

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



FACULTE DES HYDROCARBURES ET DE LA CHIMIE  
DEPARTEMENT GENIE DES PROCÉDES CHIMIQUES ET  
PHARMACEUTIQUES

# MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

En vue de l'obtention du Diplôme Master

## THEME

Amélioration des performances du  
catalyseur de reforming catalytique  
R-86

Réalisé par :  
BOULGHENS Assia

Promoteur :  
Mr. Boudjema HAMADA

Année universitaire : 2015/2016

## *Dédicaces*

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

*Je dédie aussi ce travail à mes frère Sofiane et Ramy, et à ma sœur Ferial ainsi qu'à toute ma famille,  
A tous mes amis,  
A tous mes professeurs qui m'ont enseigné,  
Et à tous ceux qui sont chers.*

*ASSIA*



## *Remerciements*

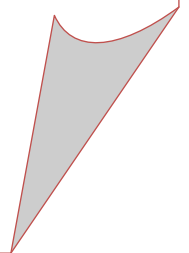
*Je tiens à remercier le bon Dieu de m'avoir accordé toute la patience, le courage, la volonté et la motivation qui nous ont permis de mener à bien ce travail jusqu'à sa fin.*

*Je tiens à présenter ma reconnaissance à mon promoteur Mr Boudjema HAMADA qui par sa confiance et ses conseils a porté une attention constante à mon travail.*

*Je tien à remercier également les membres de jury pour avoir l'extrême gentillesse de bien vouloir évaluer ce travail.*

*Sans oublier de remercier mes encadreur Mr MRABET Ahmed chef service reforming 1 et Mr BOUKERMA Salah ingénieur technique du la raffinerie de Skikda RAÏK, ainsi que Mr BOUTELIATEN Kheireddine ingénieur procès de reforming 1 pour leur disponibilité le long de la réalisation de ce travail et leurs soutiens dans des moments difficiles et l'ensemble des personnels du complexe pour leurs encouragements.*

*Ainsi à tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.*



# *Sommaire*

---

# Sommaire

## Chapitre I : Présentation de la raffinerie de Skikda RA1K

I. Présentation générale de la raffinerie de Skikda .....	3
I.1. Situation géographique .....	3
I.2. Historique de construction .....	4
II. Présentation des différentes unités de production.....	4
II.1. Unités de distillation atmosphérique U10-11.....	5
II.2. Les Unités 100 et 103 (Unités Magnaforming, Platforming).....	5
II.3. Les Unités 30-31-104 (Séparation et Traitement des Gaz).....	5
II.4. L'Unité 200 (Extraction des Aromatiques) .....	5
II.5. L'Unité 400 (Séparation du Paraxylène) .....	6
II.6. L'Unité 500 (Isomérisation du m-xylène) .....	6
II.7. Unités 700/701/702/703 (Unité d'isomérisation du naphta léger A) .....	6
II.9. Unité 600 (Unité melexe).....	7
II.10. Centrale thermoélectrique .....	7
III.11. Unité 900 (Unité de purification de l'hydrogène) .....	7
III. Projets de réhabilitation et adaptation de la raffinerie de Skikda .....	8
III.1. Plan et programme de réhabilitation.....	8
III.2. Bilan de production de la raffinerie RA1K.....	9
III.3. Schéma de la raffinerie de Skikda RA1K après réhabilitation .....	9

## Chapitre II : Procédé de reforming catalytique

I. Introduction.....	11
II. Aspect chimique du procédé.....	11
II.1. Les réactions mise en jeu dans le reforming catalytique.....	11
II.1.1. Principales réactions chimiques du prétraitement de naphta.....	11
II.1.2. Principales réactions chimiques de reforming catalytique .....	12
II.1.2.a. Types des réactions à promouvoir .....	12
II.1.2.b. Considérations thermodynamiques et cinétiques .....	13
III. Impact des variables opératoires .....	19
III.1. La température.....	20
III.2. La pression.....	20
III.3. La VVH.....	20
III.4. Le rapport molaire $H_2/HC$ .....	21
IV. Différents types des procédés de reforming catalytique .....	21
V. Conclusion.....	24

## Chapitre III : Catalyseur de reforming

I. Introduction.....	25
II. Modes d'action des catalyseurs solides .....	25
II.1. Transport des réactifs.....	25

II.2. Phénomène catalytique .....	26
II.3. Évacuation des produits .....	27
III. Détermination des propriétés catalytiques des catalyseurs .....	27
III.1. L'activité .....	27
III.2. La sélectivité .....	27
III.3. La stabilité .....	27
IV. Catalyseurs à base des métaux nobles.....	28
V. Fonctions du catalyseur .....	29
VI. Performances du catalyseur.....	29
VI.1. Equilibre eau / chlore .....	30
VI.2. Maintien des performances du catalyseur .....	30
V. Causes de la désactivation des catalyseurs .....	31
V.1. Causes physiques.....	32
V.2. Formation de coke .....	32
V.3. L'empoisonnement par des impuretés .....	33
VI. Vieillesse du catalyseur et sa régénération .....	34
VII Conclusion .....	35
<b>Chapitre IV : Présentation de l'unité magnaforming U100</b>	
I. Introduction.....	36
II. Présentation des différentes sections de l'unité de magnaforming .....	36
II.1. Section d'hydrotraitement du naphta .....	36
II.2. Section de réaction.....	39
II.3. Section de fractionnement.....	42
II.4. Section d'adsorption du gaz net de magnaforming (colonnes 100-(C-53 et C-3)).....	47
<b>Chapitre V : Sécurité industrielle</b>	
I. Introduction.....	50
II. Organisation de la sécurité à la raffinerie de Skikda.....	50
II.1. Service prévention.....	51
II.2. Service intervention.....	51
III. Panneaux de signalisation de santé et de sécurité .....	51
III.1. Interdictions et leurs signalisations .....	52
III.2. Obligations et leurs signalisations .....	53
III.3. Signalisations risques des produits .....	55
IV. Sécurité particulière de l'unité 100 .....	55
IV.1. Les moyens de lutte contre l'incendie .....	55
IV.2. Risques de toxicité des produits chimiques et leurs préventions .....	57
IV.3. Système de sauvegarde .....	59
<b>Chapitre VI : Suivi des paramètres opératoires de l'unité 100</b>	
I. But de l'étude .....	61

II. Méthodologie de l'étude .....	61
III. Suivi des paramètres de fonctionnement de la section magnaforming.....	62
III.1. Le point initial et le point final de la distillation ASTM de la charge (ASTM PI / PF)....	62
III.2. Le rapport hydrogène/hydrocarbure ( $H_2/HC$ ) .....	63
III.3. La vitesse spatiale (VVH) .....	64
III.4. La perte de charge le long du lit catalytique.....	65
III.5. La chute de la température le long du lit catalytique .....	67
III.6. La température WAIT (Température d'Entrée Pondérée -TEP-) .....	70
III.7. Le rapport Eau/Chlore de la fonction acide ( $H_2O / Cl$ ) et la teneur en chlore sur le support du catalyseur (Cl / Cat).....	70
III.8. L'indice d'octane (NO).....	72
<b>Chapitre VII : Calcul des performances du catalyseur R-86</b>	
I. But de l'étude.....	73
II. Méthodologie de l'étude.....	73
III. Capacité et paramètres essentiels de marche .....	74
IV. Calcul des performances du catalyseur .....	75
IV.1. Bilan matière et rendement sur la section réactionnelle .....	75
IV.1.1. Bilan matière global .....	75
IV.1.2. Calcul des rendements en produits légers et en produits C5+ .....	76
A. Rendements massiques en produit légers .....	76
B. Rendements massiques en produit C5+ de réformât (Fond Colonne C4) .....	78
C. Rendements massiques en aromatiques .....	80
D. Rendements massiques en $H_2$ %, C4+ et C5+.....	80
IV.2. Calcul des taux de conversion et des rendements des familles d'hydrocarbures .....	81
IV.2.1. Taux de conversion des familles d'hydrocarbures dans les quatre réacteurs de la section de reforming .....	81
IV.2.2. Rendements des familles d'hydrocarbures dans chaque réacteur .....	83
IV.3. Calcul des paramètres de fonctionnement de la section de reforming.....	85
IV.3.1. Le rapport hydrogène/hydrocarbure ( $H_2/HC$ ) .....	85
IV.3.2. La vitesse spatiale VVH.....	85
IV.3.3. Le rapport Eau/Chlore .....	86
IV.3.4. Teneur en chlore sur le catalyseur.....	86
IV.3.5. Chute de température le long du lit catalytique .....	87
IV.3.6. Perte de charge le long du lit catalytique .....	88
IV.4. Calcul de la désactivation du catalyseur .....	88
IV.4.1. La température moyenne pondérée des réacteurs (WAIT) .....	88
IV.4.2. Calcul de $\Delta$ (WAIT).....	90
IV.5. Calcul de la sélectivité du catalyseur.....	90
IV.5.1. Effets des variables sur le rendement du reformat.....	90
A. Effet de l'indice d'octane .....	91

B. Effet de la réformabilité .....	91
C. Effet de la pression .....	92
D. Effet du point d'ébullition à 50%.....	92
IV.5.2. Effet total des variables sur le rendement du reformat.....	93
IV.6. Calcul de la stabilité du catalyseur .....	93
IV.6.1. Calcul des vitesses de désactivations relatives du catalyseur.....	94
IV.6.2. Calcul des rapports de désactivations relatives propres du catalyseur .....	94
V. Calcul économique .....	95
Conclusion générale.....	98
Recommandations .....	100

# *Liste des tableaux*

---

## Liste des tableaux

<b>Tableau n°I-1</b> : Dates des démarrages progressifs des unités de production à la raffinerie de Skikda.....	4
<b>Tableau n°I-2</b> : Plan de réhabilitation des unités de la RA1K.....	8
<b>Tableau n°I-3</b> : Bilan de production de la RA1K avant et après la réhabilitation .....	9
<b>Tableau n°II-1</b> : Densité des Naphtènes et des aromatiques (C <sub>7</sub> et C <sub>8</sub> ) .....	14
<b>Tableau n°II-2</b> : RON des Naphtènes et des aromatiques (C <sub>7</sub> et C <sub>8</sub> ) .....	14
<b>Tableau n°II-3</b> : Densité des n-paraffines et des aromatiques (C <sub>7</sub> et C <sub>8</sub> ).....	15
<b>Tableau n°II-4</b> : RON des n-paraffines et des aromatiques (C <sub>7</sub> et C <sub>8</sub> ).....	15
<b>Tableau n°V-1</b> : Formes et couleurs des panneaux de signalisation de santé et de sécurité.....	52
<b>Tableau n°VI-1</b> : Suivi du point initial et point final de la distillation ASTM de la charge .....	62
<b>Tableau n°VI-2</b> : Suivi du rapport H <sub>2</sub> /HC.....	63
<b>Tableau n°VI-3</b> : Suivi de la vitesse spatiale et de la température du ballon V5 .....	64
<b>Tableau n°VI-4</b> : Suivi de la perte de charge le long des lits catalytiques .....	65
<b>Tableau n°VI-5</b> : Suivi de la chute de la température le long des lits catalytiques.....	67
<b>Tableau n°VI-6</b> : Suivi de la température WAIT .....	70
<b>Tableau n°VI-7</b> : Suivi du rapport Eau/Chlore de la fonction acide (H <sub>2</sub> O / HCl) et le teneur en chlore sur le support du catalyseur (Cl / support).....	71
<b>Tableau n°VI-8</b> : Suivi de l'indice d'octane NO .....	72
<b>Tableau n°VII-1</b> : Capacité et paramètres essentiels de marche cas design et cas actuel.....	74
<b>Tableau n°VII-2</b> : Bilan matière global des débits massiques de l'unité magnaforming U100.....	75
<b>Tableau n°VII-3</b> : Composition en masse des produits légers.....	77
<b>Tableau n°VII-4</b> : Bilan en masse des produits légers.....	77
<b>Tableau n°VII-5</b> : Rendements massiques en produits légers.....	78
<b>Tableau n°VII-6</b> : Bilan en masse et les rendements des produits C <sub>5+</sub> (fond C4) .....	79
<b>Tableau n°VII-7</b> : Rendements massiques en aromatiques .....	80
<b>Tableau n°VII-8</b> : Rendements massiques en H <sub>2</sub> , C <sub>4+</sub> et C <sub>5+</sub> .....	80
<b>Tableau n°VII-9</b> : Composition en paraffines, oléfines, naphtènes et aromatiques (PONA) dans la charge et dans le reformat .....	81
<b>Tableau n°VII-10</b> : Taux de conversion total des familles d'hydrocarbures .....	82
<b>Tableau n°VII-11</b> : Taux de conversion en aromatiques dans chaque réacteur .....	82
<b>Tableau n°VII-12</b> : Taux de conversion des naphtènes dans chaque réacteur .....	83
<b>Tableau n°VII-13</b> : Taux de conversion des paraffines dans chaque réacteur .....	83

<b>Tableau n°VII-14</b> : Rendements des familles d'hydrocarbures dans chaque réacteur .....	84
<b>Tableau n°VII-15</b> : le rapport hydrogène sur hydrocarbures.....	85
<b>Tableau n°VII-16</b> : La vitesse spatiale .....	86
<b>Tableau n°VII-17</b> : Le rapport Eau/Chlore.....	86
<b>Tableau n°VII-18</b> : La teneur en chlore sur le catalyseur R-86.....	87
<b>Tableau n°VII-19</b> : Chute de température le long du lit catalytique.....	87
<b>Tableau n°VII-20</b> : Perte de charge le long du lit catalytique.....	88
<b>Tableau n°VII-21</b> : Température moyenne pondérée des réacteurs (WAIT) calculée.....	89
<b>Tableau n°VII-22</b> : Température moyenne pondérée des réacteurs (WAIT) actuelle .....	90
<b>Tableau n°VII-23</b> : Différence entre le WAIT calculée et actuelle.....	90
<b>Tableau n°VII-24</b> : Données des variables influant sur le rendement.....	91
<b>Tableau n°VII-25</b> : Effet de l'indice d'octane .....	91
<b>Tableau n°VII-26</b> : Effet de la réformabilité .....	92
<b>Tableau n°VII-27</b> : Effet de la pression .....	92
<b>Tableau n°VII-28</b> : Effet du point d'ébullition à 50% .....	93
<b>Tableau n°VII-29</b> : Effet total des variables sur le rendement du reformat .....	93
<b>Tableau n°VII-30</b> : Données des variables influent sur la stabilité du catalyseur pour le cas de base .....	94
<b>Tableau n°VII-31</b> : Vitesses de désactivation relatives pour le cas de base et le cas actuel.....	94
<b>Tableau n°VII-32</b> : Rapports de désactivations relatives propres du catalyseur.....	95
<b>Tableau n°VII-33</b> : Rendement massique en aromatiques en Novembre.....	96
<b>Tableau n°VII-34</b> : les quantités des BTX produites par jour en Novembre et Mars.....	96
<b>Tableau n°VII-35</b> : Perte en prix de revient des BTX.....	96

# *Liste des figures*

---

## Liste des figures

<b>Figure n°I-1</b> : Situation géographique de la raffinerie de Skikda .....	3
<b>Figure n°I-2</b> : Schéma des principaux procédés dans la raffinerie de Skikda.....	10
<b>Figure n°II-1</b> : Réactions chimiques du prétraitement .....	12
<b>Figure n°II-2</b> : Exemple de transformation des naphtène en aromatiques.....	13
<b>Figure n°II-3</b> : Exemple de transformation des paraffines en aromatiques.....	14
<b>Figure n°II-4</b> : Exemple de transformation des alkylcyclopentanes en alkylcyclohexanes...	16
<b>Figure n°II-5</b> : Exemple de transformation des paraffines en iso-paraffines .....	16
<b>Figure n°II-6</b> : Transformation des alkylcyclopentanes en aromatiques .....	17
<b>Figure n°II-7</b> : Exemple d'hydrocraquage des paraffines et des naphtènes .....	17
<b>Figure n°II-8</b> : Exemple d'hydrogénolyse des paraffines.....	17
<b>Figure n°II-9</b> : Protection hydrogène contre la formation du coke (hydrocraquage) .....	19
<b>Figure n°II-10</b> : Schéma du procédé du reformage catalytique semi-régénératif.....	22
<b>Figure n°II-11</b> : Schémas du procédé de reforming catalytique cyclique.....	22
<b>Figure n°II-12</b> : Schéma du procédé de reforming régénératif (UOP) .....	23
<b>Figure n°II-13</b> : Schéma du procédé de reforming catalytique régénératif (Axens) .....	24
<b>Figure n°III-1</b> : Diffusion des réactifs sur le catalyseur .....	26
<b>Figure n°III-2</b> : Phénomène catalytique du catalyseur .....	26
<b>Figure n°III-3</b> : Support d'alumine .....	29
<b>Figure n°III-4</b> : Equilibre d'élution du chlore sur le catalyseur de reformage .....	30
<b>Figure n°IV-1</b> : Schéma de la section de prétraitement catalytique.....	38
<b>Figure n°IV-2</b> : Schéma de la section réactionnelle de l'unité magnaforming U100 .....	41
<b>Figure n°IV-3</b> : Schéma de la section fractionnement.....	46
<b>Figure n°IV-4</b> : Schéma de la section d'adsorption du gaz net.....	49
<b>Figure n°V-1</b> : Organigramme du département de sécurité de RA1k.....	50
<b>Figure n°V-2</b> : Signalisations interdictions .....	53
<b>Figure n°V-3</b> : Signalisations obligations .....	54
<b>Figure n°V-4</b> : Signalisations risques des produits.....	55
<b>Figure n°V-5</b> : Conditions de naissance d'un incendie.....	56
<b>Figure n°VI-1</b> : Suivi du point initial et point final ASTM de la charge.....	62
<b>Figure n°VI-2</b> : Suivi du rapport H <sub>2</sub> /HC .....	63
<b>Figure n°VI-3</b> : Suivi de la vitesse spatiale.....	64
<b>Figure n°VI-4</b> : Suivi de la température du ballon V5 .....	64
<b>Figure n°VI-5</b> : Suivi de la perte de charge le long du lit catalytique du réacteur R2 .....	65
<b>Figure n°VI-6</b> : Suivi de la perte de charge le long du lit catalytique du réacteur R3 .....	66

<b>Figure n°VI-7</b> : Suivi de la perte de charge le long du lit catalytique du réacteur R4 .....	66
<b>Figure n°VI-8</b> : Suivi de la perte de charge le long du lit catalytique du réacteur R5 .....	66
<b>Figure n°VI-9</b> : Suivi de la chute de la température le long du lit catalytique du R2. ....	67
<b>Figure n°VI-10</b> : Suivi de la chute de la température le long du lit catalytique du R3 .....	67
<b>Figure n°VI-11</b> : Suivi de la chute de la température le long du lit catalytique du R4 .....	67
<b>Figure n°VI-12</b> : Suivi de la chute de la température le long du lit catalytique du R5 .....	68
<b>Figure n°VI-13</b> : Suivi de la température WAIT .....	70
<b>Figure n°VI-14</b> : Suivi du rapport Eau/Chlore de la fonction acide .....	71
<b>Figure n°VI-15</b> : Suivi du teneur en chlore de catalyseur .....	71
<b>Figure n°VI-16</b> : Suivi de l'indice d'octane NO .....	72
<b>Figure n°VII-1</b> : Evolution du rendement des familles d'hydrocarbures dans les quatre réacteurs .....	84

# *Introduction générale*

---

## Introduction générale

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

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

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

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

Le cokage rend l'exploitation très difficile car on est obligé de travailler dans des conditions de températures très élevées ce qui raccourcit rapidement le cycle.

Cependant ce problème de cokage est un phénomène inéluctable, le but du reformeur est de pouvoir contrôler et maîtriser ce phénomène par une bonne exploitation du procédé et un meilleur contrôle des paramètres opératoires.

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

# *Problématique*

---

## Problématique

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

Les performances de cette unité U100 sont liées directement à celles du catalyseur R-86 utilisé à savoir : Stabilité, Activité et Sélectivité.

A cause des pertes de charge élevées dans les réacteurs, ce qui influe négativement sur le rendement en aromatique, et la chute de température faible ce qui prouve le mauvais fonctionnement de ces réacteurs, ils nous ont été confié la tâche d'évaluer les performances de l'unité Magnaforming U100 de la raffinerie Skikda RA1K, section réactionnelle, ainsi que sur l'opportunité d'améliorer ses performances.

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

- ✓ Un suivi des différents variables opératoires de l'unité mangnaforming U100 pendant 10 mois du 24/06/2015 début de 2<sup>ème</sup> cycle de catalyseur jusqu'au 15/03/2016.
- ✓ Un calcul des performances pour le catalyseur UOP R-86 en utilisant le protocole UOP, ce calcul a été réalisé pour la journée du 15/03/2016 avec un taux de marche max 85%.

*Chapitre*

**1**

*Présentation de  
la raffinerie de Skikda RA1K*

## I. Présentation générale de la raffinerie de Skikda

Le complexe de raffinerie de pétrole de SKIKDA, baptisé RA1/K, a pour mission de transformer le pétrole brut provenant de Hassi Messaoud avec une capacité de traitement (18 millions t/an), ainsi que le brut réduit importé (277.000 t/an).

### I.1. Situation géographique

Cette raffinerie est située dans la zone industrielle à 7 Km à l'est de Skikda et à 2 Km de la mer, elle est aménagée sur une superficie de 190 hectares avec un effectif à l'heure actuelle de 1280 travailleurs environ. Elle est alimentée en brut algérien par le brut venant de Hassi Messaoud.

Le transport du pétrole brut est réalisé à l'aide d'un Pipe-line à une distance de champs pétroliers jusqu'à le complexe de 760 Km.

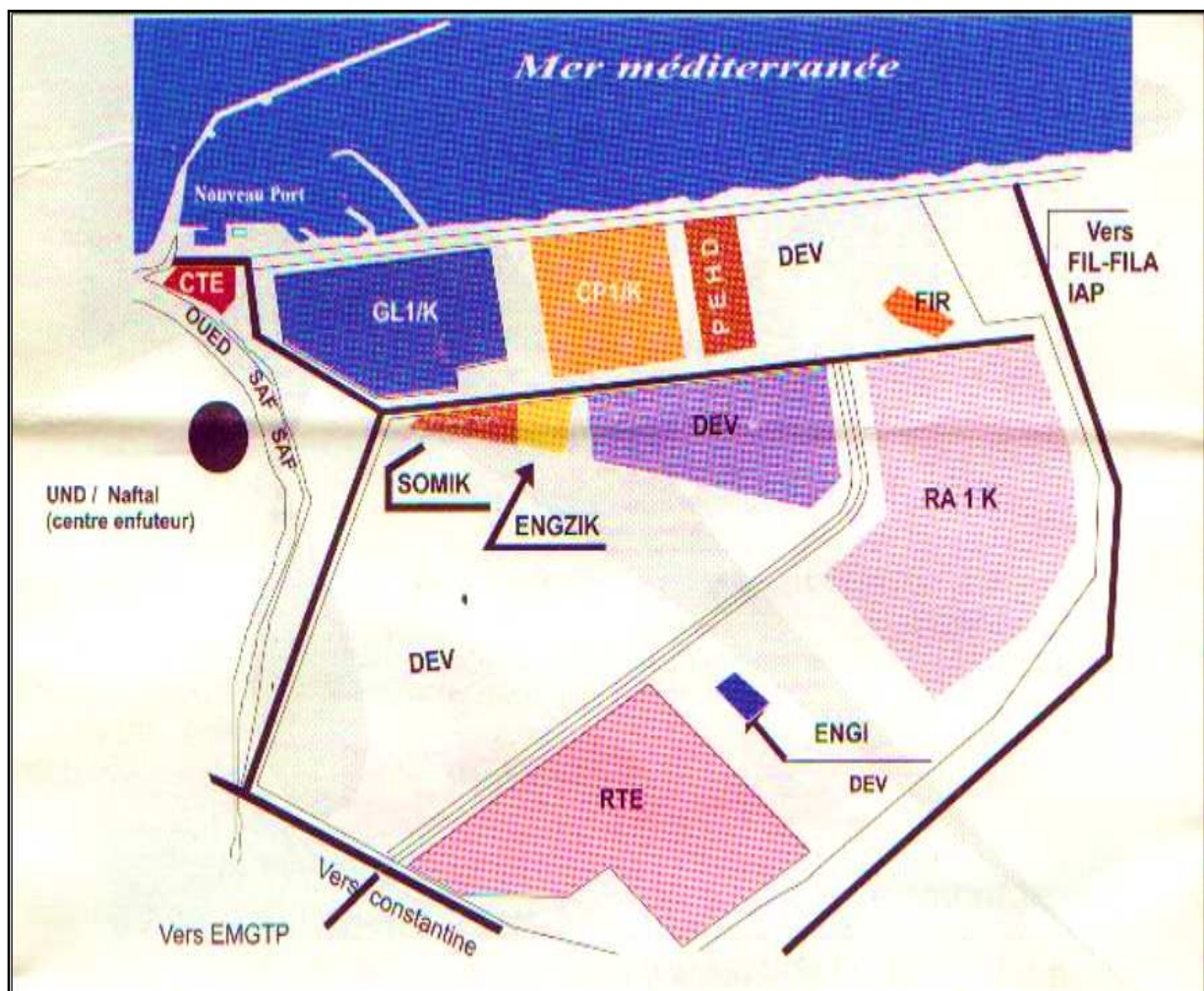


Figure n° I-1 : Situation géographique de la raffinerie de Skikda.

## I.2. Historique de construction

La raffinerie a été construite en janvier 1976 à la suite d'un contrat signé le 30 avril 1974 entre le gouvernement algérien et le constructeur italien SNAM PROGETTI et SAIPEM.

Le démarrage du chantier a commencé le 02 janvier 1976, jusqu'au mars 1980, le démarrage progressif des unités de production est comme suit :

**Tableau n° I-1** : Dates des démarrages progressifs des unités de production à la raffinerie de Skikda. [1]

Unité	Capacité (t/an)	Date
<b>Topping (U10)</b>	7.500.000	1980
<b>Topping (U11)</b>	7.500.000	1980
<b>Séparation GPL (U30)</b>	306.500	1980
<b>Séparation GPL (U31)</b>	283.000	1980
<b>Reforming catalytique (U-100)</b>	1.165.000	1980
<b>Extraction et fractionnement des aromatiques (U200)</b>	285.000	1980
<b>Cristallisation du para xylène (U400)</b>	430.000	1980
<b>Distillation sous vide et oxydation de bitume (U70)</b>	277.000	1980
<b>Reforming catalytique (U103)</b>	1.165.000	1993
<b>Séparation GPL (U104)</b>	96.000	1993
<b>Parc de stockage (U600)</b>	2.700.000 (m <sup>3</sup> )	1980 et 1993
<b>Centrale thermoélectrique</b>	-	1980 et 1993

## II. Présentation des différentes unités de production

La raffinerie est équipée des installations suivantes : [1]

- ✓ Unité 10/11 : distillation atmosphérique (TOPPING).
- ✓ Unité 100 : prétraitement et de reforming catalytique (MAGNAFORMING).
- ✓ Unité 101/103: prétraitement et de 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 para xylène.

- ✓ Unité 500 : isomérisation de m, ortho xylène en para xylène.
- ✓ 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 et utilités (C. T. E).
- ✓ Unité 900 : purification de l'hydrogène.

### **II.1. Unités de distillation atmosphérique U10-11**

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°), Gas oil léger (225°-320°), Gas oil lourd (320°-360°), et Résidu (>360°).

### **II.2. Les 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.3. Les Unités 30-31-104 (Séparation et Traitement des Gaz)**

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

- ❖ **Unité 30** : Traité 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.4. L'Unité 200 (Extraction des Aromatiques)**

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

La charge est constitué par la coupe de réformât léger provenant directement ou à travers un réservoir de la colonne C<sub>5</sub> splitter du réformât de l'unité 100.

### **II.5. L'Unité 400 (Séparation du Paraxylène)**

Cette unité est conçue à 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 telle 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.6. L'Unité 500 (isomérisation du m-xylène)**

L'installation d'isomérisation des aromatiques a été projeté pour récupérer le filtrat des cristalliseurs de l'Unité 400 (unité de l'extraction du p-xylène) et l'isoméré, l'isomérat 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.7. Unités 700/701/702/703 (Unité d'isomérisation du naphta léger A)**

Le 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 isoméries 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 C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>, peuvent également être totalement isoméries 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'opération 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 produite aux topping (U10&U11) afin de fournir un additif sans aromatiques à la poule des essences pour la fabrication des carburants.

### **II.8. L'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° 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.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.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 : ou 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 (N<sub>2</sub>).
- ◆ La section de production de l'électricité.

### **III.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...).

---

### III. Projets de réhabilitation et adaptation de la raffinerie de Skikda

#### III.1. Plan et programme de réhabilitation

Le tableau n° I-2 regroupe le plan et le programme de réhabilitation successive des unités principales et des utilités.

**Tableau n°I-2** : Plan de réhabilitation des unités de la RA1K. [1]

N °	Unités	Désignation	Capacité avant Réhabilitation (kg/h)	Capacité après Réhabilitation (kg/h)
1	Topping -1 (*)	10	7 500 000	9 375 000
2	Topping -2 (*)	11	7 500 000	9 375 000
3	Gas Plant-1 (*)	30	306 500	339 500
4	Gas Plant-2 (*)	31	283 000	339 500
5	Gas Plant-3	104	96 000	Instrument revamp @
6	Prétraitement Naphta	100	1 165 000	Instrument revamp @
7	Reforming I (*)	100	1 165 000	1 174 600
8	Section Splitter Platformat (**)	100	-	989 950
9	Prétraitement Naphta	101-103	1 165 000	Instrument revamp @
10	Extraction des aromatiques (*)	200	285 000	627 100
11	Extraction du Paraxylène (#)	400	430 000	1 782 800
12	Isomérisation du Xylène (**)	500	-	1 380 400
13	Purification d'Hydrogène (**)	900	-	27 200
14	Stripper des eaux acides II (*)	10	33 530	28 000
15	Stripper des eaux acides I (**)	12	-	17 070
16	Unité soufflage du Bitume	70	277 000	Instrument revamp @
17	Unité traitement du Kérosène N°1	20	750 000	Instrument revamp @
18	Unité traitement du Kérosène N°2	21	750 000	Instrument revamp @

(\*) = rénové ; (\*\*) = Nouveau ; (#) = déplacé et rénové ; @ = y compris HAZOP

### III.2. Bilan de production de la raffinerie RA1K

Le tableau ci-dessous illustre le bilan de production de la RA1K avant et après sa réhabilitation.

**Tableau n°I-3** : Bilan de production de la RA1K avant et après la réhabilitation. [1]

<b>Charges</b>	<b>Avant Réhabilitation</b>	<b>Après Réhabilitation</b>
<b>Pétrole brut, TPA</b>	15 000 000	18 000 000
<b>Produits</b>		
<b>GPL</b>	365 000	644 200
<b>Naphta</b>	1700 000	3 753 800
<b>Essence</b>	2 180 000	2 135 400
<b>Jet a1</b>	1 500 000	1 500 000
<b>Diesel</b>	4 250 000	5 913 800
<b>Fuel oil</b>	4 300 000	4 270 800
<b>Benzène</b>	90 000	197 300
<b>Toluène</b>	11 000	16 900
<b>Paraxylène</b>	38 000	22 0100

### III.3. Schéma de la raffinerie de Skikda RA1K après réhabilitation

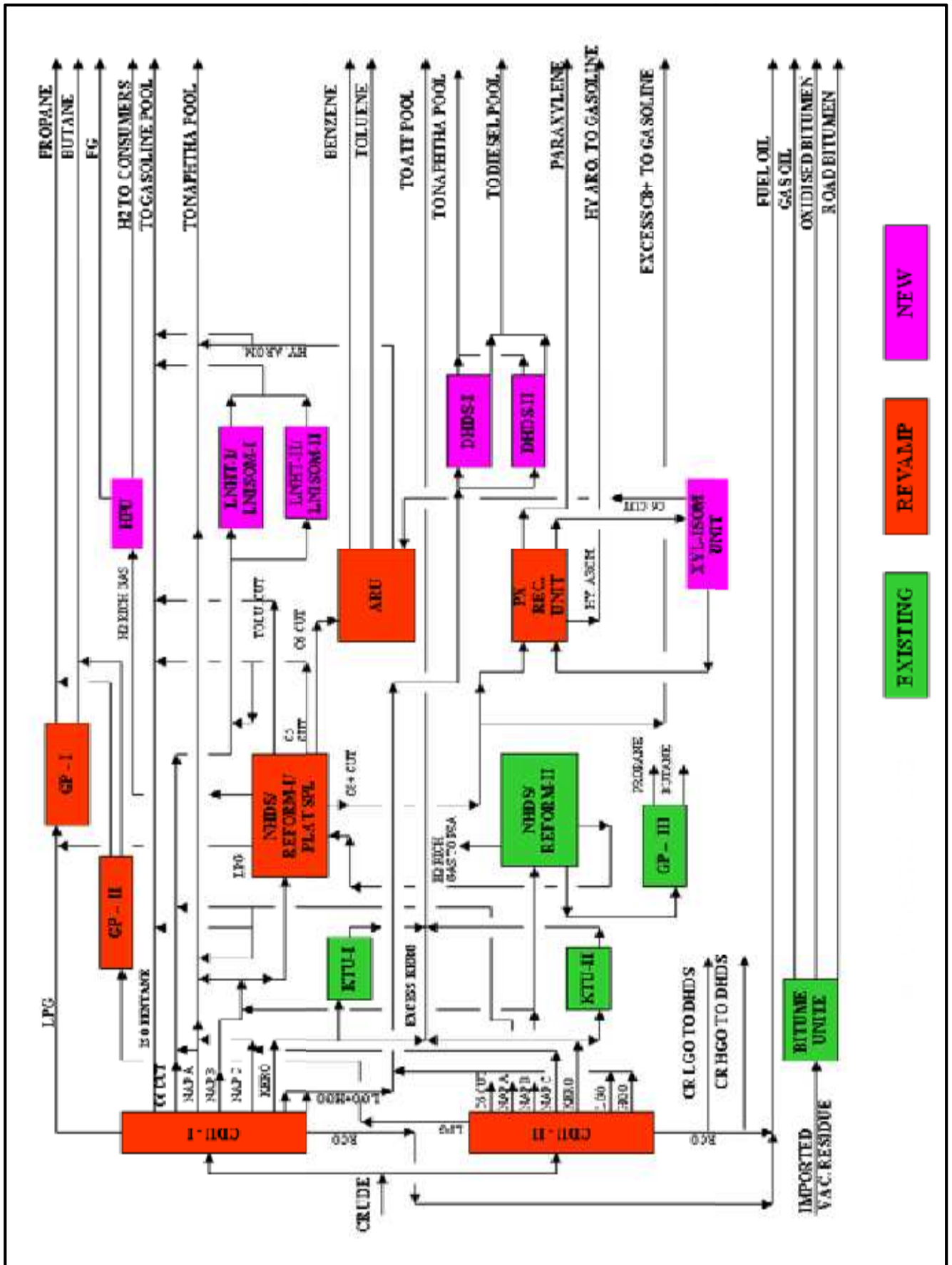


Figure n°I-2 : Schéma des principaux procédés dans la raffinerie de Skikda. [1]

*Chapitre*

**2**

*Procédé de reforming*

*Catalytique*

## I. Introduction

Avec le développement rapide de l'utilisation de l'automobile dans les années 1930, la demande en essence a augmenté, autant en quantité qu'en qualité. Le craquage catalytique se développe et des procédés de reformage thermique des coupes essences furent mis en place. Dès avant la seconde guerre mondiale de nombreux procédés de reformage catalytique étaient opérationnels. [2]

Le reforming catalytique est, depuis son origine aux États-Unis, un procédé de raffinage des essences, mais il assure aussi une partie non négligeable de l'approvisionnement de la pétrochimie en hydrocarbures aromatiques [3]. Le but du reformage catalytique était essentiellement la transformation de coupes pétrolières à faible indice d'octane (40 à 60), couramment appelées naphtas, en bases pour carburant à haut indice d'octane. Cette amélioration de l'indice résultant essentiellement d'une forte augmentation de la teneur en aromatiques [3]. La recherche d'un indice d'octane élevé (90 à 100) liée à la teneur en aromatiques des reformats et à la sévérité du traitement a conduit à des conditions de fonctionnement et à des résultats sensiblement analogues pour les deux types de production. [4]

L'avenir de reformage catalytique est partiellement lié aux contraintes que les lois sur l'environnement vont continuer d'introduire. Avec évolution certaine vers des unités qui feront moins de benzène, plus de rendement en C5+ et en hydrogène. [2]

## II. Aspect chimique du procédé

### II.1. Les réactions mise en jeu dans le reforming catalytique

#### II.1.1. Principales réactions chimiques du prétraitement de naphta

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

Les plus importantes réactions chimiques sont : [5]

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

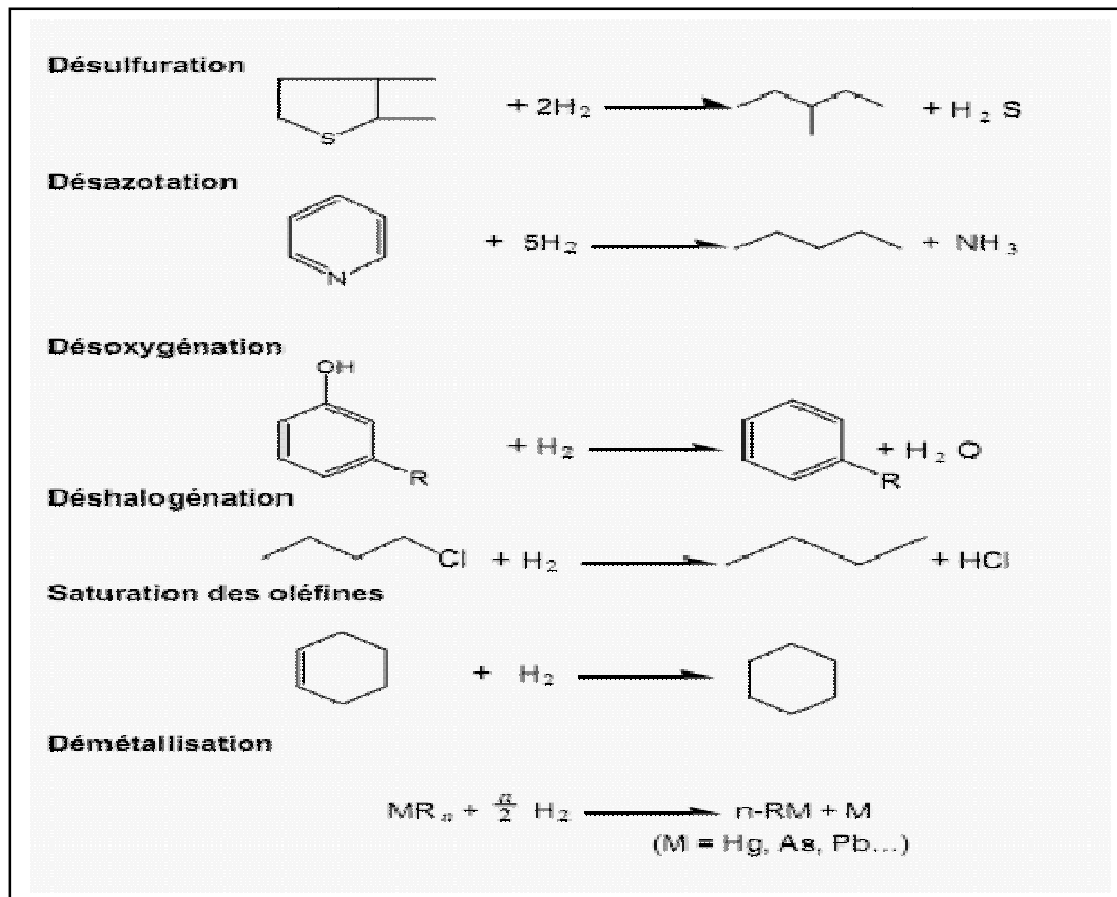


Figure n°II-1 : Réactions chimiques du prétraitement. [5]

## II.1.2. Principales réactions chimiques de reforming

### II.1.2.a. Types des réactions à promouvoir

Les transformations chimiques sont nombreuses et complexes : [6]

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

### II.1.2.b. Considérations thermodynamiques et cinétiques

La stabilité des hydrocarbures aromatiques par rapport aux autres hydrocarbures croît avec la température ; de ce fait, on opère à température élevée, supérieure à 300 °C. [4]

Cependant, la compétition cinétique entre les réactions souhaitées et les réactions parasites conduit à choisir des conditions opératoires spécifiques des transformations visées [4]. Les rapports de vitesses de déshydrogénation, d'isomérisation et de déshydrocyclisation sur un catalyseur faiblement désactivé sont approximativement égaux à 4 : 2 : 1. C'est pourquoi les quantités de catalyseur dans les réacteurs de reforming (en série) sont inversement proportionnelles à ces rapports. [7]

#### 1. Déshydrogénation des cyclanes en hydrocarbures aromatiques

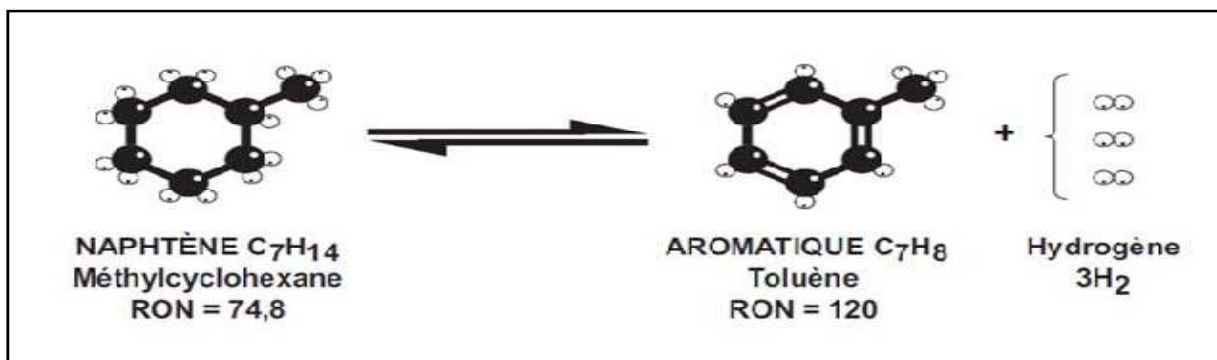


Figure n°II-2 : Exemple de transformation des naphhtène en aromatiques. [6]

#### ✓ Thermodynamiquement

Cette réaction est très endothermique ( $\Delta H = 210$  kJ/mole) et s'accompagne d'une augmentation du nombre de moles ; elle est donc favorisée par un accroissement de la température et un abaissement de la pression. [4]

#### ✓ Cinétiquement

La vitesse de la réaction diminue avec l'augmentation du nombre d'atomes de carbone de la charge mais demeure notablement plus élevée que celles des autres réactions [4], c'est la réaction la plus rapide de toutes les réactions de reforming, elle dépasse de 10-100 fois les autres réactions [7]. L'énergie d'activation de la déshydrogénation des naphhtènes est ( $E = +20$  Kcal/mole). [8]

#### ✓ Sur le plan du procédé

La déshydrogénation des naphhtènes entraîne :

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

**Tableau n°II-1 : Densité des Naphtènes et des aromatiques (C<sub>7</sub> et C<sub>8</sub>)**

Densité	C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>
Naphtènes cycle C <sub>6</sub>	0,774	0,785 - 0,792
Aromatiques	0,872	0,865 - 0,884

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

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

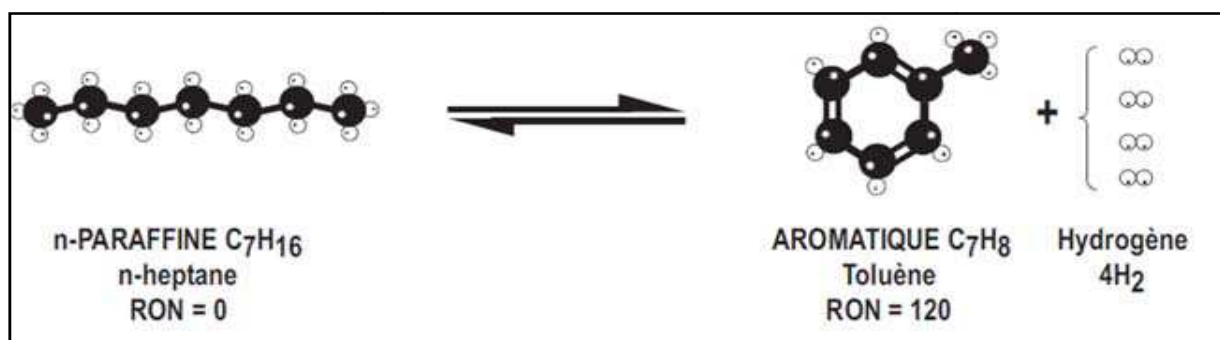
RON	C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>
Naphtènes cycle C <sub>6</sub>	74,8	67 - 72
Aromatiques	120	116 - 118

- Une production d'hydrogène : 3 moles de H<sub>2</sub> créées / mole de naphtène transformé.

✓ **Conséquences et servitudes de la réaction [6]**

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

## 2. Déshydrocyclisation des paraffines



**Figure n°II-3 : Exemple de transformation des paraffines en aromatiques. [6]**

✓ **Thermodynamiquement**

La déshydrocyclisation des paraffines est encore plus endothermique ( $\Delta H=250$  kJ/mol)

que la déshydrogénation des naphènes et s'accompagne d'une augmentation du nombre de moles ; elle est donc favorisée par une température plus élevée et une pression plus basse. [4]

✓ **Cinétiquement**

Elle est beaucoup plus lente et, à cause de sa faible vitesse, ne devient importante que si les conditions adoptées sont sévères (température élevée et basse pression). [4]

✓ **Sur le plan du procédé [6]**

La déshydrocyclisation des paraffines entraîne :

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

**Tableau n°II-3 : Densité des n-paraffines et des aromatiques (C<sub>7</sub> et C<sub>8</sub>)**

Densité	C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>
n-paraffines	0,688	0,707
Aromatiques	0,871	0,865 - 0,884

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

**Tableau n°II-4 : RON des n-paraffines et des aromatiques C<sub>7</sub> et C<sub>8</sub>**

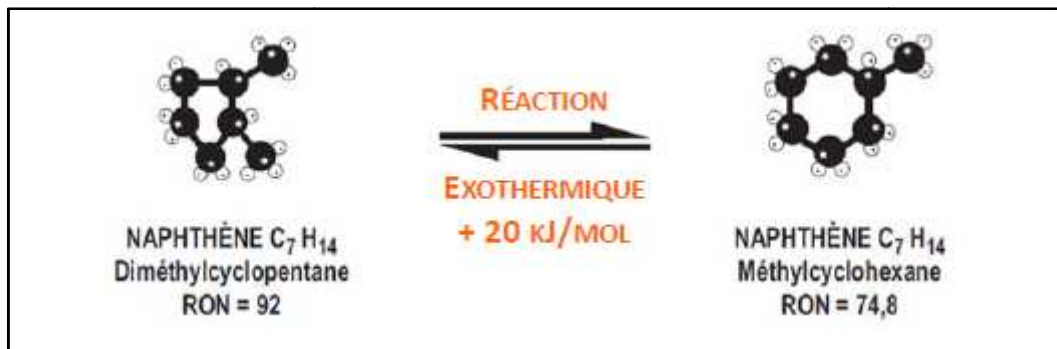
RON	C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>
n-paraffines	0	<0
Aromatiques	120	116 - 118

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

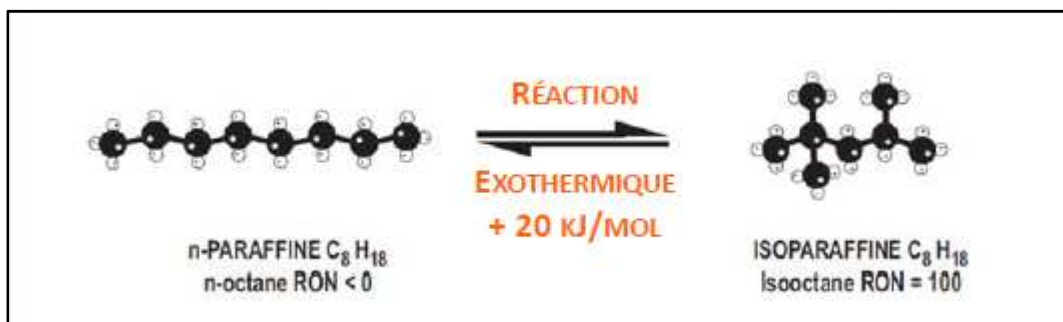
✓ **Conséquences et servitudes de la réaction [6]**

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

### 3. Isomérisation des n-paraffines en isoparaffines et des alkylcyclopentanes en alkylcyclohexanes



**Figure n°II-4 :** Exemple de transformation des alkylcyclopentanes en alkylcyclohexanes. [6]



**Figure n°II-5 :** Exemple de transformation des paraffines en iso-paraffines. [6]

#### ✓ Thermodynamiquement

L'isomérisation, est faiblement exothermique. L'équilibre thermodynamique de l'isomérisation est constamment déplacé par les deux réactions précédemment décrites. [4]

#### ✓ Cinétiquement

L'isomérisation est très rapide dans les conditions usuelles de fonctionnement. De ce fait, elle est peu sensible à une variation de température et insensible à la pression, mais elle est inhibée par les composés aromatiques formés dans la réaction globale de reformage. [4]

#### ✓ Sur le plan du procédé [6]

Pour le rendement en volume du réformât :

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

Pour le gain d'octane :

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

Pour la production d'hydrogène :

- nP  $\rightleftharpoons$  iP : pas de production d'hydrogène.

$-N_5 \rightleftharpoons N_6 \rightleftharpoons A$  : faible production d'hydrogène.

o **Remarque**

La réaction de transformation des naphthènes en aromatiques est rapide, il convient donc de s'intéresser à la suite réactionnelle suivante dans sa globalité plutôt que de s'intéresser uniquement à l'isomérisation des naphthènes cyclopentaniques : [6]

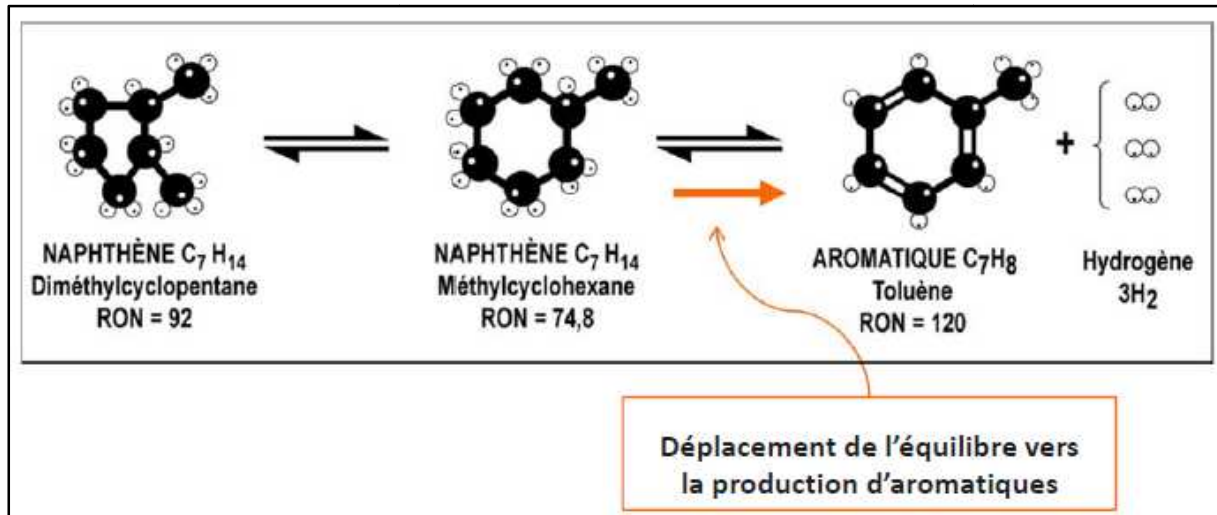


Figure n°II-6 : Transformation des alkylcyclopentanes en aromatiques. [6]

#### 4. Hydrocraquage et hydrogénolyse des paraffines et des naphthènes

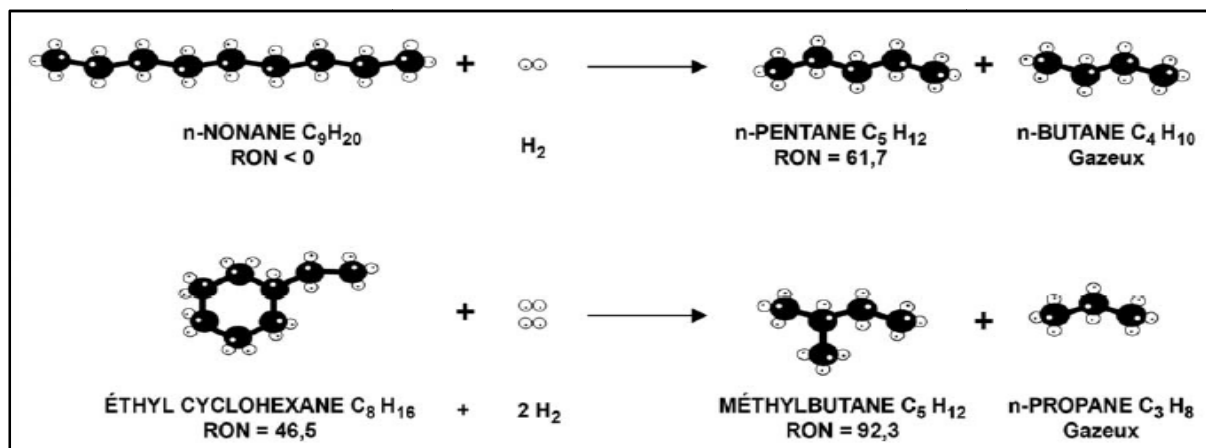


Figure n°II-7 : Exemple d'hydrocraquage des paraffines et des naphthènes. [6]

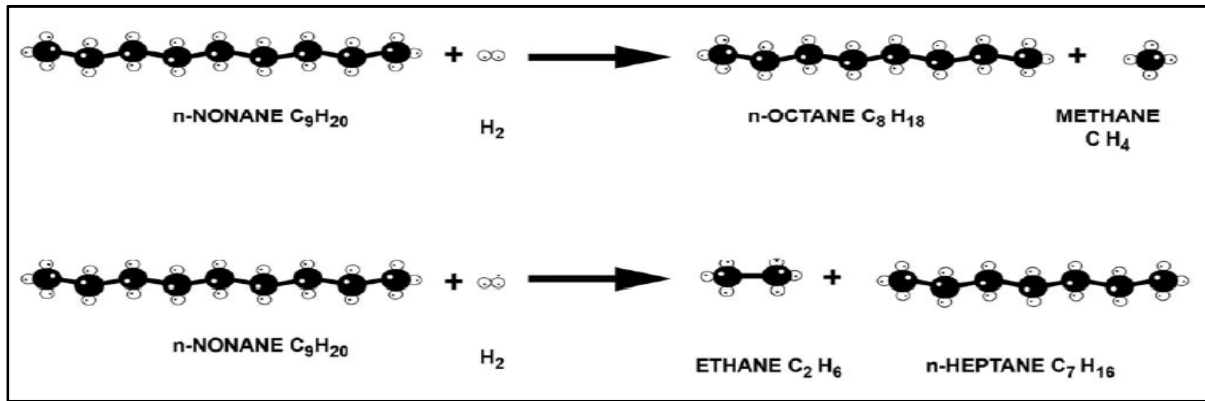


Figure n°II -8 : Exemple d'hydrogénolyse des paraffines. [6]

### ✓ Thermodynamiquement

C'est une réaction exothermique ( $\Delta H = -40$  kJ/mol), thermodynamiquement complète dans les conditions opératoires usuelles. [4]

### ✓ Cinétiquement

C'est une réaction lente en compétition avec la réaction de déshydrocyclisation [6], elle est accélérée lorsque la pression augmente [6], de plus, lorsque la température s'élève cette transformation peut devenir plus importante que l'isomérisation et la déshydrogénation, elle devient d'autant plus importante quand la concentration en composés aromatiques croît. [4]

### ✓ Sur le plan du procédé [6]

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

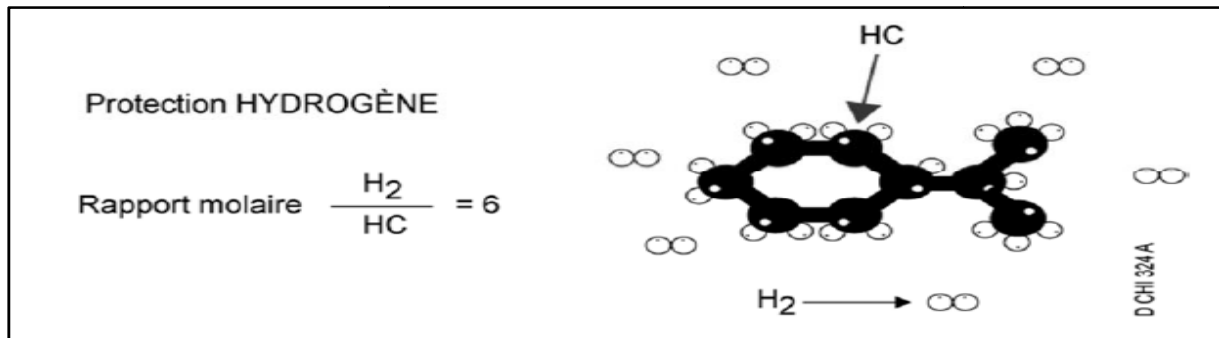
### ✓ Conséquences et servitudes de la réaction

- Diminution du rendement en réformât. [6]
- Diminution de la quantité d'hydrogène produite. [6]
- Destruction de paraffines pouvant potentiellement se transformer en aromatiques et ainsi améliorer l'octane. [6]
- Diminution de la pureté en hydrogène dans le gaz de recycle et le gaz d'export. [6]
- Pour réduire de l'hydrocraquage, il faut diminuer les pressions partielles de l'hydrogène. Une diminution de la pression partielle de l'hydrogène permet d'augmenter le cokage du catalyseur. C'est pourquoi il faut nécessairement d'effectuer des régénérations périodique du catalyseur. [7]

### 5. Formation de coke

C'est une réaction complète, avec un temps de séjour suffisamment long, il est possible de transformer tous les hydrocarbures en coke. [6]

Elle résulte d'un craquage poussé des hydrocarbures, favorisé par une haute température et une basse pression. Elle constitue l'une des réactions parasites les plus gênantes puisqu'elle entraîne une diminution de l'activité des catalyseurs. Elle est combattue en maintenant une pression d'hydrogène qui oriente vers l'hydrocraquage mais exerce un effet défavorable sur la thermodynamique de la déshydrogénation. [4]



**Figure n°II-9 :** Protection hydrogène contre la formation du coke (hydrocraquage). [6]

#### ✓ Conséquences et servitudes de la réaction [6]

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

### III. Impact des variables opératoires

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

La pression est fixée lors de la conception de l'unité et ne constituera plus une variable opératoire en cours de marche. La température sera par excellence le paramètre que l'on peut augmenter en cours de marche, pour maintenir la valeur du NO, malgré la baisse des performances du catalyseur. La V.V.H. et le rapport H<sub>2</sub> /HC sont également susceptibles d'être modifiés en cours de marche. L'étude détaillée de l'influence intrinsèque des quatre paramètres va permettre de préciser ces généralités. [8]

### III.1. La température

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

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

L'augmentation de sévérité due à la température a pour effet : d'augmenter le NO, de diminuer le rendement, d'augmenter la production de légers ( $C_1, C_2, C_3, C_4$ ), d'où dilution de l' $H_2$  de recyclage, et d'augmenter le cokage.

De toute façon, la baisse d'activité du catalyseur oblige à augmenter régulièrement la température pour travailler à NO constant. [8]

### III.2. La pression

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

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

Les très basses pressions utilisées provoquent néanmoins un cokage important qui nécessite une technologie régénérative, mais qui peut être économiquement accepté en raison de valeurs excellentes du NO et du rendement. [8]

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

### III.3. La VVH

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

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

Ou :

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

Une diminution de la vitesse spatiale implique une augmentation du temps de résidence, causant : [6]

- 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. [6]

### III.4. Le 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. [8]

Le ratio  $H_2/HC$  à l'entrée de la section réactionnelle dépend des paramètres suivants : [6]

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

- Débit de charge.

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

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

En effet, on cherche à utiliser le rapport molaire minimale compatible avec la formation de coke que l'on accepte car le recyclage de gaz d'hydrogène (dilué par les gaz en C1, C2) exige une dépense de compression très lourde et d'autre part entraîne un surdimensionnement des fours par suite de la grande quantité de matière à réchauffé. [8]

Mais un ratio  $H_2/HC$  plus faible signifie des conditions de fonctionnement plus sévères pour le catalyseur. [6]

## IV. Différents types de procédés de reformage catalytique

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

- ✓ Les unes semi-régénératives, avec traitement in situ du catalyseur [4], l'inconvénient majeur de ces unités est la nécessité d'arrêter l'unité pour régénérer le catalyseur (Procédure d'environ 8 à 10 jours). [6]

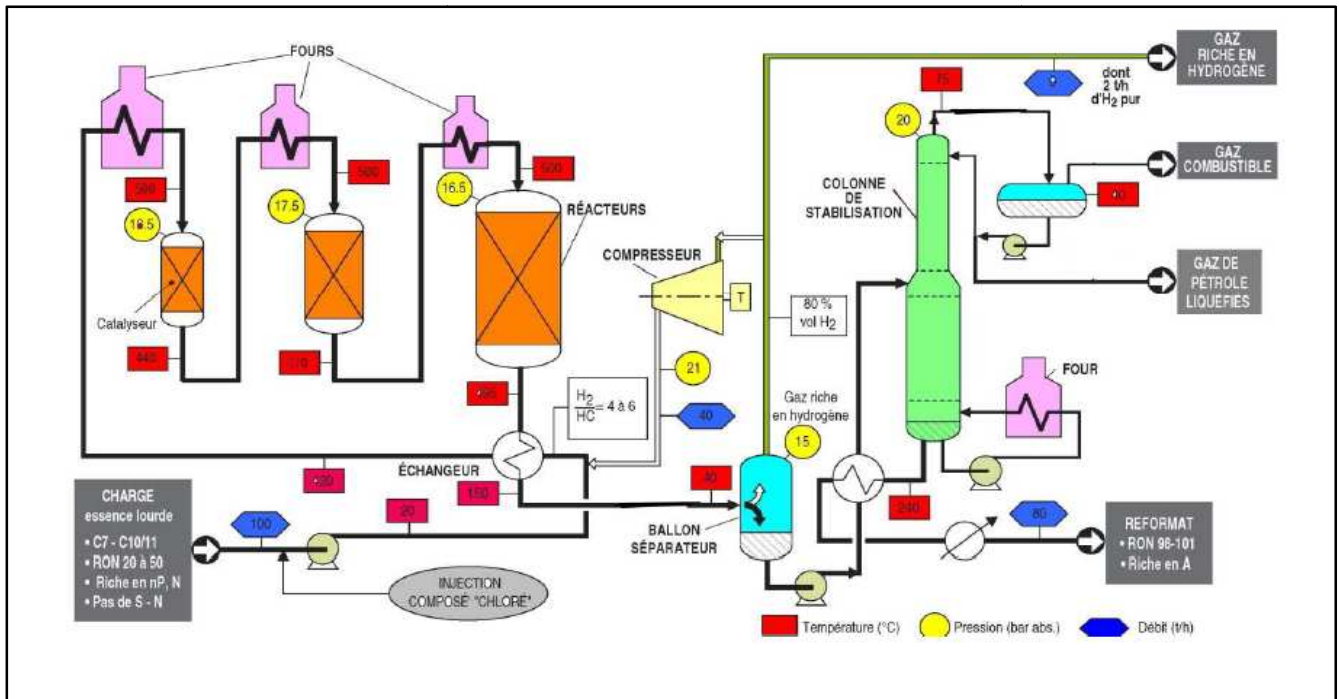


Figure n°II-10 : Schéma du procédé du reformage catalytique semi-régénératif. [7]

✓ 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 [4] ; les inconvénients majeurs de ces unités sont la difficulté d'optimisation les rendements et équipements très sollicités mécaniquement. [6]

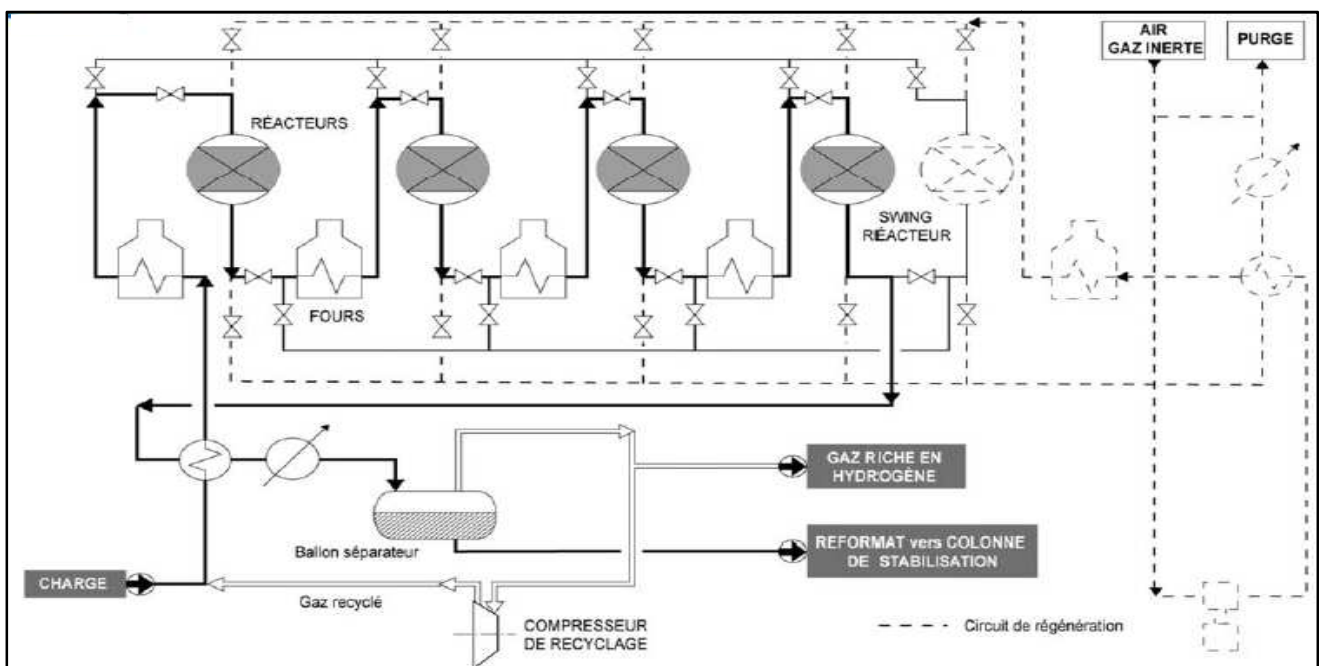


Figure n°II-11 : Schémas du procédé de reforming catalytique cyclique. [6]

Avec le développement des systèmes catalytiques multimétalliques est apparue une nouvelle génération de procédés, dits régénératifs. Ils opèrent par soutirage et régénération en continu du catalyseur qui est ensuite recyclé aux réacteurs. Cette technologie s'applique à la production d'essence et spécifiquement celle d'aromatiques ; elle supporte en effet des conditions de traitement plus sévères qui permettent une cyclisation poussée des paraffines, l'élimination par hydrocraquage de celles qui subsistent et l'hydrodésalkylation des composés les plus lourds [4]. Les inconvénients majeurs de ces unités sont : la nécessité d'un catalyseur ayant une forte stabilité mécanique (lutte contre l'attrition) et hydrothermale (résistance aux changements fréquents de température). [6]

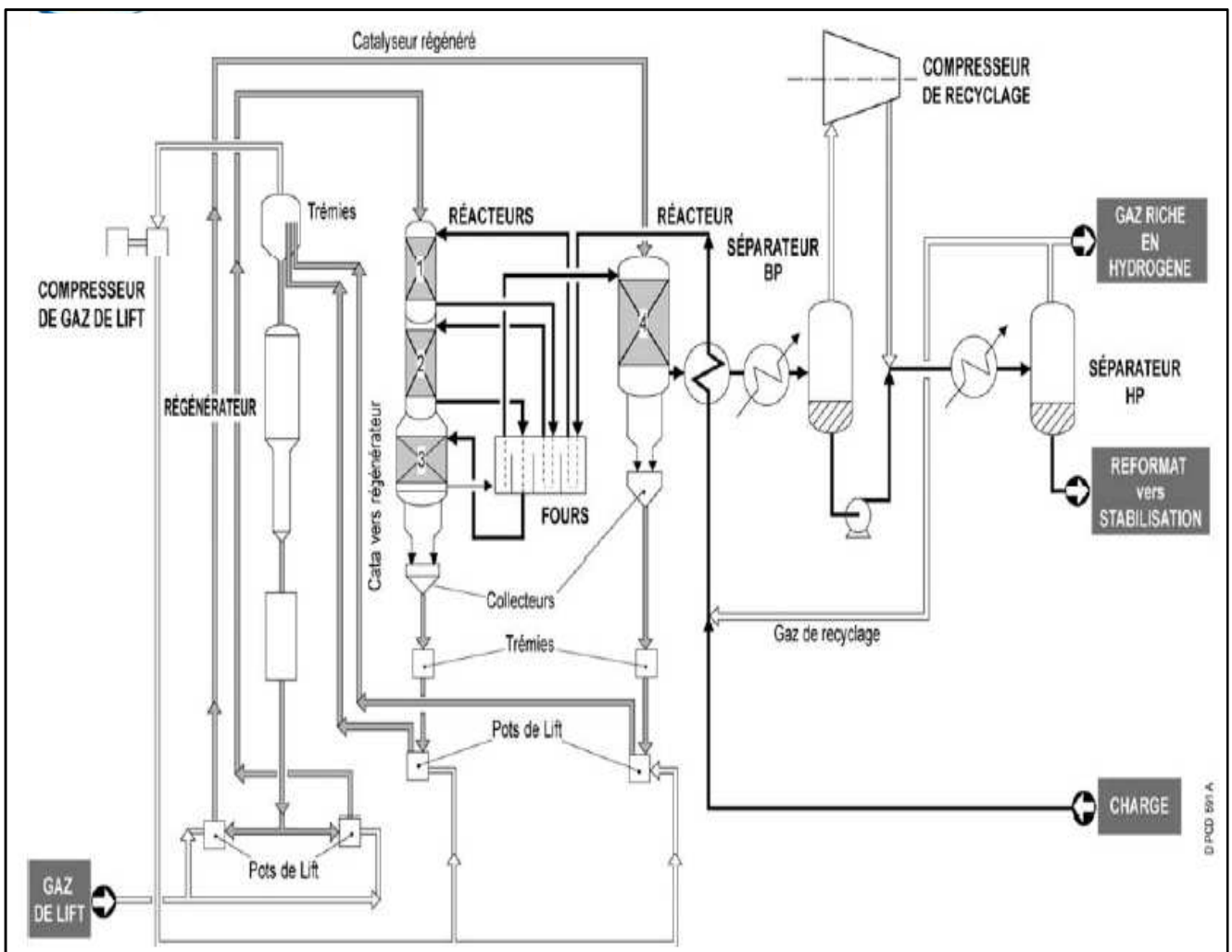


Figure n°II-12 : Schéma du procédé de reforming régénératif (UOP). [6]

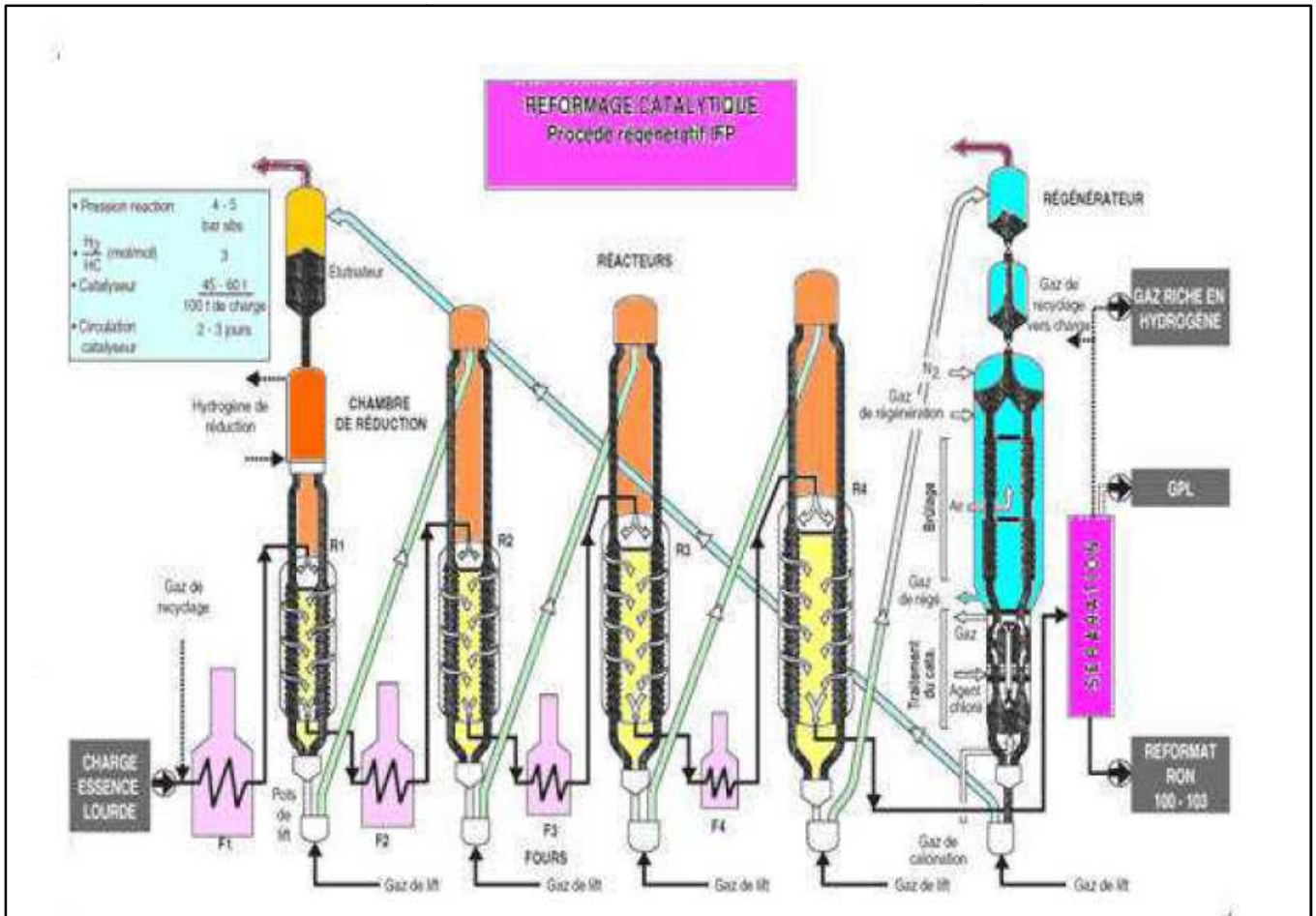


Figure n°II-13 : Schéma du procédé de reforming catalytique régénératif (Axens). [7]

## V. Conclusion

Il est important de noter que le reformeur peut être utilisé comme fournisseur d'une base essence à fort indice d'octane, mais également comme fournisseur de composés aromatiques pour la pétrochimie, ou encore comme fournisseur d'hydrogène. [6]

Le futur est donc, aux unités régénératives opérant à basse pression sur des charge plus étroites ; point initial plus élevé, point final relativement bas avec des catalyseurs très sélectifs produisant le maximum d'hydrogène. [2]

*Chapitre*

**3**

*Catalyseur  
de reforming*

## I. Introduction

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

Outre son effet accélérateur, le catalyseur peut avoir un effet orienteur permettant d'obtenir sélectivement les produits désirés. [6]

Lorsque le catalyseur est soluble dans le milieu réactionnelle, la catalyse impliquée est homogène ; lorsque le catalyseur constitue une phase distincte de la phase réactionnelle la catalyse correspondante est qualifiée hétérogène ; dans la majorité des cas qui recouvrent la catalyse hétérogène, le catalyseur est un solide poreux et c'est par contact avec ce solide que se transforment les réactifs gazeux ou liquide d'où l'expression " catalyse de contact " que l'on utilise encore pour désigner la catalyse hétérogène. Ce dernier présente à l'heure actuelle, et vraisemblablement pour une longue période encore, une importance industrielle considérable. [5]

En effet, les catalyseurs constituent le cœur des procédés industriels et ils conditionnent leur évolution future, la découverte de nouveaux catalyseurs conditionnent le développement des nouveaux procédés. [2]

## II. Modes d'action des catalyseurs solides

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

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

### II.1. Transport des réactifs

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

Le transport des réactifs se fait par deux étapes, la première c'est la diffusion externe dans la phase fluide entourant le grain, et la deuxième c'est la diffusion dans les pores du catalyseur. [6]

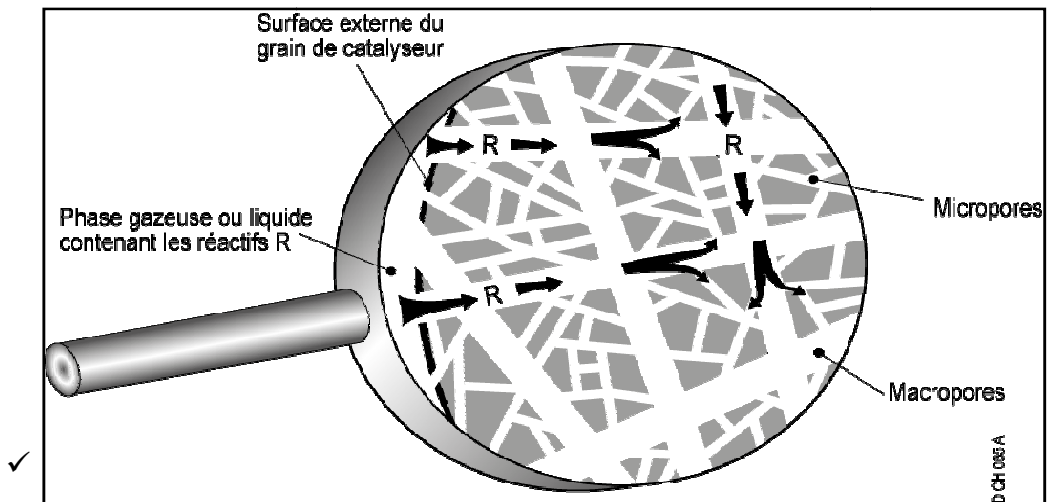


Figure n° III -1 : Diffusion des réactifs sur le catalyseur. [6]

## II.2. Phénomène catalytique : [6]

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

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

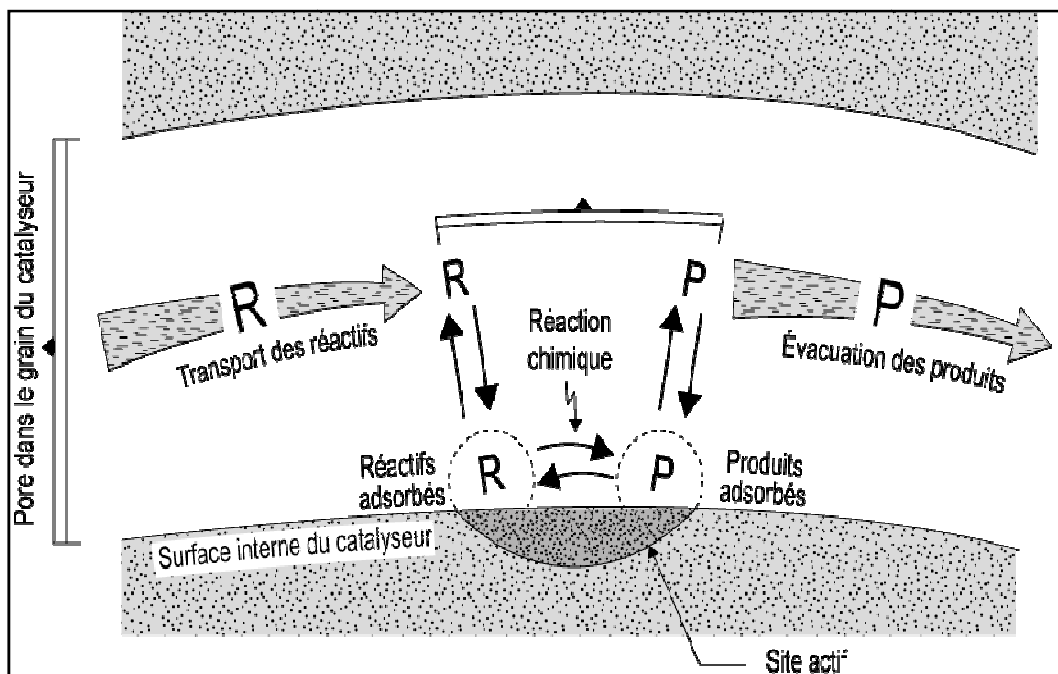


Figure n° III -2 : Phénomène catalytique du catalyseur. [6]

### II.3. Évacuation des produits

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

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

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

L'effet d'accélération des vitesses de réaction repose sur le fait que les molécules adsorbées, exposées sur une surface catalytique convenablement choisie, sont beaucoup plus réactives qu'en phase gazeuse, liquide ou mixte. [6]

## III. Détermination des propriétés catalytiques des catalyseurs

### III.1. L'activité

C'est un terme utilisé pour la description de la température à laquelle le catalyseur doit opérer pour produire un produit d'une qualité bien définie. Cette température est appelée le WAIT (WAIT : Weighted Average Inlet Temperature) et la qualité de produit sera définie comme le NO (Indice d'octane) de réformât. Cette activité est exprimée en °C. [10]

Une bonne activité se traduit par une vitesse de réaction élevée permettant soit d'utiliser peu de catalyseur, soit d'opérer dans des conditions opératoires peu sévères et notamment à une température relativement basse [5], comme elle permet d'augmenter le débit de charge, à masse de catalyseur donnée. [6]

### III.2. La sélectivité

Elle caractérise l'aptitude du catalyseur à activer essentiellement la transformation des réactifs vers le produit recherché parmi tous ceux dont la formation est possible. Une sélectivité élevée permet d'obtenir de bons rendements du produit désiré, en rendant minimum les réactions parasites. [5]

### III.3. La stabilité

Elle est définie par le temps pendant lequel l'activité et la sélectivité du catalyseur restent inchangées. En fait, ces propriétés évoluent plus ou moins vite dans le temps. [5]

Un catalyseur plus stable permet : [6]

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

#### IV. Catalyseurs à base des métaux nobles

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

L'amélioration de l'activité, de la sélectivité et de la stabilité des catalyseurs à base de platine est assurée par l'introduction dans leur composition des additifs (Re, Ir - pour hydrogéner les composés précurseurs de la formation du coke ; Ge, Sn, Pb - pour éliminer le blocage du Pt par le coke). [7]

##### ♦ 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. [5]

##### ♦ Rhénium

Le rhénium stabilise le platine sur la surface du support et lors de sa régénération la diminution de la surface du support du catalyseur Pt+Re/  $\text{Al}_2\text{O}_3$  est faible comparativement à celle du catalyseur Pt/  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Il faut aussi souligner que le rhénium accélère d'une manière significative la réaction de déshydrogénation des hydrocarbures paraffiniques en aromatiques. [7]

##### ♦ 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. [11]

Elle est constituée en effet d'alumine de formule chimique  $\text{Al}_2\text{O}_3, n\text{H}_2\text{O}$  dont la surface active laisse apparaître des groupements – OH qui donnent sa réactivité à l'alumine, et en particulier lui permet de fixer du chlore sur sa surface. Le chlore remplace les groupes – OH et confère à l'alumine l'acidité nécessaire. [6]

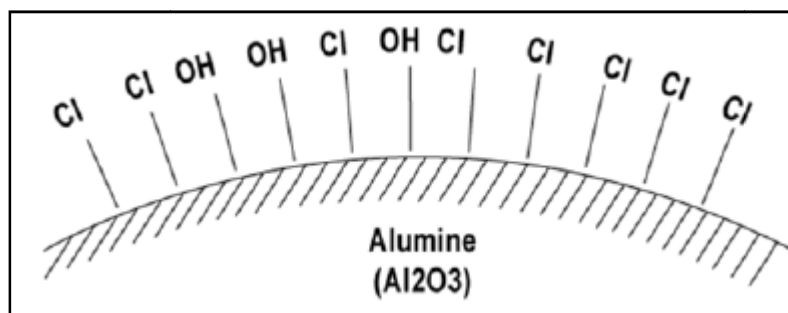


Figure n° III-3 : Support d'alumine. [5]

Afin de maintenir cette acidité optimale du catalyseur, une injection d'un composé chloré (DCP) est prévue en amont des réacteurs pour compenser les pertes en chlore au cours de la marche de l'unité, l'excès du chlore est corrigé par injection d'eau. [10]

## V. Fonctions du catalyseur

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

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

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

En conséquence, on comprend que les catalyseurs de reformage catalytique qui doivent favoriser ces deux types de mécanisme, présentent deux types d'activité, ils sont bifonctionnels. [6]

## VI. Performances du catalyseur

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

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

- Le métal doit rester dispersé, il faut éviter toutes conditions pouvant provoquer le frittage des atomes métalliques (réagglomération des cristallites de platine sur la surface du catalyseur, conduisant à la formation d'agrégats de faible surface).

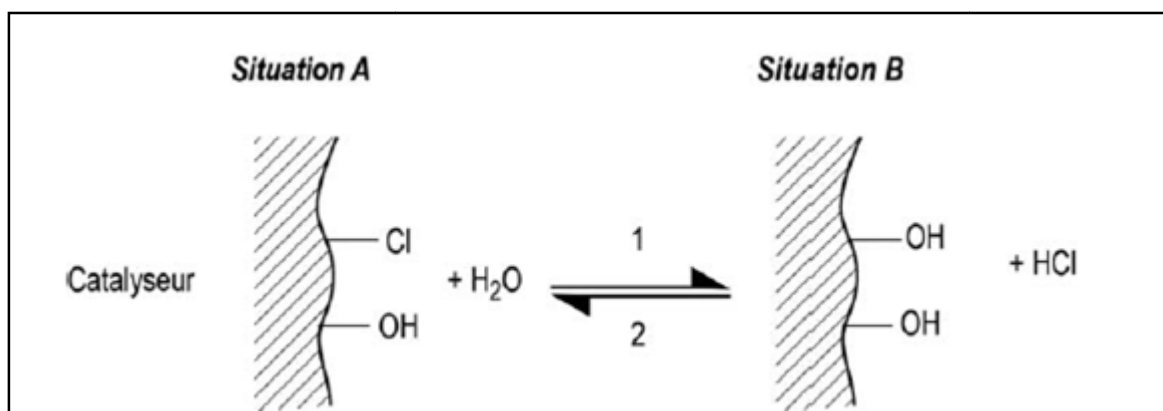
- Le métal doit rester accessible : limitation de cokage.
- Le métal doit rester actif : limitation des poisons inhibiteurs de la fonction métallique.

Pour la fonction acide : celle-ci exige que le taux de chlore soit maintenu ce qui suppose un apport continu contrôlé pour compenser l'éluion du chlore par les gaz et en particulier par l'eau. Cet équilibre relativement complexe a une grande importance dans la conduite du catalyseur. Par ailleurs, cette fonction est inhibée par des dépôts de coke qui limitent les surfaces disponibles pour la fixation du chlore. [6]

### VI.1. Equilibre eau / chlore

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

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



**Figure n°III-4 :** 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]

### VI.2. Maintien des performances du catalyseur

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

#### VI.2.a. L'eau

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

L'eau lave l'acidité du catalyseur, ce qui diminue la cyclisation des paraffines (réaction clef pour la production des aromatiques). [11]

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'H<sub>2</sub> 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. [11]

### VI.2.b. Le 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 naphthènes C5 en naphthènes 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. [11]

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. [5]

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. [11]

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

La teneur du catalyseur en chlore est ajustée par : [11]

- 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.

## V. Causes de la désactivation des catalyseurs

Une perte significative d'activité et/ou de sélectivité entraîne généralement la décharge ou la régénération du catalyseur. Dans tous les cas, cette diminution des performances

correspond à une diminution du nombre de sites accessibles pour l'acte catalytique. Cette diminution peut être irréversible ou réversible.

La perte d'activité pourra être compensée par une élévation de la température opératoire. À titre d'exemple une augmentation de 10°C de la température opératoire (460-470°C) compense une perte d'activité de 25%. [3]

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

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

### V.1. Causes physiques

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

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

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

Plus généralement, un dysfonctionnement de l'unité industrielle est souvent à l'origine de désactivations physiques (marche hors conditions opératoires, excursions thermiques, etc.). [2]

### V.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. [3]

### V.3. L'empoisonnement par des impuretés

#### ❖ Poisons permanents

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

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

En effet, le sodium réagit de façon irréversible avec les sites – OH de l'alumine (formation d'aluminate de sodium). Les sites ainsi empoisonnés sont par voie de conséquence perdus et inactifs pour le catalyseur et les produits dérivés. Le catalyseur peut être empoisonné par le sodium lors des régénérations, dans la phase où le gaz de recyclage est lavé par une solution aqueuse de soude. [6]

#### ❖ Poisons temporaire

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

- Soufre : dans les conditions de fonctionnement de la section réactionnelle, les composés sulfurés sont décomposés en H<sub>2</sub>S qui sulfure le platine du catalyseur. Le sulfure de platine ne présente aucune activité catalytique vis-à-vis de l'hydrogénation ou de la déshydrogénation. Un autre inconvénient du soufre apparaît durant la phase de combustion du coke pendant la régénération du catalyseur, le soufre fixé sous forme de sulfures métalliques (tuyauteries, tubes de fours, etc ...) se transforme avec l'oxygène en trioxyde de soufre SO<sub>3</sub> qui attaque l'alumine ce qui nuit à la bonne redispersion du platine sur ce support (phénomène de sulfatation de l'alumine). En outre le sulfate d'alumine en présence d'hydrogène redonne très lentement de l'alumine et de l'H<sub>2</sub>S. Ce dernier empoisonne alors le platine du catalyseur. [6]

- Azote : il s'agit ici des composés organiques azotés présents dans la charge, qui sont décomposés dans l'unité en gaz ammoniac (NH<sub>3</sub>). 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 ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) 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. [6]

- Eau et chlore : L'eau et le chlore nécessaires au bon fonctionnement du catalyseur peuvent toutefois se comporter comme des poisons s'ils sont présents en quantité excessive. L'eau qui peut être due à l'humidité de la charge ou provenir de la décomposition dans l'unité de composés oxygénés est présente à l'état gazeux dans le gaz de recyclage dont la teneur en eau est une bonne indication de l'humidité présente dans la section réactionnelle. Cette teneur en eau s'exprime en ppm volume et elle est généralement comprise entre 5 et 30 ppm volume. [6]

## VI. Vieillessement du catalyseur et sa régénération

La dégradation des performances se traduit par :

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

Quand les performances atteignent un niveau inacceptable (température maximale, opération non économique, ...) il est nécessaire de procéder à la régénération du catalyseur pour lui restituer, au moins partiellement, ses performances initiales. [6]

Les phases essentielles de la régénération d'un catalyseur sont les suivantes : [6]

- ✓ Coupure de la charge et balayage à l'hydrogène chaud pour éliminer au maximum les hydrocarbures et le soufre.
- ✓ Purge et passage sous gaz inerte.
- ✓ Elimination progressive du coke par une combustion soigneusement contrôlée pour éviter des surchauffes locales qui détruiraient le catalyseur (perte de surface et de résistance mécanique du support).
- ✓ Rechloration du catalyseur pour lui restituer son acidité.
- ✓ Redispersion des métaux par oxychloration.

✓ Passage en atmosphère neutre puis en atmosphère d'hydrogène pur pour réduire les composés métalliques du catalyseur.

✓ Sulfuration pour passiver temporairement la trop forte activité de certains sites métalliques fraîchement réduits qui favorisent surtout l'hydrogénolyse des hydrocarbures et le cokage (Cette sulfuration n'est pas nécessaire pour les catalyseurs du type platine-étain (Pt-Sn)).

✓ Démarrage sur charge réformable en augmentant progressivement les températures au fur et à mesure du séchage de l'installation et de l'élimination du soufre apporté lors de la phase de sulfuration.

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

## **VII. Conclusion**

Quels que soient les progrès réalisés durant la dernière décennie, l'espoir subsiste toujours d'améliorer encore la sélectivité, la stabilité ou même l'activité afin de tendre vers un catalyseur qui, à la limite, transformerait n'importe quelle charge en aromatique et en hydrogène uniquement. [5]

*Chapitre*

**4**

*Présentation de l'unité  
magnaforming U100*

## I. Introduction

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

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

Durant le revamping, seulement les sections de réaction et fractionnement ont fait l'objet de revamping, cependant, la section d'hydrotraitement du naphta a subit la modernisation des instruments. Toute partie du splitter des platformats est une nouvelle section pour le splitting des platformats provenant de l'unité 103. [12]

## II. Présentation des différentes sections de l'unité de magnaforming

### II.1. Section d'hydrotraitement du naphta

Le but de cette section est d'éliminer les impuretés contenues dans les différentes fractions pétrolières sous forme d'azote, oxygène, soufre en plus des métaux. Les impuretés représentent un poison temporaire ou permanent pour le catalyseur de magnaforming. En plus, elles sont nuisibles à la bonne qualité des produits obtenus pour des raisons de pollution et de corrosion. Le traitement de la charge se fait par absorption des métaux par le catalyseur, par contre l'élimination de l'azote, oxygène, soufre se fait par des réactions chimiques, telles que [12]:

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

La charge du 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 pré-chauffage dans 100-E-2 et 100-E-8, va comme charge au stripper 100-C-1, la chaleur d'appoint de la colonne de stripper 100-C-1 est fournie par le rebouilleur de réchauffeur à combustion 100-F-2.

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

Les produits de fond du stripper qui constituent le naphta désulfuré après le transfert de la chaleur à la charge dans les flux de retour au stripper 100-C-1 sont aspirés par les pompes de charge de magnaforming 100-MP-56 A/B à la section de magnaforming. [12]

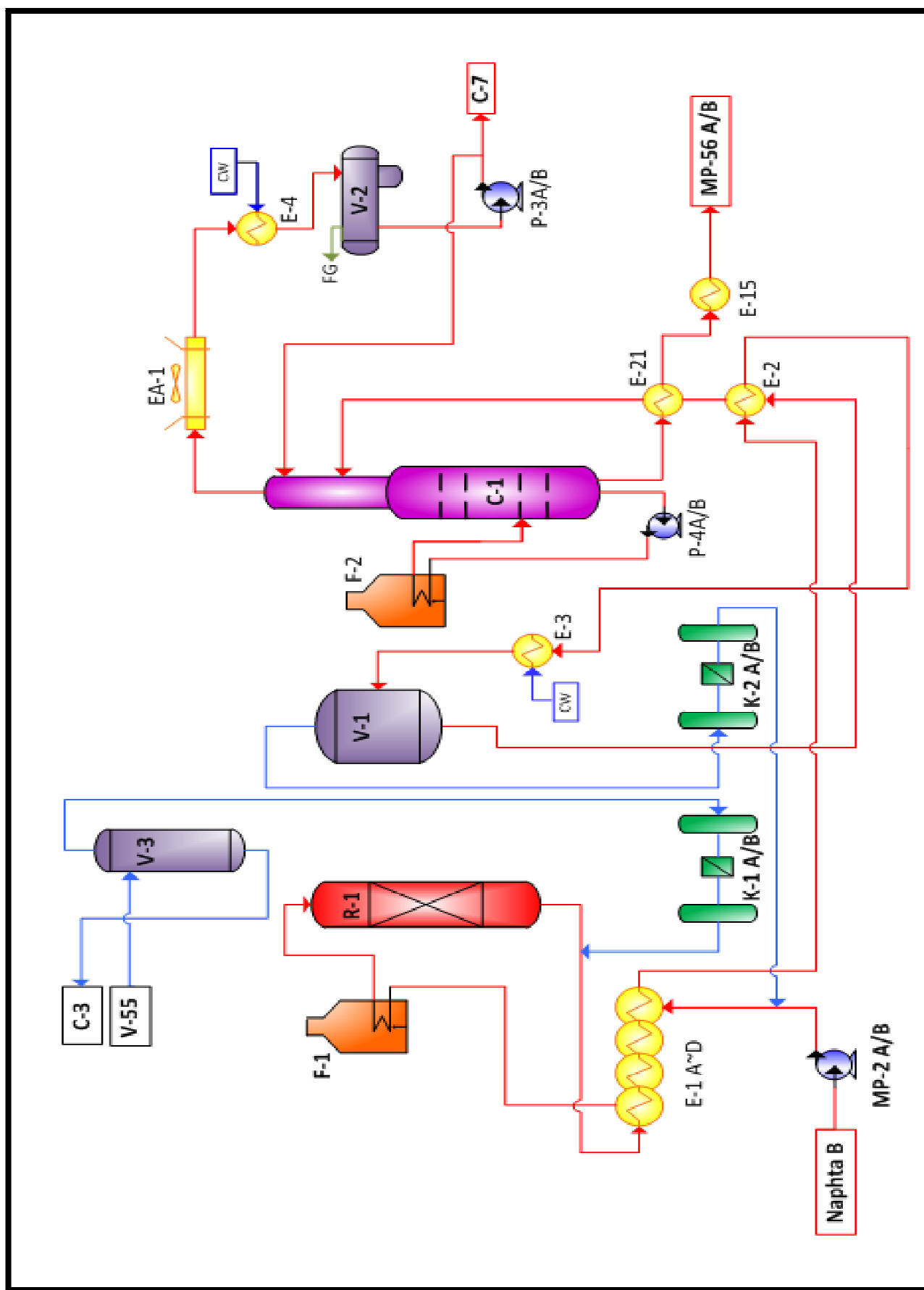


Figure IV-1 : Schéma de la section de prétraitement catalytique.

## II.2. Section de réaction

L'unité de magnaforming emploie un procédé semi-régénératif de magnaforming catalytique à lit fixe qui utilise les 4 lits de réacteur fonctionnant avec un profil montant de la température d'entrée de réacteur. Les deux réacteurs d'avance (lead reactors) contiennent moins de catalyseur (hautes vitesses spatiales) que les deux réacteurs de retard (lag reactors) et demandent moins d'hydrogène (le ratio  $H_2/HC$  plus bas) afin de promouvoir la déshydrogénation du naphta aux aromatiques. Les deux réacteurs de retard contiennent la plupart du catalyseur et demandent la plus haute teneur en hydrogène dans leur alimentation pour limiter les taux de cokéfaction du catalyseur à cause de basses vitesses spatiales. Les températures d'entrée du réacteur de retard sont ajustée pour répondre à une teneur cible en aromatiques ou à l'indice d'octane dans le flux des réformât. [12]

Le naphta est alimenté à l'unité du stripper hydrotraiteur du naphta 100-C-1 via les nouvelles pompes de charge 100-MP-56 A/B. L'alimentation des pompes de charge coule à travers les filtres 100-X-51 A/B et est alimentée à l'échangeur d'alimentation combinée 100-E-65. Les filtres enlèvent des particules/débris et évitent le bouchage des barres de pulvérisation de liquide dans le nouvel échangeur de Packinox. Les filtres fonctionnent avec l'un en service et l'autre en attente. [12]

L'alimentation liquide et le gaz de recyclage sont alimentés indépendamment l'échangeur d'alimentation combinée 100-E-65 (buses séparées). L'alimentation combinée part de l'échangeur, et entre dans le réchauffeur d'alimentation 100-F-4. Le réchauffeur d'alimentation augmente la température de l'alimentation combinée jusqu'à la température souhaitée d'entrée du réacteur 100-R-2, les effluents du réacteur 100-R-2 sont alimentés au 1<sup>er</sup> réchauffeur 100-F-5, où la température de sortie augmente jusqu'à la température souhaitée d'entrée du réacteur 100-R-3, les effluents du réacteur 100-R-3 sont ensuite mélangés avec le gaz de recyclage du refoulement de 1<sup>er</sup> étage du compresseur de recyclage (100-TK-51) qui était réchauffé par 100-E-10 A/B, échangeur chaud I de gaz de recyclage/effluent de réacteur et 100-E-71 A/B, échangeur chaud II de gaz de recyclage/effluents de réacteur. Ensuite, le gaz mixte est alimenté au 2<sup>ème</sup> réchauffeur 100-F-6, ce 2<sup>ème</sup> réchauffeur réchauffe le flux combiné jusqu'à la température souhaitée d'entrée du réacteur 100-R-4. [12]

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

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

---

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

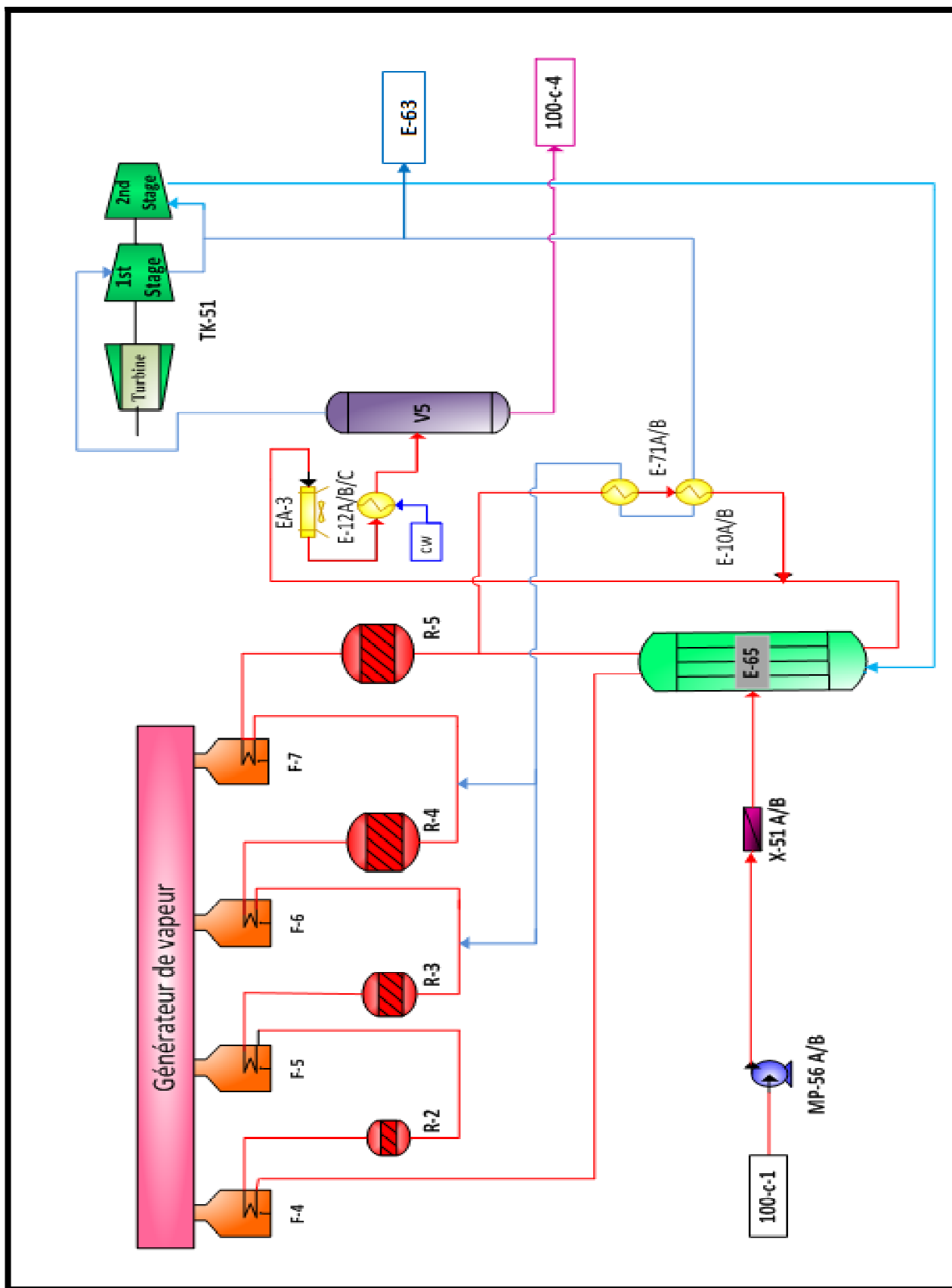


Figure IV-2 : Schéma de la section réactionnelle de l'unité magnaforming U100.

### II.3. Section de fractionnement

La section de post-fractionnement de l'unité de magnaforming (unité 100) reçoit la charge d'alimentation principale du séparateur des produits 100-V-5 de la section de réaction de l'unité de magnaforming, les produits liquides de tête du débutaniseur 500-C-52 de l'unité d'isomérisation (unité 500), et les produits liquides de fond du débutaniseur 103-C-31 de l'unité 103 sont connectés au linge d'entrée de 100-C-4 en cas d'arrêt de la section de splitter des plateformats. Ces lignes sont normalement hors-service (aucun flux). [12]

L'objectif de section de post-fractionnement des magnaformats est de diviser les produits liquides de 100-V-5 (magnaformat) en coupe GPL, coupe C5, coupe C6, coupe C7 et coupe C8<sup>+</sup>, respectivement. La coupe C6 sera acheminée vers l'unité de récupération des aromatiques (unité 200) comme charge d'alimentation afin de récupération des produits du benzène et du toluène à haute pureté. La coupe C8<sup>+</sup> sera acheminée vers l'unité de récupération du para-xylène (unité 400) comme charge d'alimentation afin de produire des produits du para-xylène à haute pureté. [12]

La coupe GPL, la coupe C5 et la coupe C7 sont acheminées à la limite de batterie comme des produits finaux. Les produits de vapeur de 100-C-53 (gaz net de magnaforming) sont également purifiés dans la section de post-fractionnement. Le gaz net purifié est principalement envoyé à l'unité HPU comme charge d'alimentation pour la génération des produits d'hydrogène à haute pureté. Le gaz net purifié à son tour est acheminé à l'unité d'hydrotraitement du naphta (NHU) pour l'hydrotraitement du naphta de distillation directe. [12]

#### II.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. [12]

Le stabilisateur des magnaformats 100-C-4 contient les 39 plateaux de type de valve. Il y a trois différents emplacements d'alimentation disponibles pour adapter aux différentes compositions des magnaformats, au plateau #16, au plateau #20 et au plateau #24 respectivement, l'alimentation à la colonne combine les magnaformats de 100-V-5, le liquide du séparateur du gaz net de magnaforming 100-V-54, le liquide du séparateur du gaz net traité 100-V-55 et les produits liquides de tête du stripper d'huile riche 100-C-3. Après le pré-réchauffement dans l'échangeur d'alimentation/fond 100-E-70, l'alimentation combinée entre dans la colonne au plateau #20 sous opération normale. [12]

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 splitter de C4/C5 des magnaformats comme produit de tête net.

Les résidus nets de 100-C-4 sont refroidis dans l'échangeur d'alimentation/résidu 100-E-70 et envoyés au splitter des magnaformats 100-C-5 pour le traitement ultérieur [12].

### **II.3.2. Système de splitter des magnaformats (colonne 100-C-5)**

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

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

La chaleur du fond de la colonne est fournie par le rebouilleur de splitter des magnaformats 100-F-9. Les vapeurs de tête de la colonne sont complètement condensées dans le condenseur à air 100-EA-5. La température des condensats contrôle la vitesse variable pour 50% de moteur des ventilateurs de 100-EA-5. Les condensats entrent dans le récepteur 100-V-11, le liquide de 100-V-11 est pompé au moyen des pompes de reflux 100-MP-62 A/B en arrière à 100-C-5 comme reflux, et comme produit de tête net au refroidisseur de la coupe C6 des magnaformats 100-E-73, ou il est refroidi au moyen d'eau de refroidissement puis déchargé au réservoir S-32 à OSBL (à l'extérieur de la limite de batterie) comme alimentation à l'unité de récupération des aromatique (unité 200). Les résidus nets sont envoyés au splitter du toluène des magnaformats 100-C-6 pour le traitement ultérieur. [12]

### **II.3.3. Système de splitter du toluène des magnaformats (colonne 100-C-6)**

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

Le splitter du toluène 100-C-6 contient 49 plateaux de type de valve et un plateau de cheminée de fond. L'alimentation (produit net de 100-C-5) entre dans la colonne au plateau

---

#33 sous opération normale. La chaleur du fond de la colonne est fournie par le rebouilleur de splitter du toluène 100-F-10.

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

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

Le résidu net (coupe de C8<sup>+</sup> des magnaformat) est envoyé au réservoir d'alimentation 600-S-232 de l'unité de récupération du para-xylène (unité 400), après refroidissement jusqu'à la température ambiante dans le refroidisseur à air 100-EA-7, et le refroidisseur à eau 100-E-75. Un analyseur en-ligne est installé sur la ligne de run-down (réseau entre l'unité de fabrication et le réservoir de recette) de la coupe C8<sup>+</sup> pour surveiller la concentration du toluène. [12]

#### **II.3.4. Système de splitter de C4/C5 des magnaformats (colonne 100-C-7)**

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

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

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

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

Les vapeurs de tête de la colonne entrent dans le condenseur à air 100-EA-8 en suite dans le condenseur de réglage 100-E-60. Le condensat est collecté dans le récepteur de tête 100-V-15, 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. [12]

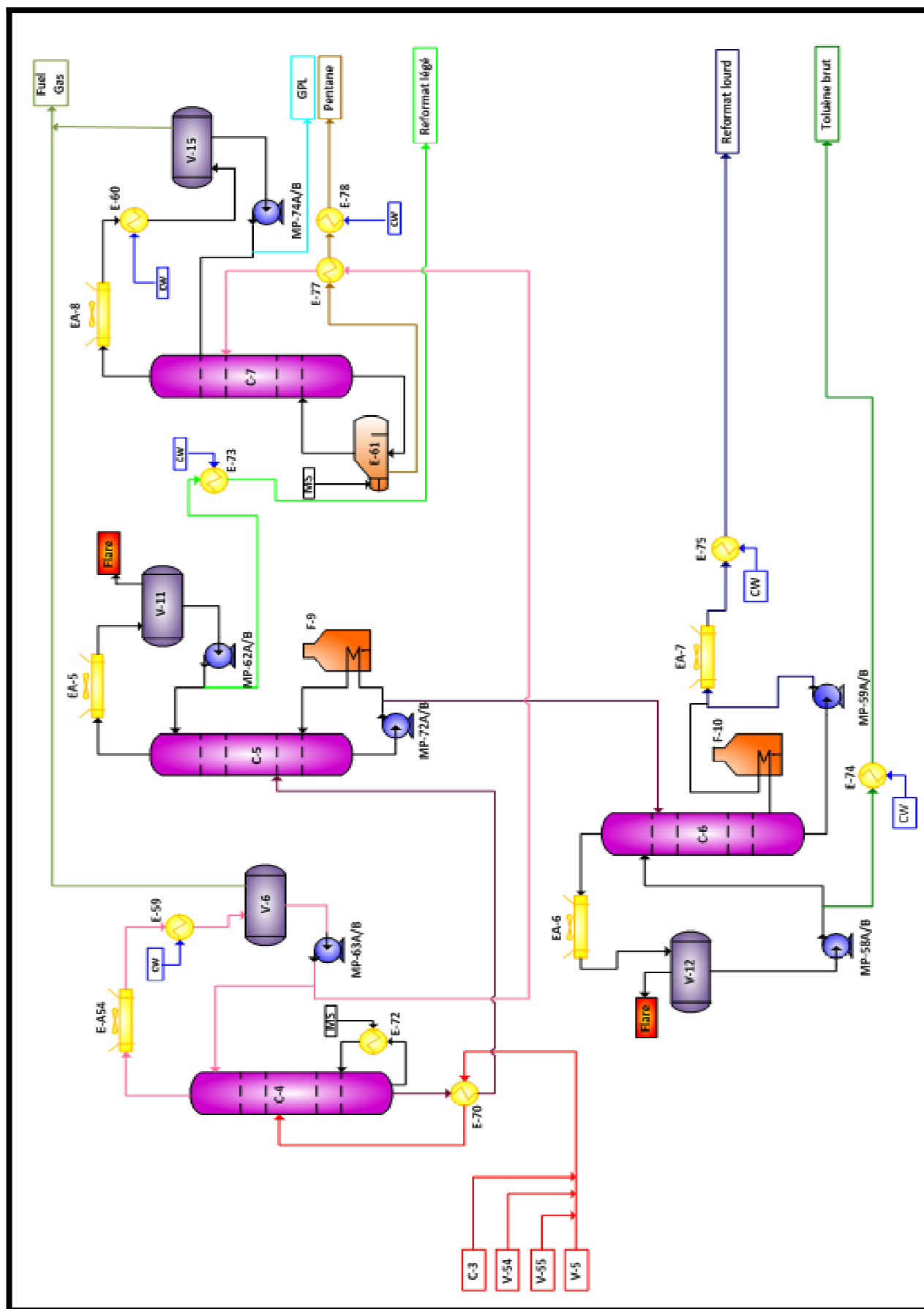


Figure IV-3 : Schéma de la section fractionnement.

#### **II.4. Section d'adsorption du gaz net de magnaforming (colonnes 100-(C-53 et C-3))**

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

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

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

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

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

La plupart du gaz net purifié est envoyé à l'unité HPU (unité 900) pour produire des produits d'hydrogène à haute pureté, ainsi qu'une partie de ce gaz est acheminé au collecteur de gaz combustible ou à 100-V-3 dans l'unité d'hydrotraitement du naphta (NHU) pour l'hydrotraitement du naphta de distillation directe.

L'huile riche (huile pauvre avec l'hydrocarbure absorbé du gaz net) est collectée au fond de 100-C-53, et envoyée au stripper d'huile riche 100-C-3 sous contrôle de niveau (100-

LV-2306). Avant d'arriver à 100-C-3, elle est combinée avec l'huile pauvre d'appoint au refoulement des pompes d'appoint d'huile pauvre 100-MP-69 A/B.

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

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

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

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

Les non-condensables se séparent du liquide dans le récepteur de tête 100-V-4, et le liquide de 100-V-4 est pompé au moyen des pompes de reflux 100-MP-70 A/B en arrière à 100-C-3 comme reflux, et comme produit de tête net à 100-C-4 pour récupération supplémentaire. Le flux de reflux est sous contrôle automatique local, et le produit de tête net est contrôlé par la boucle de contrôle de niveau de 100-V-4. Le produit de fond net est envoyée à 100-C-53 comme huile pauvre, après refroidissement jusqu'à la température ambiante dans l'échangeur d'alimentation/fond 100-E-5 et ensuite dans le refroidisseur à eau 100-E-69 A/B. L'huile pauvre refroidie entre dans 100-C-53 au-dessus du plateau #1. [12]

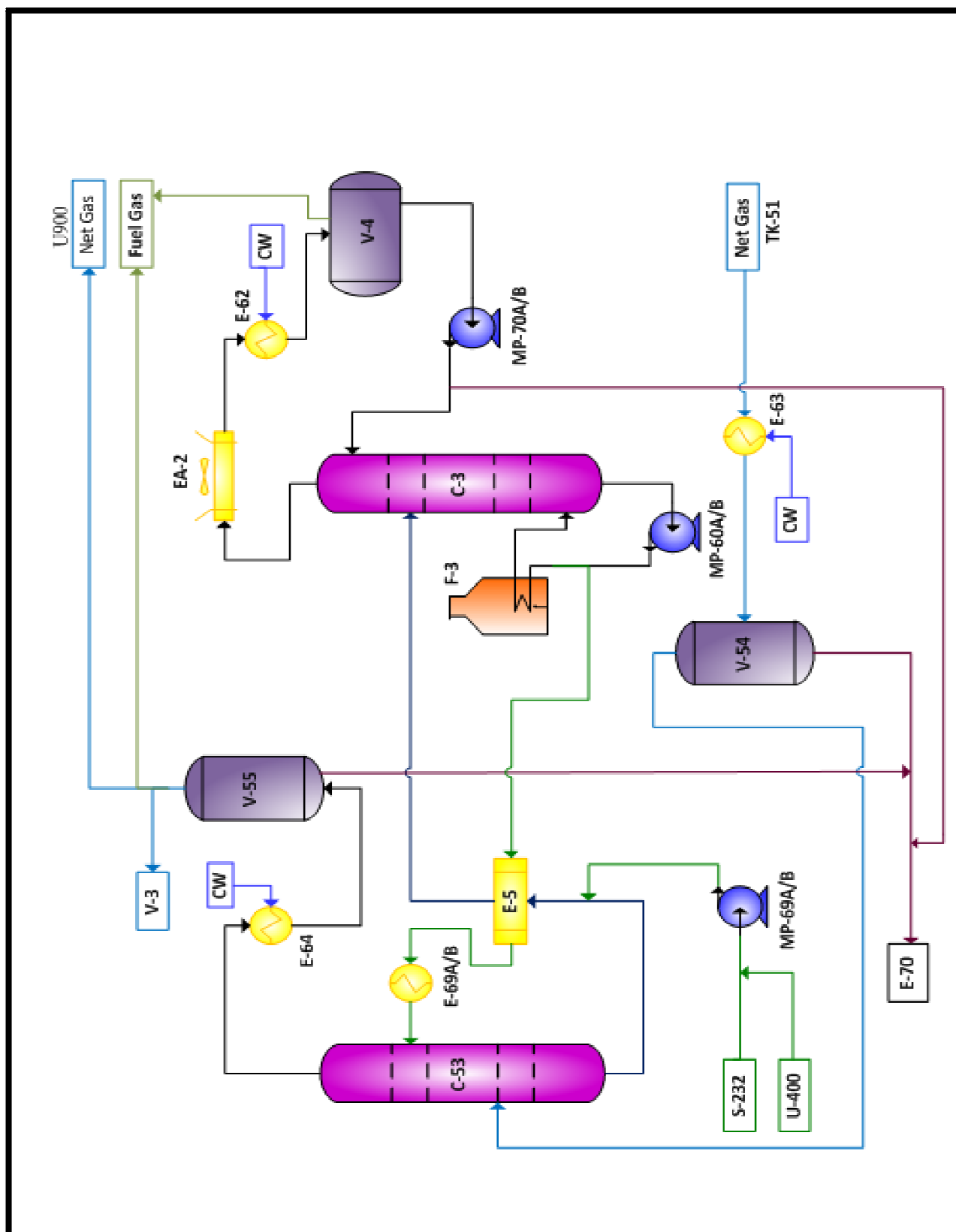


Figure IV-4 : Schéma de la section d'adsorption du gaz net.

*Chapitre*

**5**

*Sécurité  
industrielle*

## I. Introduction

La sécurité du personnel exploitant ainsi que les équipements de production a été l'une des préoccupations majeures des responsables industriels. L'application des mesures de sécurité surtout dans le domaine pétrolier nécessite à ce que le personnel exploitant soit très conscient du bien résultant du risque et des consignes de sécurité, des affiches et des panneaux doivent être portées dans tous les coins sur le périmètre de l'unité de production. [12]

## II. Organisation de la sécurité à la raffinerie de Skikda

La fonction sécurité étant une fonction fondamentale, a pour objectif de veiller aux conditions de travail et à maintenir en état les biens matériels, et de mettre scrupuleusement en application les consignes de sécurité ainsi que les méthodes de travail les plus sûres. La figure ci dessous présente l'organigramme du département de sécurité de RA1k : [13]



Figure V-1 : Organigramme du département de sécurité de RA1k. [13]

### **II.1. Service prévention [13]**

Son rôle consiste à prévenir et palier tout incendie de quelque nature qu'il soit, sa mission consiste à :

- Autoriser et assurer le suivi des travaux de maintenance dans les conditions optimales de sécurité.
- Participer à l'étude et aux modifications concernant les nouvelles installations.
- Etablir des audits de sécurité des installations.
- Rédiger des consignes de sécurité générales et particulières, et s'assurer de leur application et de leur affichage.
- Participer à la politique globale de prévention de l'entreprise à travers la commission hygiène et sécurité et les différentes campagnes de prévention.
- Travailler en étroite collaboration avec le médecin du travail.
- S'assurer de l'application des divers contrôles et inspections réglementaires des équipements.
- Elaborer et étudier les statistiques d'accidents du travail.
- Participer à la gestion des risques et à l'amélioration des conditions de travail.

### **II.2. Service intervention [13]**

Sa tâche est d'assurer une disponibilité permanente de lutte contre les incidents ou les accidents. Il est composé de personnel qualifié, sa mission est :






- Intervenir en cas d'accident.
- Assurer une vigilance constante contre l'incendie et l'explosion.
- Assister les travaux dangereux en y apportant la couverture de sécurité nécessaire.
- Assurer l'entretien préventif des systèmes de protection et des équipements et matériel anti incendie.
- Assurer l'entraînement du personnel aux exercices d'intervention.
- Etablir, actualiser et appliquer les plans d'intervention du complexe et autres.

## **III. Panneaux de signalisation de santé et de sécurité**

Ils concernent la prévention des incendies, les premiers secours, la circulation dans l'entreprise, les risques chimiques ou biologiques, etc. [13]

Les formes et les couleurs de ces panneaux varient en fonction de leur signification :

**Tableau n°V-1** :Formes et couleurs des panneaux de signalisation de santé et de sécurité [13]

Signification	Formes et couleurs des panneaux	Exemple
Interdiction	Rond à pictogramme noir sur fond blanc, cerclé et barré de rouge à 45 ° (le rouge doit recouvrir au moins 35 % de la surface du panneau)	 Eau non potable
Advertisement ou indication	Triangle à pictogramme noir sur fond jaune, avec bordure noire (le jaune doit recouvrir au moins 50 % de la surface du panneau)	 Danger general
Obligation	Rond à pictogramme blanc sur fond bleu (le bleu doit recouvrir au moins 50 % de la surface du panneau)	 Protection obligatoire de la vue
Sauvetage et secours	Carré ou rectangle à pictogramme blanc sur fond vert (le vert doit recouvrir au moins 50 % de la surface du panneau)	 Civière
Matériel ou équipement de lutte contre l'incendie	Rectangle ou carré à pictogramme blanc sur fond rouge (le rouge doit recouvrir au moins 50 % de la surface du panneau)	

### III.1. Interdictions et leurs signalisations [13]

- De fumer hors des fumoirs.
- D'allumer des feux.
- De filmer ou photographier.
- De dormir sur les installations.
- D'utiliser les résistances électriques.
- De nettoyer le corps ou les vêtements à l'aide des hydrocarbures.
- De laver et sécher les vêtements.

- D'encombrer les voies d'accès et de circulations.
- De courir dans la zone d'exploitation.
- D'introduire des réchauds ou des dispositifs de chauffage.
- De pratiquer des soudures et d'utiliser des outils ou des procédés susceptibles de faire Jaillir des étincelles sans autorisation écrite.

#### ❖ Signalisations interdictions [12]



Figure n°V-2 : Signalisations interdictions.

### III.2. Obligations et leurs signalisations [13]

- Porte de casque de sécurité obligatoire à l'extérieur des locaux.
- Porte des équipements de sécurité appropriés : gants, chaussures de sécurité, lunettes, écrans ou masques, tabliers...
- Vu pas envoyer des produits chauds dans les réservoirs non bonifiés.
- Utilisation des alarmes pour avertir directement le service d'intervention et les personnels au même temps.
- Pas de manœuvre sans autorisation des responsables.
- Avant de faire une fouille contacter le service électrique.
- Entretenu les équipements lorsqu'on aperçoit quelques anomalies.

## ❖ Signalisations obligations [13]



Figure n°V-3 : Signalisations obligations.

### III.3. Signalisations risques des produits [13]

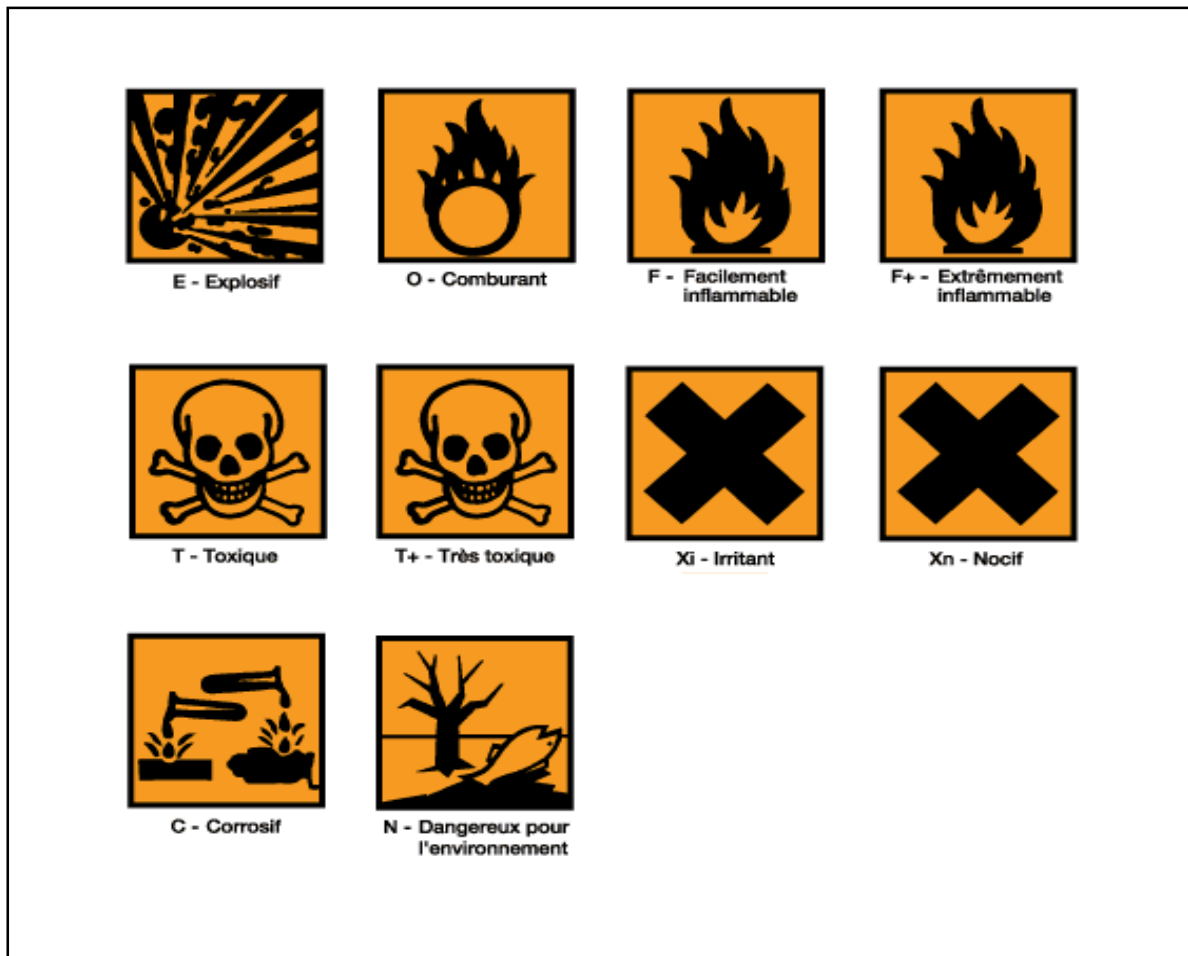


Figure n°V-4 : Signalisations risques des produits.

## IV. Sécurité particulière de l'unité 100

### IV.1. Les moyens de lutte contre l'incendie

#### IV.1.1. Conditions de naissance d'un incendie [12]

Pour qu'il y ait feu, il faut la réunion des trois conditions qui constituent le triangle de feu. Les deux premières conditions (combustibles et carburants) sont généralement, présents mais la naissance du feu ne peut avoir lieu qu'en présence de la troisième condition qui est appelée énergie d'activation. Cette dernière peut provenir :

- ✓ Soit de l'extérieur et on parlera de source d'allumage ou source auxiliaire.
- ✓ Soit par auto-combustion (sans l'apport d'une source de chaleur) et on parlera alors, de combustion spontanée.

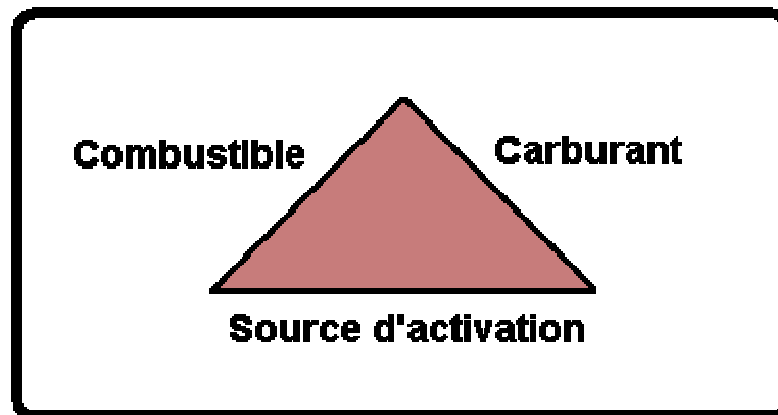


Figure n°V -5 : Conditions de naissance d'un incendie.

#### IV.1.2. La classification des incendies et des méthodes d'extinction [12]

Les incendies sont divisés en trois classes:

- **Classe A** : concerne l'incendie causé par la combustion des matériaux comme bois, papier, tissu, etc.

Ce type d'incendie peut être éteint au moyen d'extincteurs à eau, mousse ou poudre.

- **Classe B** : regroupe de différents types d'incendie causés par la combustion des produits pétroliers, huiles, vernis, alcools, etc.

Ce type d'incendie exige son extinction, au moyen de vapeurs d'étouffement, extincteurs à poudre ou CO<sub>2</sub>, brouillard d'eau, etc.

En cas d'incendie causé par gaz, utiliser la vapeur et les extincteurs à poudre et CO<sub>2</sub> et maintenir l'injection de vapeur d'étouffement jusqu'à ce que la perte soit éliminée.

- **Classe C** : inclut les cas d'incendie des matériaux électriques sous tension. Les extincteurs souvent indiqués pour ce type d'incendie sont ceux avec CO<sub>2</sub>.

Lors des opérations d'extinction, il faut faire attention à la protection des structures métalliques exposées à la chaleur par les refroidir continuellement, intervenir avec des méthodes appropriées en cherchant à avoir le vent à l'arrière pour ne pas être interrompu par l'action des flammes, et utiliser selon le cas, les moyens de protection individuelle tels que gants, écrans, salopettes à réflexion thermique, etc.

#### IV.1.3. Les méthodes des interventions de la lutte contre l'incendie

- Les sables agissent par étouffement ; on fait déposer en couches sur l'essence brûlée, les sables isolent cela du contact avec l'air et par conséquent étouffent le feu.

- L'eau agit par une action combinée de refroidissement et d'étouffement, due à la basse température, par rapport au feu et à l'action d'étouffement de la vapeur.

- La mousse a une action d'étouffement, étant donné que, en couvrant l'essence brûlée, la mousse isole cela de l'air.

- Le gaz de carbone a une action d'étouffement; on fait envelopper le feu avec sa masse inerte, le gaz de carbone isole cela de l'air, i.e. l'oxygène.

## IV.2. Risques de toxicité des produits chimiques et leurs préventions [12]

### IV.2.1. Catalyseur de reforming

#### a. Mesures de premiers secours

Ce catalyseur n'est pas toxique, néanmoins on évitera d'en respirer les poussières, l'exposition répétée ou prolongée peut irriter les yeux, la peau et le système respiratoire :

- **Contact avec les yeux** : l'exposition récurrente ou prolongée peut causer l'irritation des yeux, dans ce cas il est conseillé de rincer immédiatement avec plein d'eau pour au moins 15 minutes. Si l'irritation des yeux continue, consulter un médecin.

- **Contact avec la peau** : l'exposition récurrente ou prolongée peut causer l'irritation des peaux, dans ce cas il est conseillé de laver avec savon et plein d'eau. Si l'irritation des peaux continue, appeler un médecin.

- **Inhalation** : l'exposition aux particules de poussières générées de ce matériau peut causer l'irritation des voies respiratoires, dans ce cas il est conseillé de retirer la victime à l'air frais. Si les symptômes continuent, appeler un médecin.

- **Ingestion** : les données disponibles ne suggèrent aucun effet néfaste.

#### b. Préparation de chargement du catalyseur

Les précautions de sécurité pour l'entrée dans le récipient doivent être celles qui répondent aux standards de permis de la raffinerie pour travailler dans un environnement poussiéreux.

- Vérifier que le récipient est toujours isolé du système et correctement ventilé. Eviter des échelles à cordes ou à chaînes lorsque cela est possible par rapport aux échelles fixes avec harnais.

- Pour le chargement dans l'air, il est recommandé d'éviter la ventilation forcée du fond, étant donné que le catalyseur peut être toujours relativement desséché et que la ventilation forcée avec l'air atmosphérique produit une augmentation de température. Les chargeurs doivent porter des masques à air frais.

- Vérifier que le réacteur est propre et sec et que les internes de fond sont en place. Il doit y avoir un trou de vidange dans le collecteur de sortie. Effectuer un brossage métallique sur les internes selon les besoins et nettoyer avant le chargement.

- Emballer la buse de déversement de fond avec laine céramique selon la pratique courante. Si la buse de déversement dispose d'un dispositif de chapeau/goupille pour le déchargement de catalyseur, vérifié que cela est correctement installé.
- Vérifier que les thermowells de réacteur sont installés avant le chargement de catalyseur. Assurer que le niveau de thermocouple par rapport à la hauteur de lit est correctement mis en place. En général, tous les niveaux sont mesurés à partir de la bride d'entrée supérieure du réacteur.
- Marquer les niveaux prévus dans le réacteur. Etant donné que ce sont réacteurs sphériques et que la dimension clé est la hauteur de sommet du collecteur de sortie, un dispositif de nivellement au laser peut être le plus exact.

#### **IV.2.2. Catalyseur de désulfuration**

S'il est nécessaire de manipuler le catalyseur de désulfuration, il faut utiliser des équipements de protection et porter un masque à air ou à oxygène, ceci en raison des traces de cobalt carbonyle ou hydro carbonyle qui peuvent être présentes et qui sont toxiques à des concentrations de 0,001 PPM pour une durée d'exposition de 8 heures.

Ceci se compare à 20 ppm d' $H_2S$  ou 100 PPM de CO, on doit en particulier conserver ces règles de sécurité pour effectuer l'échantillonnage des gaz de régénération pour entrer dans le réacteur.

#### **IV.2.3. Hydrogène**

L'hydrogène est un gaz inflammable qui forme avec l'air des mélanges explosifs pour des concentrations allant de 41 à 74 % volume de  $H_2$  dans l'air.

On doit prendre soin de suivre les opérations recommandées pour purger l'air contenu dans l'unité pour l'arrêt.

Ces tests d'étanchéité doivent être effectués avant tout démarrage sur tous les appareils contenant ou pouvant contenir de l'hydrogène.

#### **IV.2.4. Hydrogène sulfuré**

L'hydrogène sulfuré est extrêmement toxique, les concentrations dans l'air supérieures à 20 ppm sont considérées dangereuses à respirer.

Dès que cette odeur est décelée, on doit immédiatement prendre garde, car ce gaz a des propriétés paralysantes du sens de l'odorat. Donc, l'apparente absence d'odeur n'est pas une preuve de l'absence de gaz. Le personnel entrant dans une zone contaminée doit porter un masque du type approprié.

#### **IV.2.5. Les GPL**

Les GPL sont fréquemment stockés à l'état liquide sous pression ; la fuite de liquide peu être, par évaporation rapide, donnant un grand volume de gaz inflammable.

La limite inférieure d'inflammabilité du gaz est approximativement à 2% du volume de gaz dans l'air. Une petite proportion de gaz dans l'air peut donner un mélange inflammable qui peut être allumé par un élément chaud ou une étincelle à une distance d'un point de fuite.

Puisque les GPL sont plus lourds que l'air, ils peuvent se mouvoir à des niveaux plus bas dans leur entourage ; même dans les milieux aérés, la disparition de la vapeur des GPL est très lente.

Les GPL liquides s'évaporent rapidement et font chuter la température de l'entourage, ce qui peut provoquer des brûlures sévères, ces brûlures peuvent avoir lieu par contact des GPL liquides avec la peau ; les vêtements de protection doivent être donc portés.

#### **IV.2.6. Les aromatiques**

En général les aromatiques sont des produits très toxiques, ils provoquent une maladie appelée : Benzolisme. L'introduction du benzène dans l'organisme entraîne des troubles nerveux.

### **IV.3. Système de sauvegarde [12]**

#### **IV.3.1. Dispositifs de sécurité / détente de pression**

Les récipients, colonnes, échangeurs de chaleur à tubes et calandre, pompes et canalisations variés, etc. dans l'usine sont protégés, en installant les dispositifs PSV / PRV (Soupape de sécurité / Soupape de détente), contre les surpressions survenant de désordres d'usine / conditions opératoires anormales possibles comme flux bloqué / incendie extérieur, etc. Aussi, les décharges de ces soupapes PSV / PRV sont en position de libre drainage sans aucune poche de liquide. Ces soupapes sont également installées aussi proches que possible des équipements pour la protection contre la surpressurisation supplémentaire due à la contre-pression.

#### **IV.3.2. Enclenchement**

Les enclenchements fourniront la sauvegarde pour les équipements majeurs tels que réacteurs, compresseurs, réchauffeurs de charge et quelques pompes critiques. En cas de désordre dans le procédé ou les systèmes d'utilités, les enclenchements actionneront automatiquement pour protéger les équipements / l'unité.

### **IV.3.3. Alarmes**

L'opération de l'usine sera toujours en sécurité si les mesures suffisantes sont prises avant que l'opération soit hors de contrôle. Pour respecter les exigences, les différentes alarmes sont fournies dans l'unité. En suivant l'alarme, une action suffisante peut être prise et l'opération de l'usine sera toujours sous contrôle.

### **IV.3.4. Vannes verrouillées en position ouverte**

Les vannes d'isolement de PSV / PRV (qui sont en ligne) sont maintenues Verrouillées en position ouverte pour assurer le passage libre pour le refoulement de détente. La vanne d'isolement en amont de PSV de réserve est maintenue CSC (Car sealed closed: plombé en position fermée) pour isoler les PSV / PRV de réserve, tandis que la vanne d'isolement en aval est maintenue CSO (Car sealed open: plombé en position ouverte) pour assurer qu'il n'y a pas de pressurisation dans la ligne en aval de PSV / PRV étant donné le passage de la vanne d'isolement en amont.

### **IV.3.5. Système de sauvegarde pour pompes**

Lorsque de grandes quantités de liquides dangereux peuvent être émises à cause de la défaillance d'étanchéité de pompe, l'isolement positif devrait être fourni par une Vanne d'arrêt d'urgence (UVs) pour chaque pompe afin que l'opération d'usine puisse continuer avec pompe de rechange. Les récipients du liquide inflammable à partir desquels les pompes centrifuges aspirent doivent avoir un isolement positif par les vannes opérées à distance.

### **IV.3.6. Système de sauvegarde pour réchauffeurs**

Le réchauffeur est protégé contre les situations anormales et urgentes par enclenchements comme mentionné ci-dessus. Sous l'opération normale, le système de contrôle assure que le rapport optimum air-combustible est toujours maintenu. Cela, à son tour, assure la combustion complète de combustible à tout moment et sauvegarde le réchauffeur des situations comme après brûlage dans la cheminée. Le détecteur de flamme est fourni. Dans le cas où aucune flamme n'est détectée dans le réchauffeur, la fourniture de gaz combustible sera coupée au réchauffeur.

*Chapitre*

**6**

*Suivi des paramètres*

*Opérateur de l'unité 100*

## I. But de l'étude

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

Il est à noter que cette étude reste significative pour la vérification des performances dans la période de 24 juin 2015 jusqu'à 15 mars 2016.

## II. Méthodologie de l'étude

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

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

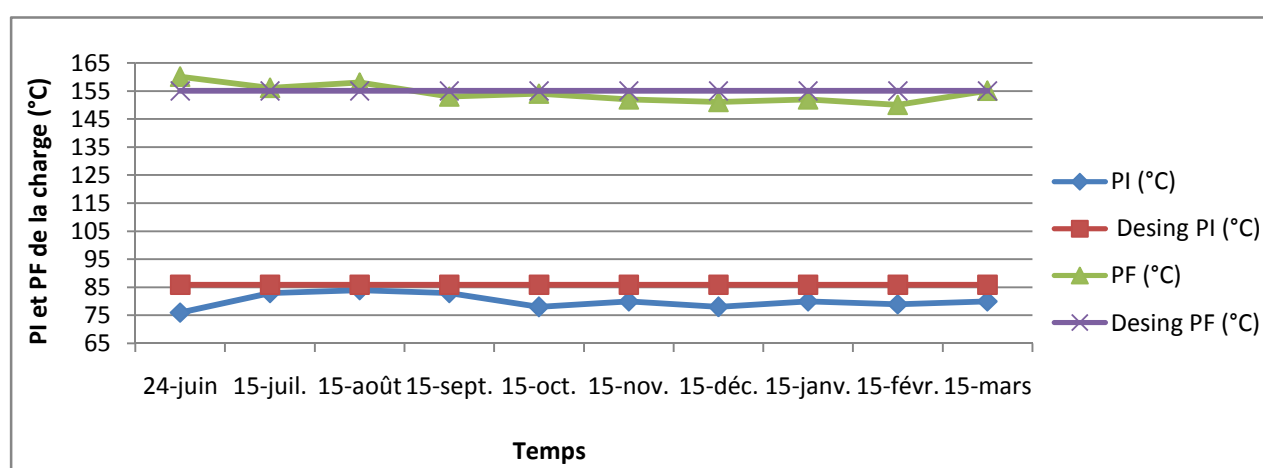
### III- Suivi des paramètres de fonctionnement de la section magnaforming

#### III.1. Point initial et point final de la distillation ASTM de la charge (ASTM PI / PF)

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

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

	Design	24-juin	15-juil	15-août	15-sept	15-oct	15-nov	15-déc	15-janv	15-févr	15-mars
ASTM (°C)											
PI	85.9	76	83	84	83	78	80	78	80	79	80
PF	155	160	156	158	153	154	152	151	152	150	155



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

### Interprétation des résultats

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

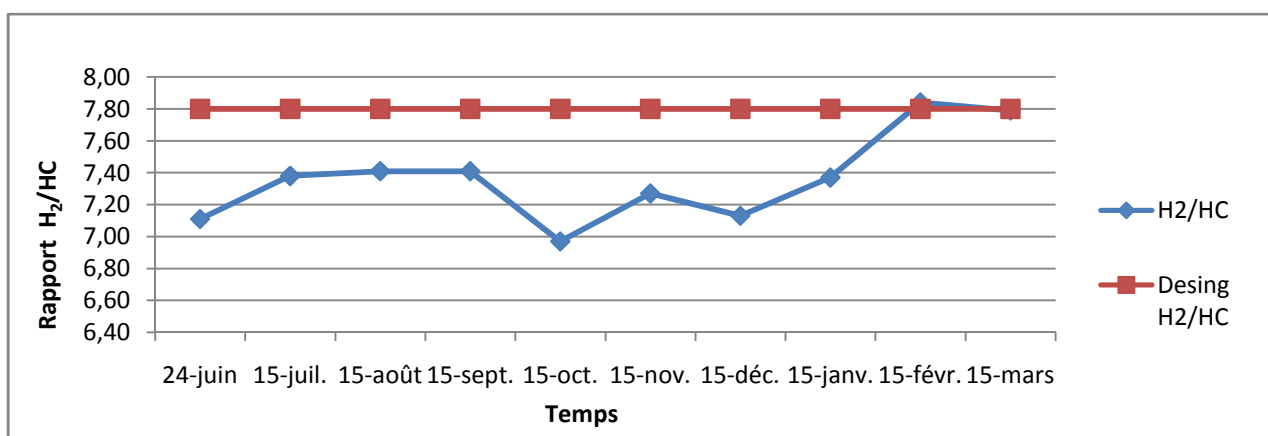
Pour le point final en remarque qu'il est élevé (plus que la valeur design dans les 3 premiers mois et très proche de cette valeur dans les autres mois) ce qui cause la production des aromatiques lourds, de plus la vitesse de cokage du catalyseur augmente très vite avec l'élévation du point final de la charge.

### III.2. Le rapport hydrogène/hydrocarbure ( $H_2/HC$ )

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

**Tableau n°VI-2:** Suivi du rapport  $H_2/HC$

	Design	24-juin	15-juil	15-août	15-sept	15-oct	15-nov	15-déc	15-janv	15-févr	15-mars
$H_2/HC$	7.8	7.11	7.38	7.41	7.41	6.97	7.27	7.13	7.37	7.84	7.79



**Figure n°VI-2:** Suivi du rapport  $H_2/HC$ .

### Interprétation des résultats

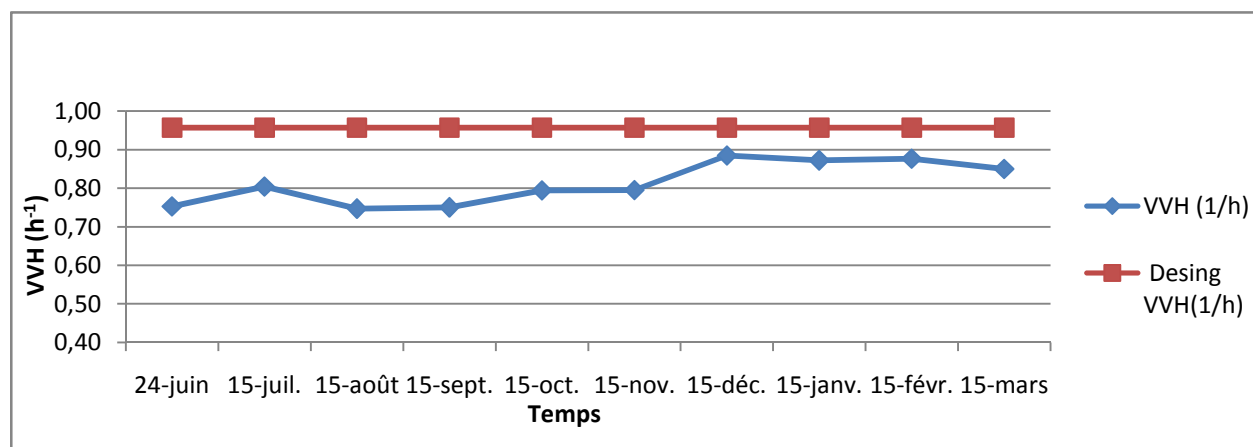
On remarque que les valeurs de rapport  $H_2/HC$  sont dans l'ordre de design, notant qu'il a augmenté les 2 derniers mois et cela pour assurer la protection du catalyseur qui est au cours de désactivation (10 mois de la dernière régénération).

### III.3. La vitesse spatiale (VVH)

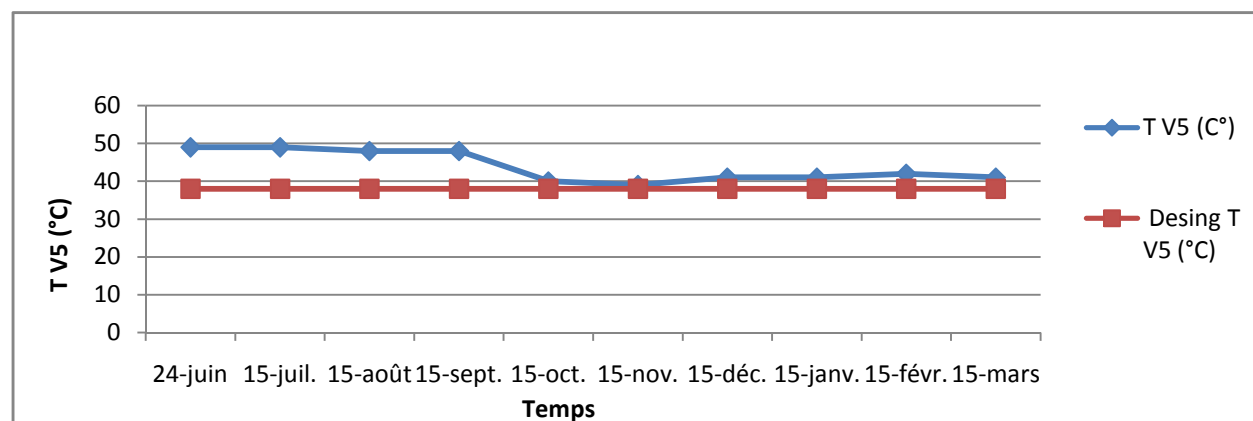
Elle est très utilisée pour le design des réacteurs d'unités catalytiques. Il est bien évident qu'un débit de charge plus petit correspond à un temps de contact plus long, ce qui conduit à un avancement plus grand des réactions chimiques et donc à une transformation accrue des hydrocarbures contenus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

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

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



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



**Figure n°VI-4** : Suivi de la température du ballon V5.

## Interprétation des résultats

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

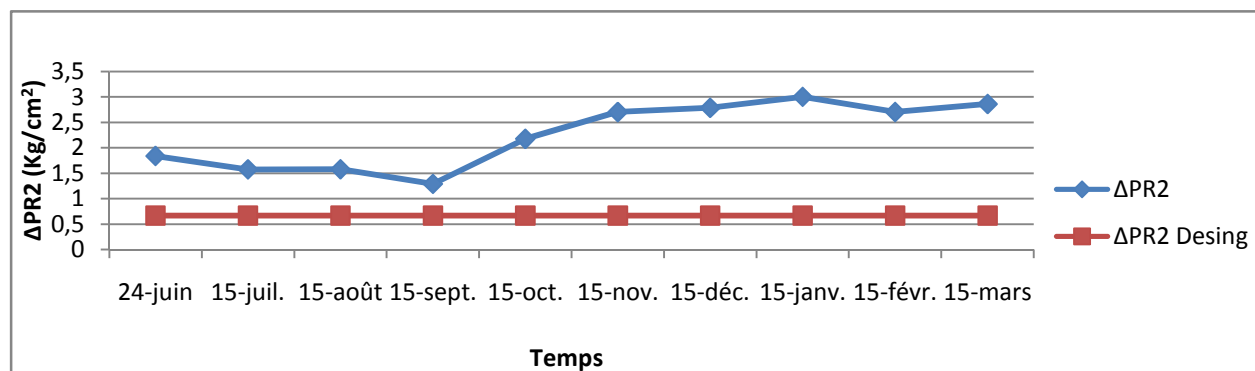
### III.4. La perte de charge le long du lit catalytique

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

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

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

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



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

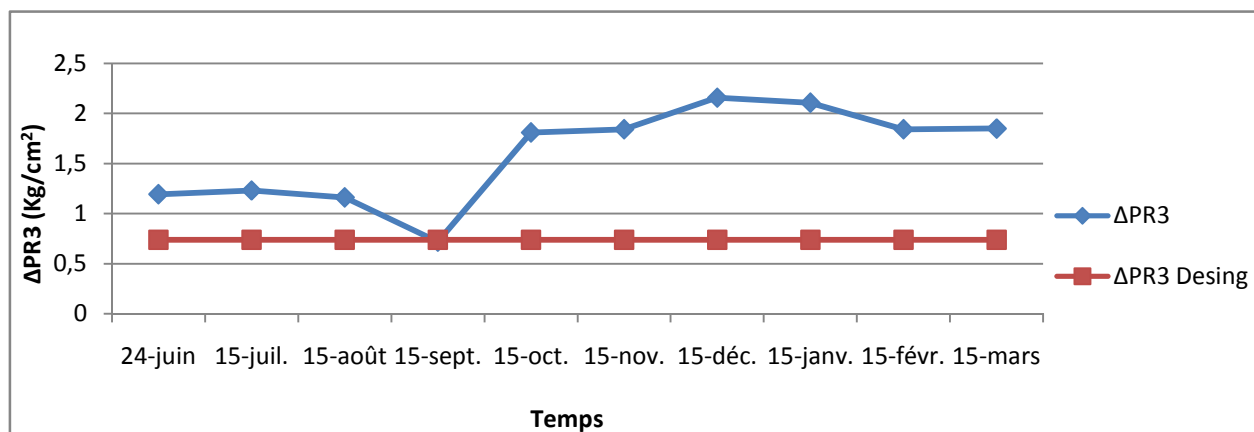


Figure n°VI-6 : Suivi de la perte de charge le long du lit catalytique du réacteur R3.

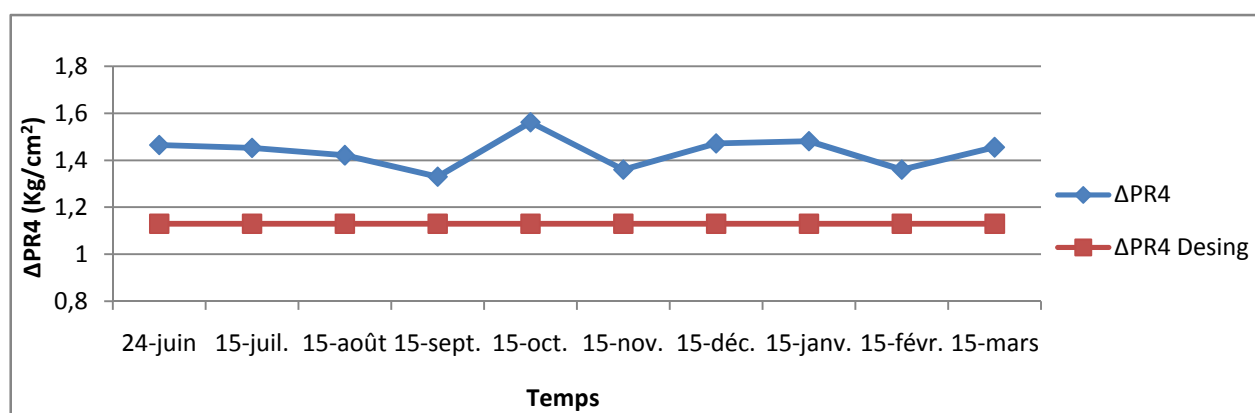


Figure n°VI-7 : Suivi de la perte de charge le long du lit catalytique du réacteur R4.

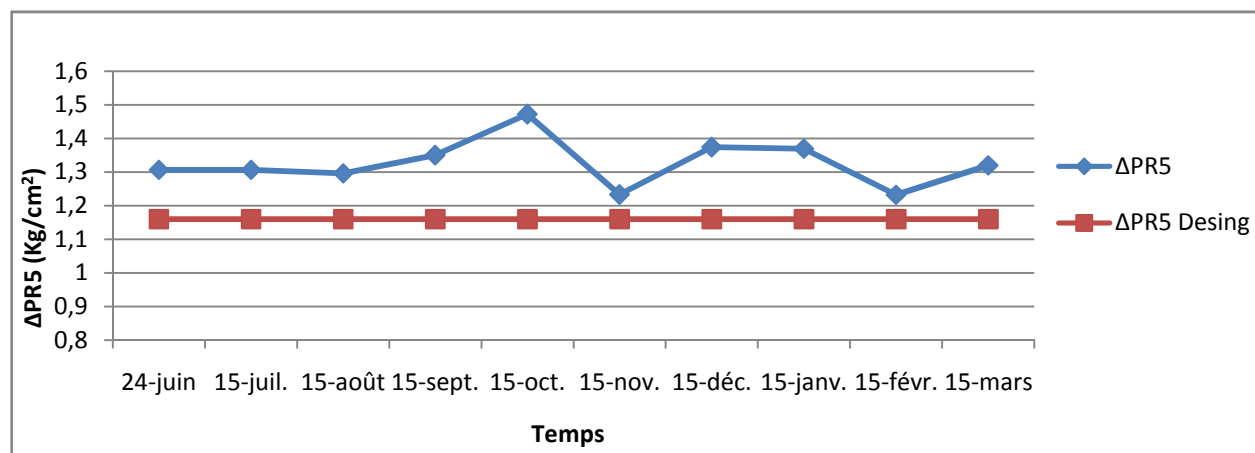


Figure n°VI-8: Suivi de la perte de charge le long du lit catalytique du réacteur R5.

### Interprétation des résultats

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

- Bouchage au niveau du lit catalytique à cause du cokage excessif sur le 1<sup>er</sup> et 2<sup>ème</sup> réacteur causé par une série d'arrêts d'urgence suite aux blocs répétitifs du compresseur 100TK51.

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

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

### III.5. La chute de la température le long du lit catalytique

La chute de température dans chaque réacteur, due à l'endothermicité des réactions chimiques de reformage, donc les  $\Delta T$  des réacteurs donne une idée claire sur la contribution de chaque réacteur dans le gain d'octane, et l'importance des réactions dans chaque réacteur.

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

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

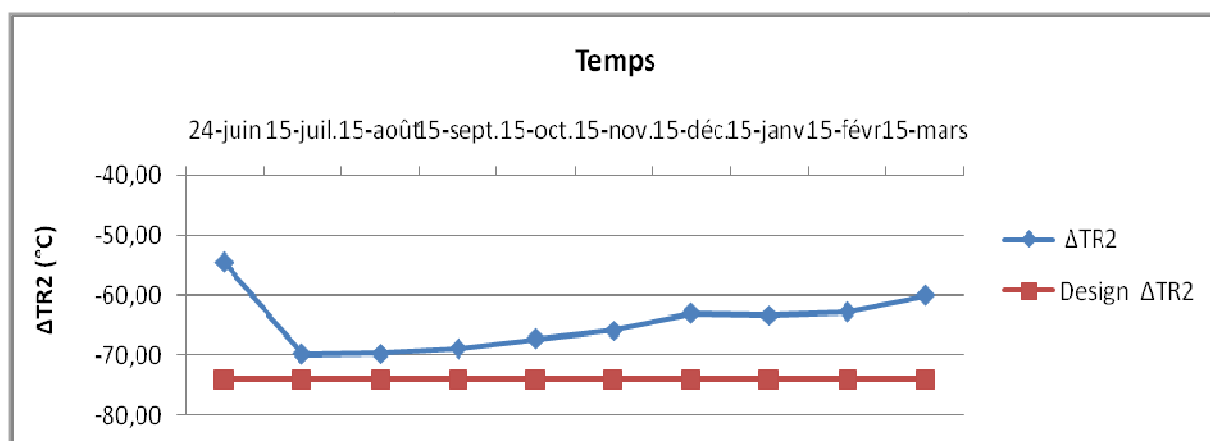


Figure n°VI-9 : Suivi de la chute de la température le long du lit catalytique du réacteur R2.

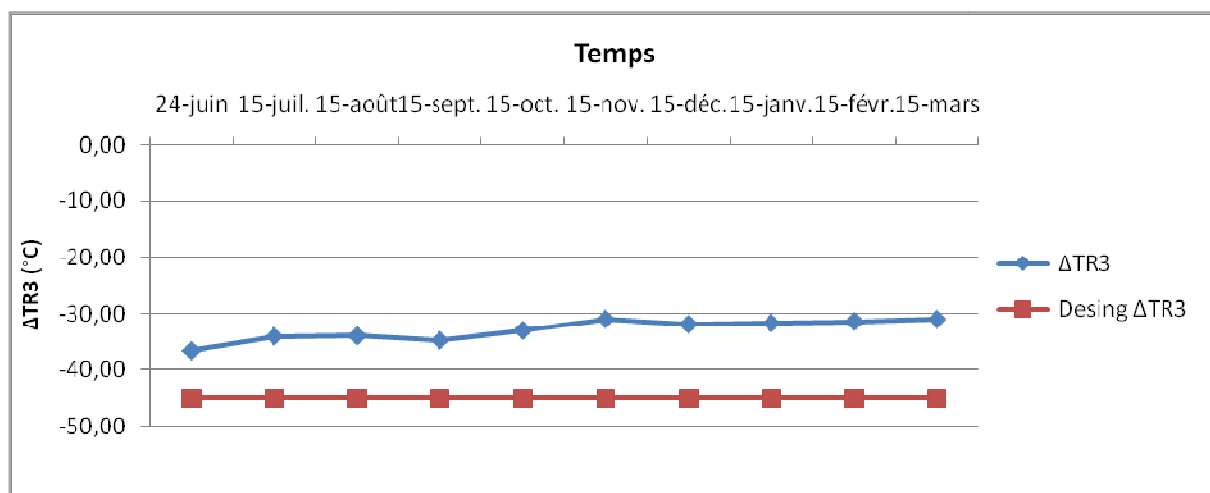


Figure n°VI-10: Suivi de la chute de la température le long du lit catalytique du réacteur R3.

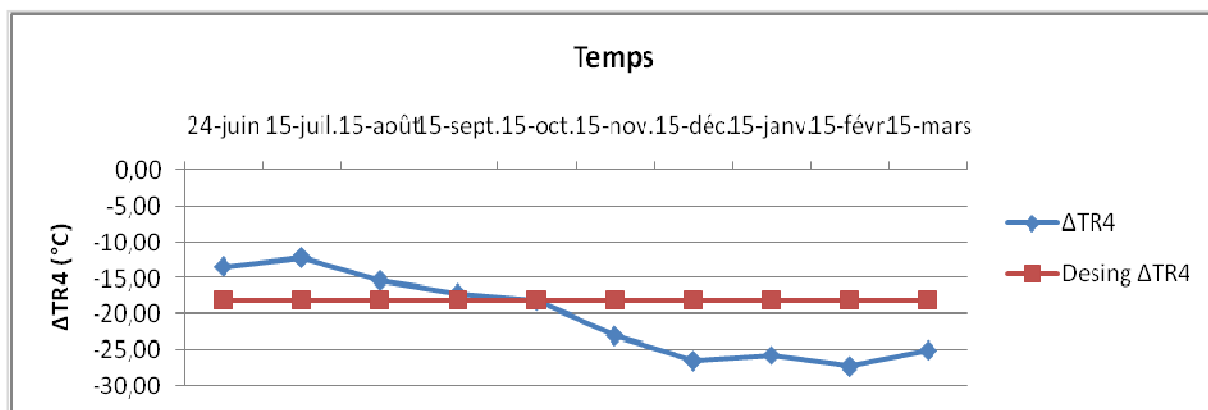
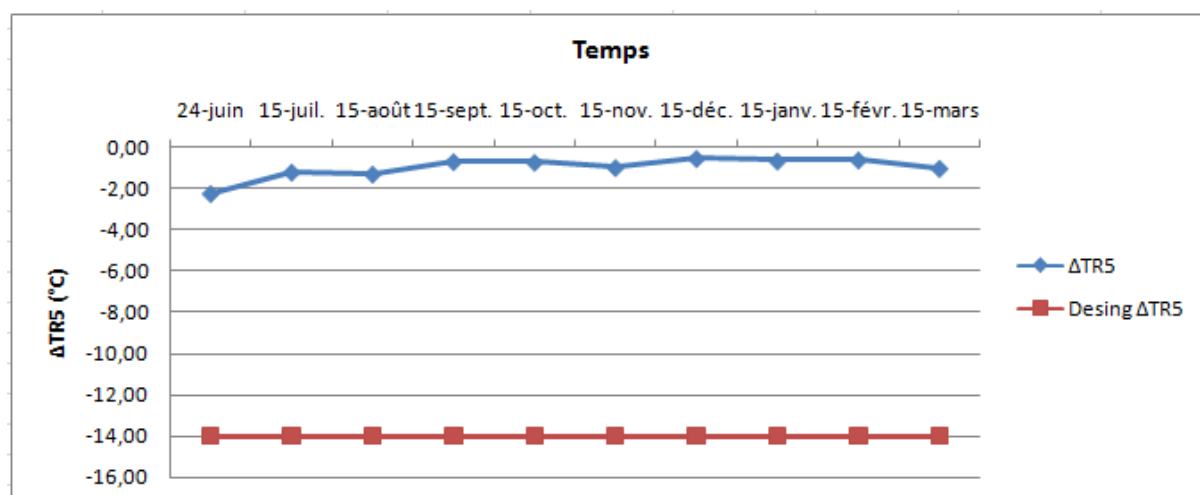


Figure n°VI-11: Suivi de la chute de la température le long du lit catalytique du réacteur R4.



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

### Interprétation des résultats

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

1<sup>er</sup> réacteur :

- la perte de charge excessive au niveau du réacteur mène à augmenter le nombre de tours du compresseur de recyclage pour assurer un débit convenable, cela va augmenter la pression des réacteurs donc le taux de transformation (déshydrogénation des naphthènes (endothermique)) favorisé par une basse pression va diminuer.
- le mauvais prétraitement suite à l'exploitation maximale du four (F1) entraîne une teneur en soufre plus élevée (0.6-0.7) que celle du design (0.5) dans la charge, le soufre qui se transforme en  $H_2S$  piège le platine du catalyseur, le sulfure de platine ne présente aucune activité vis-à-vis la déshydrogénation.

2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> réacteur :

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

4<sup>ème</sup> réacteur :

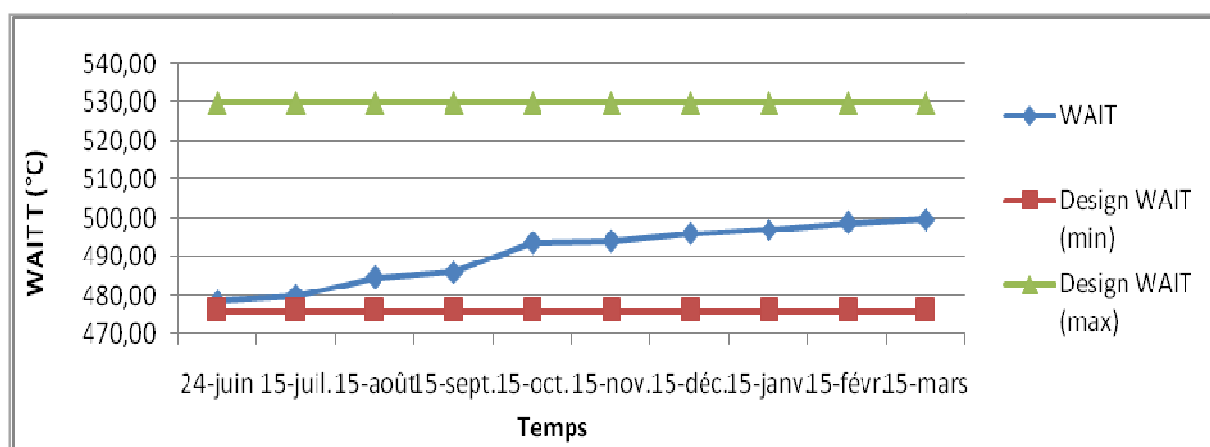
Dans le dernier réacteur la différence de température tend vers zéro, cela est due à un problème au niveau de transmetteur de température, plus le craquage excessif au niveau de ce réacteur, donc les réactions d'hydrocraquage l'emportent la désyndicalisation souhaitée.

### III.6. La température WAIT (Température d'Entrée Pondérée -TEP-)

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

**Tableau n°VI -6** : Suivi de la température WAIT

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



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

#### Interprétation des résultats

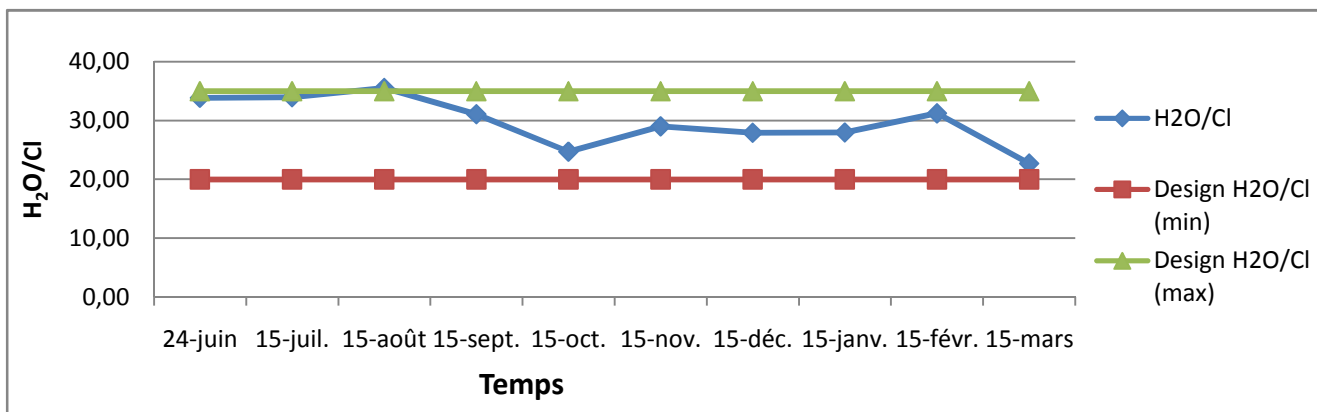
On remarque que la température WAIT est dans l'ordre de design, notant qu'elle augmente avec le temps et cela pour influencer sur la sévérité (maintien de l'indice d'octane).

### III.7. Le rapport Eau/Chlore de la fonction acide (H<sub>2</sub>O / Cl) et la teneur en chlore sur le support du catalyseur (Cl / Cat)

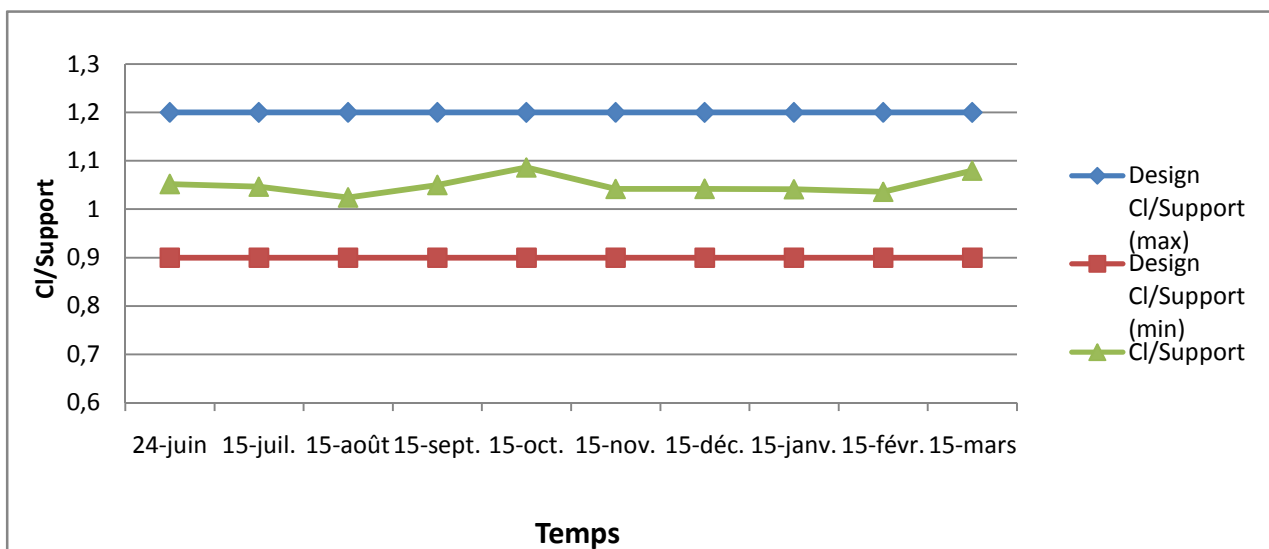
L'acidité du catalyseur est ajustée pendant la fabrication du catalyseur et elle doit être maintenue à un niveau convenable au cours de l'opération, pour cela la teneur en chlore est mesurée régulièrement dans le gaz de recycle car il fournit des informations sur la teneur en chlore à la surface du catalyseur, également la teneur en eau est contrôlée par la mesure du taux de chlore, puisque la teneur en chlore sur le catalyseur est fonction du ratio H<sub>2</sub>O/Cl dans le gaz de recycle.

**Tableau n°VI-7 :** Suivi du rapport Eau/Chlore de la fonction acide (H<sub>2</sub>O / HCl) et le teneur en chlore sur le support du catalyseur (Cl / support).

	Design	24-juin	15-juil	15-août	15-sept	15-oct	15-nov	15-déc	15-janv	15-févr	15-mars
H <sub>2</sub> O / Cl	20-35	33.83	33.94	35.50	31.05	24.67	28.95	27.87	27.93	28.70	22.49
Cl/support	0.9-1.2	1.0518	1.0466	1.0240	1.0498	1.0867	1.0423	1.0418	1.0415	1.0361	1.0801



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



**Figure n°VI -15:** Suivi de la teneur en chlore de catalyseur.

### Interprétation des résultats

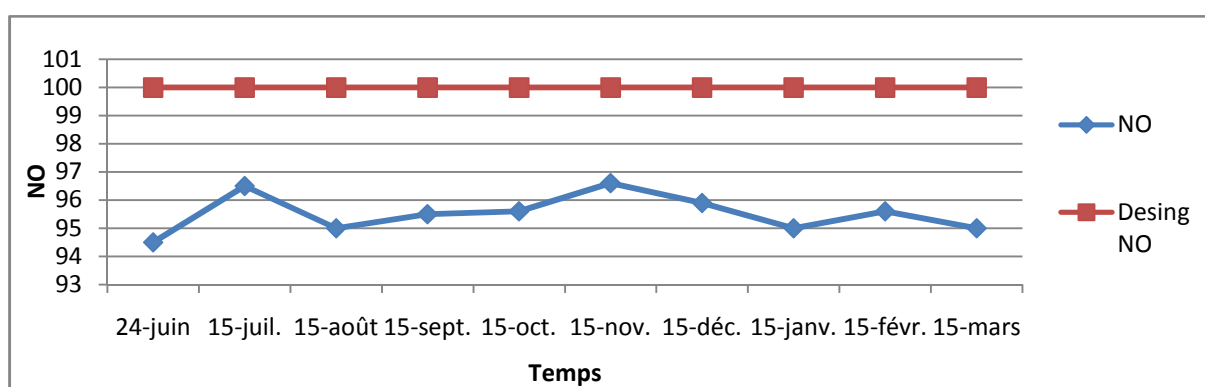
On observe que le rapport Eau/Chlore est dans l'ordre de design dans presque toute la période d'étude ce qui a contribué au bon maintien du teneur en chlore du catalyseur comme le montre les résultats.

### III.8. Indice d'octane (NO)

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

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

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



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

#### Interprétation des résultats

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

*Chapitre*

**7**

*Calcul  
des performances du  
catalyseur UOP R-86*

## I. But de l'étude

Les performances de l'unité Magnaforming sont liées directement à celles du catalyseur (activité, stabilité et sélectivité en aromatiques), c'est dans ce sens qu'on a réalisé cette étude dont le but est de calculer les performances du catalyseur R-86 du reforming catalytique I. Le calcul est effectué le 15/03/2016 en utilisant la méthode UOP.

## II. Méthodologie de l'étude

Notre étude sera axée sur le calcul du catalyseur UOP R86 de l'unité 100 de reformage catalytique (Magnaforming) de la raffinerie de Skikda, selon la méthodologie suivant :

- Un bilan matière sur la section réactionnelle.
- Calcul des rendements en produits légers et en C5+.
- Calcul des taux de conversion des familles hydrocarbures.
- Calcul des variables opératoires :
  - ❖ Variables indépendantes
- ✓ Calcul des rapports hydrogène/hydrocarbure ( $H_2/HC$ ).
- ✓ Calcul des vitesses spatiales (VVH).
- ✓ Calcul des rapports eau /chlore ( $H_2O/Cl$ ).
- ✓ La chute de température le long de lit catalytique.
- ✓ La perte de charge le long de lit catalytique.
- ✓ Calcul de la teneur en chlore de catalyseur R-86 (Cl/Cat).
  - ❖ Variables dépendantes
- ✓ Calcul de la l'activité du catalyseur R-86.
- ✓ Calcul de la de la stabilité du catalyseur R-86.
- ✓ Calcul de la sélectivité de catalyseur R-86.

### III. Capacité et paramètres essentiels de marche

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

	Cas design	Cas actuel
Débit volumique de la charge (m <sup>3</sup> /h)	200	178
Masse volumique de la charge	727	735
Masse moléculaire de la charge	104	104
Chute de température dans les réacteurs (°C)		
ΔT 1	-74	-60
ΔT 2	-45	-29
ΔT 3	-18	-24
ΔT 4	-14	-1
débit volumique du gaz de recyclage (Nm <sup>3</sup> /h)	300000	279000
Pureté d'hydrogène dans le gaz de recyclage (% Vol)	79.38	78.88
Indice d'octane	100	95
Quantité d'eau injectée (ppm)	1 – 5	5
Quantité de DCP injecté (ppm)	0,5 – 5	1
Distillation ASTM de la charge (°C)		
PI	85,9	80
50%	101	112
PF	155	155
PONA de la charge (% Vol)		
P	64.37	69.25
N	23.4	21.98
A	12.23	8.77

## IV. Calcul des performances du catalyseur

### IV.1. Bilan matière et rendement sur la section réactionnelle

#### IV.1.1. Bilan matière global

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

**Tableau VII-2** : Bilan matière global des débits massiques de l'unité magnaforming U100.

	FR (lu) en (m <sup>3</sup> /h) pour liquide (Nm <sup>3</sup> /h) pour gaz	FR (c) en (t/h)
Charge :		
Naphta traité	178	131.13
<b>TOT CHARGE</b>	<b>178</b>	<b>131.13</b>
Produits		
GRM	35000	18.34
Gaz (V6+FG)	15947	8.42
GPL	5	2.84
Pentanes	21	13.24
Réformât léger	32	24.28
Toluène	42	36.02
Réformât lourd	30	27.99
<b>TOT Produits</b>	<b>-</b>	<b>131.13</b>

#### Remarque

Les débits indiqués dans le tableau sont corrigés par:

- Les gaz :

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

Tel que :

- ♦ FR(C) : débit corrigé en (kg/h).

- ♦ FR(1) : débit lu sur instrument en (Nm<sup>3</sup>/ h).
- ♦ PM : Poids moléculaire du gaz en (kg/ k moles).
- ♦ P : Pression de service en (kg/cm<sup>2</sup>).
- ♦ T : Température de service en (°K).
- ♦ Indice 1 : Cas design.
- ♦ Indice 2 : cas réel.
  - Les liquides :

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

Tel que:

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

#### IV.1.2. Calcul des rendements en produits légers et en produits C<sub>5+</sub>

##### A. Rendement en produit légers

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

- Gaz du ballon V55 (H<sub>2</sub>).
- Gaz FG<sub>TOT</sub>.
- Tête colonne C7 (GPL).
- Fond colonne C7 (Pentane).

Les débits massiques des produits dans la charge sont calculés comme suit :

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

Les rendements en produits légers sont calculés comme suite :

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

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

Composition	GRM	V6+FG	GPL (Tête C7)	C5 (Fond C7)
H <sub>2</sub>	13.44	0.17	0	0
C1	2.80	1.15	0.49	0
C2	10.32	11.66	6.1	0
C3	20.13	26.67	40.34	0
IC4	17.18	15.52	28.68	4.24
NC4	14.41	17.67	21.1	6.45
IC5	10.32	15.91	3.02	24.03
NC5	3.13	10.67	0.27	18.51
C6	8.05	0.58	0	45.22
Benzène	0.00	0	0	1.55
% TOT PDS	100.00	100.00	100.00	100.00
PM	11.74	47.88	-	-

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

Composition	GRM	V6+FG	GPL (Tête C7)	C5 (Fond C7)	TOT (t/h)
H <sub>2</sub>	2.46	0.01	0.00	0.00	2.48
C1	0.51	0.09	0.01	0.00	0.62
C2	1.89	0.98	0.17	0.00	3.05
C3	3.69	2.24	1.15	0.00	7.08
IC4	3.15	1.31	0.81	0.56	5.83
NC4	2.64	1.49	0.60	0.85	5.58
IC5	1.89	1.34	0.09	3.18	6.50
NC5	0.57	0.90	0.01	2.45	3.93
C6	1.48	0.05	0.00	5.99	7.51
Benzène	0.00	0.00	0.00	0.21	0.21
TOT (t/h)	18.34	8.42	2.84	13.24	42.50

**Tableau n°VII-5** : Rendements massiques en produits légers

Composition (%mass)	Rendement (%mass)
H2	1.89
C1	0.48
C2	2.32
C3	5.40
IC4	4.45
NC4	4.26
IC5	4.96
NC5	3.00
C6	5.73
Benzène	0.16
R <sub>Tôt</sub> (%)	32.64

### B. Rendement en produit C<sub>5+</sub> de réformât (Fond Colonne C4)

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

Les débits massiques des produits C<sub>5+</sub> (fond C4) sont calculés comme suit :

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

Avec :

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

Les rendements en produits C<sub>5+</sub> sont calculés comme suite :

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

Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

**Tableau n°VII-6:** Bilan en masse et les rendements des produits C<sub>5+</sub> (fond C4)

Composition (%mass)		Débit (t/h)	Rendement (%mass)
Paraffines			
IC5	0.21	0.19	0.14
NC5	1.03	0.91	0.69
IC6	5.90	5.21	3.97
NC6	5.20	4.59	3.50
IC7	8.08	7.14	5.44
NC7	2.37	2.09	1.60
IC8	2.93	2.59	1.97
NC8	0.58	0.51	0.39
IC9	0.68	0.60	0.46
NC9	0.09	0.08	0.06
IC10	0.00	0.00	0.00
NC10	0.00	0.00	0.00
Naphtènes			
C-HEX,M-CPEN	0.52	0.46	0.35
C7	0.32	0.28	0.22
C8	0.17	0.15	0.11
C9	0.05	0.04	0.03
C10	0.00	0.00	0.00
Oléfines			
C5	0.00	0.00	0.00
C6	0.45	0.40	0.30
C7	0.42	0.37	0.28
C8	0.19	0.17	0.13
C9	0.00	0.00	0.00
Aromatiques			
BENZENE	9.16	8.09	6.17
TOLUENE	20.74	18.32	13.97
C8	25.28	22.33	17.03
C9	14.85	13.12	10.00
C10	0.79	0.70	0.53
R <sub>total</sub>			67.37

### C. Rendement massique en aromatique

Tableau n°VII-7 : Rendements massiques en aromatiques

Produits	TC5	TC6	FC6	Débit (t/h)	Rendement (%mass)
Benzène	27.9	-	-	6.77	5.17
Toluène	2.13	49.89	-	18.49	14.10
EB+PX+MX	-	22.43	25.61	18.66	14.23
OX	-	-	12.19		
C9 Aromatique	-	-	48.91	13.69	10.44
C10 Aromatique	-	-	8.43	2.36	1.80
Total aromatique	30.03	72.32	95.14	59.97	45.73
Non aromatique	69.97	27.68	4.86	28.32	54.27

### D. Rendements massiques en H<sub>2</sub>, C<sub>4+</sub> et C<sub>5+</sub>

Comparaison des résultats obtenus avec celles de design :

Tableau n°VII-8 : Rendements massiques en H<sub>2</sub>, C<sub>4+</sub> et C<sub>5+</sub>

	R design (%mass)	R réelle (%mass)
<b>reformat C4+</b>	89.2	89.91
<b>reformat C5+</b>	84.5	81.20
<b>Hydrogène</b>	2.41	1.89

### Interprétation des résultats

D'après les résultats on remarque un rendement élevé en (C<sub>4+</sub>) donc une sur production des produits légers (GPL : C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>) cette augmentation se traduit par la désactivation du catalyseur au cours du cycle, ce qui pousse à :

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

Et parce que la production de ce dernier se fait au détriment du rendement en reformat (C5+) on a une baisse de ce rendement comme le montre les résultats (RC5+ = 81.20 % mass < RC5+<sub>design</sub> = 84.5 %mass)

Quant à la production modeste en H<sub>2</sub> (R= 1.89% mass), elle revient à :

- Une faible aromatisation.
- L'état du catalyseur : pour un procédé semi régénératif en fin de cycle (dans notre cas 10mois depuis la dernière régénération) la production d'H<sub>2</sub> baisse notablement ainsi que les réactions d'hydrocraquage sont consommatrice d'H<sub>2</sub>.

De ce qui précède on constate que le catalyseur a subi une désactivation.

#### IV.2. Calcul des taux de conversion et des rendements des familles d'hydrocarbures

Pour effectuer le calcul, nous avons besoin de la composition en paraffines, oléfines, naphthènes et aromatiques dans la charge et dans le reformat donnée dans le tableau n°VII-9 :

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

	P	O	N	A	Débit volumique
	(%Vol)				(m <sup>3</sup> /h)
<b>Charge</b>	69,25	0	21.98	8.77	178
<b>Reformat</b>	33.33	1.15	0.98	64.54	127

##### IV.2.1. Taux de conversion des familles d'hydrocarbures dans les quatre réacteurs de la section de reforming

###### A. Taux de conversion total des familles hydrocarbures lors du reformage de l'unifiât en reformat (T<sub>total</sub>)

Donnée par les formules suivantes :

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

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

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

Tel que :

Δ P : Le débit volumique des paraffines transformées.

Δ N : Le débit volumique des naphthènes transformées.

Δ A : Le débit volumique en aromatiques transformées.

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

$P_{réformat}$ ,  $N_{réformat}$ ,  $A_{réformat}$  : Les débits volumiques des familles hydrocarbures dans reformat.

Les résultats sont regroupés dans le tableau VII-10 :

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

	Débit volumique (m <sup>3</sup> /h)			Taux de conversion total (%Vol)		
	$\Delta P$	$\Delta N$	$\Delta A$	$T_{total P}$	$T_{total N}$	$T_{total A}$
<b>TEST</b>	-64.68	-54.48	66.71	-60.74	-97.76	81.39

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

### B. Taux de conversion des familles hydrocarbures dans chaque réacteur :

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

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

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

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

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

Avec :

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

$\Delta T_1$ ,  $\Delta T_2$ ,  $\Delta T_3$ ,  $\Delta T_4$  : La différence de température dans chaque réacteur.

$\Delta T_{total}$  : La somme des différences de température dans chaque réacteur.

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

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

	$\Delta T_{total}$	$\Delta T_1$	$\Delta T_2$	$\Delta T_3$	$\Delta T_4$	$TA_1$	$TA_2$	$TA_3$	$TA_4$
	(°C)					(%Vol)			
<b>TEST</b>	117	60	31	26	1	41.52	21.45	17.30	0.69
Diminution des aromatiques au cours des réacteurs (%vol)						28.60	14.78	11.92	0.48

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

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

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

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

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

Avec :

$T N_1, T N_2, T N_3, T N_4$ : Taux de conversion des naphthènes dans chaque réacteur.

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

**Tableau n°VII-12** : Taux de conversion des naphthènes dans chaque réacteur

	$\Delta T_{total}$	$\Delta T_1$	$\Delta T_2$	$\Delta T_3$	$\Delta T_4$	$TN_1$	$TN_2$	$TN_3$	$TN_4$
	(°C)					(%Vol)			
<b>TEST</b>	117	60	31	26	1	49.65	25.65	20.69	0.83
Diminution des naphthène au cours des réacteurs (%vol)						-10.77	-5.56	-4.49	-0.18

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

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

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

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

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

Avec:

$TP_1, TP_2, TP_3, TP_4$  : Taux de conversion des paraffines dans chaque réacteur.

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

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

	$\Delta T_{tot}$	$\Delta T_1$	$\Delta T_2$	$\Delta T_3$	$\Delta T_4$	$TP_1$	$TP_2$	$TP_3$	$TP_4$
	°C					%Vol			
<b>TEST</b>	117	60	31	26	1	33.67	17.40	14.03	0.56
Diminution des paraffines au cours des réacteurs (%vol)						-18.42	-9.52	-7.68	-0.31

#### IV.2.2. Rendements des familles d'hydrocarbures dans chaque réacteur

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

❖ Pour le premier réacteur :

$$\eta A1 = ((A_{unifinat} + (TA_1 / T_{total} A) * \Delta A) / Q_{unifinat}) * 100 \dots\dots\dots (VII.23)$$

$$\eta N1 = ((N_{unifinat} - (TN_1 / T_{total} N) * \Delta N) / Q_{unifinat}) * 100 \dots\dots\dots (VII.24)$$

$$\eta P1 = ((P_{unifinat} - (TP1 / T_{total} P) * \Delta P) / Q_{unifinat}) * 100 \dots\dots\dots (VII.25)$$

❖ Pour le deuxième réacteur :

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

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

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

❖ Pour le troisième réacteur :

$$\eta_{A3} = \eta_{A2} + ((TA\ 3/T_{total\ A}) * \Delta A / Q_{unifinat}) * 100 \dots\dots\dots (VII.29)$$

$$\eta_{N3} = \eta_{N2} - ((TN\ 3/T_{total\ N}) * \Delta N / Q_{unifinat}) * 100 \dots\dots\dots (VII.30)$$

$$\eta_{P3} = \eta_{P2} - ((TP\ 3/T_{total\ P}) * \Delta P / Q_{unifinat}) * 100 \dots\dots\dots (VII.31)$$

❖ Pour le dernier réacteur :

$$\eta_{A4} = \eta_{A3} + ((TA\ 4/T_{total\ A}) * \Delta A / Q_{unifinat}) * 100 \dots\dots\dots (VII.32)$$

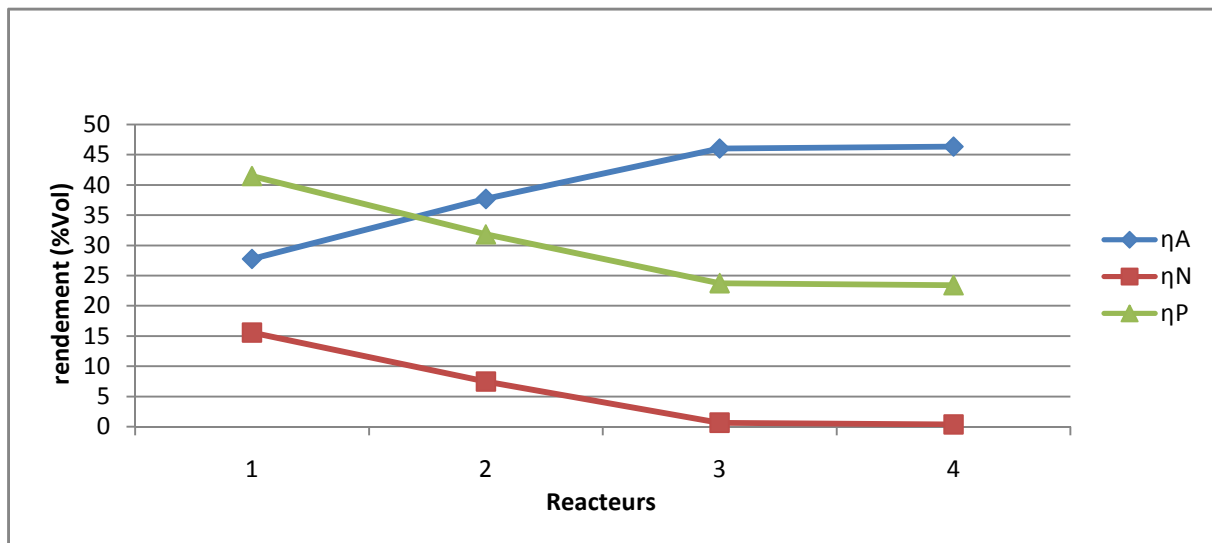
$$\eta_{N4} = \eta_{N3} - ((TN\ 4/T_{total\ N}) * \Delta N / Q_{unifinat}) * 100 \dots\dots\dots (VII.33)$$

$$\eta_{P4} = \eta_{P3} - ((TP\ 4/T_{total\ P}) * \Delta P / Q_{unifinat}) * 100 \dots\dots\dots (VII.34)$$

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

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

	1 <sup>ère</sup>			2 <sup>ème</sup>			3 <sup>ème</sup>			4 <sup>ème</sup>		
	Réacteur			Réacteur			Réacteur			Réacteur		
	$\eta_{A1}$	$\eta_{N1}$	$\eta_{P1}$	$\eta_{A2}$	$\eta_{N2}$	$\eta_{P2}$	$\eta_{A3}$	$\eta_{N3}$	$\eta_{P3}$	$\eta_{A4}$	$\eta_{N4}$	$\eta_{P4}$
	(% Vol)											
<b>TEST</b>	27.89	11.07	45.93	37.76	5.43	33.88	45.73	0.88	24.17	46.05	0.70	23.78



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

**Interprétation des résultats**

D'après le graphe on a une conversion rapide des naphènes dans le premier réacteur celui-ci montre que la réaction principale dans ce réacteur est la déshydrogénation des naphènes qui est la plus rapide, et on a un taux élevé de la conversion des paraffines mais ce taux n'apparaît pas dans le rendement en aromatiques. Ceci est un signe de

l'existence d'autres réactions (le craquage, isomérisation ...etc.) au profil de l'aromatization de ces paraffines. On remarque aussi que la conversion est presque nulle dans le dernier réacteur ce qui justifie la faible chute de température dans ce réacteur (réactions d'hydrocraquage l'emportent sur la déshydrocyclisation).

### IV.3. Calcul des paramètres de fonctionnement de la section de reforming

#### IV.3.1. Le rapport hydrogène/hydrocarbure (H<sub>2</sub>/HC)

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

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

Avec :

V<sub>gr</sub>: Débit volumique de gaz de recyclage (m<sup>3</sup>/h).

V<sub>CH</sub>: Débit volumique de la charge (m<sup>3</sup>/h).

M<sub>CH</sub> : Masse moléculaire de la charge (g/mole).

P<sub>CH</sub>: Masse volumique de la charge (Kg/m<sup>3</sup>).

%H<sub>2</sub>: Pourcentage volumique d l'H<sub>2</sub> dans le gaz de recyclage.

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

**Tableau n° VII-15** : le rapport hydrogène sur hydrocarbures

	V <sub>gr</sub> (m <sup>3</sup> /h)	V <sub>Ch</sub> (m <sup>3</sup> /h)	M <sub>Ch</sub> (g/mol)	P <sub>Ch</sub> (Kg/m <sup>3</sup> )	%H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> /HC	Design
<b>TEST</b>	1 <sup>er</sup> étage : 190500 2eme étage:88500	178	104	735	78.88	7.79	<b>7.8</b>

#### IV.3.2. La vitesse spatiale VVH

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

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

Avec :

G<sub>Ch</sub> : Le débit volumique de la charge en m<sup>3</sup>/hr.

V<sub>Cat</sub> : Le volume de catalyseur en m<sup>3</sup>.

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

Tableau n°VII-16 : La vitesse spatiale

	$G_{Ch}$ ( $m^3/h$ )	VCH ( $m^3$ )	VVH ( $h^{-1}$ )	Design $0.96 h^{-1}$
TEST	178	208.9	0.85	

#### IV.3.3. Le rapport Eau/Chlore

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

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

Avec :

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

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

Inj TCE : Quantité de TCE (tétrachlorothyle) injectée dans la charge.

Inj  $H_2O$  : Quantité d'eau injectée dans la charge.

MM Charge, MM Chlore et MM  $H_2O$  : masses moléculaires.

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

Tableau n° VII-17 : Le rapport Eau/Chlore

	(%Vol)		(Ppm)		(g/mole)			$H_2/HC$	$H_2O/Cl$
	$X_{HCl}$	$X_{H_2O}$	Inj DCP	Inj $H_2O$	MM Charge	MM Chlore	MM $H_2O$		
TEST	0.8	20	0.5	3	104	35.5	18	7.79	22.49
Design									20 à 35

#### IV.3.4. Teneur en chlore sur le catalyseur

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

$$\% Cl/Cat = 1,7 - 0.504 \text{Log} (H_2O/Chlore) + 0.0032 * (510 - WABT) \dots\dots\dots (\text{VII.38})$$

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

Avec:

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

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

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

$T_{is}$  : Température de sortie dans chaque réacteur

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

**Tableau n°VII-18** : La teneur en chlore sur le catalyseur R-86

	1 <sup>ère</sup> Réacteur		2 <sup>ème</sup> Réacteur		3 <sup>ème</sup> Réacteur		4 <sup>ème</sup> Réacteur		WABT	H <sub>2</sub> O/Cl	Cl/Cat (%mass)
	T <sub>1e</sub>	T <sub>1s</sub>	T <sub>2e</sub>	T <sub>2s</sub>	T <sub>3e</sub>	T <sub>3s</sub>	T <sub>4e</sub>	T <sub>4s</sub>			
	(°C)										
<b>TEST</b>	476	416	480	449	504	478	504	503	489.77	22.49	1.08
<b>Design</b>									<b>530 max</b>		<b>0.9 à 1.2</b>

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

Est déterminée par la formule suivante :

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

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

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

	1 <sup>er</sup> Réacteur			2 <sup>ème</sup> Réacteur			3 <sup>ème</sup> Réacteur			4 <sup>ème</sup> Réacteur			$\Delta T_{\text{total}}$
	T <sub>1<sup>e</sup></sub>	T <sub>1<sup>s</sup></sub>	$\Delta T_1$	T <sub>2<sup>e</sup></sub>	T <sub>2<sup>s</sup></sub>	$\Delta T_2$	T <sub>3<sup>e</sup></sub>	T <sub>3<sup>s</sup></sub>	$\Delta T_3$	T <sub>4<sup>e</sup></sub>	T <sub>4<sup>s</sup></sub>	$\Delta T_4$	
	°C												
<b>TEST</b>	476	416	-60	480	449	-31	503	478	-25	504	503	-1	-117
<b>Design</b>	-74			-45			-18			-14			<b>-151 max</b>

Avec :

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

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

$$\Delta T_3 = T_3^s - T_3^e \dots\dots\dots (VII.43)$$

$$\Delta T_4 = T_4^s - T_4^e \dots\dots\dots (VII.44)$$

**IV.3.6. Perte de charge le long du lit catalytique**

Est déterminée par la formule suivante :

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

Avec :

$$\Delta P_1 = P_1^e - P_1^s \dots\dots\dots (VII.46)$$

$$\Delta P_2 = P_2^e - P_2^s \dots\dots\dots (VII.47)$$

$$\Delta P_3 = P_3^e - P_3^s \dots\dots\dots (VII.48)$$

$$\Delta P_4 = P_4^e - P_4^s \dots\dots\dots (VII.49)$$

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

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

	1 <sup>ème</sup> Réacteur			2 <sup>ème</sup> Réacteur			3 <sup>ème</sup> Réacteur			4 <sup>ème</sup> Réacteur			$\Delta P_{\text{total}}$
	$P_1^e$	$P_1^s$	$\Delta P_1$	$P_2^e$	$P_2^s$	$\Delta P_2$	$P_3^e$	$P_3^s$	$\Delta P_3$	$P_4^e$	$P_4^s$	$\Delta P_4$	
	(Kg/cm <sup>2</sup> )												
<b>TEST</b>	16.71	13.85	2.86	13.85	12.0	1.85	11.43	9.98	1.47	9.81	8.49	1.32	7.5
<b>Design</b>													<b>3.69 max</b>

**IV.4. Calcul de la désactivation du catalyseur**

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

**IV.4.1. La température moyenne pondérée des réacteurs (WAIT)**

(Weighted Average Inlet Temperature)

**a) WAIT<sub>calculée</sub>**

La température WAIT est déterminée par les variables suivantes :

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

- ◆ Type de catalyseur.

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

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

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

CCAT: Correction selon type de catalyseur.

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

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

**Tableau n°VII-21** : Température moyenne pondérée des réacteurs ( $WAIT$ ) calculée

	Paramètres			WAIT (V.V.H=1) (°C)	CCAT (°C)	CV.V.H (°C)	WAIT <sub>calculée</sub> (°C)
	NO	N+3.5A (%Vol)	V.V.H (h <sup>-1</sup> )				
<b>TEST</b>	95	52.68	0.85	509	-16	-4	489

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

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

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

**b)  $WAIT_{actuelle}$**  : est déterminée par la formule suivante :

$$WAIT_{actuelle} = \sum F_i T_{i_e} ..... (VII.51)$$

Avec :

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

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

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

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

**Tableau N° VII-22 :** Température moyenne pondérée des réacteurs (WAIT) actuelle

	1 <sup>ème</sup> Réacteur		2 <sup>ème</sup> Réacteur		3 <sup>ème</sup> Réacteur		4 <sup>ème</sup> Réacteur		WAIT <sub>actuelle</sub>	Design
	T1e	F1	T2e	F2	T3e	F3	T4e	F4		
	°C									<b>543 °C max</b>
<b>TEST</b>	476	0.075	480	0.12	503	0.403	504	0.403	499.12	

#### IV.4.2. Calcul de $\Delta$ (WAIT)

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

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

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

**Tableau n°VII-23 :** Différence entre le WAIT calculée et actuelle

	WAIT <sub>calculée</sub> (°C)	WAIT <sub>actuelle</sub> (°C)	$\Delta$ WAIT (°C)
<b>TEST</b>	481.6	499.12	-10.12

#### Interprétation des résultats

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

#### IV.5. Calcul de la sélectivité du catalyseur

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

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

##### IV.5.1. Effets des variables sur le rendement du reformat

En prenant le cas de base de ce même type de catalyseur comme référence. Les données des variables pour le cas de base proposé par l'UOP et le cas actuel sont regroupées dans le tableau n°VII -24 :

**Tableau n° VII -24** : Données des variables influant sur le rendement.

	Cas de base				Cas actuel			
	NO (1)	N+2 A (%Vol) (2)	P (Kg/cm <sup>2</sup> ) (3)	Point à 50% (°C) (4)	NO (1)	N+2 A (%Vol) (2)	P (Kg/cm <sup>2</sup> ) (3)	Point à 50% (°C) (4)
<b>TEST</b>	100	47.86	12.05	101	95	39.52	13.18	112

- (1) Indice d'octane.
- (2) Le reformabilité des naphènes plus 2 fois des aromatiques.
- (3) Pression moyenne de réacteur (Kg/cm<sup>2</sup>)
- (4) Le point d'ébullition lorsque 50% du volume de la charge est distillé.

#### A. Effet de l'indice d'octane

D'après la figure n°I-3 (voir l'annexe I), avec le NO et N+2A on trouve la perte en rendement pour une augmentation de l'indice d'octane NO d'un point est 0.96%, donc :

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

$$E_{NO} = 0.96 * \text{Diff.NO (différence des points (NO) entre le cas de base et le cas actuel)}$$

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

**Tableau n°VII-25** : Effet de l'indice d'octane.

	Diff.NO	E <sub>NO</sub> (%)
<b>TEST</b>	5	4.8

#### B. Effet de la réformabilité

D'après la figure n°I-4 (voir l'annexe I), avec le NO et N+2A on trouve une chute de N+2A de 1% permet une perte en rendement du reformat de -0.41%.

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

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

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

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

$$E_{N+2A} = -0.41 * \Delta (N+2A)$$

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

**Tableau n° VII-26** : Effet de la réformabilité.

	$\Delta (N+2A)$	$E_{N+2A} \%$
<b>TEST</b>	-8.34	-3.42

### C. Effet de la pression

D'après la figure n°I-5 (voir l'annexe I), avec le P et N+2A on trouve le gain en rendement pour une diminution de la pression de 07 Kg/cm<sup>2</sup> est 1.7%.

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

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

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

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

$$E_{P \text{ moy}} = (1.7 * \Delta P_{moy}) / 7$$

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

**Tableau n° VII-27** : Effet de la pression.

	$\Delta P_{moy}$ (Kg/cm <sup>2</sup> )	$E_{P \text{ moy}} \%$
<b>TEST</b>	-1.13	-0.28

### D. Effet du point d'ébullition à 50%

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

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

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

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

	<b>Point à 50%</b> <b>(°C)</b>	<b>E<sub>Point 50%</sub></b> <b>(%)</b>
<b>TEST</b>	112	-1.7

#### IV.5.2. Effet total des variables sur le rendement du reformat

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

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

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

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

	<b>E<sub>NO</sub></b> <b>%</b>	<b>E<sub>N+2A</sub></b> <b>%</b>	<b>E<sub>P moy</sub></b> <b>%</b>	<b>E<sub>Point 50%</sub></b> <b>%</b>	<b>E<sub>Total</sub></b> <b>%</b>
<b>TEST</b>	<b>4.8</b>	<b>-3.42</b>	<b>-0.28</b>	<b>-1.7</b>	<b>-0.59</b>

#### Interprétation des résultats

- Une augmentation de l'indice d'octane correspond à une température WAIT élevé ce qui favorise les réactions thermiques parasites.
- Une diminution de la reformabilité (N+2A) implique une diminution des composés aromatiques obtenus par la déshydrogénation des naphènes, ce qui va diminuer le rendement.
- Une augmentation de la pression défavorise les réactions de déshydrogénation et de déshydrocyclisation ce qui apporte une perte en rendement.
- Une augmentation du point à 50% implique une présence significative des aromatiques lourds, la source principale du coke qui diminuera le rendement.

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

#### IV.6. Calcul de la stabilité du catalyseur

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

Le calcul de la stabilité du catalyseur UOP est en fonction des variables (l'indice d'octane, la réformabilité, le point final de la charge, la pression moyenne de réacteur et le rapport H<sub>2</sub>/HC).

#### IV.6.1. Calcul des vitesses de désactivations relatives du catalyseur

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

**Tableau n° VII-30** : Données des variables influent sur la stabilité du catalyseur pour le cas de base

	NO	N+A (%Vol)	Point final °C (1)	P (Kg/cm <sup>2</sup> )	H <sub>2</sub> /HC
<b>TEST</b>	95	30.75	155	13.18	7.79
<b>DESIGN</b>	100	35.63	155	12.05	7.8

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

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

V<sub>désact</sub> NO → Figure n°I-7 (voir l'annexe I)

V<sub>désact</sub> N+A → Figure n°I-8 (voir l'annexe I)

V<sub>désact</sub> PF → Figure n°I-9 (voir l'annexe I)

V<sub>désact</sub> P → Figure n°I-10 (voir l'annexe I)

V<sub>désact</sub> H<sub>2</sub>/HC → Figure n°I-11 (voir l'annexe I)

**Tableau n°VII-31** : Vitesses de désactivation relatives pour le cas de base et le cas actuel.

	V <sub>désact</sub> NO	V <sub>désact</sub> N+A	V <sub>désact</sub> PF	V <sub>désact</sub> P	V <sub>désact</sub> H <sub>2</sub> /HC
<b>DESIGN</b>	5.2	1.2	0.6	2.7	0.87
<b>TEST</b>	1.9	1.35	0.6	2.72	0.86

#### IV.6.2. Calcul des rapports de désactivations relatives propres du catalyseur

La stabilité du catalyseur est exprimée par la formule suivante :

$$RD_1 = V_{\text{désact cas actuel}} / V_{\text{désact cas base}} \dots \dots \dots \text{(VII.59)}$$

Avec :

RD<sub>1</sub> : Le rapport de la vitesse de désactivation relative.

$V_{\text{désact cas actuel}}$  : La vitesse de désactivation relative au cas actuel.

$V_{\text{désact cas base}}$  : La vitesse de désactivation relative au cas de base.

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

$$RD_T = RD_{NO} * RD_{N+A} * RD_{Pt F} * RD_P * RD_{H_2/HC} \dots \dots \dots \text{(VII.60)}$$

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

**Tableau n°VII-32** : Rapports de désactivations relatives propres du catalyseur.

	Rapports de désactivations relatives du catalyseur					Rapport total
	RD <sub>NO</sub>	RD <sub>N+A</sub>	RD <sub>PF</sub>	RD <sub>P</sub>	RD <sub>H<sub>2</sub>/HC</sub>	RD <sub>T</sub>
<b>TEST</b>	0.37	1.13	1.00	0.96	1.00	0.40

### Interprétation des résultats

D'après la méthode UOP la vitesse de désactivation du catalyseur est moins que celle de design, cela est dû essentiellement au taux de marche faible, et à la bonne hydrogénation assuré par le rapport H<sub>2</sub>/HC élevé.

### V. Calcul économique

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

**Tableau n°VII-33** : Rendement massique en aromatiques en Novembre.

Produits	TC5	TC6	FC6	Débit (t/h)	Rendement (%mass)
Benzène	33.37	-	-	8.86	6.76
Toluène	5.92	50.4	-	21.89	16.69
EB+PX+MX	-	25.58	25.63	21.68	16.53
OX	-	-	12.46		
C9 Aromatique	-	-	50.93	15.20	11.59
C10 Aromatique	-	-	8.3	2.48	1.89
Total aromatique	39.29	75.98	97.32	70.11	53.47
Non aromatique	60.71	24.02	2.68	26.61	46.53

Donc les quantités produites des BTX par jour sont :

**Tableau n°VII-34** : les quantités des BTX produites par jour en Novembre et Mars

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

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

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

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

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

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

# *Conclusion générale*

---

## Conclusion générale

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

Cependant, ce procédé est très difficile à exploiter car il dépend de plusieurs paramètres opératoires qui ne sont pas facile à maîtriser. Ces paramètres sont comme mentionnés précédemment, la nature de la charge à traiter, la VVH, le rapport  $H_2/HC$ , la température de chauffe du four et des réacteurs, le taux de chlore à maintenir sur le support du catalyseur ...etc.

Pour cela nous avons fait un suivi avec attention de tous ces paramètres et nous nous sommes intéressés à étudier les performances du catalyseur, afin de les comparer avec celles de design et essayer de voir les facteurs et les anomalies d'exploitation du procédé qui favorisent la vitesse de désactivation (vitesse de cokage).

Après cette étude on peut conclure que :

- Malgré le maintien de ces paramètres au niveau recherché, la formation du coke sur la surface du catalyseur est inévitable, ce qui diminue l'activité de ce dernier et ralentit la cinétique des réactions au niveau de chaque réacteur. De plus l'augmentation remarquable des pertes de charge dans les quatre réacteurs va créer des chemins préférentiels de la charge au sein de lit catalytique, donc la création des zones mortes, et cela va influencer directement sur le rendement.
- Le maintien de l'indice d'octane fixe exige l'augmentation de la sévérité, qui accélère la vitesse de cokage.
- Le catalyseur a perdu 10.12°C de son activité par rapport au catalyseur frais chose confirmé par les valeurs de l'indice d'octane relativement faibles ainsi que celle de la chute de température dans chaque réacteur.
- d'après la méthode UOP on a une perte de sélectivité du catalyseur, chose confirmé par la perte du rendement en aromatique C5+.
- La fonction métal du catalyseur est en bon état car le taux de conversion des naphènes est trop élevé (presque une conversion totale).
- Malgré la teneur optimale de chlore dans le catalyseur, il faut signaler que l'injection de chlore n'est pas assurée pour les deux premiers réacteurs car la pompe est en arrêt à cause des hautes pressions de ces deux réacteurs.

Le catalyseur UOP(R-86) ne pourra donc jamais assurer l'indice d'octane prévu par le

design dans les conditions actuelles d'exploitation, à cause du craquage excessif qui augmentera le cokage et l'augmentation remarquable des pertes de charge dans les quatre réacteurs ce qui a une influence négative sur les réactions d'aromatisations.

# *Recommendations*

---

## Recommandations

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

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

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

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

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

Quant 'au compresseur la première cause de son arrêt est la contamination de gaz procès utilisé comme étanchéité primaire à partir du refoulement du 2<sup>ème</sup> étage du compresseur de recyclage TK-51 qui contient des hydrocarbures lourds, ou aucune particule ne doit pénétrer entre les parties en rotation et les parties fixes sous peine de dégradation et l'usure de la garniture donc des fuites, parce qu'en cas de fuite importante le système de sécurité arrête le compresseur, et la perte répétitive de ce dernier conduit au cokage rapide du catalyseur et à sa désactivation par le frittage des particules de métal et la perte de sa surface spécifique, pour cela on recommande d'alimenter l'étanchéité primaire par l' $H_2$  de l'unité 900 qui possède une pureté élevée (99,99%) que celle de l' $H_2$  produit par l'unité 100 (78%).

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

# *Bibliographie*

---

## Bibliographie

- [1]:** Aval Naftec spa Raffinerie de Skikda « Présentation de la Raffinerie de Skikda » (Février 2008)
- [2]:** P.leprince « Le raffinage de pétrole - procédés de transformation- » Tome –III- 3<sup>ème</sup> édition, édition Technip paris (1998).
- [3]:** A.chauvel, G.lefebvre, L.castex « Procédés de pétrochimie » Tome -I- 2<sup>ème</sup> édition, édition Technip paris (1985).
- [4]:** Technique de l'ingénieur, J5915 (1972) « Génie des procédés », Par Gilles FOURNIER et Jean-François JOLY.
- [5]:** J.F.Le page « Catalyse de contact » édition Technip paris (1978).
- [6]:** IFP Training « Traitement des coupes légères et des distillats moyens » Ecole nationale supérieure du pétrole et des moteurs (2015)
- [7]:** Professeur B. HAMADA « Cours de Pétrochimie- Reforming Catalytique » Laboratoire de Synthèse Pétrochimique- Université de Boumerdes (2009).
- [8] :** P.Withier « Raffinage et génie chimique » Tome -I- 1ere édition, édition Technip paris (1972).
- [9]:** «UOP platforming fixed-bed platforming-général operating manuel » Raffinerie de Skikda (RA1K).
- [10]:** Doc de fournisseur de catalyseur « UOP ».
- [11]:** M. Mahman Laouan GA, Industrie de raffinage de pétrole, rapport d'ingénieur en pétrochimie.
- [12]:** Manuel d'operation et de maintenance, Unite de Magnaforming, raffinerie de Skikda, Samsung Engineering, 219P, 03/04/2012.
- [13]:** Manuel des procédures – document SONATRACH.

# *Annexes*

---

## Annexe I : Diagrammes UOP

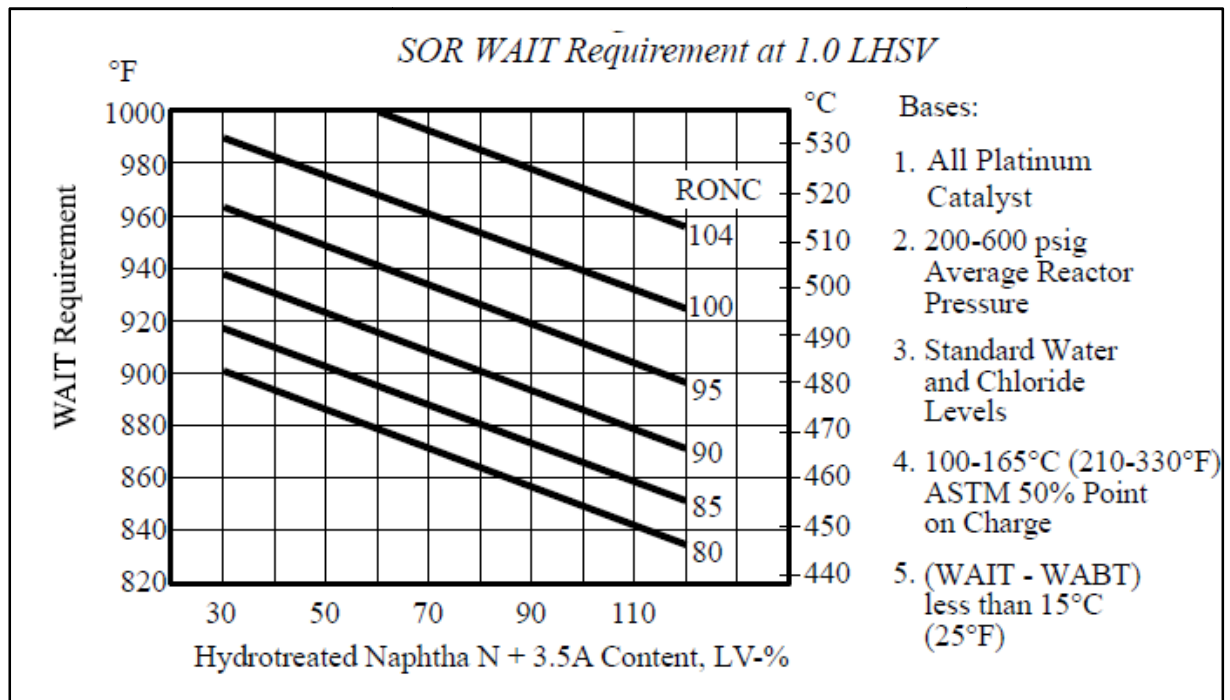


Figure I-1 : Température moyenne pondérée des réacteurs WAIT (V.V. H=1)

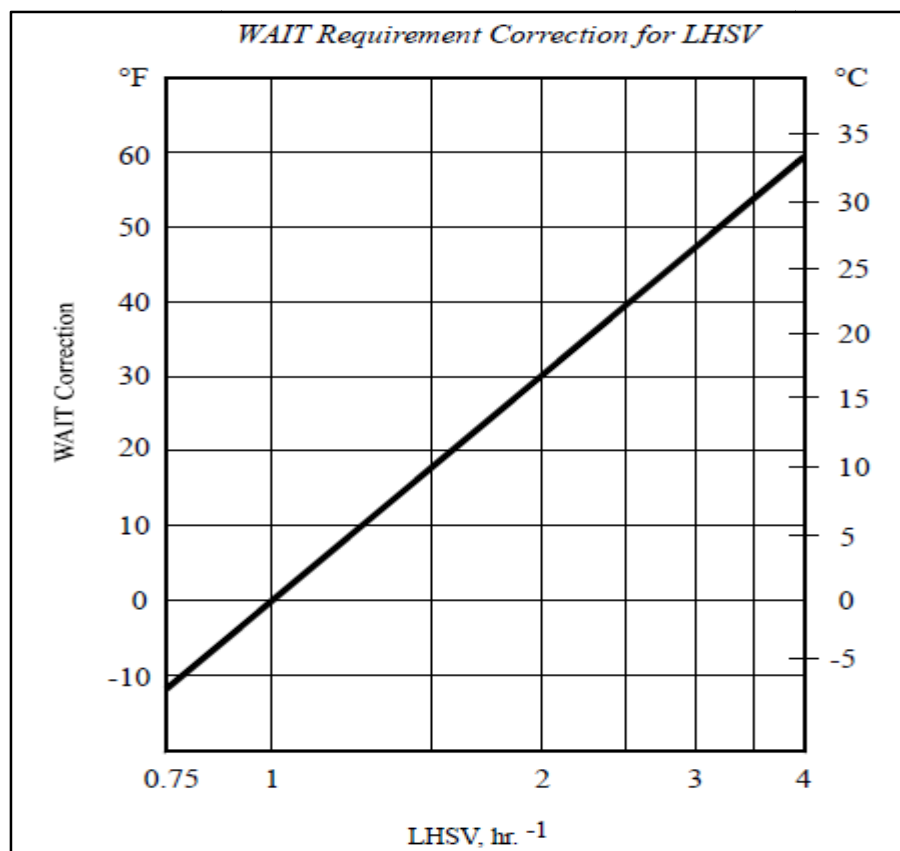


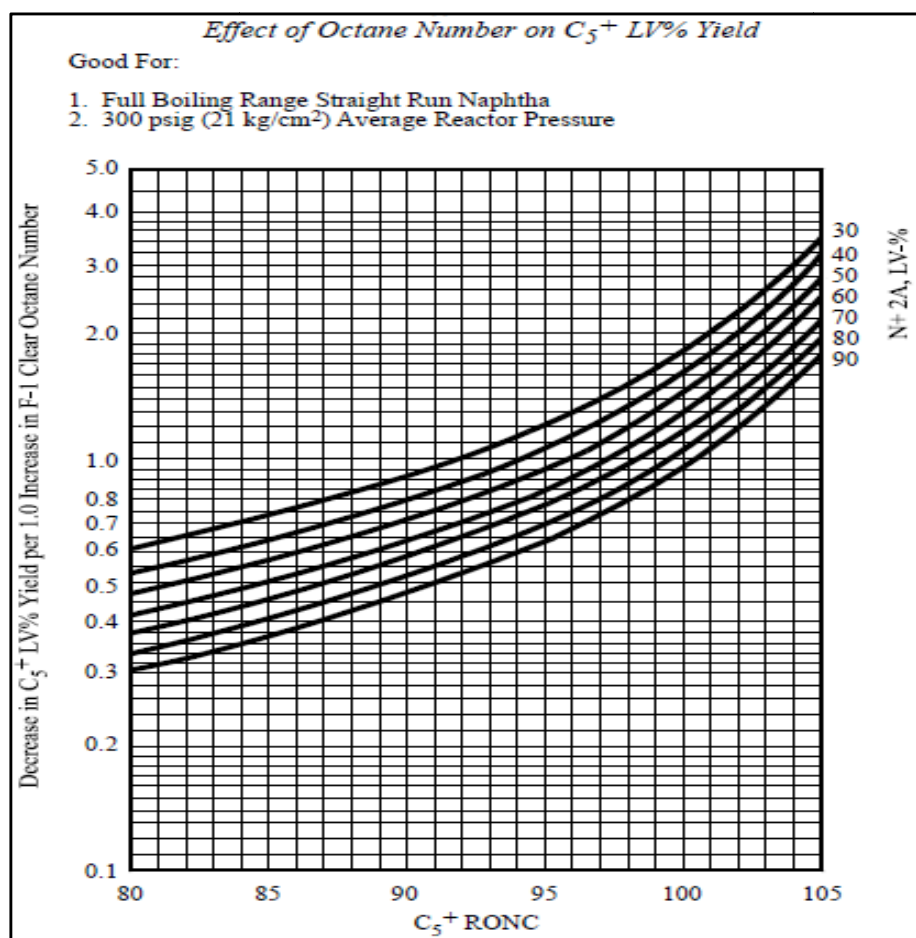
Figure I-2 : Correction de la Température moyenne pondérée des réacteurs CV.V.H

**Tableau I-1** : Correction de la température moyenne pondérée des réacteurs selon type de catalyseur

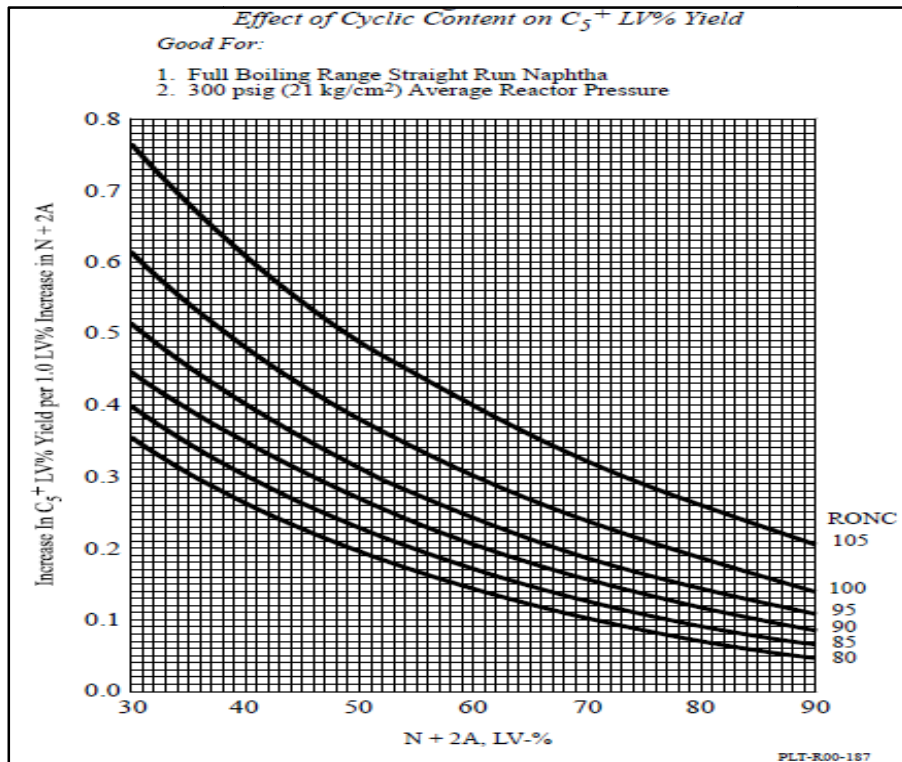
Fixed-Bed Platforming Catalyst Corrections – SOR WAIT Requirements		
Catalyst	Correction	
	°F	°C
R-5, R-7, R-8	+10	+6
R-9, R-10, R-11, R-12, R-14	-	-
R-16 Series	-5	-3
R-30 Series	-20	-11
R-50 Series	-25	-14
R-56	-33	-18
R-60 Series	-25	-14
R-86	-28	-16

Notes:

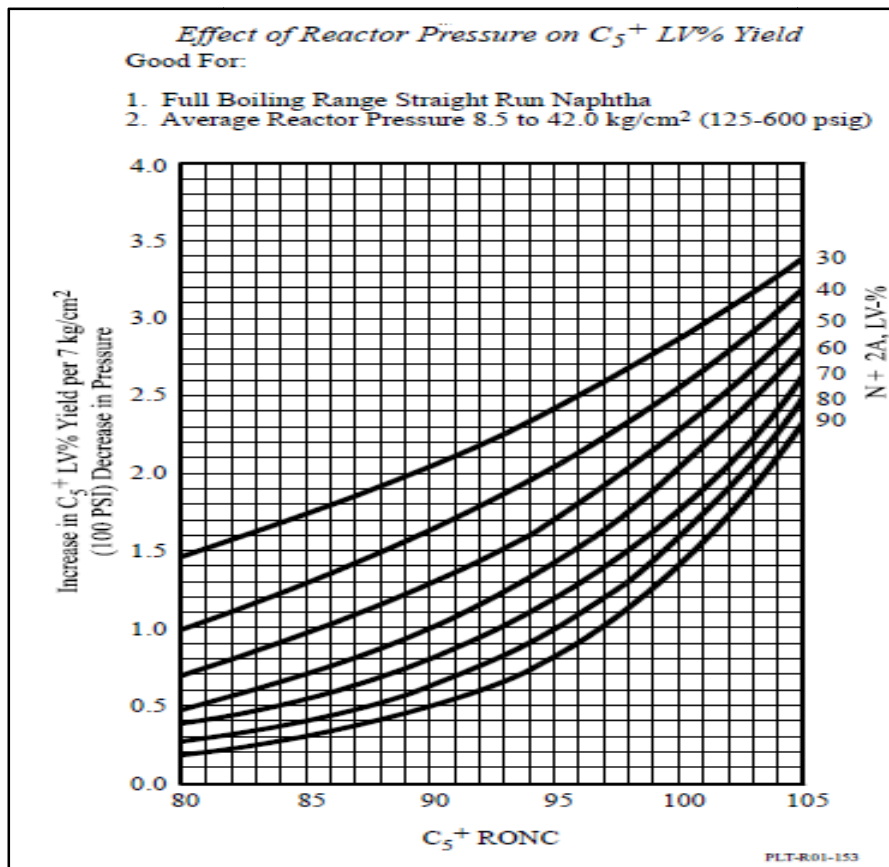
- 1) Figures in the above table are based on the activity of all-platinum catalyst, such as R-9.
- 2) For staged loadings with R-72, use the correction for the Pt-Re catalyst used with R-72.



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



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



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

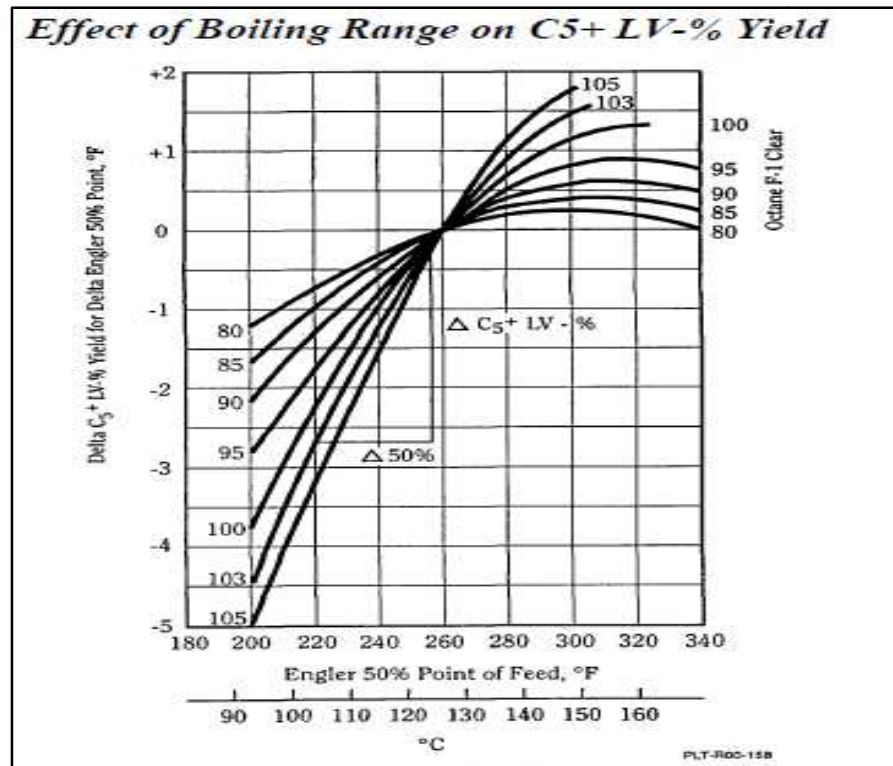


Figure I-6 : Effet du point d'ébullition à 50% sur le rendement du reformat.

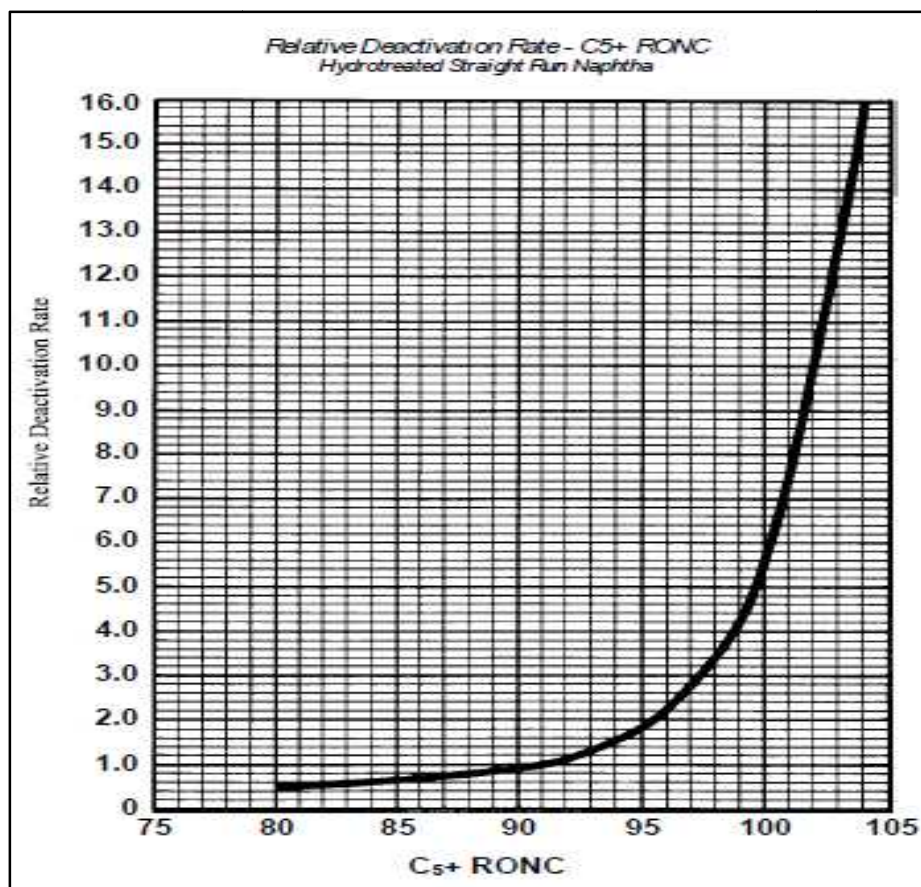
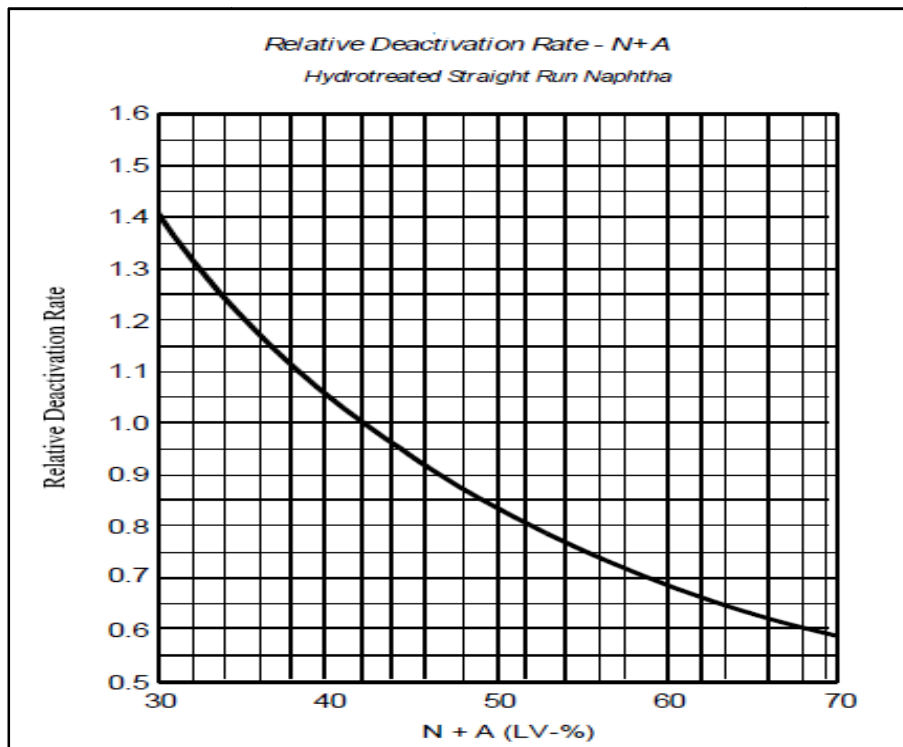
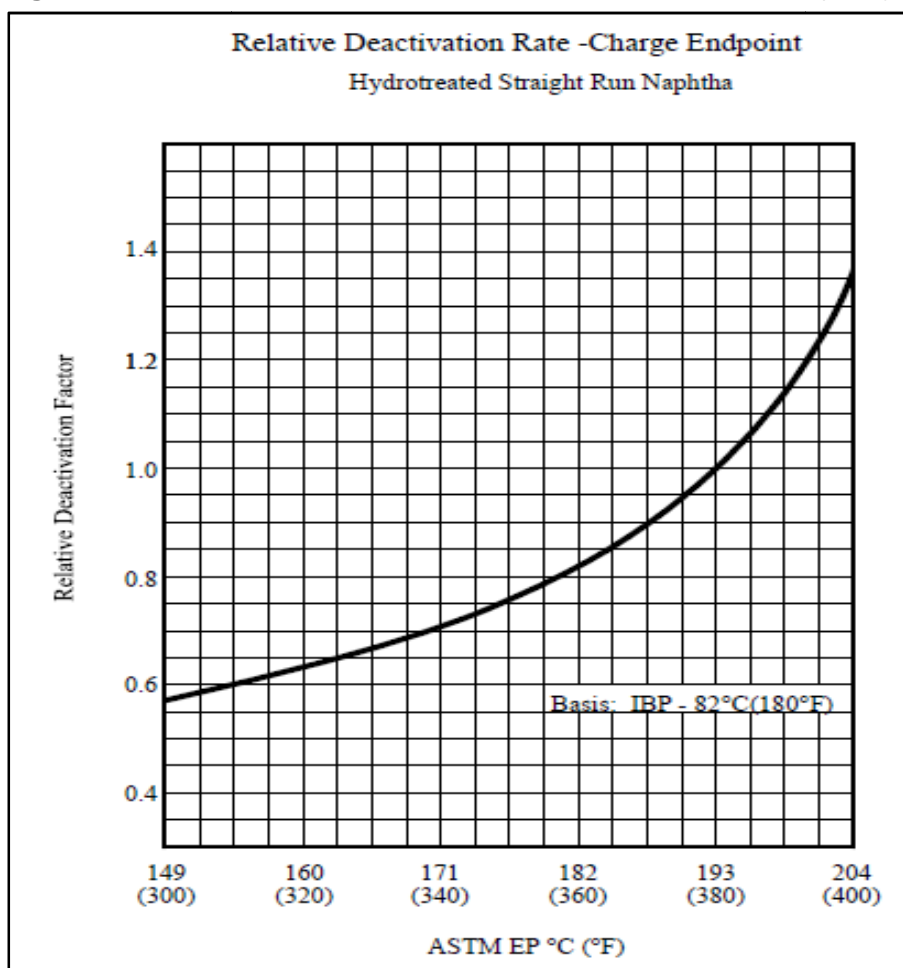


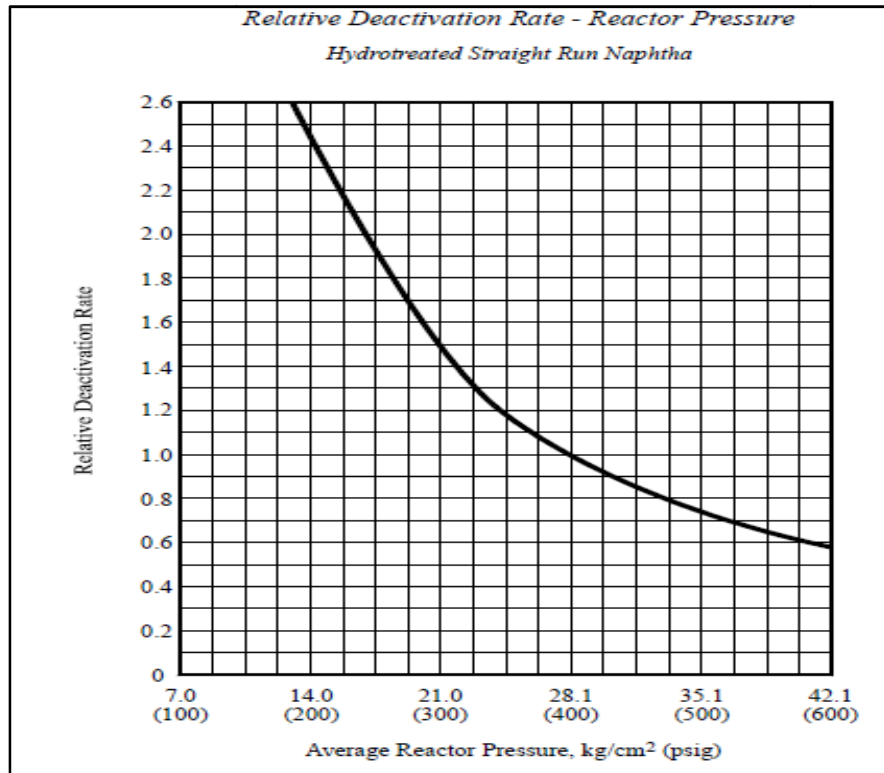
Figure I-7 : La vitesse de désactivation relative à l'indice d'octane.



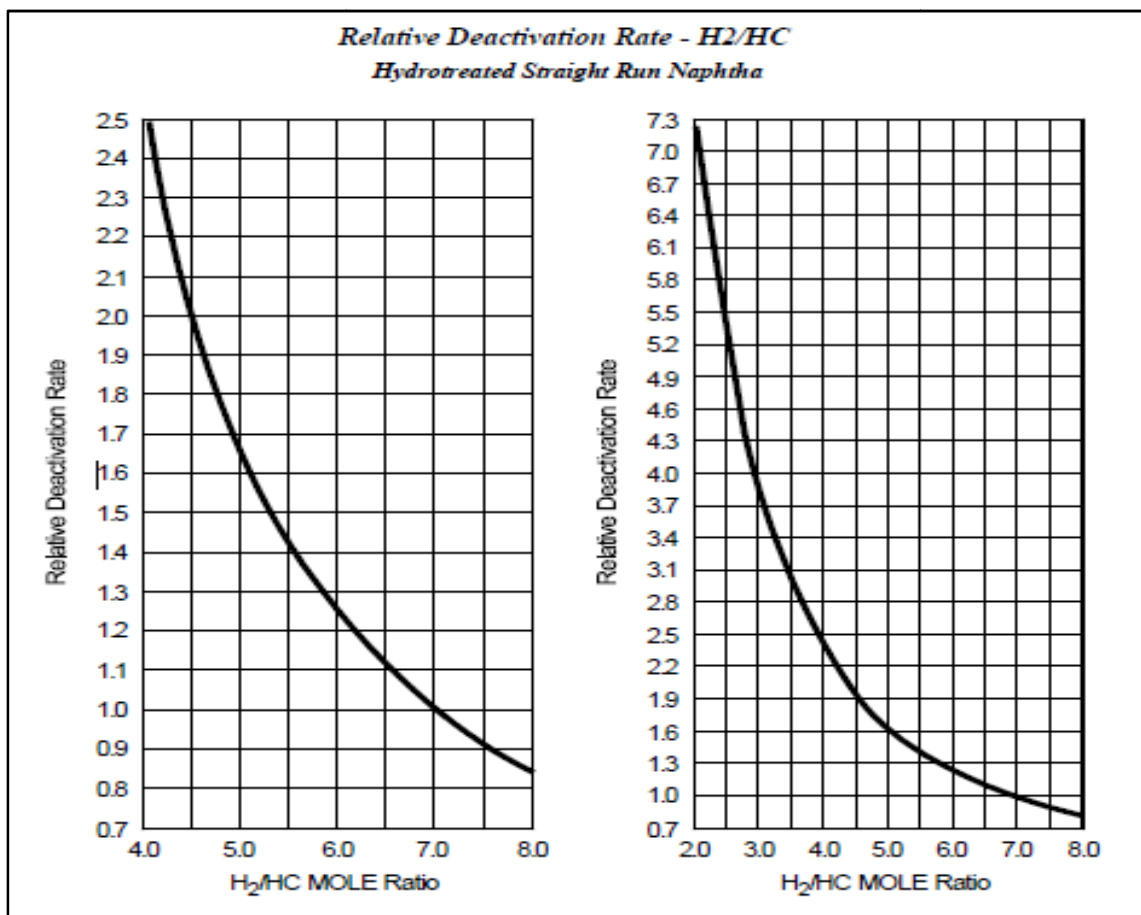
**Figure I-8** : La vitesse de désactivation relative à réformabilité (N+A).



**Figure I-9** : La vitesse de désactivation relative à point finale de la charge.



**Figure I-10** : La vitesse de désactivation relative à pression moyenne de réacteur.



**Figure I-11** : La vitesse de désactivation relative à rapport H<sub>2</sub>/HC.

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

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

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

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

**Tableau II-3** : Condition opératoire de l'unité U100. [12]

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

**Tableau II-4** : Condition opératoire de l'unité U100. [10]

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

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

Catalyseur	R-86
Rapport H <sub>2</sub> /HC (mol/mol)	7.8
RON de produit	100
MON de produit	88.6
Température WAIT (°C) début de cycle	476
Température WAIT (°C) fin de cycle	530
Durée de cycle	19
Rendement % vol. en C <sub>4</sub> + (Réformât)	84.5
Rendement % mass. en C <sub>4</sub> + (Réformât)	89.2
Rendement % vol. en C <sub>5</sub> + (Réformât)	78.4
Rendement % mass. en C <sub>5</sub> + (Réformât)	84.5
Rendement Nm <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> en H <sub>2</sub>	202
Rendement % mass. en H <sub>2</sub>	2.41

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

Type de catalyseur	Réacteur	Poids de catalyseur (kg)	Volume de lit catalytique (m <sup>3</sup> )	Densité de lit catalytique (kg/m <sup>3</sup> )
UOP R-86	100-R2	10 437.5	15.7	664.8
UOP R-86	100-R3	16 500	25	660
UOP R-86	100-R4	56 062	84.15	666.9
UOP R-86	100-R5	56 12.5	84.15	667.7
	<b>TOTAL</b>	139 124.5	208.9	

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

Réacteur	Réactions Principales	Changement de Composition	Changement de température
No.1	Déshydrogénation de l'Alkyl-cyclohexane	Forte chute sur les Naphtènes	Forte chute
	Isomérisation des Paraffines	Augmentation sur les Aromatiques	
No.2	Déshydrogénation de l'Alkyl-cyclohexane	Chute continue des Naphtènes	Moins de chute que Le Réacteur No.1
	Déshydrogénation et Isomérisation de l'Alkyl-cyclopentane	Augmentation continue Des Aromatiques	
	Faible conversion des paraffines de C7+	Diminution des Paraffines de C7+	
		Augmentation des Paraffines de C5 et de C6	
No.3	Déshydro-cyclisation Des paraffines	Augmentation continue Des aromatiques	Moins de chute
No.4	Hydrocraquage	Augmentation des Paraffines de C5 et de C6, en suite diminution due à l'hydrocraquage	

Annexe III : Les analyses des produits.

**سوناطراك**  
**Activité Aval**  
**Division Raffinage**  
**Raffinerie de Skikda**  
**DEPARTEMENT TECHNIQUE**  
**SERVICE LABORATOIRE**

UNITE 100

**Rapport Journalier**

Journée du : 15/03/2016

G.12 FG

Produits Gazeux	Recycle Pur-trait	Tête Gaz	-Tête G.1 P.3 Liquide	Recycle Magna	Gaz Sortis Tête G.2	Tête C. 4 Gaz	Tête C. 4 Liquide	Fond C. 7	Tête C. 7
COMP. C C	GRM	153	1449	0.0 P	FCJ				
H2 % MOLES	78.88	74.30	0.17						
C 1	2.05	3.37	1.15	0.49					
C 2	4.03	6.94	11.66	6.10					
C 3	5.36	7.17	26.67	40.34					
IC 4	3.47	3.09	15.52	28.68	4.24				
NC 4	2.91	2.60	17.67	21.70	6.45				
IC 5	1.68	1.21	15.41	3.02	24.03				
NC 5	0.57	0.36	10.67	0.27	18.51				
6	1.24	0.67	0.58		45.02				
C 7									
INS C 4				0.5195					
DENSITE A 15 °C									
DENSITE SKILLING	0.4062	0.4303							
H 20 EN PPM									
INS C 6									
H2S PPM									
HCL PPM									
BENZENE					1.55				
P. MOLECULAIRE	11.74	12.44							
HEURE	→	8H30	←						


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

LE CHEF DE SERVICE LABORATOIRE

*(Signature)*

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

**ENTREPRISE NATIONALE DE RAFFINAGE DE PETROLE**


 Activité Aval  
 Division Raffinage  
 Raffinerie de Skikda  
 DEPARTEMENT TECHNIQUE  
 SERVICE LABORATOIRE

Date : 15/03/2016

UNITE 101-103 BAC DE CHARGE

Echantillon : FC<sub>4</sub>

Densité G / ML

Distillation

5% Vol

10% Vol

30% Vol

50% Vol

90% Vol

95% Vol

P. Final

Horaire : 8h30

Couleur Saybolt

Docter Test

Souffre P.P.M

Plomb P.P.B

Octane Number

Araenic P.P.B

P. Moléculaire

H2O EN P.P.M

Azote P.P.M

**COMPOSITION CHROMATOGRAPHIQUE**

<p>Paraffine % P</p> <p>C. 4 : 10,02</p> <p>C. 5 : 1,23</p> <p>C. 6 : 5,90</p> <p>C. 7 : 5,20</p> <p>C. 8 : 3,08</p> <p>C. 9 : 2,37</p> <p>C. 10 : 2,93</p> <p>C. 11 : 0,58</p> <p>Naphtènes % P</p> <p>C. P : 0,07</p> <p>C. Héxane</p> <p>C. 1. C. Pentane : 0,45</p> <p>C. 7 : 0,32</p> <p>C. 8 : 0,17</p> <p>C. 9 : 0,05</p> <p>C. 10</p>	<p>Olephines % P</p> <p>C. 8 : 0,45</p> <p>C. 9 : 0,42</p> <p>C. 8 : 0,19</p> <p>Aromatiques % P</p> <p>Benzène : 9,16</p> <p>Toluène : 20,74</p> <p>C. 8 : 25,28</p> <p>C. 9 : 14,85</p> <p>C. 10 : 0,73</p>
---	---

IP 17,90

NP% 0,27

O. % 1,08


N. % 1,06

A. % 70,69

Le Chef de Service Laboratoire

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

**ENTREPRISE NATIONALE DE RAFFINAGE DE PETROLE**

**سولطراي**  
  
**Activité Aval**  
**Division Raffinage**  
**Raffinerie de Skikda**  
**DEPARTEMENT TECHNIQUE**  
**SERVICE LABORATOIRE**

Date : 15/03/2016

**UNITE 100-103 BAC DE CHARGE**

Echantillon FV5

Densité G / ML .....

Distillation .....

5% Vol .....

10% Vol .....

30% Vol .....

50% Vol .....

90% Vol .....

95% Vol .....

P. Final .....

Heure 8H30

Couleur Saybolt .....

Docter Test .....

Souffre P.P.M .....

Plomb P.P.B .....

Octane Number .....

Arsenic P.P.B .....

P. Moléculaire .....

H2O EN P.P.M .....

Azote P.P.M .....

**COMPOSITION CHROMATOGRAPHIQUE**

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

IP 23,14

P % 10,19

O. % 1,15

N. % 0,98


A. % 64,54

Lr Chef de Service Laboratoire

*(Signature)*

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

**ENTREPRISE NATIONALE DE RAFFINAGE DE PETROLE**

سولطراي  
  
 sonatrach  
**SERVICE LABORATOIRE**

Activité Aval  
 Division Raffinage  
 Raffinerie de Skikda  
**DEPARTEMENT. TECHNIQUE**

Date: 15/03/2016

**UNITE 100-103 BAC DE CHARGE**

Echantillon ..... F. Cuy .....

Densité G / ML .....

Distillation .....

5% Vol .....

10% Vol .....

30% Vol .....

50% Vol .....

90% Vol .....

95% Vol .....

P. Final .....

Heure ..... 15 H 30 .....

Couleur Saybolt .....

Docter Test .....

Souffre P.P.M .....

Plomb P.P.B .....

Octane Number .....

Arsenic P.P.B .....

P. Moléculaire .....

H2O EN P.P.M .....

Azote P.P.M .....

**COMPOSITION CHROMATOGRAPHIQUE**

Parafine % / P .....

C. 4 .....

C. 5 .....

C. 6 ..... 12,31 .....

C. 7 ..... 16,89 .....

C. 8 ..... 16,67 .....

C. 9 ..... 13,28 .....

C. 10 ..... 0,96 .....

C. 11 .....

Naphténes % / P .....

C. P ..... 0,03 .....

C. Héxane .....

1 C. Pentane ..... 4,98 .....

C. 7 ..... 8,30 .....

C. 8 ..... 9,39 .....

C. 9 ..... 6,56 .....

C. 10 ..... 0,45 .....

Olephines % .....

C. 5 .....

C. 6 .....

C. 7 .....

Aromatiques % / P .....

Benzéne ..... 1,64 .....

Toluene ..... 2,23 .....

C. 8 ..... 3,89 .....

C. 9 ..... 0,69 .....

C. 10 ..... 0,11 .....

P % ..... 69,25 .....

O. % .....

N. % ..... 21,98 .....

A. % ..... 8,77 .....

Le Chef de Service Laboratoire

*Chouf  
14/03/16*

Figure II-2 : Les analyses de la charge (Fond C1).