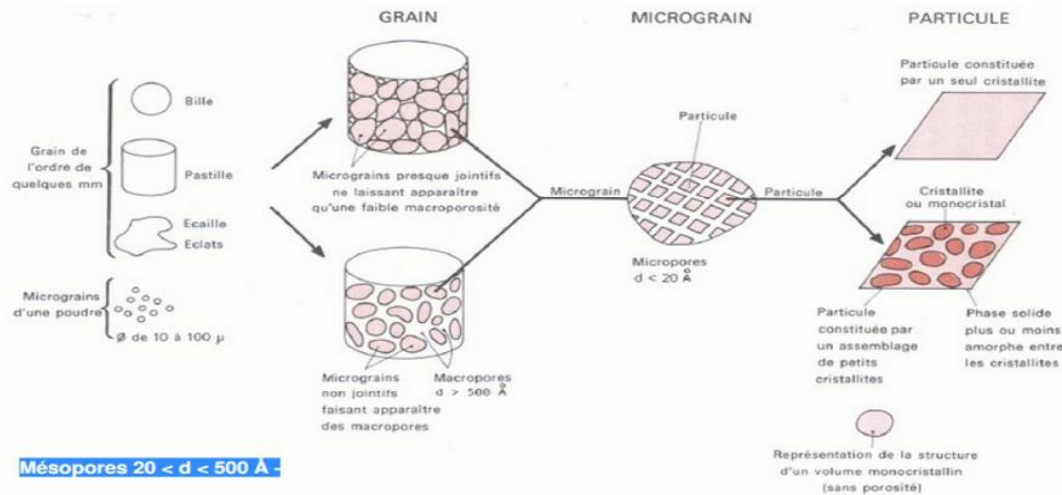


Figure N° IV-2: Représente une observation en microscopie électronique de la coupe d'un grain de catalyseur poreux. [3]

IV.3.3.2. Phénomène Catalytique

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

- Adsorption des réactifs sur certains sites actifs de la surface du catalyseur.
- Transformation chimique sur la surface du catalyseur (en phase adsorbée).
- Désorption des produits de la surface « active ».

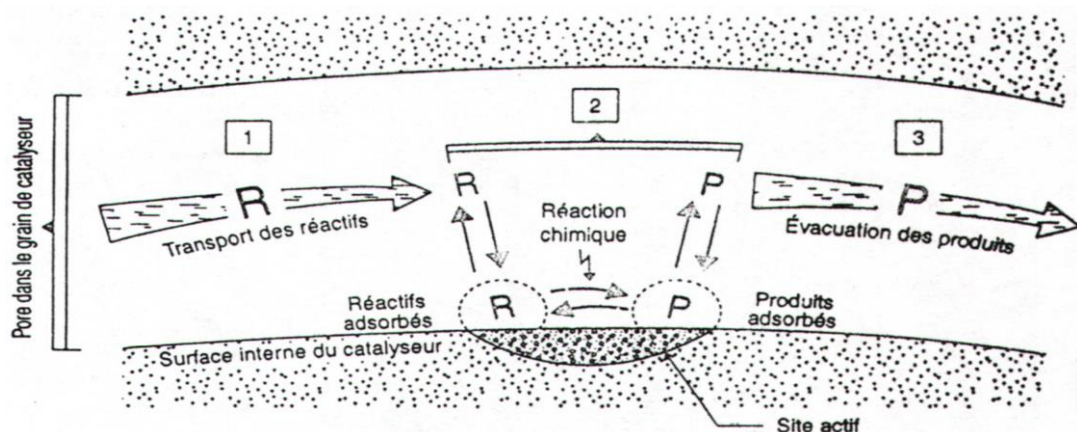


Figure N° IV-3: Phénomène catalytique du catalyseur [8]

IV.3.3.3. Évacuation des produits vers la phase homogène:

C'est la diffusion des molécules de produit qui retournent vers l'extérieur du grain empruntant les micros pores puis les macros pores. On voit donc l'importance que présente la surface offerte par un catalyseur qui agit en effet par sa surface et non par sa masse. Plus la surface offerte est grande, plus le nombre de sites actifs est grand. Cependant une surface élevée ne suffit pas pour donner une activité importante au catalyseur. Il faut en outre que cette surface soit facilement accessible aux réactifs et que les produits puissent s'en éloigner rapidement, permettant ainsi une utilisation de la surface active au mieux de ses possibilités. L'effet d'accélération des vitesses de réaction repose sur le fait que les molécules adsorbées, exposées sur une surface catalytique convenablement choisie, sont beaucoup plus réactives qu'en phase gazeuse, liquide ou mixte. En conséquence la vitesse de la transformation chimique est augmentée bien que le taux de transformation à l'équilibre ne soit pas affecté.

IV.3.4. Propriétés des catalyseurs industriels solides:

Les catalyseurs solides utilisés dans l'industrie doivent posséder, outre des propriétés catalytiques: activité, sélectivité, stabilité, régénérabilité des propriétés physico - mécaniques: surface spécifique, porosité, densité des sites actifs, densité du lit, résistance à l'écrasement.

IV.3.4.1. Propriétés catalytiques:**- Activité:**

C'est un terme utilisé pour la description de la température à laquelle le catalyseur doit opérer pour produire un produit d'une qualité bien définie. Cette température est appelée le WAIT (WAIT: Weighted Average Inlet Temperature) et la qualité du produit sera définie comme le NO (Indice d'octane) de réformât. Cette activité est exprimée en °C. elle mesure l'aptitude du catalyseur à favoriser la vitesse d'une réaction donnée.

Un catalyseur d'activité élevée comparé à un autre de moindre activité permet:

D'adoucir les conditions opératoires pour obtenir un résultat donné, en particulier baisse de la température de réaction.

- De réduire la quantité de catalyseur à mettre au contacte de la charge.
- D'augmenter le débit de charge à masse de catalyseur donné.

L'activité est donc une propriété très importante. Elle est liée à la surface spécifique du catalyseur, à la porosité et la densité de sites actifs. Les catalyseurs sont souvent constitués d'un support sur lequel sont dispersées les matières actives. Le support peut ne pas intervenir dans l'activité catalytique ; il agit alors comme « présentoir » des substances active. C'est le cas des catalyseurs d'hydrotraitement. Dans certains cas le support lui-même possède une activité catalytique. C'est le cas des catalyseurs de reformage catalytique.

- Sélectivité:

Elle caractérise son aptitude à favoriser les réactions chimiques intéressantes qui conduisent aux produits recherchés, au détriment de celles qui génèrent des sous-produits moins valorisables. La sélectivité est liée à la nature chimique des sites actifs.

Un catalyseur **plus sélectif** permet:

- Un meilleur rendement du produit recherché
- Une séparation plus facile des sous produits

- Stabilité:

Elle est définie par le temps pendant lequel l'activité et la sélectivité du catalyseur restent inchangées.

Un catalyseur doit conserver aussi bien que possible ses qualités d'activité et de sélectivité dans les conditions de travail industrielles. Cette aptitude à les conserver est sa stabilité, qui implique en particulier: Une bonne résistance aux températures élevées: stabilité thermique Une sensibilité aussi faible que possible aux différents agents chimiques avec lesquels il est susceptible de se trouver en contact

Un catalyseur **plus stable** permet:

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

- Régénérabilité:

Dans les unités catalytiques de transformation des hydrocarbures, l'activité d'un catalyseur se dégrade souvent à cause d'un dépôt de coke à sa surface. Le coke est un poison qui peut être temporaire si le catalyseur est capable de supporter une élimination du coke par combustion, et être ainsi régénéré. Cette régénération permet de retrouver tout ou partie de ses qualités initiales. Dans le cas du craquage catalytique par exemple, les conditions de régénération sont particulièrement sévères puisque le coke est brûlé à 750°C, parfois jusqu'à 830°C, avec une grande fréquence égale à plusieurs fois par heure.

Une **meilleure régénérabilité** rend la régénération plus facile et permet au catalyseur de supporter un plus grand nombre de régénérations successives.

Tableau N° IV-2: Propriétés catalytiques

Propriétés	Définition
Activité	Capacité du catalyseur à activer la transformation d'une charge en produits. Elle s'exprime en: Kg de réactif converti / Kg de catalyseur. Heure % du réactif converti Moles de réactifs transformées / m ² de catalyseur. Seconde Molécules de réactifs transformées / site. seconde.
Sélectivité	Capacité du catalyseur à activer la transformation vers le produit recherché parmi tous ceux possibles. S'exprime en pourcent par rapport à la fraction transformée.
Stabilité	S'exprime par la durée (heures, mois, années) pendant laquelle le catalyseur maintient l'activité et/ou la sélectivité visée.

IV.3.42. Propriétés physico-chimiques :

La catalyse hétérogène étant un phénomène de surface, il faut que, pour une masse d'agent catalytique donnée, la surface active disponible soit la plus grande possible. De plus, il est nécessaire que cette surface active soit accessible grâce à une répartition poreuse optimale afin de faciliter l'accès des réactifs et le départ des produits.

- **Surface spécifique:** Elle s'exprime en m²/g et représente la surface offerte aux réactifs par gramme de catalyseur variant de 150 à 300 m²/g pour les catalyseurs d'hydrotraitement ou de reformage, jusqu'à 600 m²/g pour les catalyseurs de FCC neufs. Elle se mesure par adsorption d'azote à basse température (méthode BET)
- **Porosité: volume poreux – répartition poreuse:** La surface spécifique élevées ne peut être obtenues que grâce à une très grande porosité des grains caractérisée par le volume poreux exprimé en cm³/g.

Il importe également que la porosité soit répartie judicieusement de telle sorte que la surface du catalyseur soit effectivement accessible aux réactifs.

Pour cela, il est nécessaire que la porosité se répartisse en un réseau de tunnels tel que de gros pores (diamètre: de 0,1 à 1 micron) distribuent les réactifs vers de plus petits pores (diamètre: 0,01micron) de manière à limiter les encombrements.

De plus, les grains de catalyseur ne doivent pas être trop gros, les pores sont ainsi moins longs et le transport des réactifs et des produits est plus facile.

Différentes méthodes permettent de mesurer le volume poreux et d'estimer la

répartition poreuse d'un catalyseur (porosimétrie au mercure).

- **Etat de dispersion des sites actifs:** Il est lié à la nature chimique du catalyseur et à sa préparation.

Dans le cas d'un catalyseur de reformage catalytique par exemple, on peut mesurer la surface du platine déposé sur 1g de catalyseur par adsorption sélective d'hydrogène. La surface obtenue est représentative de la dispersion du platine sur le support donc de la densité de sites actifs et par suite de l'activité.

IV.3.4.3. Propriétés physico-mécaniques :

Les propriétés physico-chimiques sont essentiellement liées à la mise en œuvre du catalyseur dans les réacteurs industriels.

- **Résistance à l'écrasement, à l'attrition:** Une fois le réacteur rempli le catalyseur se trouve soumis au poids de la colonne de catalyseur qu'il supporte. Les démarrages et arrêts de l'unité entraînent des tassements. En cours de marche, l'écoulement des fluides sur le catalyseur favorise l'érosion des grains. Certains procédés en lit fluide ou mobile (FCC, TCC) provoquent à cause des frottements l'attrition des grains. L'évolution physique du catalyseur au cours du temps diminue également ses performances mécaniques. Pour parer à ces problèmes, des méthodes empiriques ont été mises au point pour contrôler
- **Densité du lit:** Elle conditionne pour un volume donné de catalyseur la masse correspondante, donc la masse de catalyseur que l'on peut charger dans un réacteur. Si la densité est plus faible, on peut mettre moins de masse de catalyseur dans le volume du lit du réacteur.
- **Granulométrie:** Elle conditionne en particulier les pertes de charge dans le lit de catalyseur ainsi que les problèmes de manutention. Plus la taille des grains est petite, plus la perte de charge dans le réacteur est grande.
- **Angle de talus:** Cette caractéristique intervient dans la conception de la géométrie du réacteur pour éviter les zones mortes d'où le catalyseur ne peut s'écouler librement au moment de son déchargement. Elle prend une très grande importance lorsque le catalyseur est véhiculé d'un réacteur à un autre en marche normale (unités régénératives)

IV.3.4.4. Propriétés thermiques :

Une bonne aptitude du catalyseur à transmettre la chaleur (conductibilité thermique) permet de diminuer les écarts de température dus à des réactions dégageant ou absorbant de grandes quantités de chaleur. Ces écarts de température apparaissent entre l'intérieur et l'extérieur des grains, soit en marche normale, soit en régénération

IV.4. Les catalyseurs de reformage catalytique:

Le catalyseur du Reforming est hétérogène et se compose d'un matériau de support de base (généralement Al_2O_3) sur lequel les métaux catalytiquement actifs sont placés. Le catalyseur bimétallique contient du platine et un deuxième métal, le rhénium, pour répondre à l'augmentation des exigences de sévérité (pression plus basse, indice d'octane plus élevé), et présenter une amélioration considérable de l'activité et de la stabilité du catalyseur. Les métaux du catalyseur sont généralement ajoutés à un niveau inférieur à 1 % pds du catalyseur au moyen d'une technique qui assure un haut niveau de dispersion métallique sur la surface du catalyseur.

IV.4.1. Catalyseurs à base des métaux nobles:

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

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

- Platine:

C'est l'élément qui assure la fonction hydrogénante/déshydrogénante c'est-à-dire les réactions de déshydrogénations des naphthènes et d'hydrogénation des oléfines issues du craquage. La proposition du Pt est établie de telle sorte à avoir une valeur optimale de cette fonction et à minimiser la réaction parasite de déméthanisation.

- Rhénium:

Le rhénium stabilise le platine sur la surface du support et lors de sa régénération la diminution de la surface du support du catalyseur $\text{Pt+Re/Al}_2\text{O}_3$ est faible comparativement à celle du catalyseur $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$. Il faut aussi souligner que le rhénium accélère d'une manière significative la réaction de déshydrogénation des hydrocarbures paraffiniques en aromatiques.

- Le support acide:

L'alumine utilisée pour élaborer les catalyseurs de reformage catalytique est un produit de haute pureté préparé selon un mode de fabrication très complexe.

Elle est constituée en effet d'alumine de formule chimique $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ dont la surface active laisse apparaître des groupements $-\text{OH}$ qui donnent sa réactivité à l'alumine, et en particulier lui permet de fixer du chlore sur sa surface. Le chlore remplace les groupes $-\text{OH}$ et confère à l'alumine l'acidité nécessaire.

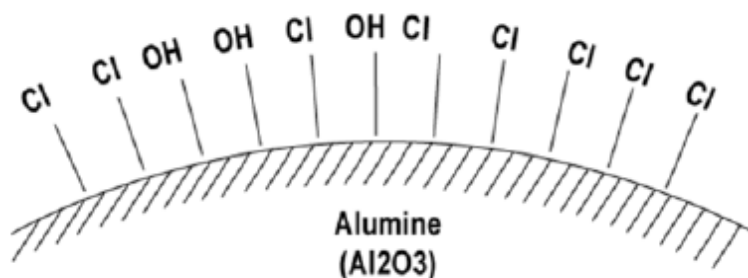


Figure N° IV-4: Schéma simplifié du support d'alumine. [8]

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

IV.4.2. Fonctions du catalyseur:

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

- La déshydrogénation et l'hydrogénation assurées par la fonction métal due au Pt, qui interviennent aussi bien dans les réactions d'aromatisation que dans les réactions de modification de structure des molécules. Dans ce dernier cas le mécanisme intervient au stade intermédiaire.
- Les modifications de structure des molécules assurée par la fonction acide due au support (Al₂O₃), qui interviennent en particulier dans les réactions de cyclisation des paraffines, d'isomérisation et d'hydrocraquage.

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

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

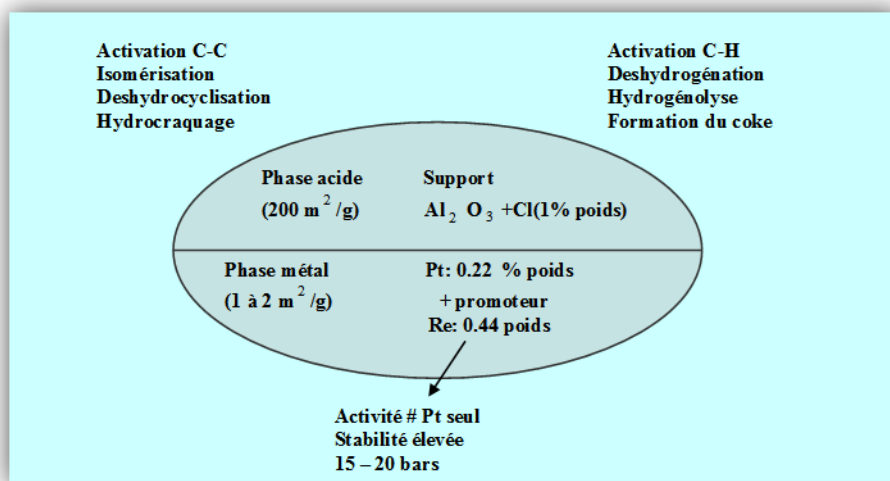


Figure N° IV-5: Catalyseur bi-fonctionnels du reforming catalytique

IV.4.3. Catalyseur de l'unité 100 magnaforming:

Le catalyseur du Magnaforming est un catalyseur typique à double fonction, en signifiant que certaines réactions sont catalysées par la fonction acide, tandis que les autres sont stimulées par la fonction métallique (hydrogénation-déshydrogénation) du catalyseur.

Pour assurer la double-fonctionnalité du catalyseur, un stimulateur tel que le chlore est ajouté d'une façon continue.

- **Le Platine:** est considéré pour servir de site catalytique pour les réactions d'hydrogénation et de déshydrogénation
- **L'alumine chlorée:** fournit un site acide pour les réactions d'isomérisation, de cyclisation et d'hydrocraquage.

Tableau N° IV-3: Fiche technique du catalyseur de reformage catalytique UOP

COMPANIE	UOP *	
Catalyseurs	R 86	R98
Platine	0.25	0.25
Rhénium	0.40	0.25
Cl - (% pds)	1 à 1.2	1 à 1.2
État	Oxydé	Oxydé
Forme	Extrudé	Extrudé
Diamètre inch	1/16	1/16
densité (kg/m3)	660	660
Volume (m3)	203.5	203.5
soufre ppm pds	0.5	0.5
H2O ppm pds	1	1
Vie totale garantie (ans)	10	10
Type de Chargement	sock	Sock

- Vie du catalyseur:**Tableau N° IV-4: Durée de vie du catalyseur UOP R86 [4]**

<i>Densité de chargement</i>	<i>R-86 à densité normale</i>			
Taux d'alimentation	M ³ / hr	200		160
Gaz de recyclage total R ₄	NM ³ / hr	377 180		376 000
Pureté du gaz de recyclage	Mol. %	79,83 (SOR)		75,92 (EOR)
Masse moléculaire de recyclage	/	8,78 (SOR)		10,01 (EOR)
H ₂ / HC à Admission R ₄	mole / mole	9,6	9,1	11,91 11,4
Durée de vie	Mois	12,6	11,5	22 20,5
<i>Durée de vie totale</i>	Années	10		

IV.4.4. Performances du catalyseur:

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

Pour la fonction métallique hydro-déshydrogénante cela signifie que:

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

Pour la fonction acide celle-ci exige que:

- Le taux de chlore soit maintenu ce qui suppose un apport continu contrôlé pour compenser l'éluion du chlore par les gaz et en particulier par l'eau. Cet équilibre relativement complexe est analysé ci-après: il a une grande importance dans la conduite du catalyseur. Par ailleurs cette fonction est inhibée par des dépôt de coke qui limitent les surfaces disponibles pour la fixation du chlore.

IV.4.5. Equilibre eau / chlore:

La balance eau / chlore dans le système des réacteurs est un facteur déterminant pour l'activité et la sélectivité du catalyseur, c'est à dire le rendement en produits désirés (aromatiques). [11]

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

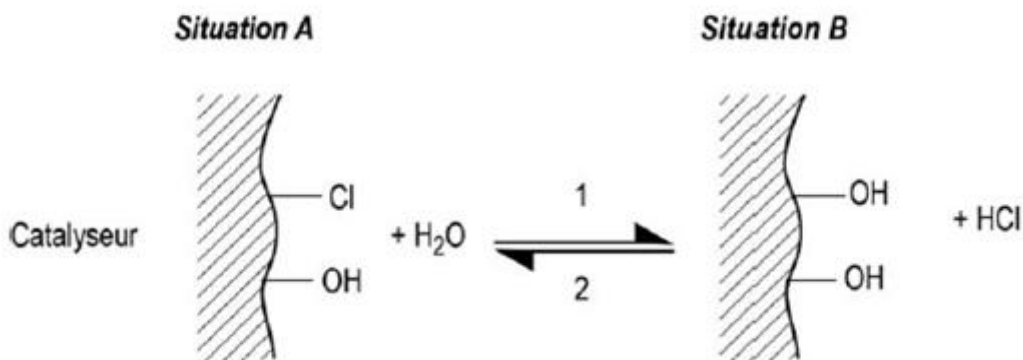


Figure N° IV-6 Equilibre d'éluion du chlore sur le catalyseur de reformage. [6]

- La situation A correspond au chlore adsorbé (ou fixé) et à l'eau libre dans le gaz.
- La situation B montre le chlore élué (ou libéré) par l'eau qui elle, s'est fixée sur le catalyseur.
- Le sens 1 de la réaction: correspond à l'adsorption d'eau et au départ de chlore.
- Le sens 2 est le sens inverse: la fixation du chlore et le départ d'eau.
- Il existe un équilibre dynamique qui permet de maintenir constant ou de modifier la proportion de chlore et des groupements – OH sur la surface de l'alumine. [6]

IV.4.6. Maintien des performances du catalyseur:

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

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

L'eau lave l'acidité du catalyseur, ce qui diminue la cyclisation des paraffines (réaction clef pour la production des aromatiques). [7]

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

Dans le cas contraire c'est-à-dire quand l'eau est en excès, elle enlève le chlore du catalyseur, ce qui diminue les performances du catalyseur. [7]

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

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

- Un déficit en chlore causera une baisse d'activité du catalyseur qui se manifeste par un faible indice d'octane du réformât, et une diminution de la dispersion du Pt par le frittage. Cette baisse peut être compensée par une augmentation de température de service au niveau des réacteurs (3°C pour chaque 0.1% pds déficit), mais le rendement en liquide diminue par rapport à un chlore optimal.
- La compensation du bas niveau du chlore par augmentation de température provoque une détérioration rapide des performances du catalyseur et un raccourcissement du cycle opératoire.
- Cependant un catalyseur surchloré augmente l'isomérisation et le craquage, par conséquent, le NO du réformât augmente pour une température donnée mais les rendements en reformat et en H₂ diminuent et le rendement en gaz augmente.

La teneur du catalyseur en chlore est ajustée par:

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

IV.5. Causes de la désactivation des catalyseurs:

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

L'activité du catalyseur est réduite par trois causes principales:

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

IV.5.1. Causes physiques:

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

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

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

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

IV.5.2. Formation de coke:

Elle est imputable aux composés oléfiniques et dioléfiniques, dont l'apparition peut être limitée par un abaissement de la température, une augmentation de la pression et une élévation du rapport hydrogène/hydrocarbures dans le réacteur. Elle dépend aussi de la nature de la charge, de sa teneur en hydrocarbures polycycliques et en molécules à longues chaînes. L'effet du coke est de diminuer la surface active du catalyseur, ce qui entraîne une baisse progressive de la conversion. Afin de pallier cet inconvénient, on commence par accroître lentement la température. Lorsque la température maximale que peut supporter le catalyseur est atteinte, il est nécessaire d'arrêter l'opération pour effectuer une régénération du catalyseur.

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

IV.5.3. Empoisonnement par des impuretés:

Les catalyseurs en platine sont particulièrement sensibles à l'empoisonnement qui peut être provoqué:

- **De façon permanente par :** les métaux: arsenic, plomb, cuivre et mercure.
- **De façon réversible par:** le soufre, l'azote, l'eau et les halogénures.

Poisons permanents:

Endommagent les fonctions du catalyseur et ne peuvent être éliminés lors de la régénération: [12]

- **Plomb:** provient du traitement de "produits éthyloxy": slops, rinçage de ligne, ... La teneur maximale admissible est généralement de l'ordre de quelques ppb en masse par rapport à la charge (mg/tonne de charge).
- **Mercure:** peut se trouver dans l'hydrogène pur utilisé dans les phases de démarrage.
- **Cuivre:** peut provenir de la corrosion d'échangeurs à eau de mer.

- **Arsenic:** existe à l'état naturel dans certains bruts, sa teneur maximale admissible est également de l'ordre de quelques ppb en masse par rapport à la charge
- **Sodium:** Le mode d'empoisonnement par le sodium est différent, il s'agit là d'un empoisonnement irréversible du support d'alumine dont l'acidité ne peut plus être restituée.

En effet, le sodium réagit de façon irréversible avec les sites – OH de l'alumine (formation d'aluminate de sodium). Les sites ainsi empoisonnés sont par voie de conséquence perdus et inactifs pour le catalyseur et les produits dérivés. Le catalyseur peut être empoisonné par le sodium lors des régénérations, dans la phase où le gaz de recyclage est lavé par une solution aqueuse de soude.

Poisons temporaires:

- **Soufre:** Le soufre et les composés soufrés conduisent à la formation d'H₂S qui inhibe la fonction hydrogénation-déshydrogénation du système catalytique par adsorption sur le platine. Cette inhibition temporaire est mise à profit avec les catalyseurs conventionnels neufs, dont on limite temporairement la trop grande activité par l'injection de 0,2 à 0,4% poids d'H₂S dans la charge, afin d'éviter une formation prématurée de coke. Un autre inconvénient du soufre apparaît durant la phase de combustion du coke pendant la régénération du catalyseur, le soufre fixé sous forme de sulfures métalliques (tuyauteries, tubes de fours, etc. ...) se transforme avec l'oxygène en trioxyde de soufre SO₃ qui attaque l'alumine ce qui nuit à la bonne redispersion du platine sur ce support (phénomène de sulfatation de l'alumine). En outre le sulfate d'alumine en présence d'hydrogène redonne très lentement de l'alumine et de l'H₂S. Ce dernier empoisonne alors le platine du catalyseur. Les systèmes bimétalliques sont dans l'ensemble plus sensibles que le platine seul A la présence de poison dans les charges (soufre en particulier). La spécification demandée est alors en général inférieure à 3 ppm ; certains catalyseurs peuvent néanmoins travailler avec une teneur supérieure (5 ppm).
- **Azote:** L'azote et ses dérivés agissent par production d'ammoniac qui inhibe la fonction acide du catalyseur. L'ammoniac présente des propriétés basiques et réagit avec l'acidité du catalyseur. Cette neutralisation des sites acides conduit à une perte de chlore sous forme de chlorure d'ammonium (NH₄Cl) gazeux dans la section réactionnelle et susceptible de se déposer à l'état solide dans les parties froides de l'installation (ballon séparateur, compresseur de recyclage, tête de la colonne de stabilisation,). Ces dépôts de sels sur les parties froides de l'unité imposent alors des opérations de lavage ou de lessivage périodique des sels de chlorures

d'ammonium. Parallèlement, cela se traduit par une consommation accrue de chlore et on est donc amené à limiter la teneur en composés azotés à des valeurs très basses: moins de 1 Ppm masse d'azote par rapport à la charge en général.

- **Eau et chlore:** L'eau et le chlore nécessaires au bon fonctionnement du catalyseur peuvent toutefois se comporter comme des poisons s'ils sont présents en quantité excessive. L'eau et les composés halogénés ont des rôles complémentaires. L'eau présente en excès provoque un entrainement des halogènes et une diminution de l'activité isomérisante et craquante du catalyseur: présente en trop faible quantité, elle facilite la formation de méthane. La teneur optimale en eau du gaz de recyclage doit être comprise entre 5 et 60 ppm suivant les types de catalyseurs utilisés.

Il est donc nécessaire d'effectuer une purification préalable de la charge pour éviter l'empoisse ment du catalyseur.

Tableau N° IV-5: teneurs maximales en impuretés de la charge au reformage catalytique [12]

Impuretés	Teneurs	
	Avant prétraitement	Après prétraitement
Arsenic (ppb)	50	} 20
Plomb (ppb)	50	
Cuivre (ppb)	50	
Azote (ppm)	2	1
Chlore organique (ppm)	2	0,1
Eau (ppm)	30	4
Soufre (ppm)	200 à 1 000	10 ou 5 suivant le NO

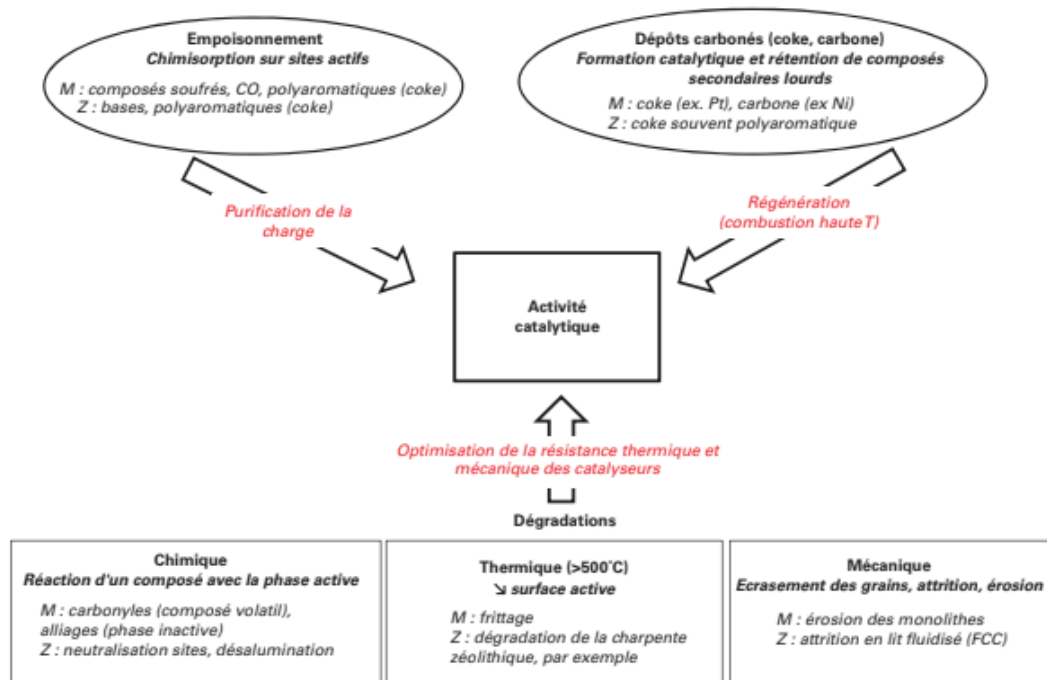


Figure N° IV-7: Désactivation des catalyseurs métalliques (M) et des zéolithes (Z). Causes, effets et solutions [5]

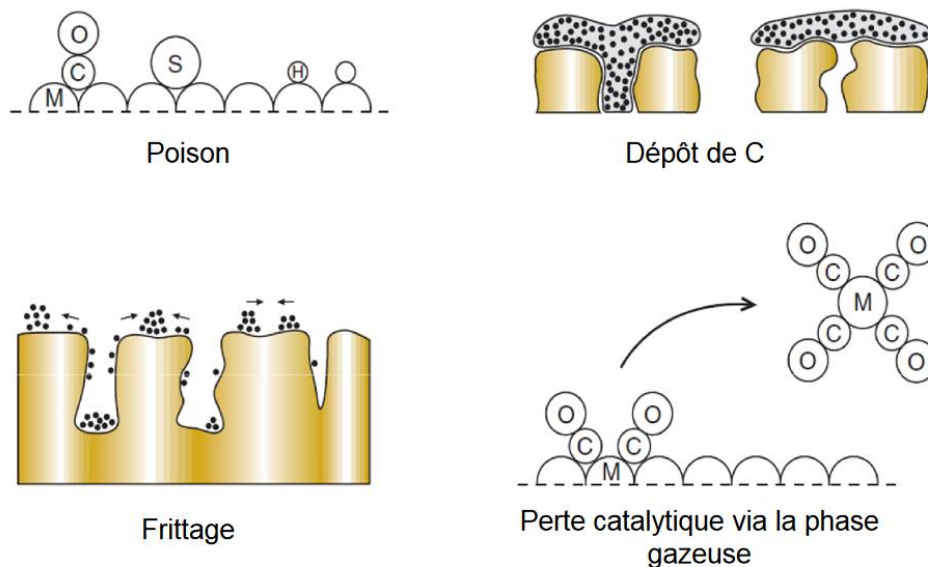


Figure N° IV-8: Désactivation des catalyseurs par frittage, dépôt de coke, poison [3]

Conclusion :

Les catalyseurs jouent un rôle important dans l'industrie du raffinage spécialement le reformage catalytique . la tendance à long terme pour e reformage catalytique montre intérêt accru pour le développement de catalyseurs plus sélectifs plus stables pour convertir le naphtha en aromatiques et l''hydrogène seul.

Chapitre V:

Procédure de la régénération

V.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 [3]

V.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).

Le diagramme suivant donne un exemple de la dégradation des performances du catalyseur à cause d'un dépôt de coke.

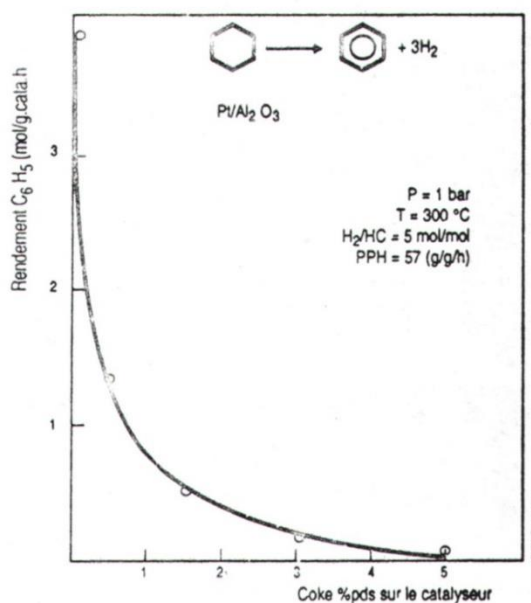


Figure N° V-1: Exemple de la dégradation des performances du catalyseur à cause d'un dépôt de coke.

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

Parallèlement, la dégradation des performances se traduit par:

- 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.

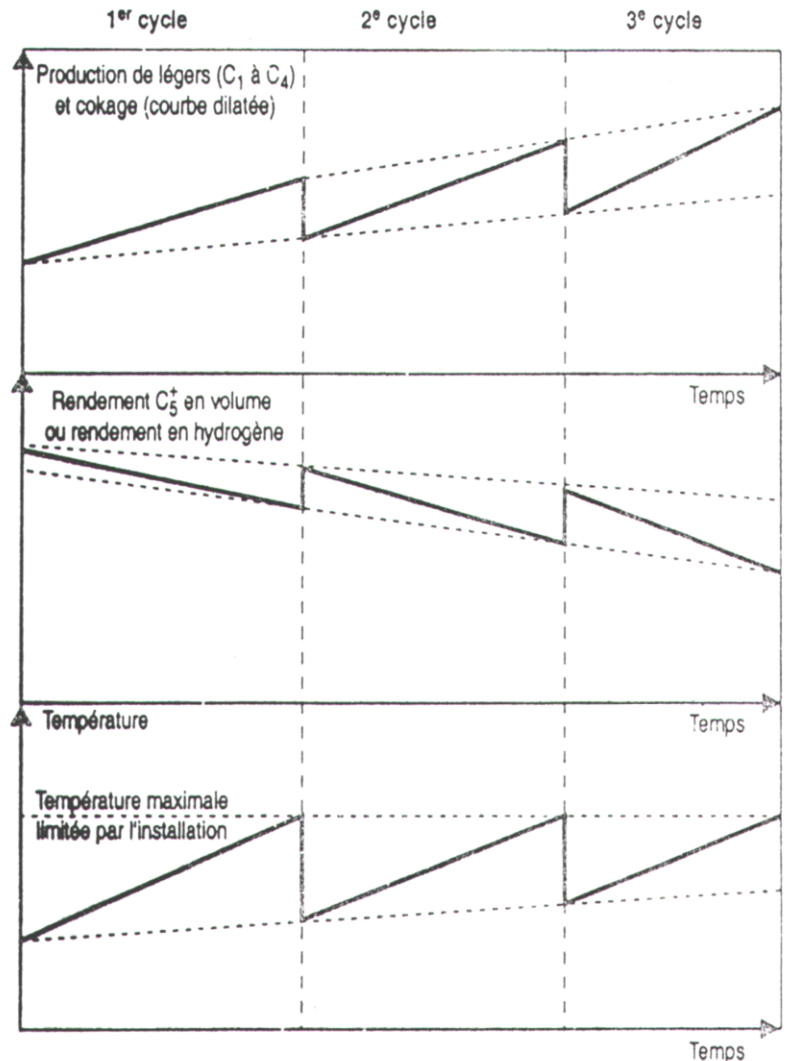


Figure N° V-2: l'évolution des performances du catalyseur au cours de plusieurs cycles successifs.

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 m³ de charge traitée durant le cycle par Kg de catalyseur, se situe aux alentours de 10 m³/kg soit sensiblement 7,4 t/kg.

V.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. [6]

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

- 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.
- Les causes et mesures préventives du dépôt de carbone provenant de la charge de départ peuvent être généralisées comme suit:
 - Distillation sous des conditions opératoires trop sévères.
 - S'assurer que la température du réacteur et toutes les mesures de débit sont correctes, en permanence.
 - Pour une distillation sous des conditions opératoires très sévères, ne pas trop abaisser le débit de charge du réacteur sans avoir au préalable réduit la température, afin de compenser l'effet de sévérité résultant de la réduction du débit de charge.
- Charge de départ de distillation contenant un matériau à haute ébullition
- Ne pas distiller une charge ayant un point d'ébullition final plus élevé que le point spécifié pour l'unité. Le point final de la charge passe à environ 400°F, des naphènes et produits aromatiques sont présents en quantité suffisamment importante dans la charge pour augmenter considérablement le niveau de carbone équilibré normal sur le catalyseur.

- Ne pas distiller une charge de réacteur qui n'est pas extra- blanche (parfaitement claire, incolore).
- Distillation avec recyclage d'hydrogène insuffisant
- Vérifier fréquemment le taux de recyclage pour s'assurer que le taux minimum déterminé pour l'exploitation est maintenu.
- Ne jamais verser de l'huile sur le catalyseur, même pendant un instant sans écoulement de gaz de recyclage. Couper immédiatement l'écoulement d'huile en cas de panne du compresseur de recyclage.
- Distillation lorsque la pression du système de réacteurs est trop basse
- La tendance à l'accumulation de carbone augmente au fur et à mesure que la pression du réacteur baisse.
- Toujours distiller à la pression de calcul.

V.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. [5]

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.

Les 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. Le principe de ce **réacteur 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), **les réacteurs à lit fluidisé** permettent d'assurer en continu la régénération du catalyseur et son remplacement (par exemple, en FCC). 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. [5]

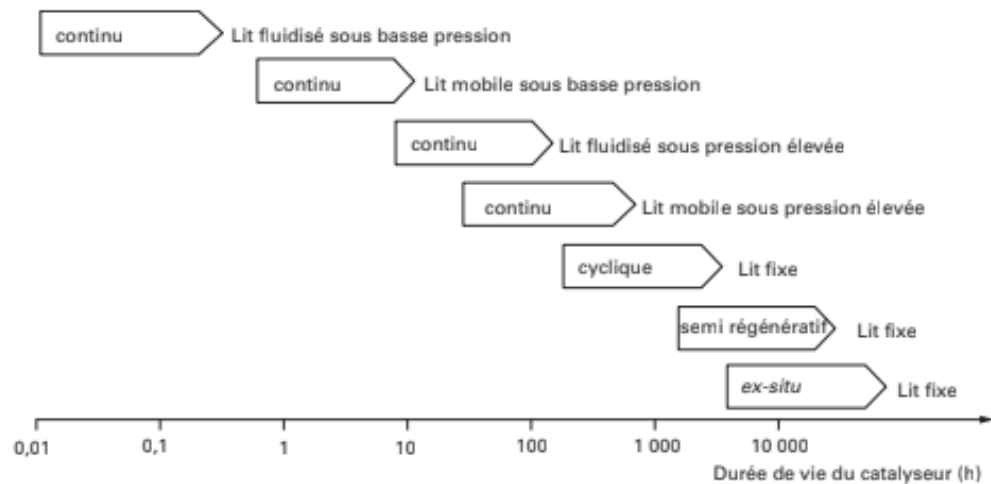


Figure N° V-3: Choix de réacteur et mode de régénération en fonction de l'échelle de temps de la désactivation du catalyseur [5]



Figure N° V-4: réacteurs à lit mobile [3]



Figure N° V-5: Réacteurs à lit fixe [3]

V.5. La régénération:

L'opération de la régénération du catalyseur est nécessaire l'ors que le catalyseur présente une dégradation de ces performances dû à un dépôt de coke (perte d'activité). Quand les performances atteignent un niveau inacceptable (température maximal), Le produit conforme aux spécifications n'est plus possible, par exemple, la production d'hydrogène, le rendement en aromatiques et le rendement en reformat liquide. La perte de charge à travers le lit catalytique devient trop élevée durant le fonctionnement normal à cause de dépôts sur le système de pores du catalyseur.il est nécessaire de procéder à la régénération du catalyseur pour lui restituer, au moins partiellement, ses performances initiales. La régénération demandera toujours une quantité substantielle d'oxygène, même après de courtes périodes sur le flux de catalyseur. Les dépôts de carbone sur le catalyseur varieront entre 5 et 25 %pds.

-Pendant la régénération du catalyseur de magnaforming, il y a quatre paramètres majeurs du process qui affecteront le résultat de la régénération:

- La pression
- Température
- La vitesse spatiale
- La teneur en oxygène.

V.5.1. Procédure de la régénération:

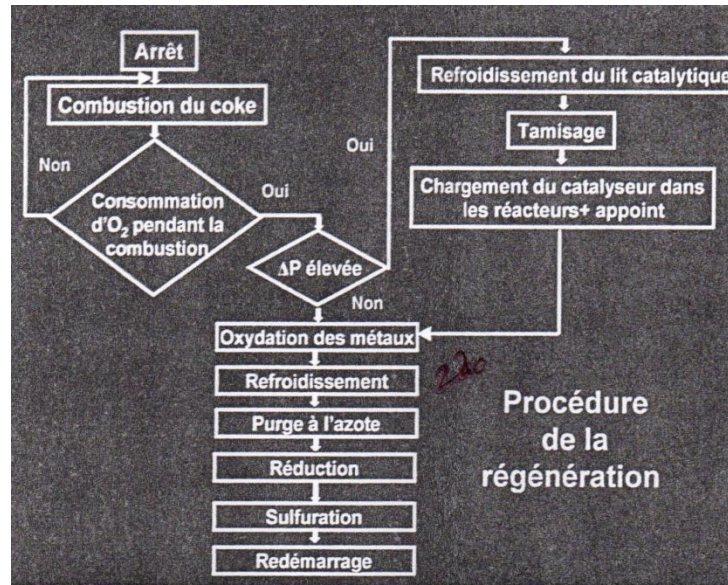


Figure N° V-6: Procédure de la régénération [2]

V.5.1.1. Phase de préparation de la section réactionnelle:

- Isoler la section réactionnelle. (Voir annexe n°1)
- Augmenter la température à l'entrée des réacteurs à 510°C à raison de 50°C par heure.
- Maintenir ce palier pendant 4 heures de façon à balayer les hydrocarbures déposés sur le catalyseur.
- Ensuite, baisser à raison de 50°C par heure la température des réacteurs à 200°C.
- Gonfler la section réactionnelle à l'azote (environ 3kg/cm²) et purger les hydrocarbures.
- Répéter l'opération deux fois.

V.5.1.2. Phase de préparation du circuit de régénération:

- Isoler l'unité de tous les réseaux pouvant contenir des hydrocarbures.
- Préparer la ligne d'injection d'air, et la lecture du débit d'injection.
- Vérifier la pompe et les lignes d'injection du DCP ou TCE.
- Mettre l'unité sous une pression d'azote inférieure de 1kg/cm².

V.5.1.3. Phase de combustion:

C'est l'élimination par combustion du coke déposé sur la surface du catalyseur caractérisée par les deux réactions 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 CO₂ même en présence de très peu d'oxygène)



Il y a trois phases de combustion:

1. Premier palier de combustion:

- S'assurer les conditions opératoires de régénération.
- Allumer les fours et monter la température d'entrée des lits catalytiques à 370°C (à environ 50°C par heures).
- Quand tous les lits catalytiques seront à 370°C, injecter l'air de régénération et suivre l'évolution des températures des lits catalytiques.
- Contrôler le débit d'air de régénération de telle sorte que la ΔT dans chaque réacteur ne dépasse pas 55°C. Le front de combustion sera donc de l'ordre de 425°C, et on s'arrangera en réduisant, ou en coupant l'air au besoin, pour qu'il ne dépasse pas 450°C.
- La combustion en général démarre dès que l'on a environ 0,1% volume d'oxygène dans le gaz d'entrée réacteur
- Aussi longtemps que la combustion aura lieu, ajuster le débit d'air pour ne pas dépasser une ΔT de 55°C.
- Relever régulièrement les teneurs en O₂ et CO₂ entrée et sortie réacteur pendant toute la durée de la combustion.
- Mise en service vers de la BOUCLE ANTI-CORROSION: circulation de soude de l'amont des aéroréfrigérants vers le ballon séparateur - contrôle de son débit - ajustement de l'appoint de soude en fonction de l'indication du pH au ballon séparateur.
- Cette corrosion est limitée par la neutralisation de cette solution d'acide par le soude contenue dans la BAC. La réaction est la suivante:



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).

- Attention:

- La soude réagit aussi avec le CO₂ qui est fabriqué en grande quantité (environ 3,5 t de CO₂/t de coke).
- Le sodium est un poison du catalyseur (**voir Annexe 2**). Il est impératif de ne pas entraîner de gouttelettes vers le compresseur, donc du sodium vers le catalyseur. La taille du ballon séparateur peut imposer de limiter le débit du compresseur au cas où la vitesse du gaz serait trop importante [1].
- Quand la ΔT du dernier réacteur tend vers zéro, et que la concentration en O₂ sortie réacteur atteint la valeur qu'elle a à l'entrée, la combustion peut être considérée comme terminée. L'injection d'air est alors coupée

1. Deuxième palier de combustion

- Augmenter la température entrée réacteur à 440°C (50°C/heure).
- Injecter l'air de régénération
- Ne pas dépasser les températures suivantes:
 - Entrée réacteur: 440°C]
 - Front de combustion: 480°C]
 - Température maximum dans les lits catalytiques: 500°C]

2. Troisième palier de combustion:

- Monter la température entrée réacteur à 480°C dans les lits catalytiques.
- Augmenter par étapes la concentration en O₂ du gaz d'entrée réacteurs de 0,5% volume à 2% volume.
- Laisser la combustion si elle a lieu, se dérouler, en limitant la ΔT à 20°C par contrôle du débit d'air. Ne pas dépasser 510°C dans les lits catalytiques.
- Quand la combustion est terminée, arrêter l'injection d'air.
- Si une inspection ou des travaux d'entretien doivent être faits, ou si le catalyseur doit être déchargé (pour tamisage par exemple), alors les températures entrée réacteurs seront descendues à 200°C, les fours seront ensuite éteints, et les réacteurs refroidis par recirculation du gaz de recyclage. En suite l'unité sera décomprimée et balayée à l'azote pour éliminer les produits de combustion.

Tableau N° V-1: Les différentes phases des réactions

1 ^{ère} phase de la combustion:	2 ^{ème} phase de la combustion	3 ^{ème} phase de la combustion:
T°c entrées réacteurs = 371°c	T°c entrées réacteurs = 427°c	T°c entrées réacteurs = 482°c
T°c Max lits catalytiques <482°c Max	T°c Max lits catalytiques <482°c	T°c Max lits catalytiques = 482°c
[O2] dans GRM entre 0,4 ÷ 0,8% molaire	[O2] dans GRM = 0,8% molaire	[O2] dans GRM 5,0% molaire

V.5.1.4. Phase d'oxychloration:

Le but de cette phase de l'oxychloration, est de redisperser les métaux précieux (Pt, Rh) sur la surface de l'alumine Al_2O_3 afin de restaurer l'activité initiale de la fonction Hydro - déshydrogénant du catalyseur.

L'oxychloration est une attaque chimique à haute température des cristallites du platine par l'oxygène et du chlore injecté avec la formation d'espaces métalliques ou oxychlorures (catalyseur jaune) qui migrent sur la surface de l'alumine et se fixent sur les sites libres de l'alumine en assurant la dispersion des métaux (cette opération est réalisée lorsque tout le coke déposé a été parfaitement éliminé pendant la combustion).

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.
- L'alumine n'est pas SULFATEE ; 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 particulière de régénération comprenant des étapes d'élimination du soufre).
- Si l'unité n'a pas été inspectée, les opérations sont continuées après le 3^{ème} palier, sans refroidir le catalyseur

- Si l'unité a été inspectée et/ou le catalyseur rechargé, alors: L'unité sera purgée à l'azote après avoir fait un vide. Les fours seront allumés et les températures des lits catalytique montées à 510°C (50°C/heure). • On injectera l'air pour avoir une teneur en O₂ de 2%.
- Vérifier pendant ½ h pas de reprises de combustion.

- Injection du DCP ou du TCE:

- Injecter à l'entrée de chaque réacteur, du dérivé chloré proportionnellement à la charge de catalyseur dans chaque réacteur. La quantité du dérivé sera déterminée de façon à avoir le degré de chloration voulu (généralement 1 à 2%).
- Dès que l'injection du dérivé terminée, on augmente la teneur en O₂ du gaz de recyclage à 8% volume.
- A ce moment, une nouvelle combustion pourra démarrer, on la laissera évoluer en prenant garde toute fois à ce que les températures ne montent pas à plus de 530°C, s'il n'y a pas de combustion, ou quand la combustion est terminée, maintenir la circulation à 510°C pendant 4 heures, en conservant 8% d'O₂ volume dans le gaz de recyclage
- Quand l'oxychloration est terminée, le catalyseur est refroidi à 430°C environ (50°C/h).

V.5.1.5. Phase de réduction:

But de cette opération: la transformation des oxychlorures de platine redispersés à la surface de l'alumine pendant l'oxychloration en platine métallique (redispersion initiale du métal).

Cette transformation est réalisée par la réaction chimique suivante qui consomme de l'hydrogène (pur) comme réactif et produit aussi de l'eau



Dans cette phase les métaux contenant dans le catalyseur (platine et rhénium) et qui sont agglomérés dans la phase d'oxydation vont être réduits et distribués sur toute la surface du support. La réduction est faite par le balayage du circuit catalyseur avec de l'H₂ à une température de 430°C.

Après fin de la réduction on diminue la température du lit catalytique de 430°C jusqu'à 370°C pour la sulfuration.

V.5.1.6. Phase de sulfuration:

But de la sulfuration (qui dure à peu près 8h): diminuer l'activité du centre actif du catalyseur, car lors de la régénération le catalyseur devient très actif donc on ne peut maîtriser la sévérité.

La sulfuration se fait par l'injection de DMDS (diméthyle disulfure) de formule chimique CH₃-S-S-CH₃ à la température de 370°C. Puis on mesure la teneur d'H₂S à la sortie du réacteur et qui doit être de 2 à 6ppm.

Le DMDS (Diméthyle disulfure) se décompose en présence d'hydrogène pour former l'agent de sulfuration H₂S selon la réaction:

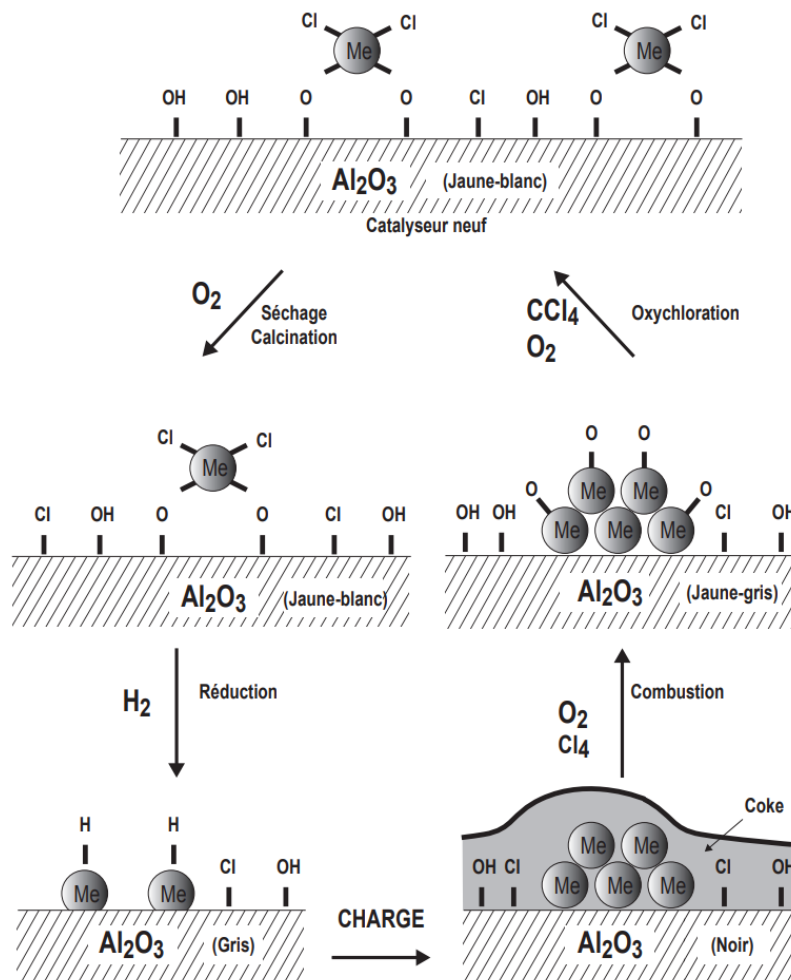
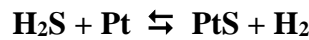


Figure N° V-7 Régénération du catalyseur de reformage catalytique -principales étapes-

V.6. Régénération du catalyseur UOP R86:

V.6.1. Historique du catalyseur UOP R86: [11]

Cycles	Premier	Deuxième	Troisième	Quatrième
Début de cycle	26/06/2013	08/06/2015	03/08/2017	26/12/2017
Fin de cycle	14/05/2015	16/04/2017	03/09/2017	03/03/2021
Nombre de jours de marche	571	610	29	616
Sévérité atteinte (°C)	518	514	486	514
TM%	82	80	75	75
Naphta traitée (m ³)	2 284 143.8	2 460 642.8	115 888	2 294 496
ΔT	$\Delta T R2= -61$ $\Delta T R3= -20$ $\Delta T R4=-15$ $\Delta T R5=-02$ $\Sigma\Delta T=-98$	$\Delta T R2=-48$ $\Delta T R3=-26$ $\Delta T R4=-24$ $\Delta T R5=-02$ $\Sigma\Delta T=-100$	$\Delta T R2=-52$ $\Delta T R3=-40$ $\Delta T R4=-21$ $\Delta T R5=-10$ $\Sigma\Delta T =-123$	$\Delta T R2 = -29$ $\Delta T R3 = -22$ $\Delta T R4 = -30$ $\Delta T R5 = -08$ $\Sigma\Delta T =-89$
ΔP	$\Delta P R2=1.37$ $\Delta P R3=0.7$ $\Delta P R4=1.36$ $\Delta P R5=1.38$ $\Sigma\Delta P=4.81$	$\Delta P R2=2.54$ $\Delta P R3=1.13$ $\Delta P R4=1.55$ $\Delta P R5=1.31$ $\Sigma\Delta P = 6.53$	$\Delta P R2=0.8$ $\Delta P R3=1.6$ $\Delta P R4=1.0$ $\Delta P R5=2.5$ $\Sigma\Delta P =5.9$	$\Delta P R2=1,01$ $\Delta P R3=0,72 *$ $\Delta P R4=1,50$ $\Delta P R5=1,01$ $\Sigma\Delta P =4,24$
NO	94.2	89.7	93.5	87,3
Pureté G.R.M (%H ₂)	73.5	69.48	76.14	75.26
Vie partielle (m ³ /Kg)	16,41	17,68	0,85	17,47
Vie partielle (%)	88,08	94,90	4,56	93,77
Evolution par rapport à la vie totale (10 ans)	13,21	27.44	28.12	42.19

V.6.2. Les principales étapes et leurs objectifs:

Etapes	Objectifs
1. Arrêt de l'unité et préparation des circuits et matériels spécifiques	Préparation de l'installation
2. Combustion primaire du coke	Brûlage du coke déposé sur le catalyseur durant le cycle précédent
3. Combustion secondaire du coke	Vérification de la bonne combustion de la totalité du coke, et fin de brûlage si nécessaire
4. Oxychloration	Redispersion des métaux sur la surface du catalyseur
5. Calcination	Elimination de l'eau adsorbée sur l'alumine durant les étapes précédentes
6. Réduction du catalyseur	Redonner aux métaux dispersés leur fore apte à la catalyse
7. Sulfuration du catalyseur	Réduction de l'activité top importante du catalyseur régénéré afin d'éviter un cokage trop rapide en début de cycle
8. Séchage du gaz de recyclage et passage de la charge	Démarrage – Eviter l'augmentation des températures aux réacteurs tant que le gaz de recyclage n'est pas sec, afin d'éviter le départ du chlore

Phases de la régénération:(Voir annexe n°4)

- Arrêt unité.
- Bonification
- Contrôle et calibrage des instruments.
- Phase combustion
- Refroidissement et purge a l'azote
- Déchargement et tamisage (si programme)
- Oxydation
- Refroidissement et purge a l'azote
- Réduction
- Sulfuration et injection charge

NB:

Si pendant la phase combustion on détecte une forte teneur en SO₂ Qui dépasserait les 25 ppm, la phase de Sulfate Removal serait recommandée afin de réduire le soufre piégé dans le catalyseur.

Arrêt de l'unité:

- Informer les Unités shoppings, la CTE et les Melex de l'arrêt de l'unité.
- Réduire la température entrée réacteurs jusqu'à 450°C à raison de 30 °C/heure.
- A 450 °C, réduire le débit de la charge par étape jusqu'à 0.75 LHSV (157m³/h environ), tout en continuant à réduire la température entrées réacteurs pour atteindre les 400°C
- Commencer à réduire la température d'entrée du réacteur de NHT à 200°C à raison de 20 à 30°C/h
- Réduire le débit de la charge de la section NHT par étape pour équilibrer la réduction de la charge de la section MAGNAFORMING.
- A 400 °C, arrêter l'injection D.C.P, d'eau et couper la charge à la section Magnaforming
- Maintenir la circulation du gaz de recyclage au maximum pour déplacer les hydrocarbures
- A la température d'entrée du réacteur NHT de 150 °C, couper la charge.
- Puis arrêter le compresseur d'appoint d'hydrogène, et garder le Compresseur de recyclage pour déplacer les hydrocarbures.
- Arrêter les compresseurs de recyclage 100TK51 et 100Mk2A/B Dépressuriser les circuits catalytiques des deux sections Magnaforming / NHT vers le FG ; puis vers le Blow down une fois la température a atteint respectivement 205°C et 65°C.
- Maintenir le circuit catalytique de la section NHT sous pression positive d'azote.
- Balayage a l'azote et début de la bonification ; Pressurisation /dépressurisation (Purge a l'azote) puis mettre la section Magnaforming sous 0.5 kg/cm² d'azote.
- Isoler la section Magnaforming et mettre les disques plein en position: fermée/ouverte
- Préparation des produits chimiques à injecter (DCP, DMDS, NaOH)

Contrôle et calibrage des instruments:

- Injection d'air
- Injection de soude.
- Appoint de condensât.
- Appoint de SOUDE
- Gaz vers ATM.
- Montage des diffuseurs de l'injection de la solution de soude.

Tableau N° V-2: injection DCP phase combustion [11]

100-V5	Température (°C)	24	25	26	27	28	29	30	31
	Pression (Kg/Cm2)	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
Injection DCP	(Lit/h)	97	103	109	116	123	130	138	146

- A l'aide de tubes drääger, vérifier la teneur en HCL et SO₂ à la sortie des RX (SO₂ < 25 ppm).
- La circulation de la solution H₂O/NaOH injectée, à la sortie des 100^E12A/B /C doit être de 50 à 100 % du débit de design (90 à 180 m³/hr)
- Vérifier le pH du liquide du ballon 100V5 (doit être de 7 à 8), alcalinité totale = 1.5 à 2% pds NaOH équivalent
- La combustion n'est considérée comme achevée que lorsque les ΔT de tous les réacteurs sont maintenues constantes à leurs valeurs minimales pendant 04 heures et quand la concentration d'oxygène à l'entrée de chaque réacteur devient égale à celle de la sortie (0,6 à 0,8% molaire).

Après fin combustion; arrêter injection d'air et du DCP, éteindre les fours, rincer à l'eau et drainer rapidement le circuit sortie 100^E12A/BIC jusqu'au ballon 100.

Tableau N° V-3:Récapitulatif de la Combustion Primaire

COMBUSTION PRIMAIRE				
Réacteur	Début de combustion	Fin de combustion	Nbre d'heure	ΔT max °C
100-R2	08/03/2021 à 16h00	10/03/2021 à 01h30	33.5	23
100-R3	09/03/2021 à 17h30	12/03/2021 à 04h00	58	11
100-R4	08/03/2021 à 17h00	11/03/2021 à 23h50	9	13
100-R5	10/03/2021 à 04h30	12/03/2021 à 13h30	57	25

Refroidissement:

- Après fin combustion réduire la température des F4÷F7 (30/40°C/h), maintenir la circulation d'azote jusqu'à température 205°C sorties réacteurs, après stabilisation de cette température arrêter le 100TK51 (compresseur) .
- Dépressuriser le circuit vers ATM
- Pressurisation et dépressurisation avec azote
- La bonification est considérée terminée si O₂ < 0.3 mole% et CO₂ < 0.1 mole %

-Déchargement / tamisage / chargement:

Le Tamisage joue un rôle important dans la réduction de la désactivation. Si le tamisage est programmé procéder au déchargement et tamisage puis chargement du catalyseur. (Prendre toutes les dispositions nécessaires). (voir annexe n°3)

Déchargement tamisage du catalyseur UOP-R86:

Le déchargement des réacteurs de l'unité 100 a débuté le 16/03/2021 et s'est achevé le 09/04/2021 suivant le timing ci-après.

Tableau N° V-4: Le déchargement et tamisage des réacteurs [11]

Réacteurs	Début de déchargement	Fin de déchargement	Nombre d'heure
100- R2	16/03/2021	24/03/2021	22
100- R3	16/03/2021	25/03/2021	25
100- R4	24/03/2021	03/04/2021	50
100- R5	25/03/2021	09/04/2021	91

Chargement du catalyseur UOP-86:

Le chargement des réacteurs a débuté le 31/03/2021 et s'est achevé le 13/04/2021 suivant le timing ci-après. (Voir Annexe n°5)

Tableau N° V-5: Le chargement des réacteurs [11]

LE CHARGEMENT DES REACTEURS				
Réacteur	Début de chargement	Fin de chargement	Nombre d'heure	Quantité de catalyseur (Kg)
100- R2	31/03/2021 à 10h20	31/03/2021 à 17h30	6,5	8 900
100- R3	01/04/2021 à 10h00	01/04/2021 à 20h30	8,5	14 960
100- R4	06/04/2021 à 09h45	08/04/2021 à 20h00	28	53 172
100- R5	10/04/2021 à 13h00	13/04/2021 à 13h45	30	51 780

Oxydation:

- Mettre la section catalytique sous une pression d'azote à 3.5 kg/cm². Mise en service du compresseur 100-TK51.
- Allumer les fours F4÷7. Porter la température à 385°C entrée RX (Drainer les points bas). Maintenir cette température pendant 04 heures.
- Contrôle des ΔT; injection de la solution de soude entrées aéros 100 MEA3.
- Augmentation de la température entrée des RX de 385°C à 482°C entrée R2 et à 488°C entrée R3 et à 510°C entrée R4/R5 510 °c à raison de 30°C/h.
- Après stabilisation température à 510 °C, Injection d'air (>5% Mole sortie Rx).
- Injection du DCP à raison de 9L/H soit 18/1 rapports molaires H2O/Chlore.

Tableau N° V-6: Injection DCP phase d'oxychloration [11]

100-V5	Température (°C)	24	25	26	27	28	29	30	31
	Pression (Kg/Cm2)	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
Injection DCP	(Lit/h)	97	103	109	116	123	130	138	146

- Maintenir les conditions d'oxydation pendant 16 heures après stabilisation à 510°C.
 - Oxygène = 5 à 8 % molaire.
 - T°C RX = 510
 - **H2O / Cl: 18/1**, pendant 16 heures au réacteur R2
 - PH = 7 à 8 et alcalinité totale 1 à 2.5% pds
- Contrôle de la teneur en HCL > 50 ppm à la sortie de chaque réacteur et celle du SO2 < 5 ÷ 10 mol ppm

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

- Maintenir l'injection d'air (la teneur en O2 à >5mol%)
- Arrêter l'injection du DCP
- Arrêter la circulation de soude caustique et vidanger le circuit. Rincer avec de l'eau.

Refroidissement:

- Maintenir la teneur en O2 à >5mol%
- Réduire la température entrée RX à 205°C (30 à 40°C),
- Après que le circuit condenseurs/aéros a été nettoyé arrêter l'injection de soude.

- Maintenir la circulation d'azote /air à 2.5 kg/cm², jusqu'à température 205°C sorties réacteurs, après stabilisation de cette température arrêter les fours M/F et le compresseur TK51.

Purge à l'azote:

- Dépressuriser le circuit catalytique vers ATM jusqu'à pression minimale
- Pressurisation et dépressurisation avec azote (La bonification est considérée terminée si O₂ < 0.3 mole% et CO₂ < 0.1 mole %)
- Durant ces opérations drainer tous les points bas.

Réduction:

- Balayage du circuit catalytique avec l'hydrogène (10 volumes d'hydrogène par volume de catalyseur, soit 2000 Nm³ d'hydrogène)
- Gonfler le circuit catalytique à l'hydrogène électrolytique (P = 3.5 Kg/cm²)
- Démarrer du compresseur (100TK51), augmenter la température sortie réacteurs à 482°C à raison de 50°C /heure pendant 10 heures.
- Durant la montée en température, drainer fréquemment le ballon 100 V5_(mesurer la quantité d'eau drainée). Contrôle de la teneur en H₂S au niveau de chaque réacteur.
- Maintien de la température à 482 °C pendant 02 heures, réduire progressivement cette température entrée des réacteurs à 400 °C à raison de 30°C/h.

Sulfuration:

Le gaz de recyclage peut renfermer une trace positive d'H₂S (1 à 5 ppm molaire), sinon il faudra ajouter suffisamment de soufre au système avant d'admettre la charge (Ne pas injecter plus de 0,05 % poids de soufre / charge de catalyseur de chaque réacteur).

Tableau N° V-7: Injection du DMDS [11]

Les quantités de DMDS à injectés					
Rx		R2		R4	R5
Quantité en "l"		7	10	37	36
Quantité en "cm"		2	3	12	11
Heure	Début	16h55	16h45	16h25	16h00
	Fin	17h00	16h50	16h40	16h07

Injection Charge:

Commencer l'introduction de charge à 400°C et l'ajuster à 0,75 LHSV aussi rapidement que possible. Puis débiter l'injection DCP en fonction de l'humidité dans le gaz de recyclage.

Tableau N° V-8: Injection du DCP en fonction de l'humidité dans le GRM [11

Humidité de gaz de recyclage (mol ppm)	Débit ajouté de CI (ppm pds)	Débit d'injection DCP (L/h)
Plus de 500	1	0.15
200-300	1	0.15
100-200	1	0.15
30-100	1	0.15
<30	0.52	0.075

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.

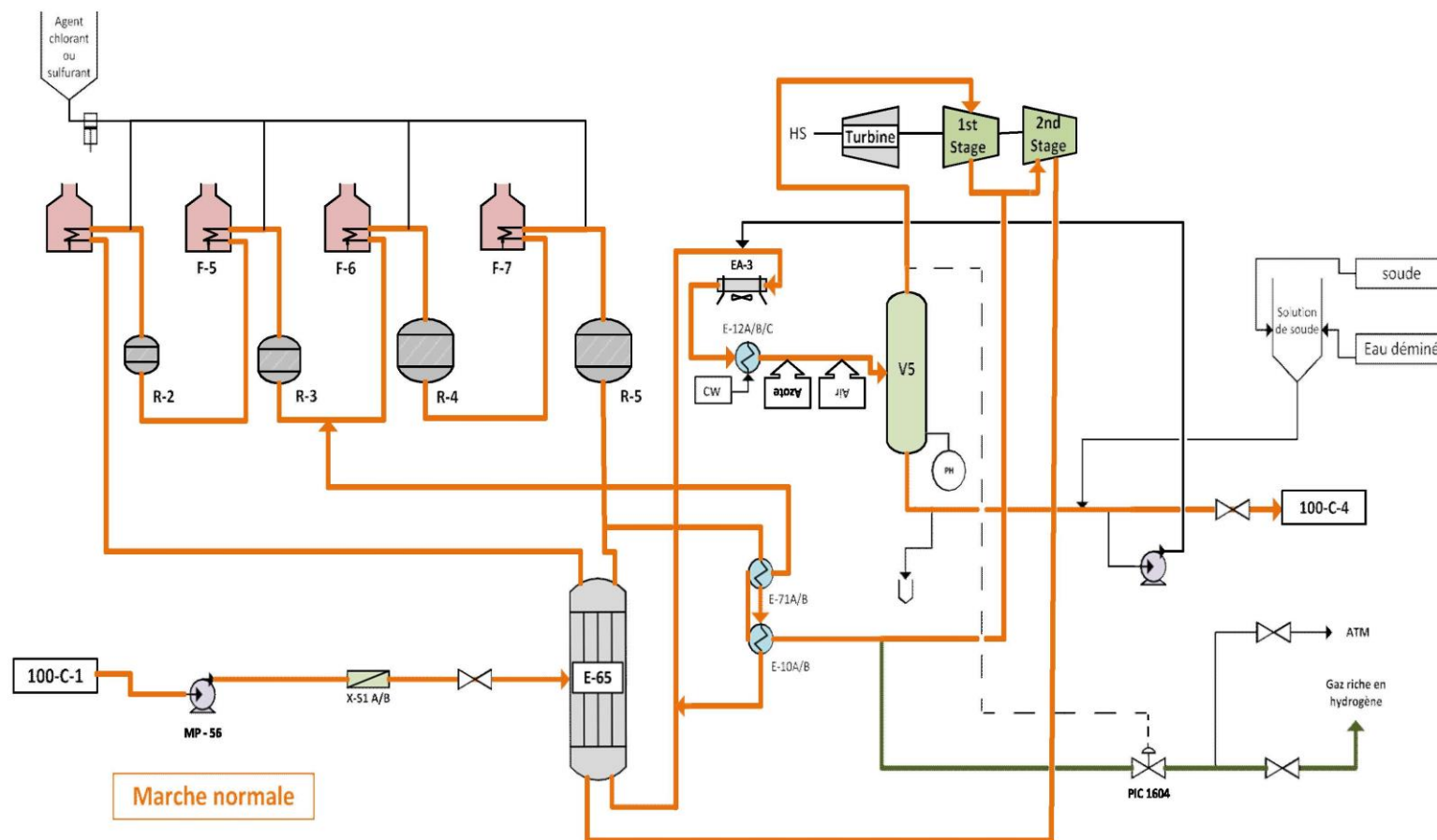


Figure N° V- 9: Schéma marche normale de l'unité 100.

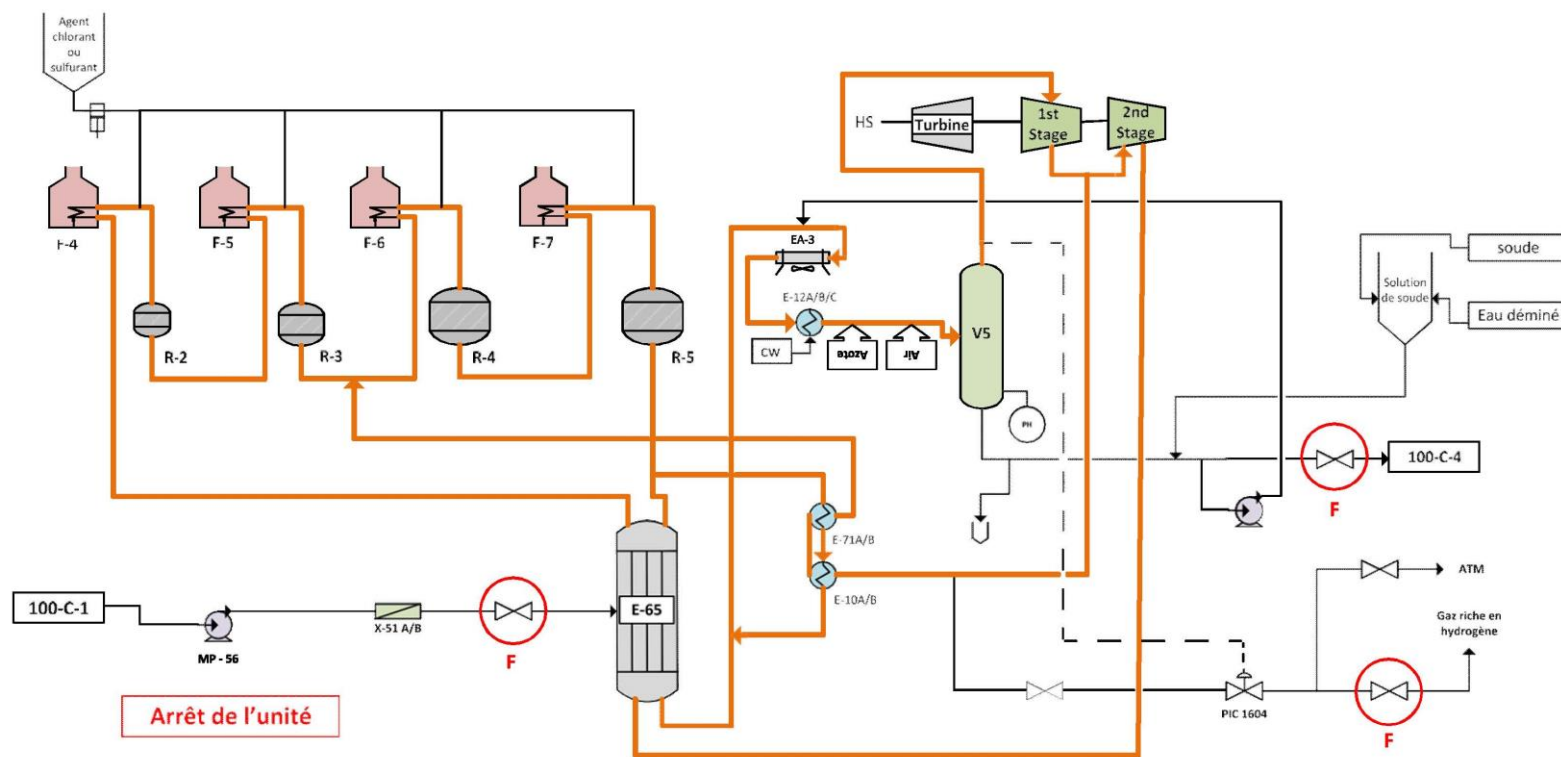


Figure N° V- 10: Schéma arrêt de l'unité 100.

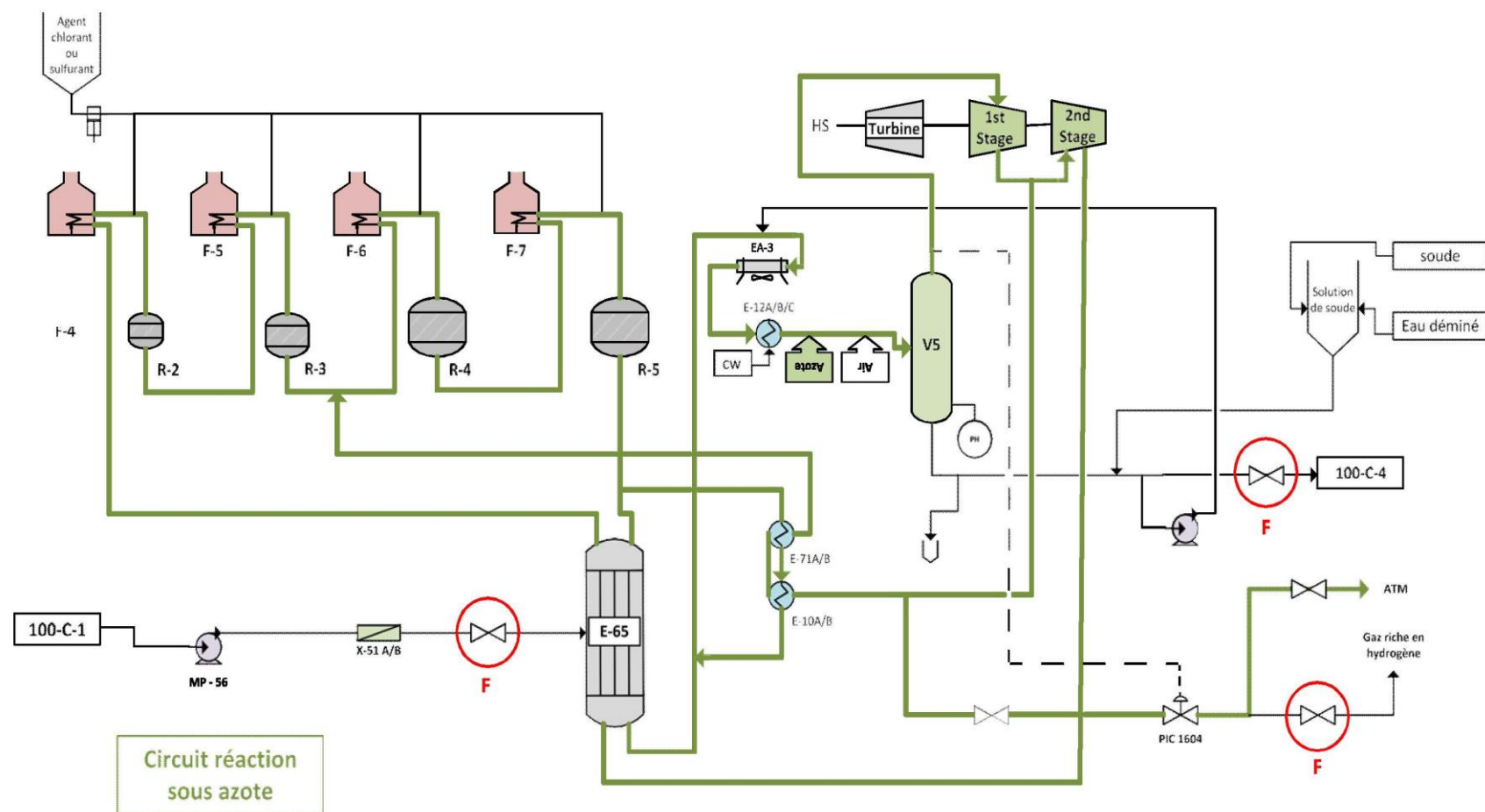


Figure N° V- 11: Schéma purge de la section réactionnelle à l'azote lors de la régénération.

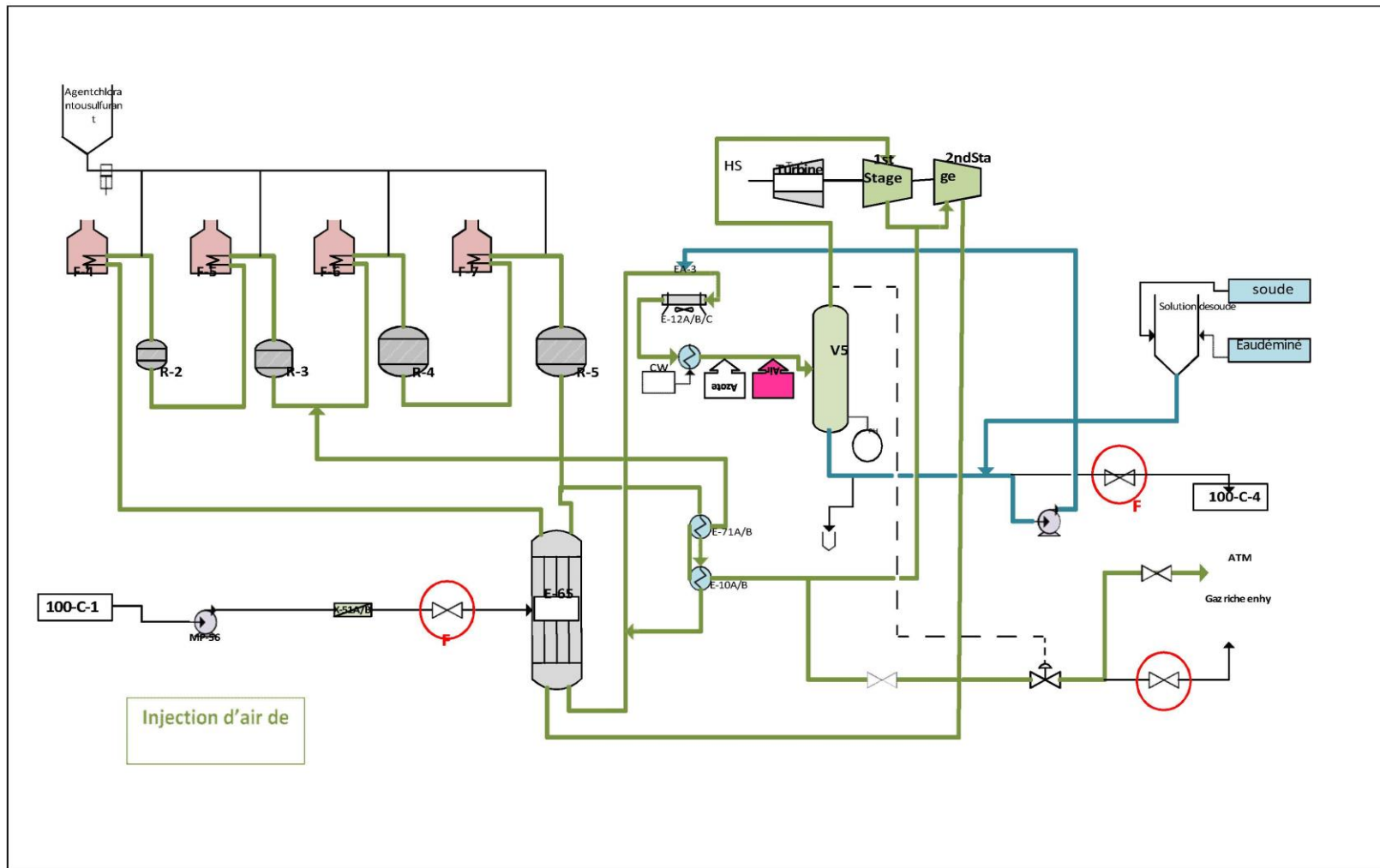


Figure N° V-12: schéma injection d'air de combustion.

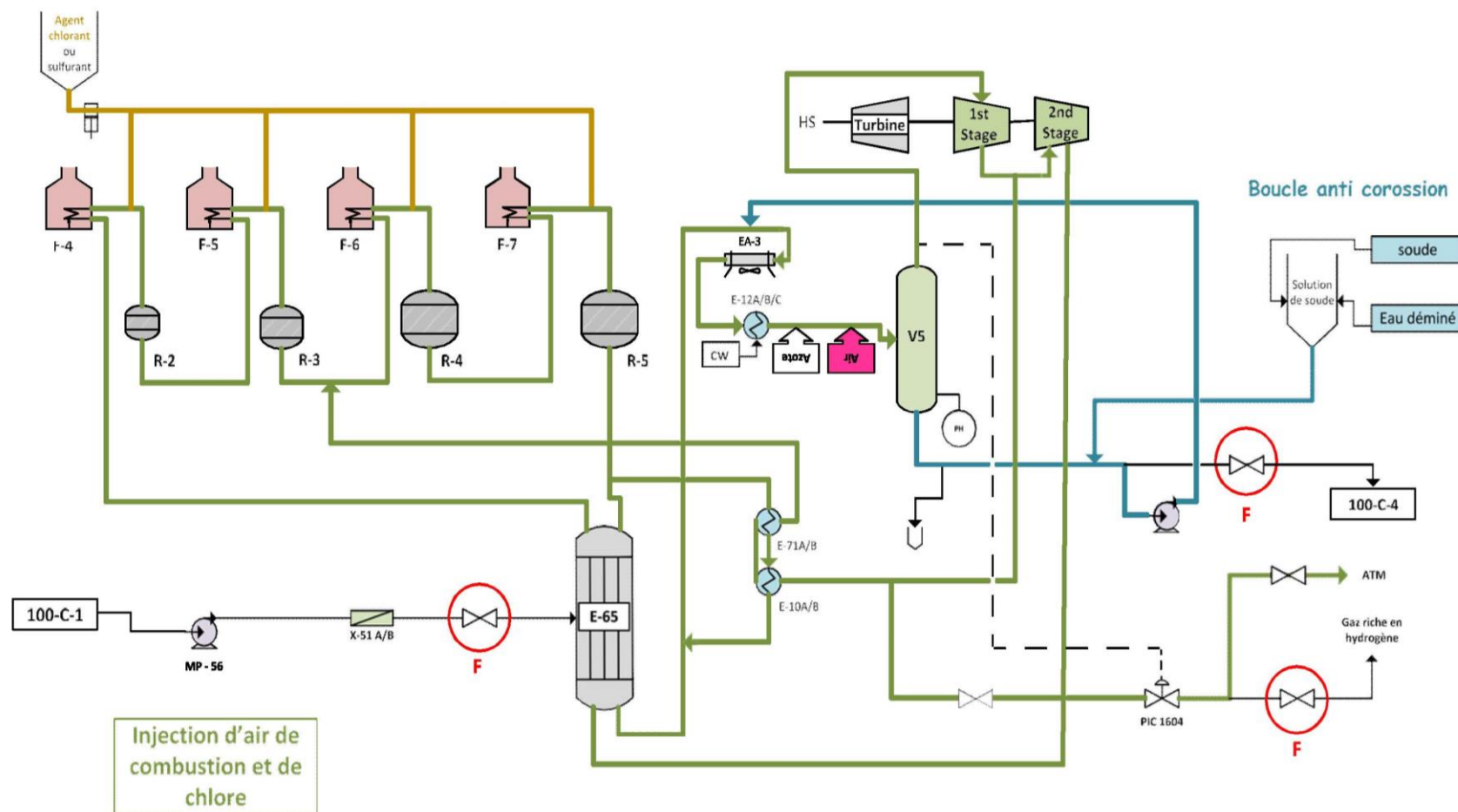


Figure N° V-13: schéma injection d'air de combustion et de chlore DCP.

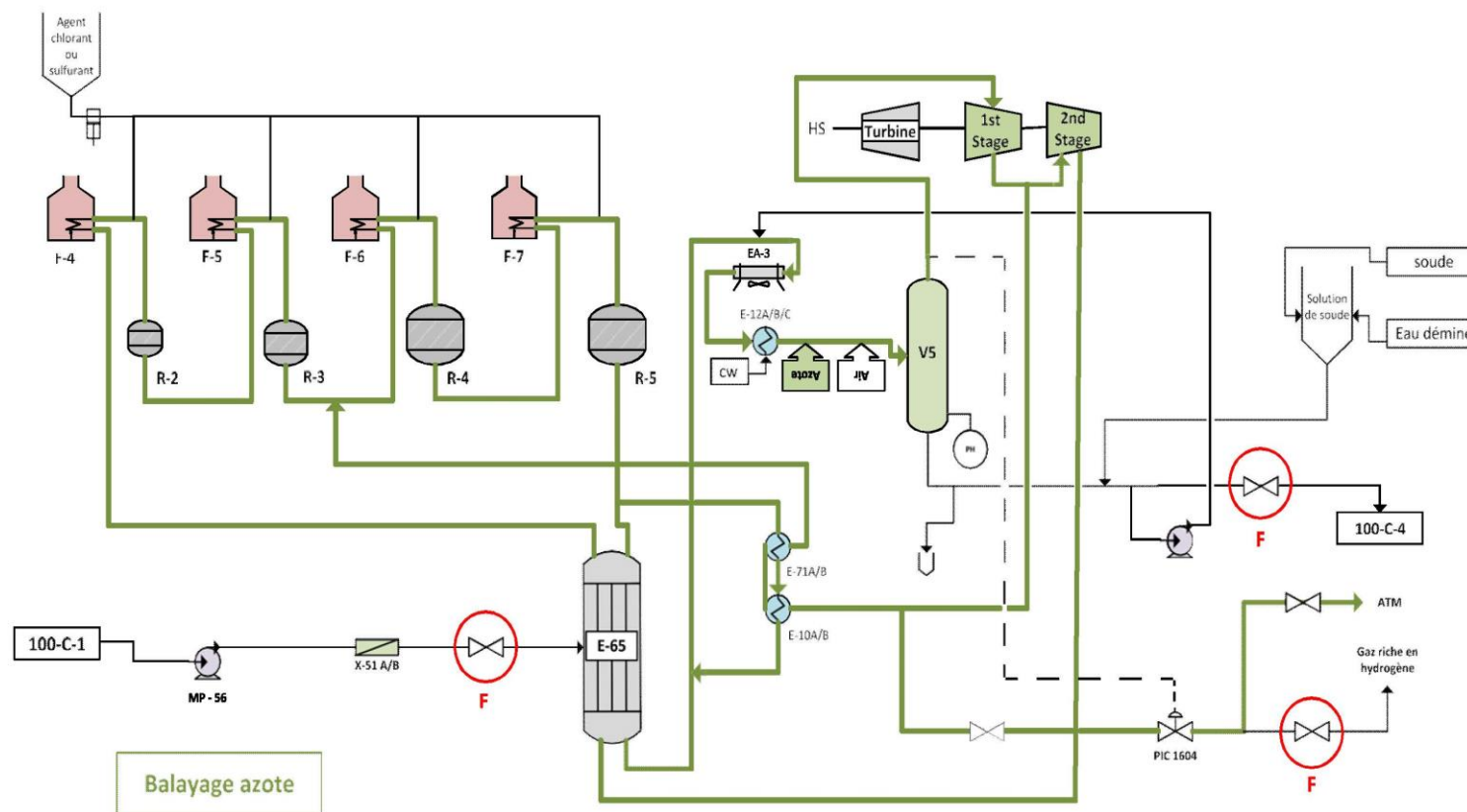


Figure N° V-14: schéma balayage azote.

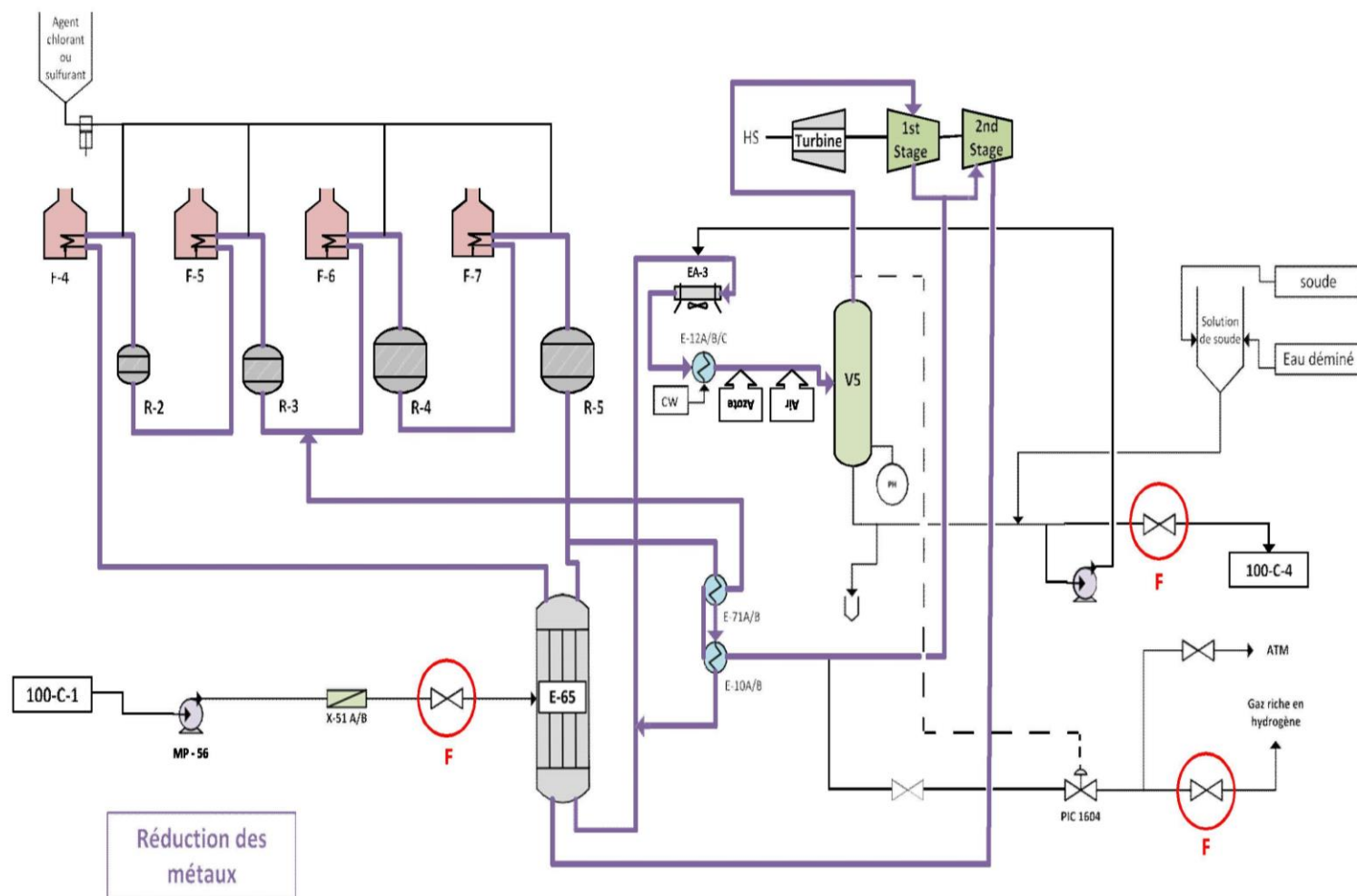


Figure N° V-15: schéma la phase réduction.

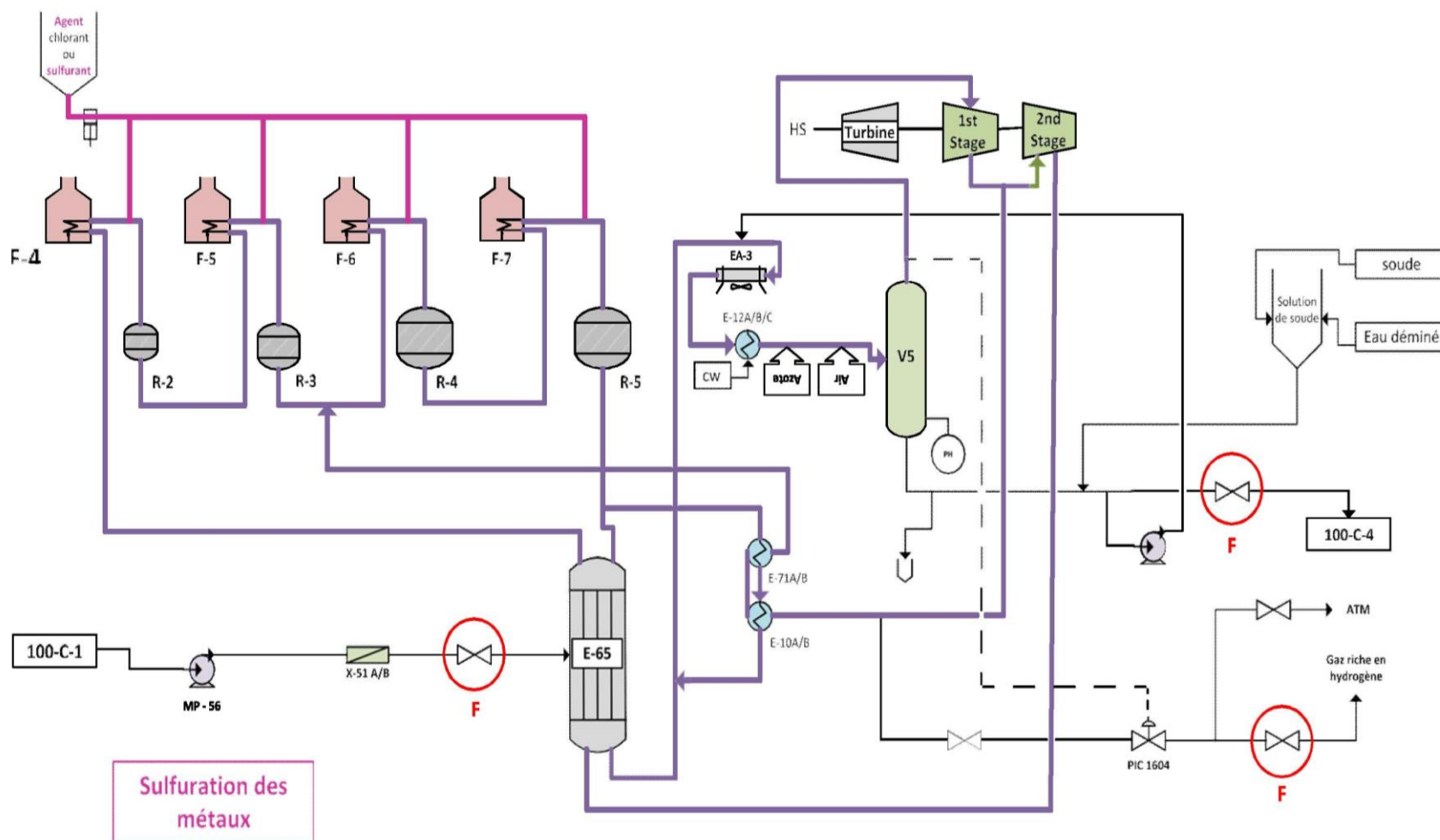


Figure N° V- 16: Schéma L'étape de sulfuration.

Chapitre VI:
Partie Calcul

VI.1. Introduction:

Nous allons calculer:

- La quantité du coke forme dans les quatre réacteurs, pendant le cycle 2017-2021 .
- La quantité du chlore à injecter.
- La quantité d'oxygène consommée pour bruler tout le coke forme.
- On va déterminer:
- La masse de coke formée
- La masse de catalyseur dans chaque réacteur

Une fois que la régénération du catalyseur est réalisée, nous avons interpréter la situation de l'unité avant et après cette régénération.

VI.2. Calcul de la quantité du chlore injecté pendant la régénération du catalyseur:

VI.2.1. Conditions opératoires de la régénération:

Tableau N° VI- 1: Conditions opératoires de la régénération

Conditions opératoires	
Température ballon 100V5	30 ° C
Pression du ballon 100V5	3.5 kg/cm2
Débit de gaz de recyclage	103153.55 Nm3 /h
Période de combustion	87 heures
Période d'oxychloration	16 heures

VI.2.2. Calcul de la quantité de Chlore à injecter pendant la combustion:

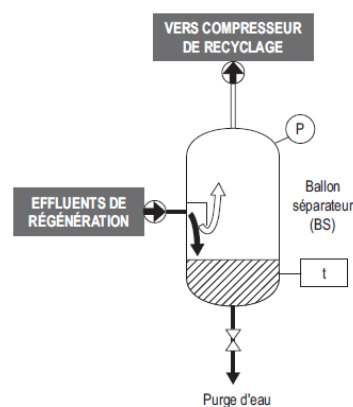


Figure N° VI- 1: Ballon de séparation

Durant la combustion et l'oxychloration, le gaz de recyclage est saturé en eau dans les conditions du ballon séparateur. À saturation la pression partielle de l'eau (PPH_{2O}) dans le gaz de recyclage est égale à la tension de vapeur de l'eau (TVH_{2O}).

$$PPH_{2O} = TVH_{2O} \text{ à la température du ballon}$$

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

Concentration en eau du gaz de recyclage = (TVH_{2O} à t du ballon séparateur/ P du ballon séparateur)

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

Tableau N° VI- 2: Valeurs tension/vapeur de l'eau en fonction de la température.

T°C	10	15	20	25	30	35	40	45	50
TVR _{H2O}	0,012237	0,017335	0,023453	0,032631	0,042828	0,057104	0,075459	0,097893	0,125425

La tension de vapeur de l'eau à 30°C = 0.042828kg/cm²

$$Fraction\ molaire\ d'H_2O = \frac{tension\ de\ vapeurs\ Re\ id}{P.\ abs\ 100V5} = \frac{0.042828}{3.5} = 0.01223$$

$$Nombre\ de\ moles\ d'H_2O\ dans\ le\ gaz\ de\ recyclage = \frac{Q.\ gaz\ de\ recyclage \times (frac\ mold\ 'H_2O)}{22.4} = \frac{103153.55(Nm^3/h) \times (0.01223)}{22.4} = 56.32\ kmoles\ d'H_2O/h$$

- **Quantité de chlore à injecter pendant la phase de combustion pour un rapport Molaire de (20/1):**

$$Quantité\ de\ Cl = (56.32/ 20) = 2.816\ kmoles\ de\ cl/hr$$

Tableau N° VI-3: propriétés du DCP

Propriétés du DCP (1.2 Dichloropropane):	
Formule chimique	C3H 6Cl 2
MDCP	112,99 kg/kmol
ρ DCP	1,156 kg/L

Donc la quantité de DCP à injecter pendant la phase de combustion pour une durée de 87 heures:

- **La quantité de DCP à injecter par heure:**

$$quantité\ de\ DCP = \frac{quantité\ de\ chlore \times masse\ molaire\ de\ cl}{densité \times pourcentage\ de\ chlore}$$

$$\frac{2.816 \text{ (Kmoles/h)} \times 35,453 \text{ (kg /Kmoles)}}{0.6277 \times 1.156 \text{ (kg/L)}} = 137.587 \text{ litres/h}$$

- **Quantité totale de DCP injectée pendant la combustion:**

$$\begin{aligned} \text{quantité totale de DCP pendant la combustion} \\ = \text{Quantité de DCP par h} \times \text{la durée de combustion} \end{aligned}$$

$$137.587 \text{ l/h} \times 87 \text{ h} = 11970 \text{ litres}$$

VI.2.3 Quantité de chlore à injecter pendant la phase d'oxychloration:

Durée d'oxychloration **16 heures** à un rapport molaire **H₂O / Cl = 18/1**:

D'après la courbe: (UOP spécial procédures)

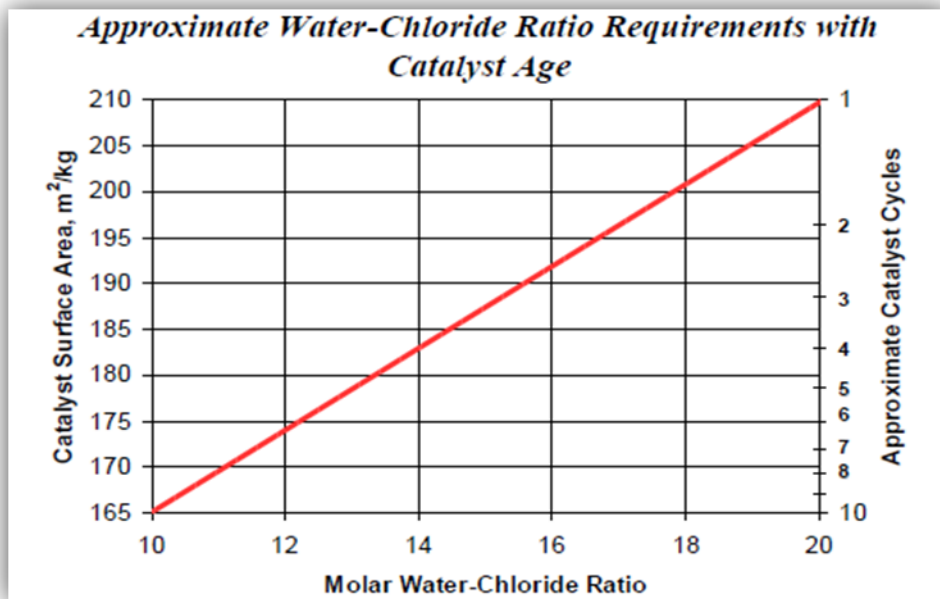


Figure N °VI- 2: Ratio eau/chlore par cycle de catalyse.

- **Quantité de chlore à injecter pendant la phase de combustion pour un rapport Molaire de (20/1):**

$$\text{Quantité de Cl} = (56.316 / 18) = 3.1287 \text{ Kmoles de Cl/hr}$$

- **Quantité de DCP:**

$$\text{quantité de DCP} = \frac{\text{quantité de chlore} \times \text{masse molaire de Cl}}{\text{densité} \times \text{pourcentage de chlore}}$$

$$\frac{3.1287 \text{ (Kmoles/h)} \times 35,453 \text{ (kg /Kmoles)}}{0.6277 \times 1.156 \text{ (litres/kg)}} = 152.8646 \text{ litres/h}$$

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

$$152.8646 \times 16 = 2445.8337 \text{ litre}$$

- **Quantité totale de DCP:**

Quantité totale de DCP = quantité de DCP pendant la phase de combustion + quantité de DCP pendant la phase de oxychloration.

$$\text{Quantité totale de DCP} = 11970 \text{ litres} + 2445.8337 \text{ litre} = 14415.8337 \text{ litres}$$

VI.3. Calcul de la quantité de coke brûlé par l'air dans les réacteurs:

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

VI.3.1. Calcul de la quantité d'oxygène nécessaire pour brûler le coke:

- Durée totale de la combustion dans les Réacteurs = 87 heures
- Quantité totale de DCP injectée pendant la phase de la combustion = 11970 litres
- Quantité totale d'air injecté pendant la combustion = 238 716 Nm³ dont le pourcentage d'oxygène dans l'air est 20.95%

Le nombre de moles total d'oxygène:

$$\text{Moles } O_2 = \frac{V_{O_2}}{22.4} = \frac{V_{air} \times \%O_2}{22.4} = \frac{238716 \times 0.2095}{22.4} = 2233 \text{ moles}$$

Avec:

V O₂: volume d'oxygène dans l'air

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

VI.3.2. Calcul du nombre de mole d'O₂ consommé lors de la combustion du DCP (1,2-Dichloropropane):

$$m_{DCP} = \rho_{DCP} \times V_{DCP} = 11970 \times 1,156 = 13837.32 \text{ Kg}$$

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

$$n_{DCP} = \frac{m_{DCP}}{M_{DCP}} = \frac{13837.32 \text{ Kg}}{112.99} = 122.4649 \text{ kmoles}$$

- Calcul du nombre de moles O₂ consommée par le DCP:



D'après la réaction, on remarque que: 1 mole de DCP a consommé 4 moles d'O₂, donc le nombre de mole d'O₂ est égal à 4 fois le nombre de mole de DCP dans les conditions stœchiométriques.

$$n_1 = 4 n_{DCP} = 4 \times 122.46 = 489.84 \text{ kmoles}$$

Avec :

n₁: le nombre de moles d'oxygène consommé par le DCP

- Calcul du nombre de moles d'oxygène restant:

$$n_2 = n_{2TO} - n_1 = 2233 - 489.84 = 1742.77 \text{ kmolesd'O}_2$$

Avec:

n₂: le nombre de moles total d'oxygène dans l'air de circulation

n_{2TO}: l'oxygène consommé par le coke

VI.4. Calcul la quantité du coke:

➤ **Détermination de la quantité du carbone:**



Donc: 4 moles de coke consomment 5 moles d'O₂.

Et: n_c mole de coke consomme 1742.77 moles d'O₂.

$$n_c = \frac{4}{5} n_2 = \frac{4}{5} \times 1742.77 = 1394.22 \text{ kmoles}$$

n_C: Le nombre de moles de carbone brûlé.

➤ **La masse totale du coke brûlé (m_C):**

$$m_C = M_{\text{carbone}} \times n_C$$

$$m_C = 12,01 \times n_C = 12,011 \times 1394.22$$

$$m_C = 16744.57 \text{ kg}$$

VI. 4.1. Calcul du pourcentage de carbone brûlé dans chaque réacteur (%C_{Rx}):

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

$$\%C_{R X} = \frac{\sum \Delta T_{R x}}{\sum \Delta T}$$

Avec :

R_x= R2, R3, R4, R5

∑ΔTR_x: la somme des différences de température (entrée – sortie) d'un réacteur pendant la phase combustion (chaque heure).

∑ΔT: la somme des différences de température des 4 réacteurs. Cette formule est donnée par la firme UOP, pour calculer le %C_{R X}

Tableau N° VI-4: La somme des différences de températures des 4 réacteurs

RX	∑ΔT
100-R2	478
100-R3	280
100-R4	415
100-R5	927
	∑ΔT_{TOTALE}= 2100

Application :

$$\%C_{R2} = \frac{\sum \Delta TR_2}{\sum \Delta T} = \frac{478}{2100} = 22.76\%$$

$$\%C_{R3} = \frac{\sum \Delta TR_3}{\sum \Delta T} = \frac{280}{2100} = 13.33\%$$

$$\%C_{R4} = \frac{\sum \Delta TR_4}{\sum \Delta T} = \frac{415}{2100} = 19.76\%$$

$$\%C_{R5} = \frac{\sum \Delta TR_5}{\sum \Delta T} = \frac{927}{2100} = 44.14\%$$

➤ **Calcul de la masse de carbone brûlé dans chaque réacteur :**

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

$$m_{cX} = \%C_{Rx} \cdot m_C$$

Avec:

- **%C_{Rx}**: pourcentage de carbone dans les réacteurs R2, R3, R4, R5.
- **m_C**: masse total du coke brûlé en Kg.
- **m_{cX}**: masse de coke brûlé dans chaque réacteur en Kg.

➤ **Masse de carbone brûlé dans chaque réacteur (m_{cX}):**

$$m_{c2} = \%C_{R2} \times m_C == 0.2276 \times 16744.57 = 3811.06kg$$

$$m_{c3} = \%C_{R3} \times m_C == 0.1333 \times 16744.57 = 2232.05kg$$

$$m_{c4} = \%C_{R4} \times m_C == 0.1976 \times 16744.57 = 3309kg$$

$$m_{c5} = \%C_{R5} \times m_C == 0.4414 \times 16744.57 = 7392kg$$

➤ **Calcul du pourcentage partiel de carbone brûlé en poids par rapport au poids du catalyseur dans chaque réacteur (%C_X) :**

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

$$\%C_X = \frac{m_{cX}}{m_X} \quad (X \text{ de } 2 \text{ à } 5 \text{ pour } R2, R3, R4, R5)$$

Avec: m_X: masse du catalyseur dans chaque réacteur en Kg.

Pour calculer le %C_X, il nous faut calculer la masse du catalyseur dans chaque réacteur.

➤ **Calcul de la quantité du catalyseur dans chaque réacteur :**

Le volume du catalyseur total est: 198.78 m³

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

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

Tableau N° VI- 5: Volume dans chaque réacteur

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

Le volume du catalyseur dans le 1er réacteur (R-2):

$$VC2 = (7.5 \times VCT)/100 = 14.9085 \text{ m}^3$$

Le volume du catalyseur dans le 2ème réacteur (R-3):

$$VC3 = (12.5 \times VCT)/100 = 24.8475 \text{ m}^3$$

Le volume du catalyseur dans le 3ème réacteur (R-4):

$$VC4 = (40 \times VCT)/100 = 79.512 \text{ m}^3$$

Le volume du catalyseur dans le 4ème réacteur (R-5):

$$VC5 = (40. \times VCT)/100 = 79.512 \text{ m}^3$$

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

La masse du catalyseur est donnée par la formule suivante:

$$m = \rho \times V$$

Avec:

M: Masse du catalyseur en Kg

ρ : Masse volumique du catalyseur en Kg/m³

V: volume du catalyseur en m³

La masse du catalyseur dans le 1er réacteur (R-2):

$$m2 = \rho \times V2 = 660 \times 14.9085 = 9839.61 \text{ Kg}$$

La masse du catalyseur dans le 2ème réacteur (R-3):

$$m3 = \rho \times V3 = 660 \times 24.8475 = 16399.35 \text{ Kg}$$

La masse du catalyseur dans le 3ème réacteur (R-4):

$$m4 = \rho \times V4 = 660 \times 79.512 = 52477.92 \text{ kg}$$

La masse du catalyseur dans le 4ème réacteur (R-5):

$$m5 = \rho \times V5 = 660 \times 79.512 = 52477.92 \text{ Kg}$$

- **Calcul du pourcentage partiel de carbone brûlé en poids par rapport au poids du catalyseur dans chaque réacteur (%C X) :**

$$\%C 2 = \frac{mc2}{m2} = \frac{3811}{9839.61} = 38.73\%$$

$$\%C 3 = \frac{mc3}{m3} = \frac{2233}{16399.35} = 13.61\%$$

$$\%C 4 = \frac{mc4}{m4} = \frac{3309}{52477.92} = 6.30 \%$$

$$\%C 5 = \frac{mc5}{m5} = \frac{7392}{52477.92} = 14.08\%$$

➤ Le pourcentage en poids du coke brûlé par rapport au poids du catalyseur

$$\%C = \frac{mc}{m \text{ tot. catal}} = \frac{16744.57}{131072} = 12.77\%$$

La variation de ΔTRX de chaque réacteur en fonction du temps:

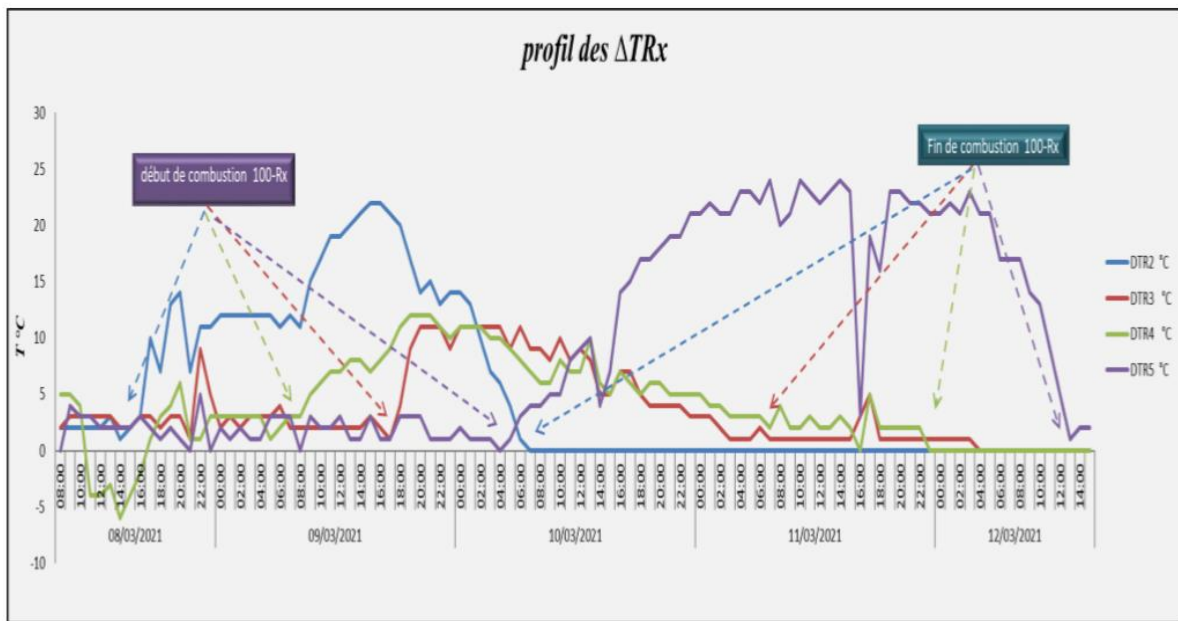


Figure N° VI- 3: La variation de ΔTRX de chaque réacteur en fonction du temps.

Interprétation de graphe:

Ce graphe représente la variation de la différence de la température d'entrée et de sortie de chaque réacteur en fonction du temps. A partir de ce graphe on remarque qu'au début ΔTRX augmente en fonction du temps. Ce qui se traduit par la combustion du coke et la consommation d'oxygène dans chaque réacteur. Puis au fur et à mesure que la quantité de coke diminue, la ΔTRX diminue en fonction du temps avec la combustion du coke. Une fois que tout le coke est éliminé la ΔTRX tend vers zéro. De cette manière on peut suivre la combustion du coke dans chaque réacteur à partir de l'évolution de ΔTRX en fonction du temps. D'après le graphe on constate ainsi que la combustion du coke commence d'abord au premier réacteur, une fois qu'une grande partie du coke a été consommée (fin de la combustion) dans ce dernier, démarre la combustion du coke dans le deuxième réacteur est ainsi de suite.

Tableau N° VI-6 : Pourcentage en poids du coke brûlé par rapport au poids du catalyseur.

	$\Sigma \Delta TRX$	mX, cat	<i>Poids coke</i> M_{cx}	$\%CX$	$\%C R$
<i>R-2</i>	<i>478</i>	<i>9839.61</i>	<i>3811</i>	<i>38.73</i>	<i>22.76</i>
<i>R-3</i>	<i>280</i>	<i>16399.35</i>	<i>2233</i>	<i>13.61</i>	<i>13.33</i>
<i>R-4</i>	<i>415</i>	<i>52477.92</i>	<i>3309</i>	<i>6.30</i>	<i>19.76</i>
<i>R-5</i>	<i>927</i>	<i>52477.92</i>	<i>7392</i>	<i>14.08</i>	<i>44.14</i>
<i>TOTALE</i>	<i>2100</i>	<i>131194.8</i>	<i>16744.57</i>	<i>72.72</i>	<i>100</i>

Interprétation des résultats:

D'après les résultats obtenus du calcul, on constate que:

- La grande quantité du coke brûlé (63.9%) se situe dans R-4 et R-5: la répartition de la masse de catalyseur dans chaque réacteur est liée aux cinétiques de réactions, les réactions les plus lentes se passent dans les deux derniers réacteurs qui opèrent à des conditions plus sévères (haute température- basse pression - temps de séjour élevé) favorisant la formation du coke dans ces réacteurs.
- Une partie importante (38.73%) du catalyseur de R-2 a subi une désactivation suite à la formation du coke: cela justifie la faible endothermicité des réactions au niveau R-2 (Actuel=-29 vs Design=-74).
- Un faible pourcentage du coke (6.30% du catalyseur) au niveau de R-3:

La philosophie du procédé Magnaforming consiste à diviser le gaz de recyclage en deux courants: l'un se combine avec l'alimentation à l'entrée du premier réacteur, tandis que l'autre se combine avec les effluents du deuxième réacteur et entre dans le troisième réacteur, la caractéristique de base du procédé Magnaforming est de faire fonctionner les deux premiers réacteurs à une vitesse spatiale plus élevée, une température plus basse et un rapport H₂/HC plus bas, afin de réduire les réactions d'hydrocraquage, et de faire fonctionner les deux derniers réacteurs à une vitesse spatiale plus basse, une température plus élevée un rapport H₂/HC plus élevé, afin de promouvoir la réaction de déshydrocyclisation, ralentir la désactivation du catalyseur et prolonger la durée du cycle.

VI. 5. Situation de l'unité avant et après la régénération:

VI. 5.1. Chute de température le long du lit catalytique ΔT :

Tableau N° VI-7: Chute de température le long du lit catalytique.

	1 ^{ère} Réacteur			2 ^{ème} Réacteur			3 ^{ème} Réacteur			4 ^{ème} Réacteur			ΔT totale
	T _{1e}	T _{1s}	ΔT_1	T _{2e}	T _{2s}	ΔT_2	T _{3e}	T _{3s}	ΔT_3	T _{4e}	T _{4s}	ΔT_4	
°C													
Avant la régénération	477	448	-29	487	465	-22	514	484	-30	514	506	-08	-89
Après la régénération	444	410	-34	481	430	-51	486	459	-27	486	475	-11	-123
Design	-74			-45			-18			-14			-151

Interprétation des résultats:

Les réactions chimiques de reformage catalytique sont endothermiques (déshydrogénation et deshydrocyclisation), et exothermique (hydrocraquage et isomérisation), elles sont illustrées par les ΔT des réacteurs en donnant une indication claire à propos du taux des différentes réactions qui se déroulent au niveau de chaque réacteur.

- **Avant la régénération:** la $\sum \Delta T$ est jugée très faible, donc on a moins d'endothermicité ce qui signifie qu'on a moins de réactions d'aromatisation et plus des réactions d'hydrocraquage.
- **Après la régénération:** On observe une amélioration de la $\sum \Delta T$ après la régénération mais cette dernière reste faible par rapport à celle du design, particulièrement dans le premier réacteur R-2 (Actuel=-34 -Design=-74); cette faible endothermicité est justifiée par la température faible entrée R-2 (Actuel:440°C - Design:476°C) suite à des contraintes d'exploitation du four F-4. Ce qui engendre un décalage des réactions de déshydrogénation du R-2 et R-3 vers R-4 et R-5, ce qui va gêner les réactions de deshydrocyclisation au niveau des réacteurs R-4 et R-5.

VI. 5.2. Perte de charge le long du lit catalytique ΔP :

Tableau N° VI- 8: perte de charge le long du lit catalytique

	1 ^{ère} Réacteur	2 ^{ème} Réacteur	3 ^{ème} Réacteur	4 ^{ème} Réacteur	ΔP_{totale}
	ΔP_1	ΔP_2	ΔP_3	ΔP_4	
	Kg/cm^2				
Avant la régénération	1.01	0.72	1.50	1.01	4.24
Après la régénération	0.60	0.61	0.90	0.98	3.09
Design	0.67	0.74	1.13	1.16	3.69

Interprétation:

- **Avant la régénération:** On a une Δp totale supérieure que celle du design, et ce là revient au bouchage au niveau du lit catalytique.

Une perte de charge élevée augmente la pression des réacteurs, ce qui défavorise les réactions d'aromatization et provoque le craquage, ce dernier est traduit par la diminution de la pureté du GRM (75% avant régénération) et une sur production des produits légers (C1 ; C2 ; GPL) qui se fait au détriment du rendement en reformat (C5⁺).

Tableau N° VI-9: Les analyses GRM avant et après la régénération

	Situation avant la régénération	Situation après régénération
% pureté H2	75.26	80.17
HCL ppm	0.1	0.2
H2O ppm	5	23

- **Après la régénération:** Après la régénération et le tamisage du catalyseur UOP-R86 la $\Sigma \Delta P$ atteint une valeur acceptable par rapport au design (Actuel=3.09 - Design=3.69) ; tout en assurant les conditions (basse pression) qui favorise l'aromatization et limitant l'hydrocraquage (bonne pureté GRM =80% après régénération).

VI. 5.3. Température moyenne pondérée des réacteurs (WAIT):**Tableau N° VI-10: Température moyenne pondérée des réacteurs (WAIT).**

	Design	Avant la régénération	Après la régénération
WAIT (°C)	476-530	508.5	482.7

Interprétation des résultats:

La température d'entrée dans les réacteurs est le paramètre principal de contrôle de la performance du procédé. En effet, une hausse de la température accroît les vitesses des réactions chimiques du reformage catalytique.

On constate que la WAIT avant régénération est supérieure à celle après régénération, ce qui est logique parce qu'à la fin du cycle on procède à l'augmentation de la sévérité pour maintenir le NO désiré. Cependant, une très haute température peut provoquer des réactions thermiques qui diminueront le rendement en reformat et la stabilité du catalyseur.

VI. 5.4. L'indice d'octane:**Tableau N° VI- 11: L'indice d'octane avant et après la régénération.**

	DESIGN	Avant la régénération	Après la régénération
NO	100	87.3	94.5

Interprétation des résultats:

L'indice d'octane du réformat est le paramètre clé du procédé, les paramètres de marche de l'unité sont ajustés régulièrement pour tenir le RON visé.

Le catalyseur a subi une désactivation vue que la valeur de l'indice d'octane est relativement faible malgré qu'on opère à haute sévérité ($T=514c^{\circ}$).

Après la régénération le NO du reformat s'est amélioré (87.3 avant/94.4 après) avec une basse sévérité ($T=486c^{\circ}$), en laissant une marge significatif (44 c°) pour augmenter la sévérité tout le long du cycle catalytique.

Le NO après la régénération est faible que celui du design: cela est expliqué par:

- La température de la charge entré R-2: non atteinte (F-4 est à sa limite de fonctionnement). Cependant, après augmenter la sévérité, l'échangeur Packinox va contribuer à l'amélioration de la température de la charge entré F-4 suite à l'augmentation du transfert de chaleur entre la charge combiné (entré F-4) et l'effluent (sortie R-5).

- Lors de la régénération: une déformation des sites actifs du catalyseur est inévitable et irréversible, due au frittage des particules de métal (Pt) ainsi que la surface spécifique du catalyseur se diminue après chaque régénération (5-10 m²/g par régénération). Sachant que cette régénération est la 4^{ème} depuis l'installation du catalyseur en 2013.
- Le caractère paraffinique de la charge (l'indice de formabilité (N+2A) faible): une augmentation du NO avec les caractéristiques de la charge actuelle exige l'opération à des conditions très sévères qui favorisent le cokage et raccourcissent le cycle également.

- L'analyse PONA du reformat stabilisée:

Tableau N° VI- 12 : Analyse PONA de la charge.

Reformat stabilisée	DESIGN	Charge actuelle
P	54.89	67.09
N	35.23	25.73
A	9.88	7.18

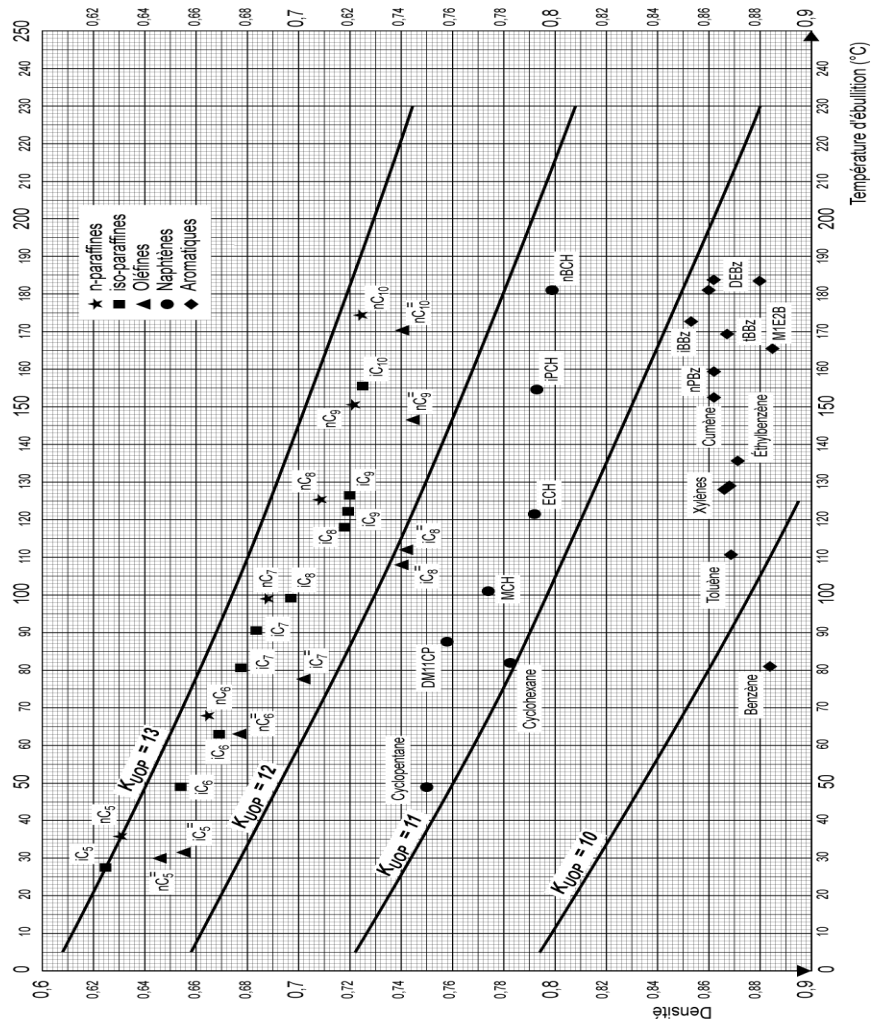
- Indice de reformabilité:

Tableau N° VI-13: Distillation ASTM de charge.

PI	10	20	30	50	70	90	PF
80	94	100	104	110	124	148	155

Tableau N° VI-14: Méthode de calcul K_{uop} et N+2A)

Pente (S) $\frac{t_{70}-t_{10}}{60}$	$t_v =$ $\frac{t_{10}+2t_{50}+t_{90}}{44}$	Correction	$t_{mav} = t_v + c$	K_{uop}	N+2A = 100 (12.6- K_{uop})
0.5	115.5	-6	109.5	12.22	38



DTH-1077A

Figure N° VI-4: Diagrammes K_{uop}

Tableau N° VI-15: suivi indice de reformabilité avant et après la régénération.

	Design	Charge actuelle
Indice de reformabilité	48	38

Conclusion et Recommandations

Conclusion générale

La perte d'activité du catalyseur du reformage catalytique est l'un des problèmes majeurs liés au fonctionnement de la catalyse hétérogène. La désactivation des catalyseurs est reliée généralement à la perte d'acidité par cokage de la surface acide de l'alumine, et l'éluion du chlore, et d'autre part à la diminution de la surface métallique accessible par frittage et par dépôt de coke.

Quand les performances du procédé atteignent un niveau inacceptable (température maximale, opération non économique...) il est nécessaire de procéder à la régénération du catalyseur pour lui rendre le plus possible son activité initiale.

La régénération des catalyseurs bi fonctionnels de reformage de naphta est un processus à multiples étapes. Le processus de régénération consiste en l'élimination du coke par combustion contrôlée suivie d'un processus de rejuvenation du catalyseur. La rejuvenation implique la restauration de la dispersion du ou des métaux par une oxychloration sur le support d'alumine à surface élevée. La fonction acide du support doit également être restaurée par adsorption des chlorures pour permettre le bon équilibre entre les fonctions acide et métallique. Le platine dispersé doit ensuite être réduit sous atmosphère d'hydrogène à l'état métallique. Pour certains catalyseurs, le catalyseur régénéré doit être passivé par sulfuration jusqu'à une activité modérée.

Après un suivi rigoureux de la régénération du catalyseur UOP-R86 de l'unité de reforming catalytique du naphta B de la raffinerie de Skikda. On a obtenu les résultats suivants:

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant:

	Avant	après
NO	87.3	94.5
$\sum \Delta P$	4.24	3.09
WAIT	508.5	482.7

Tableau : Les paramètres clés du procède avant et après cette régénération.

Selon les résultats obtenus on observe une amélioration significative du NO et $\sum \Delta P$ après la régénération tout en opérant à une basse sévérité ce qui nous permettons de juger que la régénération est faite avec succès.

Recommandations

A titre de recommandation :

- Vu l'importance de l'équilibre eau-chlore dans le procédé de reforming catalytique, il doit être soigneusement contrôlé, en effet tout un défaut de ce rapport est pénalisant pour le procédé et raccourcir la durée de vie du catalyseur. Nous recommandons de faire des prises d'échantillon du catalyseur sur les différents réacteurs et analyse du chlore, ce moyen apporte un meilleur suivi de l'acidité du catalyseur et une détermination plus précise de la quantité de chlore à injecter.
- Pour limiter et minimiser le cokage du catalyseur le taux de gaz de recyclage d'hydrogène doit être maintenu au rapport moléculaire H₂/HC égale à la valeur design 7,8.

Références
Bibliographiques

Références Bibliographiques :

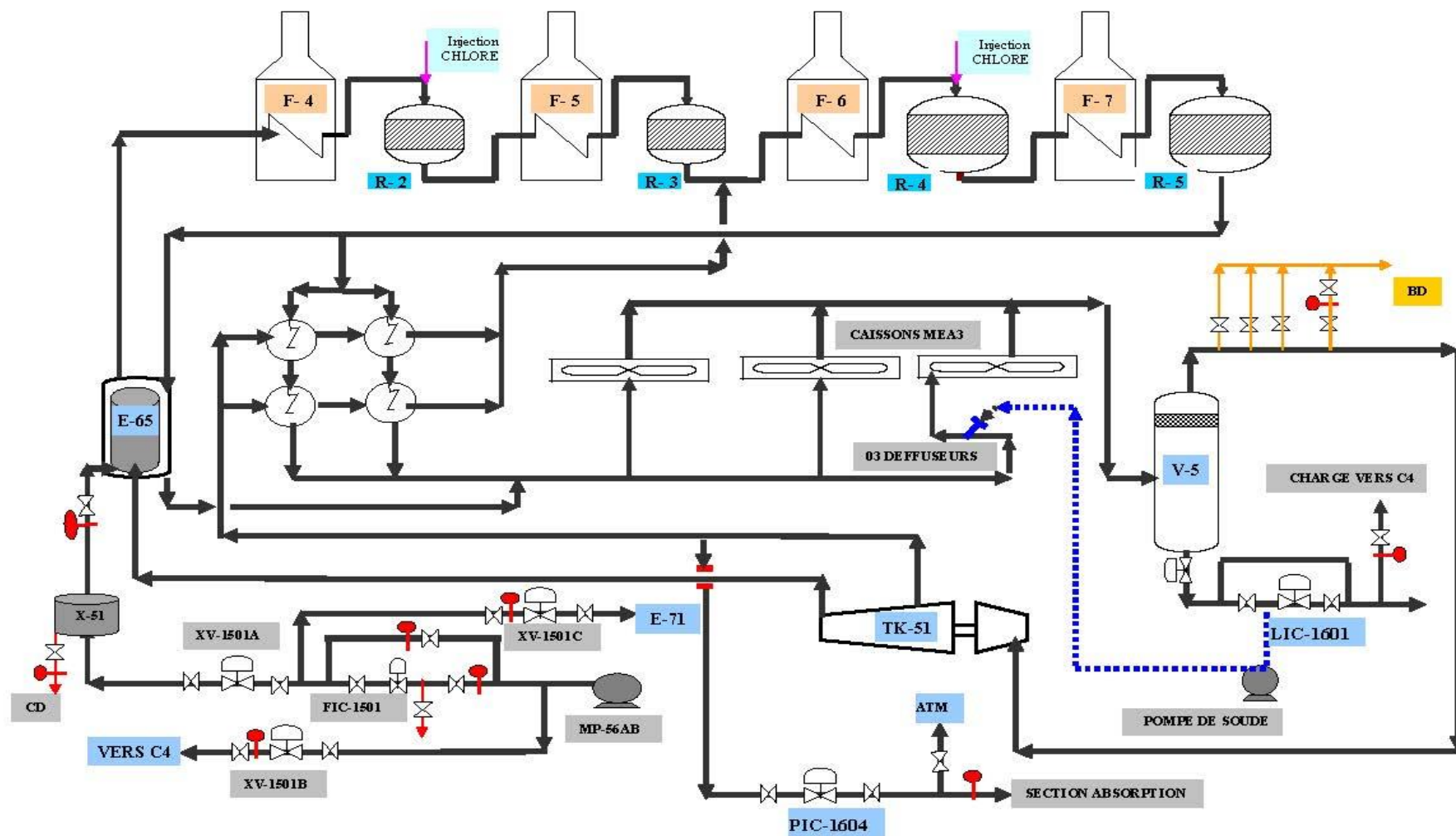
- [1] « régénération du catalyseur de reformage » 2012 - IFP training.
- [2] Dr.RCHEMINI et Mme S.CHEROUANA «les catalyseurs du reforming et leurs régénération » IAP coporate university/20-22 novembre 2005.
- [3] Pr. Rafik BENRABAA « séminaire catalyseurs » / sonatrack 2021.
- [4] Manuel des procédures unité de magnaforming unité 100 RA1K- document SONATRACH.
- [5] Michel GUISET, Ludovic PINARD « Catalyse hétérogène : désactivation et régénération des catalyseurs » article ,10 mars 2014.
- [6] ADEL BOUBERGOUG « calcul de régénération du catalyseur UOP (r86) du reforming catalytique » thèse master 2, promotion 2015/2016, universitéAnnaba.
- [7] 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.
- [8] J.F. Le page « Catalyse de contact », édition Technip paris (1978).
- [9] RACHIDA CHEMINI Conférence: 8èmes Journées Algériennes de Catalyse JAC'2002, 29-30 Octobre 2002.
- [10]: Documents de fournisseur de catalyseur « UOP ».
- [11] rapport de régénération n°4 du catalyseur UOP R86 U100.
- [12] ROGER MONTARNAL ET PIERRE DUHAUT « chapitre 8 reformation catalytique ».
- [13] : J. PIERRE WAUQUIER, le raffinage du pétrole, Produits pétrolières, Schéma de fabrication, Tome1 (1994).
- [14] : Slama Amina, MENASRIA Boutheyna, Amélioration des performances de l'unité de reformage catalytique II (U103) RA1k (Skikda), Mémoire de master, Université de Guelma , (2019/2020).

- [15] : PIERRE WUITHIER, Raffinage et Génie Chimique, Tome II, 2eme édition 1972-Paris.
- [16] : Dou Faïda – Retteb Somia. Changement du Ballon de Flash par une Colonne de Pré distillation avec une Augmentation de 16% de la Capacité de l'Unité de Distillation Atmosphérique. Mémoire de master, Université d'El Oued, (2016/2017).
- [17] : J. Pierre WAUQUIER, Le raffinage du pétrole, Procédés de séparation, Tome 2 (1998).
- [18]: <http://www.ilocis.org/fr/documents/ILO078.htm>.
- [19] : Bouderaa Ahmed et Arab said « étude de substitution du train d'échange E-1A/D de l'unité de reformage catalytique U-100 de RA1K par un échangeur à plaques » Projet professionnel de fin de formation pour l'obtention du diplôme d'ingénieur spécialisé En Raffinage. (2020)
- [20] : P. Withier « Raffinage et génie chimique » Tome -I- 1ere édition, édition Technip paris (1972).
- [21] : Professeur B. HAMADA « Cours de Pétrochimie- Reforming Catalytique » Laboratoire de Synthèse Pétrochimique- Université de Boumerdes (2009).

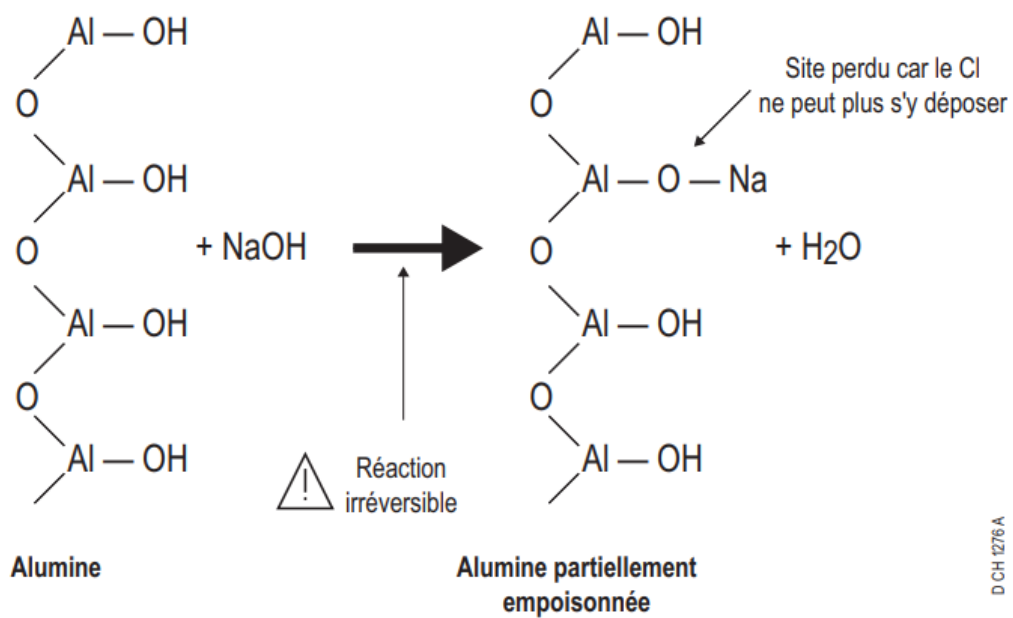
Annexes

Annexe n°1

PLATINAGE CIRCUIT MAGNAFORMING POUR REGENERATION DU CATALYSEUR

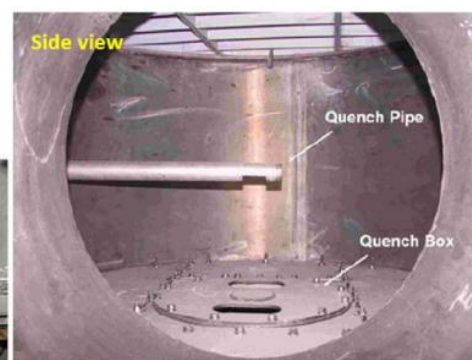


Annexe n°2:
SODIUM SUR ALUMINE [1]



Annexe n°3

Photos du catalyseur dans le réacteur [3]



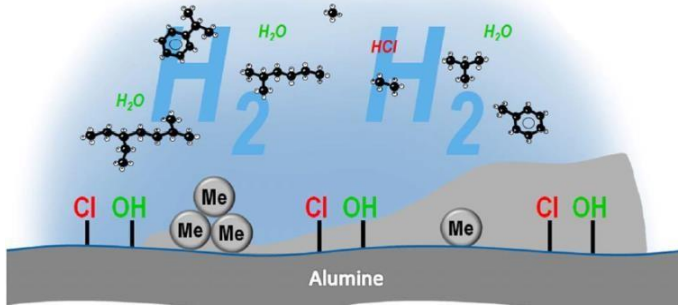
Annexe n°4

Etapes de la régénération du catalyseur UOP R86

Arrêt de l'unité, préparation des circuits de l'équipement

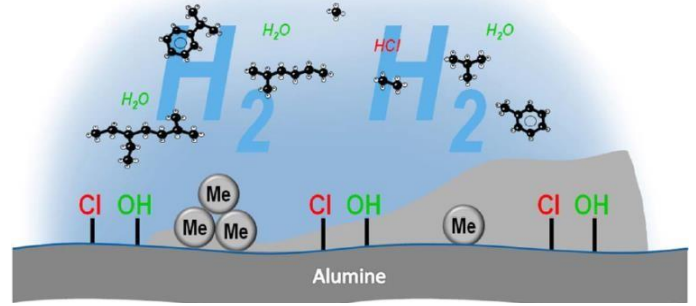
Baisse progressive de l'activité du catalyseur

Cockage

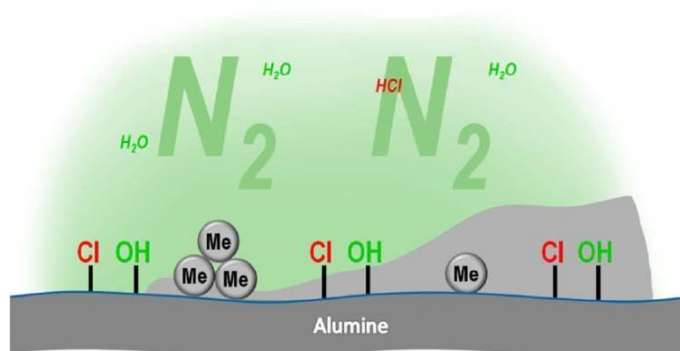


Baisse progressive de l'activité du catalyseur

Frittage des métaux

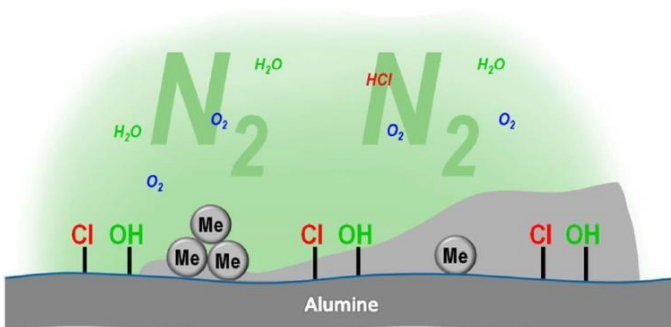


Purge des hydrocarbures par l'azote

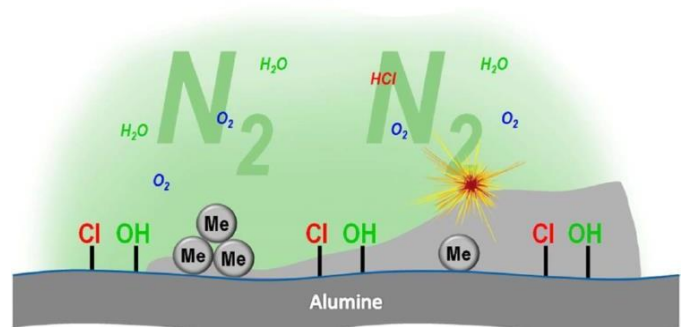


Combustion primaire du coke

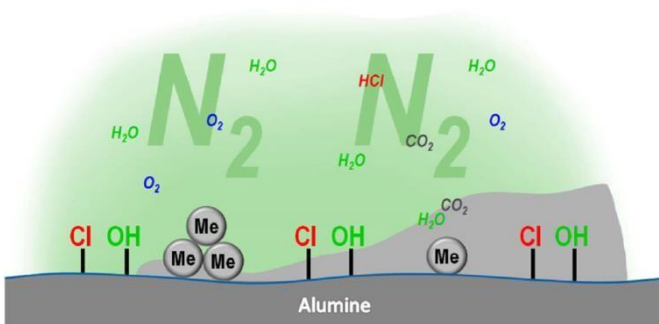
Oxygène dans le GR



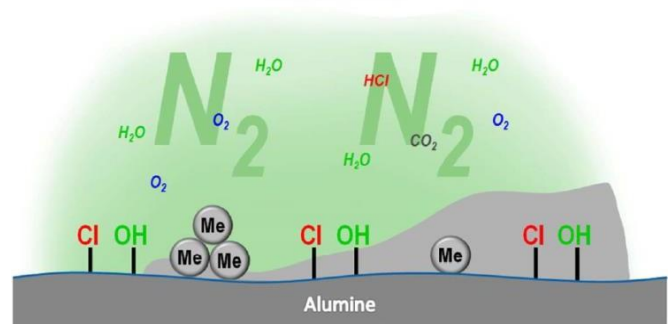
Brûlage du coke



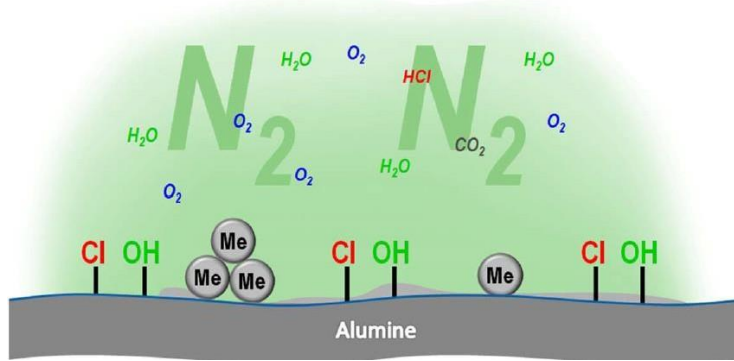
Brûlage du coke



Brûlage du coke

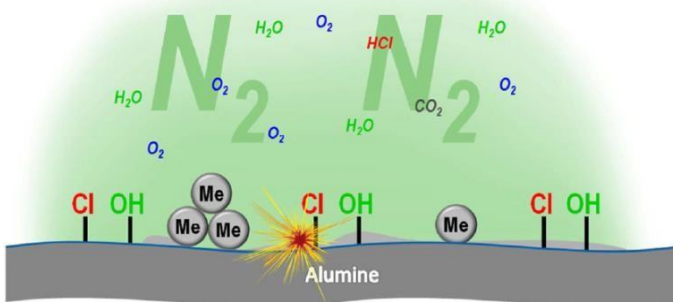


Plus d'Oxygène dans le GR et Température plus élevée

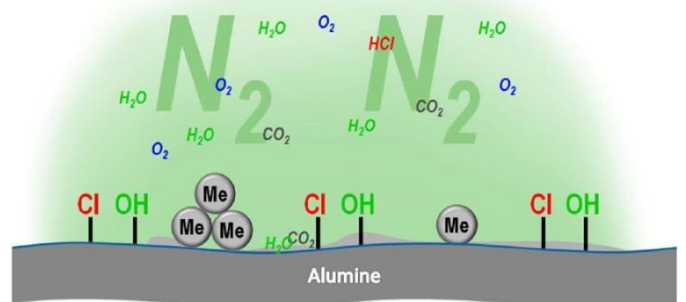


Combustion secondaire du coke

Combustion du coke résiduel

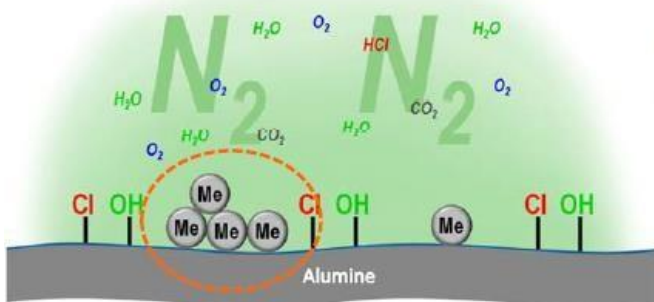


Combustion du coke résiduel

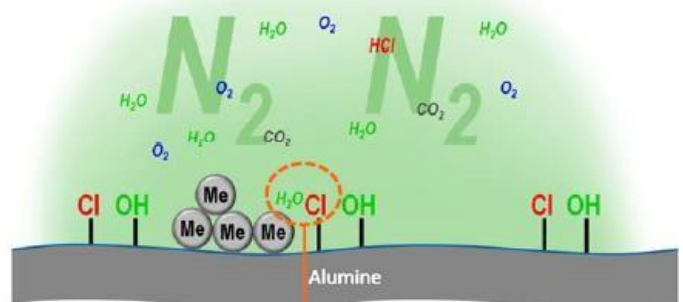


Parallèlement aux opérations de combustion

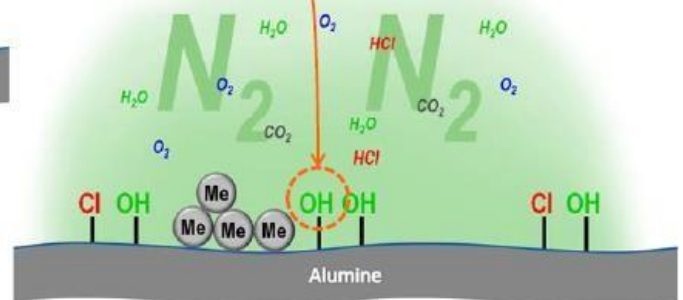
- Frittage des métaux -



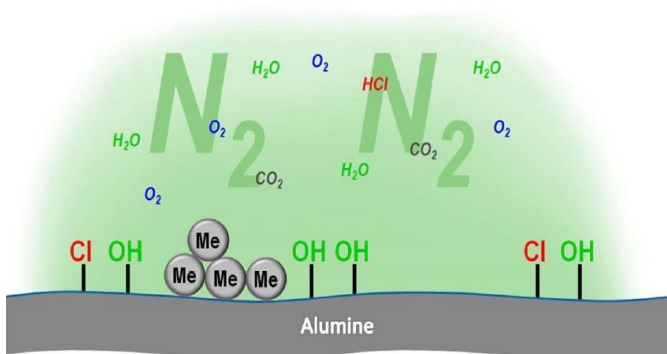
- Éluion du chlore -



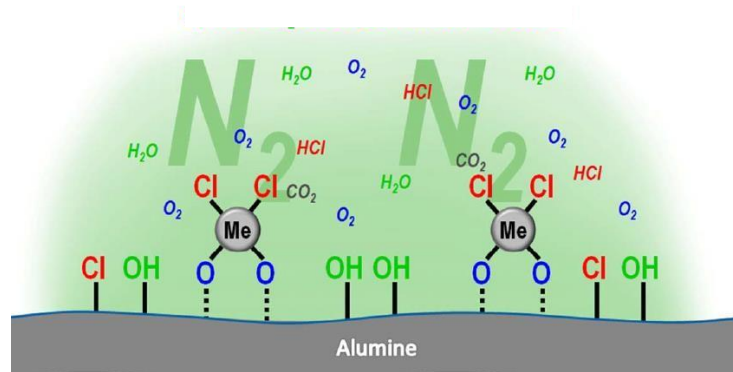
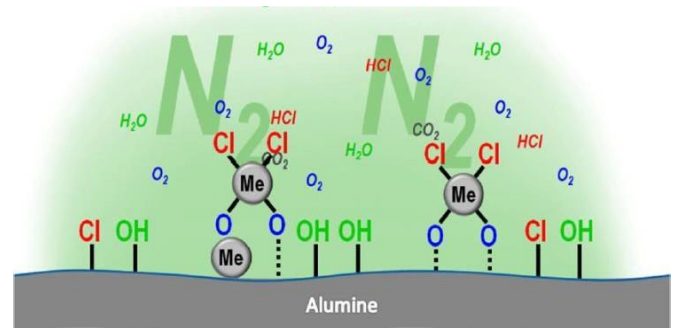
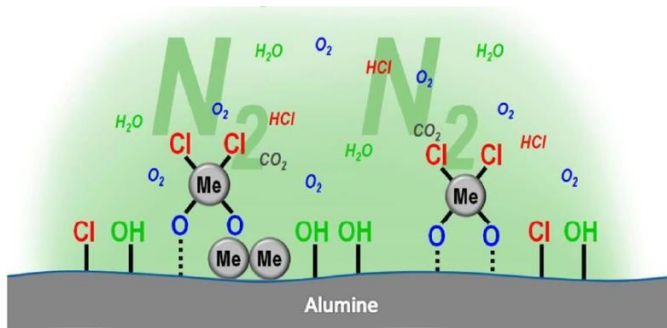
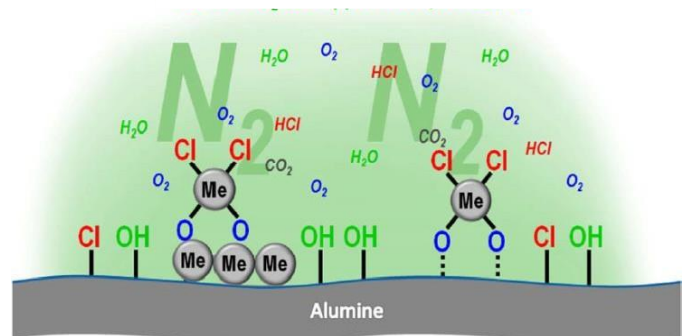
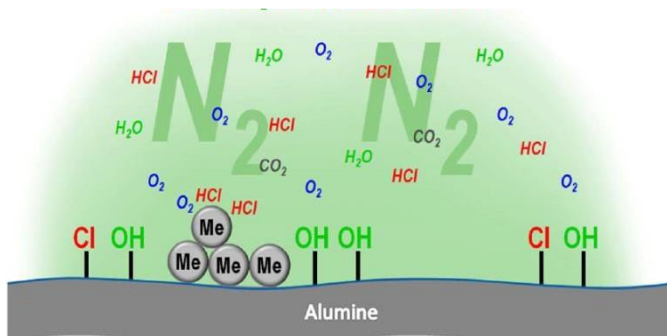
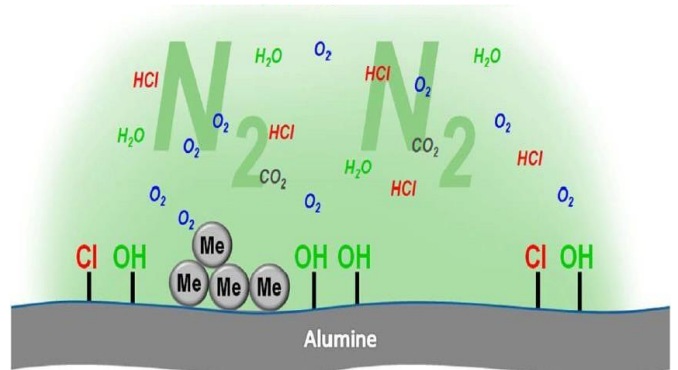
- Éluion du chlore -



Oxychloration

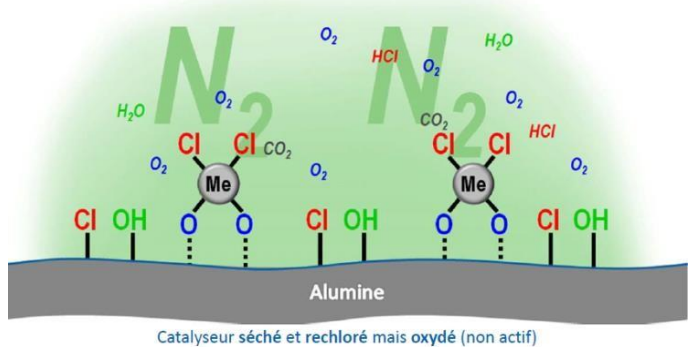
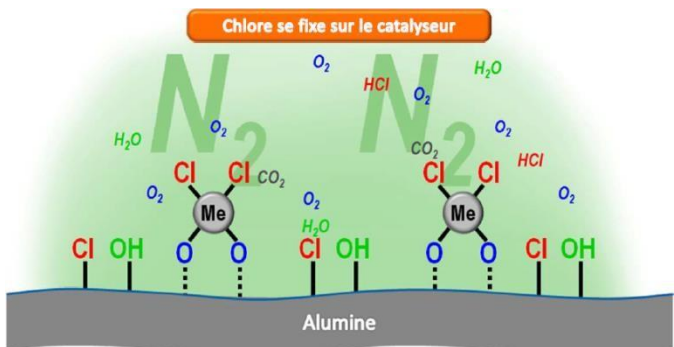
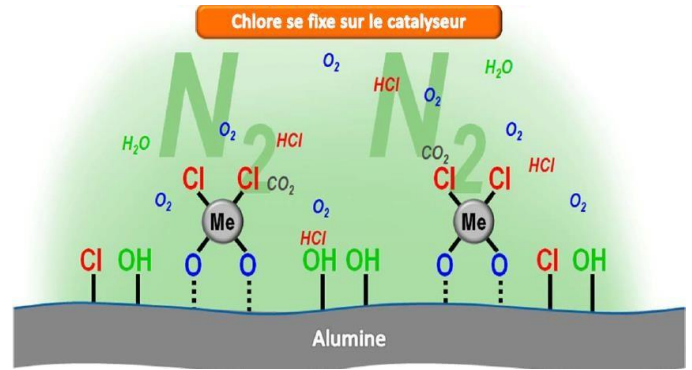
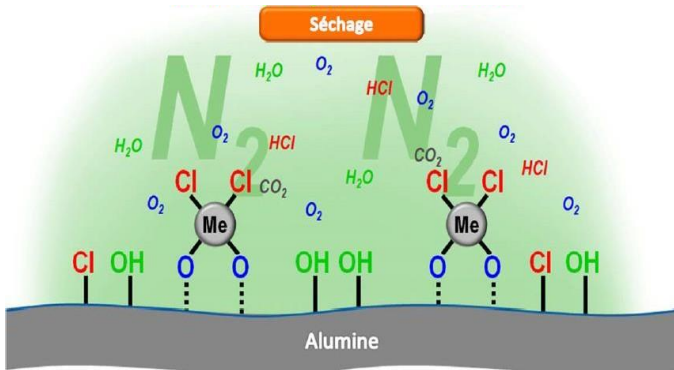


Support catalytique décodé mais déchloré et métaux frittés

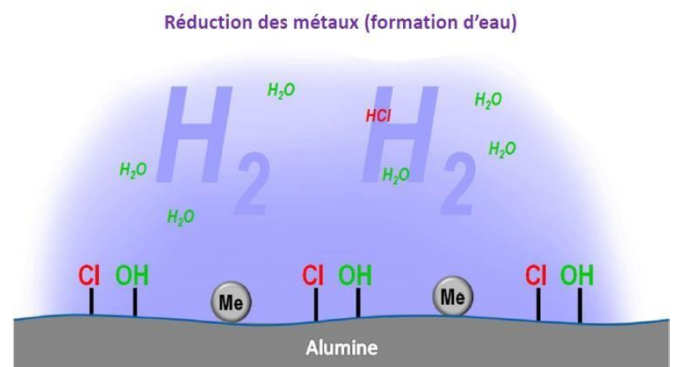
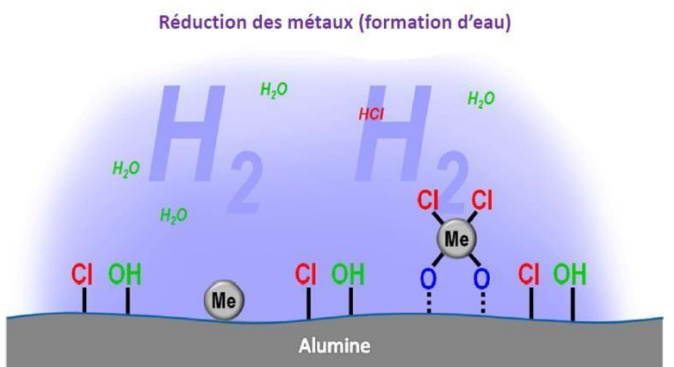
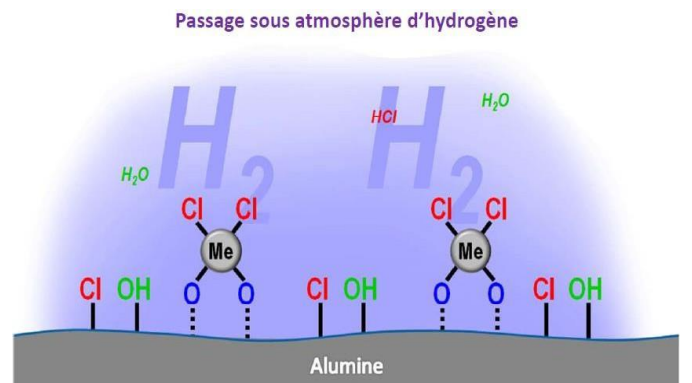
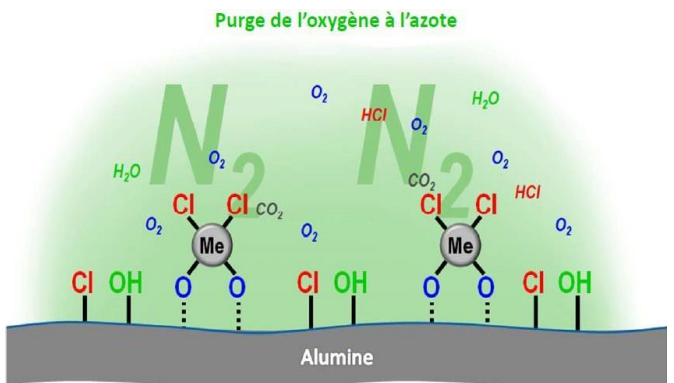


Métaux redispersés mais catalyseur déchloré et humide

Calcination/séchage

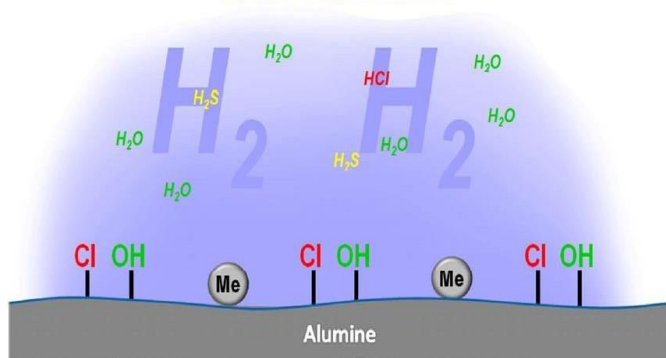


Réduction

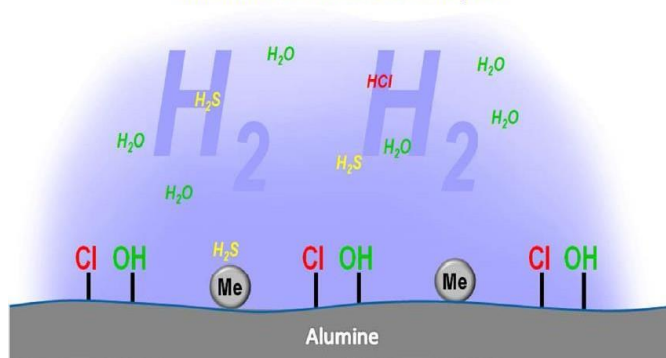


Sulfuration

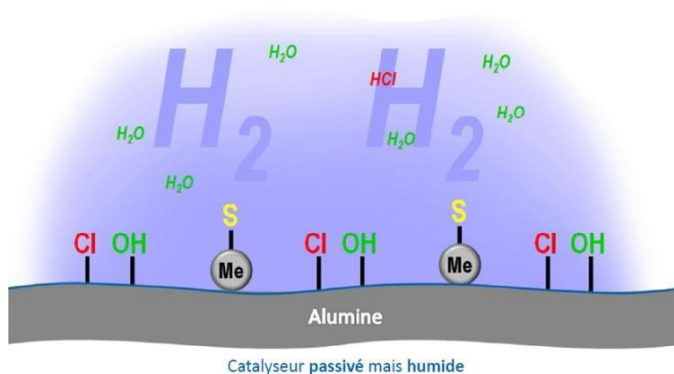
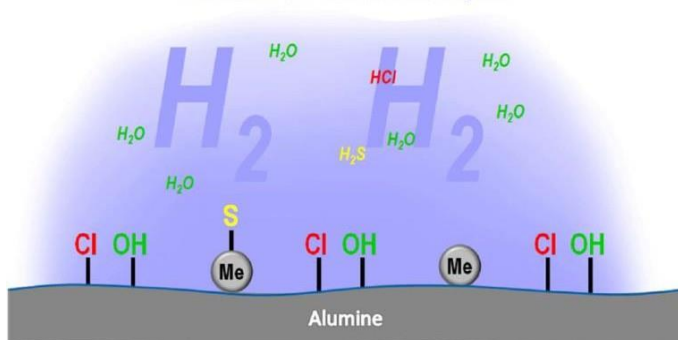
Injection d'agent sulfurant



Sulfuration des métaux du catalyseur

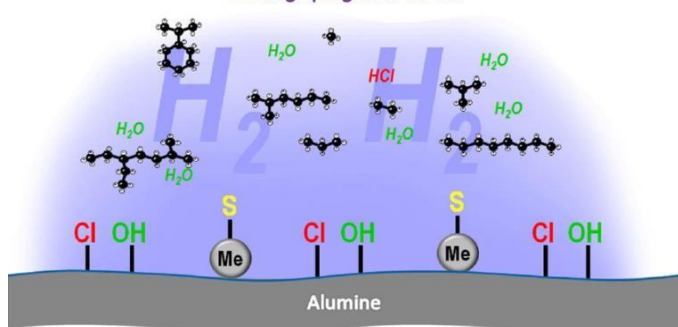


Sulfuration des métaux du catalyseur



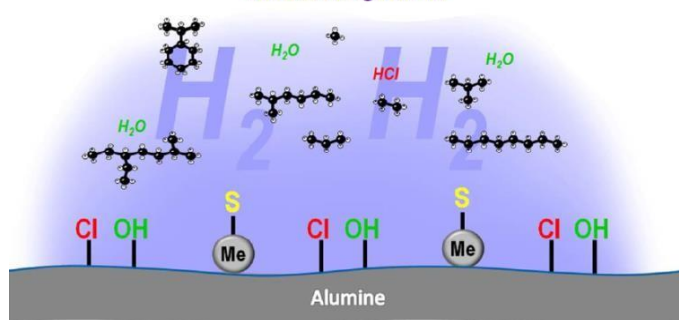
Passage de la charge et séchage du gaz

Séchage progressif du GR



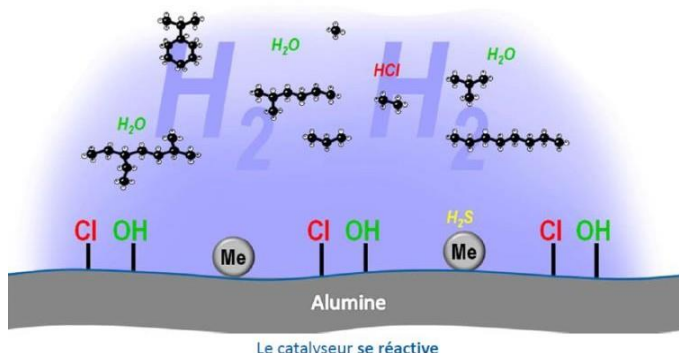
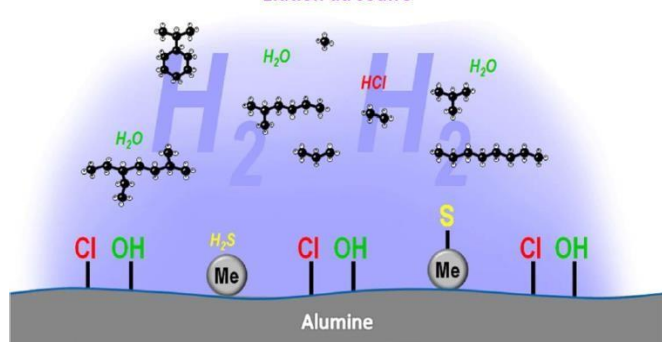
↓ H₂O dans GR puis ↑ températures (par paliers)

Fin du séchage du GR



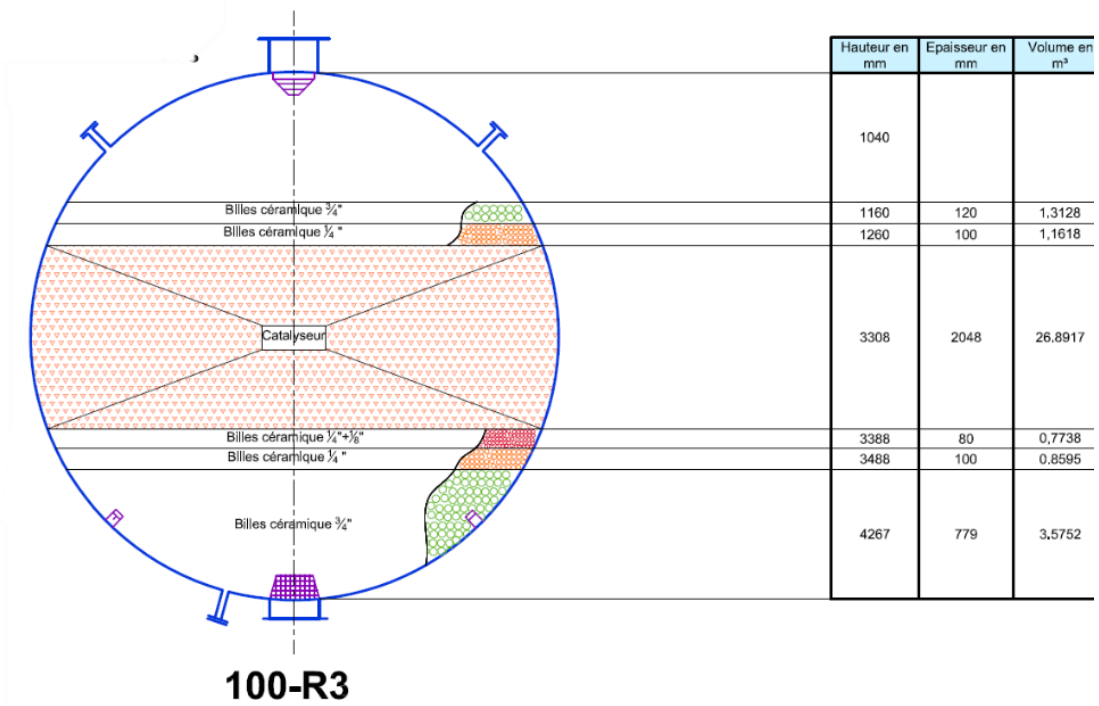
H₂O dans GR < 50 ppm vol. ⇒ Températures ajustées

Élution du soufre



Annexe n°5

Schéma de chargement des réacteurs



Annexe n°6

Historique succinct des procédés de raffinage.

Année	Procédé	But	Sous-produits
1862	Distillation atmosphérique	Production de kérosène	Naphta, goudron, etc.
1870	Distillation sous vide	Lubrifiants (à l'origine) Charges de craquage (années trente)	Bitume résiduel Charges de cokéfaction
1913	Craquage thermique	Production accrue d'essence	Résidus, fioul lourd
1916	Adoucissement	Réduction de la teneur en soufre et de l'odeur	Soufre
1930	Reformage thermique	Amélioration de l'indice d'octane	Résidus
1932	Hydrogénation	Élimination du soufre	Soufre
1932	Cokéfaction	Production de bases essences	Coke
1933	Extraction par les solvants	Amélioration de l'indice de viscosité des lubrifiants	Produits aromatiques
1935	Déparaffinage par les solvants	Amélioration du point d'écoulement	Paraffines
1935	Polymérisation catalytique	Amélioration du rendement en essence et de l'indice d'octane	Charges pétrochimiques
1937	Craquage catalytique	Essence à indice d'octane plus élevé	Matières premières pétrochimiques
1939	Viscoréduction	Réduction de la viscosité	Quantité accrue de distillat, de goudron
1940	Alkylation	Amélioration du rendement en essence et de l'indice d'octane	Essence aviation à indice d'octane élevé
1940	Isomérisation	Production de charges d'alkylation	Naphta
1942	Craquage catalytique fluide	Amélioration du rendement en essence et de l'indice d'octane	Matières premières pétrochimiques
1950	Désasphaltage	Charge de craquage accrue	Bitume
1952	Reformage catalytique	Conversion du naphta de moindre qualité	Produits aromatiques
1954	Hydrodésulfuration	Élimination du soufre	Soufre
1956	Adoucissement par inhibiteur	Élimination des mercaptans	Disulfures
1957	Isomérisation catalytique	Conversion en molécules à indice d'octane élevé	Charges d'alkylation
1960	Hydrocraquage	Qualité accrue et teneur en soufre moindre	Charges d'alkylation
1974	Déparaffinage catalytique	Amélioration du point d'écoulement	Paraffines
1975	Hydrocraquage résiduel	Amélioration du rendement en essence à partir de résidus	Résidus lourds