

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



LAVALEF

Département: Génie Chimique

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Mémoire de Projet de Fin D'études

Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie Chimique

Optimisation des paramètres opératoires de l'unité Magnaforming (U100) de la raffinerie de Skikda

Azzeddine GHARSALLAH, Lotfi AKROUM

Sous la direction de : Mr. Rabah BOUARAB Pr (ENP)

Présenté et soutenu publiquement le (13/06/2017).

Composition du jury :

Président	Mr A.SELATNIA	Pr (ENP)
Promoteur	Mr B.BOUARAB	Pr (ENP)
Examinatrices	Melle F. KIES	MCA (ENP)
	Mme Y.TCHOULAK	MAA (ENP)

ENP 2017

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



LAVALEF

Département: Génie Chimique

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Mémoire de Projet de Fin D'études

Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie Chimique

Optimisation des paramètres opératoires de l'unité Magnaforming (U100) de la raffinerie de Skikda

Azzeddine GHARSALLAH, Lotfi AKROUM

Sous la direction de : Mr. Rabah BOUARAB Pr (ENP)

Présenté et soutenu publiquement le (13/06/2017).

Composition du jury :

Président	Mr A.SELATNIA	Pr (ENP)
Promoteur	Mr B.BOUARAB	Pr (ENP)
Examinatrices	Melle F. KIES	MCA (ENP)
	Mme Y.TCHOULAK	MAA (ENP)

ENP 2017

Dédicaces

Je dédie ce travail à :

A ma mère, à mon père.

A mes frères Adel et Sid Ahmed.

A ma sœur Imane.

A toute ma famille.

A mon binôme Azzeddine.

À tous mes amis.

A mes professeurs de l'ENP et à ceux de la famille de génie chimique.

A toute l'équipe de RAF1/K pour leurs aides durant notre stage.

A mon cher pays l'Algérie.

A tous ceux qui me sont chers.

Lotfi

Dédicaces

J'ai l'immense honneur de dédier ce travail :

A ma mère, à mon père.

A ma sœur, à mes frères.

A mes neveux Ayoub, Majed, Akram.

A ma nièce Sadil.

A toute ma famille.

À tous mes amis.

A mon binôme lotfi.

A mes professeurs de l'ENP et à ceux de la famille de génie chimique.

A toute l'équipe de RAF1/K pour leurs aides durant notre stage.

A mon cher pays l'Algérie et ma belle ville SKIKDA.

A tous ceux qui me sont chers.

Azzeddine

REMERCIEMENTS

Nous voulons tout d'abord et avant tout remercier Dieu tout-puissant de nous avoir donné à la fois la force et le courage d'accomplir ce travail.

Nos remerciements les plus chaleureux s'adressent à nos parents pour leurs soutiens et leurs encouragements, et leur patience durant toutes les étapes de nos vies.

*Nous exprimons toute notre reconnaissance à Monsieur le Professeur **R. BOUARAB** de nous avoir aidé à réaliser ce modeste travail.*

*Nous tenons à remercier tout particulièrement et à témoigner toutes nos reconnaissances à **Mr S. BOUKERMA** pour nous avoir fait partager toute son expérience et ses compétences ; pour le temps qu'il nous a consacré tout au long de cette période de stage, sachant répondre à toutes nos interrogations pour la réalisation de ce mémoire.*

*Nous remercions vivement **Mr A. SELATNJA** Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique, pour nous avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury.*

*Nos remerciements s'adressent également à Mlle **F. KJE** et Mme **Y.***

***TCHOULAK** pour avoir consacré une partie de leur temps pour examiner ce travail.*

Sans oublier notre deuxième famille, toute l'équipe du Département Génie Chimique qui a contribué à notre formation avec beaucoup de compétence

*Nous remercions tout le personnel des différents départements du **RAIK** qui nous ont aidés de près ou de loin. Particulièrement, Mlle **RAHMA**, et l'équipe du laboratoire, avec lesquels nous étions en contact, et qui ont tout le temps été plus qu'aimables, ne ménageant aucun effort pour nous aider et répondre à nos différentes questions, qu'elles soient d'ordre technique ou autre .*

ملخص: تحسين معايير التشغيل للوحدة Magnaforming (وحدة 100) لمركب تكرير البترول بسكيكدة

يعتبر الإصلاح التحفيزي واحد من بين أهم العمليات الجوهرية في عملية تكرير البترول، إذ يسمح بتحويل نافثا البترول ذات درجة الأكتان المنخفضة إلى وقود ذو درجة أكتان مرتفعة. تدرس هذه المذكرة الإصلاح التحفيزي لمحفز من نوع ثنائي معدن نوع Pt-Re, كما تدرس تأثير معايير التشغيل في تحويل النافثا إلى مركبات عطرية.

تهدف هذه الدراسة إلى زيادة مردودية المركبات العطرية من خلال حساب قدرات المحفز بإتباع طريقة UOP و العمل على تحسينها مع تحسين شروط التشغيل, كما تم القيام بدراسة تكنولوجية اقتصادية لترجم نقص الإنتاجية في صورة نقص في العائدات مما يظهر أهمية تحسين الأداء.

إضافة إلى ذلك أجريت محاكاة لعملية إنتاج المركبات العطرية التي ساعدت على الفهم الجيد لكيفية تأثير شروط التشغيل في الوحدة 100 (Magnaforming) وأكدت أيضا صحة نتائج الحساب لقدرات المحفز.

كلمات مفتاحية: الإصلاح التحفيزي, Pt-Re, المركبات العطرية, نافثا البترول, درجة الأكتان.

Abstract: Optimization of operatory parameters the unit Magnaforming (U100) of Skikda's refinery

Catalytic naphta reforming is a major process in petroleum refining, converting low octane naphta petroleum to high octane number. This thesis studies naphta catalytic reforming of a catalytic system based on bimetallic Pt-Re as it studies the effect of operatory parameters to convert naphta to aromatic products. Additionally, the study aims at increasing the productivity of aromatic hydrocarbon through the calculation of the catalyst performance using UOP method and improving the performance of catalyst and the operatory conditions. This study adopts the techno- economic approach to account for the decrease in the production of aromatics which is reflected in the decrease of revenues. In fact, the adoption of the techno-economic reveals the significance of this present study. Finally, the study conducts a simulation of the process of aromatics production in order to explain how the operatory conditions work in the unit 100 (Magnaforming). This simulation, also, confirms the findings of the calculation of the catalyst performance.

Keywords: Catalytic reforming, Pt-Re, aromatic products, naphta, octane number.

Résumé : Optimisation des paramètres de l'unité 100 de SKIKDA

Le reforming catalytique est le procédé majeur de transformation chimique valorisant la coupe naphta du pétrole brut en augmentant son indice d'octane.

Dans le cadre de ce travail nous avons détaillé le procédé de reforming catalytique et étudié le catalyseur de l'unité à base de Pt/Re ainsi que l'influence des variables opératoires sur la quantité et la qualité du réformât en effectuant un suivi des principaux paramètres opératoires. Afin de savoir l'état du catalyseur nous avons suivi la méthode de l'UOP pour déterminer les performances du catalyseur (activité, sélectivité, stabilité) ainsi que le rendement en aromatiques. Ces études sont réalisées dans le but d'améliorer les performances du catalyseur et l'optimisation des paramètres opératoires. Nous avons également effectué une étude technico-économique qui permet de concrétiser les pertes de l'unité en valeurs et justifie l'importance des performances du catalyseur ainsi que l'optimisation des paramètres opératoires. Afin d'augmenter la rentabilité de l'unité nous proposons des recommandations pertinentes qui vont contribuer à l'amélioration des performances de l'unité.

Ce travail est couronné par une simulation de l'unité en utilisant le logiciel AspenTech HYSYS V8.8 afin de confirmer nos résultats et s'assurer ainsi de l'amélioration des paramètres de marche de l'unité Magnaforming.

Mots clés : Reforming catalytique, Pt/Re, aromatiques, naphta, indice d'octane.

Table de matières

Table des matières

Table des matières

Liste des tableaux	
Liste des figures	
Liste des nomenclatures	
Liste des abréviations	
Introduction générale	21
Première partie : Revue Bibliographique	24
Chapitre 1 : Reforming catalytiques et catalyseurs.....	25
A. Reformage catalytique	25
1.1. Introduction.....	25
1.2. Historique du procédé	26
1.3. Prétraitement de la charge.....	26
1.3.1. Caractéristiques générales des réactions de prétraitement	27
1.3.2. Considérations thermodynamiques	27
1.3.3. Les catalyseurs	27
1.4. La chimie du procédé.....	29
1.4.1. Réactions élémentaires de reforming.....	29
1.4.2. Le fonctionnement du reforming catalytique.....	29
1.4.2.1. Hydro-isomérisation, hydrocraquage, déshydrocyclisation, formation de coke.....	30
1.4.2.2. Déshydrogénation des naphtènes en hydrocarbures aromatique	30
1.4.2.3. Déshydrocyclisation des paraffines	30
1.4.2.4. Isomérisation des n-paraffines en iso paraffines.....	30
1.4.2.5. Déshydroisomérisation des alkyles cyclopentanes	31
1.4.2.6. Formation de coke.....	31
1.5. Conditions opératoires	31
1.5.1. Température	32
1.5.2. Vitesse spatiale VVH.....	32
1.5.3. Pression	32
1.5.4. Rapport hydrogène/hydrocarbures.....	33
1.5.5. Contrôle d'Eau-Chlorure	33
1.6. Effet des caractéristiques de la charge	34
1.6.1. Intervalle de distillation de la charge	34
1.6.2. Distillation ASTM	34
B. Catalyseur de reforming catalytique	35
1.1. Introduction.....	35

Table des matières

1.2. Catalyseur de reformage catalytique.....	35
1.2.1. Hydrogénation-déshydrogénation.....	35
1.2.2. Fonction acide.....	35
Chapitre 2 : Présentation générale de la raffinerie de Skikda.....	38
2.1. Introduction.....	38
2.2. L'entreprise nationale NAFTEC	38
2.2.1. Principaux objectifs de la NAFTEC	38
2.3. Les raffineries en Algérie.....	39
2.3.1. Raffinerie d'Alger.....	39
2.3.2. Raffinerie de Hassi-Messaoud 1	39
2.3.3. Raffinerie d'Arzew	39
2.3.4. Raffinerie de Hassi-Messaoud	39
2.3.5. Raffinerie d'In- Aménas	39
2.3.6. Raffinerie de Skikda	39
2.3.7. Raffinerie d'Adrar.....	40
2.4. Présentation générale de la raffinerie de Skikda.....	40
2.4.1. Présentation des différentes unités de production.....	41
2.4.1.1. Unité 10/11.....	41
2.4.1.2. Unité 100 et 101/103.....	41
2.4.1.3. Unité 30/31 et 104.....	42
2.4.1.4. Unité 200.....	42
2.4.1.5. Unité 400.....	41
2.4.1.6. Unité 500.....	42
2.4.1.7. Unité 700/701/702/703	42
2.4.1.8. Unité 70.....	43
2.4.1.9. Unité 900.....	43
2.4.2. Service du département technique	43
2.4.2.1. Essais normalisés	43
2.4.2.1.1. Essais normalisés liés à la volatilité des produits pétroliers	43
2.4.2.1.2. Essais normalisés liés à la combustion des produits pétroliers.....	44
2.4.2.1.3. Méthodes chromatographiques	44
2.5. Projets de réhabilitation et adaptation de la raffinerie de Skikda	45
2.5.1. Bilan de production de la raffinerieRA1K.....	45
2.5.2. Présentation de l'unité magnaforming.....	46
2.5.2.1. Section d'hydrotraitement du naphta.....	46
2.5.2.2. Section de réaction.....	48

Table des matières

2.5.2.3. Section de fractionnement.....	48
Deuxième partie : Partie expérimentale	50
Chapitre 3 : Suivi des paramètres opératoires de l'unité magnaforming.....	51
3.1. Introduction.....	51
3.2. Suivi des paramètres de fonctionnement de la section Magnaforming	51
3.2.1. Point initial et point final de la distillation ASTM (D86) de la charge.....	51
3.2.2. La vitesse spatiale (VVH).....	53
3.2.3. Pureté du gaz recyclage H ₂ et du rapport hydrogène/hydrocarbure (H ₂ /HC).....	55
3.2.4. Pertes de charge le long du lit catalytique	57
3.2.5. Indice d'octane (NO)	60
3.2.6. Evolution de la température dans les différents réacteurs de l'installation	60
3.2.7. Température moyenne pondérée des réacteurs	63
3.2.8. Effet du rapport Eau/Chlore et teneur en chlore sur le catalyseur	65
3.3. Conclusion	66
Chapitre 4 : Calculs des performances du catalyseur UOP R-86	68
4.1. But de l'étude.....	69
4.2. Méthodologies de l'étude.....	69
4.3. Méthode d'analyse au laboratoire.....	70
4.4. Paramètres essentiels de marche cas design et cas test.....	70
4.4.1. Calcul de la masse molaire	72
4.4.2. Calcul de composition par la méthode ndM	72
4.4.2.1. Méthode corrélative	72
4.5. Calcul des performances du catalyseur.....	74
4.5.1. Bilan matière et rendement sur la section réactionnelle	74
4.5.1.1. Bilan matière global.....	74
4.5.1.2. Calcul des rendements en produits légers et en produits C ₅ ⁺	76
4.5.1.2.1. Rendement en produit légers	76
4.5.1.2.2. Rendement en produit C ₅ ⁺ (Fond Colonne C4).....	76
4.5.1.2.3. Rendement massique en aromatiques	79
4.5.1.2.4. Rendement massique en H ₂ %, C ₁ +C ₂ +C ₃ , C ₄ ⁺ et C ₅ ⁺	79
4.5.2. Calcul des taux de conversion et des rendements des familles d'hydrocarbures 80	
4.5.2.1. Taux de conversion des familles hydrocarbures dans les quatre réacteurs de la section de reforming	82
4.5.2.2. Taux de conversion des familles d'hydrocarbures dans chaque réacteur.....	83
4.5.2.3. Rendements des familles d'hydrocarbures dans chaque réacteur.....	87
4.5.3. Calcul des paramètres de fonctionnement de la section reforming	88

Table des matières

4.5.3.1.	Rapport hydrogène/hydrocarbure (H ₂ /HC).....	88
4.5.3.2.	Vitesse spatiale VVH.....	89
4.5.3.3.	Calcul du rapport Eau/Chlore de la fonction acide.....	90
4.5.3.4.	Teneur en chlore sur le catalyseur	91
4.5.3.5.	Chute de température le long du lit catalytique	92
4.5.3.6.	Perte de charge le long du lit catalytique	93
4.5.4.	Calcul de l'activation du catalyseur R-86.....	94
4.5.5.	Sélectivité du catalyseur	95
4.5.5.1.	Effets des variables sur le rendement du reformat.....	96
4.5.5.1.1.	Effet de l'indice d'octane.....	96
4.5.5.1.2.	Effet de la reformabilité	97
4.5.5.1.3.	Effet de la pression.....	97
4.5.5.1.4.	Effet du point d'ébullition à 50%.....	97
4.5.5.2.	Effet total des variables sur le rendement du reformat	98
4.5.6.	Calcul de la stabilité du catalyseur.....	98
4.5.6.1.	Calcul des vitesses de désactivation relatives du catalyseur.....	99
4.5.6.2.	Calcul des rapports de désactivations relatives propres du catalyseur	99
4.6.	Etude technico-économique.....	100
4.6.1.	Méthode de l'étude	100
4.6.2.	Suivi de la production des BTX par rapport à la charge initiale naphta.....	101
4.6.3.	Comparaison et calcul des pertes mensuelles durant les deux mois choisis.....	103
4.7.	Conclusion	103
Chapitre 5 : Simulation de la section réactionnelle de l'unité Magnaforming		105
5.1.	La simulation et le simulateur HYSYS.....	106
5.2.	Objectif de simulateur HYSYS.....	106
5.3.	Mode de fonctionnement du simulateur HYSYS	107
5.4.	Caractéristiques du simulateur HYSYS.....	107
5.5.	Partie pratique	108
5.5.1.	Description de procédé	108
5.6.	Résultats et discussion	110
Conclusions généraux et recommandations		115
Références bibliographiques.....		119
Annexe		124

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Analyses typiques de catalyseurs commerciaux	28
Tableau 2.1 : Bilan de production de la RA1K avant et après la réhabilitation	46
Tableau 3.1 : Suivi du point initial et final de distillation ASTM des charges de Magnagorming	52
Tableau 3.2 : Variation des différentes valeurs de la vitesse spatiale(VVH)	54
Tableau 3.3 : Suivi de la pureté du gaz de recyclage et du rapport H ₂ /HC.....	55
Tableau 3.4 : Suivi des pertes de charges dans les réacteurs de l'unité.....	58
Tableau 3.5 : Suivi des valeurs de l'indice d'octane de l'unité	61
Tableau 3.6 : Evolution de la température dans les réacteurs de l'unité.....	62
Tableau 3.7 : Température moyenne pondérée des réacteurs	64
Tableau 3.8 : Rapport H ₂ O/HCl et teneur en chlore sur le Cl/CAT	65
Tableau 4.1 : Paramètres essentiels de marche cas design et cas test	71
Tableau 4.2 : Comparaison des résultats expérimentaux de composition en PONA et de la méthode ndM	74
Tableau 4.3 : Bilan matière global de l'unité Magnaforming (U100).....	75
Tableau 4.4 : Composition massique, bilan massique et rendement massique des produits légers	77
Tableau 4.5 :Composition massique , bilan massique et rendement massique des produits C ₅ +	78
Tableau 4.6 : Rendement massique en aromatiques	79
Tableau 4.7: Rendement massique en C ₁ +C ₂ +C ₃ , C ₄ +, C ₅ +et %H ₂	79
Tableau 4.8 : Composition en paraffines, oléfines, naphènes et aromatiques (PONA) dans la charge et dans le reformat	81
Tableau 4.9: Taux de conversion total des familles d'hydrocarbures	82
Tableau 4.10 : Taux de conversion en aromatiques dans chaque réacteur	83
Tableau 4.11 : Taux de conversion en paraffines dans chaque réacteur.....	85
Tableau 4.12: Taux de conversion en naphènes dans chaque réacteur.....	86
Tableau 4.13 : Rendements des familles d'hydrocarbures dans les quatre réacteurs	87
Tableau 4.14: Rapport H ₂ /HC.....	89
Tableau 4.15: La vitesse spatiale VVH.....	90
Tableau 4.16: Rapport Eau/Chlore	90
Tableau 4.17: Teneur en chlore sur le catalyseur R-86	91
Tableau 4.18: Chute de température le long du lit catalytique	92
Tableau 4.19: Perte de charge le long du lit catalytique	93
Tableau 4.20: Température moyenne pondérée des réactions (WAIT) calculée	94
Tableau 4.21: Température moyenne pondérée des réactions (WAIT) actuelle	95

Liste des tableaux

Tableau 4.22: Différence entre WAIT calculée et actuelle.....	95
Tableau 4.23: Données des variables influant sur le rendement.....	96
Tableau 4.24: Effet de l'indice d'octane.....	96
Tableau 4.25: Effet de la réformabilité.....	97
Tableau 4.26: Effet de la pression.....	97
Tableau 4.27: Effet du point d'ébullition à 50%.....	98
Tableau 4.28: Effet total des variables sur le rendement du reformat.....	98
Tableau 4.29: Données des variables influant sur la stabilité du catalyseur.....	99
Tableau 4.30: Vitesse de désactivation relative.....	99
Tableau 4.31: Rapports de désactivations relatives propres du catalyseur.....	100
Tableau 4.32: Quantités des BTX produites au 01/06/2016.....	102
Tableau 4.33: Quantités des BTX produites au 02/01/2017.....	102
Tableau 4.34: Représentation de quantité perdue entre les deux mois et leurs valeurs en dollars(\$).....	103

Liste des figures

Liste des figures

Figure 1.1 : Schéma simplifié d'une unité de prétraitement avec recyclage d'hydrogène	29
Figure 1.2 : Les étapes essentielles de déshydrogénation.....	29
Figure 1.3 : Equilibre d'élution du chlore sur le catalyseur de reformage	36
Figure 2.1 : Les Raffineries en Algérie.....	40
Figure 2.2 : Situation géographique de la RA1/K dans la zone industrielle de Skikda.....	41
Figure 2.3 : Section prétraitement catalytique	47
Figure 2.4 : Schéma de la section réactionnelle de l'unité magnaforming (U100)	49
Figure 3.1 : Variation des différentes valeurs de la vitesse spatiale (VVH).....	53
Figure 3.2 : Suivi de la pureté du gaz de recyclage (GRM, tête V5).....	56
Figure 3.3 : Suivi des valeurs du rapport molaire H ₂ /HC	56
Figure 3.4 : Suivi des pertes de charge dans les réacteurs deux et trois	57
Figure 3.5 : Suivi des pertes de charge dans les réacteurs quatre et cinq	58
Figure 3.6 : Suivi des pertes de charge dans les réacteurs de la section magnaforming	59
Figure 3.7 : Suivi des valeurs de l'indice d'octane de l'unité.....	61
Figure 3.8 : Evolution de la température dans les réacteurs deux et trois	62
Figure 3.9 : Evolution de la température dans les réacteurs quatre et cinq.	63
Figure 3.10 : Evolution de la température dans les réacteurs de l'unité	63
Figure 3.11 : Température moyenne pondérée des réacteurs	64
Figure 3.12 : Suivi du rapport (H ₂ O / HCl) de fonctionnement de l'unité.	66
Figure 3.13: Evolution de la teneur en chlore sur le support du catalyseur (Cl/CAT)	66
Figure 4.1 : Evolution des familles des hydrocarbures entre la charge et réformate.....	81
Figure 4.2 :Taux de conversion total des familles d'hydrocarbures	83
Figure 4.3 :Taux de conversion en aromatiques dans chaque réacteur.....	84
Figure 4.4 :Taux de conversion des paraffines dans chaque réacteur.....	85
Figure 4.5 :Taux de conversion des naphtènes dans chaque réacteur.....	86
Figure 4.6 : Evolution du rendement des familles d'hydrocarbures dans les quatre réacteurs	88
Figure 4.7 :Suivi de la production des BTX par rapport à la charge initiale naphta	101
Figure 5.1 : Interface HYSYS V8.8 montrant quelques vocabulaires.....	108
Figure 5.2 :Diagramme de simulation (PFD) de Magnaforming par HYSYS V8.8	108
Figure 5.3 : Fenêtre d'insertion du type de l'unité.....	109
Figure 5.4 : Caractéristiques du catalyseur et des réacteurs de l'unité	110
Figure 5.5 : Fenêtre du choix des composants de la charge.....	110
Figure 5.6 : Insertion de la fonction thermodynamique.....	110

Liste des figures

Figure 5.7: Insertion de la de composition en PONA et la distillation ASTM (D86) de la charge (caractéristiques de la charge)	111
Figure 5.8 :Insertion du débit de marche de l'unité et les conditions de la charge à l'entrée	111
Figure 5.9:Contrôle des paramètres de fonctionnement du réacteur et du ballon séparateur ainsi que la quantité d'hydrogène recyclé.....	113
Figure 5.10 : Fenêtres des résultats obtenues.....	113

Liste des nomenclatures

Liste des nomenclatures

Symbole	Signification	Unité
Inj HCl	La quantité d'HCl injecte avec la charge	ppm
Inj H ₂ O	La quantité de l'eau injectée avec la charge	ppm
M _{ch}	Masse moléculaire de la charge	Kg/Kmole ou g/mole
M _{Cl}	Masse moléculaire de Chlore	Kg/Kmole ou g/mole
M _{H₂O}	Masse moléculaire de l'eau	Kg/Kmole ou g/mole
n	Indice de réfraction	-
P	Pression	Kg/cm ²
PM _{GRM}	Le poids moléculaire d'un gaz recyclage Magnaforming	g/mole
PPH	Débit massique de la charge sur le poids du catalyseur	h ⁻¹
Q _M	Débit massique	Kg/h
Q _v	Débit volumique	m ³ /h pour liquide, Nm ³ /h pour gaz
SpGr ₆₀ ⁶⁰	Specific-Gravity, densité du liquide à 60°C par rapport à celle de l'eau à 60°C	-
T	Température	°C ou K
V _{Cat}	Volume de catalyseur	m ³
V _{ch}	Débit volumique de la charge	m ³ /h
V _{GRM}	Débit volumique du gaz de recyclage	Nm ³ /h
VVH	Vitesse spatiale de la charge	h ⁻¹
X _{H₂O}	La quantité de l'eau contenue dans le gaz de recyclage	ppm
X _{Cl}	La quantité d'HCl contenu dans le gaz de recyclage	ppm
Z _R	Hauteur du lit catalytique	m
ρ ₄ ¹⁵	Masse volumique de la charge	Kg/m ³

Liste des nomenclatures

Liste des abréviations

A	Aromatiques (% vol)
A ₆	6 nombre de carbone aromatique (benzène)
A ₇	7 nombre de carbone aromatique (toluène)
Al ₂ O ₃ (γ)	Alumine
ASTM (D86)	American Society for Testing and Materials
BHM	Brut de Hassi Messaoud
BRI	Brut Réduit Importé
BTX	Benzène, Toluène, Xylène
C ₁	1 nombre de carbone hydrocarbure (méthane)
C ₂	2 nombre de carbone hydrocarbure (éthane, éthylène)
C ₆	Colonne 6
C ₇	Colonne 7
CFR	Cooperative Fuel Research
CPG	Chromatographie phase gazeuse
d	Densité
DCP	Dichloropropane
e	Entré de réacteur
EOR	End Of Run
f	Facteur de correction de densité
F ₁ , F ₂ , F ₃ , F ₄	Répartition massique du catalyseur dans les quatre réacteurs
FG	Fuel Gaz
GRM	Gaz Recyclage de la section Magnaforming
HMD	Hassi Messaoud
HPLC	Chromatographie phase liquide
IFP	Institut Français de Pétrole
MELEX	Mélange et Expédition
N	Naphtènes (% vol)
NO	Nombre d'Octane

Liste des nomenclatures

O	Oléfines (% vol)
P.O.N.A	Composition en Paraffines, Oléfines, Naphtènes, Aromatique (% vol)
P	Paraffines (% vol)
PI	Point Initial
PF	Point Final
ppm	Particule Par Million
R ₂ R ₃ R ₄ R ₅	Les 4 réacteurs de la section Magnaforming
R-86	Magnaforming catalytique Engelhard (série R-86) de Pt/Re à base d'alumine
RON	Indice d'Octane Recherche
s	Sortie de réacteur
SONATRACH	Société Nationale de Transport et de Commercialisation des Hydrocarbures
SOR	Start Of Run
T _i ^e	Température d'entrée d'un réacteur i (°C)
T _i ^s	Température de la sortie d'un réacteur i (°C)
T _{MAV}	Température moyenne pondérée
T _v	Température moyenne volumétrique
UOP	Universal Oil Products
V5	Ballon de séparation
WAIT	Weighted Average Inlet Temperature
wt ,wt%	Weight, weight percent (poids, pourcentage poids)
WABT	Weighted Average Bed temperature (température moyenne pondérée du lit catalytique (°F))
%H ₂	Pureté de l'hydrogène
%CA	Pourcentage en aromatiques
%CN	Pourcentage en Naphtènes
%CP	Pourcentage en Paraffines
ΔT _i	

Liste des nomenclatures

ΔT total	La différence de température dans chaque réacteur (°C) La somme des différences de température dans chaque réacteur (°C)
------------------	---

Introduction

Introduction générale

Le pétrole brut est un mélange hétérogène d'hydrocarbures divers (molécules composées d'atomes de carbone et d'hydrogène). Ses composants doivent être séparés et parfois transformés afin d'obtenir les produits exploitables. Nous distinguons en général deux grands types :

- Les produits énergétiques, tels que l'essence, le diesel (gazole) ou le fuel.
- les produits non-énergétiques, tels que les lubrifiants, les bitumes et les naphthas utilisés en pétrochimie.

Le raffinage du pétrole désigne l'ensemble des traitements et transformations visant à tirer du pétrole le maximum de produits à haute valeur commerciale tels que l'essence, les aromatiques, le fuel lourd ou le naphtha. Selon l'objectif visé, en général, ces procédés de séparation physicochimiques et de transformation moléculaires sont réunis dans une raffinerie.

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

Parmi les procédés de transformations chimiques les plus répandus, on trouve le reforming catalytique en tête de ces procédés. Le reforming catalytique est un procédé clé dans le raffinage de pétrole, c'est un procédé de raffinage des essences, mais il assure aussi une partie non négligeable d'hydrogène et l'approvisionnement de la pétrochimie en hydrocarbures aromatiques. Le procédé de reforming catalytique a pour objectif de modifier la composition chimique des coupes pétrolières légères afin d'augmenter leurs indice d'octane.

Les réactions chimiques mises en œuvre sont nombreuses et variées, entre les réactifs gazeux et le catalyseur Pt/Re à base d'alumine sous forme d'extrudés ou de billes, ce qui permet de convertir le naphtha à faible indice d'octane en hydrocarbures aromatiques, pouvant servir de matières premières pour l'industrie pétrochimique et pour l'obtention d'essence à indice d'octane élevé appelé reformat, par réarrangement moléculaire ou déshydrogénation.

La première unité de reforming catalytique a été construite en 1939 au Texas par la **Company Kellog** selon le procédé **hydroforming** de **Standard Oil Développement**.

Introduction

A travers les années, il y eu un développement du procédé en premiers temps jusqu'à la mise au point d'un catalyseur plus performant. Cependant, le plus grand pas dans ce domaine a été réalisé en 1959 par **Chevron Oil Company** qui a publié les premiers résultats industriels obtenus avec un catalyseur bimétallique (Platine/Rhénium) qui présentait une stabilité et une sélectivité meilleures à celles réalisées par un catalyseur monométallique (seulement du platine). Ces avantages ont permis de faire évoluer le procédé vers un fonctionnement à basse pression apportant, ainsi une amélioration très nette du rendement des essences et en production d'hydrogène.

Tous ces progrès se traduisent par :

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

Ces facteurs conduisent à un bilan économique plus favorable pour la réalisation du procédé. Le benzène, le toluène et les xylènes (BTX) sont de précieux intermédiaires de première génération qui font tous partie des hydrocarbures aromatiques.

Ces produits pétrochimiques sont considérés comme des produits nobles de la raffinerie par leurs grandes valeurs ajoutées et leurs demandes sur le marché international.

Pour satisfaire les besoins du marché national en produits aromatiques et s'intégrer au marché international pour développer l'économie du pays. L'Algérie a mis en œuvre la réhabilitation de la raffinerie de Skikda (RA1/K) dans le but de maximiser la production des aromatiques.

L'unité de reforming catalytique 1 (U100) de la raffinerie de Skikda traite la charge naphta B afin d'obtenir les BTX après séparation dans les unités 200 et 400. Les performances de cette unité ainsi que le rendement en produits aromatiques dépendent essentiellement des performances du catalyseur et les conditions opératoires de fonctionnement de l'unité.

Dans le cadre de ce travail, il nous a été confié d'optimiser les paramètres de fonctionnement de l'unité Magnaforming (U100) et vérifier les performances du catalyseur selon la méthode de l'UOP et l'influence des différents paramètres opératoires, pour cela nous adoptons les démarches suivantes :

En premier lieu, nous détaillerons le procédé de reforming catalytique avec ses différentes sections, et l'influence des paramètres opératoires.

En second lieu, nous allons présenter l'organisme d'accueil SONATRACH avec ses différentes divisions et les raffineries existantes en Algérie, ensuite nous passons à une présentation générale de la raffinerie de Skikda.

Afin d'accomplir notre travail, nous avons relevé un suivi des paramètres opératoires d'une période allant du **01/06/2016** au **01/02/2017**. En date du **22/02/2017** nous avons calculé les performances du catalyseur suivant la méthode de l'UOP dans le but de savoir l'état du catalyseur et ensuite nous avons établi une étude technico-économique qui permet de concrétiser les pertes de l'unité en valeurs et justifie l'importance des performances du catalyseur ainsi que l'optimisation des paramètres opératoires.

Enfin, nous concluons notre travail par une simulation de l'unité en utilisant le logiciel Aspen Tech HYSYS V8.8 afin de confirmer nos résultats et améliorer les paramètres de marche de l'unité Magnaforming.

Chapitre 1

Etude bibliographique : Reforming catalytique et catalyseurs

Chapitre 1 : Reforming catalytique et catalyseurs

A. Reforming catalytique

1.1. Introduction

Le reforming catalytique est, depuis son origine en 1939 aux États-Unis, un procédé de raffinage des essences, mais il assure aussi une partie non négligeable de l'approvisionnement de la pétrochimie en hydrocarbures aromatiques, le procédé de vapocraquage de coupes pétrolières étant la deuxième voie principale de production du benzène, du toluène et des xylènes.

À l'origine, le but du reforming catalytique était essentiellement la transformation de coupes pétrolières à faible indice d'octane (40 à 60), couramment appelées naphthas, en bases pour carburant à haut indice d'octane. Cette amélioration de l'indice résultant essentiellement d'une forte augmentation de la teneur en aromatiques, on envisagea l'utilisation du procédé pour la production de ceux-ci. On opérait alors, dans des conditions particulières, sur une coupe d'essence sélectionnée, en vue de produire plus spécifiquement des hydrocarbures destinés à la chimie pétrochimie.

Cependant, à la fois pour des raisons économiques et techniques, cette distinction s'est estompée. En effet, les besoins en carburants à hautes performances ont augmenté plus vite que ceux de la chimie en benzène, toluène et xylènes. 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 [1].

Deux événements ont contribué par la suite à accentuer encore cette tendance à accroître les rendements en composés aromatiques. Il s'agit de la mise en place d'une réglementation antipollution préconisant, en particulier, une diminution de la teneur en plomb des essences, et de l'obligation de pratiquer des économies d'énergies et, pour ce faire, de mieux valoriser les coupes pétrolières. Ainsi, les industriels ont mis au point des procédés plus spécifiques et mieux adaptés à leurs contraintes et il existe actuellement :

- pour le raffinage, des procédés de reformage opérant dans des conditions sévères, avec une plus grande stabilité de fonctionnement et des rendements en essences plus élevés.

- pour la pétrochimie, des techniques fonctionnant à plus haute température et dont la production d'aromatiques est optimisée [2].

1.2. Historique du procédé

De nombreux procédés de reforming catalytique étaient opérationnels, bien avant la seconde guerre mondiale. Ils utilisaient des catalyseurs, avec l'alumine comme support et comme éléments actifs des oxydes de chrome ou de molybdène, ce dernier pouvait être dopé au cobalt. Ils fonctionnaient dans des réacteurs à lit fixe ou à lit mobile.

Il en existait une bonne cinquantaine en 1950 lorsque le premier grand tournant de la technologie de ce procédé fut pris par UOP en 1949, qui avait développé le procédé « platforming », basé sur un catalyseur platine sur alumine chlorée fonctionnant à des pressions de l'ordre de 70 bars.

Le catalyseur était régénéré dans l'unité au bout de quelques mois, c'est pourquoi ce procédé est appelé semi régénératif.

Divers procédés basés sur le même type de catalyseur « Pt/Al₂O₃ chlorée où Pt sur silice alumine » apparurent par la suite. La régénération cyclique avec des réacteurs en swing fut développée par Exxon.

Les catalyseurs s'améliorèrent dans les années 1950 à 1960 et les pressions opératoires diminuèrent jusque vers 30 bars avant l'apparition vers la fin des années 1960 des catalyseurs bimétalliques, un nouveau palier fut franchi et on s'approcha progressivement des 10 bars de pression opératoire.

Au début des années 1970, on assista à la troisième modification majeure, l'introduction de la régénération continue avec des reformages fonctionnant à des pressions d'une dizaine de bar. Vers la fin des années 1980 on a évolué jusque vers des pressions encore plus faibles allant jusqu'à 3 bars.

Le futur est donc, aux unités régénératives opérant à basse pression sur des charges plus étroites, point initial plus élevé, point final relativement bas « PF 160 °C » avec des catalyseurs très sélectifs produisant le maximum d'hydrogène [3].

1.3. Prétraitement de la charge

Le pétrole et les fractions pétrolières sont des mélanges très complexes où, à côté des hydrocarbures, se trouvent des composés divers contenant principalement du soufre, de l'azote, de l'oxygène, ainsi que des métaux. Ces composés sont en quantité et en nature variables

suivant la provenance du pétrole brut et les fractions considérées. Ce sont généralement des impuretés nuisibles à la bonne qualité des produits pétroliers pour des raisons de pollution, de corrosion, d'odeur, de stabilité. Parmi les nombreuses méthodes préconisées pour leur élimination, ce sont actuellement les traitements catalytiques en présence d'hydrogène qui sont les plus répandus.

Les procédés de reforming catalytique avec catalyseur au platine nécessitent des teneurs en soufre inférieures à 30 ppm et en azote inférieures à 2 ppm pour obtenir des performances et une durée de vie convenables [4].

1.3.1. Caractéristiques générales des réactions de prétraitement

Les réactions d'hydrorafinage sont essentiellement caractérisées par la rupture des liaisons C-S, C-O et C-N. Elles conduisent à la formation d'hydrocarbures et à l'élimination du S, N, O sous forme d'H₂S, NH₃ et H₂O respectivement. La stœchiométrie de ces réactions varie suivant la nature des composés.

1.3.2. Considérations thermodynamiques

Les réactions d'hydrorafinage sont des réactions exothermiques, avec ou sans augmentation de volume, suivant la nature des composés.

Sous pression d'hydrogène, elles peuvent toutes être considérées comme pratiquement complètes (en dessous de 400°C). Les réactions de saturation des oléfines le sont également, par contre, les réactions de saturation des aromatiques sont équilibrées.

Les réactions parallèles de saturation sont-elles beaucoup plus fortement exothermiques (de l'ordre de 30 kcal/mole H₂ pour les hydrocarbures oléfiniques) [5].

1.3.3. Les catalyseurs

Les catalyseurs utilisés en hydrorafinage sont des catalyseurs d'hydrogénation non empoisonnés par le soufre et l'azote. Leurs caractères craquant et saturant ont été réduits au minimum afin d'obtenir une bonne sélectivité d'hydrorafinage, donc une consommation d'hydrogène minimale. Notons que pour certaines applications ces caractères sont au contraire recherchés (cas de l'hydrocraquage).

Les catalyseurs les plus employés sont à base d'oxyde ou de sulfure de métaux Co, Ni, Fe, Mo, généralement supportés sur alumine. La formule la plus employée est celle du «molybdate de cobalt sur alumine». Le catalyseur agirait sous forme d'un complexe car il est

plus actif que celui obtenu par simple mélange des constituants Mo et Co. Des analyses de catalyseurs commerciaux sont présentées dans le **tableau 1.1** [6].

Tableau 1.1 : Analyses typiques de catalyseurs commerciaux [6].

CATALYSEUR	NALCO		PROCATALYSE		KETJEN KETJENFINE 153.3 P	GIRDLER G. 35		
	471	810	HR 304	HR 306		A	B	
Composition chimique :								
% poids Co	3,5	3,5	> 2,2	> 3,5	3,0	1,8	3,5	
MoO ₃	12,5	12,5	> 12,0	> 19	15,0	10,2	10,0	
Na ₂ O	0,05	0,05	< 0,03	< 0,09	0,07	< 0,04		
Fe	0,03	0,2	< 0,04	< 0,04	0,10	< 0,08		
Surface spécifique (m ² /g)	270	153	340	340	240			
Volume poreux total (cm ³ /g)	0,48	0,32	0,75	0,65	0,53			
Densité apparente (g/cm ³)	0,68	0,68	0,50	0,55	0,69	0,88		
Granulométrie (Ø mm)			3	3	3	3,2	6,35	

Ces catalyseurs sont mis dans les réacteurs sous leur forme oxyde et ils se sulfurent in situ. Leur activité est plus élevée sous forme sulfure que sous forme oxyde. La durée de vie de ces catalyseurs est longue. Elle dépasse plusieurs années et ils peuvent subir plusieurs régénérations. Ces régénérations s'effectuent par combustion des dépôts de coke à l'air dilué à la vapeur d'eau. La température doit être contrôlée afin de ne pas dépasser une température généralement comprise entre 500 et 550°C suivant les catalyseurs [6].

On peut distinguer deux parties principales dans les installations d'hydrorafinage (la section réactionnelle et la section de stabilisation).

Les réacteurs utilisés en hydrorafinage sont des réacteurs à lit fixe à l'exception de procédés de traitement des résidus. Ils fonctionnent généralement à courant descendant, mais il existe des unités utilisant le courant ascendant dans le cas du traitement en phase mixte (liquide/gaz).

La réaction est exothermique, mais son contrôle ne pose des problèmes que dans les cas particuliers de charges à haute teneur en soufre et en hydrocarbures oléfiniques ou de charges traitées hors de leur limite maximale de formation de produits secondaires indésirables (cokage du catalyseur). Dans ces cas, on recourt à l'injection étagée dans le réacteur du gaz de recyclage ou d'une partie de la charge ou du produit.

La corrosion est un des problèmes délicats à considérer dans l'étude des installations de traitement par l'hydrogène. Il faut tenir compte des conditions de température et de pression pour l'attaque par l'hydrogène et de l'influence de la concentration d'autres composés. En règle générale, les conditions opératoires varient en fonction des charges traitées : l'élimination de l'azote est plus difficile que celle du soufre et nécessite une augmentation de la pression partielle en H₂ et une diminution de la vitesse spatiale VVH [7].

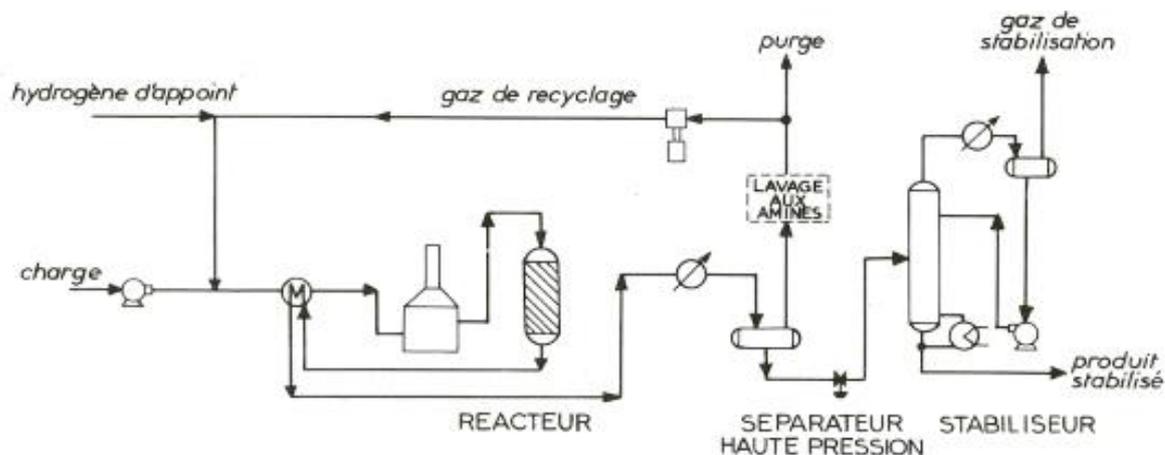


Figure 1.1: Schéma simplifié d'une unité de prétraitement avec recyclage d'hydrogène [2].

1.4. La chimie du procédé

1.4.1. Réactions élémentaires de reforming

Pour cerner les transformations qui interviennent dans le reforming catalytique, il est commode de définir le point de départ et le point d'arrivée. On exige du reformât un indice d'octane le plus élevé possible, obtenu cependant avec le meilleur rendement possible à partir de la charge. On devine déjà que les exigences de NO et de rendement vont être contradictoires. A ce titre, le meilleur catalyseur sera celui qui permettra d'obtenir les chiffres les plus élevés pour ces deux caractéristiques. Par ailleurs, le reformât devra avoir une courbe de distillation convenable [7].

1.4.2. Le fonctionnement du reforming catalytique

Dans le catalyseur de reforming, on associe volontairement une fonction hydrogénante-déshydrogénante, apportée par un métal déposé sur un support et une fonction acide apportée par le support.

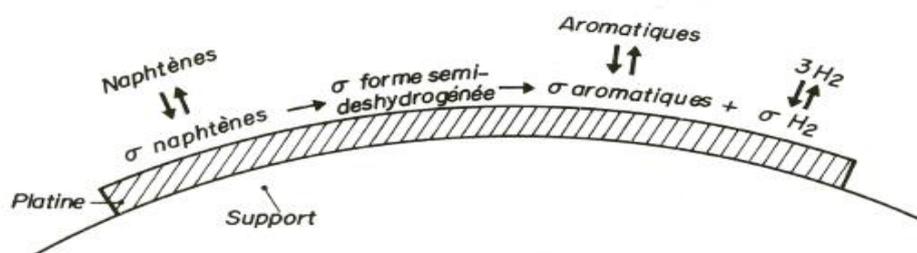


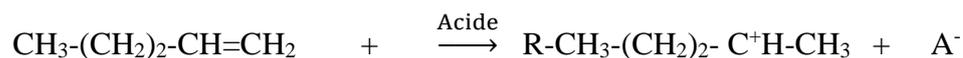
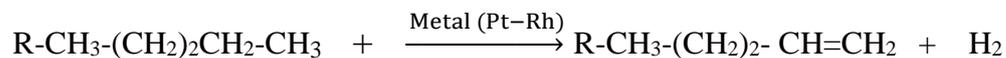
Figure 1.2 : Les étapes essentielles de déshydrogénation [3].

La filiation σ naphthènes \rightarrow σ formes semi-déshydrogénées \rightarrow σ aromatiques ne représente pas une migration dans l'espace, des espèces adsorbées, mais une transformation sur le site

déshydrogénant, qui donne ici l'aromatique, puisque les conditions sont thermodynamiquement favorables.

1.4.2.1. Hydro-isomérisation, hydrocraquage, déshydrocyclisation, formation de coke

Ces réactions font intervenir les deux types de fonctions catalytiques selon le schéma global ci-après :



Le pivot de ces transformations est donc l'ion carbocation, qui peut subir les mêmes transformations primaires qu'en craquage catalytique. Le carbocation est formé par addition facile d'un proton du support acide.

1.4.2.2. Déshydrogénation des naphthènes en hydrocarbures Aromatique

Ce type de réaction est très endothermique 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. Donc une diminution de pression déplace l'équilibre vers la déshydrogénation des naphthènes.

Cinétiquement, la déshydrogénation est extrêmement rapide sur le platine.

1.4.2.3. Déshydrocyclisation des paraffines

Cette réaction présente les mêmes caractères qualitatifs que la déshydrogénation mais en moins favorables. Ici à haute pression et basse température, la transformation est très défavorisée pour les C₆. Ce qui est très gênant en raison de la formation parallèle d'aromatiques par déshydrogénation.

La vitesse serait peu sensible à la pression ou à H₂/HC et augmente considérablement avec le nombre de carbones. L'aromatique formé semble provoquer une inhibition cinétique.

1.4.2.4. Isomérisation des n-paraffines en iso paraffines

L'isomérisation, faiblement exothermique 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. L'équilibre thermodynamique de l'isomérisation est constamment déplacé par les deux réactions précédentes décrites.

Pour les paraffines supérieures au C₅, l'isomérisation est une réaction facile, mais qui n'augmente que médiocrement le NO.

1.4.2.5. Déshydroisomérisation des alkyles cyclopentanes

Le fait important est que la déshydrogénation déplace constamment le système vers les aromatiques bien que l'équilibre entre les cyclo-alcanes soit peu favorable au cycle en C₆. Pour les C₆, le pourcentage d'aromatiques atteint pratiquement 75 % à 510°C sous 35 kg/cm², il devient supérieur pour les plus lourds.

1.4.2.6. Hydrocraquage des paraffines et des naphènes

L'hydrocraquage est légèrement exothermique pour les paraffines, cette réaction est relativement rapide et est favorisée par haute pression et haute température. On a une augmentation de vitesse avec le nombre de carbones et la structure iso. Finalement, la réaction devient rapide dès 480°C, aux températures élevées, elle prend le pas sur l'isomérisation, surtout pour les lourds.

1.4.2.7. Formation de coke

La formation de coke est très favorisée à haute température. La réaction est très complexe, on peut dire cependant qu'elle a un ordre apparent négatif par rapport à la pression d'hydrogène, une énergie d'activation apparente certainement élevée. Par ailleurs, le cokage s'accroît considérablement avec l'augmentation du point final d'ébullition de la charge, qui apporte d'une part des polycycliques, promoteurs directs de cokage, et d'autre part des molécules longues, promoteurs essentiels de cokage par les oléfines et les dioléfines susceptibles de se former; ceci fixe les conditions pour éviter le cokage.

En utilisant une pression d'hydrogène suffisante, on arrive à rendre le cokage pratiquement négligeable pour les procédés semi-régénératifs puisqu'on accumule seulement 3 à 4 % de coke par rapport au poids de catalyseur pendant 6 mois à 1 an. La balance optimale des fonctions du catalyseur doit évidemment être réalisée pour atteindre d'aussi faibles valeurs.

On notera, au passage, la différence radicale avec le craquage catalytique où les 3 à 4 % de coke sont acquis en une passe du catalyseur [3].

1.5. Conditions opératoires [8] [9]

Les principales variables opératoires sont : la température, la VVH, la pression totale, le rapport molaire H₂/HC de la charge, le rapport H₂O/Cl. 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 de performances du catalyseur. La VVH et le rapport H₂/HC sont également susceptibles d'être modifiés en cours de marche. L'étude détaillée de l'influence intrinsèque des paramètres va permettre de préciser ces généralités.

1.5.1. Température

La variable température est d'une définition 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 la température a pour effet : d'élever le NO, de diminuer le rendement, d'augmenter la production de légers (C₁, C₂, C₃, C₄), d'où la dilution de l'hydrogène de recyclage, et d'augmenter le cokage. Ceci est dû à des raisons thermodynamiques (déshydrogénation et déshydrocyclisation favorisées), mais surtout à des raisons cinétiques par l'exaltation préférentielle des réactions à grande énergie d'activation, dans l'ordre : hydrocraquage, déshydrocyclisation et cokage, sous l'angle sélectivité le rapport hydrocraquage/déshydrocyclisation augmente. La température est la variable la plus commode, sinon la plus efficace pour augmenter le NO.

1.5.2. Vitesse spatiale VVH

L'augmentation de sévérité due à l'accroissement du temps de contact a pour effet d'améliorer le NO, de diminuer le rendement, d'augmenter la production de légers et le cokage. Son effet est donc qualitativement identique à celui de la température, avec cette nuance qu'il est ici d'ordre purement cinétique, agissant essentiellement sur les réactions lentes : hydrocraquage et déshydrocyclisation.

1.5.3. Pression

La pression de réacteur est définie d'une façon la plus précise comme la pression moyenne de catalyseur. Etant donné que normalement 40- 50% du catalyseur est chargé dans le dernier réacteur, une bonne approximation est la pression d'entrée du dernier réacteur. La chute de pression d'une unité à l'autre peut être considérablement différente et même dans l'unité identique, la chute de pression variera considérablement avec le taux de charge, le taux de gaz de recyclage, la gravité de gaz de recyclage, etc.

La pression de réacteur affecte le rendement, l'exigence de température de réacteur et la stabilité de catalyseur. La diminution de la pression de réacteur augmente les rendements d'hydrogènes et de reformats, diminue la température requise pour réaliser la qualité de produit et réduire la durée de cycle de catalyseur, parce que cela augmente le taux de cokéfaction de catalyseur.

1.5.4. Rapport hydrogène/hydrocarbures

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 généralement défini comme le rapport molaire de l'hydrogène pur à la charge d'hydrocarbures. Le gaz de recyclage contient des quantités plus ou moins grandes de C₁ à C₅ selon le type de charge et la sévérité de l'opération ; sa composition varie au cours d'un cycle opératoire. Initialement quand le catalyseur est neuf ou régénérer, l'hydrocraquage est faible et l'hydrogène a sa pureté maximale; quand le catalyseur vieillit et que l'on augmente la température pour maintenir le NO, l'hydrogène est de plus en plus dilué dans les gaz d'hydrocraquage de C₁ à C₅. La pureté molaire de l'hydrogène peut ainsi passer de 90 % pour une charge naphénique réformée à faible sévérité sur catalyseur frais, à 45 % pour une charge paraffinique réformée à haute sévérité et à la fin de la vie du catalyseur. Comme les rapports molaires usuels H₂/HC varient de 5 à 8 et même 10, le rapport molaire gaz total/hydrocarbures varie de 6 à 20.

1.5.5. Contrôle d'Eau-Chlorure

L'un des facteurs les plus critiques dans une opération réussie de reforming catalytique est l'environnement d'eau-chlorure du catalyseur. Les catalyseurs bimétalliques fonctionnent généralement à niveaux plus bas de la teneur en eau du gaz de recyclage pour optimiser le rendement et la stabilité ainsi que l'activité du catalyseur. Cela produit une réponse lente de l'unité aux changements dans le taux d'injection du chlorure, et une réponse lente aux ajustements après un désordre. A cause des niveaux plus bas de la teneur en eau du gaz de recyclage, le chlorure se distribuera plus lentement au moyen des catalyseurs bimétalliques qu'au moyen de tous les catalyseurs du platine. Par conséquent, une plus longue durée est nécessaire avant qu'une valeur équilibre du chlorure de nouveau catalyseur soit réalisée. Ces données quotidiennes cohérentes peuvent indiquer la faible activité ou bien le craquage augmenté.

Afin de déterminer convenablement le taux d'injection de chlorure et d'eau pour les unités de reforming, une analyse de marche plus détaillée est nécessaire. La première étape dans cette direction est un plan de marche de différents paramètres opératoires. Les données les plus précieuses sont, teneur en eau dans le gaz de recyclage, WAIT, pureté de gaz de recyclage, différentiel total et individuelle de la température de réacteur (delta T), RON, rendement du gaz de stabilisateur.

1.6. Effet des caractéristiques de la charge

Les possibilités de mise en valeur de la charge dépendent de sa composition, de son intervalle de distillation et de la présence de poisons du catalyseur. L'intervalle de distillation est imposé, en partie, par la nature de l'essence désirée et la nécessité de réaliser le compromis économique entre la durée de vie du catalyseur et le maximum de rendement de l'unité.

1.6.1. Intervalle de distillation de la charge

Au sens le plus large, toute charge entre C₅ et C₁₂ peut être considérée comme une charge potentielle de réformation pour donner un réformât utilisable comme constituant d'essence.

1.6.2. Composition de la charge

Deux types opposés de charges apparaissent :

- Les charges riches en promoteurs simples d'aromatiques (naphtènes + aromatiques) : charges dites « naphténiques ».
- Les charges riches en paraffines.

La charge naphténique sera réformée en NO élevé dans des conditions de faible sévérité.

La charge paraffinique doit transformer les paraffines par craquage ou mieux par cyclisation pour avoir un NO élevé, ce qui implique une plus grande sévérité en jouant sur la température ou en abaissant la pression [3].

Chapitre 1 : Reforming catalytique et catalyseurs

B. Catalyseur de reforming catalytique

1.1. Introduction

Les procédés mis en œuvre dans le raffinage du pétrole ont évolués de façon très rapide. Le fort développement de cette industrie est intimement lié à celui de la catalyse hétérogène.

Les catalyseurs sont des substances qui orientent et accélèrent les transformations chimiques recherchées dans un procédé de grandes quantités de matière sans être elle-même transformée [4]. Ils se présentent généralement sous forme de solide poreux (petits bâtonnets, billes, poudre,...).

Quand le catalyseur est insoluble dans le milieu réactionnel la catalyse est dite hétérogène. En général, le catalyseur est solide et le milieu réactionnel gazeux et/ou liquide : les réactifs se transforment au contact du solide d'où le vieux nom de "catalyse de contact"[10].

1.2. Catalyseur de reformage catalytique

Les réactions chimiques que l'on cherche à favoriser dans le reforming catalytique font appel à deux fonctions de base :

1.2.1. Hydrogénation-déshydrogénation

La fonction facilite l'échange d'hydrogène lors de la transformation d'aromatique, apport d'hydrogène dans l'hydrocraquage et dans la protection contre les dépôts de coke.

Cette fonction assurée par la présence d'un métal (Pt) seul ou associé à d'autres métaux (Re, Sn,...) dispersés à la surface d'un support (alumine).

1.2.2. Fonction acide

Le support est constitué par l'alumine γ , additionnée d'un composé halogéné, chlorure ou fluorure, seul ou en mélange. Il se présente sous forme d'extrudât, dont la surface spécifique atteint 200 m²/g, ou de billes dans certains procédés [11].

L'acidité du support est généralement maintenue donc par séchage du gaz de recyclage qui est susceptible d'entraîner l'eau contenue dans la charge initiale et par injection d'une faible quantité de composés chlorés avec la charge initiale. [13]

Le schéma suivant montre l'équilibre d'éluion du chlore sur le catalyseur de reformage.

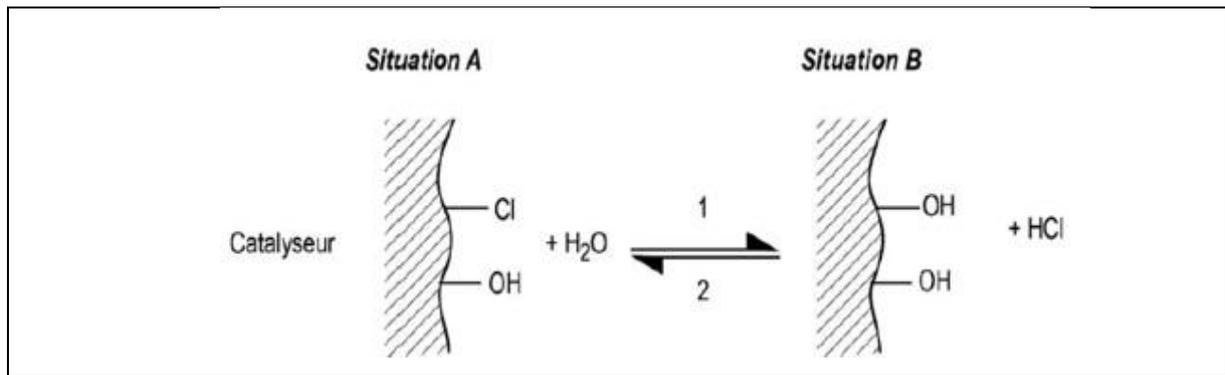


Figure 1.3 : Equilibre d'éluion du chlore sur le catalyseur de reformage. [10]

La situation A correspond au chlore adsorbé et l'eau libre dans le gaz.

La situation B montre le chlore élué par l'eau qui se fixe sur catalyseur.

Le sens 1 de la réaction correspond à d'adsorption d'eau et au départ de chlore.

Le sens 2 de la réaction correspond à la fixation du chlore et le départ d'eau.

Les conséquences d'un fort excès de chlore ou l'inverse (manque de chlore) sont les suivantes [14] [15] :

Excès de chlore → Acidité trop élevée → Augmentation de la réaction d'hydrocraquage →

- Consomme de l'hydrogène,
- Impact le rendement en réformât et en sous-produit,
- Favorisé la formation de coke.

Manque de chlore → Acidité trop faible → Défavorisé la formation d'aromatiques →

- Diminution de l'indice d'octane du réformât,
- Diminution de la dispersion de platine par frittage,
- Diminue considérablement la durée de cycle du catalyseur.

CHAPITRE 2

Présentation générale de la raffinerie de Skikda (RA1/K)

Chapitre 2 : Présentation générale de la raffinerie de Skikda

2.1. Introduction

Le raffinage de pétrole est une industrie lourde qui transforme le pétrole brut, en produits finis ou semi finis tels que l'essence, le fuel, le naphtha,...

Le pétrole brut est un mélange hétérogène d'hydrocarbures divers (molécules composées d'atomes de carbone et d'hydrogène) [16].

Ses composants doivent être séparés afin d'obtenir les produits finaux exploitables directement. On en distingue en général deux grands types [17]:

- ✓ Les produits énergétiques, tels que l'essence, le diesel (gazole),
- ✓ Les produits non-énergétiques, tels que les lubrifiants, les bitumes et les naphthas.

Cette transformation s'effectue dans les raffineries qui sont des usines à feux continus, automatisées et très complexes. Et comme notre pays possède d'importante réserve en pétrole, elle est dans l'obligation de bâtir des complexes de raffinages afin de permettre le traitement de cette richesse.

2.2. L'entreprise nationale *NAFTEC*

L'entreprise nationale de raffinage de pétrole *NAFTEC* créée par décret 87-190 du 25 août 1987 a pour mission principale: " la production des G.P.L, carburants, solvants, aromatiques, lubrifiants, paraffines, bitumes et cela pour la satisfaction des besoins du marché national et à l'exportation " [18].

2.2.1. Principaux objectifs de la *NAFTEC*

Les principaux objectifs de l'entreprise sont le développement et l'organisation de l'industrie de raffinage des hydrocarbures et leurs dérivés. L'entreprise assure aussi l'approvisionnement et la régulation du marché national par la production nationale et éventuellement par l'importation. Elle participe à la promotion de l'exportation des produits pétroliers raffinés.

Actuellement l'entreprise nationale de raffinage du pétrole, gère l'ensemble des six raffineries se trouvant dans les villes de : Skikda, Alger, Arzew, Hassi Messaoud, In amenas, Adrar. La capacité totale de transformation de l'entreprise est de 26 491 100 t/an [19].

2.3. Les raffineries en Algérie [20]

2.3.1. Raffinerie d'Alger

La raffinerie d'Alger est le premier complexe construit en Algérie. La création de ce complexe par sept actionnaires mondialement connu a été en décembre 1959. Le chantier fut ouvert en janvier 1960. Elle a été mise en service en février 1964. Elle a pour but de traiter le pétrole brut de Hassi Messaoud afin de satisfaire essentiellement la demande en carburants du marché national et de l'exportation (Naphta et Fuel). L'entreprise axe sa production sur le GPL, essences, naphta, kérosène, gasoil et fuel [21].

2.3.2. Raffinerie de Hassi-Messaoud 1

Cette unité a démarré en 1962 et a une capacité de production de 200.000 t/an. Elle traite le brut stabilisé de Hassi-Messaoud pour produire du butane, du kérosène et du gasoil pour les besoins locaux. L'excédent de produits sont réinjectés dans le pétrole brut et expédiés hors du pays.

2.3.3. Raffinerie d'Arzew

La raffinerie d'Arzew a été réalisée entre 1970 et 1973. Elle traite le pétrole brut de Hassi Messaoud ainsi le brut réduit importé, bitumes, fuels, paraffine et exporte les excédents principalement les fuels naphta et kérosène [22].

2.3.4. Raffinerie de Hassi-Messaoud 2

Cette raffinerie a démarré en 1980 et a été conçue pour traiter 1.070.000 T/an de brut de Hassi-Messaoud. La raffinerie est alimentée à partir du centre de production de *SONATRACH*, elle produit des essences, du kérosène et du gas-oil pour le besoin de la consommation du sud du pays.

2.3.5. Raffinerie d'In- Aménas

Cette raffinerie a démarré en 1980 et assure l'approvisionnement du Sud Est du pays. Elle comprend une unité de distillation atmosphérique de capacité de traitement de 300.000t/an.

2.3.6. Raffinerie de Skikda

La raffinerie traite le pétrole brut provenant de Hassi Messaoud, et le brut réduit importé pour satisfaire la demande du marché intérieur et du marché extérieur. Elle produit le GPL, les

essences, le naphta, le kérosène, le gasoil, les aromatiques,... dont 50% de sa production est destiné à l'exportation.

2.3.7. Raffinerie d'Adrar

Cette raffinerie est opérationnelle depuis le mois de mai 2007 et dispose d'une capacité de production de 600 000 T/an. Elle est exploitée par la société "China National Petroleum Corporation", entreprise publique de droit chinois [23].

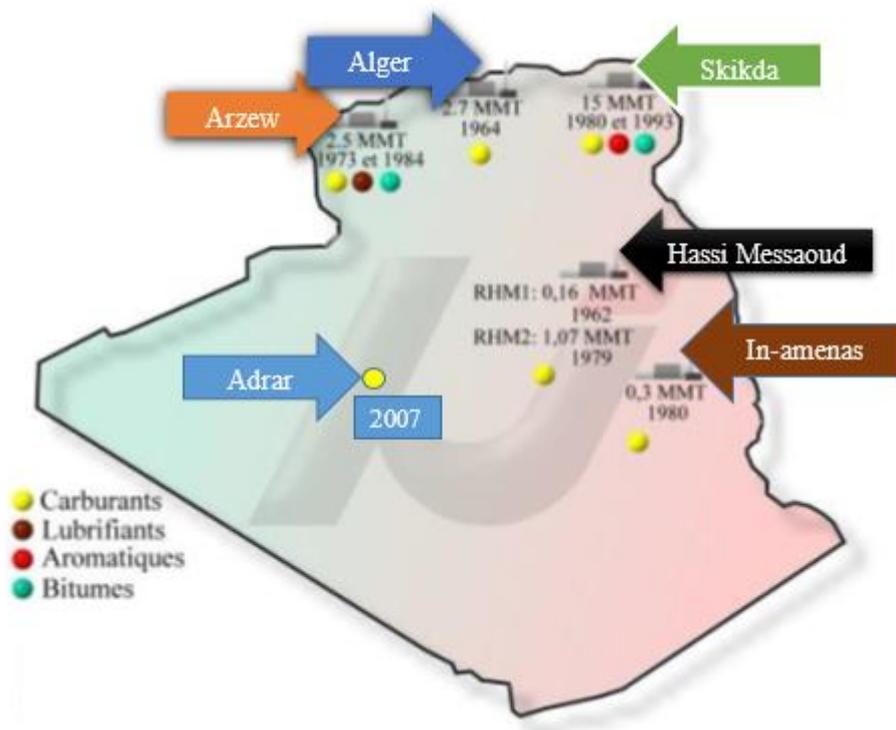


Figure 2.1 : Les Raffineries en Algérie [24].

2.4. Présentation générale de la raffinerie de Skikda

Ce complexe de pétrole, baptisé RA1/K, a pour mission de transformer le pétrole brut provenant de Hassi Messaoud avec une capacité de traitement de 18 Mt/an, ainsi que le brut réduit importé (277.000 t/an) pour satisfaire la demande du marché intérieur et du marché extérieur [25].

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. Le transport du pétrole brut est réalisé à l'aide d'un *Pipe-line* de 760 Km.

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



Figure 2.2 : Situation géographique de la RA1/K dans la zone industrielle de Skikda [25].

2.4.1. Présentation des différentes unités de production [25]

2.4.1.1. Unité 10/11

Le topping (distillation atmosphérique) a pour but de fractionner le brut en différentes coupes stabilisées pouvant être utilisées pour l'obtention de produits finis vers stockage (naphta, gas-oil, jet, etc...) ou pour alimenter d'autres unités situées en aval (Magnaforming, platforming, gaz plant).

2.4.1.2. Unité 100 et 101/103

Les unités Magnaforming (Unité 100) et platforming (Unité 101/103) ont pour but de transformer les coupes naphta moyenne et lourde obtenues dans l'unité topping en reformat utilisé comme charge pour les unités de séparation des aromatiques (unités 200 et 400) ou comme base d'essence mélangée avec d'autres bases pour la fabrication des essences automobiles.

Chaque unité (reforming 1 et reforming 2) est constituée par une unité de prétraitement pour éliminer les composés nuisibles au catalyseur (composé soufrés, azotés, oxygénés et les organométalliques) et une unité de reforming proprement dite où se passent les réactions de transformation du naphta en produisant un reformat stabilisée ayant un RON élevé.

L'unité produit du reformat, du GPL (liquide de tête) et de l'off-gaz. Le reformat est conduit aux bacs de stockage. Le GPL récupéré est envoyé vers l'unité gaz plant.

2.4.1.3. Unité 30/31 et 104

Le compartiment *Gas Plant* se compose des unités 30 et 31 identiques et qui traitent les gaz légers (C₁- C₄) des unités de Topping et le GPL de l'unité Reforming 1.

L'unité 104 qui traite le GPL de l'unité reforming 2.

2.4.1.4. Unité 200

L'unité extraction des aromatiques a été projetée pour extraire, à partir de l'essence réformée, des aromatiques qui seront fractionnées par la suite en benzène et toluène très purs. La charge est constituée par la coupe de reformat léger provenant directement ou à travers un réservoir de la colonne splitter C₅ du réformat de l'unité 100.

2.4.1.5. Unité 400

L'unité est conçue pour récupérer le paraxylène produit très recherché sur le marché. La charge vient de l'unité de Magnaforming. Cette unité permet par cristallisation la séparation de paraxylène des autres xylènes (méta et ortho) et l'éthyle-benzène. Le paraxylène est commercialisé comme telle, le reste peut être utilisé comme base pour l'obtention des essences ou commercialisé sous forme de mélange xylène utilisé comme solvant pour la fabrication des peintures.

2.4.1.6. Unité 500

L'installation d'isomérisation des aromatiques a été projeté pour récupérer le filtrat des cristalliseurs de l'Unité 400.

2.4.1.7. Unité 700/701/702/703

Elles assurent la conversion des paraffines normales en iso paraffines. Ces dernières allant du butane à l'hexane peuvent être transformées en utilisant des catalyseurs modernes, très actifs à base de platine. L'isomérisation peut être poussée à l'extrême par l'utilisation de séparation par distillation et/ou par tamis moléculaire des paraffines normales non converties. Les coupes C₅-C₆, peuvent être converties totalement en composants à haut indice d'octane très recherchés pour le *pool* essence.

2.4.1.8. Unité 70

L'unité 70 a été conçue pour traiter 277.000 t/an de brut réduit importé. Elle se compose principalement d'une colonne de distillation sous vide et d'un réacteur d'oxydation des bitumes.

2.4.1.9. Unité 900

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.

2.4.2. Service du département technique

Le laboratoire est un service du département technique de la raffinerie qui comporte deux sections : contrôle et analyse.

Le laboratoire est un outil de contrôle pour les unités opérationnelles de la raffinerie, son activité comporte essentiellement : le suivi régulier de la marche des unités et le contrôle de la qualité des produits finis et semi-finis selon les standards universellement appliqués dans la technologie du pétrole (ASTM, UOP) [16].

2.4.2.1. Essais normalisés

Chaque raffinerie possède un laboratoire de contrôle où sont effectués sur les différents produits intermédiaires ou finis un certain nombre de tests classiques qui ont un double but :

- **vérifier rapidement que le réglage des unités de production est correct.**
- **s'assurer que la qualité des produits finis correspond bien aux normes.**

Parmi les différents essais normalisés nous citons ceux utilisés lors de notre travail.

2.4.2.1.1. Essais normalisés liés à la volatilité des produits pétroliers

a. Densité

Pour les liquides :

La norme décrit la mesure de la masse volumique des produits pétroliers liquides par la méthode de l'aréomètre.

Quand la température de mesure est différente de 15°C, on utilise des tables de conversion pour ramener le résultat de la mesure à la température de référence de 15°C.

Cette densité est souvent exprimée en degré API (American Petroleum Institute) définie par la formule suivante :

$$API = \frac{141.5}{\text{spgr}_{60/60}^{\circ F}} \quad \text{Avec : } d_4^{15} = 0.99904 \text{ spgr}_{60/60}^{\circ F}$$

Pour les gaz :

Pour les gaz ou les vapeurs, on exprime, soit la masse volumique en Kg/m^3 soit encore la densité relative à l'air.

b. Distillation ASTM

Cet essai normalisé s'applique à tous les principaux produits pétroliers sauf aux gaz de pétrole liquéfiés et aux bitumes fluxés.

Il consiste à distiller 100 ml de produits dans des conditions normalisées et à relever les températures correspondant aux volumes des distillats évaporés ou recueillis.

La distillation ASTM d'un produit pétrolier correspond à sa vaporisation sous la pression atmosphérique [16] [26].

2.4.2.1.2 Essais normalisés liés à la combustion des produits pétroliers**a. Indice d'octane**

L'indice d'octane est une propriété essentielle des carburants autos. Elle caractérise l'aptitude du carburant à brûler correctement dans un moteur à allumage commandé.

La mesure de l'indice d'octane se fait par le moteur CFR avec une vitesse de rotation de 600 Tr/mn et le mélange carburé est admis à température ambiante on obtient ainsi l'indice d'octane recherche par une lecture sur le knock-mètre. [18].

2.4.2.1.3 Méthodes chromatographiques

La chromatographie est un ensemble de procédés applicables à des mélanges moléculaires ou ioniques, basés sur des différences de distribution des solutés entre une phase stationnaire et une phase mobile continue.

a. Chromatographie en phase gazeuse (CPG)

Le principe de la séparation par C.P.G. consiste à partager l'échantillon à analyser entre deux phases. L'une de ces phases est un liquide stationnaire uniformément réparti sous forme d'une pellicule mince sur un solide inerte de grande surface spécifique, tandis que l'autre phase est un gaz mobile qui s'écoule à travers l'ensemble stationnaire [27].

Description d'un chromatographe

Un chromatographe est constitué en première approximation de trois organes essentiels :

1. Injecteur

Il permet d'introduire un liquide qui doit être vaporisé instantanément avant d'être transféré dans la colonne. Sa température doit être supérieure à la température du produit le moins volatil.

2. Détecteur

Il permet de mettre en évidence le passage des différents gaz séparés par la colonne. La détection peut être basée sur des techniques de mesures différentes. Le détecteur le plus utilisé en CPG est celui à conductibilité thermique appelé catharomètre.

Le catharomètre est fondé sur une comparaison continue entre le flux de chaleur emporté par le gaz vecteur pur et le flux de chaleur emporté par le gaz vecteur chargé des molécules de soluté. Ces flux de chaleurs sont produits par des thermistances, parcourues par un courant continu de tension fixe, dans une enceinte thermostatée avec précision.

3. Colonne

C'est l'organe principal. Elle est constituée d'un tube généralement métallique de diamètre intérieur de l'ordre du millimètre. Ce tube contient la phase stationnaire constituée par un liquide adsorbant fixé sur un solide inerte (brique pilée, alumine, etc.).

On distingue les colonnes à remplissage et les colonnes capillaires.

b. Chromatographie en phase liquide (HPLC)

C'est une méthode qui utilise un liquide (solvant) comme phase mobile. Les possibilités de séparation sont relativement plus grandes que celles du CPG, mais en revanche la méthode est plus complexe. Pour la détection d'hydrocarbures, il faut recourir à l'emploi de détecteur réfractomètre différentielle et détecteur ultraviolet visible [28].

2.5. Projets de réhabilitation et adaptation de la raffinerie de Skikda

2.5.1. Bilan de production de la raffinerie RA1K :

Le **tableau 2.1** regroupe le bilan de production de la RA1K avant et après la réhabilitation.

Tableau 2.1: Bilan de production de la RA1K avant et après la réhabilitation [25].

Charges	Avant Réhabilitation	Après Réhabilitation
Pétrole brut	15 000 000	18 000 000
	Produits	
GPL	365 000	644 200
Naphta	1700 000	3 753 800
Essence	2 180 000	2 135 400
Jet	1 500 000	1 500 000
Diesel	4 250 000	5 913 800
Fuel oil	4 300 000	4 270 800
Benzène	90 000	197 300
Toluène	11 000	16 900
Paraxylène	38 000	220 100

2.5.2. Présentation de la section Magnaforming

L'unité de Magnaforming du projet de réhabilitation et d'adaptation de la raffinerie de SKIKDA (unité 100) est divisée en quatre sections : l'hydrotraitement du naphta, la réaction, le fractionnement et la section adsorption.

2.5.2.1. Section d'hydrotraitement du naphta

Tous les procédés de reformage comportent une section de prétraitement afin d'éliminer les composés de la charge nocifs au catalyseur ; soufre, azote, oxygène et autres métaux, poisons temporaires ou permanents du catalyseur de Magnaforming et nuisibles à la bonne qualité des produits obtenus pour des raisons de pollution et de corrosion [29].

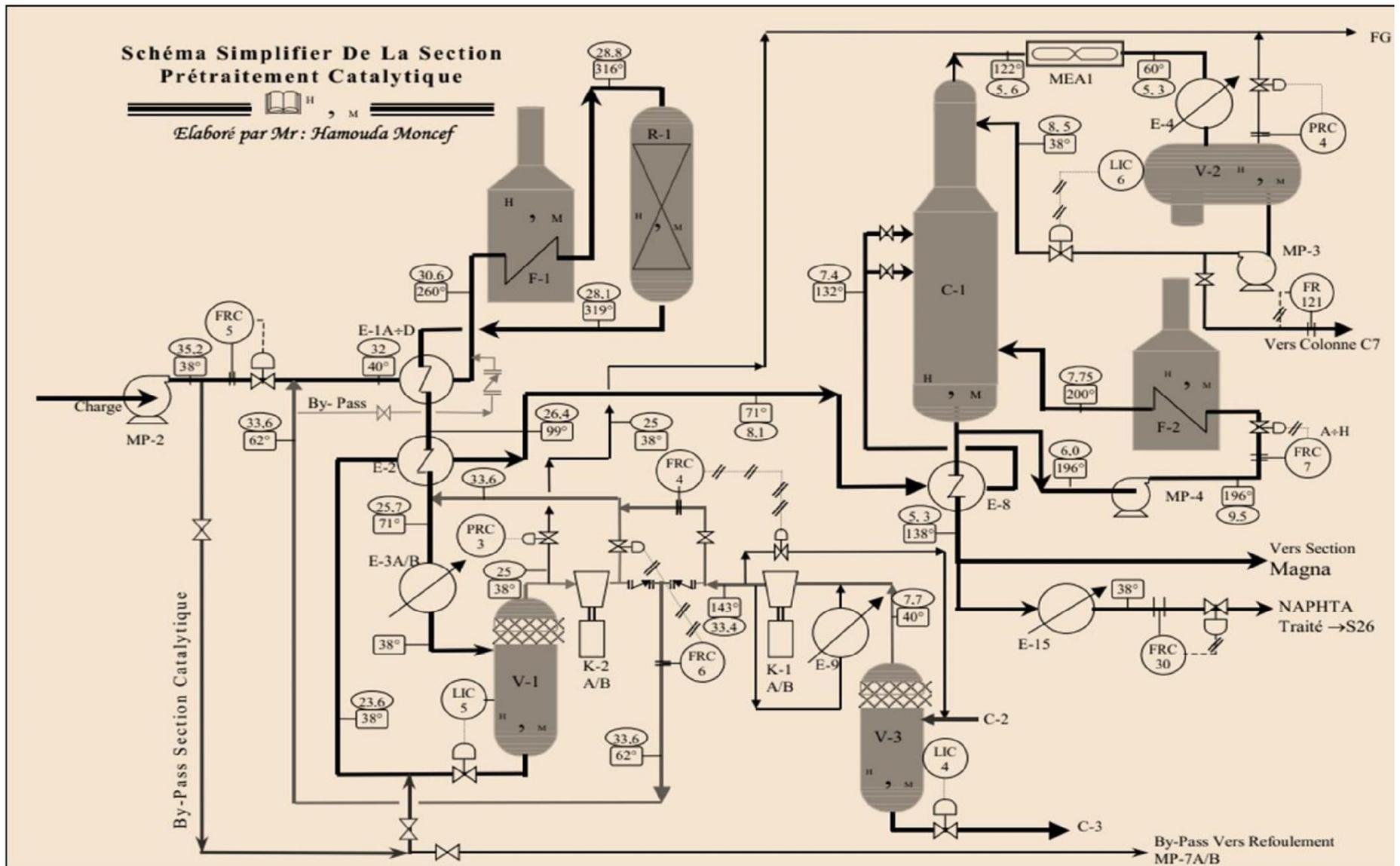


Figure 2.3 : Section prétraitement catalytique [29].

2.5.2.2. Section de réaction

Son but est de transformer le naphta traité en reformât avec un rendement meilleur en aromatiques caractérisé par un indice d'octane élevé.

L'unité de Magnaforming emploie un procédé semi-régénératif de Magnaforming catalytique à lit fixe qui utilise 4 lits de réacteur fonctionnant avec un profil montant de la température d'entrée de réacteur.

Les deux réacteurs (*lead reactors*) contiennent moins de catalyseurs 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 [29].

La figure 2.4 montre le schéma de la section réactionnelle de l'unité Magnaforming U100.

2.5.2.3. Section de fractionnement

La section de post-fractionnement de l'unité de Magnaforming reçoit la charge d'alimentation principale du séparateur (100-V-5) des produits de la section de réaction de l'unité de Magnaforming.

L'objectif de section de post-fractionnement des Magnaformats est de diviser les produits liquides de 100-V-5 (Magnaformat) en coupe GPL, coupe C_5 , coupe C_6 , coupe C_7 et coupe C_8^+ , respectivement [29].

La coupe C_6 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 C_8^+ sera acheminée vers l'unité de récupération du paraxylène (unité 400) comme charge d'alimentation afin de produit des du paraxylène à haute pureté

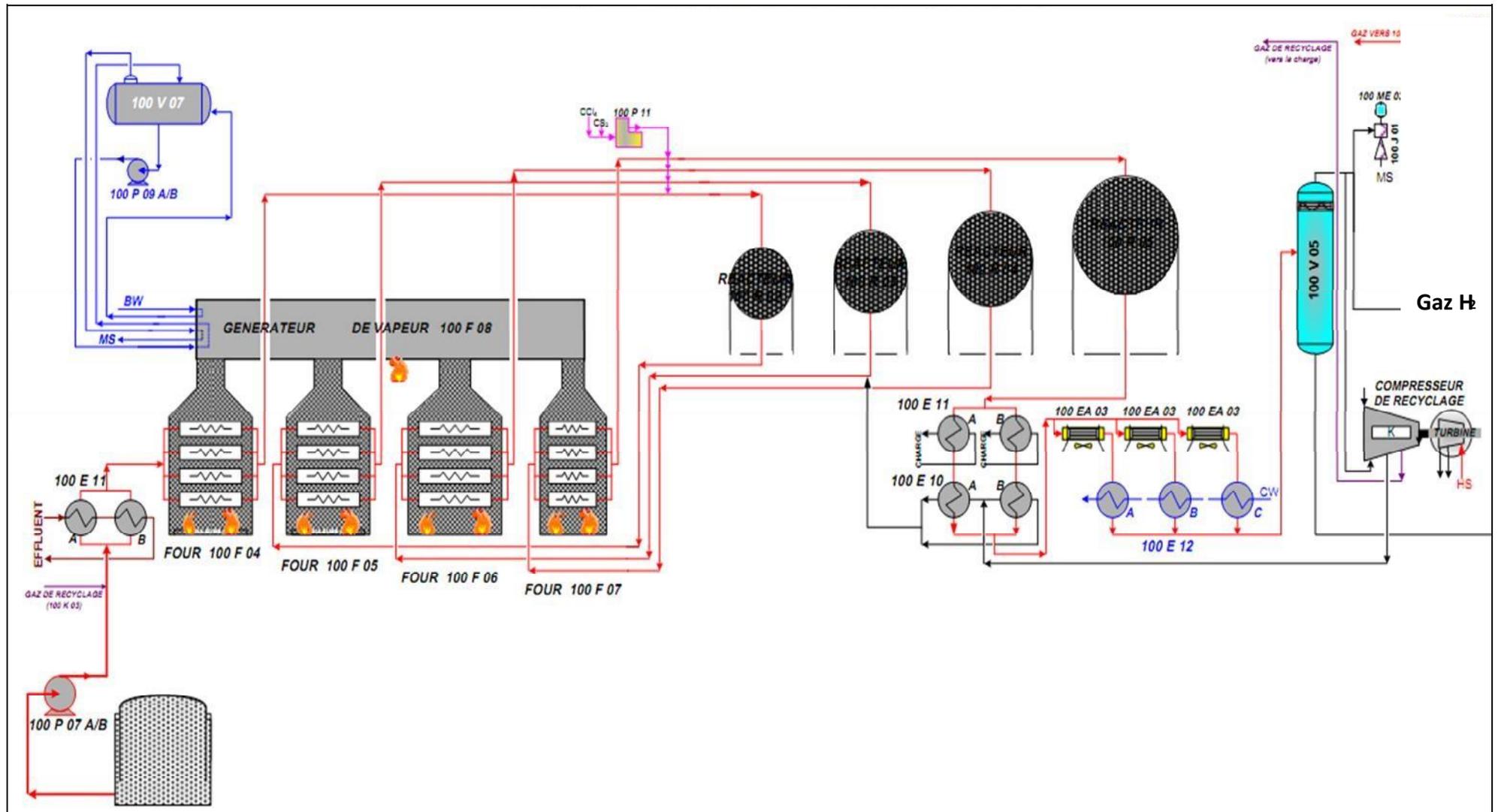


Figure 2.4 : Schéma de la section réactionnelle de l'unité magnafforming (U100) [29].

Chapitre 3

Suivi des paramètres opératoires de l'unité Magnaforming

Chapitre 3 : Suivi des paramètres opératoires de l'unité Magnaforming

3.1. Introduction

Les conditions opératoires de fonctionnement de l'unité Magnaforming est un point stratégique et important, les performances et la rentabilité de l'unité (rendement en réformât et en aromatiques) sont directement liées aux paramètres opératoires, afin de vérifier le bon fonctionnement de l'unité nous proposons un suivi des paramètres opératoires, allant d'une période du 01/06/2016 au 15/02/2017.

L'étude consiste à vérifier les différents paramètres de fonctionnement de l'unité et à suivre la qualité du réformât ainsi que l'état du catalyseur.

Les paramètres concernés par le suivi sont:

- ❖ Point initial et point final de la distillation ASTM D86 de la charge.
- ❖ La vitesse spatiale (VVH).
- ❖ La pureté du gaz de recyclage (%H₂), le rapport hydrogène/hydrocarbure (H₂/HC).
- ❖ Pertes de charge le long du lit catalytique.
- ❖ Indice d'octane (NO).
- ❖ L'évolution de la température dans les différents réacteurs.
- ❖ La température moyenne pondérée des réacteurs (WAIT : *Weighted Average Inlet Temperature*),
- ❖ Le rapport Eau/Chlore (H₂O/HCl) et le teneur en chlore sur le support du catalyseur (Cl/Cat).

3.2. Suivi des paramètres de fonctionnement de l'unité Magnaforming

3.2.1. Point initial et point final de la distillation ASTM D86 de la charge

L'intervalle de distillation de la charge nous renseigne sur la qualité des constituants présents dans la charge, ce qui nous permet de prévoir la sévérité de son traitement. Les résultats sont consignés dans le **tableau 3.1**. Il est à noter que l'unité procédait avec un naphta de point initial

plus bas que celui de design, arrivant jusqu'à une température de 64°C. Ce qui augmente la présence de léger dans la charge (C₄⁻).

Par ailleurs, la présence de coupes légères dans la charge diminue la pureté de l'hydrogène de la tête V5 qui engendre des consommations énergétiques supplémentaires du compresseur pour le refoulement du gaz et le chauffage de ce dernier dans les fours.

D'après le **tableau 3.1** l'unité Magnaforming de Skikda opère à des températures finales proches du design, ce qui évite la présence des polycycliques et des lourds qui prouvent la formation du coke sur le catalyseur.

On a relevé, le 16/10/2016, un point final bas diminuant la présence des promoteurs de coke (polycycliques, chaîne longues,...). Par conséquent, on peut opérer à des conditions plus sévères (basse pression, haute températures, faible VVH, faible H₂/HC) afin d'améliorer le rendement du réformât tout en évitant la formation de coke.

Tableau 3.1: Suivi du point initial et final de distillation ASTM des charges de Magnaforming.

	PI (°C)	DESIGN PI (°C)	PF (°C)	DESIGN PF (°C)
01/06/2016	78	85,9	154	155
09/06/2016	74		151	
03/07/2016	74		157	
17/07/2016	80		156	
01/08/2016	77		155	
15/08/2016	78		157	
01/09/2016	76		155	
15/09/2016	74		156	
02/10/2016	70		154	
16/10/2016	68		149	
02/11/2016	64		152	
15/11/2016	77		154	
09/12/2016	75		157	
15/12/2016	68		154	
02/01/2017	71		154	
15/01/2017	75		157	
01/02/2017	75		153	
15/02/2017	71		155	

3.2.2. La vitesse spatiale (VVH)

L'un des paramètres les plus importants, en lien direct avec le temps de contact, est la vitesse spatiale VVH. La variation de ce paramètre modifie qualitativement et quantitativement le réformât (**tableau 3.2 et figure 3.1**). La vitesse spatiale est aussi liée au taux de marche. Si ce dernier atteint 100% ($QV = 200 \text{ m}^3/\text{h}$) on obtient une $VVH = 0.96$.

Au niveau de l'unité il existe une contraintes de chauffe de la charge de prétraitement (manque de bruleurs au niveau du four pour chauffer la charge à la température de 300°C) donc l'unité fonctionne à des débits volumiques plus faible d'où des VVH inferieures à celle du design.

Une diminution de la VVH augmente la sévérité de fonctionnement en augmentant le temps de contact charge /catalyseur ce qui permet d'opérer à des températures plus basse en économisant des quantités de fuel gaz dans les bruleurs. Cependant la VVH doit être modérée afin (diminution du rendement C_5+). Les variation des différentes valeurs de la vitesse spatiales sont illustrées dans la **figure 3.1** et le **tableau 3.2**.

La VVH est calculée par rapport au volume de tous les réacteurs $V = 208.9 \text{ m}^3$. Elle varie d'un réacteur à un autre ($VVH_{R2} > VVH_{R3} > VVH_{R4} > VVH_{R5}$) car la répartition massique du catalyseur est comme suit $F_2 = 0.075$, $F_3 = 0.12$, $F_4 = 0.408$, $F_5 = 0.408$.

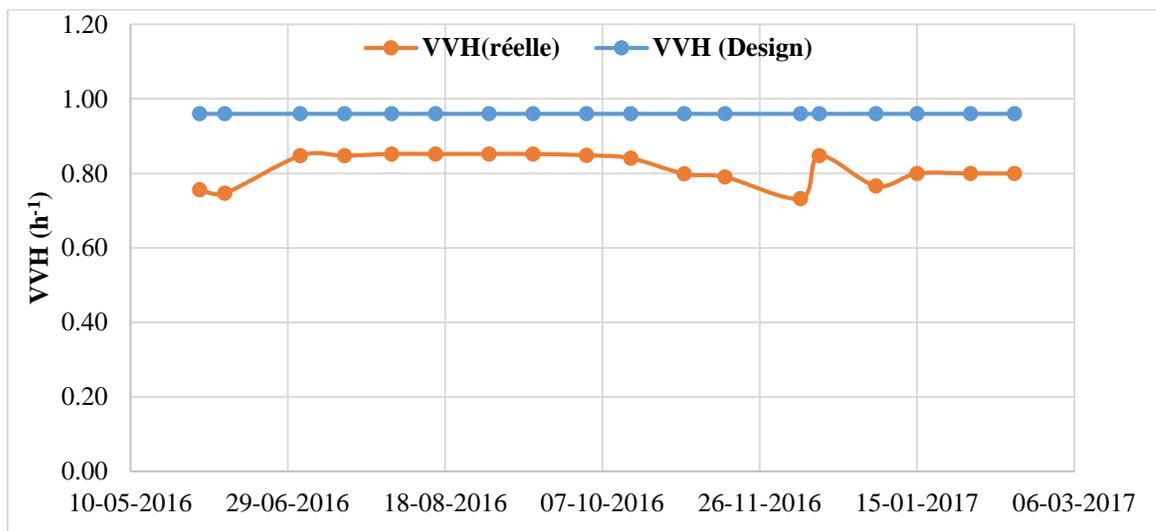


Figure 3.1: Variation des différentes valeurs de la vitesse spatiale (VVH).

Tableau 3.2: Variation des différentes valeurs de la vitesse spatiale (VVH).

	Qv Charge (m³/h)	V Cat (m³)	VVH	VVH Design
01/06/2016	158,0	208,90	0,756	0.96
09/06/2016	156,0	208,90	0,747	
03/07/2016	177,0	208,90	0,847	
17/07/2016	177,0	208,90	0,847	
01/08/2016	178,0	208,90	0,852	
15/08/2016	178,0	208,90	0,852	
01/09/2016	178,0	208,90	0,852	
15/09/2016	178,0	208,90	0,852	
02/10/2016	177,2	208,90	0,848	
16/10/2016	175,6	208,90	0,841	
02/11/2016	166,8	208,90	0,798	
15/11/2016	165,0	208,90	0,790	
09/12/2016	153,0	208,90	0,732	
15/12/2016	177	208,90	0,847	
02/01/2017	160	208,90	0,766	
15/01/2017	167	208,90	0,799	
01/02/2017	167	208,90	0,799	
15/02/2017	167	208,90	0,799	

Ces répartitions sont en relation directe avec la nécessité de sévérité des réactions. Pour le R2, on a des réactions rapides, faciles à atteindre (réactions de déshydrogénation des naphènes) donc on utilise moins de catalyseur et à des températures favorables pour la réaction. Dans le cas de R3, on a des réactions de déshydrogénation et d'isomérisation donc on utilise des quantités supplémentaires de catalyseur.

Concernant les deux derniers réacteurs R4 et R5, on trouve les quantités les plus importantes de catalyseur afin d'augmenter le contact charge/catalyseur (faible VVH) et de réaliser les réactions les plus lentes et difficiles à atteindre (désydrocyclisation des paraffines, Hydrocraquage).

3.2.3. Pureté du gaz recyclage (%H₂) et du rapport hydrogène/hydrocarbure (H₂/HC)

Le rapport hydrogène/hydrocarbure (H₂/HC) est un paramètre contrôlable qui peut augmenter la durée du cycle en protégeant le catalyseur. Ce paramètre dépend de la pureté de l'hydrogène qui varie au cours du cycle avec la présence des légers et le type de réaction (déshydrogénation ou d'hydrocraquage).

D'après la **figure 3.2**, la pureté de gaz de recyclage en hydrogène est meilleure que celle du design cela nous permet d'opérer à des quantités moins importantes de refoulement du compresseur d'hydrogène. Ce qui n'est pas le cas de l'unité Magnaforming de la raffinerie.

La pureté élevée de gaz de recyclage en hydrogène renseigne, entre autres, sur le bon fonctionnement du ballon séparateur V5 (pression élevée et faible température 38°C), mais aussi sur le faible rendement des réactions d'hydrocraquage

Tableau 3.3 : Suivi de la pureté du gaz de recyclage (tête V5) et du rapport H₂/HC.

	H ₂ (%)	DESIGN H ₂ (%)	H ₂ /HC	DESIGN H ₂ /HC
01/06/2016	79,79	78.10	9,39	7.80
09/06/2016	76,69		8,20	
03/07/2016	79,94		8,38	
17/07/2016	81,04		8,27	
01/08/2016	80,4		8,25	
15/08/2016	82,39		8,50	
01/09/2016	81,43		8,33	
15/09/2016	81,74		8,40	
02/10/2016	81,6		8,42	
16/10/2016	78,99		8,29	
02/11/2016	77,49		8,44	
15/11/2016	77,19		8,34	
09/12/2016	79,18		8,53	
15/12/2016	81,24		8,30	
02/01/2017	80,85		9,30	
15/01/2017	79,89		8,09	
01/02/2017	81,77		8,24	
15/02/2017	79,87	8,06		

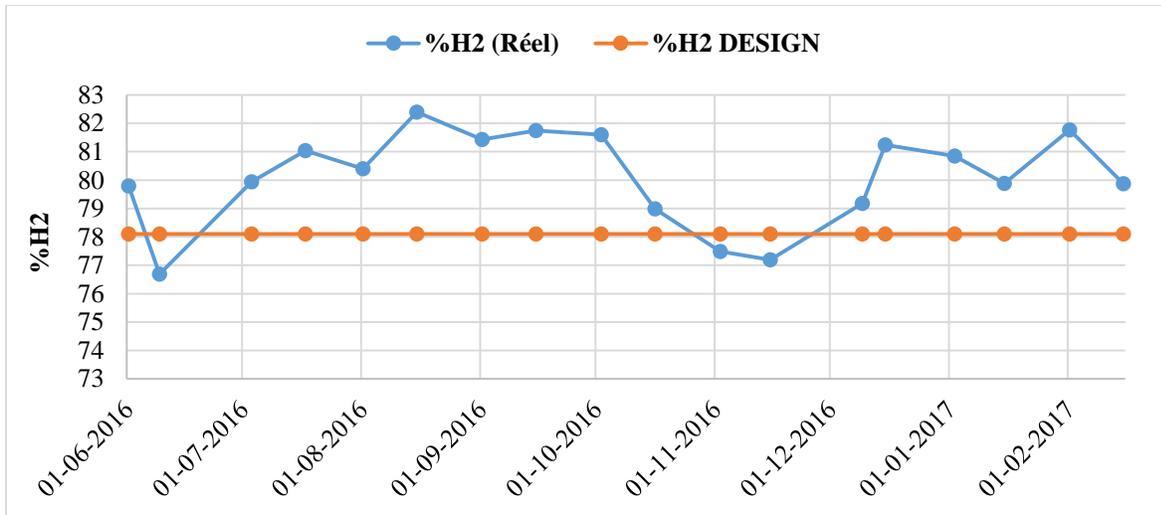


Figure 3.2: Suivi de la pureté du gaz de recyclage (GRM, tête V5).

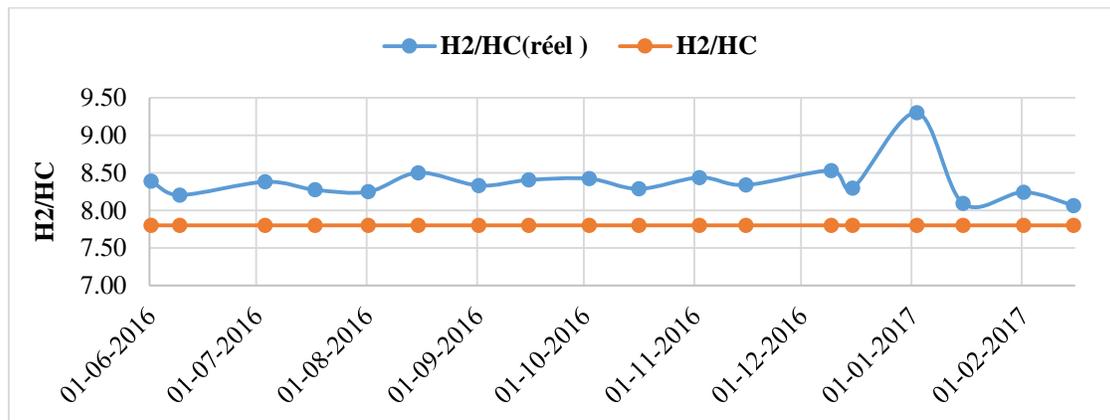


Figure 3.3: Suivi des valeurs du rapport molaire H₂/HC.

Les valeurs du rapport molaire H₂/HC (**Figure 3.3**) sont nettement supérieures à celles du design permettent de minimiser la production des oléfines et le dépôt de coke sur le catalyseur. C'est aussi un signe de la bonne déshydrogénation au niveau des premiers réacteurs.

L'augmentation du rapport H₂/HC (exemple du pic du 02/01/2017) implique des quantités de refoulement supplémentaires au niveau du compresseur et des quantités de chaleur à fournir plus importantes dans les fours pour chauffer la charge donc une consommation énergétique irrationnelle.

La pureté d'hydrogène reste assez bonne mais commence à diminuer à partir du mois d'octobre à cause de la diminution de la VVH qui augmente la présence des légers par les réactions d'hydrocraquage donc une diminution de la pureté d'hydrogène.

3.2.4. Pertes de charge le long du lit catalytique

Un des problèmes majeurs de l'unité Mgnafoming de Skikda est les pertes de charge élevées dans les réacteurs.

Des pressions élevées sont à l'origine du craquage et de la formation de coupes légères ainsi qu'une diminution de rendement en reformat. L'augmentation de la pression gêne aussi les réactions d'aromatisation et crée un problème au niveau de la pompe d'injection de chlore dans les deux premiers réacteurs.

D'après la relation d'Ergun exprimant les pertes de charges de l'écoulement des fluides à travers les milieux poreux [30]:

$$\Delta P/Z = h_k \mu (1-\epsilon)^2 / \epsilon^3 a_p^2 U_m + h_b (1-\epsilon) / \epsilon^3 a_p \ell U_m^2 \dots \dots (3.1)$$

Où :

μ : viscosité dynamique [poiseuille].

U_m : vitesse du fluide [m/s]

h_k : constant 150 pour les particules sphériques.

a_p : surface spécifique des particules [m²].

h_b : constant 1.75 pour les particules sphériques.

ℓ : Masse volumique du fluide [Kg/m³].

ϵ : porosité du lit catalytique.

Z : épaisseur du lit catalytique.

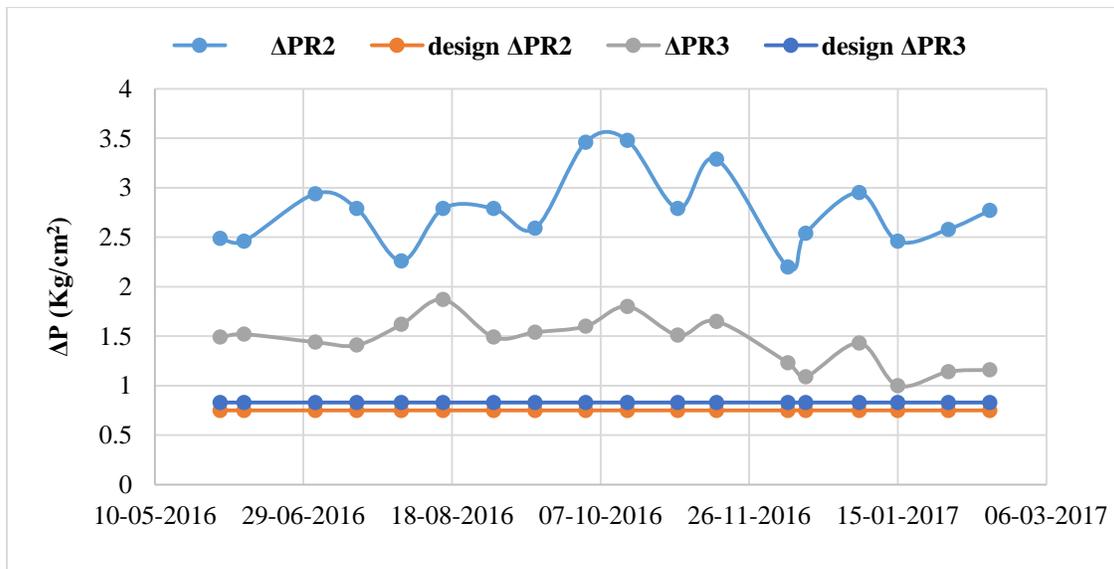


Figure 3.4: Suivi des pertes de charge dans les réacteurs deux et trois.

Tableau 3.4: Suivi des pertes de charges dans les réacteurs de l'unité.

	$\Delta PR2$	design $\Delta PR2$	$\Delta PR3$	design $\Delta PR3$	$\Delta PR4$	design $\Delta PR4$	$\Delta PR5$	design $\Delta PR5$	$\Sigma \Delta PR$	$\Sigma \Delta TR$ design
01/06/2016	2,49	0,75	1,49	0,83	1,36	1,08	1,16	1,13	6,5	3,79
09/06/2016	2,46		1,52		1,35		1,14			
03/07/2016	2,94		1,44		1,53		1,39			
17/07/2016	2,79		1,41		1,51		1,37			
01/08/2016	2,26		1,62		1,53		1,38			
15/08/2016	2,79		1,87		1,5		1,37			
01/09/2016	2,79		1,49		1,55		1,35			
15/09/2016	2,59		1,54		1,55		1,36			
02/10/2016	3,46		1,6		1,6		1,38			
16/10/2016	3,48		1,8		1,5		1,4			
02/11/2016	2,79		1,51		1,51		1,3			
15/11/2016	3,29		1,65		1,51		1,35			
09/12/2016	2,2		1,23		1,49		1,29			
15/12/2016	2,54		1,09		1,52		1,32			
02/01/2017	2,95		1,43		1,46		1,4			
15/01/2017	2,46		1		1,52		1,21			
01/02/2017	2,58		1,14		1,46		1,28			
15/02/2017	2,77	1,16	1,5	1,28						

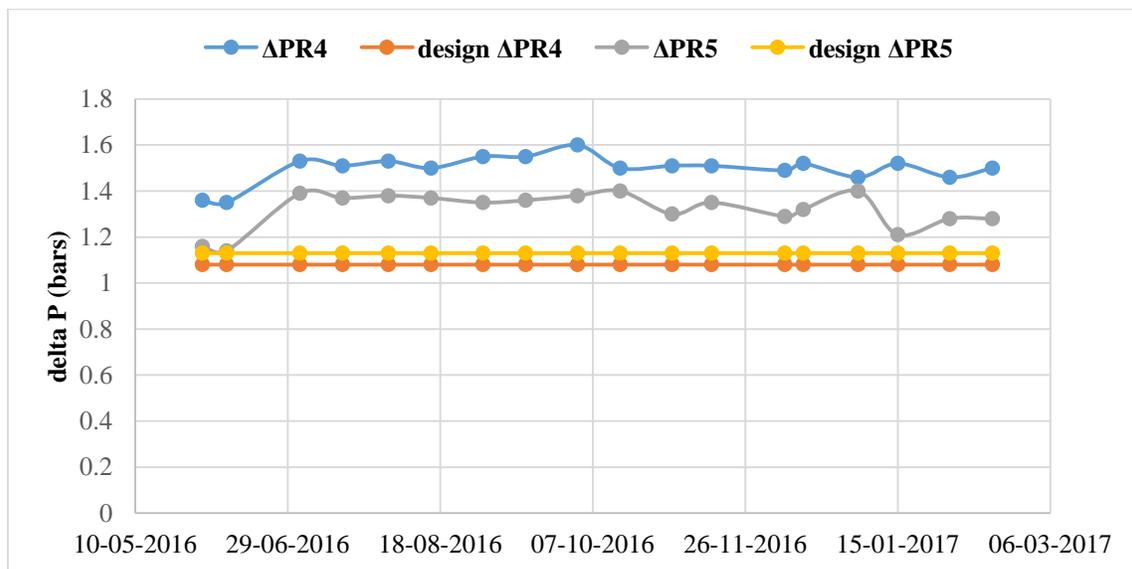


Figure 3.5: Suivi des pertes de charge dans les réacteurs quatre et cinq.

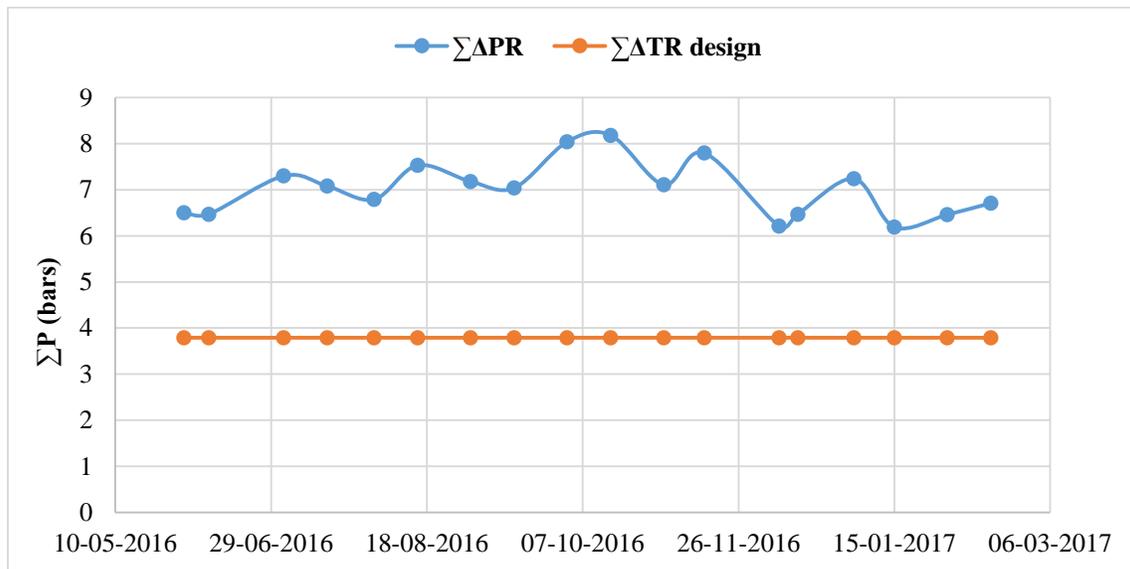


Figure 3.6: Suivi des pertes de charge dans les réacteurs de la section Magnaforming.

Cette relation (3.1) permet de mettre en évidence la relation entre les paramètres de fonctionnement ainsi la nature de la charge avec les pertes de charge. La masse volumique de la charge $SpGr = 0.7332$ est supérieure à celle du design $SpGr = 0.703$, ce qui explique les pertes de charges supérieures à celles du design.

L'augmentation du taux de marche ou le débit volumique de la charge mélangé avec l'hydrogène de recyclage augmente considérablement les pertes de charge car ces derniers sont directement liés au carré de la vitesse dans le cas d'un écoulement turbulent et le débit est directement lié à la vitesse d'écoulement du fluide $Q_v = U_m * S$. On a aussi une augmentation du débit volumique avec l'augmentation de température ce qui augmente les pertes de charge dans les réacteurs.

De plus, une diminution de la porosité dans les lits catalytiques avec le dépôt de coke et le phénomène de frittage augmente considérablement les pertes de charge. Et une augmentation de l'épaisseur du lit catalytique Z va dans le sens de l'augmentation des pertes de charge ce qui est justifié par les valeurs de ΔP de design :

$$Z_{R4} > Z_{R3} > Z_{R2} \rightarrow \Delta P_{R4} > \Delta P_{R3} > \Delta P_{R2}$$

Le frittage du catalyseur et le dépôt du coke sur catalyseur diminue considérablement la porosité du lit et crée des chemins préférentiels de la charge ce qui a tendance à créer des zones mortes dans le réacteur et aussi augmente les pertes de charge.

L'augmentation de pression crée un problème pour la pompe d'injection de chlore, la valeur élevée de la pression empêche la pompe d'injecter le chlore dans les deux premiers réacteurs ce qui déséquilibre la fonction acide dans ces réacteurs.

3.2.5. Indice d'octane (NO)

Afin de connaître la qualité du réformât et sa teneur en aromatiques, on utilise l'indice d'octane. Ce paramètre nous renseigne aussi sur l'activité et la stabilité du catalyseur. Les résultats de l'étude sont donnés par le **tableau 3.5** et la **figure 3.6**, On remarque que l'indice d'octane du réformât est légèrement inférieur à celui du design.

L'indice d'octane est un paramètre décisif de la bonne transformation de la charge car les aromatiques et les isomères possèdent des indices très élevés : Benzène = 100, Toluène = 120, Xylène = 113.

Tout au début du processus réactionnel et avec de faibles valeurs de VVH (0.76, 0.85), on obtient des indices d'octane très élevés par la forte activité du catalyseur.

On remarque une chute importante de l'indice d'octane à partir du début de l'année 2017 et ce, malgré la faible valeur de VVH. Cela est fort probablement dû à la diminution de l'activité et de sélectivité du catalyseur à cause de la formation du coke. C'est la fin du cycle et une régénération s'impose alors. Le **tableau 3.5** et la **figure 3.7** montrent suivi des valeurs de l'indice d'octane de l'unité.

3.2.6. Evolution de la température dans les différents réacteurs de l'installation

La chute de température est directement liée à la nature des réactions effectuées dans les réacteurs. Afin de vérifier le bon fonctionnement de ces réacteurs, nous proposons le suivi de ce paramètre.

Il est à remarquer que la chute considérable de température dans les deux premiers réacteurs est essentiellement due à l'endothermicité des réactions de déshydrogénation et de déhydrocyclisation ayant lieu dans ces derniers.

Les variations de température observées dans le dernier réacteur sont en lien direct avec l'exothermicité des réactions d'hydrocraquage.

Tableau 3.5: Suivi des valeurs de l'indice d'octane de l'unité.

Dates	NO	DESIGN NO
01/06/2016	96,3	100
09/06/2016	97	
03/07/2016	95,5	
17/07/2016	94	
01/08/2016	95	
15/08/2016	94,5	
01/09/2016	94,6	
15/09/2016	94,2	
02/10/2016	94,1	
16/10/2016	94,5	
02/11/2016	97,4	
15/11/2016	96,7	
09/12/2016	95,2	
15/12/2016	94,3	
02/01/2017	93,3	
15/01/2017	90,2	
01/02/2017	89,2	
15/02/2017	89,7	

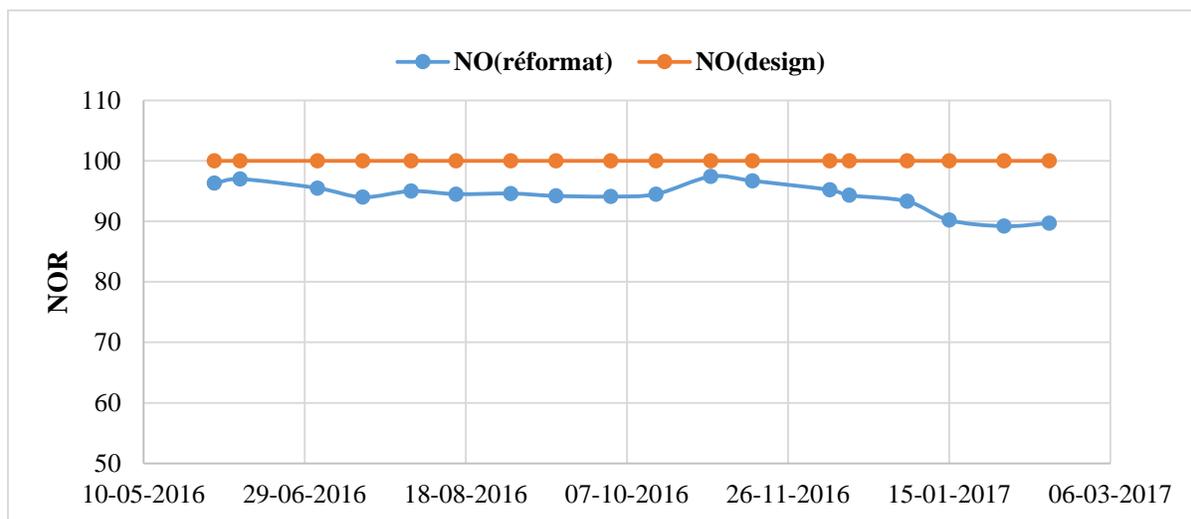


Figure 3.7: Suivi des valeurs de l'indice d'octane de l'unité.

Tableau 3.6 : Evolution de la température dans les réacteurs de l'unité.

	$\Delta TR2$	Design $\Delta TR2$	$\Delta TR3$	Design $\Delta TR3$	$\Delta TR4$	Design $\Delta TR4$	$\Delta TR5$	Design $\Delta TR5$	$\Sigma \Delta TR$	$\Sigma \Delta TR$ design
01/06/2016	-57	-74	-31	-45	-25	-18	-1	-14	-114	-151
09/06/2016	-56		-32		-24		-1		-113	
03/07/2016	-57		-31		-25		-2		-115	
17/07/2016	-55		-33		-26		-1		-115	
01/08/2016	-57		-31		-26		-1		-115	
15/08/2016	-57		-31		-24		-1		-113	
01/09/2016	-56		-30		-25		-1		-112	
15/09/2016	-56		-30		-24		-1		-111	
02/10/2016	-56		-28		-24		-1		-109	
16/10/2016	-56		-29		-25		-1		-111	
02/11/2016	-58		-28		-24		-1		-111	
15/11/2016	-52		-29		-25		-1		-108	
09/12/2016	-55		-28		-25		-2		-105	
15/12/2016	-49		-27		-23		-1		-100	
02/01/2017	-50		-27		-23		-2		-102	
15/01/2017	-50		-27		-23		-2		-102	
01/02/2017	-51	-28	-28	-2	-109					
15/02/2017	-51	-28	-25	-1	-105					

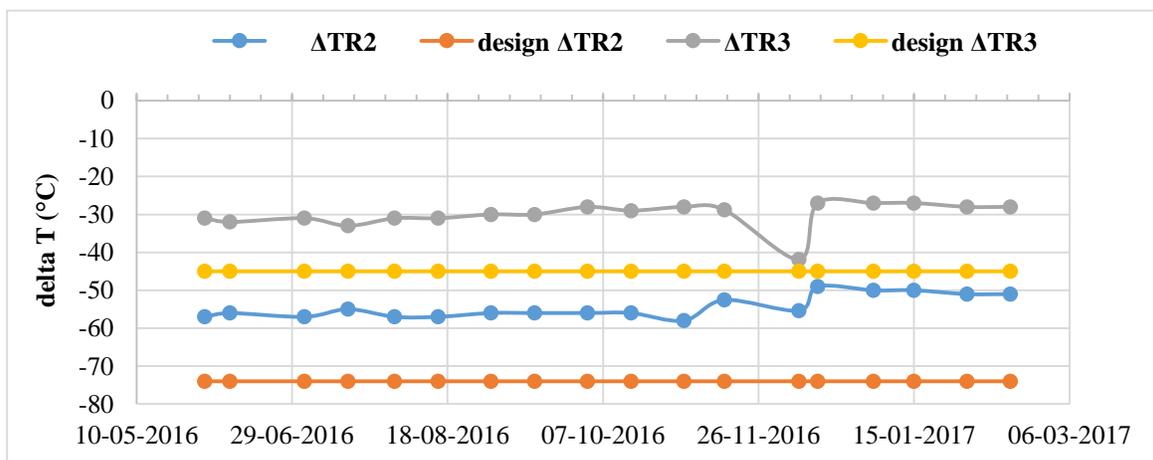


Figure 3.8 : Evolution de la température dans les réacteurs deux et trois.

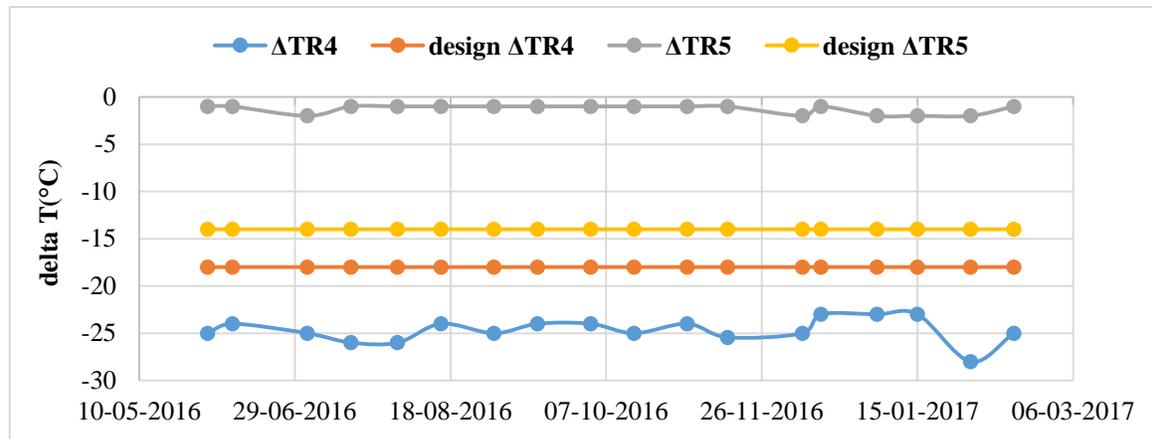


Figure 3.9: Evolution de la température dans les réacteurs quatre et cinq.

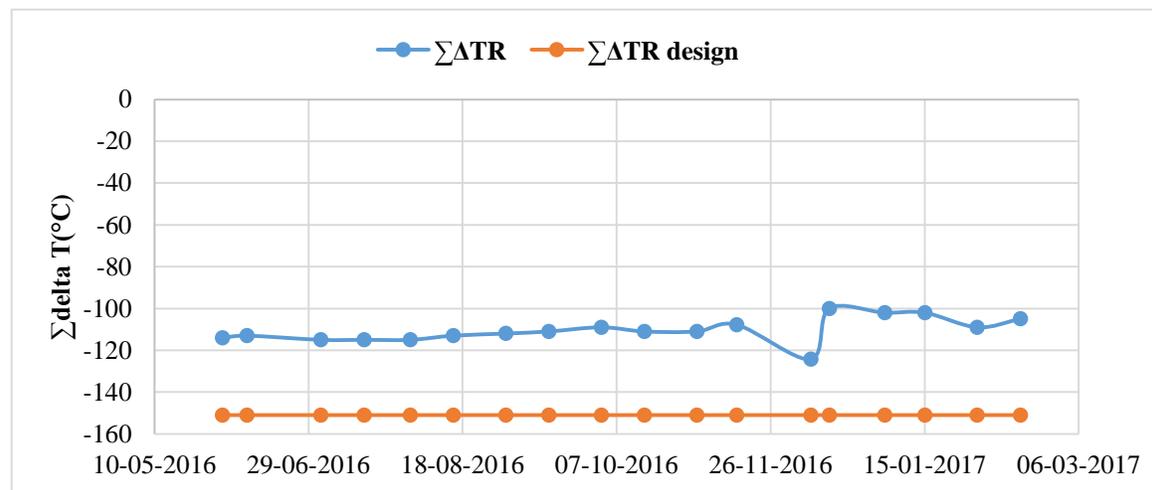


Figure 3.10: Evolution de la température dans les réacteurs de l'unité.

Par ailleurs, l'injection du DCP dans le 3^{ème} réacteur active la fonction acide intervenant dans les réactions endothermique d'hydro-cyclisation et d'isomérisation, ce qui n'est pas le cas du design car l'injection du DCP s'effectue dans le deuxième réacteur.

3.2.7. Température moyenne pondérée des réacteurs

La température d'entrée des réacteurs (WAIT) est graduellement élevée afin de maintenir la bonne qualité du réformât. Elle nous renseigne aussi sur l'état du catalyseur au cours du temps. Du **tableau 3.7** et **la figure 3.10**, On remarque une augmentation graduelle du WAIT avec le temps

et ce, afin de compenser la diminution de l'activité du catalyseur à cause dépôt de coke à la surface du catalyseur et de garder l'indice d'octane élevé durant le cycle opératoire.

Tableau 3.7 : Suivi de la température moyenne pondérée des réacteurs.

Dates	WAIT (°C)	WAIT Design (°C)
01/06/2016	497,792	496
09/06/2016	497,912	498,5
03/07/2016	499,374	501
17/07/2016	499,029	503,5
01/08/2016	501,211	506
15/08/2016	501,211	508,5
01/09/2016	502,823	511
15/09/2016	502,748	513,5
02/10/2016	504,39	516
16/10/2016	504,435	518,5
02/11/2016	504,585	521
15/11/2016	504,36	523,5
09/12/2016	502,748	526
15/12/2016	503,151	528,5
02/01/2017	507,584	531
15/01/2017	504,51	533,5
01/02/2017	507,509	536

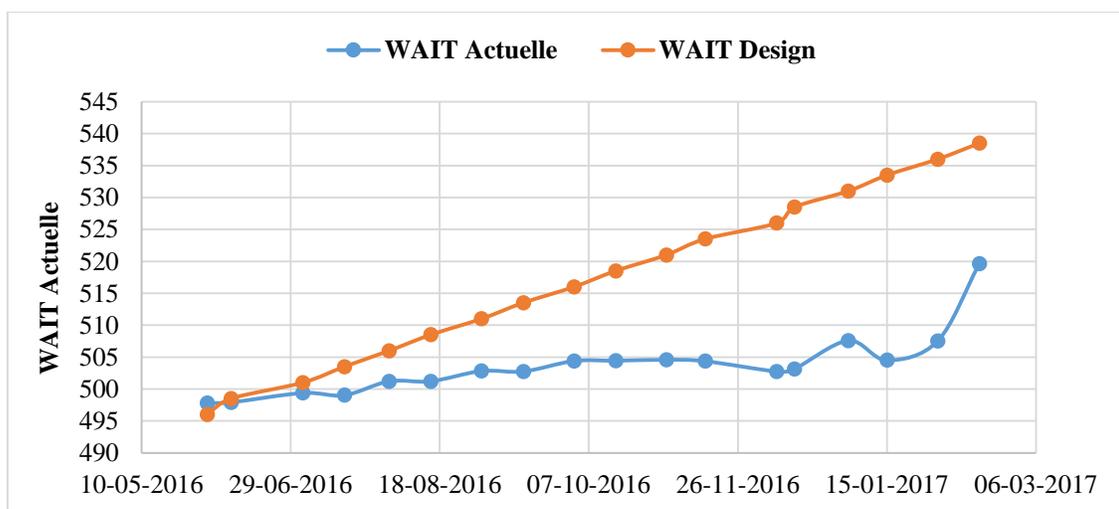


Figure 3.11: Température moyenne pondérée des réacteurs.

De plus, la WAIT de l'unité est inférieure à celle du design donc des conditions moins favorables à la formation du coke. Cependant, il serait prudent d'opérer à des températures plus basses afin d'éviter la formation excessive du coke.

3.2.8. Effet du rapport Eau/Chlore et teneur en chlore sur le catalyseur (Cl/CAT)

Le suivi du rapport H₂O/HCl et la teneur en chlore sont ajustés quotidiennement dans l'unité afin d'assurer une bonne acidité du catalyseur et un bon déroulement des réactions réalisées au niveau de l'unité. **Le tableau 3.8** montre le rapport H₂O/HCl et teneur en chlore sur le catalyseur (Cl/CAT).

Tableau 3.8 : Suivi du rapport H₂O/HCl et teneur (Cl/CAT).

Dates	H ₂ O / HCl	H ₂ O/HCl Design		Cl/CAT	Cl/CAT Design	
01/06/2016	21,81	20	35.0	1,07	0.90	1.10
09/06/2016	20,55			1,08		
03/07/2016	24,08			1,11		
17/07/2016	22,91			1,11		
01/08/2016	19,13			1,11		
15/08/2016	19,25			1,11		
01/09/2016	19,09			1,13		
15/09/2016	19,13			1,16		
02/10/2016	17,47			1,15		
16/10/2016	15,70			1,18		
02/11/2016	15,82			1,19		
15/11/2016	13,36			1,16		
09/12/2016	13,47			1,05		
15/12/2016	14,55			1,11		
02/01/2017	22,43			1,25		
15/01/2017	17,92			1,19		
01/02/2017	9,47			1,25		
15/02/2017	11,93			1,19		

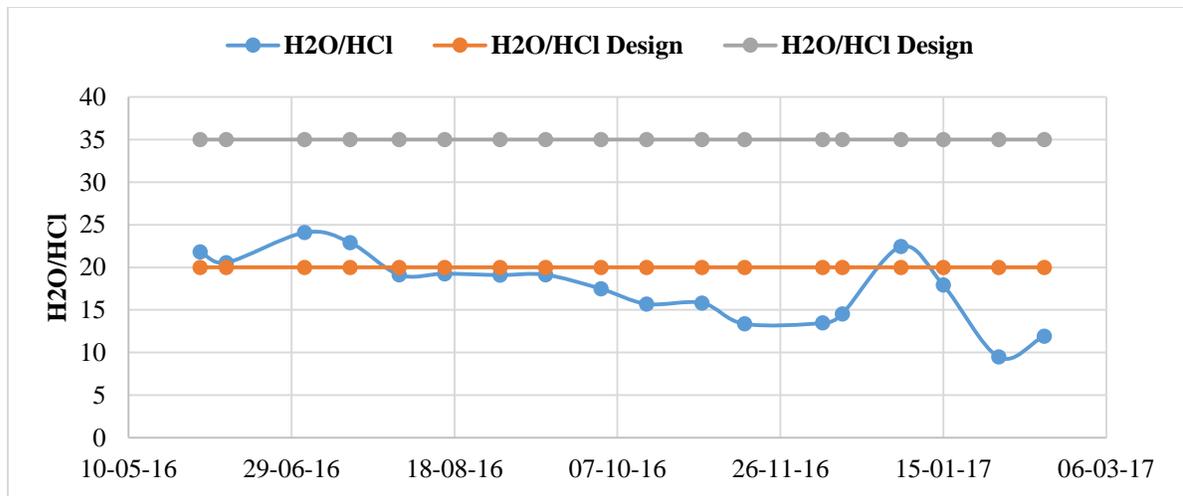


Figure 3.12 : Suivi du rapport (H₂O / HCl) de fonctionnement de l'unité.

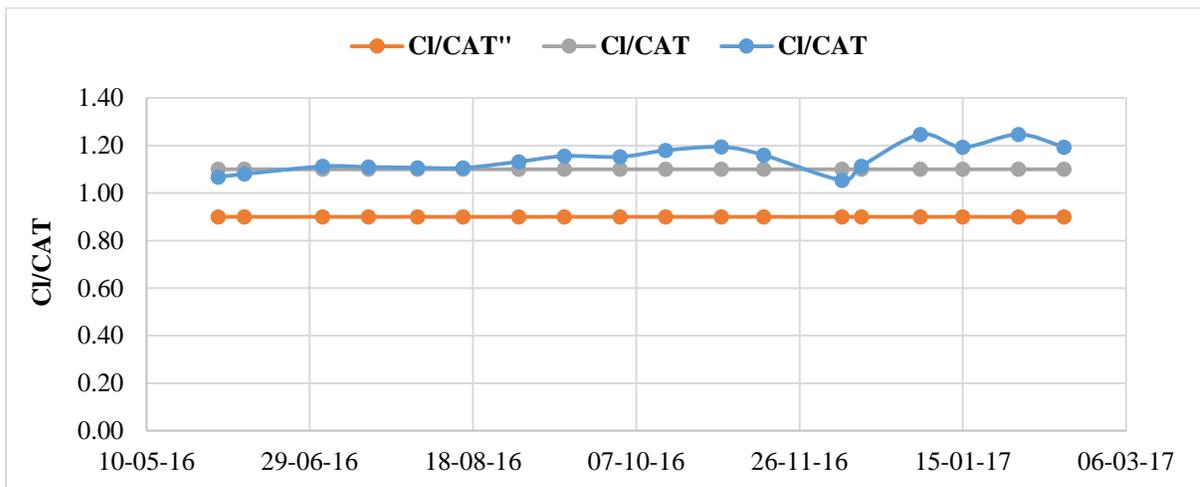


Figure 3.13 : Evolution de la teneur en chlore sur le support du catalyseur (Cl/CAT).

D'après la **figure 3.11** et **figure 3.12**, on constate que la teneur en chlore est élevée dans le catalyseur. La présence de l'élément chlore à la surface du catalyseur renforce la fonction acide de ce dernier.

Le faible rapport H₂O/HCl indique la faible teneur en eau dans le gaz de recyclage donc une distribution plus difficile du chlore à l'intérieur des pores du support.

3.3. Conclusion

Le fonctionnement optimal de l'unité consiste à produire un bon rendement en produit aromatiques tout en évitant la formation excessive de coke et en consommant le moins possible

d'énergie cela est réalisé par le bon suivi des paramètres et la conscience de la qualité de la charge à traiter.

Globalement les paramètres de fonctionnement sont dans les normes malgré les contraintes existantes sur le site (problème des bruleurs de four de prétraitement, chauffage difficile d'une charge à haut débit de 200 m³/h).

Le problème majeur se situe au niveau des pertes de charge élevées qui réduisent la durée du cycle et augmentent la consommation énergétique. Ce problème doit être réglé afin de retrouver le bon fonctionnement et avoir un reformât meilleur.

Chapitre 4

Calcul des performances du catalyseur UOP R-86

Chapitre 4 : Calculs des performances du catalyseur UOP R-86

4.1. But de l'étude

L'objectif du reforming catalytique 1 de la raffinerie de Skikda est de produire le maximum de BTX en utilisant un catalyseur bi-fonctionnel dont le rendement dépend directement des performances du catalyseur et des conditions opératoires.

Le but de cette étude est de vérifier les performances du catalyseur R-86 durant sa fin de cycle en utilisant la méthode de l'UOP. La date retenue pour les différentes analyses sur les performances du catalyseur a été fixée au 22/02/2017.

4.2. Méthodologies de l'étude

Notre étude est axée sur le calcul des performances de l'unité 100 de reforming catalytique de la raffinerie de Skikda (Magnaforming) qui sont liées directement à celles du catalyseur R-86 : selon la méthodologie suivant :

- Bilan de matière sur la section réactionnelle.
- Calcul des rendements en produits légers et en C₅₊.
- Calcul des taux de conversion totale des hydrocarbures.
- Calcul des rendements des hydrocarbures dans chaque réacteur.
- Calcul des paramètres de fonctionnement de la section réactionnelle de reforming :
 - ✓ Rapport hydrogène/hydrocarbure (H₂/HC).
 - ✓ Vitesse spatiale (VVH).
 - ✓ Rapport eau /chlore (H₂O/HCl).
 - ✓ Teneur en chlore sur catalyseur R-86 (% (Cl/Cat)).
 - ✓ Chute de température le long de lit catalytique.
 - ✓ Perte de charge le long de lit catalytique.
 - ✓ Activité du catalyseur R-86.
 - ✓ Sélectivité de catalyseur R-86.
 - ✓ Stabilité du catalyseur R-86.

Nous avons effectué l'échantillonnage en présence du laborantin et de l'opérateur sur site en utilisant des boudruches pour les produits gazeux et des flacons en verre pour les produits liquides. Les échantillons prélevés sont ensuite envoyés au laboratoire pour analyses.

Il s'agit de :

1. Charge de prétraitement prélevée des bacs S20/21 à l'aide d'un flacon (liquide).
2. Charge de Magnaforming prélevée du fond de la colonne C1 de prétraitement (liquide).
3. Gaz de recyclage (GRM) de la tête du ballon V5 à l'aide de boudruche (Gaz).
4. Réformât stabilisé du fond de la colonne C4 à l'aide d'un flacon (liquide).
5. Fuel gaz de la tête du ballon V6 à l'aide de boudruche (Gaz).
6. GPL de la tête de la colonne C7 à l'aide de boudruche (Gaz).
7. Pentane du fond de la colonne C7 à l'aide d'un flacon (liquide).
8. Réformât léger de tête de la colonne C5 et le toluène brut de la tête C6 (liquide).
9. Réformât lourd (mélange xylène) du fond de la colonne C6 (liquide).

4.3. Méthode d'analyse au laboratoire

Les différentes méthodes d'analyse sont la chromatographie phase gazeuse, la chromatographie phase liquide (la composition en PONA (paraffines, oléfines, naphènes, aromatique), DHA (detailed hydrocarbure analysis), la mesure de densité, la distillation ASTM (D86) et la mesure d'indice d'octane (NO).

4.4. Paramètres essentiels de marche cas design et cas test

Les valeurs de design nous renseignent sur le fonctionnement optimal de l'unité proposé par l'UOP. Une étude comparative entre le cas réel de fonctionnement de l'unité et du design est effectuée ci-dessous afin d'améliorer les performances de l'unité.

Tableau 4.1: Paramètres essentiels de marche cas design et cas test.

	Cas design	Cas test
Débit volumique de la charge (V_{ch}) (m^3/h)	200	169
Masse volumique de la charge (ρ_4^{15}) (Kg/m^3)	730.9	733.2
Masse moléculaire de la charge (M_{ch}) ($Kg/Kmol$)	104	105.38
Chute de température dans les réacteurs ($^{\circ}C$) : ΔT R2 ΔT R3 ΔT R4 ΔT R5	-74 - 45 - 18 - 14	-51 -28 -26 -1
Débit volumique du gaz de recyclage (V_{GRM}) (Nm^3/h)	501180 1 ^{er} étage = 377180 2 ^{ème} étage=124000	265000 178000 87000
Pureté d'hydrogène dans le gaz de recyclage (%H2)	79.83	79.68
Indice d'octane (NO)	100	90.8
Quantité d'eau injectée (ppm)	(1-5)	5
Quantité de DCP injecté (ppm)	(0.5 - 5)	2
Distillation ASTM ($^{\circ}C$) PI P10% P 50% P 90% PF	85.9 89.2 101 134.6 155	75 82 109 138 155
PONA de la charge (% Vol) P N A O	64.45 23.87 11.68 0.00	64.41 27.95 7.51 0.14

4.4.1. Calcul de la masse molaire [26]

Pour le calcul de la masse molaire nous avons utilisé la méthode de **RIAZI D'AUBERT** :

$$M = 4.5673 * 10^{-5} \times (T_{MAV})^{2.1962} \times SpGr^{-1.0164} \dots\dots (4.1)$$

Où

T_{MAV} : Température moyenne de la charge naphta en ($^{\circ}R$).

$SpGr$: densité de la charge à $60^{\circ}F$ du liquide de référence et la charge $SpGr_{60}^{60}$.

Calcul de T_{MAV}

$$\text{❖ Pente } s = \frac{T_{70\%} + T_{10\%}}{60}$$

$$\text{Pente } s = \frac{122 + 87}{60} = 0.5833$$

$$\text{❖ } T_v = \frac{T_{10\%} + 2 \times T_{50\%} + T_{90\%}}{4}$$

$$T_v = 110.75^{\circ}C$$

On a:

$$T_{MAV} = T_v + \text{correction.}$$

$$\text{Correction} = -4 \text{ (figure 1.12 voir annexe 1).}$$

$$T_{MAV} = 110.75 - 4 = 106.75^{\circ}C$$

Soit:

$$SpGr = 0.7332.$$

$$T_{MAV} = 683.838 (^{\circ}R).$$

$$M = 4.5673 * 10^{-5} \times (683.838)^{2.1962} \times 0.7332^{-1.0164}$$

$$M = 105.383 \text{ g/mole}$$

4.4.2. Calcul de composition par la méthode ndM [26]

4.4.2.1. Méthode corrélative

Ces méthodes globales sont basées sur la connaissance des propriétés physiques telles que la densité (d), l'indice de réfraction (n), la masse molaire (M).

a) Méthode de ndM de Van Nest et Van Westen

$$V = 2.51 (n - 1.4750) - (d - 0.8510)$$

$$W = (d - 0.8510) - 1.11 (n - 1.4750)$$

Cas $V > 0$

$$\% C_A = 430 V + 3660 / M$$

$$R_A = 0.44 + 0.055 MV$$

Cas $V < 0$

$$R_A = 0.44 + 0.080 MV$$

 $W > 0$

$$\% C_R = 820 W - 3 S + 10000 / M$$

$$R_T = 1.33 + 0.146 M (W - 0.005 S)$$

 $W < 0$

$$\% C_R = 1440 W - 3 S + 10600 / M$$

$$R_T = 1.33 + 0.180 M (W - 0.005 S)$$

$$\% C_N = \% C_R - \% C_A$$

$$\% C_P = 100 - \% C_R$$

$$R_N = R_T - R_A$$

L'erreur annoncée ne dépasse pas les 2.6%.

Données expérimentales :

$$n = 1.4110.$$

$$d = 0.7332.$$

$$V = -0.0428.$$

$$W = -0.0467.$$

La comparaison des résultats expérimentaux de composition en PONA et de la méthode ndM sont illustrés dans le **tableau 4.2**.

Tableau 4.2 : Comparaison des résultats expérimentaux de composition en PONA et de la méthode ndM.

Coupe	Expérience			ndM		
	P	N	A	P	N	A
Charge Naphta traitée (% Vol)	64.41	27.95	7.51	66.75	25.37	7.88

La méthode ndM nous donne des résultats très proches de l'expérimental, ce qui confirme la valeur de la masse molaire (M) calculée par la méthode de **RIAZI D'AUBERT**.

4.5. Calcul des performances du catalyseur

4.5.1. Bilan matière et rendement sur la section réactionnelle

4.5.1.1. Bilan matière global

Cas des gaz :

$$FR(C) = FR(1) \times \frac{[PM1 \times (P2+1) \times T1]^{0.5}}{[PM2 \times (P1+1) \times T2]^{0.5}} \times \frac{PM2}{22.4} \dots\dots (4.2)$$

Où

FR(C) : débit corrigé en kg/h.

FR(1) : débit lu sur instrument en Nm³/ h.

PM : Poids Moléculaire du gaz en kg/kmole.

P : Pression de service en kg/cm².

T : Température de service en (°k).

Indice 1 : Cas design.

Indice 2 : Cas réel.

Tableau 4.3: Bilan matière global de l'unité Magnaforming (U100).

	Q_v (m ³ /h) liquide (Nm ³ /h) gaz	Q_M en (Kg/h)
Charge naphta traitée	169	120.74
Produits		
Lean oil 1604	28500	13.29
Fuel gaz	1017	1.92
GPL	3.7	1.84
Pentanes	19.4	11.74
Réformât léger	56	41.57
Toluène brut	36.68	29.52
Réformât lourd	20.8	19.31
Fuel gaz unité	860	1.56
Total produit (Kg/h)	-	120.75

Cas des liquides:

$$FR(C) = FR(1) \times \frac{[d_{15^\circ} - f \times (T - 15)]^{0.5}}{(A)^{0.5}} \times B \dots (4.3)$$

Où

d_{15° : densité à 15°C du liquide.

T : température de mesure.

f : facteur de correction de densité donné par le tableau 3.1 (voir annexe3).

A : les densités des fluides par les quels les FR ont été taré, donné par le tableau3.2 (annexe 3).

B : les densités design des liquides.

4.5.1.2. Calcul des rendements en produits légers et en produits C₅⁺

4.5.1.2.1. Rendement en produit légers

Pour effectuer ce calcul il faut faire des analyses chromatographiques en phase gazeuse et en phase liquide pour les échantillons des produits suivants :

- ✓ Gaz de la tête de ballon V5 (GRM).
- ✓ Gaz de la tête de ballon V6 (fuel gaz).
- ✓ Gaz de la tête de la colonne C7 (GPL).
- ✓ Liquide du fond de la colonne C7 (Pentanes).

Les débits massiques des constituants légers sont calculés par la formule suivante:

$$\text{Débit}_{\text{massique}} = \frac{\text{composition massique des composants}}{100} \times \text{Débit}_{\text{massique}} \text{ du produit... (4.4)}$$

A la suite de calcul des débits massiques, les rendements en constituants légers sont calculés par la formule suivante :

$$\eta = \frac{\text{Débit massique du composant en Kg/h}}{\text{Débit massique de la charge(Fond C1)}} \times 100 \dots (4.5)$$

Le **tableau 4.4** représente les compositions massiques, les débits massiques des constituants légers, ainsi que leurs rendements.

4.5.1.2.2. Rendement en produit C₅⁺ (Fond C4)

Les analyses chromatographiques phase liquide sont effectuées par prélèvement au fond de la colonne C4.

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

$$\text{Débit}_{\text{massique}} = \frac{\text{composition massique du constituant}}{100} \times \text{Débit du fondC4} \dots (4.6)$$

Débit fond C4 = Débit de la charge – Débit total des produits légers = 90.4 Kg/h

$$\eta = \frac{\text{Débit massique du produit en Kg/h}}{\text{Débit massique de la charge (fond C1)}} \times 100 \dots\dots (4.7)$$

Remarque : La composition molaire des constituants de Lean oil (GRM) et fuel gaz est présentée dans **figure: 2.2. (Voir annexe 2)** Nous travaillons avec la composition massique pour cela nous avons converti en % poids en connaissant la masse molaire du mélange. La composition du GPL et pentane est directement donnée en fraction massique (**figure 2.2 et figure 2.3 voir annexe 2**).

Tableau 4.4 : Compositions massiques, bilans massiques et rendements massiques des produits légers.

Produits	Lean oil 1604 (GRM)		Fuel gaz total		GPL		Pentane		Rendement	
	Compo en poids%	Débit en Kg/h	Comp en poids%	Débit en Kg/h	Comp en poids%	Débit en Kg/h	Comp en poids%	Débit en Kg/h	Débit total en Kg/h	R (%poids)
H ₂	19.04	2.53	0.61	0.02	-	-	-	-	2.55	2.11
C ₁	14.15	1.88	2.60	0.09	1.42	0.03	-	-	2.00	1.65
C ₂	25.70	3.41	27.88	0.97	8.66	0.2	-	-	4.54	3.76
C ₃	14.04	1.86	24.61	0.86	61.2	1.1	0.07	-	3.85	3.19
IC ₄	5.89	0.78	10.57	0.37	18.52	0.3	2.33	0.3	1.76	1.46
NC ₄	3.33	0.44	4.79	0.17	9.15	0.2	6.66	0.8	1.56	1.29
IC ₅	0.95	0.13	2.60	0.09	0.48	-	17	2.0	2.22	1.84
NC ₅	1.29	0.17	2.20	0.08	0.57	-	21.05	2.5	2.73	2.26
C ₆	15.31	2.03	23.92	0.83	-	-	51.12	6.0	8.87	7.34
Benzène	-	-	-	-	-	-	1.77	0.2	0.21	0.17
TOT en poids %	99.68	-	99.77	-	100	-	100	-		25.08
Débit		13.29		3.48		1.84		11.74		

Tableau 4.5 : Composition massique, bilan massique et rendement massique des produits C₅+ du fond C₄.

		FOND C4		
Composition en poids		Débit (Kg/h)		Rendement (%poids)
Paraffines				
IC₃	0.18	0.16	0.13	
IC₄	1.06	0.96	0.79	
NC₄	1.03	0.93	0.77	
IC₅	2.37	2.14	1.77	
NC₅	1.63	1.47	1.22	
IC₆	7.66	6.92	5.74	
NC₆	2.07	1.87	1.55	
IC₇	11.58	10.47	8.67	
NC₇	0.48	0.43	0.36	
IC₈	6.16	5.57	4.61	
NC₈	5.25	4.75	3.93	
IC₉	2.49	2.25	1.86	
NC₉	0.00	0.00	0.00	
IC₁₀	0.50	0.45	0.37	
Naphtènes				
C. Hexane	0.23	0.21	0.17	
Hexane	0.75	0.68	0.56	
M.C. Pentane				
C₇	0.74	0.67	0.55	
C₈	0.47	0.42	0.35	
C₉	0.20	0.18	0.15	
Oléfines (normal ou cyclique)				
C₄	0.12	0.11	0.09	
C₅	0.29	0.26	0.22	
C₆	0.43	0.39	0.32	
C₇	0.15	0.14	0.11	
C₈	0.08	0.07	0.06	
C₉	0.01	0.01	0.01	
Aromatiques				
Benzène	5.35	4.84	4.01	
Toluène	13.90	12.57	10.41	
C₈	16.99	15.36	12.72	

C ₉	7.75	7.01	5.80
C ₁₀₊	10.00	9.04	7.49
Total composition	99.92	Total débit	90.40
		Total Rend C₅₊ (%masse)	74.81

4.5.1.2.3. Rendement massique en aromatiques

Tableau 4.6: Rendement massique en aromatiques.

Produit	Tête C5 (réformât léger) % poids	Tête C6 (toluène brut) % poids	Fond C6 (réformât lourd) % poids	Débit (Kg/h)	RDT (% poids)
Benzène	23.11	0.13	-	9.65	7.99
Toluène	8.23	44.93	-	16.68	13.82
EB. PX. MX	0.00	23.82	20.67	12.92	10.70
OX	0.00	0.00	9.84		
C ₉ aromatique	-	-	52.40	10.12	8.38
C ₁₀ aromatique	-	-	11.97	2.31	1.91
Total aromatique				51.68	42.81
Non aromatique	68.66	31.12	5.12	38.72	57.19

4.5.1.2.4. Rendement massique en %H₂, C₁+C₂+C₃, C₄+ et C₅+Tableau 4.7 : Rendement massique en %H₂, C₁+C₂+C₃, C₄+ et C₅+

	Test (%poids)	Design (%poids)	Δ Rend
%H ₂	2.11	2,41	-0.3
C ₁ +C ₂ +C ₃	8.73	10.8	-2.07
C ₄ +	89.05	89,20	-0.15
C ₅ +	84.73	84,5	0.23

Notre bilan de matière est bouclé ce qui justifie le fonctionnement normal de l'unité ainsi que la faible vitesse du cokage stagné dans les réacteurs.

D'après le **Tableau 4.6**, nous constatons que seulement 42% en poids de réformât est en produits aromatiques. La faible aromatisation est liée au vieillissement du catalyseur.

Le rendement en C_6^+ dans les produits légers (tête C4) est assez élevé à cause de la température élevée de la tête C4 atteignant jusqu'à 70°C volontairement afin d'éviter l'entraînement des C_6^+ paraffiniques dans le fond C4 ($T_{éb}$ des paraffines < $T_{éb}$ des aromatiques) et satisfaire la demande de l'unité d'isomérisation en C_5 et le C_6^+ paraffiniques qui constituent une charge idéale pour l'isomérisation. En parallèle la présence des C_6^+ paraffiniques dans le fond C4 cause des problèmes lors de la séparation des aromatiques et non aromatiques dans l'unité 200 par le solvant (sulfolane)

La diminution de rendement en C_{5+} par rapport au rendement en C_{4+} se traduit par la formation des produits légers (C_4) à cause du point bas initial de distillation ASTM.

D'après le **tableau 4.5** nous remarquons un faible rendement en naphtènes au fond C4 qui renseigne sur le bon déroulement des réactions de déshydrogénation.

Le faible rendement en produits oléfiniques annonce la bonne hydrogénation des molécules par la présence suffisante d'hydrogène dans les différents réacteurs.

Malgré que le point initial de la distillation ASTM soit inférieur à celui du design, nous remarquons que le rendement en C_3^- est inférieur à celui du design ce qui permet d'augmenter le rendement du réformât C_5^+ .

Le faible rendement en C_3^- est dû au manque d'hydrocraquage conduisant à la formation de C_1 , C_2 , C_3 .

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

Ce calcul permet de suivre l'évolution des familles d'hydrocarbures dans les réacteurs. Pour effectuer le calcul, nous avons besoin de la composition en pourcentage volumique des paraffines, des oléfines, des naphtènes et des aromatiques (PONA) dans la charge et dans le reformat.

Les résultats sont regroupés dans le **tableau 4.8** représentant la composition en paraffines, oléfines, naphtènes et aromatiques (PONA) de la charge et de reformat.

Tableau 4.8: Composition en paraffines, oléfines, naphtènes et aromatiques (PONA) dans la charge et dans le réformat.

		P	O	N	A	Débit volumique
		%VOL				m ³ /h
Test	Charge	64.41	0.14	27.95	7.51	169
	Réformât	48.63	1.04	2.52	47.81	139

Le débit volumique du réformât (fond C4) est directement affiché sur site par un débit mètre à 39°C.

La **Figure 4.1** représente l'évolution des familles d'hydrocarbures entre la charge et le réformât.

La connaissance du PONA permet de déterminer la somme N+2A appelé indice de réformabilité. Généralement l'indice de réformabilité varie entre 30 et 80.

Ainsi une faible valeur de N+2A traduit une teneur élevée en paraffines. Ce qui exige des conditions plus sévères pour reformer la charge. Inversement pour une valeur élevée du N+2A traduit une teneur élevée en naphtènes ou en aromatiques. Ce qui permet d'opérer dans des conditions moins sévères.

Le facteur K_{UOP} est lié à $(N + 2A)$ par la relation empirique suivante :

$$K_{UOP} = 12,6 - (N + 2A)/100$$

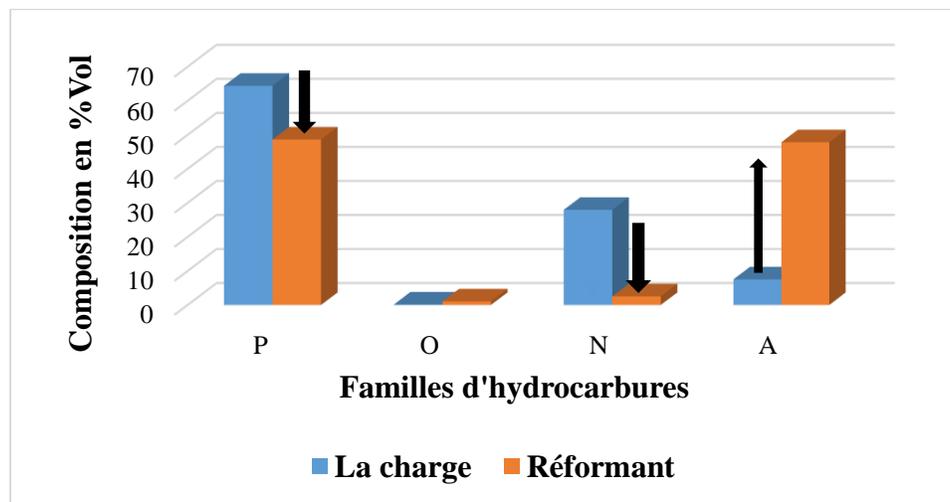


Figure 4.1 : Evolution des familles des hydrocarbures entre la charge et réformât.

4.5.2.1. Taux de conversion des familles hydrocarbures dans les quatre réacteurs de la section de reforming

Taux de conversion total des familles hydrocarbures lors du reformage de l'unifinat en reformat est donné par les formules suivantes:

$$\% P = (\Delta P / P_{\text{unifinat}}) * 100 \dots (4.8)$$

$$\% N = (\Delta N / N_{\text{unifinat}}) * 100 \dots (4.9)$$

$$\% A = (\Delta A / A_{\text{reformat}}) * 100 \dots (4.10)$$

P, O, N, A : Paraffines, Oléfines, Naphtènes, Aromatiques.

ΔP : Le débit volumique des paraffines transformées.

ΔN : Le débit volumique des naphtènes transformées.

ΔA : Le débit volumique en aromatiques transformées.

Les résultats sont regroupés dans le **tableau 4.9** et la **figure 4.2**.

Tableau 4.9: Taux de conversion total des familles d'hydrocarbures.

	Débit volumique (m ³ /h)			Taux de conversion total (%Vol)		
	ΔP	ΔN	ΔA	% P	% N	% A
Test	41.26	43.73	53.76	37.90	92.58	80.90

Les résultats de cette étude montrent que presque tous les naphtènes sont transformés par déshydrogénation.

Pour les paraffines, le taux de conversion est seulement de 37.9 %. Ce faible taux est dû aux difficultés de réalisation des réactions de déshydrocyclisations des paraffines causées par le vieillissement du catalyseur et la faible sélectivité envers ces réactions.

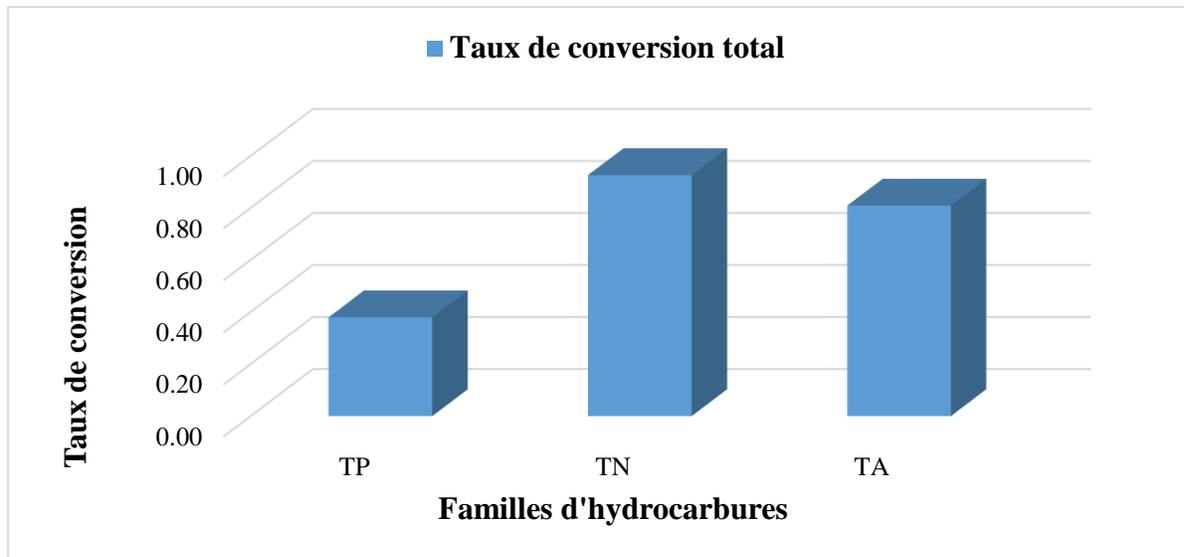


Figure 4.2 : Taux de conversion total des familles d'hydrocarbures.

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

a. Aromatiques

Les calculs sont obtenus via les formules suivantes :

$$\mathbf{TA1} = (\Delta T1 / \Delta T \text{ totale}) * \% \text{ A ... (4.11)}$$

$$\mathbf{TA2} = (\Delta T2 / \Delta T \text{ totale}) * \% \text{ A ... (4.12)}$$

$$\mathbf{TA3} = (\Delta T3 / \Delta T \text{ totale}) * \% \text{ A... (4.13)}$$

$$\mathbf{TA4} = (\Delta T4 / \Delta T \text{ totale}) * \% \text{ A... (4.14)}$$

Avec :

TA1, TA2, TA3, TA4: taux de conversion en aromatiques dans chaque réacteur.

$\Delta T1, \Delta T2, \Delta T3, \Delta T4$: différence de température dans chaque réacteur.

$\Delta T \text{ totale}$: somme des différences de température des réacteurs.

Les résultats sont regroupés dans le **tableau 4.10** donnant les taux dans chaque réacteur.

Tableau 4.10: Taux de conversion en aromatiques dans chaque réacteur.

	ΔT_{totale}	$\Delta T1$	$\Delta T2$	$\Delta T3$	$\Delta T4$	TA1	TA2	TA3	TA4
	(°C)					(%Vol)			
Test	-106	-51	-28	-26	-1	38.92	21.37	19.84	0.76

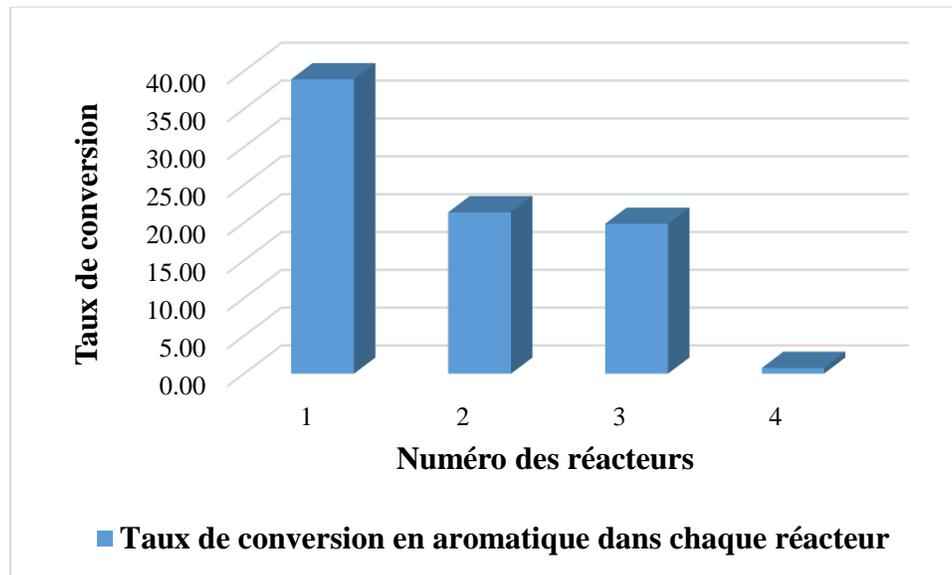


Figure 4.3 : Taux de conversion en aromatiques dans chaque réacteur.

L'essentiel des aromatiques formées se trouve dans le premier réacteur par déshydrogénations des naphènes. La formation des aromatiques est en moindre quantité dans le 2^{ème} et le 3^{ème} réacteur par les réactions lentes de déshydrocyclisation des paraffines et le reste de déshydrogénations des naphènes.

Nous remarquons aussi un très faible taux de conversion des aromatiques dans le dernier réacteur à cause de la prédominance des réactions exothermiques d'hydrocraquage qui élèvent la température dans le réacteur.

b. Paraffines

Les taux de conversion en paraffines sont donnés par les formules suivantes :

$$\mathbf{TP1 = (\Delta T1 / \Delta T \text{ totale}) * \% P \dots (4.15)}$$

$$\mathbf{TP2 = (\Delta T2 / \Delta T \text{ totale}) * \% P \dots (4.16)}$$

$$\mathbf{TP3 = (\Delta T3 / \Delta T \text{ totale}) * \% P \dots (4.17)}$$

$$\mathbf{TP4 = (\Delta T 4 / \Delta T \text{ totale}) * \% P \dots (4.18)}$$

Avec :

TP1, TP2, TP3, TP4: taux de conversion en naphènes dans chaque réacteur.

$\Delta T1, \Delta T2, \Delta T3, \Delta T4$: différence de température dans chaque réacteur.

$\Delta T \text{ totale}$: somme des différences de température dans chaque réacteur.

Les résultats sont illustrés par le **tableau 4.11** et la **figure 4.4**.

Tableau 4.11: Taux de conversion en paraffines dans chaque réacteur.

	ΔT_{totale}	ΔT_1	ΔT_2	ΔT_3	ΔT_4	TP1	TP2	TP 3	TP4
	(°C)					(% Vol)			
Test	-106	-51	-28	-26	-1	-18.24	-10.01	-9.30	-0.36

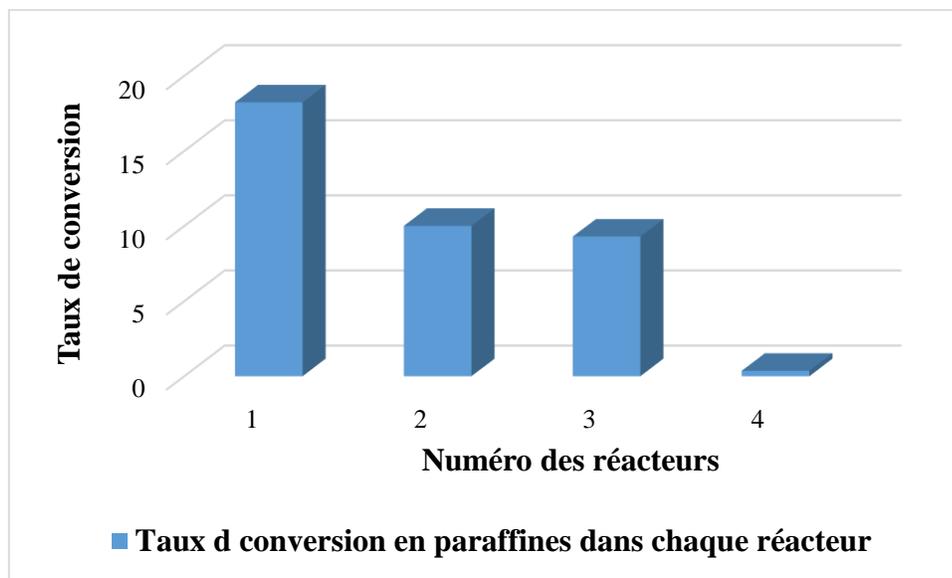


Figure 4.4 : Taux de conversion des paraffines dans chaque réacteur.

Les faibles taux de conversion des paraffines est probablement dû à la lenteur des réactions de déshydrocyclisation

c. Naphtènes

Les taux de conversion en naphtènes sont donnés par les formules suivantes :

$$\text{TN1} = (\Delta T_1 / \Delta T_{\text{totale}}) * \% \text{ N... (4.19)}$$

$$\text{TN2} = (\Delta T_2 / \Delta T_{\text{totale}}) * \% \text{ N... (4.20)}$$

$$\text{TN3} = (\Delta T_3 / \Delta T_{\text{totale}}) * \% \text{ N... (4.21)}$$

$$\text{TN4} = (\Delta T_4 / \Delta T_{\text{totale}}) * \% \text{ N... (4.22)}$$

Avec :

TN1, TN2, TN3, TN4: taux de conversion en naphènes dans chaque réacteur.

$\Delta T1, \Delta T2, \Delta T3, \Delta T4$: différence de température dans chaque réacteur.

ΔT totale: somme des différences de température dans chaque réacteur.

Les résultats sont regroupés dans le **tableau 4.12** et la **figure 4.5**.

Tableau 4.12: Taux de conversion en naphènes dans chaque réacteur.

	ΔT totale	ΔT 1	ΔT 2	ΔT 3	ΔT 4	TN1	TN2	TN3	TN4
	(°C)					(%Vol)			
Test	-106	-51	-28	-26	-1	-44.55	-24.46	-22.71	-0.87

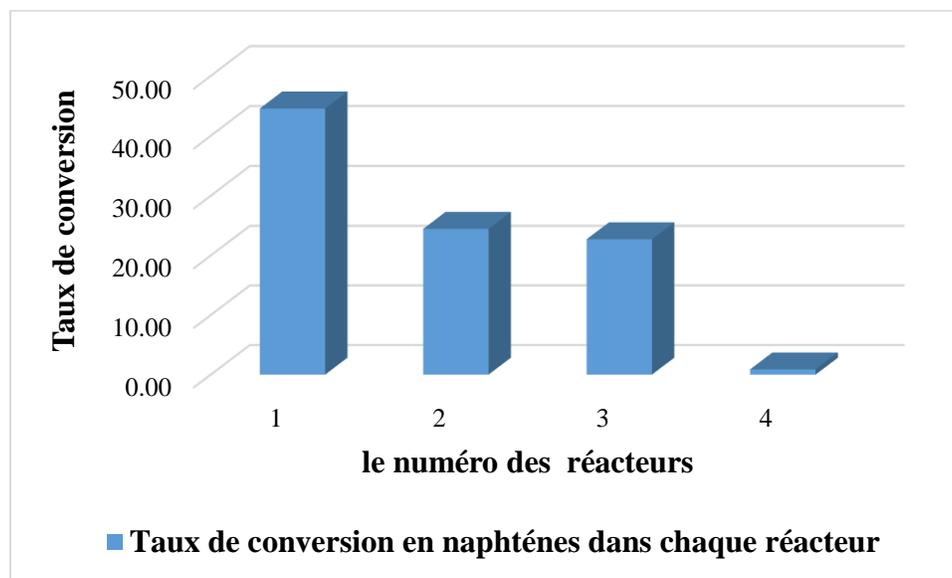


Figure 4.5 : Taux de conversion des naphènes dans chaque réacteur.

Le taux de conversion des naphènes est assez élevé, particulièrement dans le premier réacteur car les réactions de déshydrogénation nécessitent des conditions moins sévères (basse température, VVH élevée). Il est aussi constaté que le taux de conversion diminue en passant d'un réacteur à un autre à cause de la diminution des quantités de naphènes dans ces derniers.

4.5.2.3. Rendements des familles d'hydrocarbures dans chaque réacteur

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

Premier réacteur:

$$\eta_{A1} = ((A_{unifinat} + (T_{A1} / T_{total A}) * \Delta A) / Q_{unifinat}) * 100... \quad (4.23)$$

$$\eta_{N1} = ((N_{unifinat} - (T_{N1} / T_{total N}) * \Delta N) / Q_{unifinat}) * 100... \quad (4.24)$$

$$\eta_{P1} = ((P_{unifinat} - (T_{P1} / T_{total P}) * \Delta P) / Q_{unifinat}) * 100... \quad (4.24)$$

Deuxième réacteur:

$$\eta_{A2} = \eta_{A1} + ((T_{A2} / T_{total A}) * \Delta A / Q_{unifinat}) * 100... \quad (4.25)$$

$$\eta_{N2} = \eta_{N1} - ((T_{N2} / T_{total N}) * \Delta N) / Q_{unifinat} * 100... \quad (4.26)$$

$$\eta_{P2} = \eta_{P1} - ((T_{P2} / T_{total P}) * \Delta P) / Q_{unifinat} * 100... \quad (4.27)$$

Troisième réacteur:

$$\eta_{A3} = \eta_{A2} + ((T_{A3} / T_{total A}) * \Delta A / Q_{unifinat}) * 100... \quad (4.27)$$

$$\eta_{N3} = \eta_{N2} - ((T_{N3} / T_{total N}) * \Delta N / Q_{unifinat}) * 100... \quad (4.28)$$

$$\eta_{P3} = \eta_{P2} - ((T_{P3} / T_{total P}) * \Delta P / Q_{unifinat}) * 100... \quad (4.29)$$

Quatrième réacteur:

$$\eta_{A4} = \eta_{A3} + ((T_{A4} / T_{total A}) * \Delta A / Q_{unifinat}) * 100... \quad (4.30)$$

$$\eta_{N4} = \eta_{N3} - ((T_{N4} / T_{total N}) * \Delta N / Q_{unifinat}) * 100... \quad (4.31)$$

$$\eta_{P4} = \eta_{P3} - ((T_{P4} / T_{total P}) * \Delta P / Q_{unifinat}) * 100... \quad (4.32)$$

Les résultats sont donnés dans le **tableau 4.13**.

Tableau 4.13 : Rendements des familles d'hydrocarbures dans les quatre réacteurs.

	1 ^{er} réacteur			2 ^{ème} Réacteur			3 ^{ème} réacteur			4 ^{ème} Réacteur		
	η_{P1}	η_{N1}	η_{A1}	η_{P2}	η_{N2}	η_{A2}	η_{P3}	η_{N3}	η_{A3}	η_{P4}	η_{N4}	η_{A4}
	% Vol											
Test	52.66	15.50	22.82	46.22	8.66	31.22	40.23	2.32	39.02	40.00	2.07	39.32

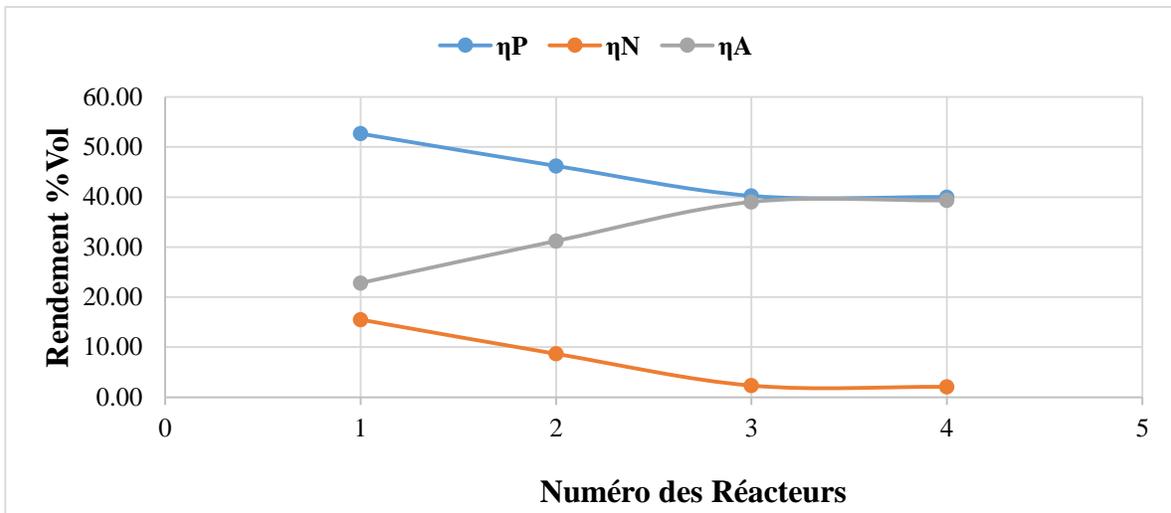


Figure 4.6 : Evolution du rendement des familles d'hydrocarbures dans les quatre réacteurs.

Nous remarquons que le rendement des trois familles d'hydrocarbures reste presque invariable entre la sortie du réacteur 3 et celle du réacteur 4. La faible réactivité du 4^{ème} réacteur pose problème car la charge possède toujours des quantités importantes en paraffines non déshydrocyclisées.

Par ailleurs, nous constatons une faible diminution du rendement en paraffines entre le réacteur 1 et 2 à cause des faibles réactions de déshydrocyclisations des paraffines. Le faible rendement de ces réactions est dû aux pressions élevées dans les deux premiers réacteurs et la faible acidité (injection de DCP dans le 3^{ème} réacteur).

L'étape d'aromatisation la plus importante est effectuée dans le premier réacteur, nous sommes passés d'une teneur de 8.95 % en poids à 22.82 % en aromatiques essentiellement par des réactions de déshydrogénations des naphthènes.

4.5.3. Calcul des paramètres de fonctionnement de la section réactionnelle reforming

4.5.3.1. Rapport hydrogène/hydrocarbure (H_2/HC)

La présence d'hydrogène dans le réacteur protège le catalyseur de la formation du coke en assurant l'hydrogénation des molécules.

Le rapport H_2/HC est défini par le nombre de moles d'hydrogène recyclé sur le nombre de moles d'hydrocarbures de la charge :

$$H_2/HC = (V_{gr} * \%H_2 * M_{CH}) / (22.4 * P_{CH} * V_{CH}) \dots\dots (4.32)$$

Où

V_{gr} : débit volumique de gaz de recyclage (Nm³/h).

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

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

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

$\%H_2$: Fraction molaire de l'H₂ dans le gaz de recyclage.

Les résultats sont regroupés dans le **tableau 4.14**.

Tableau 4.14: Rapport H₂/HC.

	V_{GRM} (Nm ³ /h)	V_{Ch} (m ³ /h)	M_{Ch} (g/mole)	$\%H_2$	P_{CH} (Kg/m ³)	H ₂ /HC	Design
Test	265000	169	105.38	0.7968	733.2	8.02	7.8

Nous constatons que le rapport H₂/HC est supérieur à celui de design ce qui augmente la durée du cycle en évitant le cokage du catalyseur.

La pureté de l'hydrogène reste assez bonne durant la fin du cycle de catalyseur car la déshydrogénation des naphènes augmente la production d'hydrogène dans le gaz de recyclage.

4.5.3.2. Vitesse spatiale VVH

La vitesse spatiale est donnée par la relation suivante :

$$VVH = Q_{Ch} / V_{Cat} \dots\dots (4.33)$$

Où

Q_{Ch} : Débit volumique de la charge en (m³/h).

V_{Cat} : Volume de catalyseur en (m³).

D'après le **tableau 4.15**, la vitesse spatiale est inférieure à celle de design. La faible valeur du VVH a effet positif sur l'indice d'octane mais, risque de provoquer la formation de coke à la surface du catalyseur.

Tableau 4.15: La vitesse spatiale VVH.

	Q_{Ch} (m³/h)	V_{Cat} (m³)	VVH (h⁻¹)	Design (h⁻¹)
Test	169	208.90	0.81	0.96

4.5.3.3. Calcul du rapport Eau/Chlore de la fonction acide

L'injection d'eau et de DCP maintient la balance eau/chlore dans le système des réactions et contrôle l'acidité du catalyseur.

Ce rapport est très important pour l'activité et la sélectivité du catalyseur c'est-à-dire le rendement des aromatiques.

Ce rapport est calculé selon la formule :

$$\frac{\text{Eau}}{\text{chlore}} = \frac{\left| \left(\frac{\text{H}_2}{\text{HC}} \right) \times X_{\text{H}_2\text{O}} + \text{Inj H}_2\text{O} \times \left(\frac{\text{MM}_{\text{charge}}}{\text{MM}_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \right|}{\left| \left(\frac{\text{H}_2}{\text{HC}} \right) \times X_{\text{HCl}} + \text{Inj DCP} \times \left(\frac{\text{MM}_{\text{charge}}}{\text{MM}_{\text{chlore}}} \right) \right|} \dots\dots (4.34)$$

Où

X_{H₂O} : Quantité de l'eau dans le gaz de recyclage (% vol).

X_{HCl} : Quantité de HCl dans le gaz de recyclage (% vol).

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

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

MM_{Charge}, MM_{Chlore} et MM_{H₂O} : Masses moléculaires de la charge, du chlore et de l'eau respectivement (g/mole).

Les résultats sont regroupés dans le **tableau 4.16**.

Tableau 4.16 : Rapport Eau/Chlore.

	% Vol		ppm		g/mole			H ₂ /HC	H ₂ O/HCl
	X _{HCl}	X _{H₂O}	Inj DCP	Inj H ₂ O	MM Charge	MM Chlore	MM H ₂ O		
Test	0,8	19	2	5	105.38	35,5	18	8,02	23.75

La faible valeur du rapport H₂O/HCl et la faible teneur en eau dans le gaz de recyclage (X_{H₂O} = 19) nous renseigne sur la bonne acidité du catalyseur en acide chlorhydrique.

La présence d'eau est nécessaire afin d'assurer la bonne dispersion des molécules de chlore.

4.5.3.4. Teneur en chlore sur le catalyseur

Le chlore exalte la fonction acide du catalyseur. Sa teneur est donnée par la formule suivante :

$$\% \text{ Cl/Cat} = 1,7 - 0,504 \text{Log} (\text{H}_2\text{O}/\text{Chlore}) + 0,0032 * (510 - \text{WABT}) \dots (4.35)$$

Avec :

WABT: température moyenne pondérée du lit catalytique.

$$\text{WABT} = \sum \text{Fi} (\text{Ti}^e + \text{Ti}^s) / 2) \dots (4.36)$$

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

Ti^e : température d'entrée dans chaque réacteur.

Ti^s : température de sortie dans chaque réacteur.

Tableau 4.17: Teneur en chlore sur le catalyseur R-86.

	1 ^{er}		2 ^{ème}		3 ^{ème}		4 ^{ème}		WABT (°C)	H ₂ O/HCl	Cl/Cat (% Pds)
	Réacteur		Réacteur		Réacteur		Réacteur				
	T _{1^e}	T _{1^s}	T _{2^e}	T _{2^s}	T _{3^e}	T _{3^s}	T _{4^e}	T _{4^s}			
	(°C)										
Test	475	424	480	452	514	488	514	513	498.5	23.75	1.04

Nous remarquons une teneur élevée du chlore dans le catalyseur, ce qui exalte la fonction acide. L'injection du DCP se fait au niveau du 3^{ème} réacteur à cause des pressions élevées dans les deux précédents réacteurs et cela engendre un effet négatif sur les réactions faisant intervenir la fonction acide (isomérisations, déshydrocyclisations et d'hydrocraquages).

4.5.3.5. Chute de température le long du lit catalytique

Elle est déterminée à partir de la formule et les résultats sont regroupés dans le **tableau 4.18**.

$$\Delta T_{\text{totale}} = \Delta T_{1^{\text{er}} \text{ réacteur}} + \Delta T_{2^{\text{ème}} \text{ réacteur}} + \Delta T_{3^{\text{ème}} \text{ Réacteur}} + \Delta T_{4^{\text{ème}} \text{ réacteur}} \dots \dots (4.37)$$

Avec :

$$\Delta T_1 = T_1^s - T_1^e$$

$$\Delta T_2 = T_2^s - T_2^e$$

$$\Delta T_3 = T_3^s - T_3^e$$

$$\Delta T_4 = T_4^s - T_4^e$$

Tableau 4.18: Chute de température le long du lit catalytique

	1 ^{er} Réacteur			2 ^{ème} Réacteur			3 ^{ème} Réacteur			4 ^{ème} Réacteur			ΔT_T
	T_1^e	T_1^s	ΔT_1	T_2^e	T_2^s	ΔT_2	T_3^e	T_3^s	ΔT_3	T_4^e	T_4^s	ΔT_4	
	(°C)												
Test	75	24	-51	80	52	-28	14	88	-26	14	13	-1	-106
Design	-74			-45			-18			-14			-151

Nous remarquons que le ΔT_T est inférieur à celui du design. Cela est dû à la faible vitesse des réactions endothermiques de déshydrocyclisation des paraffines par rapport aux déshydrogénations des naphthènes.

La faible chute de température est prévue par le faible rendement en aromatiques et des réactions d'hydrocraquage à cause de la température et l'acidité élevées dans les deux derniers réacteurs.

La grande chute de température dans le 3^{ème} réacteur est liée à l'injection de DCP qui exalte la fonction acide et favorise les réactions fortement endothermiques de déshydrocyclisations. D'après le taux de conversion des naphthènes défini par l'UOP les réactions de déshydrogénations des naphthènes ont lieu dans le 3^{ème} réacteur ce qui diminue en température.

4.5.3.6. Perte de charge le long du lit catalytique

La perte de charge est obtenue à l'aide de la formule :

$$\Delta P \text{ totale} = \Delta P_1 (\text{réacteur 1}) + \Delta P_2 (\text{réacteur 2}) + \Delta P_3 (\text{réacteur 3}) + \Delta P_4 (\text{réacteur 4}) \dots (4.38)$$

Avec:

$$\Delta P_1 = P_1^e - P_1^s$$

$$\Delta P_2 = P_2^e - P_2^s$$

$$\Delta P_3 = P_3^e - P_3^s$$

$$\Delta P_4 = P_4^e - P_4^s$$

Le **tableau 4.19** représente les pertes de charge le long du lit catalytique.

Tableau 4.19: Pertes de charge le long du lit catalytique

	1 ^{er} Réacteur			2 ^{ème} Réacteur			3 ^{ème} Réacteur			4 ^{ème} Réacteur			ΔP_T
	P_1^e	P_1^s	ΔP_1	P_2^e	P_2^s	ΔP_2	P_3^e	P_3^s	ΔP_3	P_4^e	P_4^s	ΔP_4	
	(Kg/cm ²)												
Test	14.90	12.5	2.4	12.49	11.33	1.16	11.33	9.84	1.49	9.83	8.57	1.26	6.31
Design	0.75			0.82			1.08			1.13			3.78

Nous remarquons une perte de charge assez élevée dans le premier réacteur. Celle-ci pourrait être imputée au surdimensionnement du premier réacteur (hauteur du lit catalytique est supérieure à celle du design). Ce qui engendre un colmatage des grains de catalyseur et augmente les pertes de charge de même pour le troisième réacteur.

La perte de charge élevée dans le premier réacteur peut être aussi due aux entrainements des particules de corrosion du four tubulaire avec obstruction de la grille du catalyseur d'où la nécessité d'un tamisage du catalyseur.

La pression élevée dans les deux premiers réacteurs défavorise les réactions d'aromatization (déshydrocyclisation, déshydrogénation).

Par ailleurs, ces pertes de charges élevées augmentent la consommation énergétique des pompes.

4.5.4. Calcul de l'activation du catalyseur R-86

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

La température moyenne pondérée des réacteurs (WAIT calculée) est fonction des variables :

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

$$\text{WAIT}_{\text{calculée}} = \text{WAIT}_{(V.V.H=1)} + C_{\text{CAT}} + C_{V.V.H} \dots (4.39)$$

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

C_{CAT}: Correction selon type de catalyseur.

C_{V.V.H}: Correction selon la vitesse spatiale actuelle.

Tableau 4.20: Température moyenne pondérée des réacteurs (WAIT) calculée.

	Paramètres			WAIT (VVH=1) (°C)	C _{CAT}	C _{VVH}	WAIT calculée (°C)
	NO	N+3,5A (%vol charge)	VVH (h ⁻¹)				
Test	90.8	54.24	0.81	495.7	-16	-5.8	473.9

WAIT_(V.V.H=1) : Figure 1.1 (voir l'annexe 1)

C_{CAT} : Tableau 1.1 (voir l'annexe 1)

C_{V.V.H} : Figure 1.2 (voir l'annexe 1)

WAIT_{actuelle}

Elle est déterminée par la formule suivante :

$$\text{WAIT}_{\text{actuelle}} = \sum F_i T_i^e \dots (4.40)$$

Avec :

T_i^e : température d'entrée dans chaque réacteur en (°C).

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

Tableau 4.21: Température moyenne pondérée des réacteurs (WAIT) actuelle.

R1		R2		R3		R4		WAIT actuelle	Design WAIT max
T_1^e	F_2	T_2^e	F_3	T_3^e	F_4	T_4^e	F_5		
(°C)									
475	0.075	480	0.12	514	0.403	514	0.403	507.5	530.00

Calcul de Δ (WAIT)

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

$$\Delta \text{WAIT} = \text{WAIT}_{\text{calculée}} - \text{WAIT}_{\text{actuelle}} \dots (4.41)$$

Les résultats sont regroupés dans le **tableau 4.22**.

Tableau 4.22: Différence entre WAIT calculée et actuelle

	WAIT Actuelle	WAIT Calculée	Δ (WAIT) (°C)
	(°C)		
Test	507.5	473.9	-33.6

Interprétation des résultats

D'après la méthode UOP le catalyseur a perdu au total 33.6°C d'activité par rapport au catalyseur neuf après 18 mois de service, ce qui montre que le catalyseur a subi une grande désactivation d'où la nécessité d'une régénération.

4.5.5. 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).

4.5.5.1. Effets des variables sur le rendement du reformat

Les données des variables pour le cas de base proposé par l'UOP et le cas actuel sont regroupées dans le **tableau 4.23**:

Tableau 4.23: Données des variables influant sur le rendement.

	NO (1)	N + 2 A (%vol charge) (2)	P (Kg/cm ²) (3)	Point d'ébullition à 50% (°C) (4)
Design	100	47.23	12	101
Test	90.8	42.97	12.115	109

(1) Indice d'octane.

(2) Réformabilité des naphènes plus 2 fois des aromatiques.

(3) Pression moyenne de réacteur (Kg/cm²) : $P = \sum P_{ie} / 4$

(4) Point d'ébullition lorsque 50% du volume de la charge est distillé. figure1.6 (voir annexe1).

4.5.5.1.1. Effet de l'indice d'octane

D'après la **figure 1.3** (voir annexe1), avec le NO et N+2A nous trouvons la perte en rendement pour une augmentation de l'indice d'octane NO.

$$E_{NO} = f * \text{Diff.NO} \dots (4.42)$$

$$E_{NO} = 0.8 * \text{Diff.NO}$$

Les résultats sont regroupés dans le **tableau 4.24**:

Tableau 4.24: Effet de l'indice d'octane.

	Diff.NO	F	E _{NO} %
Test	9.2	0.8	7.36

4.5.5.1.2. Effet de la reformabilité

D'après la **figure 1.5** (voir annexe1), avec le NO et N+2A on trouve une chute de N+2A de 1% engendre une perte en rendement du reformat de -0,335.

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

$$\Delta (N+2A) = (N+2A)_{\text{base}} - (N+2A)_{\text{actuel}} \dots (4.43)$$

Donc l'effet de la reformabilité sur le rendement est déduit de la relation :

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

$$E_{N+2A} = -0,335 * \Delta (N+2A)$$

Les résultats sont regroupés dans le **tableau 4.25**.

Tableau 4.25: Effet de la reformabilité.

	$\Delta (N+2A)$	F	$E_{N+2A} \%$
Test	4.26	-0.335	-1.43

4.5.5.1.3. Effet de la pression

D'après la **figure 1.4** (voir l'annexe 1), avec le NO et N+2A on trouve le gain en rendement pour une diminution de la pression de 7 Kg/cm² est 1,56%.

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

$$\Delta P_{\text{moy}} = P_{\text{moy}}_{\text{base}} - P_{\text{moy}}_{\text{actuelle}} \dots (4.44)$$

Tableau 4.26: Effet de la pression.

	ΔP_{moy} (Kg/cm ²)	F	$E_{P_{\text{moy}}} \%$
Test	-0.115	1.56	-0.03

4.5.5.1.4. 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% (Point 50%) sur le rendement est relevé directement à partir de la **figure 1.6** (voir annexe 1) avec le NO et le point d'ébullition 50% Les résultats sont donnés dans le **tableau 4.27** :

Tableau 4.27: Effet du point d'ébullition à 50%.

	Point à 50% (°C) Design	Point à 50% (°C) Test	E _{Point 50%} %
Test	101	109	-1.1

4.5.5.2. 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 :

$$E_{\text{Total}} = E_{\text{NO}} + E_{\text{(N+2A)}} + E_{\text{P moy}} + E_{\text{Point}} \dots \quad (4.45)$$

Tableau 4.28: Effet total des variables sur le rendement du reformat.

	E _{NO} %	E _{N+2A} %	E _{Pmoy} %	E _{Point 50%} %	E _{Total} %
Test	7.36	-1.43	-0.03	-1.1	4.81

Une augmentation de l'indice d'octane correspond à une température WAIT très élevée, en faveur du craquage, en fin de cycle.

La diminution de la reformabilité diminue le rendement en réformât et en aromatique car la déshydrogénation des naphthènes est de loin la réaction la plus facile à réaliser contrairement aux réactions des paraffines.

La diminution de pression augmente le rendement en réformât car la faible pression défavorise les réactions d'hydrocraquage et favorise l'aromatization par déshydrogénation et déshydrocyclisation.

L'augmentation du point d'ébullition à 50% implique une présence significative des aromatiques lourds et provoque la formation du coke ainsi qu'une baisse de rendement.

La diminution du RON est un indice significatif sur la perte de sélectivité en aromatique du catalyseur.

4.5.6. 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 H₂/HC).

4.5.6.1. Calcul des vitesses de désactivation relatives du catalyseur

Les données des variables pour le cas actuel et le cas de base proposés par l'UOP sont rapportés dans le **tableau 4.29**.

Tableau 4.29: Données des variables influant sur la stabilité du catalyseur.

	NO	N+A (%Vol charge) (2)	Point final °C (1)	P (Kg/cm ²)	H ₂ /HC
Design	100	35,55	155	12	7, 8
Test	90.8	35.46	155	12.115	8, 02

Les vitesses relatives de désactivation en fonction des différents variables sont données dans les **figures 1.7, 1.8, 1.9, 1.10, 1.11** respectivement (voir Annexe 1) et le **tableau 4.30**.

Tableau 4.30: Vitesses de désactivation relatives.

	V _{désact} NO	V _{désact} N+A	V _{désact} PF	V _{désact} P	V _{désact} H ₂ /HC
Design	5,2	1,2	0,6	2,7	0,87
Test	1.1	1,2	0,6	2,69	0,82

4.5.6.2. Calcul des rapports de désactivations relatives propres du catalyseur

La stabilité du catalyseur est exprimée par la formule suivante :

$$\text{RDI} = V_{\text{désact cas actuel}} / V_{\text{désact cas base}} \dots (4.46)$$

Avec :

RDI : rapport de la vitesse de désactivation relative.

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

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

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

$$RDT = RD_{NO} * RD_{N+A} * RD_{PF} * RD_P * RD_{H2/HC}..... (4.47)$$

Les résultats sont regroupés dans le **tableau 4.31**.

Tableau 4.31: Rapports de désactivations relatives propres du catalyseur.

	Rapports de désactivations relatives du catalyseur					Rapport total
	RD _{NO}	RD _{N+A}	RD _{PF}	RD _F	RD _{H2/HC}	RD
TEST	0,21	1,00	1.00	0.996	0.94	0.2

D'après la méthode UOP la vitesse de désactivation du catalyseur est moins que celle de design, cela est dû aux faibles valeurs du RON obtenu après transformation de la charge, la pression élevée, et à la valeur élevé du rapport H2/HC qui assure le bon fonctionnement d'hydrogénation par le métal. La faible vitesse de désactivation du catalyseur par rapport au design signifie que l'unité fonctionne à des conditions moins sévères et puisque le NOR est moins que celui du design donc moins d'exigence sur la qualité du réformât et cela diminue la vitesse de désactivation.

4.6. Etude technico-économique

Les aromatiques sont des produits de grande valeur ajoutée, leur commercialisation présente une source non négligeable pour le développement de l'économie du pays. Les BTX sont utilisés dans différents domaines : textile, peinture, fabrication de produits chimiques ou consommés dans les carburants. L'utilisation de ces derniers est très variée ce qui augmente leur demande sur le marché ainsi que leur prix de vente. La consommation mondiale du benzène est estimée de 44.5 millions de tonnes en 2014. La productivité de l'unité en BTX dépend des performances du catalyseur et des conditions opératoires afin de concrétiser l'importance du rendement en aromatiques et leur impact économique, nous proposons l'étude technico-économique suivante.

4.6.1. Méthode de l'étude

L'unité 100 Magnaforming est assez complexe avec ses différents produits (GPL, charge d'isomérisation, réformât léger et lourd) considérés comme produits intermédiaires non

commercialisables qui nécessitent le passage par d'autres unités pour séparation ou transformation. Cette complexité se traduit par la difficulté d'avoir le coût de revient des aromatiques car il existe des charges (dépenses) communes des produits des différentes unités et cela complique le calcul du coût de production des BTX. Afin de contourner ce problème, nous proposons une étude comparative, en supposant un coût de production identique lors de deux mois avec des performances différentes, pour justifier notre hypothèse, nous choisissons deux mois avec même taux de marche donc les mêmes charges des utilités (fuel gaz, vapeur d'eau, électricité, produits chimiques, additifs) ainsi que les mêmes charges fixes (éléments du coût opératoire : fours, réacteurs, colonnes, échangeurs, etc.). Au cours de ces deux mois, nous avons des dépenses identiques de l'unité ce qui nous a permis de considérer le même coût de revient durant ces deux mois.

4.6.2. Suivi de la production des BTX par rapport à la charge initiale naphta

La figure suivante présente les quantités totales des BTX produits par rapport à la charge initiale naphta durant notre période de suivi.

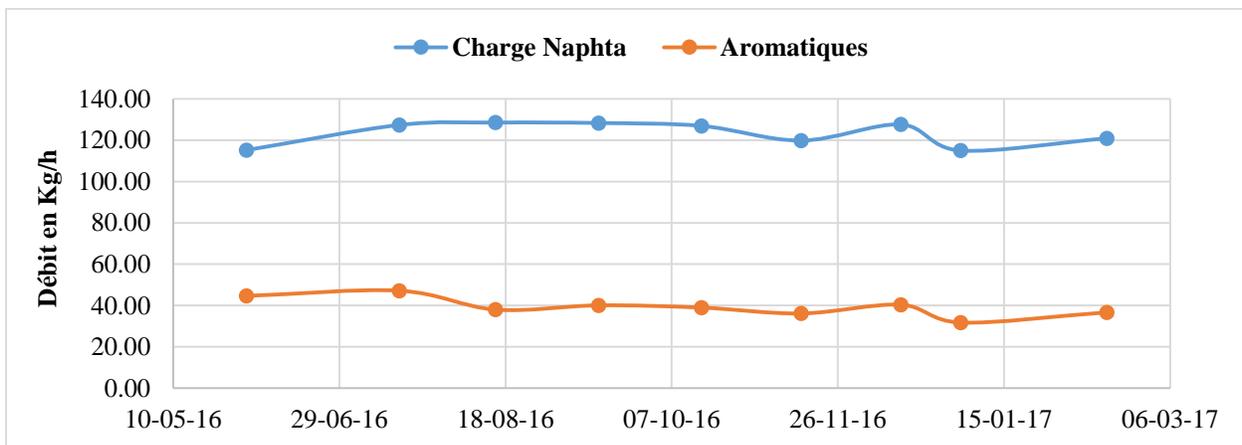


Figure 4.7 : Suivi de la production des aromatiques par rapport à la charge initiale naphta.

Les deux mois choisis sont les suivants :

1^{er} cas : 01/06/2016

Lors de cette date l'unité Magnaforming fonctionnait avec un débit de la charge = 115.24 Kg/h. Dans le **tableau 4.32** nous présentons les quantités de BTX produites.

Tableau 4.32 : Quantités des BTX produites au 01/06/2016.

Produit	Tête C5	Tête C6	Fond C6	RDT (% poids)	Quantité (kg/h)
Débit (kg/h)	25.38	32.01	23.9	-	-
Benzène %massique	33.38	-	-	22.02	8.47
Toluène %massique	5.76	54.75	-	27.78	18.98
EB. PX. MX %massique	-	19.99	33.20	20.74	17.18
OX %massique	-	-	11.94		

2^{ème} cas : 02/01/2017

Lors de cette date l'unité Magnaforming fonctionnait avec un débit de la charge = 115.04 Kg/h. Dans le **tableau 4.33** nous présentons les quantités de BTX produites.

Tableau 4.33: Quantités des BTX produites au 02/01/2017.

Produit	Tête C5	Tête C6	Fond C6	RDT % poids	Quantité (kg/h)
Débit (kg/h)	22.93	31.06	22.59	-	-
Benzène %massique	24.33	-	-	19.93	5.58
Toluène %massique	4.2	44.72	-	27.00	11.31
EB. PX. MX %massique	-	22.32	26.00	19.64	14.83
OX %massique	-	-	10.6		

4.6.3. Comparaison et calcul des pertes mensuelles durant les deux mois choisis.

Afin de déterminer les pertes mensuelles, nous convertissons les débits horaires des produits en débits mensuels pour avoir les pertes. Le **tableau 4.34** illustre les valeurs.

Tableau 4.34: Représentation des quantités perdues entre les deux mois et leurs valeurs en dollars (\$).

Produit	Débit en Juin		Débit en Janvier		Quantité perdue (Kg/mois)	Prix unitaire de la tonne en (\$)	La perte en valeur (\$/mois)
	Kg/h	Kg/mois	Kg/h	Kg/mois			
Benzène	8.47	6098.4	5.58	4017.6	2080.8	1060	2205.648
Toluène	18.98	13665.6	11.31	8143.2	5522.4	660	3644.78
Mélange Xylène	17.187	12374.64	14.83	10677.6	1697.04	680	1153.987
Total	44.637	32138.64	31.72	22838.4	9300.24	/	7004.41

D'après les résultats du **tableau 4.34**, nous avons chiffré les pertes mensuelles entre deux mois de rendements en aromatiques différents. Nous constatons que la diminution des performances se répercute directement sur la rentabilité de l'unité. D'après la comparaison réalisée ci-dessus la raffinerie pourra économiser une somme de 7004.41 \$ par conservation des performances du catalyseur en luttant contre son cokage ainsi qu'en optimisant les paramètres de fonctionnement afin d'avoir des quantités supplémentaires en aromatiques.

Afin de mieux commercialiser les produits aromatiques, il est souhaitable d'augmenter la pureté des produits tels que le paraxylène avec une pureté supérieure à 99.7% en améliorant sa séparation par cristallisation dans l'unité 400. La stabilité de la production des aromatiques est un paramètre important qui permet de mieux vendre ces produits en assurant la marchandise au client

4.7. Conclusion

Les résultats des performances du catalyseur (activité, sélectivité, stabilité) confirment la nécessité de la régénération du catalyseur afin d'augmenter ses performances.

Les méthodes de calcul des taux de conversion et des rendements proposées pour chaque réacteur par l'UOP possèdent des lacunes car elles lient directement le taux de conversion de

chaque réacteur à la chute de température. Un calcul rigoureux du taux de conversion et de rendement dans chaque réacteur impose des prélèvements directs dans chaque réacteur en effectuant les analyses en PONA ce qui permettra d'avoir des valeurs plus réelles.

Chapitre 5

Simulation de la section réactionnelle de l'unité Magnaforming

Chapitre 5 : Simulation de la section réactionnelle de l'unité Magnaforming

5.1. La simulation et le simulateur HYSYS

La simulation est un outil utilisé dans différents domaines de l'ingénierie et de la recherche en général, permettant d'analyser le comportement d'un système. Elle s'appuie sur l'élaboration d'un modèle du système et d'en déduire le comportement du système physique analysé

Un modèle n'est pas une représentation exacte de la réalité physique, mais il est seulement apte à restituer les caractéristiques les plus importantes du système analysé.

Tout simulateur industriel de procédés chimiques est organisé autour des modules suivants [31]:

- Une base de données des corps purs et un ensemble de méthodes pour estimer les propriétés des mélanges appelés aussi modèles thermodynamiques.
- Un schéma de procédé permettant de décrire les liaisons entre les différentes opérations unitaires constituant l'unité (PFD pour *Process Flow Diagram*).
- Des modules de calcul des différentes opérations unitaires contenant les équations relatives à leur fonctionnement : réacteur chimique, colonne de distillation, colonne de séparation, etc.
- Un ensemble de méthodes numériques de résolution des équations des modèles.

5.2. Objectif de simulateur HYSYS [31]

Le simulateur HYSYS est le plus utilisé dans l'industrie chimique, pharmaceutique, Pétrolière & gazière, notamment lors de la :

- Conception d'une nouvelle installation,
- Modification d'une installation existante,
- Revue d'une installation existante.

Pour réaliser une simulation avec ce simulateur, les étapes nécessaires sont :

- Choix de composés,
- Sélection d'un mode thermodynamique,
- Construction de PFD,

Spécifications des courants et des unités,
Exécution d'un programme de simulation.

Les modèles thermodynamiques sont souvent utilisés pour la détermination des propriétés thermodynamiques et volumiques ainsi que l'état des composés et des mélanges.

5.3. Mode de fonctionnement du simulateur HYSYS [31]

A l'état stationnaire (*steady state*), la simulation statique d'un procédé vise à définir les propriétés des flux (débit, température) ainsi que les bilans de matière et d'énergie en régime stabilisé.

A l'état dynamique (*dynamic state*), La simulation dynamique d'un procédé vise à définir les propriétés des courants en fonction de temps pendant des situations transitoires ou le régime n'est pas stable.

5.4. Caractéristique du simulateur HYSYS [32]

Dans ce qui suit, on définit les principaux concepts de base et vocabulaires associés, qui sont utilisés pendant les étapes de construction d'un modèle dans le simulateur HYSYS :

Flowsheet : c'est un ensemble d'objets flowsheet éléments (courant de matière, d'énergie, d'opération unitaire, des variables opératoire, qui constituent tout ou une partie de procédé simulé et qui utilise la même base de données thermodynamique.

Fluid Package : il permet de définir les composants chimiques présents dans le procédé simulé et leurs affecte les propriétés chimiques et physiques contenues dans la base de données des corps purs. Il permet aussi de définir les modèles thermodynamiques qui seront utilisés pour le calcul des propriétés des mélanges et de définir les cinétiques des réactions chimiques mises en jeu dans le procédé.

Workbook : il permet d'avoir accès à l'information sur les courants et les opérations unitaires sous forme de tableau de données.

Desktop : C'est l'espace principal de HYSYS pour visualiser les fenêtres lors de la conception.

Simulation case (fichier de simulation): c'est l'ensemble des fluides package et flowsheets et flowsheet éléments qui constituent le modèle.

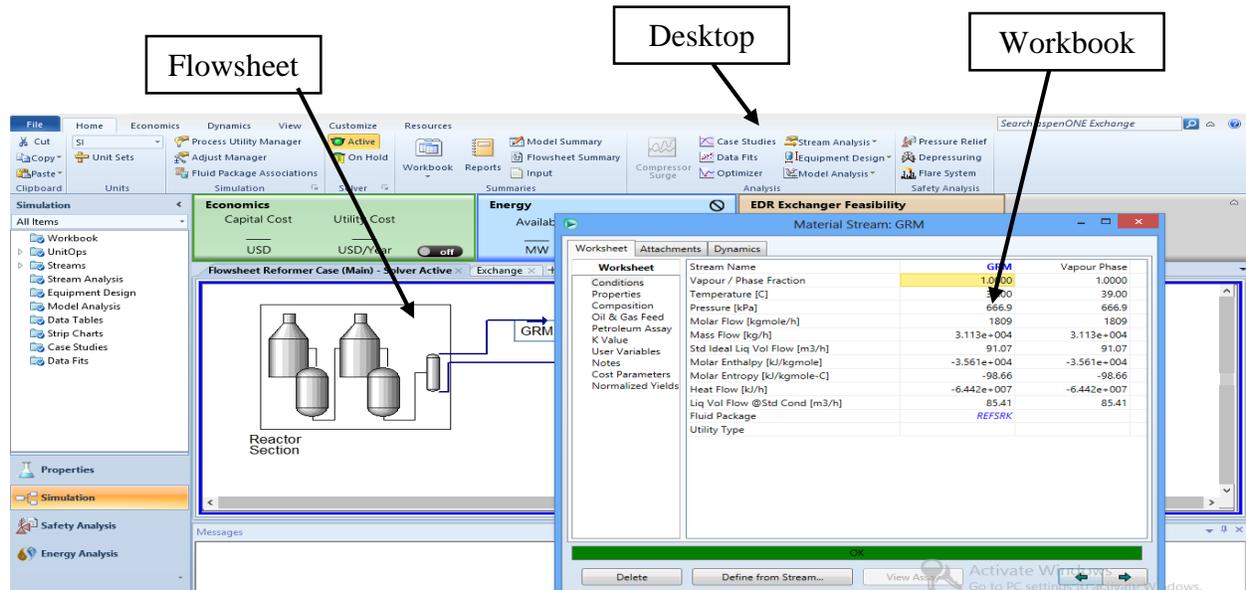


Figure 5.1 : Interface HYSYS V8.8 montrant quelques vocabulaires.

5.5. Partie pratique

5.5.1. Description de procédé

La simulation de l'unité reforming catalytique par le HYSYS V8.8 donne la figure 5.2.

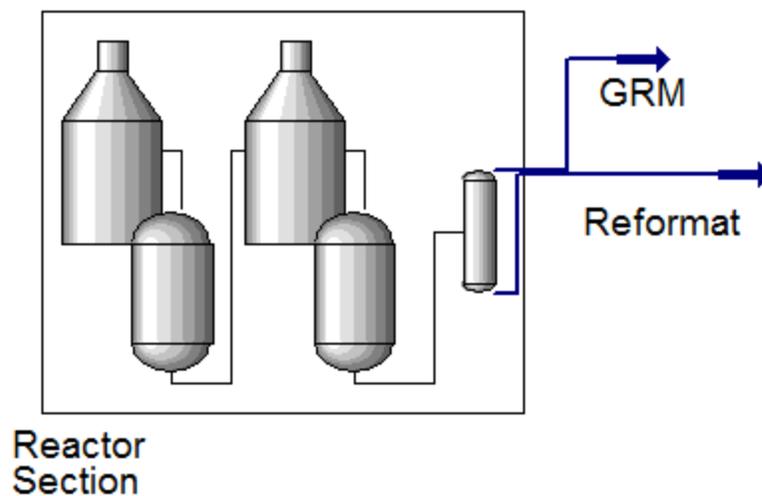


Figure 5.2 : Diagramme de simulation PFD de Magnaforming par HYSYS V8.8.

Etape 1 :

Nous introduisons les caractéristiques de process ou bien de l'unité (section Magnaforming).

Etape 2 :

Nous introduisons la nature de charge, et pour effectuer la simulation de l'unité nous utilisons le modèle thermodynamique Soave Redlich Kwong.

Pour le choix du modèle thermodynamique, nous avons utilisé l'option import qui existe de HYSYS V8.8 et nous avons choisi le paks de reforming catalytique (**CatReflsom.cml**) qui est prés définit dans le simulateur. Ensuite, le HYSYS choisit directement la fonction thermodynamique qui convient et enfin nous introduisons la composition en PONA ainsi que la distillation ASTM pour définir la nature et la composition exacte de notre charge.

Etape 3 :

Nous avons introduit les paramètres opératoires tels que les températures de chaque réacteur, le débit, la température et la pression de la charge, etc.

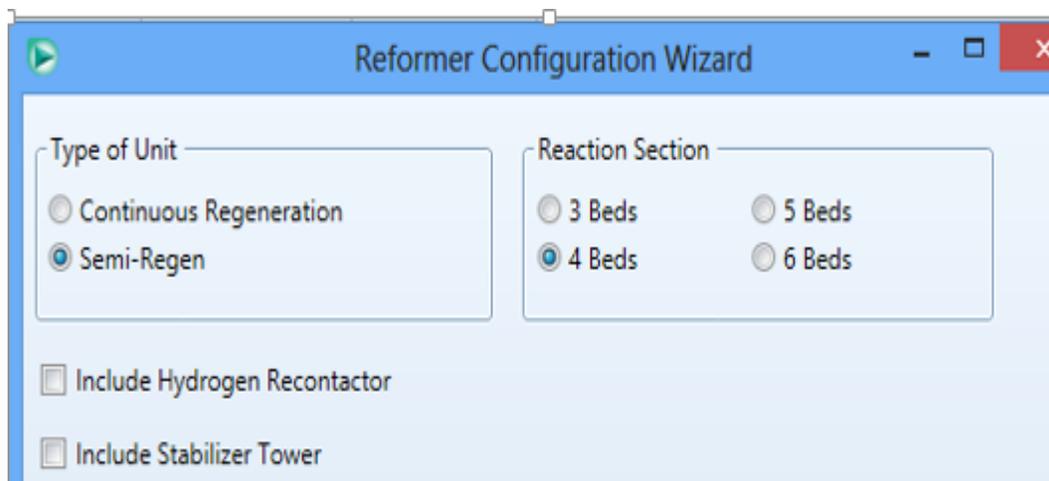


Figure 5.3 : Fenêtre d'insertion du type de l'unité.

Design					
Configuration	Catalyst Bulk Density [kg/m ³]	668.0			
Catalyst Loadings	Catalyst Void Fraction	0.6000			
Notes					

	Bed 1	Bed 2	Bed 3	Bed 4	Total
Reaction Path Length [m]	1.594	1.860	2.790	2.790	xxx
Catalyst Weight [kg]	1.044e+004	1.650e+004	5.606e+004	5.613e+004	1.391e+005
Catalyst Distribution [%]	7.50	11.86	40.30	40.34	100.00
Catalyst Volume [m ³]	15.63	24.70	83.93	84.02	208.3
Catalyst Loaded Volume [m ³]	39.06	61.75	209.8	210.0	520.7

Figure 5.4 : Caractéristiques du catalyseur et des réacteurs de l'unité.

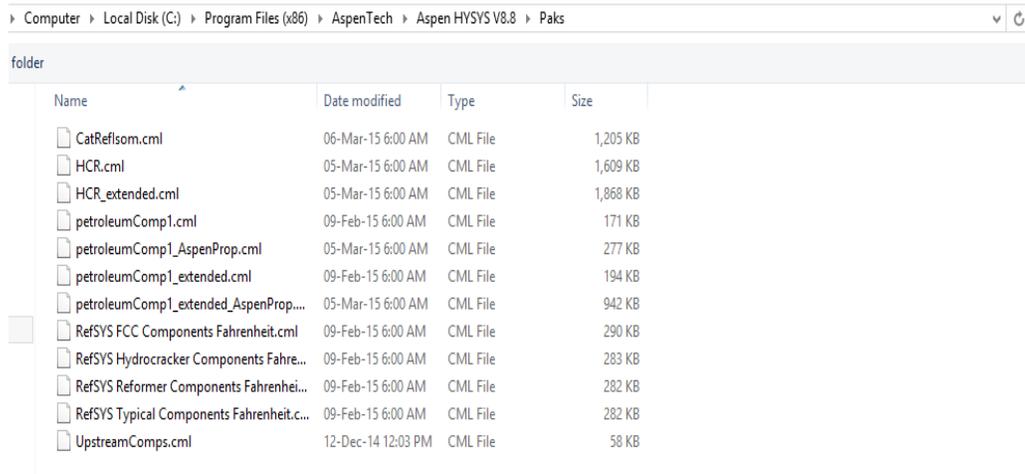


Figure 5.5 : Fenêtre du choix des composants de la charge.

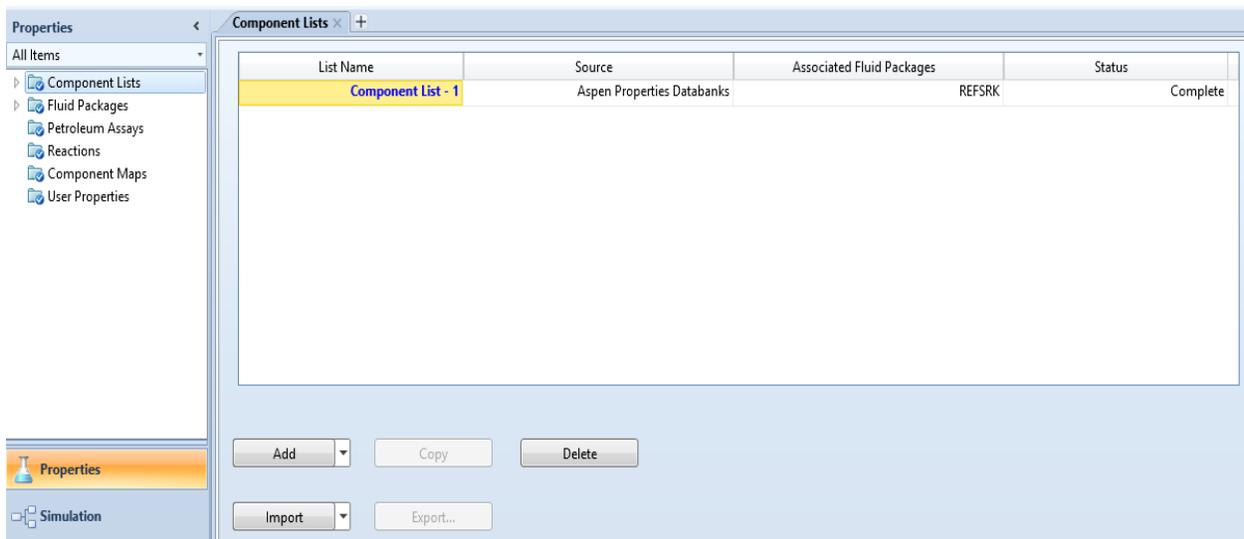


Figure 5.6 : Insertion de la fonction thermodynamique.

Feed Data

Library Properties

Feeds

Feed-1

Add... Delete

Selected Feed

Assay

Bulk Properties

GC Full

GC Recommended

Feed Properties

Feed Type	Default
Distillation Type	D86
0% Point [C]	75.00
5% Point [C]	82.00
10% Point [C]	87.00
30% Point [C]	100.0
50% Point [C]	109.0
70% Point [C]	122.0
90% Point [C]	138.0
95% Point [C]	147.0
100% Point [C]	155.0
PONA Basis	Volume %
Paraffins [%]	64.41
Olefins [%]	0.14
Naphthenes [%]	27.95
Aromatics [%]	7.50
Sulfur Content [ppmw]	<empty>
Fraction Ring Sulfur	0.9000
Fraction Mercaptan Sulfur	0.1000
Total Nitrogen [ppmw]	<empty>
Total/Basic Nitrogen Ratio	<empty>
Basic Nitrogen [ppmw]	<empty>
MON (Clear)	<empty>
RON (Clear)	<empty>

Figure 5.7 : Insertion de la de composition en PONA et la distillation ASTM (D86) de la charge (caractéristiques de la charge).

Operation

Feeds

Reactor Control

Catalyst

Product Heater

Solver Options

Solver Console

Advanced

Octane Curves

EO Variables

Presolve Commands

Postsolve Commands

Feed Conditions

Feed	Volume Flow [m3/h]	Mass Flow [kg/h]	Std. Vol Flow [m3/h]	Temperature [C]	Pressure [kPa]
Feed-1	169.000	120.740	166.703	43.000	637.432

Figure 5.8 : Insertion du débit de marche de l'unité et les conditions de la charge à l'entrée.

Operation	
Feeds	
Reactor Control	
Catalyst	
Product Heater	
Solver Options	
Solver Console	
Advanced	
Octane Curves	
EO Variables	
Presolve Commands	
Postsolve Commands	

Reactor Temperature Specification	
Rx 1 Inlet Temperature [C]	<empty>
Rx 2 Inlet Temperature [C]	<empty>
Rx 3 Inlet Temperature [C]	<empty>
Rx 4 Inlet Temperature [C]	<empty>
Reactor Inlet Reference Temperature [C]	<empty>
Rx 1 Temperature Bias [C]	-32.50
Rx 2 Temperature Bias [C]	-27.50
Rx 3 Temperature Bias [C]	6.500
Rx 4 Temperature Bias [C]	6.500
WAIT [C]	507.5
WABT [C]	<empty>
C5+ RON	<empty>
C6+ RON	<empty>
Sum of Aromatics [wt%]	<empty>

<empty>
0.0000
0.0000
0.0000
0.0000
507.5
<empty>

Hydrogen Recycle	
Recycle Compressor Flow [STD_m3/h]	<empty>
H2HC Ratio - Mol/Mol	8.020

Product Separator	
Product Separator Temperature [C]	38.00
Product Separator Pressure [kPa]	666.9

Figure 5.9 : Contrôle des paramètres de fonctionnement du réacteur et du ballon séparateur ainsi que la quantité d'hydrogène recyclé.

5.6. Résultats et discussion

Les résultats obtenus sont présentés dans la **figure 5.10**. Après l'introduction des différents paramètres opératoires de fonctionnement, la simulation converge et nous donne des résultats similaires au cas des résultats calculés dans le chapitre précédent ce qui assure la fiabilité de nos calculs. La simulation nous a permis de varier les différents paramètres et voir leurs influences (la répercussion de la variation des paramètres opératoire du simulateur est identique à l'influence des paramètres citée dans les chapitres précédents ce qui justifie l'amélioration des performances et la rentabilité de l'unité en variant ces paramètres). Le modèle que nous avons construit à l'aide de logiciel HYSYS traduit bien le fonctionnement de la section.

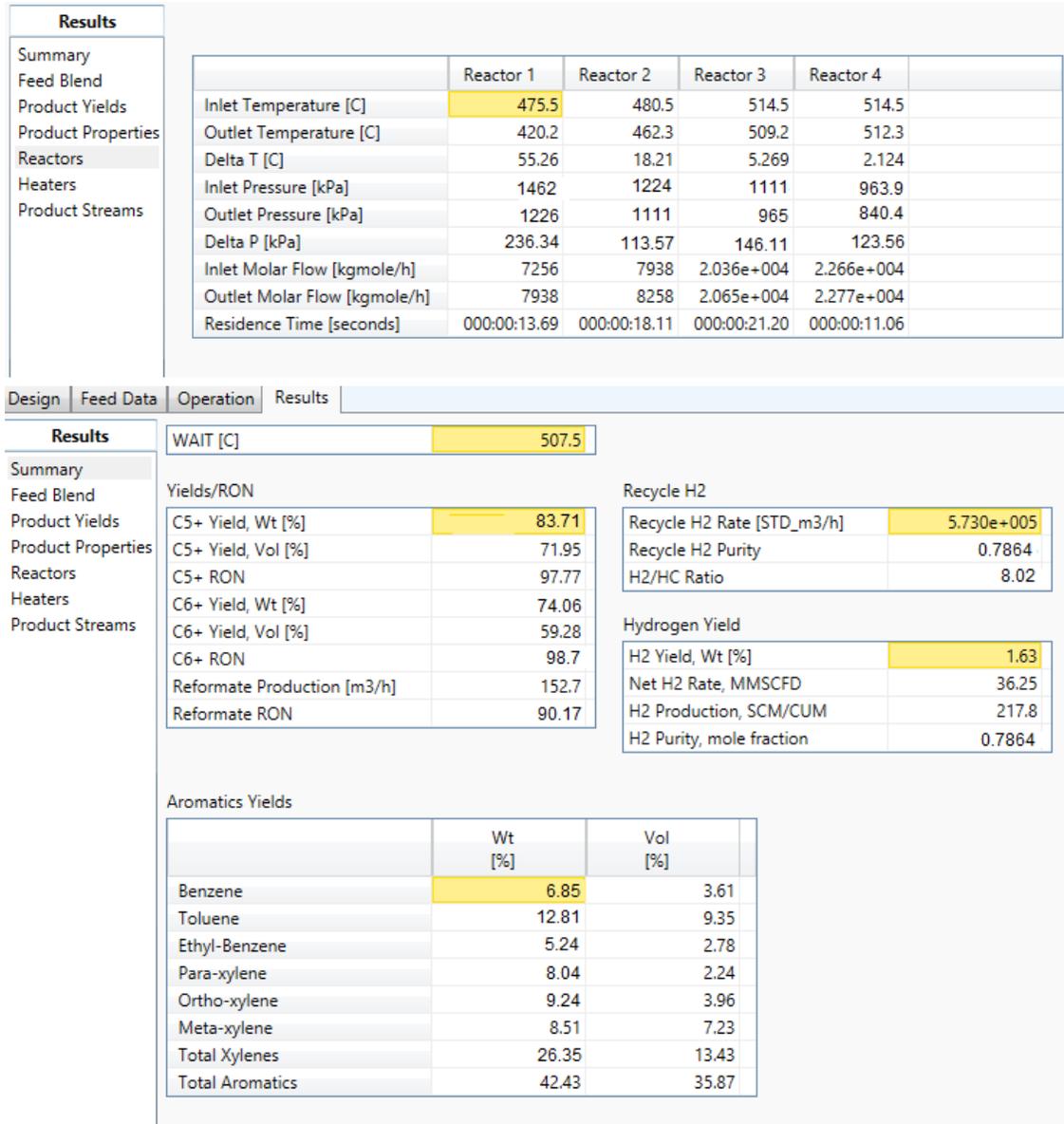


Figure 5.10 : Fenêtres des résultats obtenues.

Conclusions générales et recommandations

Conclusions générales et recommandations

A travers ce travail, nous avons détaillé le procédé de reforming catalytique et clarifié l'influence de chaque paramètre opératoire indépendamment des autres en se basant sur des équations thermodynamiques et empiriques adéquates au procédé afin de mettre en évidence l'influence des paramètres opératoires sur le rendement en produits aromatiques et sur les performances du catalyseur (activité, sélectivité, stabilité).

L'importance du bon suivi des paramètres opératoires consiste à maximiser le rendement en produits aromatiques tout en évitant la formation excessive du coke et en consommant le moins possible d'énergie cela est réalisé par la maîtrise et la connaissance de l'influence des paramètres de fonctionnement. Le suivi nous a permis de déceler les problèmes de fonctionnement de l'unité qui affectent la rentabilité.

Le problème majeur de l'unité sont les pertes de charge élevées qui réduisent la durée du cycle et augmentent la consommation énergétique. Ces pertes sont dues au frittage du catalyseur ; ce qui diminue considérablement la porosité du lit et crée des chemins préférentiels de la charge ainsi crée des zones mortes dans le réacteur, en parallèle l'augmentation de la pression défavorise les réactions d'aromatization et augmente le taux de craquage au niveau des réacteurs. Ce problème doit être réglé afin de retrouver le bon fonctionnement et avoir un réformât meilleur.

Malgré la teneur optimale du chlore dans le catalyseur, il faut signaler que l'injection du chlore n'est pas assurée pour les deux premiers réacteurs car la pompe est en arrêt à cause des hautes pressions de ces deux réacteurs ce qui influe négativement sur les réactions d'isomérisations et déshydrocyclisations dans les premiers réacteurs.

Des méthodes de calcul prédictives tel que le calcul de composition de la charge par la méthode ndM et le calcul de la masse molaire par la méthode de **RIAZI D'AUBERT** ont confirmé les valeurs expérimentales de l'unité. Ce qui nous a aidés à boucler notre bilan de matière.

L'écart des rendements des familles hydrocarbures dans les réacteurs est dû à une conversion rapide et presque totale des naphènes dans le premier réacteur. Par ailleurs, les transformations lentes des paraffines dans les réacteurs s'expliquent par la faible vitesse et les conditions sévères exigées pour la réaction de déshydrocyclisation.

Conclusion et recommandations

Les résultats de calcul des performances du catalyseur (activité, sélectivité, stabilité) du **22/02/2017** confirment la nécessité de la régénération du catalyseur afin d'augmenter ses performances.

L'unité 100 de la raffinerie RA1/K est considérée comme le cœur de la raffinerie car c'est à partir des produits de cette unité qu'on pompe la charge des autres unités (U200, U400, U700, U30) ce qui oblige l'U100 à fonctionner suivant la demande de ces unités mais toujours dans le but de maximiser la production d'aromatiques.

Recommandations

Cette étude a permis de proposer quelques recommandations qui vont contribuer à l'amélioration des performances de l'unité.

- D'après les résultats du calcul des performances, le catalyseur nécessite une régénération le plus tôt possible afin de reprendre ses performances.
- Vérifier la distribution de la charge à l'intérieur du catalyseur, s'il n'existe pas des obstacles qui créent des obturations et des chemins préférentiels dans les réacteurs (zones mortes) d'où un tamisage des grains de catalyseur.
- Augmenter le taux de marche jusqu'à atteindre le 100% avec une charge naphta de 200 m³/h afin d'augmenter la production et rentabilité de l'unité en améliorant la vente des BTX sur le marché extérieur.
- Assurer que les quantités de catalyseur ainsi que la hauteur des lits catalytiques sont identiques à celles du design et si nous avons des hauteurs plus importantes nous procéderions à l'espacement du volume du lit catalytique afin de diminuer la hauteur et par conséquent réduire les pertes de charge.
- Diminuer les pertes de charge en changeant les réacteurs sphériques de diffusion axiale en réacteurs cylindriques de diffusion radiale qui ont pour avantages : *i*) Distribution optimale de la charge sur toute la masse catalytique, *ii*) Faible perte de charge qui conserve la pression dans les réacteurs et influe directement sur le rendement.
- Prévoir une injection du chlore dans le deuxième réacteur en mettant des pompes avec des pressions de refoulement plus importantes (pompe volumétrique cylindrique).

Conclusion et recommandations

- Prévoir des prises d'échantillons après chaque réacteur afin de déterminer leur réactivité en effectuant des analyses en PONA.
- Diminuer les quantités d'hydrogène refoulées au niveau du 2^{ème} étage du compresseur car cela nous permettra de favoriser les réactions de déshydrogénation et déshydrocyclisation qui augmentent la production d'hydrogène en consommant moins d'énergie.
- Afin d'avoir les taux de conversion des hydrocarbures plus réels il est préférable de comparer la composition PONA de la charge avec la composition du fond V5 après la sortie du dernier réacteur et non pas avec le fond C4 car nous avons des quantités importantes de paraffines qui se distillent dans la tête de colonne C4. ($T_{eb} \text{ Paraffines} < T_{eb} \text{ Naphtènes} < T_{eb} \text{ Aromatiques}$).
- Il est préférable de calculer le taux de conversion et le rendement des hydrocarbures par les quantités massiques transformées et non pas volumiques tel est le cas de la méthode proposée par l'UOP car le débit volumique varie avec la température ce qui a tendance à fausser les résultats de calcul, il est à noter que la température de la charge du fond C1 est différente à celle du fond C4.

Références bibliographiques

Bibliographie

[1] : P. Trambouze et J.P. Euzen, « Les réacteurs chimique de la conception à la mise en œuvre », édition Technip, paris, p.343-434, 2002.

[2]: Gille FOURNIER et Jean-François JOLY « Reformage catalytique » édition Technique de l'ingénieur, paris, p.356-388,1978.

[3] : P.Wuithier, « Raffinage et génie chimique » Tome-2- 2ème édition, édition Technip, paris, 1972.

[4] :P. Leprince « le raffinage de pétrole- procédés de transformation- » Tome III 3^{ème} édition, édition Technip paris, p.155-166,1985.

[5] : A chauvel, G. lefebvre, L .castex « Procèdes de pétrochimie » Tome -I- 2^{ème} édition, édition Technip, paris ,1985.

[6] : P.Wuithier, « Raffinage et génie chimique » Tome-1- 1ème édition, édition Technip paris, 1972, p.775-805.

[7] : P.Trambouze, le raffinage du pétrole, édition Technip, paris p.281-310,2002.

[8] : Clément Thonon, P.Wuithier, « Raffinage et génie chimique » Tome-2- 2ème édition, 1972, édition Technip, paris.

[9] : M. Mahman, Industrie de raffinage de pétrole, rapport d'ingénieur en pétrochimie, paris 2002, p.100-150.

[10] : IFP Training « Traitement des coupes légères et des distillats moyens » Ecole nationale supérieure du pétrole et des moteurs, Hassi Messaoud, 2015.

[11]: UOP platforming, fixed-bed platforming-général operating manuel, Raffinerie de Skikda 2013, p210-250.

Références bibliographiques

[12] : IFP Training « les catalyseurs » Ecole nationale supérieure du pétrole et des moteurs, Hassi Messaoud, 2015.

[13]: Oyekan. S., "Activation of Platinum Containing Reforming Catalysts", U.S. Patent 4, 1985, P.307-539.

[14]: Sachtler, W.M.H. J. Mol. "Selectivity and rate of activity decline of bimetallic catalysts", J. Cat. Vol 25 Issues 1-3, 1984, P.1- 12.

[15] : J.F. Le page « Catalyse de contact », édition Technip paris, p-140-160, 1978.

[16] : Institut Algérien du Pétrole «séminaire généralités raffinage», Centre des Techniques Appliquées SKIKDA, 2014.

[17] :J. P.WAUQUIER, Le raffinage du pétrole, procédé de séparation, édition 1998, p.130-140.

[18] : Sonatrach, Manuel des procédures - document SONATRACH 2013, Page20-40.

[19] : Raffinage ,22/03/2017, Récupéré sur <http://www.energy.gov.dz>.

[20] : les raffineries ,22/03/2017, Récupéré sur www.sonatrach-dz.com.

[21] : présentation de RA1G, 01/04/2017, Récupéré sur <https://raffinagecar.wordpress.com>.

[22] : Raffinerie d'Arzew ,22/03/2017, Récupéré sur fr.wikipedia.org.

[23] : Reprise des activités de la raffinerie d'Adrar, Journal El Moudjahid, Le 23/01/2012.

[24] : Raffinage. 22/03/2017. Récupéré sur <http://economie.jeuneafrique.com/images/stories/graphiques/petrolebp2012.jpg>.

[25] : Aval Naftec spa Raffinerie de Skikda « Présentation de la Raffinerie de Skikda »

Références bibliographiques

Février 2008.

[26] : Professeur C.E.CHITOUR «cours de raffinage et pétrochimie» Laboratoire de valorisation des énergies fossiles, Ecole National Polytechnique, 2015/2016.

[27] : Edith ANTONOT Robert « **CHROMATOGRAPHIE** » MARCHAL Lycée Louis Vincent-METZ, Janvier 1998.

[28] : Claudine Buess-Herman, Josette Dauchot –Weymeers et Freddy Dumont «Chimie analytique»,1^{ée} édition, 3^{ème} tirage 2002, chromatographie liquide à haute performance page701.

[29] : Manuel d'opération et de maintenance, Unité de Magnaforming, raffinerie de Skikda, Samsung Engineering, p. 219, 03/04/2012.

[30]: S.Ergun, Fluid flow through packed colomns, Chemical Engineering process,Vol 48,1952.

[31] : Introduction à la simulation avec le logiciel HYSYS ,2005 page 14-25

[32] : A. Favre, fonctionnement et utilisation des simulateurs statiques des procédés continus en raffinage et pétrochimie, IFP édition octobre 2004.

[33] : UOP Magnaforming, «catalyseur UOP », Raffinerie de Skikda, 2013.

Annexe

Annexe

Annexe 1: Diagramme UOP

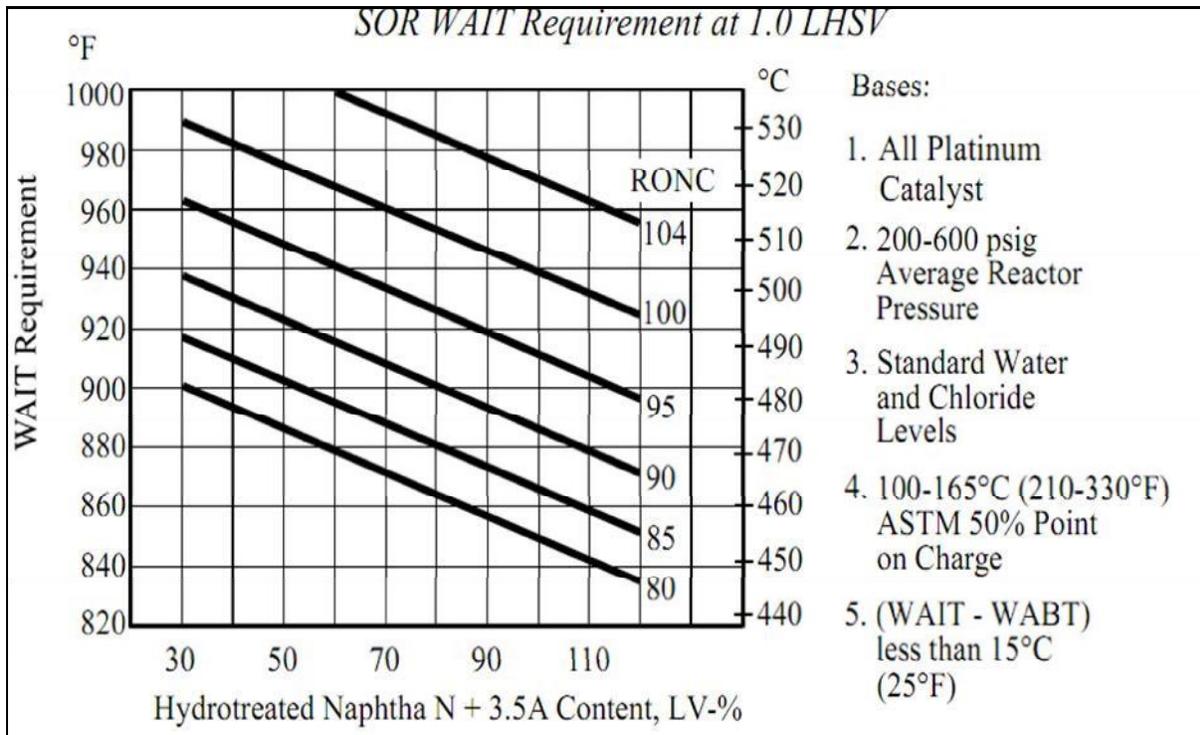


Figure 1.1: Température moyenne pondérée des réacteurs WAIT (v.v. H=1).

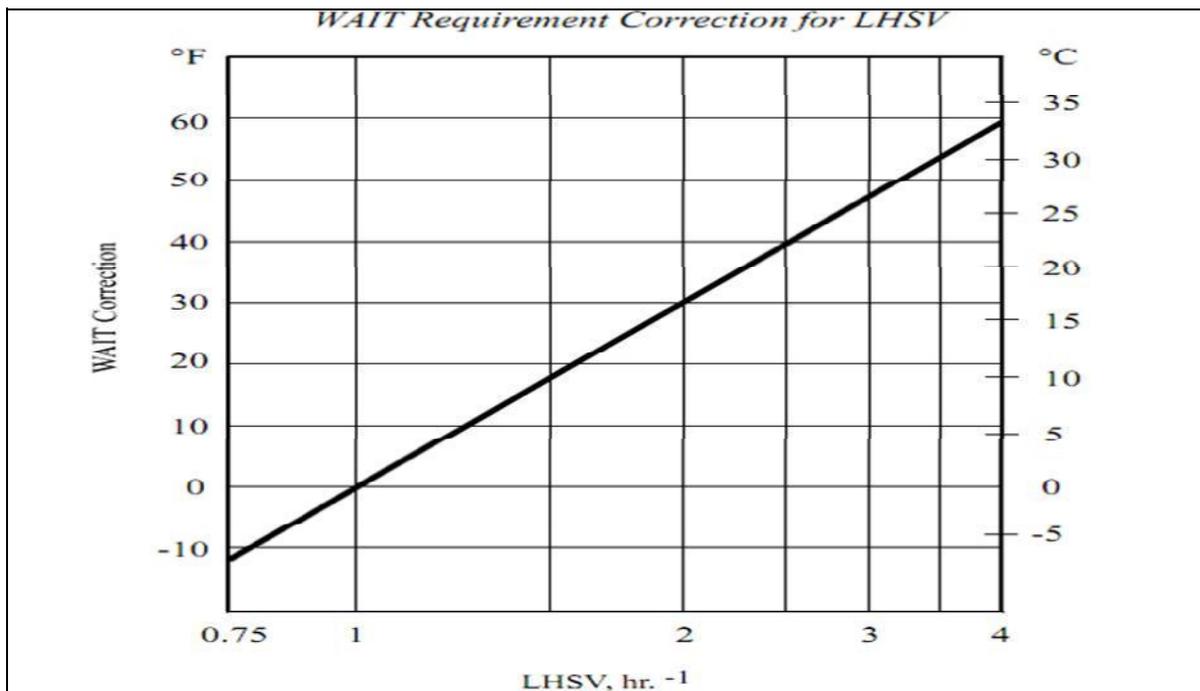


Figure 1.2 : Correction de la Température moyenne pondérée des réacteurs Cv.v.H.

Annexe

Tableau 1-1 : 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.

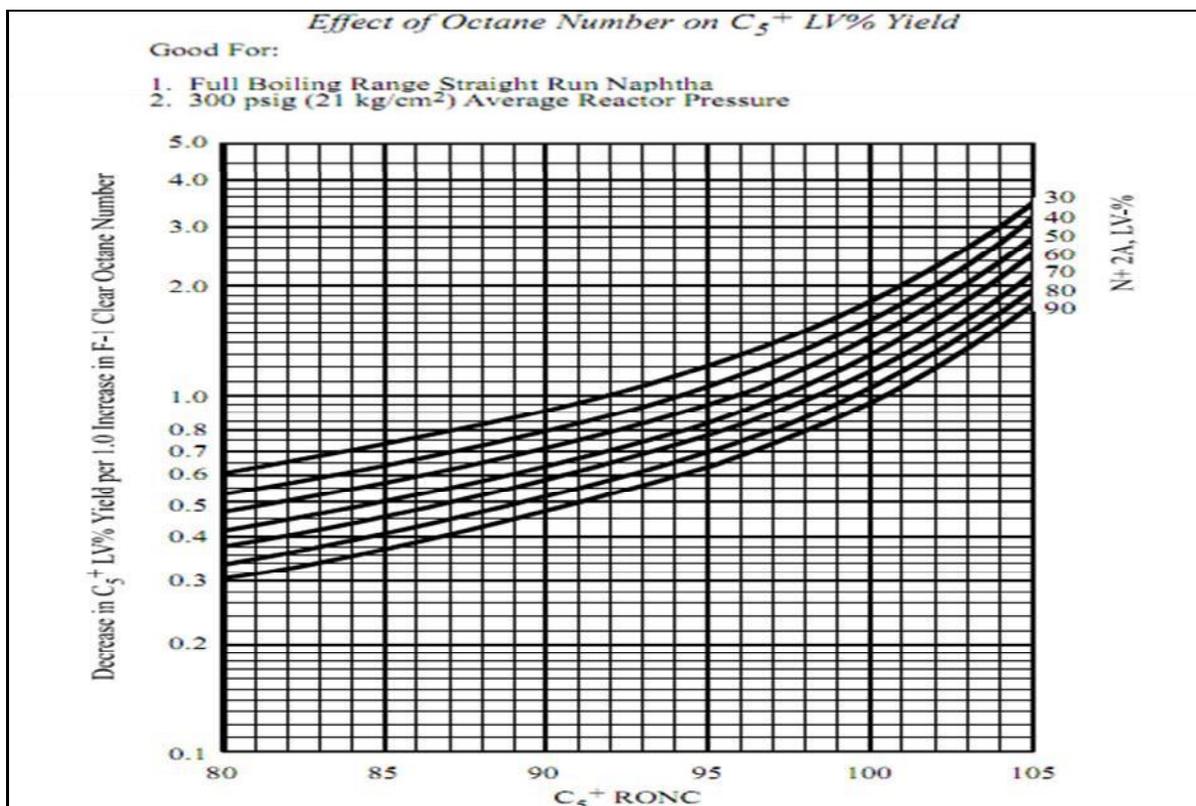


Figure 1-3 : Effet de l'indice d'octane sur le rendement du reformat.

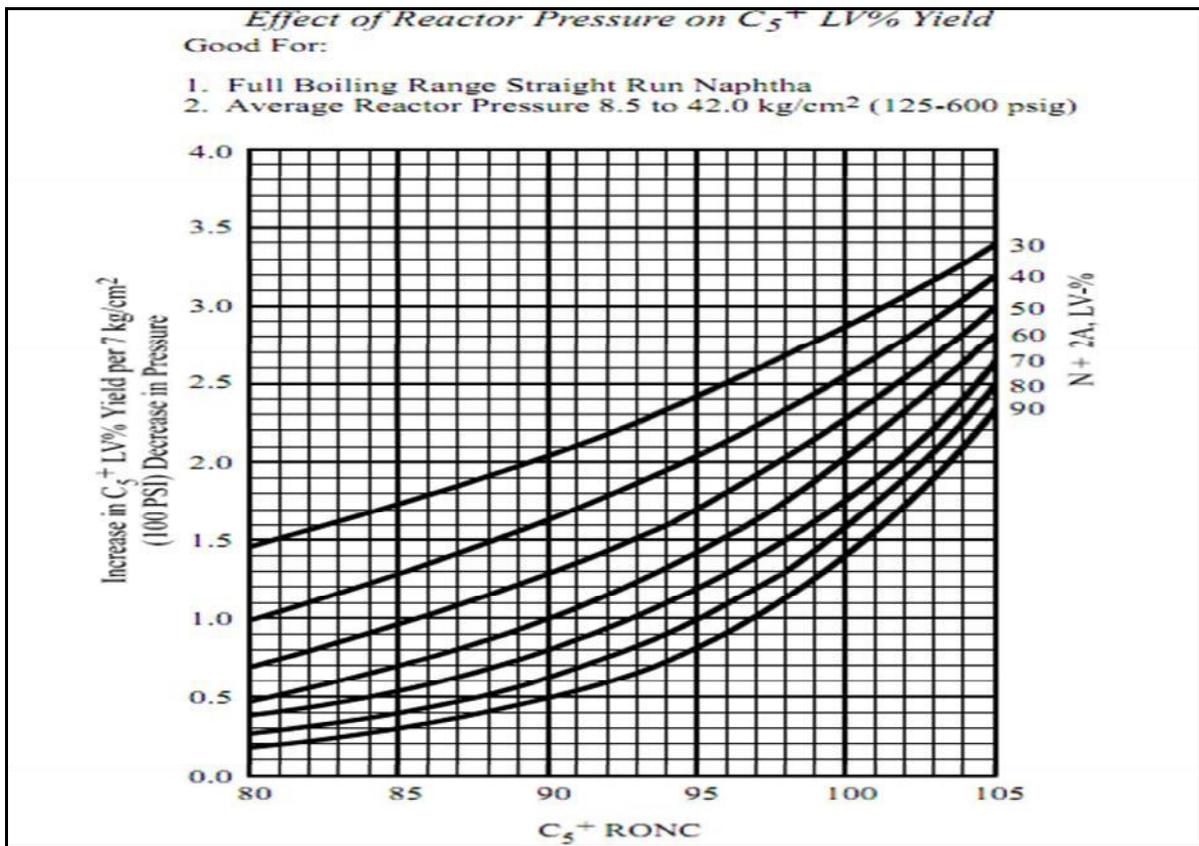


Figure 1-4 : Effet de la pression sur le rendement du reformat.

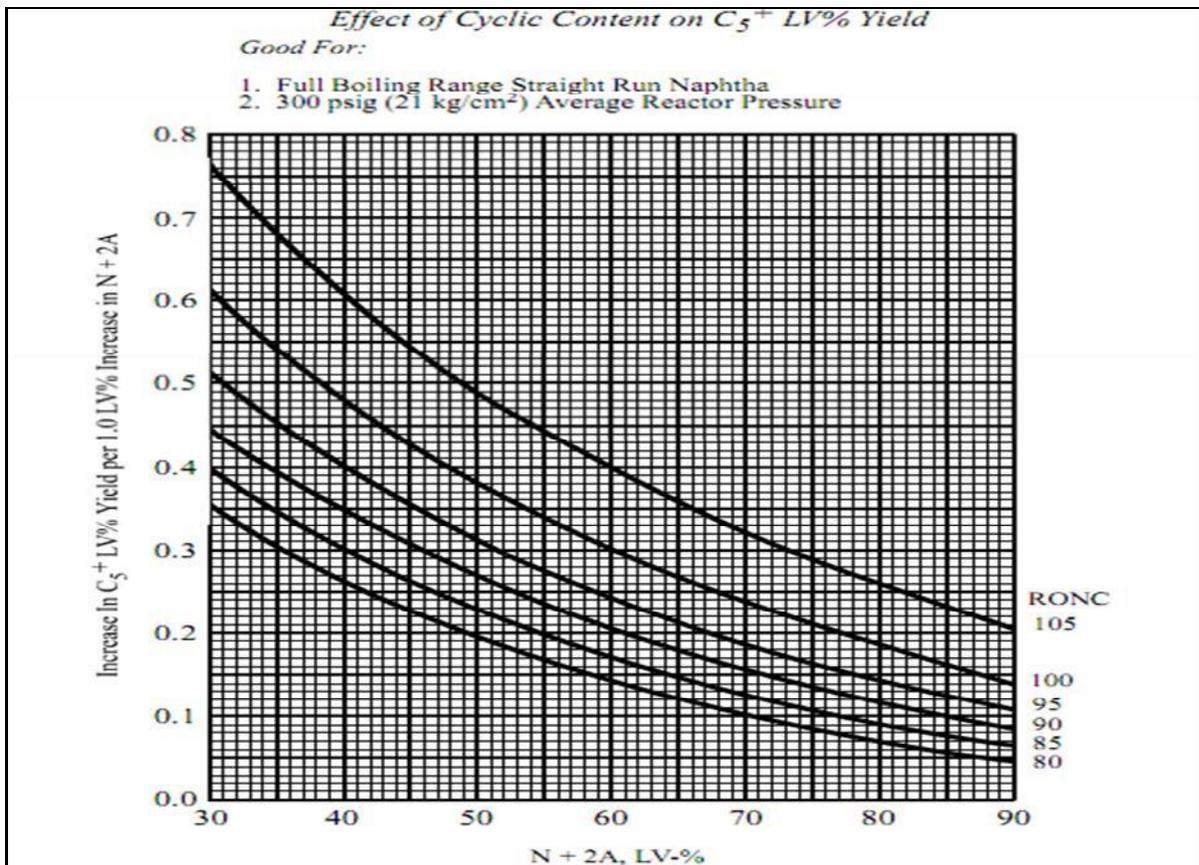


Figure 1-5 : Effet de la réformabilité ($N+2A$) sur le rendement du reformat.

Annexe

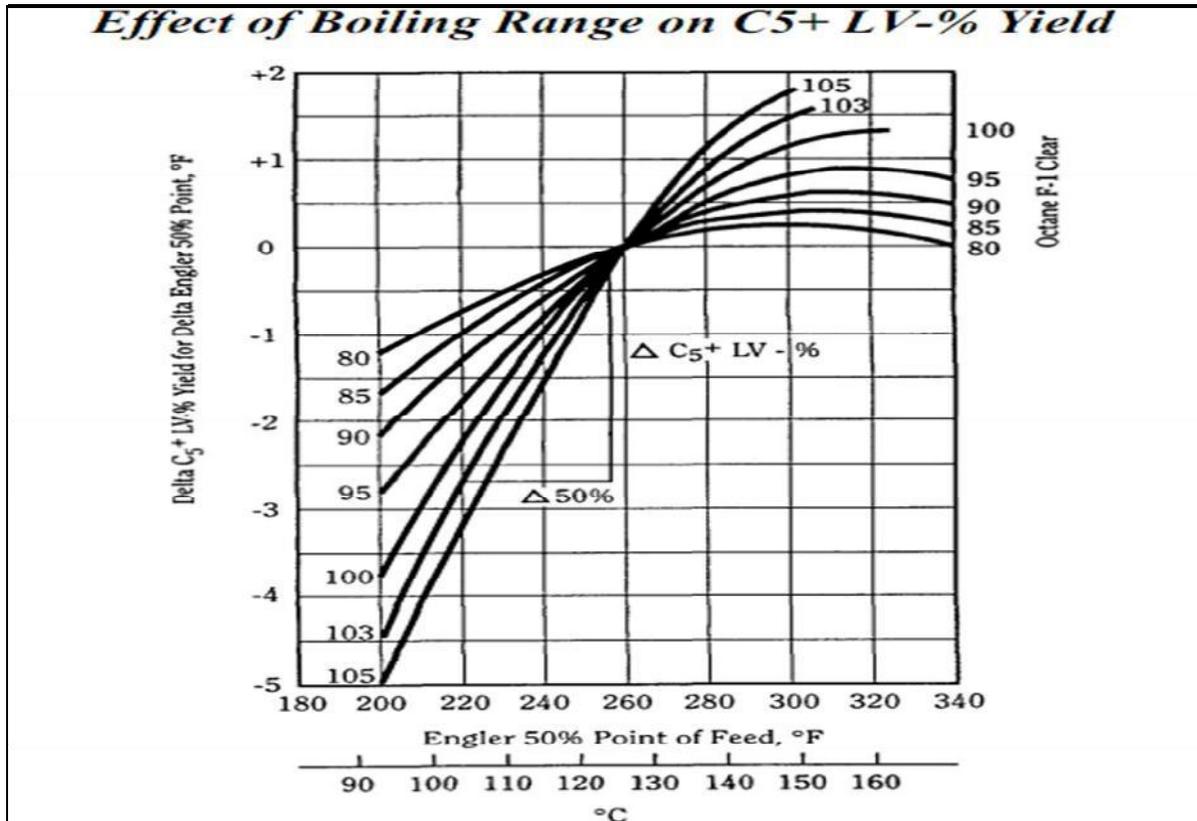


Figure 1-6 : Effet du point d'ébullition à 50% sur le rendement du reformat.

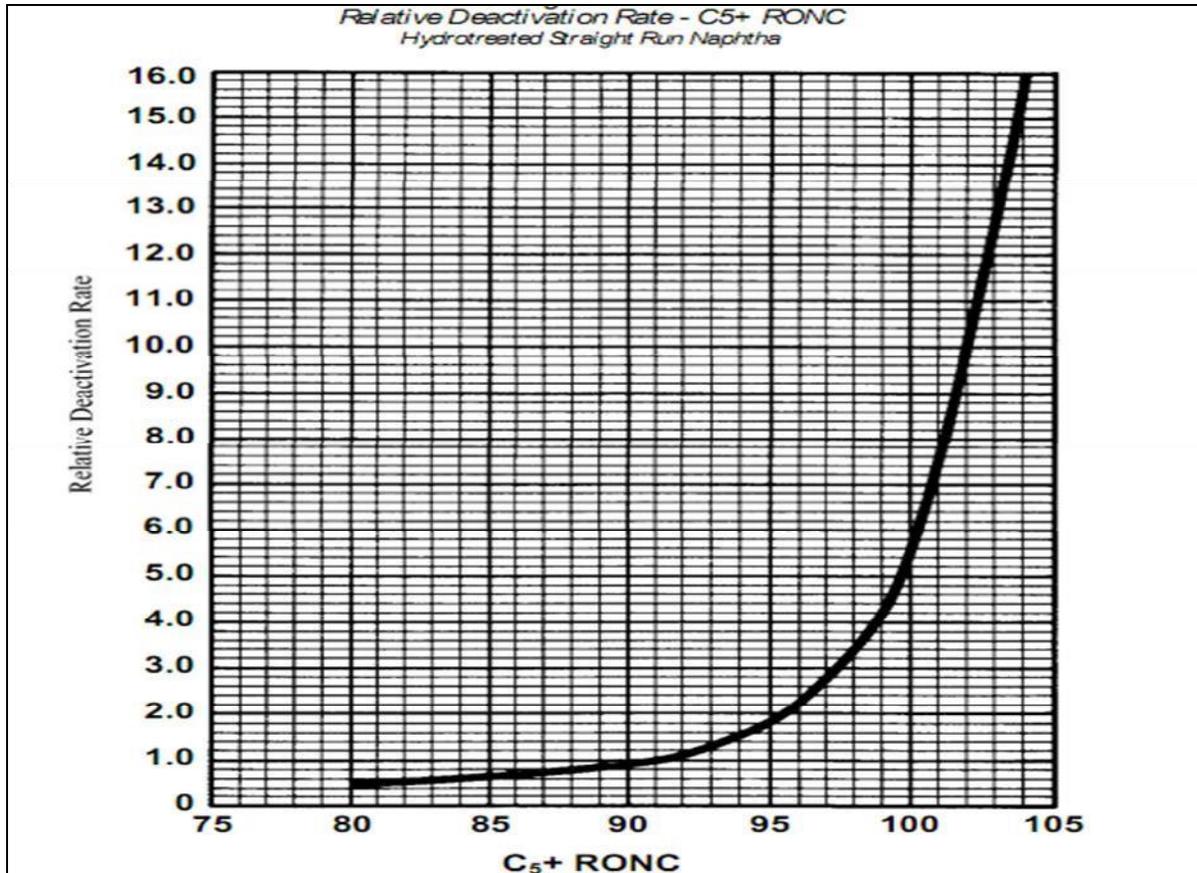


Figure 1-7 : La vitesse de désactivation relative à l'indice d'octane.

Annexe

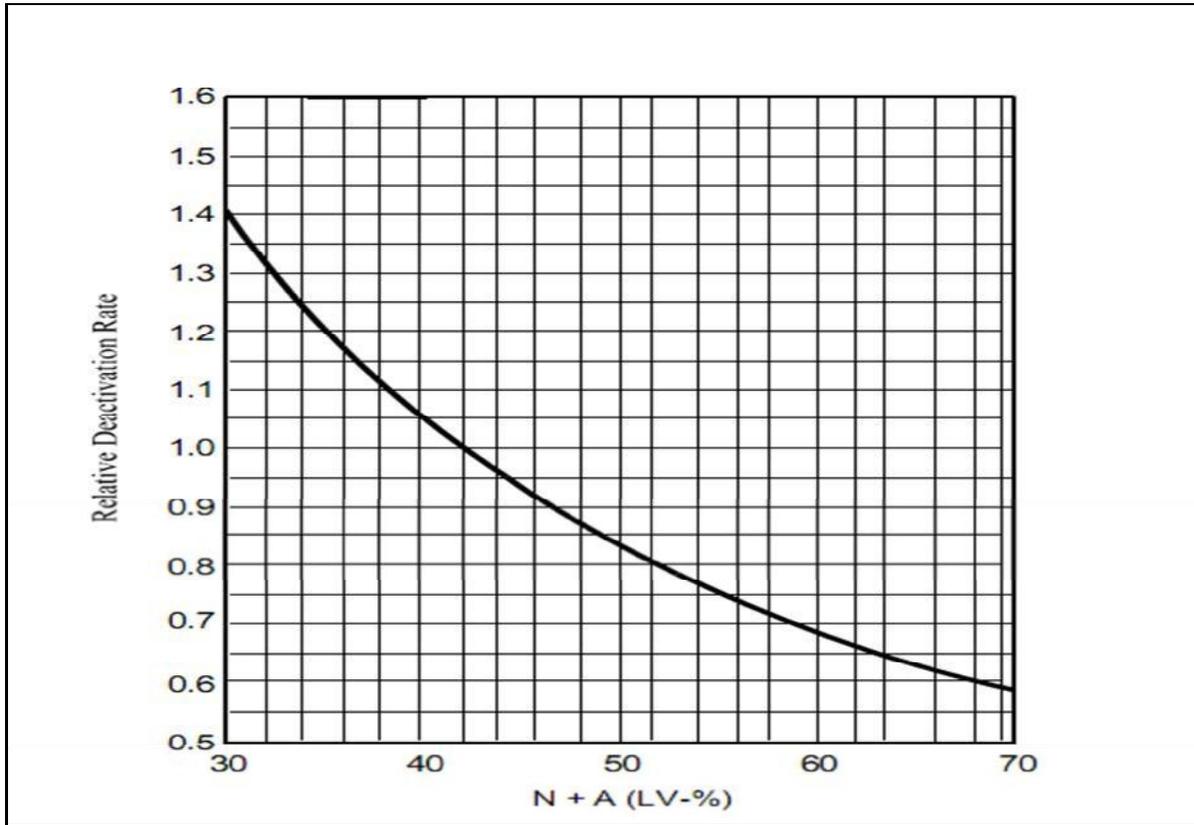


Figure 1-8 : La vitesse de désactivation relative à réformabilité (N+A).

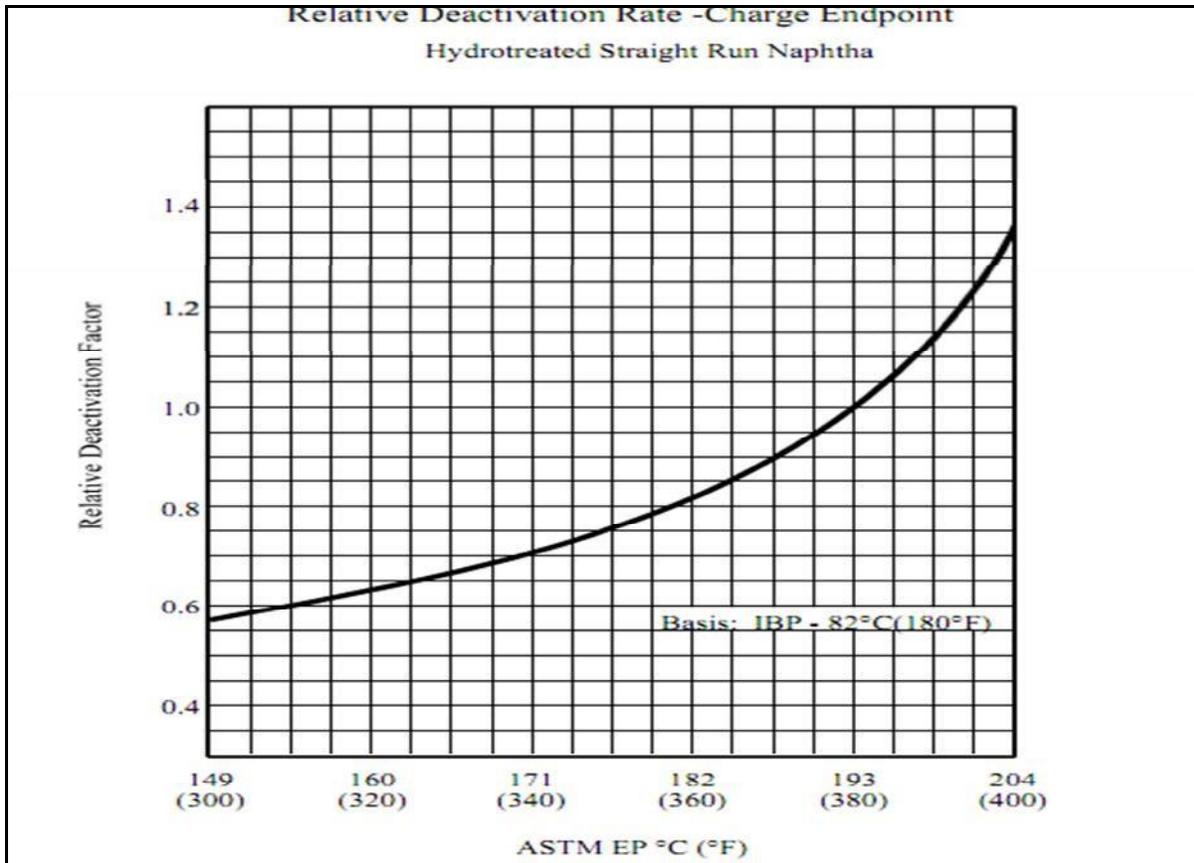


Figure 1-9 : La vitesse de désactivation relative à point finale de la charge. Page | 127

Annexe

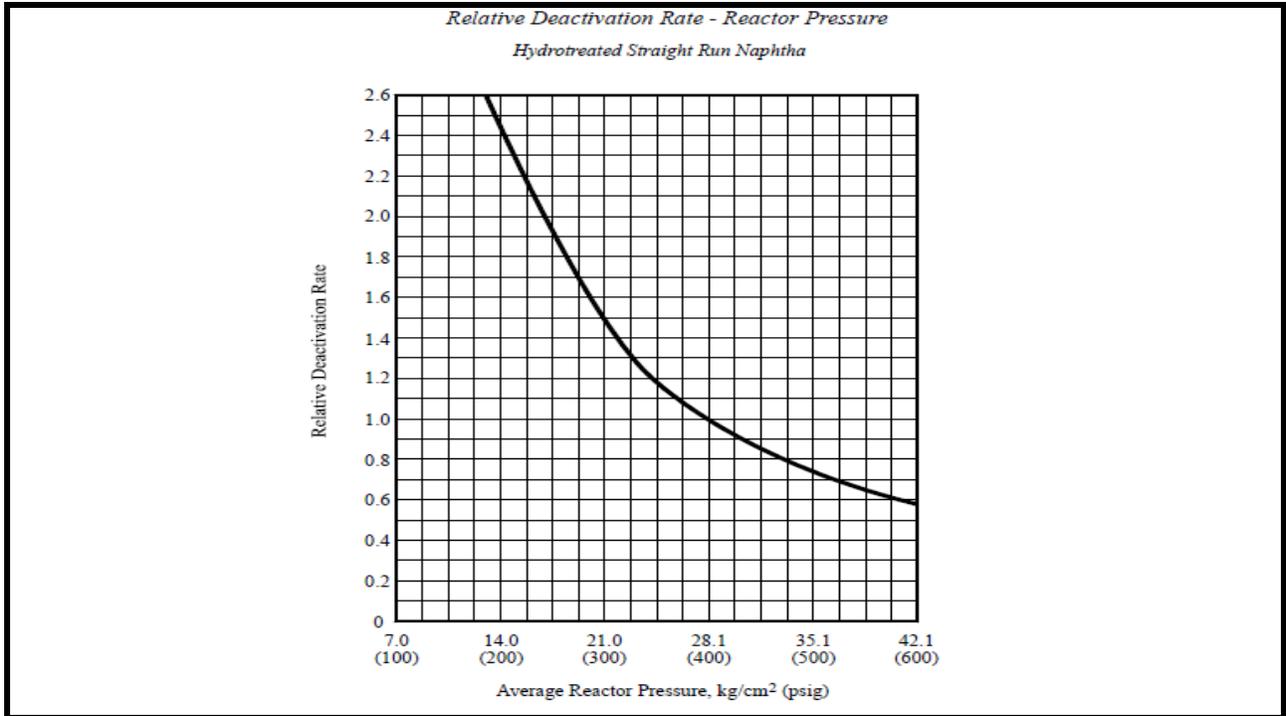


Figure 1-10 : Vitesse de désactivation relative à la pression moyenne de réacteur.

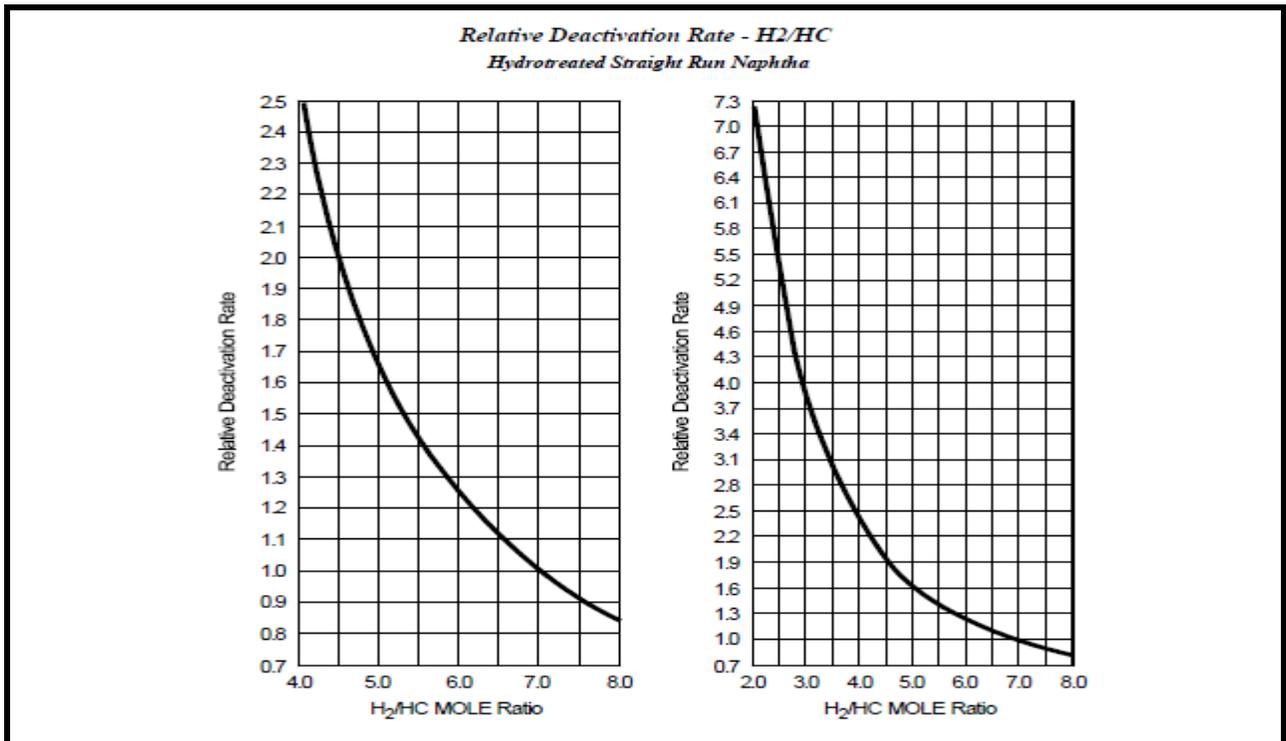


Figure 1-11 : vitesse de désactivation relative au rapport H₂/HC.

Annexe

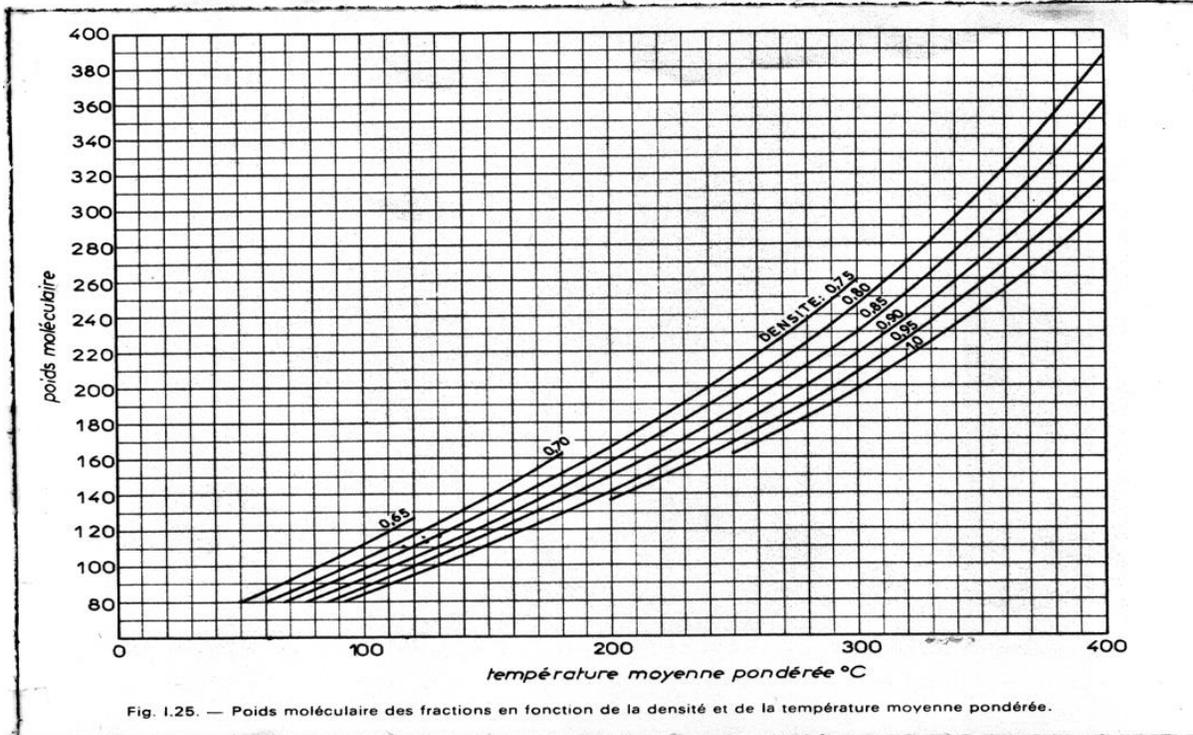


Fig. 1.25. — Poids moléculaire des fractions en fonction de la densité et de la température moyenne pondérée.

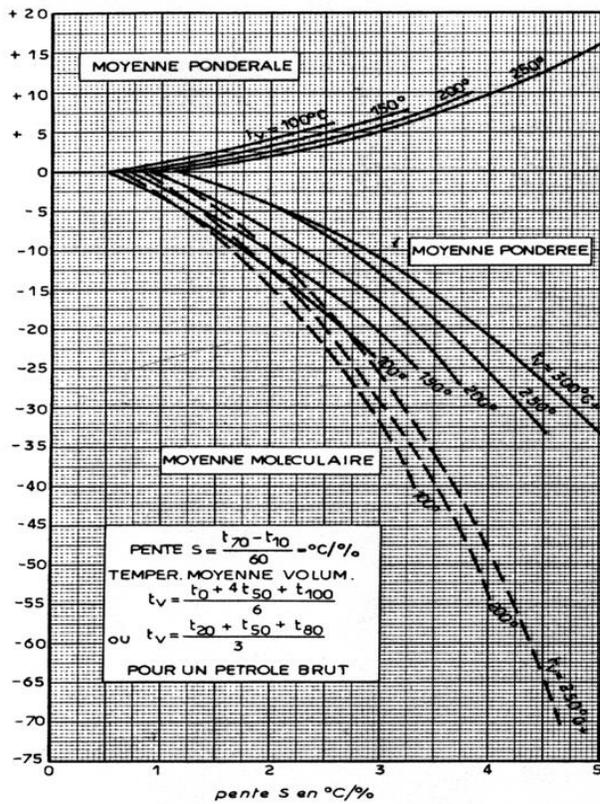


Fig. 1.26. — Détermination des températures moyennes d'ébullition à partir de la T.B.P.

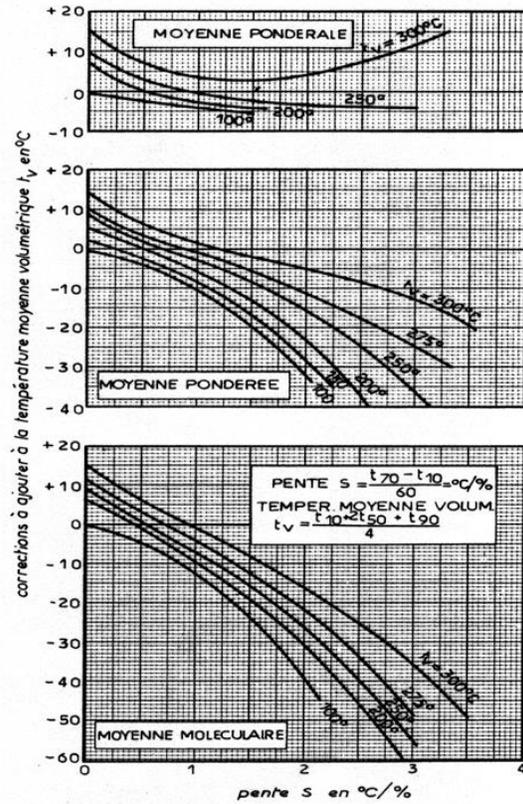


Fig. 1.27. — Détermination des températures moyennes d'ébullition à partir de l'A.S.T.M.

Figure 1.12 : La température moyenne pondéré en (°C).

Annexe

Annexe 2 : Les analyses des produits

reformulyzer		FC1 RA1K 22022017					
Data FileName	C:\Chem02\1\DATA\DI702\FC1 RA1K 22022017.d						
Operator	Admin						
Acquired On	2/22/2017 1:58:40 PM	Vial					
Processed On	2/22/2017 1:58:40 PM	Inj Volume					
Sample Name	FC1 RA1K 22022017						
Sample Group	FIANO Refomer feed						
Sample Type	FIANO SRN						
Instrument Method	FIANCO01						
Analysis Conditions							
A	3.3	A5Sep	120				
B	4.5	OlefinSep	150				
C	5						
E	7.5						
Normalized weight percent results							
C nr	Naph.	i Par.	n Par.	Cycl Ol.	Olef.	Arom.	Total
3							
4			1.02				1.02
5	0.22	0.13	0.10				0.45
6	4.71	5.06	7.96			1.20	18.95
7	4.97	9.06	4.14			1.94	20.11
8	7.60	14.28	6.90			3.14	32.11
9	9.97	7.56		0.06		2.39	19.99
10	2.00	4.94			0.04	0.28	7.26
11	0.04			0.05			0.09
12+							
Poly	0.01						0.01
Total	29.73	41.04	20.14	0.11	0.04	8.95	100.00
Normalized volume percent results							
C nr	Naph.	i Par.	n Par.	Cycl Ol.	Olef.	Arom.	Total
3							
4			1.30				1.30
5	0.21	0.16	0.12				0.49
6	4.50	5.63	8.04			1.00	19.97
7	4.75	9.65	4.42			1.63	20.45
8	7.35	14.71	7.18			2.64	31.87
9	9.27	7.58		0.05		2.01	18.91
10	1.81	4.64			0.04	0.24	6.92
11	0.04			0.05			0.08
12+							
Poly	0.01						0.01
Total	27.95	42.56	21.85	0.10	0.04	7.51	100.00

Figure 2.1 : Analyse de la charge (Fond C1).

Annexe

سوناطراك

Activité Aval
Division Raffinage
Raffinerie de Skikda
DEPARTEMENT TECHNIQUE
SERVICE LABORATOIRE

UNITE 101 - 103

Rapport Journalier

Journée du : 22 02 2017

sonatrach

Produits Gazeux	Recycle Prétrait	Tête V. 6 Gaz	Tête C. 1 P. 5 Liquide	Recycle Flaz Forming	Gaz Sortie V. 32	Tête C. 31 Gaz	Tête C. 31 Liquide	Gaz Sortie V. 39	Gaz d'App. Prét.
Prise d'Echantillonnage	SD. 1	SA. 4	SA. 3	SD. 2	SA. 5	SA. 8	CAT	SD. 3	SA. 2
COMP. C C				GRM					
H2 % MOLES	78,69	11,81		79,68					
C 1	7,81	6,34		7,40			1,42		
C 2	7,33	36,25		7,17			8,66		
C 3	3,04	21,82		2,67			61,2		
IC 4	0,92	7,11		0,85			18,52		
NC 4	0,45	3,22		0,48			9,15		
IC 5	0,23	1,41		0,11			0,48		
NC 5	0,24	1,19		0,11			0,57		
C 7	1,29	10,85		1,49					
INS C 4									
DENSITE A 15 °C				0,896			0,5163		
DENSITE SHILLING	0,2986	1,3496		12					
H 20 EN PPM									
INS C 5									
H2S PPM									
HCL PPM				0,8					
BENZENE									
P. MOLECULAIRE	8,63	39,01		8,37					
HEURE									

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

LE CHEF DE SERVICE LABORATOIRE

Figure 2.2 : Analyses de la tête V55, la tête V6, la tête C7 et GRM.

Annexe

Activité Aval
Division Raffinage
Raffinerie de Sakka

Sonatrach

DEPARTEMENT TECHNIQUE

SERVICE LABORATOIRE

UNITE 100

Rapport Journalier

Journée du : 22/02/2017

Produits Gazeux	Recycle Prét-trait	Tête V. 6 Gaz	Tête C. 1 P. 3 Liquide	Recycle Magna	Gaz Sortie Tête C. 2	Tête C. 4 Gaz	Tête C. 4 Liquide	Fond C. 7	Tête C. 7
COMP. C C									
H2 % MOLES									
C 1									
C 2									
C 3									
I C 4							2,79	0,07	
N C 4							6,39	2,33	
I C 5							13,67	6,66	
N C 5							21,54	17,00	
C 6							21,81	21,05	
C 7							32,51	52,12	
INS C 4									
DENSITE A 15 °C							0,6235	0,6343	
DENSITE SHILLING									
H 20 EN PPM									
INS C 5									
<i>Benzène</i>							1,29	1,77	
HCL PPM									
BENZENE									
P. MOLECULAIRE									
HEURE									

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

LE CHEF DE SERVICE LABORATOIRE

Figure 2.3 : Analyses de la tête C4 et le fond C7.

Annexe

reformulyzer		FC4 RA1K 22/02/2017					
Data File Name	C:\Chem32\INDATA\01702\FC4 RA1K 22022017.d						
Operator	Admin						
Acquired On	2/22/2017 3:21:23 PM	Vial	102				
Processed On	2/22/2017 3:21:25 PM	Inj Volume	0.1 µl				
Sample Name	FC4 RA1K 22/02/2017						
Sample Group	FIANO Refomer feed						
Sample Type	FIANO_SRN						
Instrument Method	FIANCO01						
Analysis Conditions							
A	3.3	A5Sep	110				
B	4.5	OlefinSep	150				
C	5						
E	7.5						
Normalized weight percent results							
C-nr	Naph.	i-Par.	n-Par.	Cycl Ol.	Olef.	Arom.	Total
3		0.18					0.18
4		1.06	1.03		0.12		2.20
5	0.29	2.37	1.63	0.29			4.52
6	0.75	7.66	2.07	0.43		5.35	16.25
7	0.74	11.58	0.48	0.15		13.90	26.85
8	0.47	6.16	5.25	0.03		16.99	28.90
9	0.20	2.49		0.01		7.75	10.45
10		0.50				9.58	10.08
11							
12+		0.01				0.42	0.44
Poly	0.14						0.14
Total	2.52	32.01	10.45	0.90	0.12	53.99	100.00
Normalized volume percent results							
C-nr	Naph.	i-Par.	n-Par.	Cycl Ol.	Olef.	Arom.	Total
3		0.28					0.28
4		1.44	1.38		0.15		2.97
5	0.24	2.99	2.00	0.29			5.52
6	0.76	8.97	2.42	0.42		4.69	17.26
7	0.75	13.01	0.54	0.14		12.35	26.79
8	0.47	6.69	5.76	0.03		15.08	28.02
9	0.19	2.63		0.01		6.85	9.69
10		0.51				8.46	8.97
11							
12+		0.01				0.37	0.38
Poly	0.12						0.12
Total	2.52	36.53	12.10	0.89	0.15	47.81	100.00

Figure 2.4 : Analyse de réformât (Fond C4).

Annexe

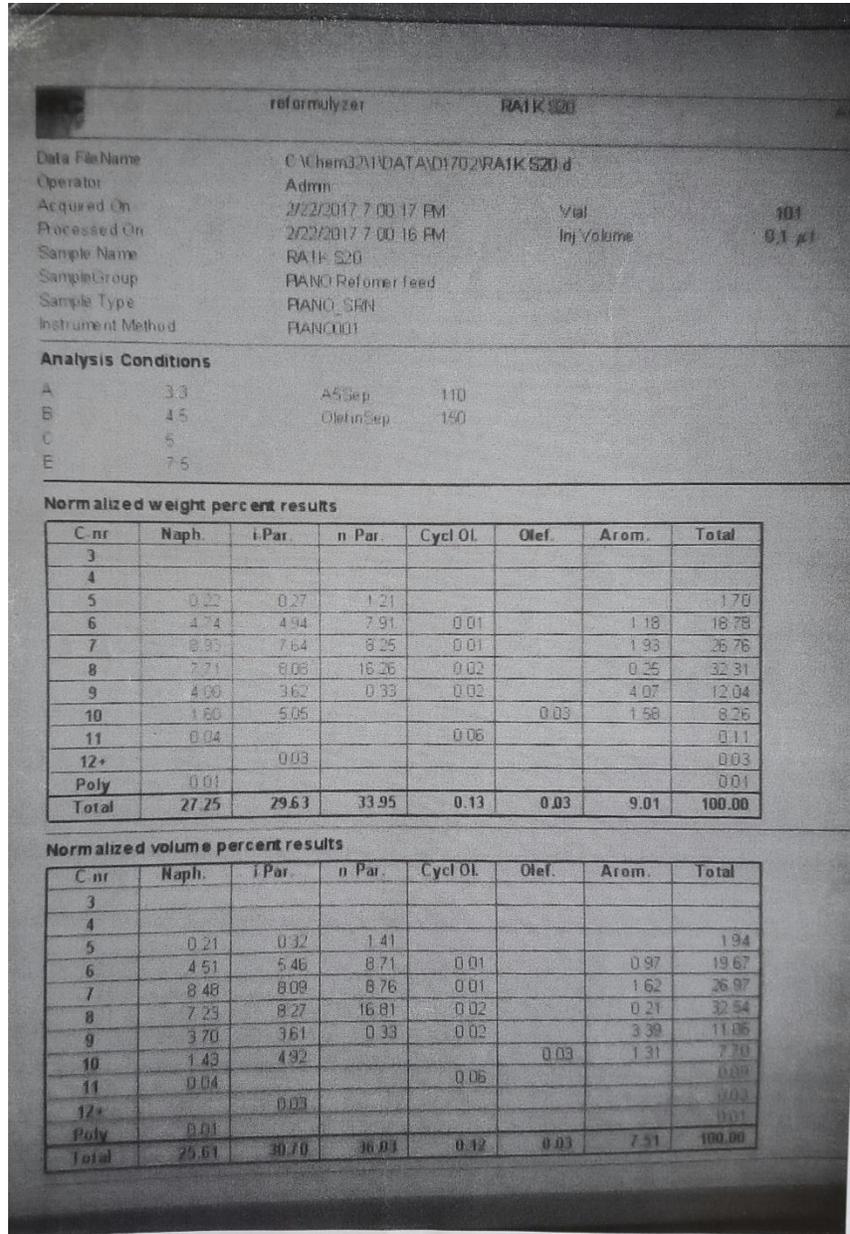


Figure 2.5 : Analyse de la charge (Bac S20).

Annexe

Data File Name		C:\Chem32\DATA\DI702\FV5_RAIK_22022017_4			
Operator		Admin			
Acquired On		2/22/2017 5:18:08 PM	Val		
Processed On		2/22/2017 5:18:10 PM	Inj Volume		
Sample Name		FV5_RAIK_22/02/2017			
Sample Group		FIANO Refomer feed			
Sample Type		FIANO_SRN			
Instrument Method		FIAN001			

Analysis Conditions				
A	3.3	A5Sep	120	
B	4.5	OlefinSep	150	
C	5			
E	7.5			

Normalized weight percent results							
C-nr	Naph.	i Par.	n Par.	Cycl Ol.	Olef.	Arom.	Total
3		0.18					0.18
4		1.08			0.12		1.20
5	0.85	2.43	2.13	0.31			5.73
6	8.11		5.15	0.46		5.47	20.19
7	0.75	6.51	3.34	0.16		14.22	26.98
8	0.48	4.96	2.42	0.05		17.60	25.51
9	0.17	1.49		0.02		7.72	9.41
10	0.23	0.27				9.76	10.26
11							
12+		0.09				0.43	0.52
Poly							
Total	11.60	19.01	13.04	0.99	0.12	55.23	100.00

Normalized volume percent results							
C-nr	Naph.	i Par.	n Par.	Cycl Ol.	Olef.	Arom.	Total
3		0.29					0.29
4		1.49			0.16		1.65
5	0.90	3.11	2.67	0.31			6.98
6	9.33		6.11	0.46		4.66	30.56
7	0.77	9.70	3.82	0.16		12.83	26.48
8	0.48	5.47	2.68	0.05		15.86	24.46
9	0.17	1.60		0.02		6.94	8.73
10	0.22	0.28				9.77	10.27
11							
12+		0.09				0.43	0.52
Poly							
Total	11.88	22.03	15.29	1.00	0.16	49.65	100.00

Figure 2.6 : Analyse du ballon Fond V5 (Ballon de séparation gaz/liquide sortie section Réactionnelle).

Annexe

Annexe 3 : Données divers

Tableau 3.-1 : Facteurs de correction des densités.

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

Tableau 3.2 : Coefficients de correction de débits.

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

Annexe

Tableau 3.3 : Condition opératoire de l'unité U100 [33].

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

Tableau 3.5 : Condition opératoire de l'unité U100 (design) [29].

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

Annexe

Tableau 3.6 : Caractéristiques de chaque réacteur.

Type de catalyseur	Réacteur	Poids de catalyseur (kg)	Volume de lit catalytique (m ³)	Densité de lit catalytique (kg/m ³)
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	84.06	666.9
UOP R-86	100-R5	56,125	84.06	667.7
	TOTAL	139,124.5	208.82	