

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE FERHAT ABBAS - SETIF
FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

MEMOIRE

Présenté par

BOULTIF Walid

Pour obtenir le titre de **Magister**

OPTION

GENIE CHIMIQUE

THEME:

**Etude théorique du reformage catalytique: Application
à l'échelle industrielle.**

Soutenu publiquement le : 05/01/ 2012.

Devant la commission d'examen:

Président :	Pr. B.DJELLOULI	Professeur	Université Ferhat Abbas Sétif
Examineurs :	Pr. S.NACEF	Professeur	Université Ferhat Abbas Sétif
	Pr. M.BOUTAHALA	Professeur	Université Ferhat Abbas Sétif
Rapporteur :	Dr. F.AMMARI	M C /A	Université Ferhat Abbas Sétif

Promotion: 2012

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé à l'unité 100 - section Magnaforming et au laboratoire d'analyses (Sonatrach "Activité Aval"-Division Raffinage-Raffinerie de Skikda).

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur Azzedine HAMMOUDA, chef de département de production de la Raffinerie de Skikda, pour avoir proposé et dirigé ce travail pour la confiance qu'il m'a témoigné en m'accueillant au sein de son département pendant ces mois d'apprentissage.

Je remercie vivement Madame BOURENANE (AMMARI) - Fatima, pour avoir accepté d'encadrer ce travail, permis son aboutissement; aussi pour la grande liberté dont j'ai pu bénéficier que ce soit pendant la phase recherche ou la phase rédaction.

Mes remerciements s'adressent au personnel de l'unité 100, plus particulièrement à Mr AGGOUNE el Arbi et M' KIHIL Taher chef de section, pour leurs précieux conseils et pour m'avoir mis à l'aise dès le premier jour.

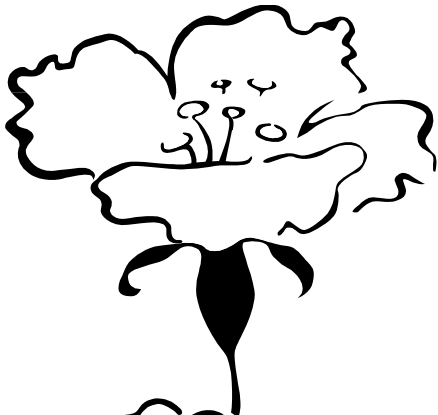
Je témoigne ma profonde gratitude à Monsieur MERABET Ahmed, dont l'orientation a contribué à la finalisation de ce mémoire.

Je suis très sensible à l'honneur que me fait le Professeur .B. DJELLOULI, chef de Laboratoire de Génie des Procédés Chimiques (LGPC), en acceptant de présider le jury.

Je suis également reconnaissant aux Professeurs. M .BOUTHALIA et au Pr. S. NACEF d'avoir bien voulu juger ce travail. J'exprime ma profonde reconnaissance à tous les enseignants qui ont contribué à notre formation.

Et par crainte d'avoir oublié quelqu'un, que tous ceux et celles aux quelles je suis redevables se voient ici vivement remercié.

DEDICACES



Je dédie ce travail

À ma mère en témoignage de mon affection et mon admiration pour son courage et sa dignité et à qui je ne saurai jamais exprimer toute ma reconnaissance...

À mon père qui m'a tout donné et qui a su de ses précieux conseils m'inspirer le sens de la dignité, du courage et du travail, qu'il trouve ici l'accomplissement de tous ses vœux...

À ma fiancée, À ma sœur, À mes frères à qui je souhaite beaucoup de réussite.

À tous mes amis, amies et camarades en témoignage de mes plus profondes amitiés et ma sincère sympathie.

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

● ملخص

التحسين أو الإصلاح التحفيزي واحد من بين العمليات الجوهرية الأساسية في عملية تكرير البترول، و التي تسمح بتحويل نافثا البترول من وقود أولي بسيط ذو درجة أوكتان المنخفضة إلى وقود ذي درجة أوكتان المرتفعة، كما نحصل من خلال العملية التحفيزية على مواد أخرى كالهيدروجين و نواتج أخرى خفيفة.

لقد قمنا بدراسة التحسين التحفيزي الخاص بالنفط لأنظمة تحفيزية ثلاثة مزودة ومصنفة من طرف أنغلهاارد E601 - E803 و E801/E803، هذه الأنظمة هي محفزات من نوع ثنائي معدن (Pt-Re).

كما ناقشنا تأثير و دور نوع المحفز من خلال دور و تأثير المعادن في التحويل إلى المركبات العطرية. و قمنا كذلك بدراسة و فحص دوري لأثر الكبريت الداخل في محتوى النفط عند التأثير في الأداء التحفيزي عند المحفزات الثلاثة.

الكلمات الرئيسية: الإصلاح التحفيزي، نافثا، درجة أوكتان، Pt-Re، المركبات العطرية، الكبريت.

● Abstract

Catalytic naphtha reforming is a major process in petroleum refining, converting low-octane naphtha petroleum to high-octane number which can be blended into gasoline, other valuable by products include hydrogen and cracked light gases are also obtained.

We have studied naphtha catalytic reforming on three industrial catalytic system supplied by Engelhard noted E601 - E803 and E801/E803, these catalytic system are based on Pt-Re bimetallic.

We have discussed the effect of catalyst type, the metal quantity on the aromatic product yield.

We have also examined the effect of sulfur quantity in naphtha feed of the performance of three catalysts.

Keywords: reforming, naphtha, octane number, Pt-Re, aromatics, sulfur.

● Résumé

Le reformage catalytique est un procédé majeur dans le raffinage du pétrole, il permet de convertir les coupes naphta de pétrole à faible indice d'octane en bases pour carburant à haut indice d'octane. D'autres produits sont obtenus par le reformage, à savoir l'hydrogène et les produits légers.

Nous avons étudié le reformage catalytique de coupe naphta sur trois systèmes catalytiques industriels, fournis par Engelhard E601 - E803 et E801/E803, ces systèmes sont de type bimétalliques Pt-Re.

Nous avons discuté l'effet de type de catalyseur, de la teneur en métaux sur le rendement en produits aromatiques.

Nous avons également examiné l'effet de la teneur en soufre dans la charge naphta sur la performance catalytique des trois catalyseurs.

Mots clés : reformage, naphta, indice d'octane, Pt-Re, aromatiques, soufre.

Nomenclature

NOMENCLATURE

A : aromatiques (% vol)

As : Arsenic.

DCP: Di chloro propane.

DMDS: Disulfure de diméthyle.

e : entrée de réacteur.

E.601 : le premier d'Engelhard important catalyseur de Pt/Re (série E.600).

E.801 : 1^{ère} Magnaforming catalytique Engelhard (série E.800) de Pt/Re à base d'alumine.

E.803 : 3^{ème} Magnaforming catalytique Engelhard (série E.800) de Pt/Re à base d'alumine.

E_F : L'écart de facteur de correction pour chaque paramètre.

f : facteur de correction de densité.

F_{correct} : Le facteur de correction de la température.

F_{correct cat Neuf} : Le facteur de correction pour chaque paramètre au catalyseur Neuf.

F_{correct Cat Actuel} : Le facteur de correction pour chaque paramètre au catalyseur Actuel.

F_{désact} : facteur de désactivation relatif.

G : débit massique (Kg/h).

G_{CH}: débit massique de la charge (Kg/h).

G_{GRM}: débit massique de gaz de recyclage (Kg/h).

H₂% : pureté de l'hydrogène (%).

Inj_{HCl} : la quantité d'HCl injecté avec la charge (ppm).

Inj_{H₂O} : la quantité de l'eau injectée avec la charge (ppm).

M : masse molaire (Kg/Kmol) ou (g/mole).

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

M_{Cl} : la masse moléculaire de Chlore (g/mole).

M_{H_2O} : la masse moléculaire de l'eau (g/mole).

Mo : molybdène.

N : naphtènes (% vol).

Ni : nickel.

NO : nombre d'octane.

O : oléfines (% vol).

P : pression (kg/cm^2).

ΔP : perte de charge (kg/cm^2).

P_{ara} : paraffines (% vol).

PI: point initial.

PF: point final.

Pb: plomb.

$PM_{\text{CH}} \equiv M_{\text{CH}}$: le poids moléculaire de la charge d'hydrocarbure (g/mole).

PM_{GRM} : le poids moléculaire d'un gaz recyclage Magnaforming (g/mole).

Pt : platine.

R : le rapport H_2/HC .

RdI : le rapport de facteur de désactivation relative.

R_1 : réacteur de prétraitement.

$R_2 R_3 R_4 R_5$: les 4 réacteurs de la section Magnaforming.

Re : rhénium.

s : sortie de réacteur.

S : le soufre.

S_e : La sélectivité des paraffines en aromatiques.

T: Température ($^{\circ}\text{C}$).

Te_i : Température d'entrée d'un réacteur i ($^{\circ}\text{C}$).

Ts_i : Température de la sortie d'un réacteur i ($^{\circ}\text{C}$).

T_p : Taux de conversion des paraffines (% vol).

ΔTi : La différence de température dans chaque réacteur ($^{\circ}\text{C}$).

ΔT_{total} : La somme des différences de température dans chaque réacteur ($^{\circ}\text{C}$).

X_{H_2O} : la quantité de l'eau contenu dans le gaz de recyclage (ppm).

X_{Cl} : la quantité d'HCl contenu dans le gaz de recyclage (ppm).

V_{Cat} : Le volume de catalyseur (m^3).

V_{Ch} : Le débit volumique de la charge (m^3/hr).

V_{GRM} : Débit volumique du gaz de recyclage (Nm^3/h).

V_{VH} : vitesse spatiale de la charge (h^{-1}).

$WATB$: Température moyenne pondérée du lit catalytique ($^{\circ}F$).

ρ_4^{15} : Masse volumique de la charge à $15^{\circ}C$ du liquide (Kg/m^3).

Liste des tableaux

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I

Tableau I. 1 : Indice d'octane recherche de composés à sept atomes de carbone.....	7
Tableau I. 2 : Les valeurs de ΔH des 4 différentes réactions.....	8

Chapitre II

Tableau II. 1 : Composition de la charge Naphta B.....	30
Tableau II. 2: Distillation ASTM du naphta B.....	31
Tableau II. 3 : Les impuretés métalliques de la coupe naphta B après le prétraitement.....	31
Tableau II. 4 : Composition de gaz recyclage Magnaforming (GRM).....	32
Tableau II. 5 : Répartition du catalyseur dans les réacteurs	36
Tableau II. 6 : Conditions opératoires du catalyseur (Température).....	36
Tableau II. 7: Conditions opératoires du catalyseur (Pression).....	37

Chapitre III

Tableau III. 1 : Catalyseur E.601 – Conditions opératoires.....	47
Tableau III. 2: Catalyseur E.601 – Propriétés de la charge utilisée (Naphta).....	47
Tableau III. 3 : Catalyseur E.601 – Bilan globale de la production des gaz	48
Tableau III. 4 : Catalyseur E.601 – Bilan globale de la production des liquides.....	48
Tableau III. 5 : Catalyseur E.601 – le rendement total en produits.....	49
Tableau III. 6: La teneur en aromatiques de l'essence produite sur le catalyseur 601.....	49
Tableau III. 7 : Catalyseur E.803 – Conditions opératoires.....	50
Tableau III. 8: Catalyseur E.803 – Propriétés de la charge utilisée (Naphta).....	50
Tableau III. 9 : Catalyseur E.803 – Bilan globale de la production des gaz	51
Tableau III. 10 : Catalyseur E.601 – Bilan globale de la production des liquides.....	51
Tableau III. 11 : la composition du produit en pourcentage massique de E.803.....	52
Tableau III. 12 : la teneur en aromatiques de l'essence produite sur le catalyseur E803.....	52
Tableau III. 13 : Le rendement en reformats en pourcentage massique obtenu sur les deux catalyseurs.....	52

Tableau III. 14: Teneur en aromatique % pds dans C_6^+	53
Tableau III. 15: Indice d'octane des deux catalyseurs.....	54
Tableau III. 16 : Evolution traitement par cycle du catalyseur E.601.....	55
Tableau III. 17: Evolution traitement par cycle du catalyseur E.803.....	56
Tableau III. 18 : L'évolution de la quantité de coke déposé en fonction de cycle catalytique....	59
Tableau III. 19 : Conditions opératoires (10 ^{ème} cycle).	61
Tableau III. 20 : Rendement en % pds sur la charge (10 ^{ème} cycle).....	62
Tableau III. 21 : Composition du reformat en % Pds (10 ^{ème} cycle).....	62
Tableau III. 22 : Récapitulation des résultats d'analyses (ENGELHARD): Spécification de l'échantillon.....	64
Tableau III. 23 : Récapitulation des résultats d'analyses (ENGELHARD): métaux alcalins.....	65
Tableau III. 24 : Récapitulation des résultats d'analyses (ENGELHARD): métaux basiques...	65
Tableau III. 25 : Récapitulation des résultats d'analyses (ENGELHARD): total des métaux...	65
Tableau III. 26: Spécification de nouveau catalyseur E.801.....	68
Tableau III. 27 : Premier test de performance de nouveau catalyseur (les données).....	69
Tableau III.28: Données de bases pour les constituants liquides et pour les constituants gazeux.....	70
Tableau III. 29 : Données de la composition en % poids des produits légers.....	71
Tableau III. 30 : Données du bilan en poids des produits légers	71
Tableau III. 31 : Rendements en produits légers.....	72
Tableau III. 32 : Rendements en Aromatiques.....	72
Tableau III. 33 : Calcul des paramètres de fonctionnement de la section Magnaforming: Rapport hydrogène/hydrocarbure (H_2/HC).....	74
Tableau III. 34 : Calcul des paramètres de fonctionnement de la section Magnaforming: Rapport Eau / Chlore de la fonction acide	74
Tableau III. 35 : Calcul des paramètres de fonctionnement de la section Magnaforming: Température moyenne pondérée du lit catalytique.....	75
Tableau III. 36 : La vitesse spatiale VVH.....	75
Tableau III. 37 : Débit volumique (PONA) dans la charge et dans le réformat	76
Tableau III.38: Les conditions opératoires pour un catalyseur neuf et un catalyseur usé.....	78
Tableau III.39: Les facteurs de correction de la température.....	78
Tableau III.40: Les écarts de correction.....	78
Tableau III. 41 : Chute de température le long du lit catalytique.....	79
Tableau III. 42 : Perte de charge le long du lit catalytique.....	80

Tableau III. 43: les données des variables influents sur la stabilité du catalyseur pour le cas de base et le cas actuel.....	81
Tableau III.44: Les facteurs de désactivation relatifs pour le cas de base et le cas actuel	81

Liste des figures

LISTE DES FIGURES

Chapitre I

Figure I- 1: Influence de la température et de la pression sur la fraction molaire de naphtènes résiduels pour les hydrocarbures à 6 et 7 atomes de carbone.....	9
Figure I- 2: Variation de la fraction molaire des hydrocarbures en fonction de la pression et de la température pour l'équilibre	10
Figure I-3: Reformage catalytique –schéma de principe.....	14
Figure I-4: Reformage catalytique – Prétraitement.....	15
Figure I-5: Reformage catalytique semi régénératif classique.....	16
Figure I-6: Reformage régénératif - Procédé U.O.P (platforming continu)....	17
Figure I-7: Reformage régénératif. Procédé I.F.P.....	18

Chapitre II

Figure II- 1: Section d'hydrotraitement.....	23
Figure II- 2: Section de Magnaforming.....	26
Figure II- 3: Section de fractionnement.....	28
Figure II- 4: Le Réacteur de reformage à lit fixe - section magnaforming.....	30
Figure II- 5: Catalyseur bi fonctionnels du reforming catalytique.....	33
Figure II-6: Réactions schématiques de l'élution du chlore.....	34
Figure II-7: Réaction schématiques de la chloration de l'alumine en présence de CCl_4	35
Figure II-8: Procédure de la régénération.....	43
Figure II-9: Cycle d'activation – régénération.....	45

Chapitre III

Graphe III-1: Evolution traitement par cycle du catalyseur E.601.....	57
Graphe III-2: Evolution traitement par cycle du catalyseur E.803.....	57
Graphe III-3: Traitement comparatif par cycle des catalyseurs E.601 & E.803.....	58
Graphe III-4: Comportement du catalyseur lors de la dernière mise en service à 60%.....	63
Graphe III-5: Dernière tentative de mise en service de l'unité à 60%.....	63

Sommaire

SOMMAIRE

Nomenclature.....	i
Liste des Tableaux.....	ii
Liste des Figures	iii
Sommaire.....	iv

I. Introduction générale.....	1
--------------------------------------	----------

Chapitre I : Étude bibliographique.

I-1. Charges du reformage catalytique.....	3
I-2. L'indice d'octane.....	3
I-3. Réactions mises en jeu	
I-3-1. Déshydrogénation des naphtènes en HC aromatiques	4
I-3-2. Déshydrocyclisation des paraffines.....	4
I-3-3. Isomérisation.....	5
I-3-4. Hydrocraquage.....	5
I-3-5. Thermodynamique des réactions.....	7
I-4. Catalyseurs de reformage	
I-4-1. Désactivation des catalyseurs.....	12
I-4-1. Régénération des catalyseurs.....	12
I-5. Mise en œuvre industrielle	
I-5-1. Procédés principales de reformage.....	13
I-5-2. Section Prétraitement.....	14
I-5-3. Principe de fonctionnement	
I-5-3-1. Procédés semi-régénératifs et régénératifs cycliques.....	16
I-5-3-2. Procédés UOP régénératif (Platforming continu).....	17
I-5-3-3. Procédés IFP régénératif.....	18
I-6. But de travail.....	19

Chapitre II : Partie Expérimentale: matériels et méthodes.

II-1. Description de l'unité Magnaforming

II-1-1. Section hydrotraitement.....	20
II-1-2. Section Magnaforming.....	24
II-1-3. Section fractionnement.....	27
II-1-4. Section d'adsorption.....	29
II-1-5. Conditions opératoires.....	29
II-1-6. Réacteurs de reformage.....	29

II-2. Propriétés des réactifs

II-2-1. Composition de la charge Naphta B.....	30
II-2-2. Composition de Naphta B qui alimente la section Magnaforming.....	31
II-2-3. L'hydrogène : gaz de recyclage du Magnaforming.....	32

II-3. Catalyseur utilisés

● Traitement des catalyseurs

1) Chloration.....	34
2) Sulfuration.....	35
3) Répartition du catalyseur dans les réacteurs.....	36
4) Conditions opératoires du catalyseur.....	36

II-4. Définition et calcul des différentes grandeurs

II-4-1. Rapport H_2/HC	36
II-4-2. Calcul du rapport Eau/Chlore.....	37
II-4-3. Calcul de la teneur en chlore sur le support.....	38
II-4-4. Calcul de la conversion et de sélectivité	
1) Taux de conversion T.....	39
2) Sélectivité.....	39
II-4-5. La vitesse spatiale V_{VH}	40
II-4-6. Notion de Sévérité.....	40

II-5. Performances moyennes du reformage

✓ Rendement	41
✓ Stabilité	41
✓ Régénérabilité	41
✓ Désactivation du catalyseur	
1) Causes physiques	41
2) Empoisonnement par des impuretés	41
3) Encrassement par cokage	42

II-6. Procédure de la régénération de catalyseur

a) Combustion	44
b) Oxychloration	44
c) La réduction	44
d) La sulfuration	44
e) Redémarrage.....	45

Chapitre III : Résultats et discussions.

III-1 CATALYSEUR E601

III-1-1. Conditions opératoires.....	47
III-1-2. Propriétés de la charge utilisée (Naphta).....	47
III-1-3. Rendement en produits.....	48

III-2. CATALYSEUR E803

III-2-1. Conditions opératoires.....	50
III-2-2. Propriétés de la charge utilisée (Naphta).....	50
III-2-3. Rendement en produits.....	50

III-3. Etude comparative entre les deux catalyseurs E601 et E803

III-4. Indice d'octane des deux catalyseurs.....

III-5. Activité des catalyseurs E601 et E803

- Evolution traitement par cycle du catalyseur E.601.....55
- Evolution traitement par cycle du catalyseur E.803.....56
- Traitement comparatif par cycle des catalyseurs E.601 & E.803.....58

III-6. Etude de désactivation du catalyseur E803

- Cokage du catalyseur.....59
 - Détermination de la quantité de coke.....59
- III-6-1. Test catalytique de E.803 après régénération.....60
- Influence de la température sur l'indice d'octane 64
 - Conclusion.....64
- III-6-2. Analyse du catalyseur.....64
- III-6-3. Amélioration des performances du reforming à partir de charge désulfurées 66

III-7. Performance du troisième catalyseur E.801/E.803

- III-7-1. Premier test de performance de nouveau catalyseur (E.801/E.803).....69
- III-7-2. Bilan matière sur la section réactionnelle.....70
- III-7-3. Rendements en produits légers.....72
- III-7-4. Rendements en aromatiques.....72
- III-7-5. Calcul des paramètres de fonctionnement de la section Magnaforming
- a) Le rapport hydrogène/hydrocarbure (H_2/HC).....73
 - b) Calcul du rapport Eau / Chlore de la fonction acide.....74
 - c) Teneur en chlore sur le support du catalyseur.....75
 - d) La vitesse spatiale VVH 75
 - e) Calcul de la sélectivité du catalyseur E801/E803.....75

III-8. Étude de l'activité relative du catalyseur E801/E803

- Chute de température le long du lit catalytique.....79
- Perte de charge le long du lit catalytique.....80

III-9. Étude de la stabilité du catalyseur E801/E803

1. Calcul des vitesses de désactivations relatives du catalyseur.....81

2. Calcul des rapports de désactivations relatives propres du catalyseur.....	81
3. Calcul de la durée de vie partielle du catalyseur dans le cas actuel.....	82
Conclusions générale	83
Bibliographie.....	85
Annexe	90

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

I. INTRODUCTION GENERALE

Le reformage catalytique est un procédé clé dans le raffinage de pétrole, c'est un procédé de raffinage des essences, mais il assure aussi une partie non négligeable de l'approvisionnement de la pétrochimie en hydrocarbures aromatiques qui ont pour principal débouché la production de carburants. Les procédés de reformage catalytique permettent de convertir les coupes pétrolières à faible indice d'octane (40 à 60), couramment appelées naphthas, en bases pour carburant à haut indice d'octane appelés reformats, par réarrangement moléculaire ou déshydrogénation. Cette amélioration de l'indice résultant essentiellement d'une forte augmentation de la teneur en aromatiques. En effet, l'indice d'octane est utilisé pour mesurer le pouvoir antidétonant des essences dans un moteur.

Le processus normal de combustion des essences dans un moteur consiste en une combustion propagation d'un front de flamme issu de l'étincelle jaillissant entre les électrodes de la bougie d'allumage. Le phénomène parasite qu'il faut absolument éviter est le cliquetis. Il s'agit d'une auto-inflammation, instantanée et en masse, d'une partie du mélange non encore brûlé, porté à température et pression élevées par le mouvement du piston et par le dégagement d'énergie dû à la propagation du front de flamme. Il en résulte une augmentation locale de pression, suivie de vibrations de la masse gazeuse, entraînant un bruit caractéristique qui évoque un tintement métallique, d'où l'origine du terme cliquetis. Ce dernier entraîne des contraintes mécaniques et thermiques trop sévères, génératrices, parfois en quelques secondes, d'incidents destructifs graves : rupture du joint de culasse, grippage ou fusion partielle du piston, détérioration de la culasse et des soupapes. C'est pourquoi, depuis l'origine des moteurs, on a conçu et réalisé des essences qui suppriment tout risque de cliquetis. Plus les indices d'octane sont élevés, plus le constructeur automobile pourra augmenter le taux de compression et optimiser le déroulement de la combustion sans risque de cliquetis.

Le rôle du reformage catalytique est d'optimiser cet indice en vue d'obtenir des essences de bonne qualité utilisables comme carburants.

Deux événements ont contribué 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 pour maintenir un indice d'octane final à un même niveau. Ces considérations ont forcé d'une façon continue le raffineur à produire des essences à haut indice d'octane.

Selon la charge et les catalyseurs, les reformats peuvent avoir des concentrations très élevées de toluène, de benzène, de xylène et d'autres constituants aromatiques utiles dans la préparation de l'essence et dans les procédés pétrochimiques. L'hydrogène, important sous-produit, est séparé du reformat en vue d'être recyclé et utilisé dans d'autres procédés. Le produit obtenu dépend de la température et de la pression dans le réacteur, du catalyseur utilisé et du taux de recyclage de l'hydrogène. Certaines unités de reformage catalytique fonctionnent à basse pression, tandis que d'autres fonctionnent à haute pression. Dans certaines unités, le catalyseur est régénéré en continu; dans d'autres, les catalyseurs de tous les réacteurs sont régénérés durant les opérations de révision totale, alors que dans d'autres encore, on met l'un après l'autre les réacteurs hors service pour régénérer le catalyseur.

La première unité de reforming catalytique a été construite en 1939 au Texas par la **Company Kellog** selon le procédé d'hydroforming de la **Standard Oil Développement**. A travers les années, il y eu un développement du procédé, des premiers temps, jusqu'à la mise au point d'un catalyseur plus performant. Cependant, le plus grand pas dans ce domaine a été franchi en 1959 par **Chevron Oil Company** qui a publié les premiers résultats industriels obtenus avec un catalyseur bimétallique (Platine/Rhénium) qui présentait une stabilité et une sélectivité meilleures à celles réalisées par un catalyseur monométallique (seulement du platine). Ces avantages ont permis de faire évoluer le procédé vers un fonctionnement à basse pression apportant, ainsi une amélioration très nette en rendement des essences et en production d'hydrogène.

Tous ces progrès se traduisent par :

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

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

Etude bibliographique

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I-1. Charges du reformage catalytique:

Les charges habituellement traitées par reformage sont des coupes d'essences lourdes issues de la distillation du pétrole brut, les **naphthas**, leur composition varie suivant l'origine du brut. Ces coupes sont des mélanges d'hydrocarbures ayant de 6 à 10 atomes de carbones, constituée principalement, de paraffines (P), des naphthènes (N) et d'aromatiques (A) [1].

Ces charges sont caractérisées premièrement par leur intervalle de distillation (ASTM) : point initial PI et point final PF, qui représentent la température de la distillation de la première goutte et celle de la dernière goutte respectivement. Ainsi l'ASTM est une association américaine qui a pour but « la connaissance des matériaux techniques et la standardisation des spécifications et des méthodes d'essais ». Les charges sont également caractérisées par un nombre de propriétés, densité, poids moléculaire, indice d'octane, et par des caractéristiques analytiques ; concentration en paraffines, naphthènes et aromatiques, ou encore teneur en soufre S, en azote N et en métaux.

Il est important de noter les réactions misent en jeu dans le reformage catalytique entraînent une augmentation du point final du reformat par rapport à celui de la charge.

I-2. L'indice d'octane :

Indice d'octane ou nombre d'octane NO mesure le pouvoir antidétonant d'une essence comme on la vu précédemment, la mesure de l'indice d'octane est effectuée selon une méthode normalisée sur un moteur de laboratoire appelé CFR (Cooperative Fuel Research).

Celui-ci comporte un dispositif permettant de modifier le taux de compression en marche et un détecteur de cliquetis à partir du diagramme de pression. On recherche avec le carburant testé la valeur du taux de compression provoquant une intensité donnée de cliquetis et on établit une comparaison avec le comportement de différents mélanges de deux hydrocarbures purs : le 2,2,4 triméthylpentane ou iso-octane et le n-heptane. Ceux-ci se voient attribuer par définition des indices d'octane égaux, respectivement, à 100 et 0. Un carburant présentera un indice d'octane x s'il montre sur le moteur CFR la même résistance au cliquetis qu'un mélange constitué de x % d'iso-octane et (100-x) % de n-heptane. Certains composés chimiques - gaz de pétrole, hydrocarbures aromatiques, alcools - se caractérisent par des

indices d'octane supérieurs à 100. L'échelle de référence est alors constituée par des mélanges d'iso-octane et d'un additif - le plomb tétraéthyle - améliorant la résistance à l'auto-inflammation.

Pour caractériser les carburants classiques destinés au moteur d'automobile, il existe deux procédures normalisées correspondant chacune à des conditions de fonctionnement différentes du moteur CFR. Dans la méthode dite « Recherche » ou « F1 », le moteur fonctionne sans réchauffage du mélange carburé ; au contraire, dans la méthode « Moteur » ou « F2 », la température d'admission atteint 150 °C. Les indices d'octane obtenus sont désignés respectivement par les sigles NOR (indice d'octane recherche) et NOM (indice d'octane moteur).

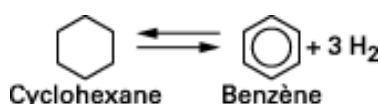
I-3. Réactions mises en jeu :

Les types et le mécanisme de principales réactions produites dans un processus de reformage catalytique ont été cités par plusieurs travaux [2-5].

Le processus de reformage catalytique et donc l'augmentation de la teneur en aromatiques aux dépens des autres hydrocarbures implique quatre réactions élémentaires :

I-3-1. Déshydrogénation des naphènes en HC aromatiques :

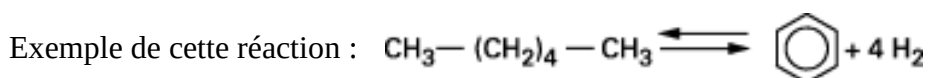
Un exemple de cette réaction est donné ci-dessous:



Cette réaction permet d'atteindre des NO très élevés, elle est très endothermique ($\Delta H = 210 \text{ kJ/mol}$) elle est donc favorisée par une augmentation de la température et un abaissement de pression.

Cinétiquement cette réaction est la plus rapide par rapport aux autres réactions de reformage.

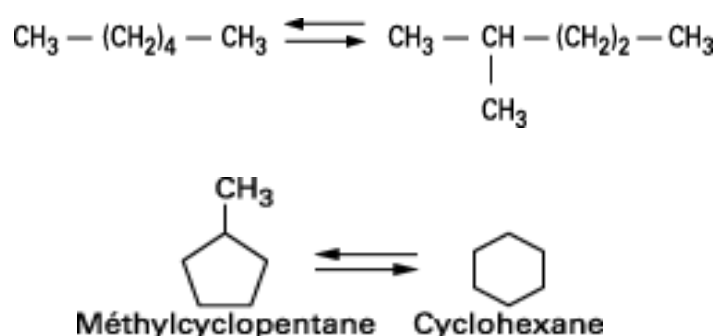
I-3-2. Déshydrocyclisation des paraffines :



Elle est encore plus endothermique que la déshydrogénation ($\Delta H = 250 \text{ kJ/mol}$), elle est par contre plus lente et favorisée donc par une température plus élevée et une pression plus faible.

I-3-3. Isomérisation :

Exemple de l'isomérisation des n-paraffines en isoparaffines des alkylcyclopentanes en alkylcyclohexanes.

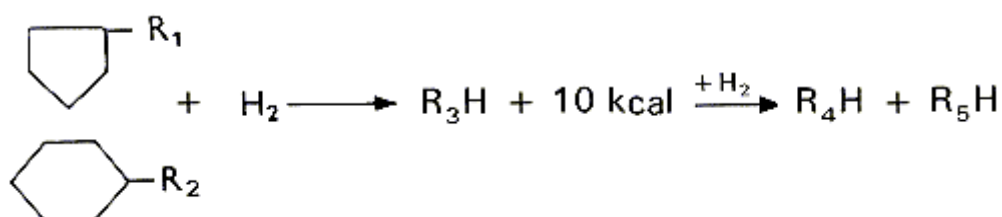


L'isomérisation est une réaction faiblement exothermique et très rapide dans les conditions usuelle de fonctionnement.

I-3-4. Hydrocraquage :

C'est une réaction exothermique ($\Delta H = -40 \text{ kJ/mol}$), et irréversible dans les conditions opératoires usuelles mais limitée par une vitesse de réaction lente. Lorsque la température s'élève, cette transformation peut devenir plus importante que l'isomérisation et la déshydrogénation. Elle devient d'autant plus importante que la concentration en composés aromatiques croît.

Voici un exemple de réaction d'hydrocraquage :



Enfin, la forte proportion d'hydrocarbures aromatiques et les températures élevées mises en jeu favorisent **la formation du coke**. En effet Ramage et al. [6] On considéré la formation du coke et en conséquence la désactivation du catalyseur dans le processus. Le coke se forme par suite de déshydrocyclisations donnant des polyaromatiques condensés, très lourds de structure graphitique. Les polycyclisations peuvent se produire à partir d'alkyls aromatiques ou de molécules très insaturées telles que les dioléfines qui pourraient se former sur le catalyseur. Pour réduire la formation de coke on doit opérer sous pression d'hydrogène assez élevée. En effet les structures très insaturées et les polyaromatiques de la charge, qui sont précurseurs de coke, sont sélectivement hydrogénés sur le catalyseur (platine).

Cinétiquement la réaction est très complexe, le cockage s'accroît considérablement avec l'augmentation du point final d'ébullition de la charge, qui apporte d'une part des polycycliques, promoteurs directs de cockage, et d'autre part des molécules longues, promoteurs essentiels de cockage par les oléfines et les dioléfines susceptibles de se former.

Pour conclure et si on considère les indices d'octane recherche NOR des hydrocarbures ayant 7 atomes de carbone comme exemple, on constate (tableau I.1) que le nombre d'octane des paraffines est le plus élevé pour les structures les plus ramifiées, que leur déshydrogénation en oléfines entraîne un accroissement de l'indice d'octane, et qu'à côté des isoparaffines ou oléfines très branchées dont les indices d'octane sont aux alentours de 100, la valeur la plus élevée (120) est celle de toluène [3].

Tableau I.1 : Indice d'octane recherche de composés à sept atomes de carbone.

	Composés	NOR
Paraffines		0
		42,4
		56
		89
		91,4
		83,1
		83
		65
		112
Oléfines		54
		84
		105,3
Naphtènes		92,3
		75
Aromatiques		120

L'augmentation du nombre d'octane d'une essence peut donc se concevoir comme la transformation des naphtènes en aromatiques, et celles des paraffines linéaires en paraffines branchées ou éventuellement même en oléfines, ce qui apporterait le gain le plus important, en aromatiques.

I-3-5. *Thermodynamique des réactions :*

Le tableau suivant résume les valeurs de ΔH des différentes réactions:

Tableau I.2 : les valeurs de ΔH des 4 différentes réactions.

Réactions	ΔH kJ/mol
Déshydrogénation des naphènes	210
Déshydrocyclisation des paraffines	250
Isomérisation	-10 à -20
Hydrocraquage	-40

On remarque que les réactions qui produisent des aromatiques, déshydrogénation et déshydrocyclisation sont fortement endothermique (ΔH 200kJ/mol). Par contre les réactions d'isomérisation ne sont que légèrement exothermiques, les réactions d'hydrocraquage sont exothermiques.

L'isomérisation des paraffines, comme on l'a vu, contribue faiblement à l'augmentation du nombre d'octane. Cette réaction ne dépend pas de pression, et elle n'évolue que légèrement avec la température, mais il paraît que les structures les plus ramifiées sont présents et stables à basse température.

Pour la réaction de déshydrogénation, qui est endothermique, elle se fait avec augmentation du nombre de molécules et elle est équilibrée. Cette réaction est très influencée par la pression partielle d'hydrogène. L'effet de température et de pression sur l'équilibre thermodynamique de la déshydrogénation du cyclohexane en benzène comme exemple de réaction est montré sur la figure I-1 [7]

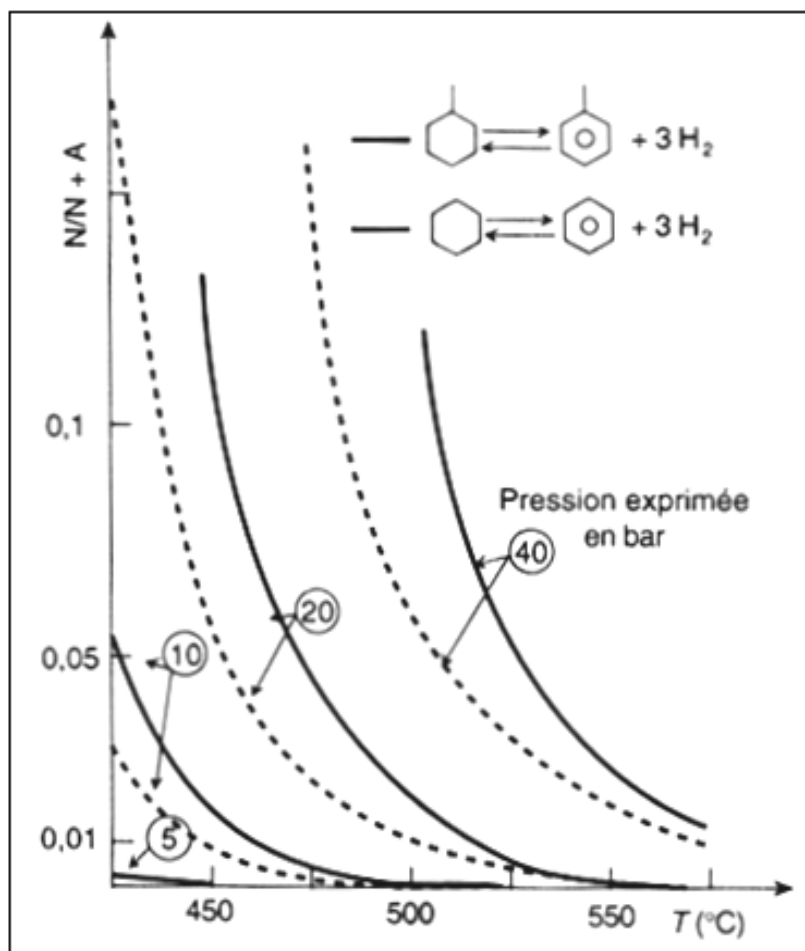


Figure I-1 : Influence de la température et de la pression sur la fraction molaire de naphtènes résiduels pour les hydrocarbures à 6 et 7 atomes de carbone.

Comme indiqué sur la figure, à 40 bar plus de 10% de cyclohexane restent présent à l'équilibre, alors qu'à 5 bar on obtient une conversion totale dès 500°C. L'équilibre de déshydrogénation du méthylcyclohexane est plus favorable : cet effet bénéfique de la substitution du cycle par des groupements alkyles est confirmé par les résultats des équilibres de déshydrogénation des di- ou trialkylcyclohexanes.

- faible pression d'hydrogène et température élevée favorisent la production d'aromatiques. Les charges légères requièrent un traitement à des températures plus élevées pour atteindre les mêmes conversions.

En ce qui concerne la réaction de déshydrocyclisation des paraffines qui est également endothermique et qui se fait avec augmentation de nombre de molécules, l'équilibre est très complexe ; il fait intervenir, à côté des oléfines, les isoparaffines, les naphtènes

cyclohexaniques et cyclopentaniques, les aromatiques et naturellement l'hydrogène comme il est montré dans la figure I.2 [7] dans le cas des hydrocarbures à 7 atomes de carbone.

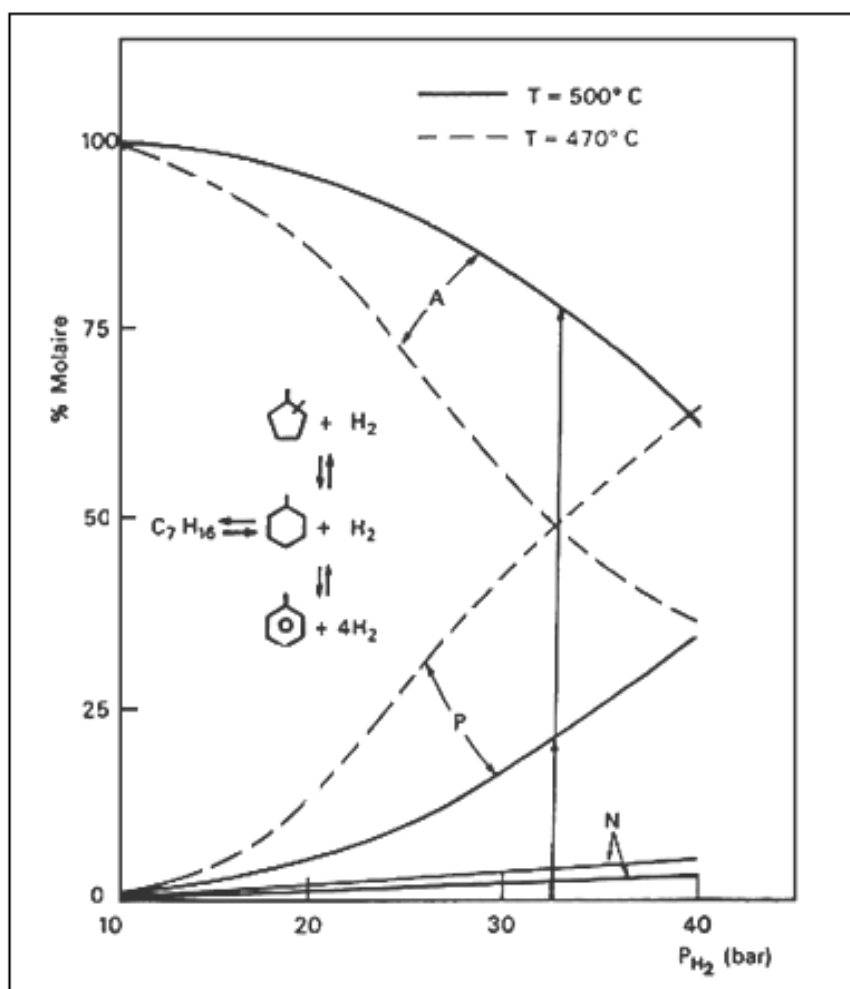


Figure I-2 : Variation de la fraction molaire des hydrocarbures en fonction de la pression et de la température pour l'équilibre.

Cette figure montre que si la teneur en naphtène reste toujours faible, celle des paraffines augmente notablement avec la pression et diminue avec la température. Dès 470°C sous 20 bars l'équilibre est déjà déplacé vers la formation du toluène (~90% molaire). Cet équilibre est modifié lorsqu'on modifie le nombre d'atomes de carbone ; la formation des aromatiques est plus importante pour les hydrocarbures les plus lourds.

Enfin et pour conclure la thermodynamique des réactions recherchées détermine les conditions opératoires : une température élevée, aux alentours de 500°C et une pression d'hydrogène aussi faible que possible.

I.4- Catalyseurs de reformage :

Le catalyseur continu d'être le cœur du procédé du reformage, il est susceptible d'activer les réactions de reformage désirées et rendre le reformage catalytique un processus commercialement faisable. Tous les catalyseurs actuels sont dérivés du **platine sur alumine** chloré introduit en 1949 par UOP (Universal Oil Product). Le catalyseur se présente sous forme de billes (lit fixe et mobile) et d'extrudés (lit fixe) d'environ 1,2 et 2,2 mm de diamètre.

Le catalyseur est donc composé d'une base ou support, généralement l'alumine (Al_2O_3) et de certains métaux catalytiquement actifs dans les réactions de reformage exemple le platine. La teneur en métal dans le catalyseur est de l'ordre de 1% seulement afin d'assurer une bonne dispersion des particules métalliques sur la surface et dans les pores de support. L'acidité du support est généralement maintenue par injection d'une faible quantité de **composés chlorés** avec la charge initiale.

Le métal et le support joue un rôle clé dans la catalyse, le catalyseur de réformation est un catalyseur dit, **bifonctionnel**, constitué par un **métal déposé sur un support acide**, ainsi, l'hydrogénation et la déshydrogénation des hydrocarbures, connues depuis longtemps, sont activées par les métaux. L'isomérisation et l'hydrocraquage nécessitent des sites amétalliques et des sites acides. Pour la déshydrocyclisation, elle est moins connue, il paraît que le platine seul peut catalyser la réaction, mais les sites acides interviennent également.

Une amélioration des catalyseurs à base de platine peut être réalisée par ajout d'un autre métal ; catalyseur bi et multi-métalliques. Ainsi, actuellement, des catalyseurs industriels à base de Pt-Re et Pt-Ir sont utilisés dans des procédés de reformage semi-régénératifs ou cycliques, et à base de Pt-Sn dans les procédés régénératif en continu [8 et 9].

Il est bien connu que l'ajout d'un second métal affaiblit la vitesse de formation de coke et donc une augmentation de stabilité et de sélectivité du catalyseur est obtenue [10].

Récemment, par contre, plusieurs études ont tenté d'améliorer la performance des catalyseurs bimétalliques par modification du support [11 et 12], ou bien par ajout d'un troisième ou encore un quatrième métal [13 et 14].

I-4-1. Désactivation des catalyseurs :

La détérioration de la stabilité du catalyseur bifonctionnel est liée à l'évolution de ses deux fonctions ; la fonction acide se modifie soit par perte de surface du support, soit par perte de chlore, soit encore par la neutralisation des sites acides par le coke. La fonction métallique peut perdre une partie de sa surface par recristallisation, ou être empoisonnée par des dépôts de coke ou par impuretés de charge. Ainsi, la formation des oléfines ou di-oléfines intermédiaires produite in-situ provoque la formation de coke. Par exemple, dans les réactions d'isomérisation, méthylcyclopentane produit méthylcyclopentène comme produit intermédiaire avant de former le cyclohexane. Ce produit intermédiaire peut également former par déshydrogénation le méthylcyclopentadiène, et donc précurseur de la formation de coke. Ainsi, Beltramini et col [15], ont confirmé que le méthylcyclopentadiène peut subir une réaction de type Diels-Alder pour former des espèces aromatiques polynucléaires. Effectivement, il est généralement admis que le coke est composé des espèces insaturées polycycliques formées par les oléfines comme précurseurs.

I-4-2. Régénération des catalyseurs:

La quantité du coke peut varier de 1 à 14% du poids du catalyseur selon les conditions et le réacteur. La régénération est généralement effectuée en présence d'oxygène, elle est conduite d'une façon progressive en augmentant la quantité d'oxygène de 2 à 15% dans un gaz inerte et la température de façon à ne pas dépasser 500°C, pour éviter des surchauffes locales préjudiciables au support et au platine ; le coke est ramené à 0,2%.

La régénération peut être effectuée :

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

I-5. Mise en œuvre industrielle :

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

On distingue deux types d'unités de reformage catalytique :

- les unes semi-régénératives, avec traitement in situ du catalyseur, lors d'arrêts périodiques tous les six mois à un an ;
- les autres régénératives cycliques, avec utilisation d'un réacteur supplémentaire à même, lors des régénérations, de remplacer successivement chacun des autres réacteurs et d'assurer ainsi une production ininterrompue (réacteur swing). Avec le développement des systèmes catalytiques multi métalliques sont apparue une nouvelle génération de procédés dits régénératifs. Ils opèrent par soutirage et régénération en continu du catalyseur qui est ensuite recyclé aux réacteurs. Cette technologie s'applique à la production d'essence et spécifiquement à celle d'hydrocarbures aromatiques ; elle supporte en effet des conditions de traitement plus sévères qui permettent une cyclisation poussée des paraffines, l'élimination par hydrocraquage de celles qui subsistent et l'hydrodésalkylation des composés les plus lourds.

I-5-1. Procédés principales de reformage :

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

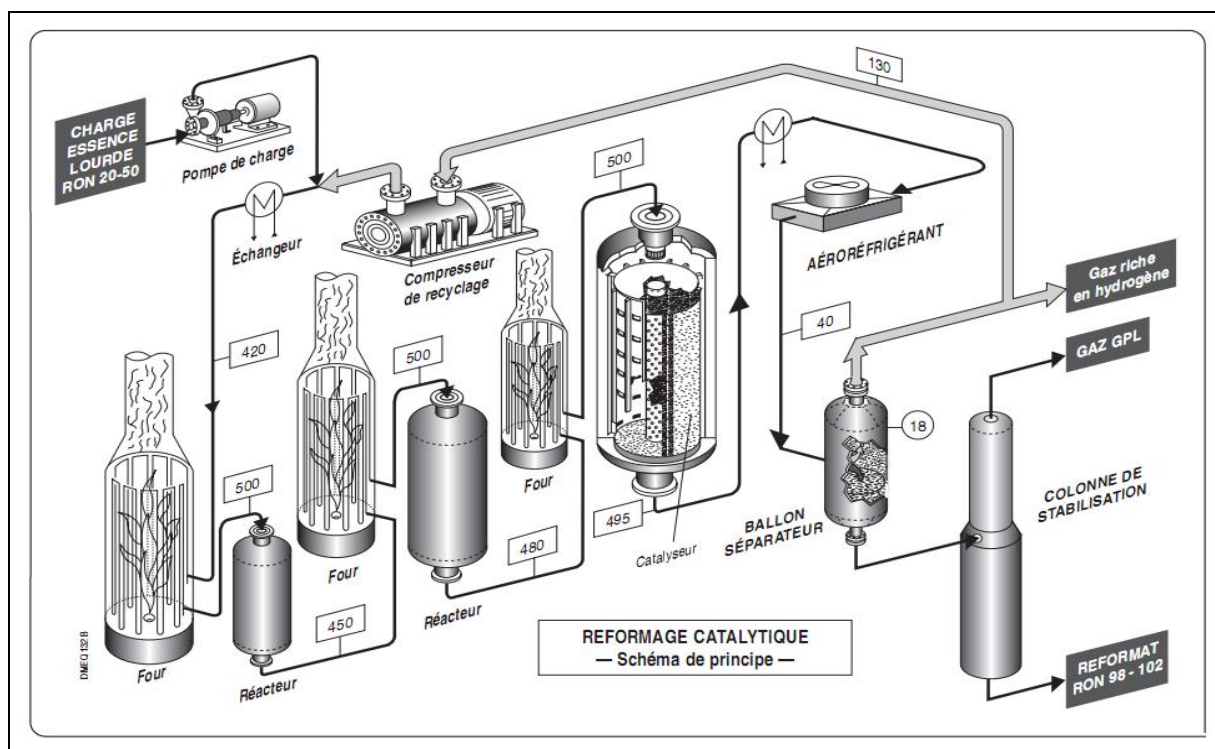


Figure I-3 : Reformage catalytique –schéma de principe.

➤ Autre Procédés :

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

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

I-5-2. Section Prétraitement :

Tous les procédés de reformage comportent une section de prétraitement afin d'éliminer les composés de la charge nocifs au catalyseur ; soufre, azote, métaux. Il s'agit d'une hydrodésulfuration, le cas échéant d'une hydro-dénitration, qui se déroule en présence de catalyseurs à base de cobalt et de molybdène, ou de nickel et de molybdène sur alumine, à une température de l'ordre de 320 à 380 °C, sous une pression partielle

d'hydrogène d'environ 0,5 à 0,8 MPa, avec des VVH de 5 à 12 h⁻¹ (débit volumique horaire par unité de volume de catalyseur) et des taux de recyclage d'hydrogène de 50 à 75 % en volume.

Le schéma de principe de l'installation (Figure I.4) comprend successivement :

- le préchauffage de la charge et de l'hydrogène, tout d'abord par échange thermique avec l'effluent du réacteur d'hydrodésulfuration, puis par passage dans un four ;
- le réacteur proprement dit ;
- la détente de l'effluent sous pression élevée (1,5 à 2,0 MPa suivant la pression de marche du réacteur), après refroidissement et condensation partielle, afin de séparer l'hydrogène non transformé, NH₃, H₂S, etc. (une partie est recyclée, l'autre est éliminée) ;
- le traitement complémentaire de la phase liquide par entraînement à la vapeur, afin de retirer les composés légers résiduels et d'amener le produit aux spécifications requises pour le reformage. [4]

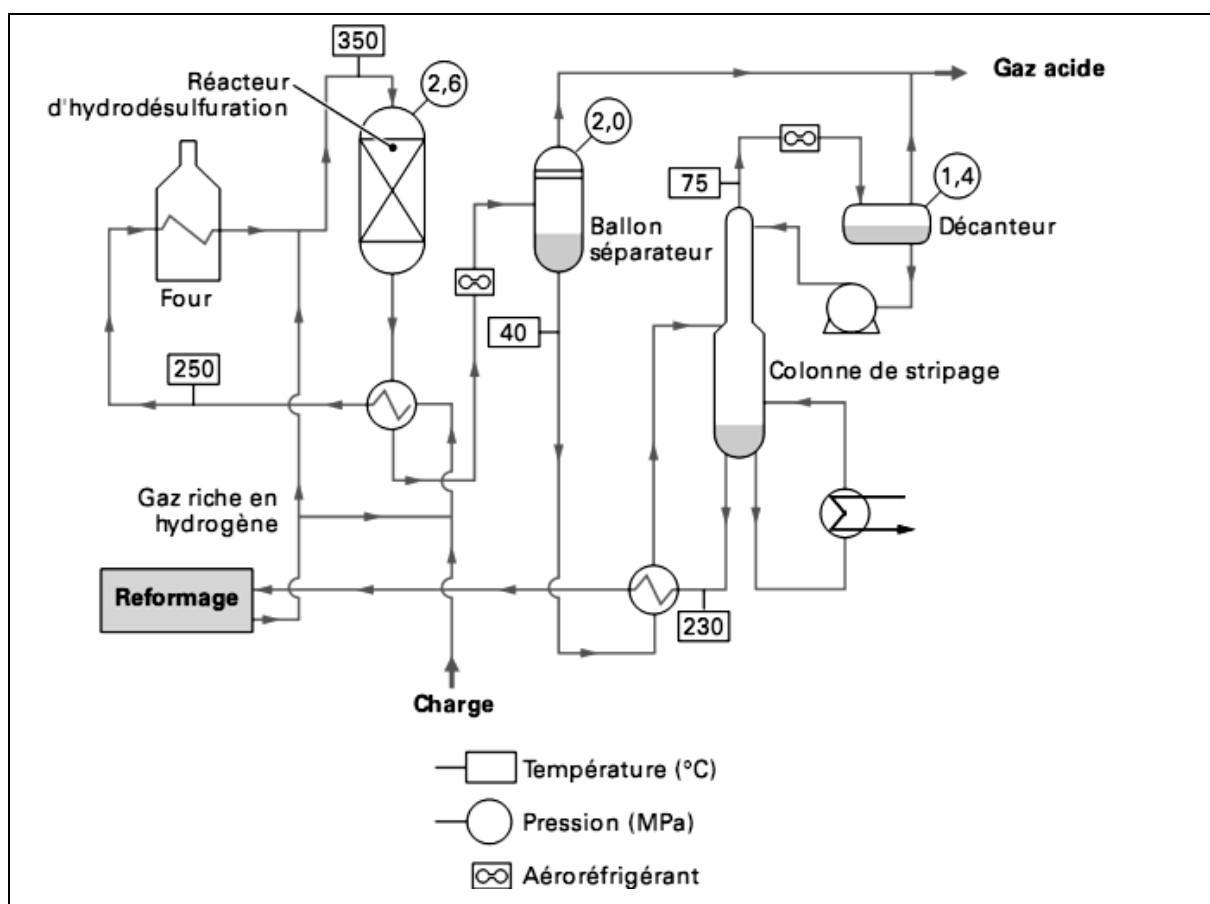


Figure I.4: Reformage catalytique – Prétraitement.

I-5-3. Principe de fonctionnement:

I-5-3-1. Procédés semi-régénératifs et régénératifs cycliques :

En première analyse le schéma de principe des divers types de **reformage semi régénératifs ou régénératif cycliques** est sensiblement le même (Figure I.5).

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

Le principe des technologies régénératives introduites par U.O.P et I.F.P est totalement différent.

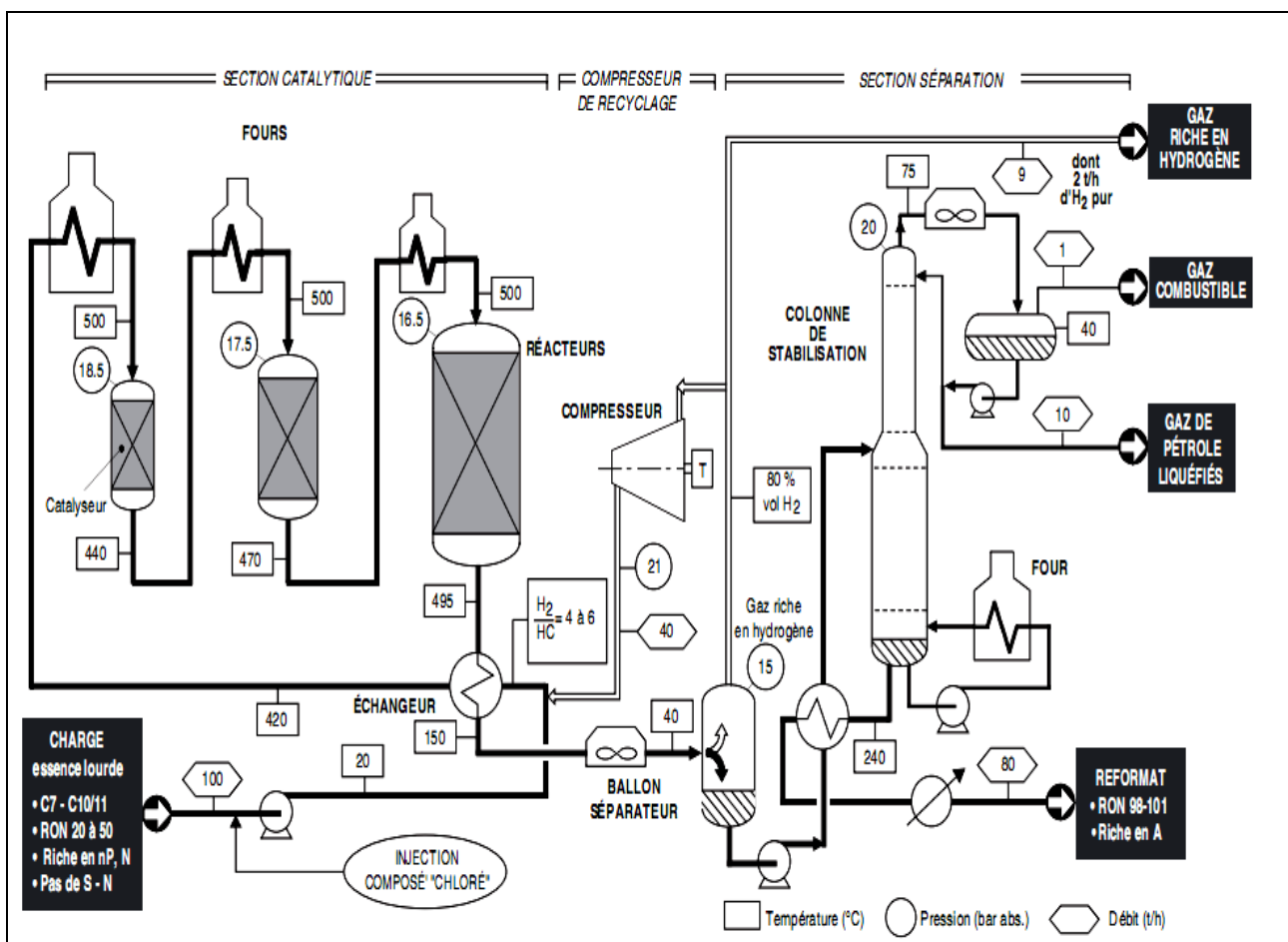


Figure I.5: Reformage catalytique semi régénératif classique.

I-5-3-2. Procédés UOP régénératif (Platforming continu):

La technologie UOP Platforming est utilisée dans plus de 50% de toutes les installations de reformage avec plus de 750 unités disponibles dans le monde entier [22]. Elle est compatible avec les deux types de reformage, semi-régénérative et en continue.

Dans le cas du procédé U.O.P (Figure I.6), la section réaction est constituée par quatre réacteurs à écoulement radial, disposés en série ; les trois premiers sont empilés le dernier, qui contient la moitié de la quantité globale de catalyseur de l'unité est part :

- Les fours agencés de façon particulière assurent une perte de charge minimale.
- Le système catalytique, introduit en tête des éléments 1 et 4 s'écoule par gravité, il est soutiré en fond des réacteurs 3 et 4, purgé des hydrocarbures qu'il retient et envoyé à l'aide de deux lits de gaz inerte à la section régénération celle-ci comporte une trémie d'engagement, le régénérateur et un balan de stockage avec une circulation par gravité.
- Le catalyseur est renvoyé à l'aide de deux nouveaux lifts à la section réaction .un dispositif électronique très élaboré permet un contrôle précis du déroulement des différentes phases de l'opération.

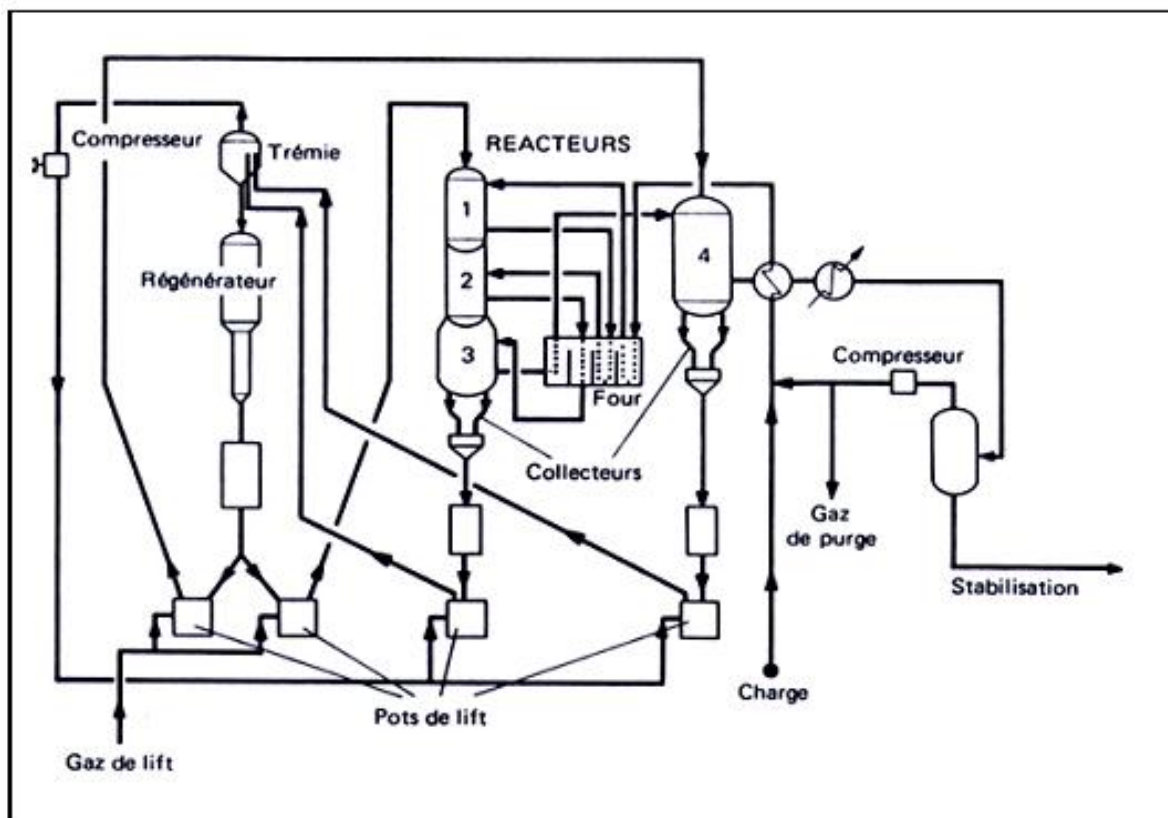


Figure I.6: Reformage régénératif - Procédé U.O.P (Platforming continu).

I-5-3-3. Procédés IFP régénératif :

Le procédé I.F.P (Figure I.7) s'apparente plus aux schémas conventionnels avec quatre réacteurs séparés et intermédiairement le passage de charge au travers d'un four ; la circulation du catalyseur dans chacun des ces éléments s'effectue par gravité, il passe de l'un à l'autre à l'aide de lifts, dont le gaz moteur est prélevé au refoulement du compresseur d'hydrogène de recyclage.

En fond du dernier il est repris par un nouveau lift et envoyé à la section régénération.

Celle-ci se compose de deux ballons de stockage situés en dessus et au dessous du régénérateur proprement dit et d'un système approprié de vannes. Le catalyseur régénéré est envoyé toujours par lift en tête du premier réacteur ;

-les différentes séquences de l'opération sont programmées et entièrement automatisées.

-dans le cas de la production d'aromatiques, on effectue à la suite du reformage un fractionnement (dépentaniseur en particulier), de façon à ne conserver que la coupe qui contient les hydrocarbures recherchés. [4]

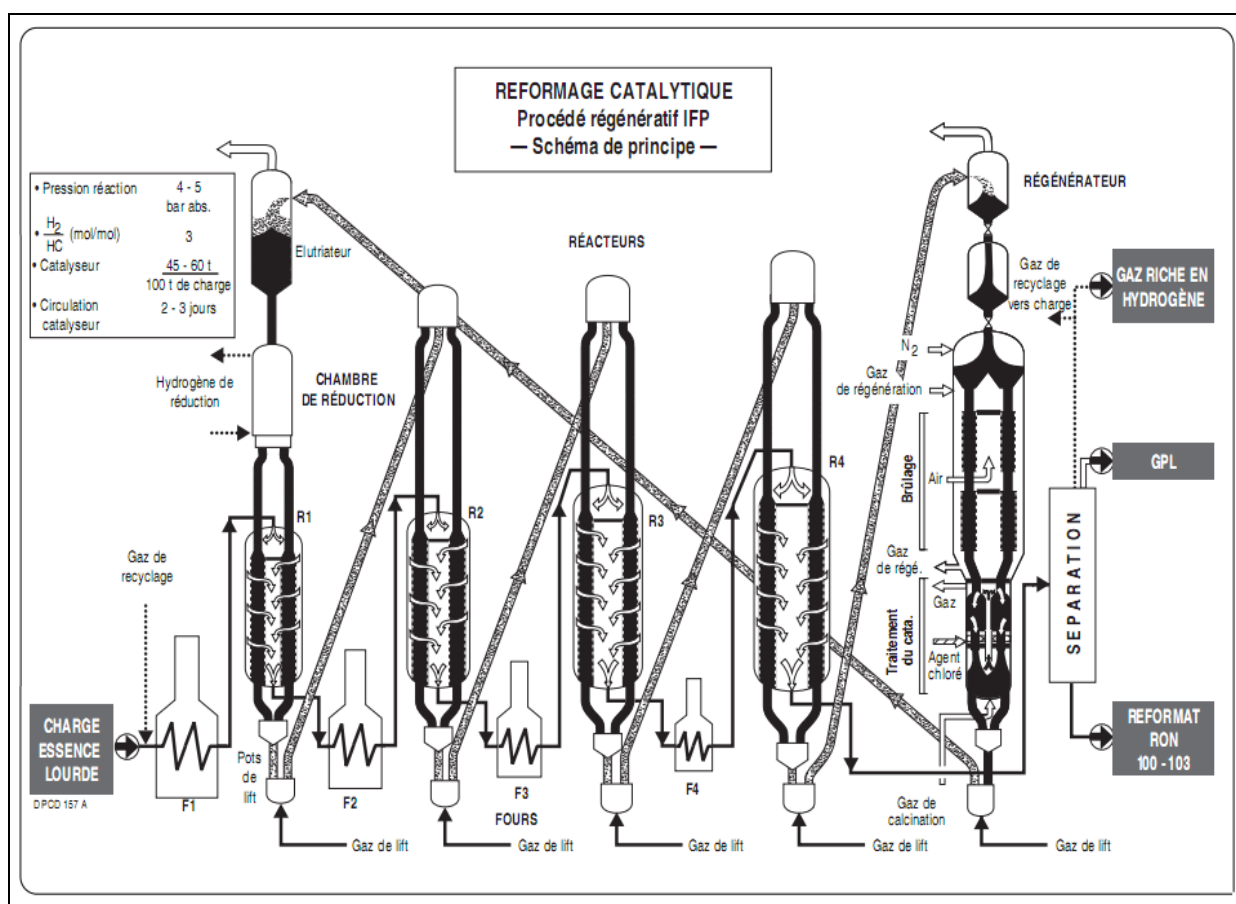


Figure I.7: Reformage régénératif. Procédé I.F.P.

I-6. But de travail :

L'augmentation de la teneur en aromatique, et donc l'amélioration de l'indice d'octane, des coupes pétrolières par conversion, est une étape très importante qui intervient dans la production des carburant. Ainsi le reformage catalytique est le procédé clé du raffinage de pétrole qui permet cette amélioration.

Dans les dernières années beaucoup d'efforts ont été réalisés dans le domaine de reformage catalytiques pour trouver le catalyseur performant et d'optimiser les conditions de travail pour obtenir les meilleurs rendements en produit aromatiques.

Notre but de travail était de comprendre tout les paramètres qui gouvernent la production des aromatiques par reformage catalytique des coupes naphthas issues de distillation de pétrole brut Algérien. Dans ce domaine, nous avons effectué une étude théorique de reformage catalytique des naphthas suivie d'une étude pratique au sein de la plus grande raffinerie en Algérie celle de Skikda. Nous avons testé le reformage catalytique de coupe naphtha sur des systèmes catalytiques industriels, l'effet de type de catalyseur et la variation des conditions de travail sur le rendement en produits aromatiques est étudié.

Après l'étude bibliographique (premier chapitre), nous présentons dans le deuxième chapitre la description de l'unité utilisée pour le reformage catalytique, les conditions opératoires, les propriétés des différents catalyseurs utilisés et les différentes méthodes de calcul des différents paramètres, activité catalytiques, conversion, sélectivité et rendement. Les résultats catalytiques et des interprétations pour chaque système catalytique sont présentés font l'objet du troisième chapitre. Une discussion générale et les conclusions sont données en fin de mémoire.

Matériels et méthodes

MATERIELS ET METHODES

L'étude expérimentale de reformage catalytique des coupes naphthas a été effectuée au sein de la raffinerie de Skikda dans l'unité de reformage utilisant la technique Magnaforming appelée unité 100.

II-1.Description de l'unité Magnaforming:

L'unité magnaforming installée à la raffinerie de Skikda en 1980 est une unité de reformage catalytique construite par SNAM-PROGETTI selon le procédé ENGELHARD/ARCO avec une capacité de traitement de 200 m³/h. La charge utilisée est le naphta B provient de l'unité de distillation atmosphérique (Topping), caractérisée par un point initial de distillation (PI) de 71°C et un point final (PF) de 157°C.

L'unité de Magnaforming se compose de diverses sections qui permettent de réaliser la préparation de la charge, l'apport d'hydrogène, la réaction et la séparation des effluents, on distingue quatre sections principales:

- **Section hydrotraitement;**
- **Section Magnaforming ;**
- **Section fractionnement ;**
- **Section d'absorption.**

II-1-1. Section hydrotraitement :

Le prétraitement a pour but l'élimination des composés de la charge nocifs au catalyseur : soufre, azote, métaux.

Pour les catalyseurs bimétalliques Pt-Re la limite de quantité de soufre acceptable pour une performance catalytique optimale est de l'ordre de 0.25-1 ppm. La sensibilité des catalyseurs envers l'empoisonnement par le soufre augmente avec l'augmentation de la fraction Re dans

le métal, et donc un contrôle sévère de soufre est nécessaire pour augmenter la durée de vie des catalyseurs [23].

Cette section comporte essentiellement un réacteur dans lequel s'effectue une réaction d'hydrosulfuration en présence de catalyseur, à base de nickel et de molybdène sur alumine, à une température de 360°C, sous une pression partielle d'H₂ de l'ordre de 25 kg/cm².

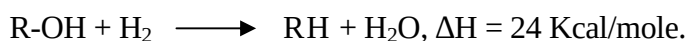
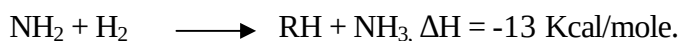
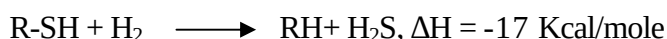
Elle comporte également :

- Un groupe d'échangeurs pour préchauffer la charge.
- Un four, échangeurs et réfrigérant pour l'effluent.
- Un séparateur gaz/liquide
- Une batterie de compresseurs d'appoint et recyclage du gaz riche en H₂.

Une installation de stripping de l'effluent liquide du réacteur.

La charge, NAPHTA B avec un débit de l'ordre de 200 m³/h est préchauffée avec l'H₂ de recyclage dans un train d'échangeur, puis dans un four (F1) à une température de 360°C avant d'être envoyée à un réacteur cylindrique (R1) garni par un catalyseur bimétallique à base de Ni-Mo supportés sur alumine, où s'effectuent les réactions de prétraitement. En effet, les catalyseurs Co-Mo/Al₂O₃ sont connus pour leur activité dans la réaction de désulfuration, par contre les catalyseurs au nickel-molybdène Ni-Mo/Al₂O₃ sont plus performants pour la dénitrogénéation et pour la saturation des oléfines. Ceci ne signifie pas que les catalyseurs Co-Mo/Al₂O₃ sont toujours les catalyseurs de choix pour la désulfuration, contrairement aux flexibilités des catalyseurs Ni-Mo/Al₂O₃, les catalyseurs Co-Mo/Al₂O₃ montrent une activité de dénitrogénéation plus faible. Donc, quand les naphthas contiennent simultanément les composés soufrés et azotés, les catalyseurs Ni-Mo/Al₂O₃ sont les catalyseurs de choix pour éliminer le maximum de soufre et d'azotes [24].

Les différentes réactions sont :



L'effluent réacteur R1, contenant du naphta désulfuré l' H_2 et les produits d'hydrotraitements (H_2O H_2S et NH_3), est refroidi premièrement dans le train d'échangeur puis dans les réfrigérateurs. La charge prétraitée, l' H_2 et les autres produits passent ensuite au séparateur gaz liquide. L' H_2 est donc aspiré en tête du séparateur à l'aide du compresseur de recyclage alors que la partie liquide alimente le stripper où les produits légers sont récupérés en tête vers le réseau fuel gaz, et du fond on récupère le NAPHTA (B) traité qui alimente par la suite de section Magnaforming.

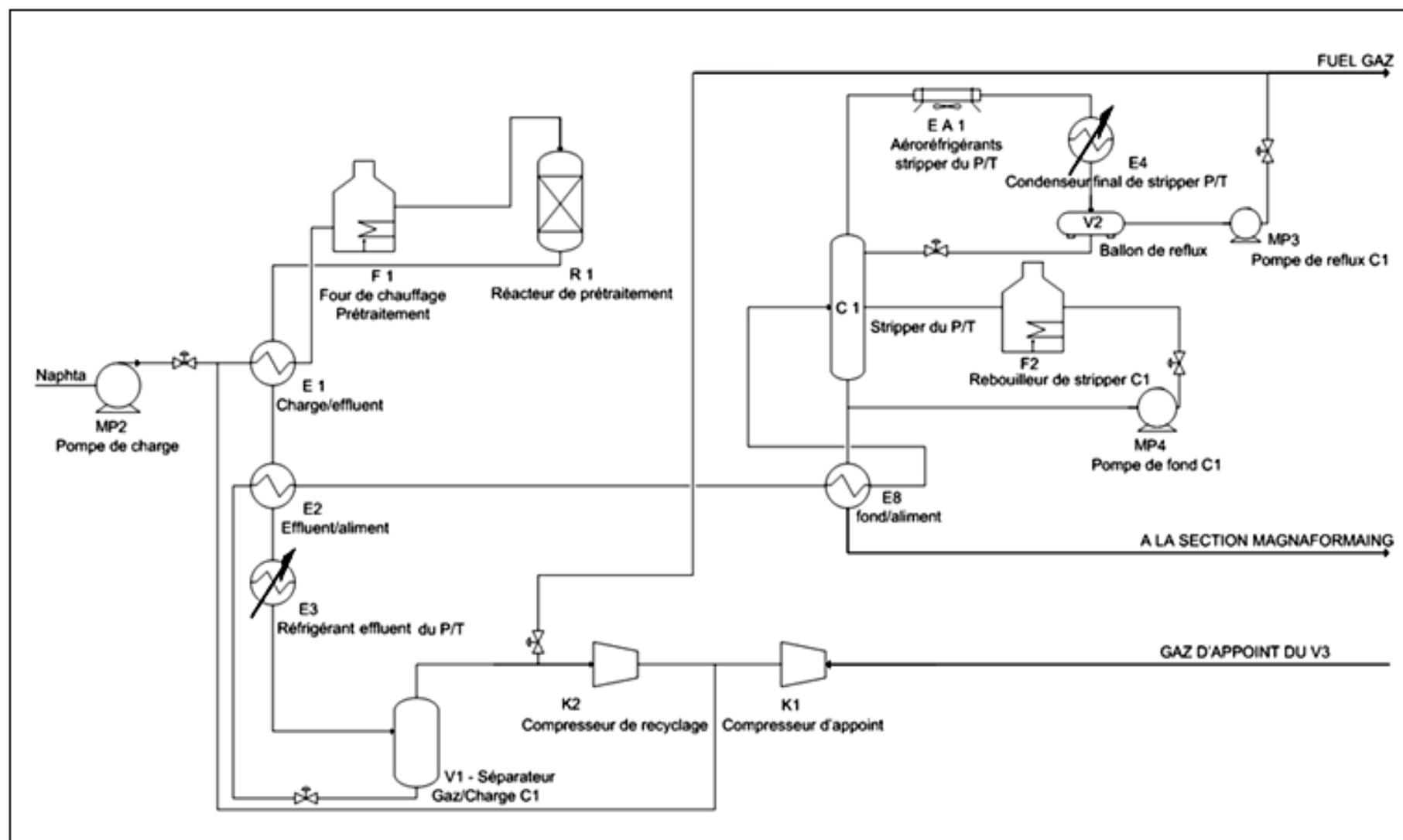


Figure II-1: -SECTION HYDROTRAITEMENT-

II-1-2. Section Magnaforming :

L'unité magnaforming que nous avons utilisé pour réaliser les tests de reformage catalytique est essentiellement constituée

- d'un compresseur centrifuge de recyclage à 2 étages TK3 de gaz riche en H_2 (GRM)
- des échangeurs de chaleur, des fours, des réacteurs en série et des unités de séparations.

Dans les quatre réacteurs de forme sphérique notés respectivement (R2, R3, R4 et R5) et qui sont intercalés par quatre fours notés respectivement (F4, F5, F6, F7), s'effectue la transformation du naphtha en reformât, suite aux réactions chimiques selon les conditions opératoires requises et en présence d'un catalyseur. L'intercalation des réacteurs par les fours est effectuée pour compenser l'endothermicité des réactions et garantir la température du procédé.

Un mélange composé de la charge naphtha B prétraitée, provenant de la section prétraitement et du gaz de recyclage riche en H_2 , venant du 2^{ème} étage du compresseur TK3, est préchauffé dans les échangeurs E11A/B. Le mélange ensuite passe par le premier four (F4) puis par le premier réacteur R2 à la sortie duquel, la température décroît à cause de l'effet endothermique de la réaction et à nouveau réchauffée dans un deuxième four (F5) puis passe dans le deuxième réacteur R3.

Le gaz refoulé à partir de l'étage I du compresseur est préchauffé dans les échangeurs E10 A/B et introduit à la sortie du deuxième réacteur R3, il représente la plus grande partie de la quantité d' H_2 nécessaire à la section catalytique. L'effluent de R3 combinée avec le nouveau gaz de recyclage est ensuite réchauffé dans le four F6 avant de passer par le réacteur R4 et réchauffée à nouveau dans le four F7 avant de passer par le dernier réacteur R5.

L'effluent du dernier réacteur R5 préchauffe la charge Magnaforming dans les deux échangeurs E11 A/B tandis que l' H_2 de recyclage intermédiaire est préchauffé dans les deux échangeurs E10 A/B. L'effluent est ensuite refroidi dans les réfrigérants à air EA-3 et dans les réfrigérants à eau E-12 A/B/C avant d'arriver au ballon séparateur V5, la phase liquide alimentera la section fractionnement et la phase gazeuse riche en H_2 est envoyée vers le turbo compresseur TK3 pour le recyclage.

Le produit de tête constitué essentiellement de l'hydrogène est aspiré par le compresseur TK3.

Le fond du ballon séparateur V5, l'essence reformée, est préchauffé dans l'échangeur E14 avant de passer par la colonne de stabilisation C4.

La chaleur d'appoint pour la distillation de la stabilisation est fournie par un rebouilleur E16 qui utilise une vapeur à moyenne pression(MS).

Le distillat de tête de la colonne C4, formé de C₄ et C₅ est recueilli dans l'accumulateur de tête V6 et envoyé au moyen de P8 A/B comme reflux de tête de la colonne de stabilisation sous contrôle de débit (FRC14).

Description du circuit du générateur de vapeur: le générateur de vapeur appelé F8 est constitué des chambres de convection des fours, F4, F5, F6, F7, ou la chaleur des fumées de ces fours est utilisée pour la production de la vapeur à moyenne pression. La production avoisine les 60 tonnes/heure, l'eau de chaudière (BW) arrivante de la CTE entre directement à la partie supérieure du F8 avec réglage de débit par la LRC7, elle se chauffe puis entre dans le ballon V7 le fond du ballon est aspiré par la P9 puis renvoyée vers la chaudière à un niveau inférieur au première entrée, elle est réchauffée et transformée en vapeur humide qui est envoyée vers le ballon V7 la vapeur humide sort du haut de ballon et par pression est envoyée vers le F8 pour être surchauffée et sort comme vapeur sèche à une température de 320°C, et envoyée dans le réseau de la vapeur à moyenne pression.

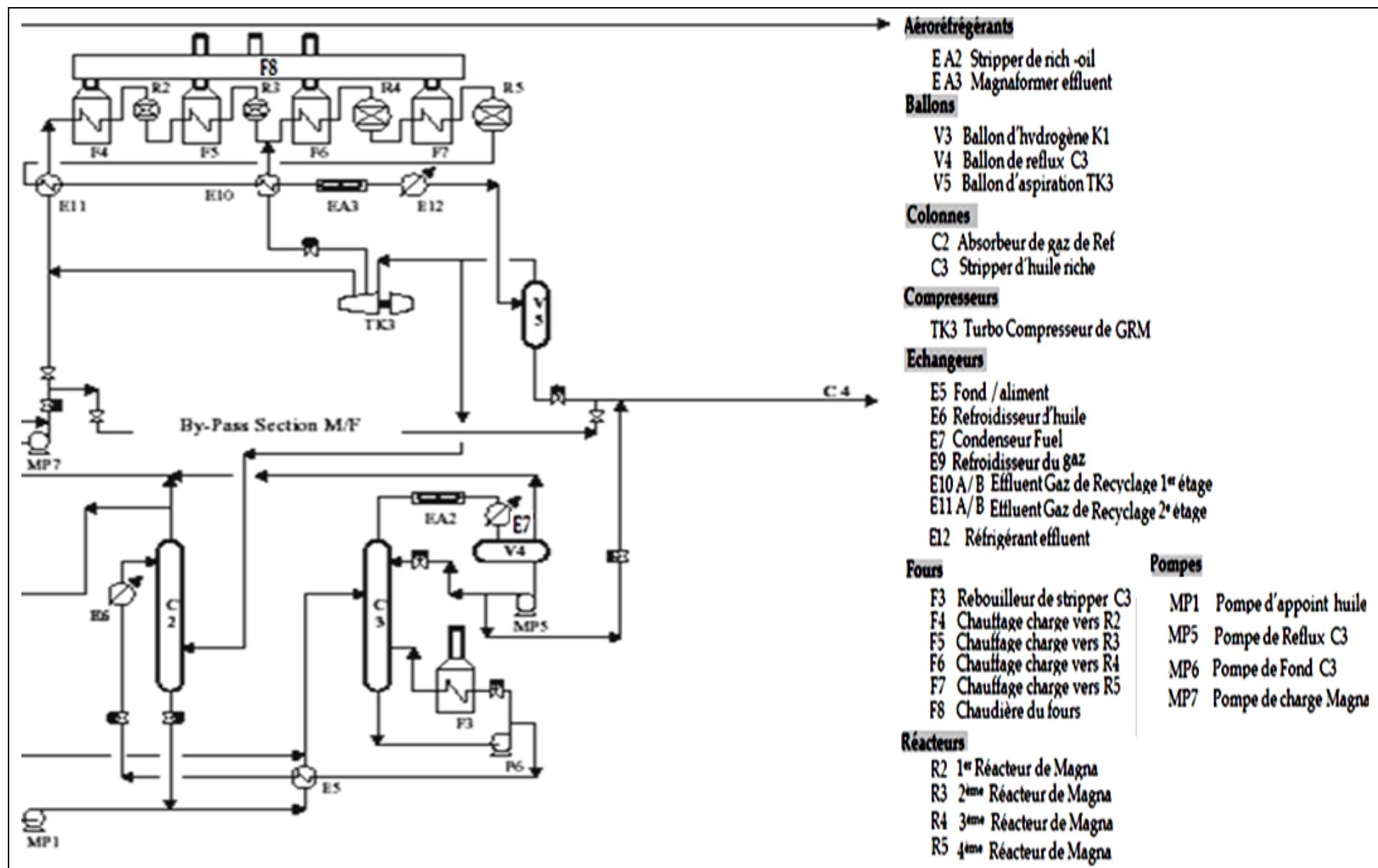


Figure II-2: -SECTION DE MAGNAFORMING-

II-1-3. Section fractionnement :

La partie excédante de la colonne de stabilisation C4 est envoyé au splitter des fractions C₄ et C₅ appelé C7.

Le produit de tête de la C7 est envoyé en partie comme reflux de tête au moyen de pompe P18 tandis que l'excédent en contrôle de niveau par la LIC29 est envoyé comme GPL à l'unité 30. Les pentanes de fond de splitter C7 sont envoyés au stockage.

Le produit de fond de la colonne de stabilisation C4 après son refroidissement par la charge de la même colonne, sous pression et sous contrôle de débit au moyen de FRC25 en cascade avec le LRC9, est envoyé à la colonne de fractionnement du reformat appelé C5.

La chaleur d'appoint de la C5 est fournie par le four rebouilleur F9.

Le fond du splitter de reformat C5 prélevé par la pompe P14 en contrôle de débit avec FRC51 en cascade avec le niveau de fond de splitter LIC 19 est envoyé en alimentation à la colonne de fractionnement du toluène C6.

La colonne C6 est munie de four rebouilleur F10 et fractionne depuis la tête le toluène brut, envoyé au stockage en contrôle de niveau avec le LIC22 depuis l'accumulateur de tête V12 après un refroidissement dans le refroidisseur E19.

Le produit de fond le xylène est envoyé en moyen de la pompe P16 au stockage après refroidissement dans le refroidisseur à air EA7 et le refroidisseur à eau E20.

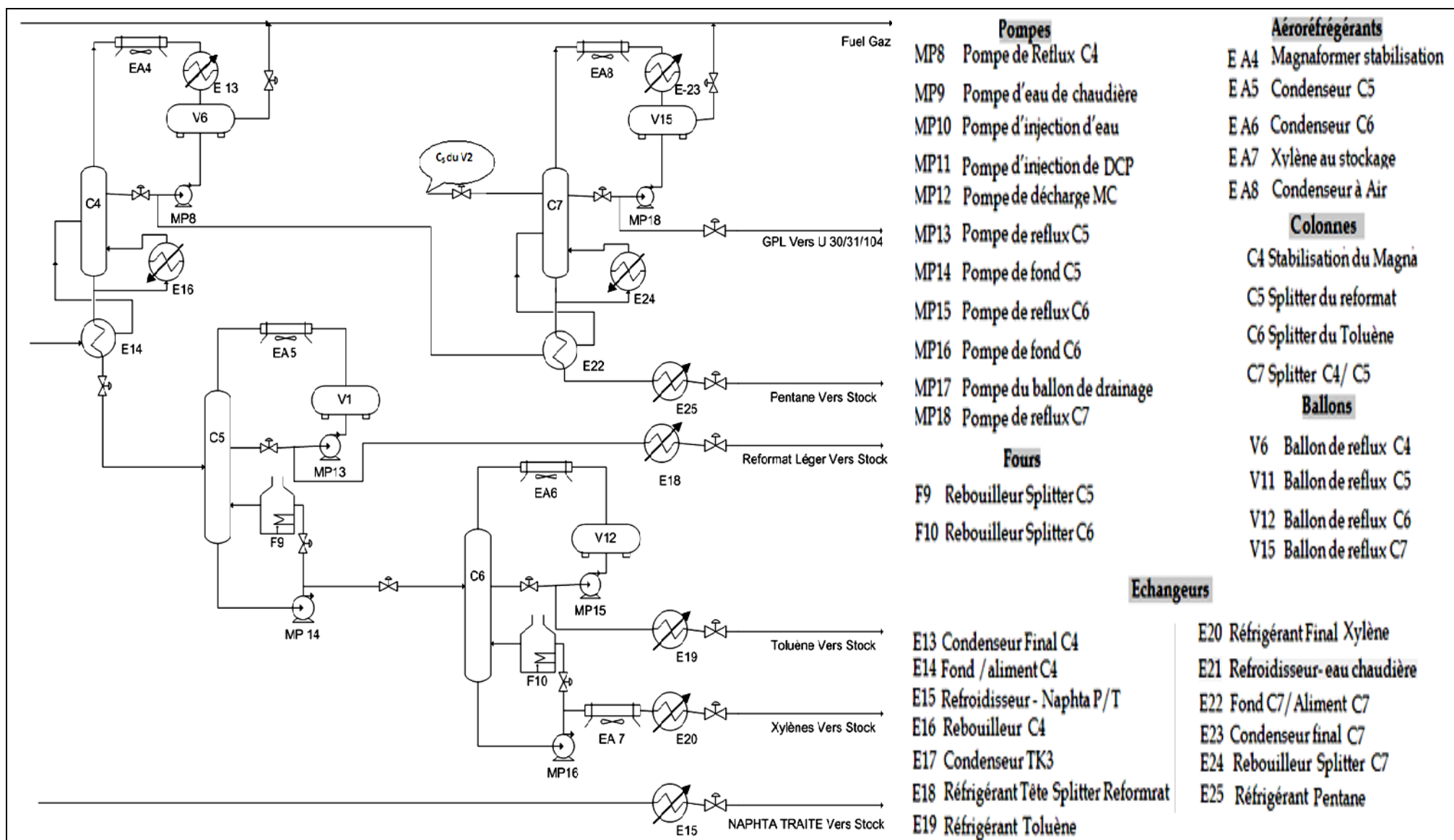


Figure II-3: -SECTION FRACTIONNEMENT-

II-1-4. Section d'adsorption:

Elle a pour but de récupérer les hydrocarbures (C_5^+) entraînés dans le gaz des séparateurs V5 afin de les envoyer par la suite vers la colonne de stabilisation C_4 .

La récupération est réalisée par une absorption en contre courant du gaz par une huile lourde (Lean oil) dans l'absorbeur C_2 .

L'huile riche en hydrocarbures C_5^+ est strippée dans la colonne C_3 pour récupérer les hydrocarbures en tête et l'huile pauvre en fond et qui sera recyclée avec l'appoint d'huile. Actuellement cette section est en arrêt à cause de l'entraînement du liquide du ballon V3 à l'aspiration du compresseur d'appoint Kl A/B d'une part et d'autre part d'une faible récupération qui ne peut pas compenser le coût des conditions de marche de la section.

II-1-5. Conditions opératoires :

Le reformage catalytique de la coupe Naphta B a été effectué en phase gaz sur des catalyseurs industriels bimétallique, la mise en œuvre du catalyseur s'effectue dans des réacteurs adiabatiques. Comme les réactions de reformage sont de nature endothermique, quatre réacteurs séparés par des fours de préchauffage sont utilisés.

II-1-6. Réacteurs de reformage :

Les réacteurs utilisés sont de forme sphérique (schéma II-4), contenant dans la partie basse des billes d'alumine inerte de manière à éviter d'avoir à disposer d'une grille support de la couche catalytique, généralement on superpose deux granulométries de ces billes d'alumine, afin de réduire les pertes de charge. De la même façon, au sommet du lit de catalyseur on dispose une autre couche de billes inertes, assurant le rôle de filtre pour tenir des particules solides qui pourraient véhiculées par le courant des réactifs venant des fours.

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

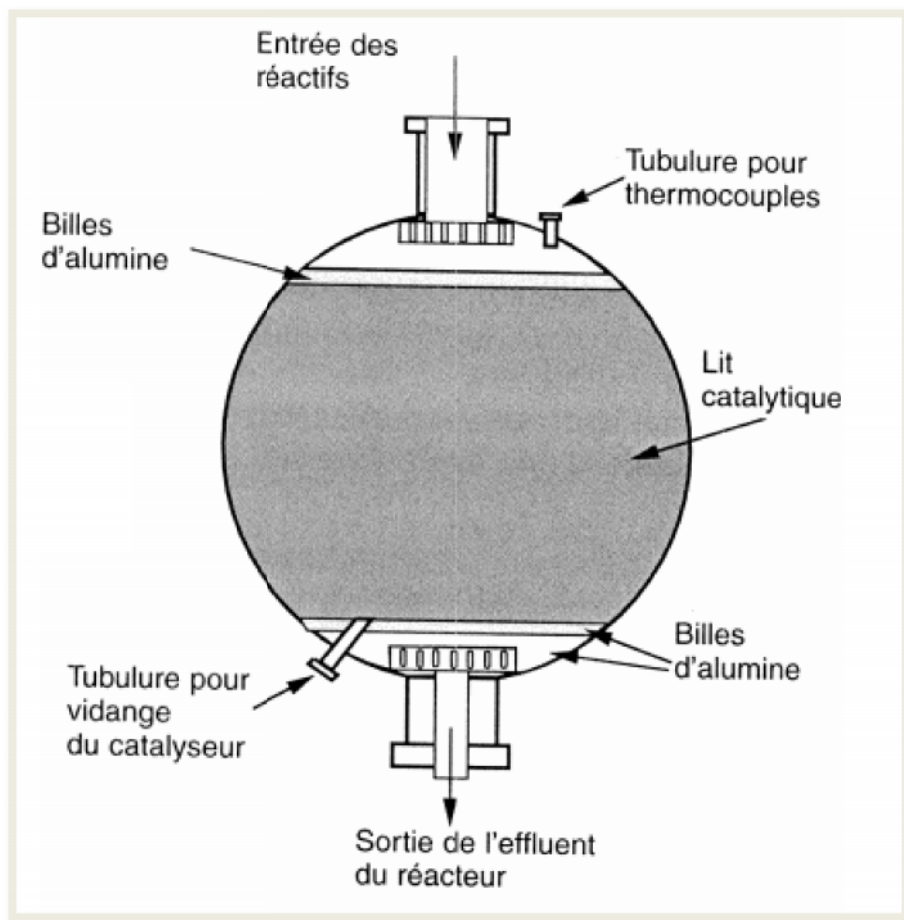


Figure II-4: Le Réacteur de reformage à lit fixe - section magnaforming

II-2. Propriétés des réactifs :

II-2-1. Composition de la charge Naphta B :

La composition de la charge utilisée pour réaliser les tests de reformage et qui alimente donc premièrement la section de prétraitement et après la section Magnaforming est reportée dans le tableau suivant :

Tableau n° II.1: Composition de la charge Naphta B

Les composés	Volume en %
Paraffines	65 .11
Oléfines	--
Naphtènes	27 .10
Aromatiques	7.79

En plus de ces constituants principaux, des traces de Soufre (4.4 PPM), d'Azote (1PPM) et de Plomb (< 5 PPM) sont rencontrées dans la composition de la charge.

- la charge d'hydrotraitement est de densité à 15°C égale à 0,735, les données de sa courbe distillation ASTM sont données ci-dessous :

Tableau II.2: Distillation ASTM du naphta B

PI	73
5%	85
10%	89
50%	110
90%	131
95%	136
PF	150
Résidu	0.5
Pertes	0.5

II-2-2. Composition de Naphta B qui alimente la section Magnaforming :

Le contenu en différentes impuretés de la coupe naphta B après le prétraitement est reporté dans le tableau suivant :

Tableau II.3: Les impuretés métallique de la coupe naphta B après le prétraitement.

Impuretés	Teneurs (PPM)	
	Avant prétraitement	Après prétraitement
Arsenic	0,050	As+ Pb + Cu=0,020
Plomb	0,050	
Cuivre	0,050	
Soufre	4,4	0,43

II-2-3. L'hydrogène : gaz de recyclage du Magnaforming : (2^{ème} Cycle)

A revoir avant et après reformage catalytique entre 2 régénérations

Tableau II.4: Composition de gaz recyclage Magnaforming (GRM)

constituants	Début de cycle (%) 03-05-2009	Fin de cycle (%) 15-04-2010
H ₂	83.48	78.55
C ₁	4.50	6.30
C ₂	4.68	6.35
C ₃	4.12	4.75
IC ₄	1.22	1.37
NC ₄	1.03	1.28
IC ₅	0.53	0.65
NC ₅	0.21	0.34
C ₆	0.23	0.41
PM	7.67	9.56

II-3. CATALYSEURS UTILISES:

Les catalyseurs utilisés pour les tests de reformage catalytique de l'unité de Skikda sont fournis par le constructeur Engelhard (Allemand), ils sont à base platine-rhénium supportés sur alumine (support acide). La surface spécifique de l'alumine est de l'ordre de 200m²/g et contient, approximativement, 0.9 à 1.1% de chlore.

Deux types de catalyseurs bimétalliques avec différents contenus en platine et en rhénium sont testés dans le reformage catalytique :

- 0.26%Pt-0.26%Re/Al₂O₃, noté catalyseur E801.
- 0.22%Pt-0.42%Re/Al₂O₃, noté catalyseur E803.

Les grains de catalyseurs utilisés sont de forme cylindrique de 5 mm de longueur et de 1.5 mm de diamètre.

Le catalyseur actuellement utilisé: (E.801/E.803 de constructeur **Engelhard**) est bi-fonctionnels (voir figure ci-dessous) :

- Une **fonction hydrogénante-déshydrogénante**, apportée par la présence d'un métal. Cet élément doit être actif et stable aux températures de réaction (environ 500°C); il favorise la formation d'aromatiques et l'hydrogénation des oléfines intermédiaires, évitent ainsi la cokéfaction.
- Une **fonction acide**, fournie par le support oxyde d'aluminium activé. Il détermine l'activité catalytique dans les réactions d'isomérisation et d'hydrocraquage. Pour renforcer l'acidité de l'oxyde d'aluminium, on y ajoute 0.5 à 2% de chlore. Il favorise moins les réactions de craquage, et en plus, *stabilise la haute dispersât du platine par formation d'un complexe avec le platine et l'oxyde d'aluminium.*

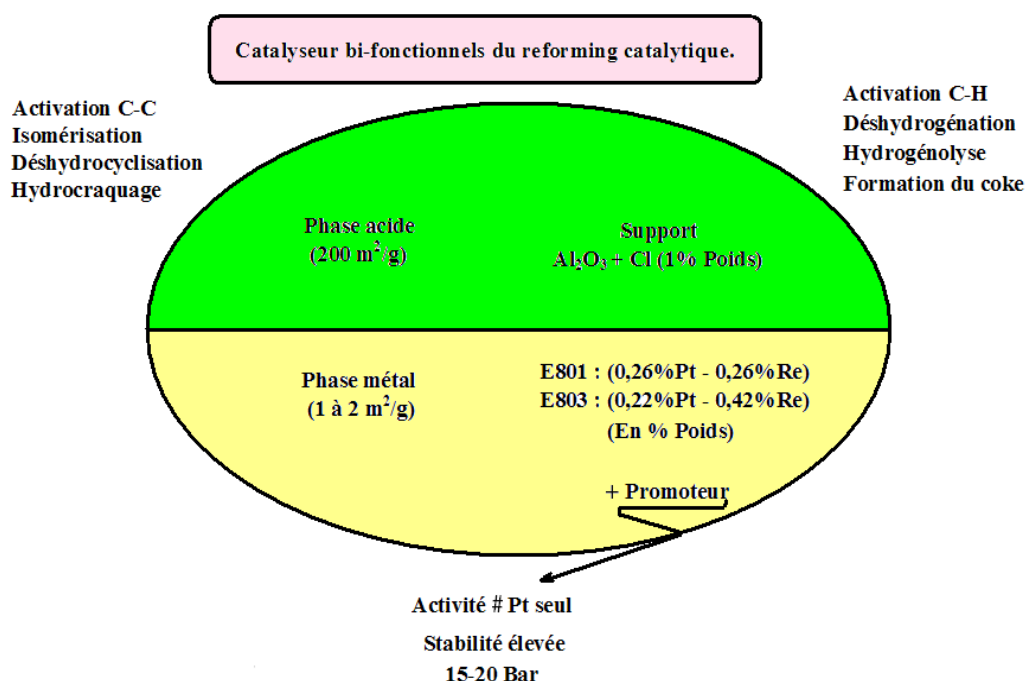


Figure II-5: Catalyseur bi fonctionnels du reforming catalytique.

➤ Traitement des catalyseurs

1) Chloration :

L'acidité de support (alumine) est renforcée par la présence de chlore, cette acidité peut être inhibée par les bases, composés azotés par exemple, ou détruite par le coke. Par ailleurs, les liaisons Al-Cl créées par l'action de chlore **ne sont pas stables en présence d'eau ou d'ammoniac** ; elles sont détruites suivant le schéma suivant :

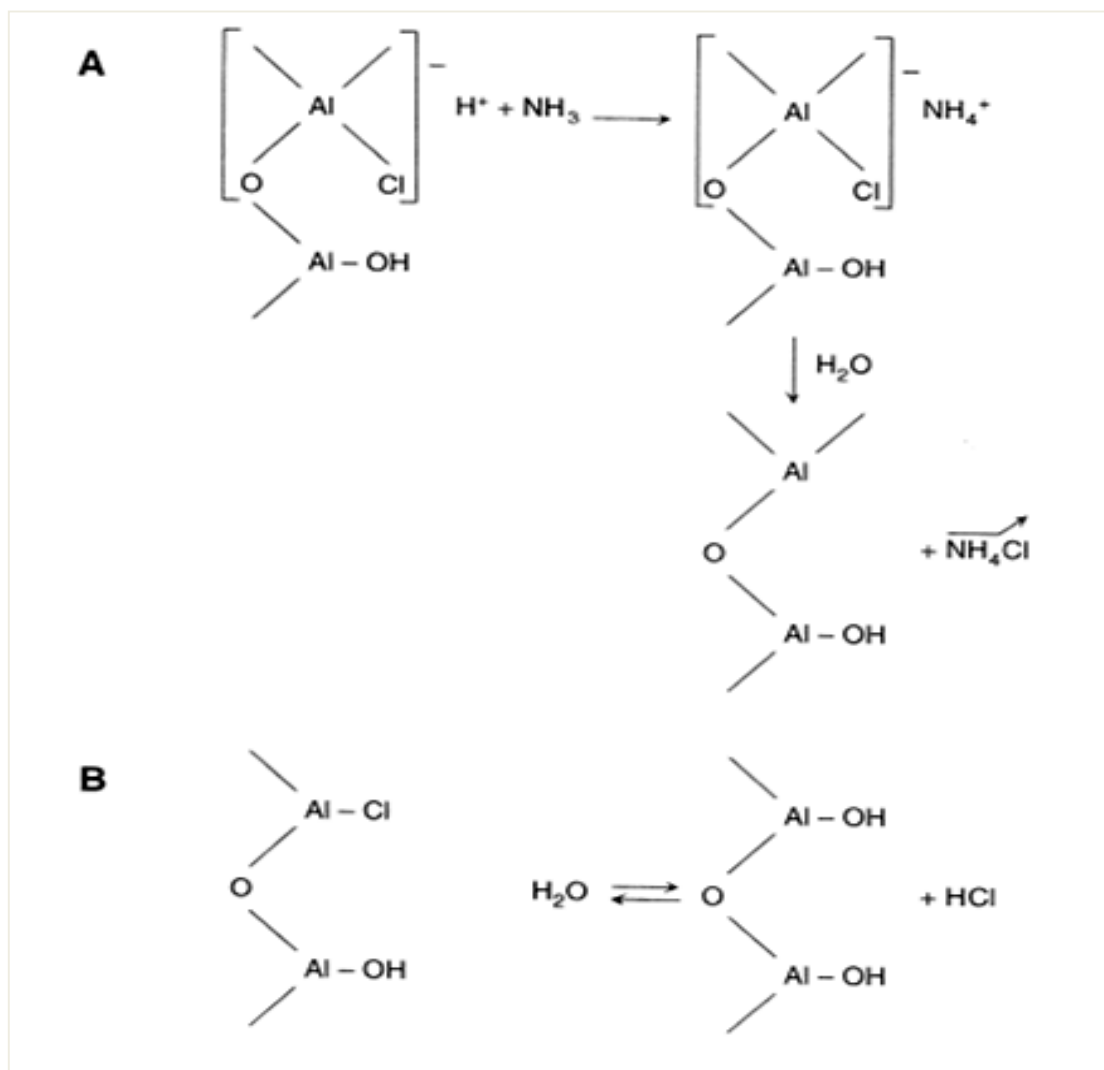


Figure II-6: Réactions schématiques de l'élution du chlore

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. Ainsi Castro et col [25] et Morikawa et col [26], ont calculé le rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{Cl}$ à injecter dans le réacteur, nécessaire pour maintenir à peu près 1% de chlore sur la surface du catalyseur.

Le schéma suivant montre les réactions de la chloration de l'alumine en présence de CCl_4 :

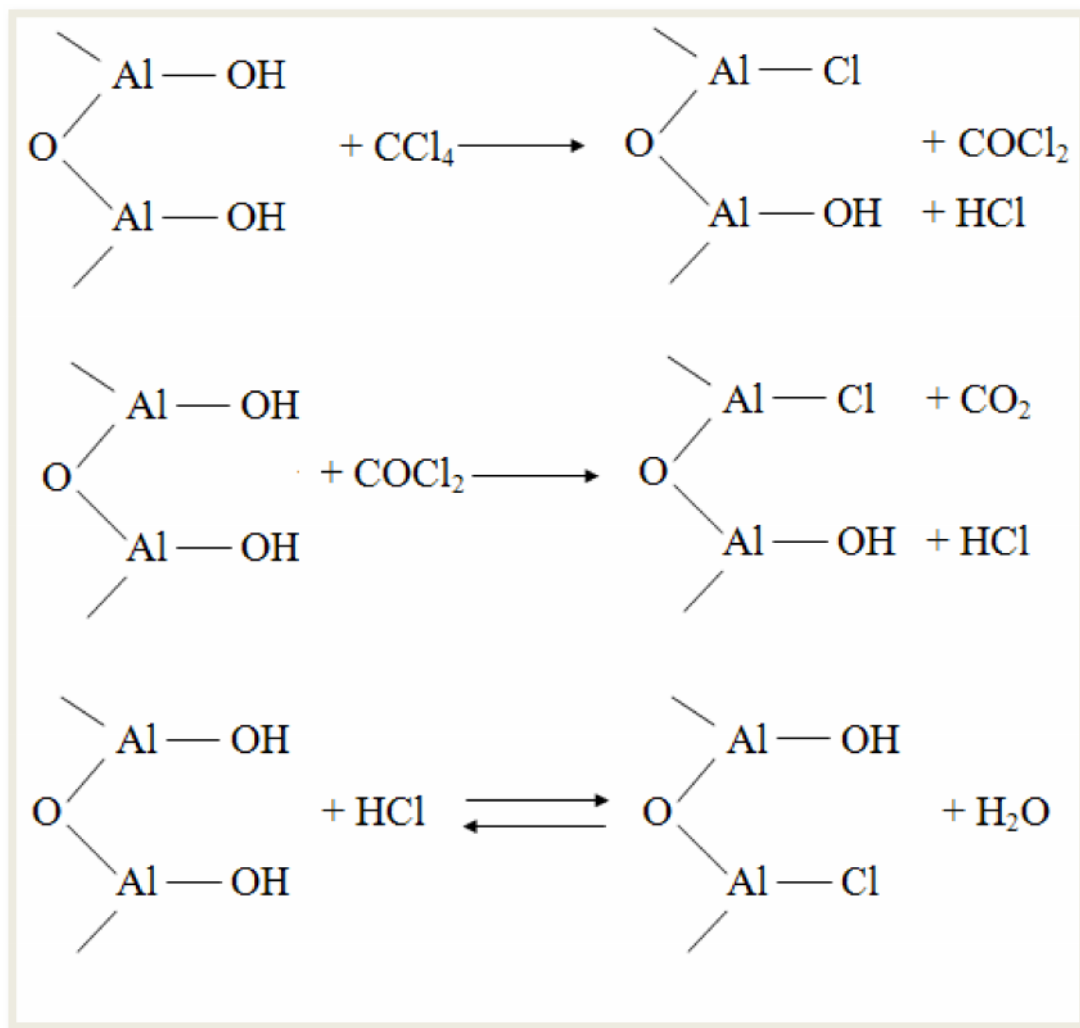


Figure II-7: Réaction schématiques de la chloration de l'alumine en présence de CCl_4 .

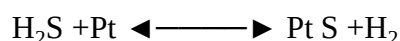
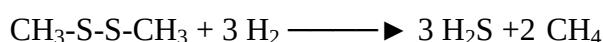
Pour notre étude avant les tests de reformage catalytique de la coupe Naphta, une quantité de tétrachlorure de carbone CCl_4 est injectée par la pompe d'injection P11 dans le premier réacteur et le troisième réacteur de la section Magnaforming à l'ordre de 3 PPM /heure afin de maintenir à peu près 1%Cl sur la surface du catalyseur.

2) Sulfuration

La catalyse bi-fonctionnelle métal-acide par les systèmes $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cl}$ et $\text{Pt Re}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cl}$ est largement utilisée lors du reformage catalytique. Gagner en stabilité et parfois en sélectivité est le grand avantage de l'utilisation du catalyseur bimétallique. Ainsi, A. Bensaddik et col [27] ont observé la grande stabilité de la phase métallique du catalyseur

bimétallique comparé à celle du monométalliques. La phase métallique de ce dernier subit une agglomération dès la réduction à 500°C, processus qui s'accroît jusqu'à la fin de la réaction de reformage. L'addition du rhénium apporte toutefois un effet indésirable en raison de son grand pouvoir hydrogénéolysant. Afin de réduire cet effet, le système platine-rhénium est généralement présulfuré avant son utilisation industrielle [28-30].

Pour cela, nos catalyseurs ont été présulfurés par injection du DMDS (diméthyle, disulfures) après l'étape de réduction qui se traduit par les réactions chimiques suivantes:



Cette étape est nécessaire donc pour diminuer temporairement la trop forte activité des métaux (Pt, Rh) qui ont été formés durant la phase de réduction.

3) Répartition du catalyseur dans les réacteurs :

Tableau II.5: Répartition du catalyseur dans les réacteurs.

Réacteurs	m ³	Kg	% POIDS
R2 (E801)	8.2708	5955	9.32
R3 (E801)	12.0083	8646	13.54
R4 (E803)	34.2555	24664	38.61
R5 (E803)	34.1833	24612	38.53
Total	88.718	63877	100

4) Conditions opératoires du catalyseur :

Tableau II.6: Conditions opératoires du catalyseur (Température).

Réacteurs	R1		R2		R3		R4		R5	
	E	S	E	S	E	S	E	S	E	S
Température	325	322	434	384	488	441	514	486	514	502
Δt	-3		-50		-47		-28		-12	

Tableau II.7: Conditions opératoires du catalyseur (Pression).

Réacteurs	R2			R3			R4			R5		
Pression (kg/cm ²)	E	s	ΔP	e	s	ΔP	E	s	ΔP	e	s	ΔP
	14	13.2	0.8	13.2	12.9	0.3	12	11.5	0.5	11.4	10.9	0.9

II-4. Définition et calcul des différentes grandeurs :

II-4-1. Rapport H₂/HC :

Pour éviter la formation du coke une pression importante d'hydrogène est nécessaire, ceci est généralement assuré par recyclage d'une partie d'hydrogène dont le taux de recyclage est défini comme le rapport molaire d'hydrogène pur à la charge d'hydrocarbures.

Sur la base de caractéristique du GRM obtenus lors de fonctionnement du catalyseur à savoir :

- Pureté de l'hydrogène : H₂%.
- G_{GRM}: débit massique de gaz de recyclage (Kg/h).

Pour: le premier étage : G_{GRM1}.

Deuxième étage : G_{GRM2}.

Le poids moléculaire de la charge d'hydrocarbure : PM_{CH} en g/mole.

- Le poids moléculaire d'un gaz recyclage Magnaforming: PM_{GRM} en g/mole.
- G_{CH}: débit massique de la charge en Kg/h.

Le rapport H₂/HC est calculé comme suit :

$$\frac{H_2}{HC} = \frac{G_{GRM} \times PM_{CH} \times H_2\%}{G_{CH} \times PM_{GRM} \times 100}$$

Le rapport du premier étage :

$$\frac{H_2}{HC} (\text{premier étage}) = \frac{G_{GRM1} \times PM_{CH} \times H_2\%}{G_{CH} \times PM_{GRM} \times 100}$$

Le rapport du deuxième étage :

$$\frac{H_2}{HC} (\text{deuxième étage}) = \frac{G_{GRM2} \times PM_{CH} \times H_2\%}{G_{CH} \times PM_{GRM} \times 100}$$

Le rapport total est égal à la somme des deux rapports :

$$\frac{H_2}{HC} (\text{premier étage}) + \frac{H_2}{HC} (\text{deuxième étage})$$

II-4-2. Calcul du rapport Eau/Chlore :

On calcul le rapport Eau/Chlore pour contrôler l'acidité du catalyseur est suivre l'injection de l'eau et celle de CCl_4 , ce rapport est calculé par la formule suivante :

$$\frac{H_2O}{Cl} = \frac{(R \times X_{H_2O}) + (Inj_{H_2O} \times (M_{CH} \div M_{H_2O}))}{(R \times X_{Cl}) + (Inj_{HCl} \times (M_{CH} \div M_{Cl}))}$$

Avec :

R : le rapport H_2/HC .

X_{H_2O} : La quantité de l'eau (en ppm) contenu dans le gaz de recyclage.

Inj_{H_2O} : La quantité de l'eau injectée avec la charge (ppm).

M_{CH} : la masse moléculaire de la charge en g/mole.

X_{Cl} : La quantité d' HCl (en ppm) contenu dans le gaz de recyclage.

Inj_{HCl} : La quantité d' HCl injecté avec la charge (ppm).

M_{Cl} : la masse moléculaire de Chlore en g/mole.

M_{H_2O} : la masse moléculaire de l'eau en g/mole.

II-4-3. Calcul de la teneur en chlore sur le support :

Cette teneur caractérise l'acidité du catalyseur, elle est calculée par la formule suivante :

$$\text{Cl}\% = 1,7 - 0,504 \log R' + (950^\circ\text{F} - \text{WATB}) \times 0,0032$$

$$\text{Où : } R' = \frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Cl}}$$

WATB : Température moyenne pondérée du lit catalytique.

Avec la distribution du catalyseur dans les réacteurs sont: $R_2 \equiv F_1\%$; $R_3 \equiv F_2\%$; $R_4 \equiv F_3\%$; $R_5 \equiv F_4\%$.

$$\text{WATB} = \frac{T_{e_2} + T_{s_2}}{2} F_2 + \frac{T_{e_3} + T_{s_3}}{2} F_3 + \frac{T_{e_4} + T_{s_4}}{2} F_4 + \frac{T_{e_5} + T_{s_5}}{2} F_5$$

II-4-4. Calcul de la conversion et de sélectivité:

A partir des chromatogrammes enregistrés par chromatographie en phase gaz (SERIE 410) et selon la NORME: ASTM D 2163 pour les produits gazeux, et détermination de la composition chromatographique en phase liquide (SERIE 4200) et selon la NORME: ASTM D 2360) pour les produits liquides [31], le calcul des aires des pics corrigée du facteur de sensibilité [32] nous a permis de déduire la fraction molaire de chaque produit. A partir des fractions molaires nous calculons les différents paramètres cinétiques tels que la conversion, la sélectivité des produits de réaction, le rendement total de la réaction, le rendement pour chacun des produits obtenus.

1) Taux de conversion T:

C'est le quantité de réactif transformée, exprimée en pourcentage, selon la formule :

$$T = \frac{\text{quantité de réactif transformées}}{\text{quantité de réactif initiales}}$$

2) Sélectivité:

La sélectivité en un produit est définie comme étant le rapport entre la quantité formé de ce produit et la quantité totale des produits formés, elle est calculée par :

$$S = \frac{\text{quantité d'un produit formé}}{\text{quantité totale des produits formés}}$$

II-4-5. La vitesse spatiale VVH:

C'est le rapport entre le débit volumique de la charge et le volume du catalyseur.

$$VVH = V_{Ch} / V_{Cat}$$

V_{Ch} : Le débit volumique de la charge en m^3/h .

V_{Cat} : Le volume de catalyseur en m^3 .

II-4-6. Notion de Sévérité:

Une opération est souvent jugée par sa sévérité: pression totale et H_2/HC faible, NOR et VVH élevés vont dans le sens d'une grande sévérité. Cette notion traduit la difficulté de l'opération.

II-5. Performances moyennes du reformage:

La composition de la charge et, en particulier, sa teneur en précurseurs directs : naphthènes (cyclanes) et en composés aromatiques constituent des paramètres importants. Pour mesurer l'aptitude d'une charge à produire une essence aromatique, le facteur de caractérisation K_{UOP} est généralement utilisé.

On préfère actuellement employer la somme : $N + 2A$

Avec :

N : teneur massique en naphthènes (en %)

A : teneur en hydrocarbures aromatiques.

Théoriquement, le rendement possible en composés aromatiques est d'autant plus élevé que la charge à traiter contient une plus grande quantité de précurseurs directs ($N + 2A$ variant en général de 30 à 80). Cependant, avec les catalyseurs actuels, on peut obtenir un rendement élevé, même pour des essences à bas indice ($N + 2A$).

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

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

- ✓ **Rendement** : le catalyseur neuf utilisé dans les conditions optimales permet d'obtenir des rendements en essences qui sont fonction des paramètres suivants : la charge, conditions opératoires et nombre d'octane désiré pour le reformat.
- ✓ **Stabilité** : c'est la durée pendant laquelle le catalyseur maintient l'activité et/ou la sélectivité visée. Elle s'exprime en heures, jours, mois, années.
- ✓ **Régénérabilité**: c'est la faculté de catalyseur à retrouver son activité et sa sélectivité initiales après l'élimination de coke déposé, la restitution de l'acidité et la redispersion du métal.
- ✓ **Désactivation du catalyseur**:

Après un certain temps de fonctionnement le catalyseur perd son activité, cette perte est due généralement à trois causes principales :

- causes physiques.
- L'empoisonnement par les impuretés.
- L'encrassement par le coke.

1. Causes physiques :

Lorsqu'un catalyseur travaille pendant un certain temps à des températures très élevées, le support est généralement stable, surtout en l'absence de vapeur d'eau. Mais en atmosphère réductrice, les particules métalliques ont tendance au frittage par recristallisation lente. Le frittage constitue la principale cause de vieillissement des catalyseurs, et entraîne une diminution sensible de la surface active.

2. Empoisonnement par des impuretés :

En général, les produits considérés comme poison pour le catalyseur sont des molécules hétéro atomiques portant des doublets libres.

Le Plomb, le Mercure, le Cuivre de même que les amines empoisonnent les catalyseurs acides employés en craquage et en isomérisation.

On peut considérer qu'il y'a trois types de matériaux qui empoisonne le catalyseur

- Matériaux qui supprime l'activité d'hydrocraquage du catalyseur tel que l'eau, l'Azote, l'Ammoniac ou les amines.
- Matériaux qui accentue l'activité d'hydrocraquage du catalyseur au point de déséquilibrer les réactions tel que les chlorures organique ou quelques autres halogènes.

— produits qui suppriment l'activité d'aromatisation du catalyseur tel que les métaux et le soufre.

3. Encrassement par cokage :

Les transformations catalytiques des hydrocarbures s'accompagnent généralement par des réactions indésirables, produisant des effets indésirables. Il se forme des composés lourds, non désirables, qui bloquent les centres actifs alors on remarque une baisse très rapide de l'activité du catalyseur à la quelle on essaye d'y remédier par élévation de température.

II-6. Procédure de la régénération de catalyseur:

Quand l'activité et la sélectivité sont devenues insuffisantes il faut régénérer le catalyseur, c'est-à-dire lui faire subir un traitement approprié qui lui permettra de retrouver partiellement ou totalement ses propriétés initiales.

La régénération comprend trois étapes importantes :

- ✓ Combustion du coke,
- ✓ Restauration de l'acidité,
- ✓ Redispersión de la phase métallique.

Le taux de dépôt de carbone est une fonction de la qualité de matière de base et des conditions de fonctionnement de l'unité. La nature du coke déposé a été discutée dans les travaux de Aitani et Beltramini [33,34]. Généralement, deux types de coke sont formés, un dépôt du coke sur les sites métalliques et un autre sur le support [35,36].

o Procédé de régénération du catalyseur E801/E803 de l'unité magnaforming – Skikda:

La régénération du catalyseur bimétallique de reforming incorpore les étapes suivantes:

- a) Combustion du coke
- b) Oxychloration
- c) Refroidissement
- d) Evacuation des gaz
- e) Enlèvement de sulfate
- f) Réduction
- g) Redémarrage

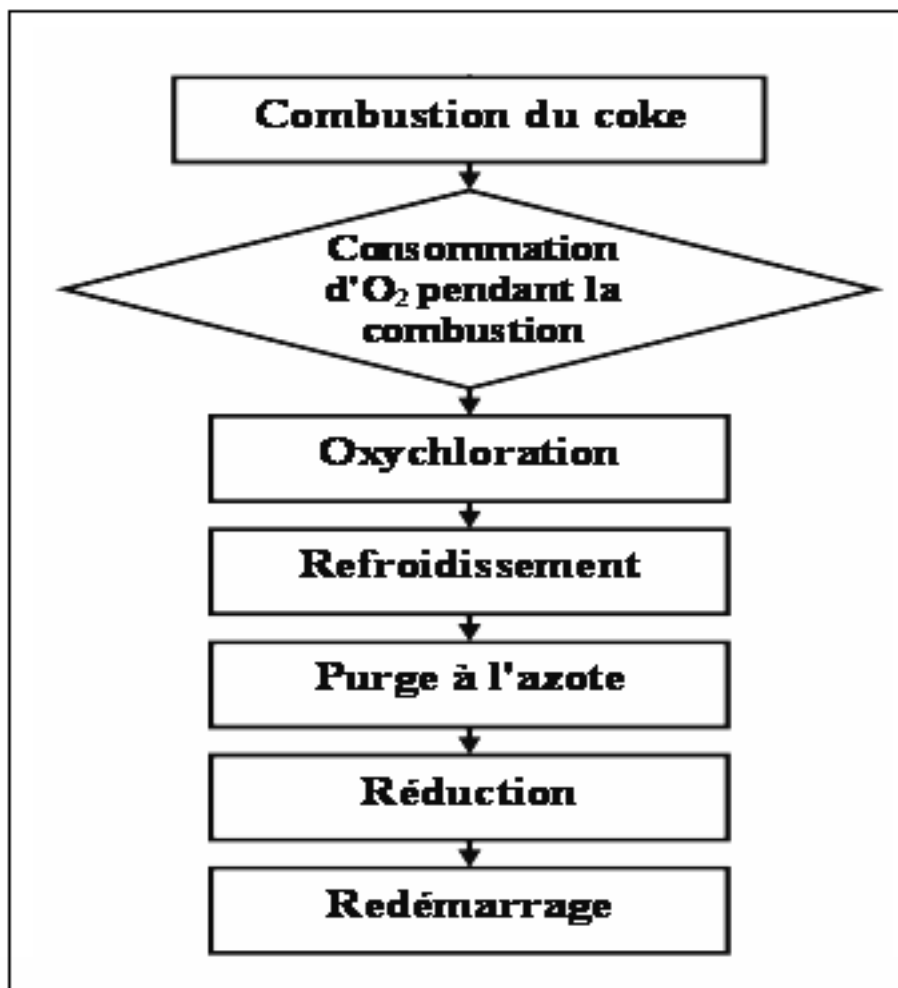


Figure II-8: Procédure de la régénération

a) Combustion :

Cette étape consiste à une élimination du coke par combustion en présence d'air et d'azote, la température de combustion utilisée ne dépasse pas 482°C pour éviter les pertes de surface de support (l'alumine)

b) Oxychloration :

Le but de l'oxychloration est de redisperser les métaux précieux (Pt –Re) sur la surface de l'alumine, afin de restaurer l'activité initiale de la fonction hydrogénation – déshydrogénation du catalyseur. L'oxychloration est une attaque chimique à haute température des cristallites du platine par l'Oxygène et le Chlore injecté, avec la formation d'espaces métalliques ou oxychlorures (catalyseur jaune) qui migrent sur la surface de l'alumine, et se fixent sur les sites libres de l'alumine, en assurant la dispersion des métaux. Généralement des espèces de types $Pt O_x Cl_y$ sont formées et sont responsable de la dispersion des cristallites de platine [37-39].

Cette opération est réalisée lors que tout le coke déposé a été parfaitement éliminé pendant la combustion.

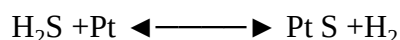
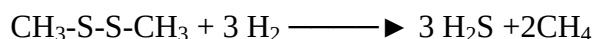
c) La réduction :

Cette étape a pour but la transformation des oxychlorures de platine redispersées à la surface de l'alumine en platine métallique. (Redispersion initiale du métal). Cette transformation est réalisée par la réaction chimique suivante qui consomme de l'hydrogène pur comme réactif, et produise aussi de l'eau. Il a été montré que dans les catalyseurs bimétalliques, le platine est réduit à un état de valence de zéro au environ de 315°C et que la réduction de rhénium s'effectue à des températures qui dépassent 482°C suivant les réactions [40-44].

La présence d'eau lors de la réduction favorise l'agglomération du Platine (mauvaise redispersion). Dans ce cas drainer l'eau en continu par les points bas du circuit.

d) La sulfuration:

C'est l'étape de l'injection de DMDS comme il est qui vient juste après l'étape de réduction qui se traduit par les réactions :



Cette étape est nécessaire pour diminuer temporairement la trop forte activité des métaux (Pt, Re) qui ont été formés durant la phase de réduction comme il est cité précédemment.

e) Démarrage

Le procédé de démarrage devrait être identique au procédé utilisé pour un catalyseur frais, excepté l'injection de chlorure (DCP). En outre l'injection de sulfure (DMDS) peut être exigée pour diminuer l'activité du catalyseur (surtout les réactions de craquage), fraîchement régénéré.

Le chlorure ajouté pendant le démarrage permet de maintenir la quantité de chlorure demandée.

Le schéma suivant regroupe tout le mécanisme de régénération:

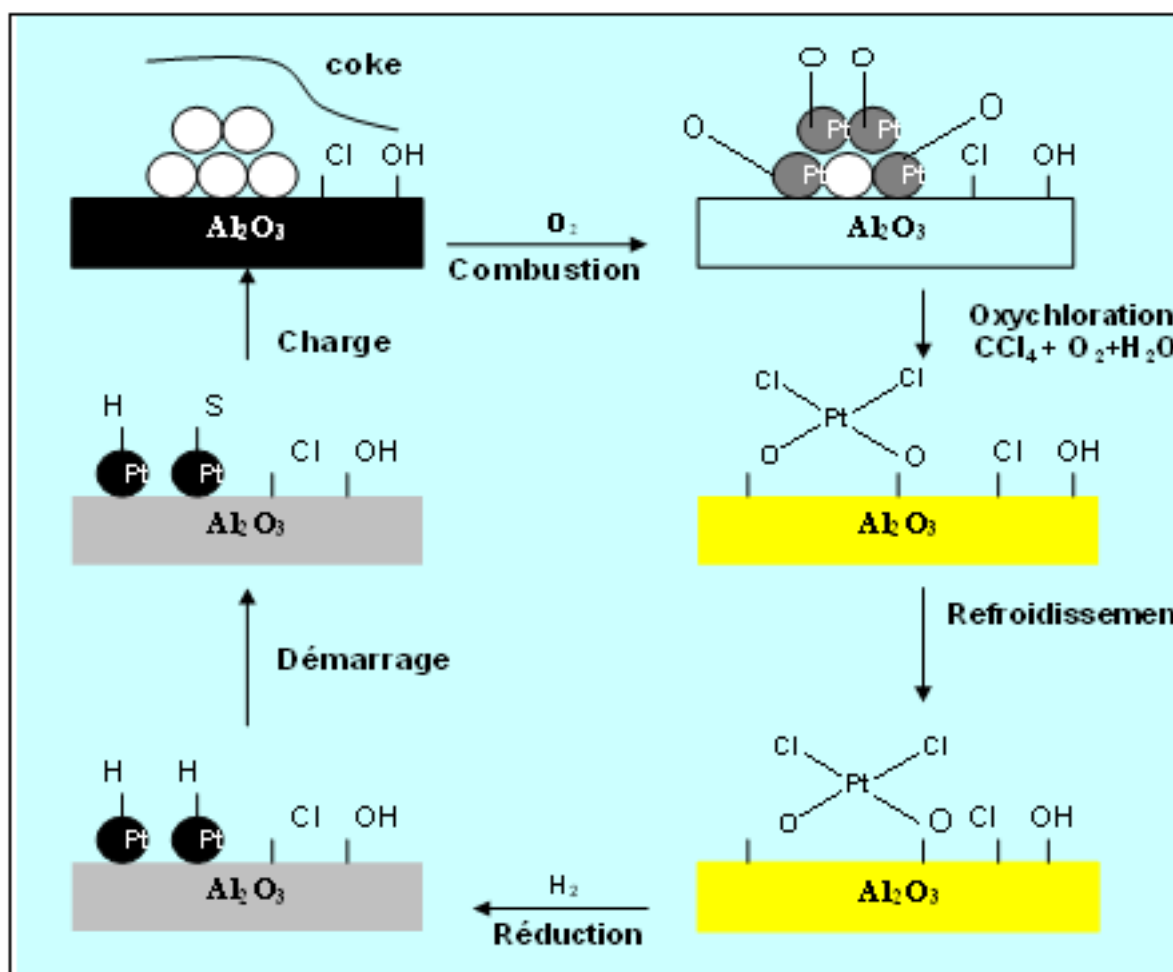


Figure II-9: Cycle d'activation - régénération

Résultats et discussions

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Comme nous l'avons écrit dans l'introduction le platine seul ne possède pas les propriétés catalytiques intéressantes pour la production des aromatique par reformage catalytique. Par contre les catalyseurs bimétalliques déposés sur un support acide, comme nous le verrons dans ce chapitre, peuvent montrer de très bons rendements en aromatiques.

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats catalytiques de reformage catalytique de la coupe Naphta issue de distillation d'un pétrole brut Algérien sur des catalyseurs bimétalliques Pt-Re. L'effet de type de catalyseur industriel (ENGELHARD) sur le rendement en produits aromatiques est étudié.

Nous avons choisi de présenter tout d'abord les résultats obtenus sur deux catalyseurs différents un ancien catalyseur d'ENGELHARD à base de platine 0.35% - rhénium 0.35% noté E.601 et ensuite ceux obtenus sur les catalyseurs de même fournisseur contenant un pourcentage différents en métaux noté E.803.

Nous discuterons la performance de ces deux catalyseurs dans le procédé de reformage catalytique ensuite nous allons effectuer une étude comparative entre ces deux systèmes catalytiques. Effectivement ces deux catalyseurs ont montré un comportement catalytique totalement différent l'un de l'autre, à savoir le rendement en aromatique, stabilité, résistance au soufre et durée de vie.

Par la suite, nous allons présenter et discuter les résultats obtenus sur un troisième système catalytique qui est le catalyseur de choix pour ces dernières années, ce catalyseur est également à base de Pt-Re comme nous le verrons plus tard ce catalyseur donne une meilleure performance catalytique en réactions de reformage catalytique.

Dans ce chapitre, nous allons utiliser les abréviations suivantes :

Paraffines: P	Premier réacteur: R2
Naphtènes: N	Deuxième réacteur: R3
Aromatics: A	Troisième réacteur: R4
Oléfines: O	Quatrième réacteur: R5

III-1 CATALYSEUR E601

La composition du premier catalyseur que nous avons étudié est (0.35%Pt-0.35%Re/Al₂O₃) noté E.601.

III-1-1. Conditions opératoires :

Les tests catalytiques sont effectués sous les conditions suivantes :

Tableau III.1:

Réacteur	R2	R3	R4	R5
Température d'entrée (°C)	450	478	520	520
Température de sortie (°C)	489	440	497	510
Masse catalyseur (Kg)	54737			
Pression moyenne des réacteurs (kg/cm ²)	11.3			
Débit d'H ₂ (Nm ³ /h)	460 000			
Pureté d'H ₂	78.6			
Rapport H ₂ /HC	10			
Vitesse spatiale (VVH)(h ⁻¹)	2.23			

III-1-2. Propriétés de la charge utilisée (Naphta):

Tableau III.2:

Densité API	60.5
Gravité Spécifique	0.737
Distillation ASTM	
PI (°C)	77
10%	93
50%	108
90%	133
95%	138
PF	151
Paraffine	66
Naphtènes	26.7
Aromatiques	7.3
Poids moléculaire	104.2
Débit massique (kg/h)	120742

III-1-3. Rendement en produits :

Les résultats de la quantité des différents produits obtenus par reformage catalytique de la coupe naphta à la sortie de l'unité Magnaforming, après analyses chromatographiques, sont reportés dans le tableau III.3 et tableau III.4.

➤ **Bilan globale de la production des gaz:**

Tableau III.3:

Total Produits	
Kg/h	
H_2	2794
C_1	1265
C_2	3919
C_3	5967
IC_4	3365
NC_4	4236
IC_5	3721
NC_5	2768
C_6	3788
C_7	791
INS C_4	40
INS C_5	199
Benzène	106
Total Kg/h	32959

	%POIDS
H_2	8,47
Fuel Gaz	15,72
GPL	41,29
PENTANE	20,29
NON AROMATIQUES	13,89
Benzène	0,01

➤ **Bilan globale de la production des liquides:**

Tableau III.4:

Produit	(Kg/h)
Non Aromatiques	25324
Benzène	6835.65
Toluène	18645
EB+MX+PX	15005
Ortho xylène	4442.6
C_9 Aromatiques	11585.6
C_{10} Aromatiques	1568
Gaz	32959
Totale	116364,85

Le tableau suivant résume le rendement total en produits :

Tableau III.5:

Produits	% masse
H2	2.40
C1 + C2	4.45
GPL	11.69
Essence C5+	81.45

Nous reportons dans le tableau suivant la teneur en aromatiques de l'essence produite sur le catalyseur E.601.

Tableau III.6:

Teneur en aromatique dans C5+	% masse
Benzène	7,32
Toluène	19,67
Aromatique en C8	20,52
Aromatique en C9	13,88
Totale	61,40

Un rendement massique en essence de l'ordre de 81,45% est obtenu sur le catalyseur E.601 avec plus de 61% de rendement total en aromatique.

III-2. CATALYSEUR E.803

La composition de deuxième catalyseur en métaux que nous avons étudié est (0.22% Pt - 0.42%Re/Al₂O₃) noté E.803 ce catalyseur contient donc moins de Pt que le catalyseur E.601.

III-2-1. Conditions opératoires:

Les tests catalytiques sont effectués sous les conditions suivantes :

Tableau III.7:

Réacteur	R2	R3	R4	R5
Température d'entrée (°C)	453	488	520	520
Température de sortie (°C)	402	450	497	511
Masse catalyseur (Kg)	66083			
Pression moyenne des réacteurs (kg/cm ²)	11.3			
Débit d'H ₂ (Nm ³ /h)	376 000			
Pureté d'H ₂	75			
Rapport H ₂ /HC	10.11			
Vitesse spatiale (VVH) (h ⁻¹)	1.78			

III-2-2. Propriétés de la charge utilisée (Naphta):

Tableau III.8:

Gravité Spécifique	0.73
Distillation ASTM	
PI (°C)	75
10%	91
50%	105
90%	130
PF	149
Paraffine (%V)	65.5
Naphtènes	26.75
Aromatiques	7.75
Débit massique (kg/h)	120523.6

III-2-3. Rendement en produits :

Les résultats de la quantité des différents produits obtenus par reformage catalytique de la coupe naphta à la sortie de l'unité Magnaforming, après analyses chromatographiques, sont reportés dans les tableaux suivants:

➤ Bilan globale de la production des gaz sur E.803:

Tableau III.9:

Total Produits	
Kg/h	
H ₂	2820
C ₁	2151
C ₂	4368
C ₃	5717
IC ₄	3022
NC ₄	3683
IC ₅	4608
NC ₅	4350
C ₆	3871
C ₇	692
INS C ₄	41
INS C ₅	/
Benzène	25
Total Kg/h	35348

Reformat Gaz	% pds
H ₂	7,97
Fuel GAZ (C ₁ + C ₂)	18,42
GPL (C ₃ + IC ₄ +NC ₄ +INSC ₄)	35,25
PENTANE (IC ₅ +NC ₅ +INSC ₅)	25,34
NON AROMATIQUES (C ₆ +C ₇)	12,90
Benzène	0,01

➤ Bilan globale de la production des liquides:

Tableau III.10:

Produits	(Kg/h)
Non Aromatiques	21736.29
Benzène	6227
Toluène	18707.72
EB+MX+PX	13851.55
Ortho xylène	4142
C ₉ Aromatiques	9984
C ₁₀ Aromatiques	837
Gaz total	35348
Total	110833,56

Le tableau suivant résume la composition du produit en pourcentage massique:

Tableau III.11:

Produits	% masse
H2	2,54
C1+C2	5,88
GPL	11,24
Essence C5+	80,34

Nous reportons dans le tableau suivant la teneur en aromatiques de l'essence produite sur le catalyseur E.803.

Tableau III.12:

Teneur en aromatique	% masse
Benzène	7,02
Toluène	21
Aromatique en C8	20,2
Aromatique en C9	12,15
Totale	60,37

Nous observons que le rendement total en essence est de l'ordre de 80,34% avec une teneur globale en aromatique de 60,37%.

III-3. Etude comparative entre les deux catalyseurs E.601 et E.803

Nous allons présenter une étude comparative entre les résultats de reformage obtenus sur deux catalyseurs E.601 et E.803, on tient à noter que les tests de reformage ont été effectués dans des conditions de travail proches à savoir la composition de la charge naphta, sa nature chimique et son débit volumique initial.

- Le rendement en reformats en pourcentage massique obtenu sur les deux catalyseurs est reporté sur le tableau suivant :

Tableau III.13:

Produit % masse	E.601	E.803
H2	2.40	2,54
C1+C2	4.45	5,88
GPL	11.69	11,24
Essence C5+	81.45	80,34

Nous observons que les deux catalyseurs ont donné un bon rendement global en essence C5+ qui dépasse 80% avec un rendement un peu meilleur obtenu sur le catalyseur E.601 (81,45%). Nous remarquons qu'un rendement important en produits légers est obtenus sur les deux catalyseurs à savoir les GPL. Un rendement en hydrogène de l'ordre de 2,5 est obtenu sur les deux catalyseurs.

Nous observons également l'apparition des fractions légères C3-C4 qui n'existaient pas initialement dans la charge, ceci est en relation avec l'hydrocraquage des paraffines de chaîne longue [45].

En ce qui concerne le rendement en aromatiques produits recherchés les résultats sont reportés dans le tableau suivant :

Tableau III.14:

Teneur en aromatique % pds dans C ₆ ⁺	E.601	E.803
Benzène	7,32	7,02
Toluène	19,67	21
Aromatique en C8	20,52	20,2
Aromatique en C9	13,88	12,15
Totale	61,40	60,37

Les résultats montrent un rendement en différents produits aromatiques comparable obtenu sur les deux catalyseurs avec un rendement total en aromatique supérieur sur le catalyseur E.601 qui est supérieur d'une unité de % massique. Une légère augmentation en %pds en Benzène et en aromatiques C8 est observée sur le catalyseur E.601.

III-4. Indice d'octane des deux catalyseurs:

Dans le tableau suivant nous reportons les valeurs de l'indice d'octane obtenu sur les deux catalyseurs :

Tableau III.15:

	Catalyseurs			
	E.601		E.803	
N° Cycle	10		9	
Période de test	26/10/1987		10/01/1999	
Charge (kg/h)	120742		120524	
Taux de marche %	82,7		82	
Nombre d'octane	Début	Fin	Début	Fin
	71,7	97,2	72,2	98

Nous observons qu'un indice d'octane d'un ordre comparable est obtenu sur les deux catalyseurs.

III-5. Activité des catalyseurs E.601 et E.803

L'évolution de la durée de vie des catalyseurs par cycle catalytique donnée en volume de charge traitée par unité de masse de catalyseur BBL/lb est donnée dans les tableaux III.16 et III.17 et reportée dans les figure III.1 et III.2.

Nous observons la grande activité du catalyseur E803 au début avec une durée de cycle plus importante par rapport au catalyseur E601, malheureusement cette activité ne dure pas longtemps car une nette désactivation est observée après le 5ème cycle.

La baisse d'activité observée dans le catalyseur E803 et qui contient un pourcentage élevé en Re (0.42) avec un rapport massique Re/Pt $\cong 2$ peut être attribuée à la sensibilité de ce catalyseur à la présence du soufre, effectivement il a été montré que la présence du rhénium dans les catalyseurs à base de platine avec un rapport Re/Pt élevé leur confèrent plus de sensibilité à la présence de soufre.

Dans ce domaine de recherche, Hayes et col [46], ont remarqué que les catalyseurs bimétalliques Pt-Re deviennent de plus en plus tolérants à la présence du soufre dans la charge de reformage quand le rapport Re/Pt diminue, de même Gallagher et Yarrington [47], recommandent pour le catalyseur bimétalliques Pt-Re avec un rapport Re/Pt ≥ 2 une limite de soufre dans la charge d'alimentation inférieure à 0.25 ppm aux conditions normales. Michel et col [48] ont reporté que pour les catalyseurs Pt-Re bimétalliques, la teneur acceptable en soufre dans la charge doit être inférieure à 0.25ppm à 1ppm pour une meilleure performance des catalyseurs, car le soufre peut gêner le transfert d'hydrogène, ils ont également montré que la sensibilité au soufre augmente quand la fraction de Re dans les sites métalliques augmente, ainsi ils ont remarqué la diminution de la durée de vie des catalyseurs suite à la sensibilité au soufre.

Tableau III.16 : Evolution traitement par cycle du catalyseur E.601

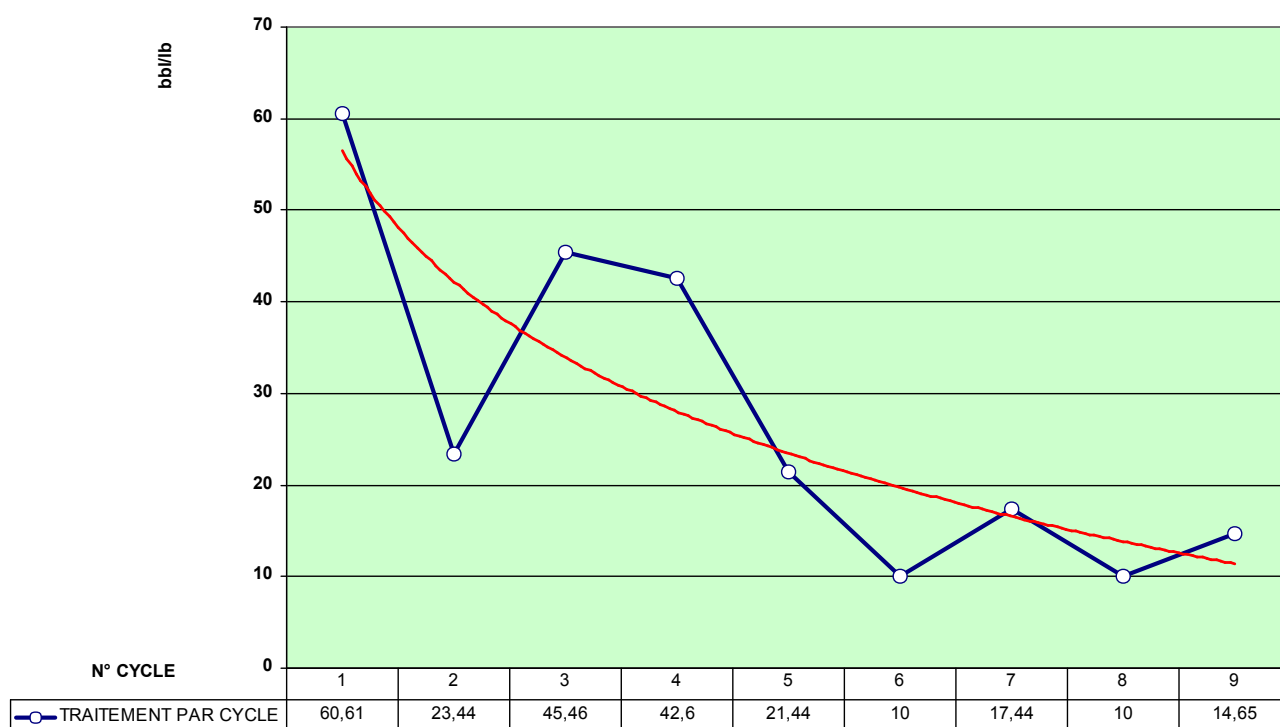
N° Charge (E601)														
N° du RUN	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Début du RUN	22/05/80	24/10/80	24/04/81	27/07/82	02/06/83	23/10/84	10/04/85	27/09/85	20/11/86	03/07/87	20/02/88	03/11/88	28/02/89	11/09/90
Fin du cycle	15/10/80	20/12/80	02/05/82	16/03/83	08/09/84	15/02/85	11/08/85	07/07/86	03/06/87	01/02/88	15/09/88	06/02/89	13/07/89	14/04/91
Nombre de jours	135	56	236	191	242	90	120	270	195	180	180	90	120	120
Charge traitée m ³	Basse sévérité	24 000	24 000	108 000	72 000	120 000	12 000	12 000	184 800	84 000	120 000	108 000	38 400	36 000
	Moyenne sévérité	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	106 000	160 000
	Haute sévérité	480 000	195 840	733 440	618 240	709 632	399 200	441 600	741 120	595 200	672 000	518 400	160 400	243 200
	Total	504 000	219 840	841 440	690 240	829 632	411 200	453 600	925 920	679 200	792 000	626 400	304 800	439 200
Cumul de la charge (m ³)	504000	723840	1565280	2255520	3085152	3496352	3949952	4875872	5555072	6347072	6973472	7278272	7717472	8106272
Durée de la vie du E601 (BBL / LB)	26.32	11.48	43.95	36.32	43.65	21.64	23.87	48.72	35.74	41.67	32.96	16.04	23.10	20.46
Cumul de la durée de vie (BBL / LB)	26.32	37.80	81.75	118.07	161.72	183.36	207.23	255.95	291.69	333.36	366.32	382.36	405.46	426.00

Tableau III.17 : Evolution traitement par cycle du catalyseur E.803

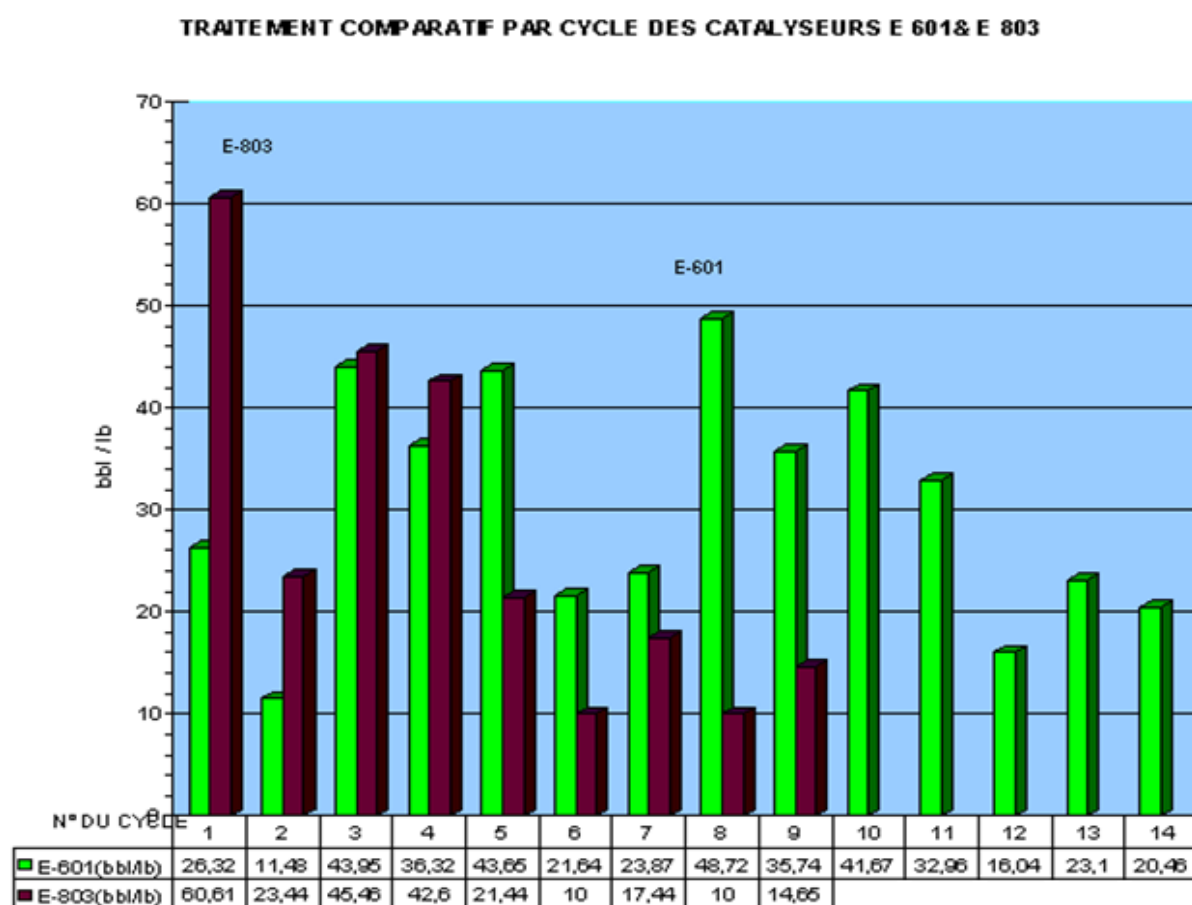
N° Charge (E803)											
N° du RUN		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Début du RUN		26/06/91	04/03/93	23/10/93	15/12/94	04/05/96	12/04/97	30/09/98	12/07/99	24/01/00	18/07/00
Fin du RUN		16/12/92	22/09/93	11/10/94	11/11/95	30/11/96	13/01/98	10/06/99	22/12/99	28/05/00	28/12/01
Nombre de jours		441	166	292	297	146	170	166	113	124	57
Charge traitée m³	Basse sévérité	50400	48000	38400	60000	84000	60000	64800	50400	24000	33700
	Moyenne sévérité	93698	44383	33534	217971	17700	10816	28602	9860	317950	118520
	Haute sévérité	1248000	446070	978833	706710	398887	162791	313743	173312	-	-
	Total	1392098	538453	1050767	984681	500587	233607	407145	233572	341 950	152520
Cumul de la charge (m³)		1392098	1930551	2981318	3965999	4466586	4700193	5107338	5340910	5682860	5835380
Durée de la vie du E803 (BBL / LB)		60.61	23.44	45.46	42.60	21.44	10.00	17.44	10.00	14.65	6.45
Cumul de la durée de vie (BBL / LB)		60.61	84.05	129.51	172.11	193.55	203.55	221.00	231.00	245.65	252.19



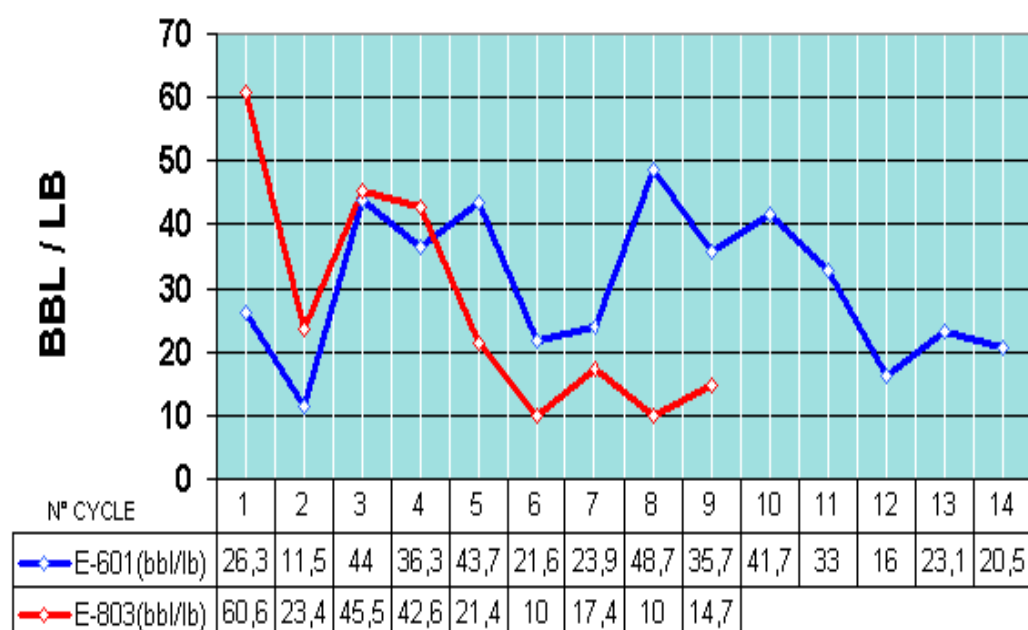
Graph III-1. Evolution traitement par cycle du catalyseur E.601.



Graph III-2. Evolution traitement par cycle du catalyseur E.803.



**TRAITEMENT COMPARATIF PAR CYCLE DES CATALYSEURS
E-601 ET E-803**



Graphé III-3.Traitement comparatif par cycle des catalyseurs E.601 & E.803.

III-6. Etude de désactivation du catalyseur E803:

- **Cokage du catalyseur :**

Nous avons étudié le degré de cokage du catalyseur après le 10ème cycle par combustion.

- **Détermination de la quantité de coke:**

Quantité de coke par réacteur:

R2:	183 kg
R3:	106 kg
R4:	887 kg
R5:	1227 kg
Total	2403 kg

- Le résultat moyen est 2 395 kg, soit une quantité nette de coke de **2 400 kg**.

- Quantité de coke brûlé rapportée à la quantité totale du catalyseur: **3.6%**.

✚ Les détails de calcul sont présentés en annexe.

Dans le tableau suivant nous résumons l'évolution de la quantité de coke déposé en fonction de cycle catalytique et donc en fonction de la quantité de charge traitée:

Tableau III.18

Désignation / cycle	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Charge traitée (m³)	1 392 098	538 453	1 050 761	984 681	500 587	233 607	407 145	233 572	341 950	152 520
Cumul de la charge (m³)	1392098	1930551	2981312	3965993	4466580	4700187	5107332	5340904	5682854	5835374
Vie du cycle (bbl/lb)	60,61	23,44	45,46	42,6	21,44	10	17,44	10	14,65	6,54
Cumul de vie du cycle (bbl/lb)	60,61	84,05	129,51	172,11	193,55	203,55	220,99	230,99	245,64	252,18
Coke brûlé (kg)	3659	720	1930	/	/	2783	3670	1902	1621	2400
% coke / catalyseur	5,48	1,08	2,89	/	/	4,17	5,50	2,85	2,43	3,60
Coke brûlé / charge traitée (kg/100m³)	0,26	0,13	0,18	/	/	1,19	0,90	0,81	0,47	1,57

Les cycles 1 et 3 sont les mieux représentatifs pour le traitement de charge et le degré de cokage correspondant et reflètent l'état d'un catalyseur actif. Le 10^{ème} cycle, montre un cokage prématuré et très important, soit 6 à 9 fois plus que les cycles 1 et 3.

Comparé à la moyenne des cycles on a 2,8 fois plus de coke déposé durant le dernier cycle, quoique cette comparaison ne soit pas indicative, car la désactivation du catalyseur a bien commencé à partir du 6^{ème} cycle, et les suivants avaient une durée de plus en plus courte.

III-6-1. Test catalytique de E.803 après régénération:

L'activité catalytique du catalyseur E.803 a été testée après régénération, les conditions du test ainsi que les résultats sont reportés dans le tableau III.19 :

Sur le tableau nous observons que malgré l'augmentation de la sévérité et par conséquent de la température de l'effluent du dernier réacteur permettant une meilleure récupération de la chaleur au niveau du train et du four de préchauffage de la charge combinée (entrée F₄ : 408 ↗ 443°C ; entrée R₂ : 434 ↗ 458°C) la température différentielle des premiers réacteurs reste très faible. Ce qui démontre que les réactions de déshydrogénations sont très limitées, normalement elles sont rapides et très endothermiques, et se traduisent par des températures différentielles très importantes. Dans notre cas ces réactions se poursuivent essentiellement au niveau des derniers réacteurs, au détriment des réactions d'aromatisation. Dans le tableau III.20 et III.21, nous reportons à titre indicatif les résultats obtenus pendant la 12^{ème} journée à un taux de marche de 60%.

Tableau III.19: Conditions opératoires (10^{ème} cycle).

DATE	19/02	20/02	21/02	22/02	23/02	24/02	25/02	26/02	27/02	28/02	01/03	02/03	03/03	04/03	05/03	06/03	07/03	08/03	09/03	10/03	11/03
TAUX DE MARCHE	50	50	50	50	50	55	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	70	70	70	70
CHARGE m ³ /h	102	102	102	102	102	111	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	141	141	141	141
T° REF 1 ^{er} ETAGE °C	55	55	54	57	59	66	63	61	66	64	69	74	72	75	72	72	72	72	74	75	74
T° REF 2 ^{ème} ETAGE °C	58	59	57	62	64	70	70	67	70	68	74	79	78	82	77	80	78	73	79	80	79
P REF 1 ^{er} ETAGE Kg/Cm ²	11,7	11,6	11,5	11,6	11,9	12,5	12,5	12,4	12,8	12,8	13,1	12,9	12,9	13,1	12,9	13	12,7	12,9	13,1	13,1	12,8
PREF 2 ^{ème} ETAGE Kg/Cm ²	13	13	12,8	12,9	13,4	14,4	14,3	14,2	14,6	14,6	15,1	14,8	14,8	15,1	14,8	15	14,6	14,8	15	15,1	15
DEBIT 1 ^{er} ETAGE 10 ³ Nm ³ /h	117	111	112	124	129	138	138	147	147	147	150	150	150	150	150	150	136	150	150	145	146
DEBIT 2 ^{ème} ETAGE 10 ³ Nm ³ /h	238,4	240	232	248	256	272	264	272	280	280	292	284	284	296	292	296	262	276	284	284	280
RAPPORT H2/HC	19,78	12,48	18,97	20,26	17,8	14,1	15,5	16,9	17,5	17,6	18,2	17,2	17,4	16,7	17,1	19	11,2	13,3	17,2	15,4	13,7
PURETE D'H ₂ % MOL	85,5	75,5	85,5	85	81	72,5	79	80	80	80	80	81,5	80	77	78,5	82	73,5	76,5	84	80	78,5
P. MOLECUL. GRM	7,06	13,3	6,99	7,07	9	11,7	9,53	9,03	8,86	8,96	9,09	8,58	9,22	10	9,51	8,23	11,3	10,1	7,52	8,48	9,28
DELTA T: R2 °C(design:-74)	-26	-31	-34	-35	-35	-36	-37	-36	-37	-37	-37	-39	-36	-34	-34	-33	-34	-35	-32	-34	-33
R3 °C (design:-45)	-31	-35	-35	-33	-34	-30	-32	-32	-27	-30	-30	-27	-26	-25	-25	-25	-28	-28	-28	-27	-25
R4 °C (design:-18)	-10	-13	-14	-12	-12	-15	-16	-17	-15	-17	-17	-16	-16	-16	-15	-15	-18	-17	-17	-17	-16
R5 °C (design:-14)	-7	-8	-10	-8	-8	-6	-9	-9	-7	-10	-10	-10	-7	-7	-7	-8	-9	-8	-7	-7	-7
TEMP.ENTRÉE R4/R5 °C	482	482	482	482	488	500	504	504	510	510	514	514	514	514	514	514	518	518	518	518	518
INDICE D'OCTANE R.O.N.C	80	83	81,6	83,4	87	89,4	93,6	91,6	94	94	96,4	95,6	95,3	94,5	94,2	93,7	93,5	93,3	93	92	91,3

Tableau III.20: Rendement en % poids sur la charge.

PRODUITS	% poids
GPL+GAZ	21,15
PENTANE	7,23
REF. LEGER	24,31
TOL. BRUT	23,03
REF. LOURD	24,28

Tableau III.21: Composition du reformat en % Poids.

DESIGNATION	REFORMAT LEGER		REFORMAT LOURD	
	Projet (U 200)	Actuelle	Projet (U 400)	Actuelle
NON AROMATIQUES	62,7896	72,86 à 77,53	0,14	1,45 à 2,40
BENZENE	31,9034	18,94 à 17,03	/	/
TOLUENE	5,3064	8,20 à 5,44	0,86	/
P – XYLENE	0,0003	/	14,06	29,76 à 29,40
M – XYLENE	/		27,05	
ETHYL BENZENE	0,0003		17,80	
O – XYLENE	/	/	15,43	15,42 à 15,43
AROMATIQUES C9+	/	/	24,66	53,37 à 52,77

D'où:

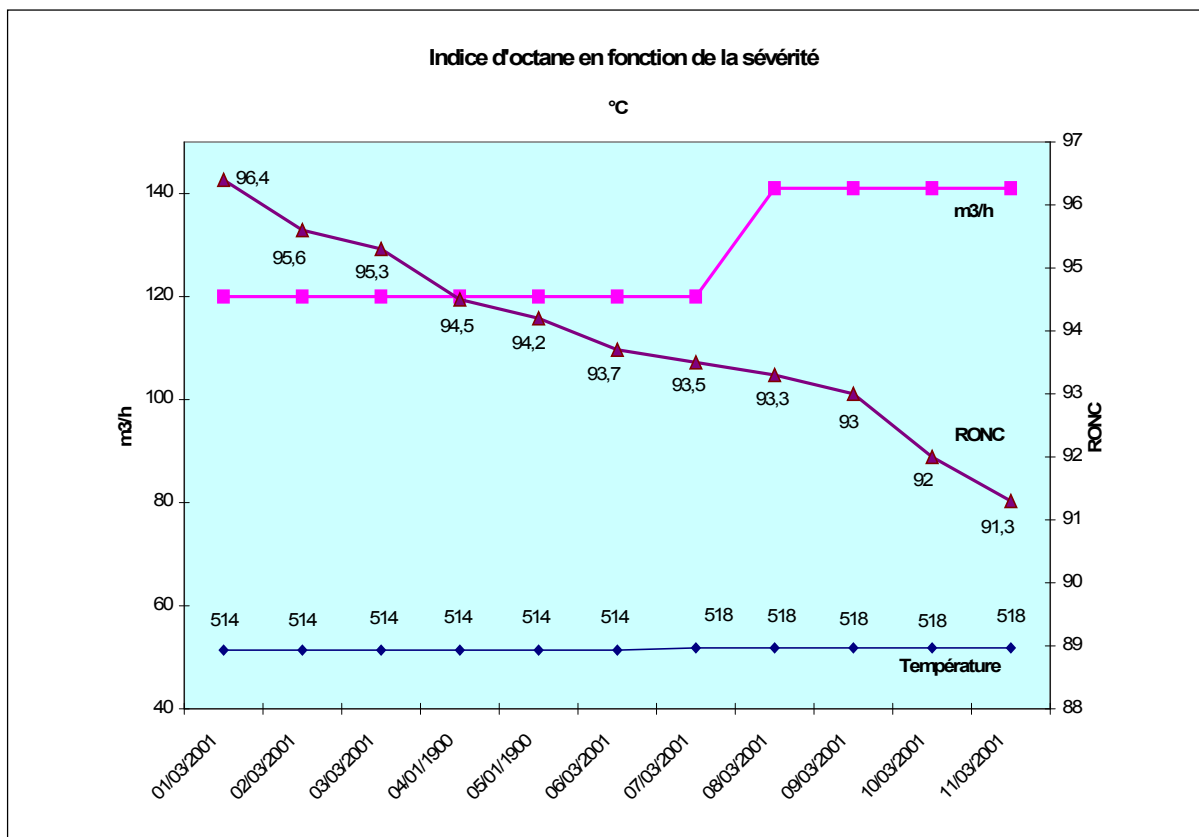
- **U200:** Unité d'extraction de benzène.
- **U400:** Unité de cristallisation de paraxylène.

La marche à 60% et basse sévérité (NO : 95) n'est pas représentative, mais son évolution montre des signes de mauvaise performance :

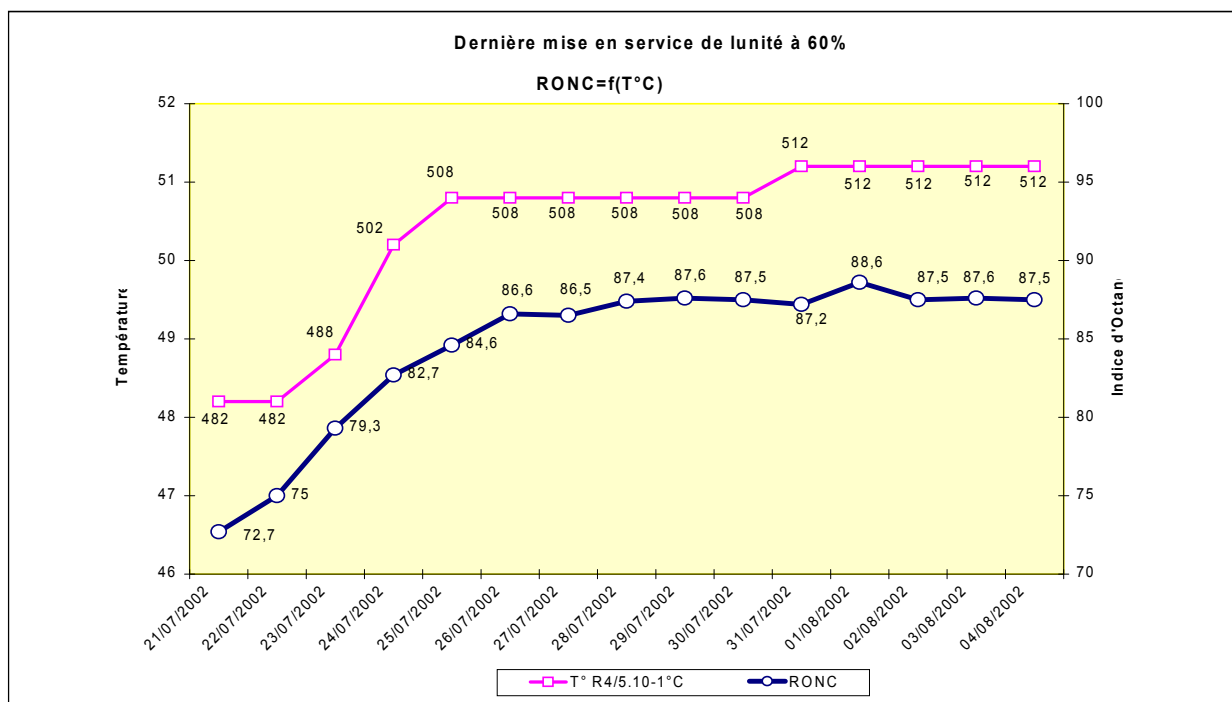
- **Chute progressive de l'indice d'octane.**
- **Diminution du rapport H₂/HC.**
- **Faible rendement en aromatiques.**
- **Augmentation des non-aromatiques dans le reformat lourd.**

Il y a lieu de rappeler qu'au-delà de 2% de non-aromatiques dans le reformat lourd on sort des spécifications du Mélange-Xylènes.

Graphe III-4. Comportement du catalyseur lors de la dernière mise en service de l'unité à 60%



Graphe III-5. Dernière tentative de mise en service de l'unité à 60%.



➤ **Influence de la température sur l'indice d'octane:**

Nous avons essayé de suivre en fonction du temps la variation de l'indice d'octane et cela pendant 10 mois. Nous avons observé que pour atteindre un indice d'octane de 95, il fallait maintenir une température du réacteur de (482°C), température limite. Toutes ces élévations de température montrent bien que le catalyseur est épuisé, (figures III -4. et III-5.).

✓ **Conclusion :**

Compte tenu des très faibles performances du catalyseur enregistrées durant ce cycle, en ce qui concerne le rendement et la qualité du reformat ainsi que le faible indice d'octane, et vu le degré de cokage prématuré qui caractérise l'état actuel du catalyseur, sa remise en exploitation n'apportera pas un résultat acceptable et se traduira par la consommation inutile de l'énergie.

III-6-2. Analyse du catalyseur:

Un échantillon du catalyseur E.803 a été analysé, les différentes propriétés du catalyseur sont données dans le tableau suivant :

Les résultats d'analyses sont donnés dans le tableau suivant :

Tableau III.22: Spécification de l'échantillon.

Désignation	Unité	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
Densité apparente	g/cm ³	0,69	0,72	0,67	0,7
Surface spécifique	m ² /g	161	158	157	158
Carbone	% poids	0,21	0,11	0,1	0,11
Volume des pores	cm ³ /g	0,46	0,46	0,46	0,46
Chlore	% poids	0,09	0,2	0,2	0,19
Soufre (sous forme SO ₃)	% poids	0,23	0,11	0,18	0,11
Soufre	% poids	0,09	0,04	0,06	0,04
PtO ₂	% poids	0,23	0,24	0,24	0,25
Re ₂ O ₇	% poids	0,43	0,45	0,45	0,46

❖ **Poisons :**

- Métaux alcalins (% poids)

Tableau III.23: Les résultats d'analyses - métaux alcalins.

Métaux	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
Na ₂ O	0,017	0,015	0,003	0,008
MgO	0,034	0,035	0,042	0,036
K ₂ O	0,002	0,002	0,002	0,002
CaO	0,017	0,015	0,012	0,013
Total (alcalins)	0,070	0,067	0,058	0,058

- Métaux basiques (% poids)

Tableau III.24 : Les résultats d'analyses - métaux basiques.

Métaux	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
Cr ₂ O ₃	0,035	0,029	0,038	0,030
MnO	0,016	0,017	0,015	0,011
Fe ₂ O ₃	0,59	0,40	0,57	0,34
CuO	0,019	0,018	0,016	0,017
ZnO	0,014	0,020	0,013	0,015
Total (basiques)	0,67	0,49	0,65	0,44

- Total des métaux (% poids)

Tableau III.25 : Les résultats d'analyses - total des métaux.

R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
0,74	0,55	0,71	0,50

Nous observons que la teneur de l'élément soufre dans le R2 est très haute (0,094 % poids).

La concentration de soufre dans l'échantillon est égale à 0,072 % poids, correspondant à 0,179 % poids sous forme de SO_3 .

Le R2 est clairement au-dessus de ce niveau lequel dénote l'absence de sites platiniques disponibles pour la réaction de reformage.

Pour l'ensemble des trois réacteurs la teneur des **métaux contaminants** est clairement supérieure à la teneur du platine de 0,22 % poids; ce qui nous amène à la recommandation pour la substitution de la charge catalytique, spécialement pour les hautes teneurs en fer qui inhibe la redispersion du métal.

Vu les caractéristique du catalyseur E.803 qui exige un taux de soufre $< 0,3$ ppm dans la charge, le pourcentage en poids de soufre des échantillons analysés est très élevé surtout dans les réacteurs R2 et R4 (respectivement 0,094% et 0,055%), la présence du soufre (sous forme SO_3) est de 0,234% ; 0,183 respectivement dans les deux réacteurs cités.

Ces concentrations expliquent la désactivation du catalyseur qui est due à une absence des sites platiniques qui sont disponibles pour la réaction de reformage.

En conclusion, d'après ces données, il faut éliminer le soufre pour éviter l'empoisonnement du catalyseur et pour éviter la formation de la rouille Fe_2O_3 par corrosion des aciers composant les tuyauteries qui est elle-même un poison pour le catalyseur.

III-6-3. Amélioration des performances du reforming à partir de charge désulfurées:

La réduction du soufre dans les charges d'unités de reforming catalytique par hydrotraitement de naphta améliore de façon significative les opérations de "reforming catalytique".

Des tests au laboratoire et industrielles, menés par Engelhard sur des catalyseurs de reforming à haute teneur en Rhénium, traitant des charges à basse teneur en soufre, ont indiqué que la présence de soufre affectent de façon dramatique la durée du cycle catalytique et le rendement en essence de ce type de catalyseur.

Une élimination insuffisante du soufre entraîne un cycle plus court, une augmentation très rapide des températures des réacteurs pour maintenir d'indice d'octane et, par suite, une désactivation accélérée du catalyseur.

Les tests ont indiqué qu'un catalyseur à haute teneur en rhénium (rapport Re/Pt égal à 2,8) opérant sur des charges à très basse teneur en soufre (<1 ppm) a une stabilité de 200 %, comparée à celle d'un catalyseur où les teneurs en platine et Rhénium sont égales et traitant des charges de même teneur en soufre

Les performances des catalyseurs à haute teneur en Rhénium indiquent un effet inverse, par rapport aux catalyseurs à teneur égale en platine et Rhénium, sur des charges à teneur en soufre supérieure à 1 ppm.

Ces résultats sont en relation avec la haute affinité du Rhénium pour le soufre. C'est ainsi que :

- Si le rapport le Re/Pt est plus grand que 1, il est recommandé d'avoir une charge contenant moins de 0,5 ppm poids de soufre,
- Si au contraire le rapport Re/Pt est égal ou inférieur à 1, la charge pourrait contenir jusqu'à 1 ppm poids de soufre.

En conclusion de l'étude comparative entre les deux catalyseurs E.601 et E.803 nous citons les points suivant :

Le rapport Re/Pt détermine la propriété catalytique essentielle du catalyseur car il constitue la fonction métal nécessaire pour les réactions principales de déshydrogénation ainsi que la stabilité du catalyseur aux hautes températures et sa résistance à la formation de coke.

- La sensibilité au soufre est un paramètre très important qui influe sur la durée de la vie du catalyseur.
- La propriété mécanique d'un catalyseur est caractérisée par la résistance des grains à l'écrasement lors de l'écoulement des fluides. Cette propriété détermine le volume catalytique dans le réacteur sous forme de granulométrie qui conditionne en particulier les pertes de charge dans le lit catalytique.

- Le choix d'un catalyseur ne se limite pas qu'aux propriétés catalytiques mais dépend surtout de son coût. Dans notre cas, le prix du catalyseur est lié la quantité du platine ce qui favorise en ce point le catalyseur E.803.

Le problème de sensibilité du catalyseur E.803 au soufre rend son utilisation non rentable et donc l'utilisation d'un autre catalyseur est fortement recommandée.

III-7. Performance du troisième catalyseur E.801/E.803 :

Ce troisième système catalytique est composé de deux catalyseur E.801 et E.803, Engelhard à recommandé l'utilisation du catalyseur de type E.801 dans les deux premiers réacteurs (R2 - R3) qui résiste au soufre, afin d'éviter la contamination rapide au soufre et assurer les réactions principales de reforming par une meilleur activité.

Dans les deux réacteurs restants (R4 - R5), Engelhard voulait garder l'ancien catalyseur E.803 pour cause de sa grande stabilité aux réactions de craquages, ou tout en modifier la taille et la forme du grain du catalyseur vers Sphérique pour diminuer les pertes de charge dans le lit catalytique et avoir une bonne résistance mécanique.

Les caractéristiques de ce troisième catalyseur sont les suivantes :

Tableau III.26 : Spécification de nouveau catalyseur E.801.

	E.801
Fournisseur du catalyseur	ENGELHARD
Densité (Lbs/Ft ³)	45
Durée de cycle garantie	09 mois
Vie de cycle garantie	10ans
Teneur en Platine (%pds)	0.26
Teneur en Rhénium (%pds)	0.26
Support du catalyseur	Al ₂ O ₃
Forme	Cylindrique
Longueur (inches)	0,2
Diamètre (inches)	0,06

Teneur max admissible des impuretés	
Soufre total (ppm poids)	< 1
Eau (ppm poids)	<5
Azote (ppm poids)	<1
Halogène (ppm poids)	<1
Plomb (ppb poids)	<5
Arsenic (ppb poids)	<5

- Au point de vue contamination au soufre, ce catalyseur nous assure, puisqu'il exige une teneur maximale en soufre de 1 ppm.
- Le rapport Re/Pt = 1, ce qui explique une stabilité moindre que le catalyseur E.803.

III-7-1. Premier test de performance de nouveau catalyseur (E.801/E.803):

Tableau III.27:

	Design				Actuel			
Débit volumique de la charge m³/h	200				140			
Masse volumique de la charge (ρ₄¹⁵) Kg/m³	791				789.8			
Masse moléculaire de la charge Kg/Kmol	104				104			
Température d'entée réacteurs °C	TR₂	TR₃	TR₄	TR₅	TR₂	TR₃	TR₄	TR₅
	471	488	524	524	442	488	518	518
Température sortie réacteurs °C	TR₂	TR₃	TR₄	TR₅	TR₂	TR₃	TR₄	TR₅
	407	443	499	516	382	442	495	511
Débit volumique du gaz de recyclage (V _{GRM}) Nm³/h	460000				292500			
	1 ^{ere} Étage		2 ^{eme} Étage		1 ^{ere} Étage		2 ^{eme} Étage	
	336000		124000		220000		72500	
Pureté d'hydrogène dans le gaz de recyclage H₂%	79.83				76.91			
Indice d'octane NO	99				96			
Quantité d'eau injectée	(1 - 5) ppm				5 ppm			
Quantité De DCP injecté	(0.5 - 5)				1 ppm			

Distillation ASTM °C	PI	10%	50%	90%	PF	PI	10%	50%	90%	PF
	88	98	114	132	150	88	98	113	132	150
PONA	PONA de la charge (% vol)					PONA de la charge (% vol)				
	P		N		A	P		N		A
	69.05		23.04		7.91	67.08		25.12		7.80

III-7-2. Bilan matière sur la section réactionnelle :

Tableau III.28: Données de bases pour les constituants liquides et pour les constituants gazeux:

	FR (lu) en m ³ /h (liquide) Nm ³ /h (gaz)	FR (c) en Kg/h
a) Charge : Naphtha traitée	140	104310
TOTAL CHARGE	-	104310
b) Produits :		
Gaz V5	28610	13015
Gaz V6	1200	2565
GPL	5	2820
Pentanes	13	8240
Réformât léger	30	22530
Toluène	30	25840
Mélange Xylène	32	28890
TOT Produits	-	103900

➤ Calcul des rendements en produits légers et en C₅⁺, en %:

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

- Gaz du ballon V5.
- Tête colonne C4 – gaz.
- Tête colonne C7 – gaz.
- Fond colonne C7– liquide

Tableau III.29 : Données de la composition en % poids des produits légers.

Composition	Gaz V5	Gaz V6	Tête C7	Fond C7
H ₂	15.14	0.17	-	-
C ₁	9.39	1.00	-	-
C ₂	20.32	11.66	2.74	-
C ₃	23.05	26.67	21.74	-
IC ₄	7.76	15.52	27.66	0.12
NC ₄	8.90	17.67	42.46	2.01
IC ₅	4.60	15.91	4.48	47.20
NC ₅	3.68	10.27	0.06	49.79
C ₆	7.11	0.52	-	0.88
C ₇	-	-	-	-
InsC ₄	-	0.41	0.82	-
InsC ₅	-	0.20	0.04	-
TOT %poids	100	100	100	100
Poids Moléculaire	10.42	47.88	-	-

Tableau III.30 : Données du bilan en poids des produits légers.

Composition	Gaz V5 FR23	Gaz V6 FR26	Tête C7 FR70	Fond C7 FR71	Total (kg/h)
H ₂	1971.45	4.36	0	0	1975.81
C ₁	1222.72	25.65	0	0	1248.37
C ₂	2645.97	299.08	77.26	0	3022.31
C ₃	3001.46	684.08	613.07	0	4298.61
IC ₄	1010.47	398.09	780.01	9.89	2198.46
NC ₄	1158.91	453.23	1197.4	165.62	2975.16
IC ₅	599	408.10	126.33	3889.28	7997.87
NC ₅	479.19	263.42	1.69	4102.7	4847
C ₆	925.83	13.34	0	72.51	1011.68
C ₇	0	-	0	0	-
InsC ₄	0	10.51	23.12	0	33.63
InsC ₅	0	5.13	1.13	0	6.26
Total (kg/h)	13015	2565	2820	8240	26640

III-7-3. Rendements en produits légers:

Les résultats sont regroupés dans le Tableau III.31 :

Specifications		
Produits en % pds	Design	1 ^{er} Test
H ₂	2.316	2.16
Methane	1.6	1.36
Ethane	2.7	3.30
Propane	4.0	4.70
i-Butane	2.1	2.70
n-Butane	3.1	3.45
C4 Oléfines	/	/
Total	15.816	17.67
C5 ⁺	84.3	82.29
C ₃ / C ₁	0.7-1.0	0.89

III-7-4. Rendements en aromatiques :

Les résultats sont regroupés dans le Tableau III.32 :

Specifications		
Produits en % pds	Design	1 ^{er} Test
Aromatiques (% pds)		
Benzene	6.53	3.5
Toluene	16.33	13.66
M-Xylène	7.98	5.65
O- Xylène	5.16	3.22
P- Xylène	4.20	3.04
E-Benzene	4.33	2.25
C ₉ Aromatique	10.28	6.79
C ₁₀ Aromatique	3.02	1.52
Total	57.83	39.63

Conclusion

On constate d'après le tableau n° III.31 qu'il ya une surproduction des produits légers (en particulier les GPL), résultat d'un début de craquage qui se manifeste par un rapport C_3/C_1 élevé et un faible rendement en H_2 (les réactions de craquage consomme l' H_2).

Le début de craquage se confirme aussi par le faible rendement en C_5^+ (2 % pds en moins par rapport au rendement prévu en début de cycle).

Il apparait du tableau n° III.32 les faibles rendements en aromatiques et ces faibles rendements peuvent être attribués aux facteurs suivants:

- Le léger écart de la qualité de la charge de point de vue teneur en naphènes, précurseurs directes des aromatiques, ce qui est montré par les faibles indices de reformabilité de la charge.
- La pression relativement élevée des réacteurs, qui défavorise les réactions d'aromatisation au profil du craquage.
- La faible température d'entrée réacteur R2 qui pousse les réactions de déshydrogénations des naphènes à se poursuivre dans les réacteurs R3/R4 au détriment de la réaction de déshydrocyclisation des paraffines, réaction clef pour la production des aromatiques vue la nature paraffinique de la charge
- Une forte acidité du catalyseur due à un déséquilibre du rapport eau/chlore dans les réacteurs qui a favorisé le craquage au détriment de la déshydrocyclisation dans le dernier réacteur montré par les faibles ΔT de ce dernier.

III-7-5.Calcul des paramètres de fonctionnement de la section Magnaforming :

a) Le rapport hydrogène/hydrocarbure (H_2/HC):

Les débits volumique du gaz de recyclage (V_{GRM}) de 1^{ère} et 2^{ème} étage en kg/h.

Sont:

- Pour le premier étage : $G_{GRM1} = 77102.21$ kg/h
- Deuxième étage : $G_{GRM2} = 32313.90$ kg/h

1°/ Le rapport du 1^{er} étage :

$$H_2/HC = 5.674$$

2°/ Le rapport du 2^{ème} étage :

$$H_2/HC = 2.378$$

Donc le rapport total est égal à la somme des deux rapports :

$$H_2/HC = 8.05$$

Les résultats sont regroupés dans le tableau III.33:

1 ^{er} Test	cas actuel	Cas design (début et fin de cycle)	
	$H_2/HC = 8.05$	$H_2/HC = 9.6$	$H_2/HC = 11.91$

b) Calcul du rapport Eau / Chlore de la fonction acide :

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

On calcul le rapport : $\frac{H_2O}{Cl}$ pour contrôler l'acidité de catalyseur est de suivre l'injection de l'eau et celle du DCP, les résultats de calcul de ce rapport sont reportés dans le tableau suivant
Le tableau III.34:

	%Vol		ppm		g/mole			H ₂ /HC	H ₂ O/Cl
	X _{DCP}	X _{H₂O}	Inj DCP	Inj H ₂ O	PM Charge	PM Chlore	PM H ₂ O		
1 ^{er} Test	0.5	12	1	5	104	35.5	18	8.05	18.04

✚ Cas design H₂O/Cl (10 à 20).

c) Teneur en chlore sur le support du catalyseur :

Les résultats sont regroupés dans le tableau III.35 :

	1 ^{ère} Réacteur		2 ^{ème} Réacteur		3 ^{ème} Réacteur		4 ^{ème} Réacteur		WATB °F	H ₂ O/Cl	Cl/Cat
	T ₁ ^e	T ₁ ^s	T ₂ ^e	T ₂ ^s	T ₃ ^e	T ₃ ^s	T ₄ ^e	T ₄ ^s			
1 ^{er} Test	827.6	719.6	910.4	827.6	964.4	923	964.4	951.8	923.12	18.04	1.115

✚ Cas design Cl /Cat (0.9 à 1 % pds)

On constate que le rapport H₂/HC est inférieur à celui prévu (9,6) au départ.

Cependant, certaines conditions de marche ont une influence négative sur ce rapport qui est :

- Diminution de la pureté d'H₂ dans le gaz de recyclage.
- Accroissement de la perte de charge dans la section réactionnelle.
- débit de gaz recyclé faible.
- Mauvais fonctionnement du compresseur de recyclage

Une teneur de 1% de chlore sur le catalyseur lui assure une acidité optimale, un catalyseur sur chloré augmente l'isomérisation et le craquage. Par conséquent le NO du réformât augmente pour une température donnée mais les rendements en reformat, en H₂ diminuent et le gaz augmente

d) La vitesse spatiale VVH

Les résultats sont regroupés dans le tableau III.36 :

	V _{Ch} (m ³ /h)	V _{Cat} (m ³)	VVH (1/h)	Cas design VVH (2.01/h)
1 ^{er} Test	140.00	90.65	1.54	

e) Calcul de la sélectivité du catalyseur E801/E803 :

Le tableau suivant donne le pourcentage et le débit volumique de chaque famille d'hydrocarbures dans la charge et dans le réformât.

Tableau III.37: débit volumique (PONA) dans la charge et dans le réformat :

Hydrocarbure	Charge		Reformat	
	Vol %	Débit vol m ³ /h	Vol %	Débit vol m ³ /h
P _{para}	64.47	90.26	27.6	25.39
O	-	-	1.12	1.03
N	28.18	39.45	2.14	1.96
A	7.35	10.29	69.14	63.60
Total	100	140	100	92

La **sélectivité des paraffines en aromatiques** : "S_e" est défini comme suite :

$$S_e = \frac{\text{Paraffines Transformées}}{\text{Paraffines Converties}}$$

Pour calculer la sélectivité tout d'abord en calcule:

1. Taux de conversion des paraffines :

Le taux de conversion des paraffines T_p est défini par :

$$T_p = \frac{(90.26 - 25.39) \times 100}{90.26}$$

$$T_p = 71.87 \%$$

2. Le taux de conversion des naphtènes :

Le taux de conversion des naphtènes T_n est défini par :

$$T_n = 1 - \frac{1.96}{39.45}$$

$$T_n = 95.03 \%$$

3. Les naphtènes transformés en aromatiques :

Engelhard à supposé que 95.2% des naphtènes sont transformés en aromatiques [49] :

$$N \rightarrow A = 0.952 \times (T_n \times N_{ch}) = 0.952 (28.18 \times 0.9503) = 25.49 \%$$

4. Les paraffines transformées aromatiques :

$$P_{\text{ara}} \longrightarrow A = \left(\frac{\text{Debit vol des aromatiques dans le ref}}{\text{Debit vol de la charge}} \times 100 \right) - [A\% + (N \longrightarrow A)]$$

$$P_{\text{ara}} \longrightarrow A = [(63.60 / 140) * 100] - [7.35 + 25.49] = 12.59 \%$$

Donc la sélectivité des paraffines en aromatiques :

$$S_e = \frac{12.59 \times 100}{64.47 - 27.60}$$

$$S_e = 34.14 \%$$

Conclusion

On constate d'après ce calcul la faible sélectivité en aromatiques du catalyseur E801/E803 ce qui confirme les faibles rendements en aromatiques.

En contre partie, le taux de conversion des paraffines est dans les normes mais ces dernières sont apparemment craquées au lieu d'être aromatisées par déshydrocyclisation, ce résultat peut être attribué à la surchloration du catalyseur.

III-8. Étude de l'activité relative du catalyseur E801/E803 :

L'activité relative est le rapport de la quantité de catalyseur exigée dans des conditions vierges de traitement, à la quantité du catalyseur exigé dans des conditions âgées afin de produire un réformât d'indice d'octane clair bien défini.

La détermination de l'activité de catalyseur est dépend des variables suivantes : La vitesse spatiale, le rapport H_2/HC , la qualité de la charge, les conditions opératoires. [49]

Le fournisseur du catalyseur Engelhard a proposé une méthode de calcul de l'activité relative de ce catalyseur qui est la suivante :

Tableau III.38: Les conditions opératoires pour un catalyseur neuf et un catalyseur usé.

Condition opératoires	Catalyseur Neuf	Catalyseur Actuel
Spécifique gravity °API	52.9	62.68
10% Point, °F	240	195.8
90% Point, °F	360	260
Naphtènes, Vol%	45.0	25.12
Sévérité, RON	90	96
Vitesse Spatiale,	2.0	1.54
Rapport H2/HC Mol/Mol	6/1	8/1
Température d'entrée du 3eme Réacteur °F	915	964
Température de sortie du 3eme Réacteur °F	901	923
Température moyenne du 3eme Réacteur °F	908	940

D'après Engelhard les facteurs de correction de la température moyenne du 3^{ème} Réacteur (R4) en fonction des différentes variables sont donnés:

$F_{\text{de correction RON}}$	→	figure III-8.a (voir l'annexe A).
$F_{\text{de correction 90\%point}}$	→	figure III-8.b (voir l'annexe A).
$F_{\text{de correction 10\%point}}$	→	figure III-8.c (voir l'annexe A).
$F_{\text{de correction vol\% Naphta}}$	→	figure III-8.d (voir l'annexe A).
$F_{\text{de correction H2/HC}}$	}	→ figure III-8.e (voir l'annexe A).
$F_{\text{de correction VVH}}$		

Tableau III.39: Les facteurs de correction de la température.

	$F_{\text{correct NO}}$	$F_{\text{correct 90\% point}}$	$F_{\text{correct 10\% point}}$	$F_{\text{correct Naphta}}$	$F_{\text{correct H2/HC}}$	$F_{\text{correct VVH}}$
Cat Neuf	31	17	8	5	5	30
Cat Actuel	77	11	12	9	32	18

$$E_F = F_{\text{correct cat Neuf}} - F_{\text{correct Cat Actuel}}$$

Avec :

E_F : L'écart de facteur de correction pour chaque paramètre.

$F_{\text{correct cat Neuf}}$: Le facteur de correction pour chaque paramètre au catalyseur Neuf.

$F_{\text{correct Cat Actuel}}$: Le facteur de correction pour chaque paramètre au catalyseur Actuel.

$$E_{\text{Tot}} = F_{\text{correct NO}} + F_{\text{correct 90\%point}} + F_{\text{correct 10\%point}} + F_{\text{correct H2/HC}} + F_{\text{correct VVH}} + F_{\text{correct N}}$$

Tableau III.40: Les écarts de correction.

$E_{\text{correct NO}}$	$E_{\text{correct 90\%point}}$	$E_{\text{correct 10\%point}}$	$E_{\text{correct H2/HC}}$	$E_{\text{correct VVH}}$	$E_{\text{correct N}}$	E_{Tot}
- 46	+ 6	- 4	+27	+12	-4	-9

À partir de cette température corrigée, l'activité relative est déterminée.

La température corrigée est de $= (940 - 9) = 931\text{ }^{\circ}\text{F}$

D'où l'augmentation de la température est de $= 931 - 908 = 23^{\circ}\text{F}$

L'activité relative est de $= 0.50 \longrightarrow$ (voir l'annexe A). (figure III-8.g)

Conclusion

En conclusion qu'au bout de 6 mois de travail, l'activité est de 0.5 pour une $\Delta T = 23^{\circ}\text{F}$, et selon le fournisseur qui a considéré le catalyseur comme désactivé quand son activité relative sera de l'ordre de 0.25, ce qui correspond à une température de $\Delta T = 46^{\circ}\text{F}$.

La formation du coke sur la surface du catalyseur est inévitable, ce qui ralentit la cinétique des réactions au niveau de chaque réacteur et diminue l'activité des catalyseurs.

○ Chute de température le long du lit catalytique:

$$\Delta T_{\text{totale}} = \Delta T_1 (1^{\text{er}} \text{ réacteur}) + \Delta T_2 (2^{\text{em}} \text{ réacteur}) + \Delta T_3 (3^{\text{em}} \text{ réacteur}) + \Delta T_4 (4^{\text{em}} \text{ réacteur}).$$

Avec:

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

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

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

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

Les résultats sont regroupés dans le tableau III.41.

Tableau III.41: Chute de température le long du lit catalytique.

Réacteurs	DESIGN	Paramètres de service Actuel		
	$\Delta t\text{ }(^{\circ}\text{C})$	$\Delta t\text{ }(^{\circ}\text{C})$	T $(^{\circ}\text{C})$ entrée	T $(^{\circ}\text{C})$ sortie
R2	- 74	-60	442	382
R3	- 45	-46	488	442
R4	- 18	-23	518	495
R5	- 14	-7	518	511
$\Sigma \Delta T$	- 151	-136	—	—

Nous observons que la chute totale de température au niveau des réacteurs pour le catalyseur actuel est inférieur à celle prévu dans le design ceci explique le faible rendement du catalyseur.

○ **Perte de charge le long du lit catalytique:**

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

Avec:

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

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

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

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

Tableau III.42 : Perte de charge le long du lit catalytique.

Réacteurs	Design	Actuel
	$\Delta P \text{ (Kg/cm}^2\text{)}$	$\Delta P \text{ (Kg/cm}^2\text{)}$
R2	0,5	1,2
R3	0,4	1,14
R4	0,5	0,26
R5	0,5	0,34
$\Sigma \Delta P$	1,9	2,94

Nous observons que la valeur de perte de charge pour le catalyseur dans nos conditions de travail est importante par rapport au cas de base.

III-9. Étude de la stabilité du catalyseur E801/E803 :

ENGELHARD a étudié la stabilité du catalyseur en mettant un cas de base par lequel on peut déterminer la stabilité du catalyseur (en travaillant avec d'autres exigences) par rapport au cas de base.

La stabilité du catalyseur en fonction des variables (indice d'octane, la reformabilité, le point 50% et 90% de la charge, la pression moyenne des réacteurs et le rapport H_2/HC).

1. Calcul des vitesses de désactivations relatives du catalyseur :

Les données des variables pour le cas actuel et le cas de base proposés par la compagnie Engelhard sont rapportés dans les tableaux III.43 et III.44.

Tableau III.43: les données des variables influents sur la stabilité du catalyseur pour le cas de base et le cas actuel.

	VVH	N+A (%Vol)	ASTM 50% °F	NO	ASTM 90% °F	P _{MOYENNE} (psi)	H ₂ /HC
Cas de Base	1.8	47.5	221	96	255	222	6.50
Cas Actuel	1.54	35.53	235.4	96	269.6	171	8.05

Point ASTM 50% et 90% de la charge Traitée (Fond C1).

VVH : est employé directement dans la formule de la vie de cycle du catalyseur.

D'après Engelhard toujours les facteurs relatifs de désactivation en fonction des différentes variables sont:

$F_{\text{désact N+A}}$	}	→	figure III-9.a	(voir l'annexe B).
$F_{\text{désact ASTM 50\%}}$				
$F_{\text{désact RONC}}$	→	figure III-9.b	(voir l'annexe B).	
$F_{\text{désact ASTM 90\%}}$	→	figure III-9.c	(voir l'annexe B).	
$F_{\text{désact H2/HC}}$	→	figure III-9.d	(voir l'annexe B).	
$F_{\text{désact Pression moyenne}}$	→	figure III-9.e	(voir l'annexe B).	

Tableau III.44: Les facteurs de désactivation relatifs pour le cas de base et le cas actuel

	$F_{\text{désact N+A}}$	$F_{\text{désact ASTM 50\%}}$	$F_{\text{désact NO}}$	$F_{\text{désact ASTM 90\%}}$	$F_{\text{désact P moyenne}}$	$F_{\text{désact H2/HC}}$
Cas base	32	32	0.66	0.79	0.44	0.88
Cas Actuel	21	21	0.51	0.72	0.28	1.3

2. Calcul des rapports de désactivations relatives propres du catalyseur

La stabilité du catalyseur est exprimée par la formule suivante :

$$RdI = F_{\text{désact cas actuel}} / F_{\text{désact cas base}}$$

Avec :

RdI : Le rapport de facteur de désactivation relative

$F_{\text{désact cas actuel}}$: Le facteur de désactivation relative au cas actuel.

$F_{\text{désact cas base}}$: Le facteur de désactivation relative au cas de base.

Le rapport total de facteur de désactivation relative propre R_{dt} est comme suit :

$$R_{dt} = R_{d_{NO}} \times R_{d_{astm90\%}} \times R_{d_{P_{moy}}} \times R_{d_{H_2/HC}} = 0.662 \approx 2/3 \text{ fois}$$

Nous observons que le catalyseur dans les conditions de marche actuelles se désactive **2/3 fois** moins vite que dans le cas de base, cette désactivation peut être expliquée par :

- Une augmentation de la température nécessaire pour maintenir un indice d'octane fixe; mais elle entraîne le dépôt de coke.
- Toute augmentation de pression favorise l'hydrocracking et diminue l'aromatisation, une faible pression favorise la formation de coke.
- La nature de la charge et la présence des poisons.

3. Calcul de la durée de vie partielle du catalyseur dans le cas actuel:

La durée de vie partielle du catalyseur est donnée par la formule suivante:

$$\text{Durée vie partielle} = \text{durée de vie total} \times \frac{(R_{d_{NO}} \times R_{d_{astm90\%}} \times R_{d_P} \times R_{d_{H_2/HC}})_{\text{actuel}}}{(R_{d_{NO}} \times R_{d_{astm90\%}} \times R_{d_P} \times R_{d_{H_2/HC}})_{\text{base}}} \times \frac{V_{VH_{\text{base}}}}{V_{VH_{\text{actuel}}}}$$

Avec la durée de vie total = 12.6 mois (*d'après ENGELHARD*)

$$\text{Donc: durée vie partielle} = 12,6 \times \frac{0,51 \times 0,72 \times 0,28 \times 1,3}{0,66 \times 0,79 \times 0,44 \times 0,88} \times \frac{1,8}{1,54}$$

Donc la durée de vie partielle = 9.75 mois

Si la durée de cycle de travail pour le cas de base est de 12.6 mois, le catalyseur dans le cas actuel aura un cycle de travail équivalent à = 9.75 mois.

La formation du coke est favorisée celle ci est attribuée à une mauvaise exploitation du procédé (paramètres très mal contrôlés), la nature de la charge et une mauvaise régénération du catalyseur qui est l'étape clé dans la vie du catalyseur affectent également la performance du catalyseur.

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

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

Dans les dernières années beaucoup d'efforts ont été réalisés dans le domaine de reformage catalytiques pour trouver le catalyseur performant et d'optimiser les conditions de travail pour obtenir les meilleurs rendements en produit aromatiques.

Notre but de travail était de comprendre tout les paramètres qui gouvernent la production des aromatiques par reformage catalytique des coupes naphtas issues de distillation de pétrole brut Algérien. Dans ce domaine, nous avons effectué une étude théorique de reformage catalytique des naphtas suivie d'une étude pratique au sein de la plus grande raffinerie en Algérie celle de Skikda.

Nous avons étudié le reformage catalytique de coupe naphta sur trois systèmes catalytiques industriels, fournis par Engelhard E.601, E.803 et E.801/E.803, ces systèmes sont de type bimétalliques Pt-Re

Nous avons discuté l'effet de type de catalyseur, de la teneur en métaux sur le rendement en produits aromatiques.

Nous avons également examiné l'effet de la teneur en soufre dans la charge naphta sur la performance catalytique des trois catalyseurs.

Sur les deux systèmes catalytiques E.601 et E.803 des résultats intéressants de rendement en reformat C5+ et en pourcentage d'aromatique sont obtenus avec une meilleure activité et une durée de vie plus longue obtenue sur le catalyseur E.601.

Nous avons montré que la baisse en activité observée sur le catalyseur E.803 est due à sa sensibilité au soufre suite à une fraction en Rhénium plus grande par rapport au catalyseur E.601.

Nous avons justifié le choix de troisième catalyseur qui un système E.801/E.803 d'un point de vue économique et catalytique.

Ce catalyseur utilisé récemment au niveau de Magnaforming de Skikda est le catalyseur de choix pour donner meilleur performance en reformage catalytique et qui a montré une bonne stabilité et une tolérance à la présence de soufre.

En conclusion générale, les catalyseurs bimétalliques Pt-Re ont montré une bonne performance dans le reformage de coupe naphta, le contenu en métaux affecte sensiblement la performance des catalyseurs en rendement en C_5^+ en sélectivité en produits aromatiques et en activité catalytiques.

Dans la suite il nous semble très intéressant de développer des travaux dans ce domaine de recherche, essayer par exemple d'examiner de près l'effet de variation de conditions de travail et de la nature de la charge naphta sur la performance du nouveau catalyseur.

Références bibliographiques

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] RB Smith, "Kinetic analysis of naphtha reforming with platinum catalyst", Chem Eng Prog, Vol. 55, No. 6, (1959), P.76
- [2] F.G Ciapetta and D.N. Wallace, "Catalytic naphtha reforming, catalysis reviews". Vol.5, No. 1, (1971), P.(67-158).
- [3] P. leprince, "Le raffinage de pétrole - procédés de transformation", Tome III, 3^{ème} édition, édition Technip, paris, (1998): chapitre 4, P.105.
- [4] Référence J5915, Date de publication: 10 déc. 2001 Jean-François JOLY, Gilles FOURNIE, Technique de l'ingénieur, (Mise à jour de l'article de A. Chauvel et G. Lefebvre (IFP) paru en 1988).
- [5] P.Withier "Raffinage et génie chimique" Tome -I- 1^{ère} édition, édition Technip, paris, (1972): chapitre 8, P.776.
- [6] Ramage MP, Graziani KR, Krambeck FJ. "Development of mobile's kinetic reforming model", Chem Eng Sci (1980), P.35(1-2), P.41(8).
- [7] J.F.Le page, "Catalyse de contact", édition Technip Paris (1978).
- [8] V.A. Mazzieri, J.M. Grau, C.R. Vera, J.C. Yori, J.M. Parera, C.L. Pieck, "Pt-Re-Sn/Al₂O₃ trimetallic catalysts for naphtha reforming processes without presulfiding step", Applied Catalysis A: General, Vol 296, 12 December 2005, P.(216-221).
- [9] M.P. Gonzalez-Marcos, B. Inarra, J.M. Guil, M.A. Gutierrez-Qrtiz, "Development of an industrial characterisation method for naphtha reforming bimetallic Pt-Sn/Al₂O₃ catalysts through *n*-heptane reforming test reactions", Catal. Today 107–108 (2005), P.(685– 692).
- [10] Froment G.F., "Kinetics of complex catalytic reactions", Chem. Eng. Sci., Vol 42, No.5, (1987), P.(1073-1087).
- [11] M. Kumar, A.K. Saxena, B.S. Negi, N. Viswanadham, "Role of pore size analysis in development of zeolite reforming catalyst", Catal. Today 130 (2008), P.(501-508).

[12] S. He, C. Sun, Z. Bai, X. Dai, B. Wang, "Dehydrogenation of long chain paraffin's over supported Pt-Sn-K/Al₂O₃ catalysts: A study of the alumina support effect", *Applied Catalysis A: General* 356 (2009), Issue 1, 1 March 2009, P.(88-98).

[13] L.S. Carvalho, C.L. Pieck, M.C. Rangel, N.S. Figoli, J.M. Grau, P. Reyes, J.M. Parera, "Trimetallic naphtha reforming catalysts. I. Properties of the metal function and influence of the order of addition of the metal precursors on Pt-Re-Sn/ γ -Al₂O₃-Cl", *Appl. Catal. A: Gen.* Vol 269, (2004), P.(91–103).

[14] L.S. Carvalho, C.L. Pieck, M.C. Rangel, N.S. Figoli, C.R. Vera, J.M. Parera, "Trimetallic naphtha reforming catalysts: II. Properties of the acid function and influence of the order of addition of the metallic precursors on Pt-Re-Sn/ γ -Al₂O₃-Cl", *Appl. Catal. A: Gen.* Vol 269 (2004), P.(105 –116).

[15] Jorge N. Beltramini, Timothy J. Wessel, Ravindra Datta, "Kinetics of deactivation of bifunctional Pt/Al₂O₃-Cl catalysts by coking", *AIChE J.* Volume 37, Issue 6, June 1991, P.(845 –854).

[16] Gates, B.C.; Katzer, J.R.; Schuit, G.C.A. "Supported metal catalysts from cation exchange resins", *Journal of Catalysis*, Vol 32, Issue 2, February (1974), P.(204 - 215).

[17] Sinfelt, J.R. "Catalytic reforming of hydrocarbons. In *Catalysis Science and Technology*", Anderson, J.R., Boudart, M, Eds; Springer-Verlag: Berlin Vol. 1, (1981), P.257.

[18] Weiszmann, Meyers, R.A., J.A. "Catalytic re-reforming. In *Handbook of Petroleum Refining Processes*"; Ed.; McGraw-Hill: New York, (1986), P.363.

[19] Ciapetta, F.G.; Dobres, R.M.; Baker, R.W. "Catalytic reforming of pure hydrocarbons and petroleum naphthas", In *Catalysis*; Emmett, P.H., Ed.; Reinhold: New York, (1958), P.495.

[20] Little, D.M. "Catalytic Reforming"; Pennwell Books: Tulsa, OK, (1985).

[21] Haensel, V. (a) U.S. Patent 2, 479,109, (1949); (b) U.S. Patent 2, 479,110, (1949).

[22] Dachos, N.; Kelly, A.; Felch, D.; Reis, E. "UOP platforming process. In *Handbook of Petroleum Refining Processes*"; Meyers, R, McGraw-Hill: New York, 2nd ed., (1997); 4 -3.

- [23] Michel, C.G.; Bambrick, W.E.; Ebel, R.H., "The roles of chlorine and sulfur in bimetallic Pt-Re/Al₂O₃ reforming catalyst" Fuel Proc. Tech., Vol. 35, issue 1-2, September 1993, P.(159-182).
- [24] Satterfield, C.N., "Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice", McGraw-Hill, New York, (1991).
- [25] Castro, A.A., Scelza, O.A., Benvenuto, E.R., Baronetti, G.T. and Parera, J.M., "Regulation of the chlorine content on Pt/Al₂O₃ Catalyst". J. Catal., Vol 69, (1981), P.(222-226).
- [26] Morikawa Y. and Amenomiya Y., "Exchangeable oxygen on alumina". J. Cat., Vol.54, (1978), P.(281- 284).
- [28] Shum V. K., Butt J. B., Sachtler W. M., "The effects of rhenium and sulfur on the maintenance of activity and selectivity of platinum/alumina hydrocarbon conversion catalysts", J. Cat. Vol. 96, (1985), P.371.
- [29] Parera J. M., Beltramini J. N., Querini C. A., Martinelli E. E., Churin E. J., Aloe P. E., Figoli N. S., "The role of Re and S in the Pt---Re---S/Al₂O₃ catalyst" J. Cat. Vol 99, (1986), P.(39-52).
- [30] Micheal J. Kelley, Robert L. Freed, and Dennisg. Swartzfager, "Distribution of Pt and Re in Pt-Re: Al₂O₃ Naphtha Reforming Catalysts", J. Cat, Vol. 78, (1982), P.(445-453).
- [31] Book of ASTM standards, part 24, page 234 à 239.
- [32] W.A. Deitz, "Esso Research and Engineering Company", J of G.C-Februry, (1967).
- [33] Aitani, A.M. "Catalytic reforming processes in Catalytic Naphtha Reforming"; Eds.; Marcel Dekker: NewYork, (1995): P.409.
- [34] Beltramini, J.N. "Regeneration of reforming catalyst. In Catalytic Naphtha Reforming"; Eds.; Marcel Dekker: New York, (1995): P.365.
- [35] Parera, J.M.; Figoli, N.S.; Traffano, E.M. "Catalytic action of platinum on coke bumming", J. Catal., Vol 79, (1983), P.(481- 484).

- [36] Beltramini, N.N.; Wessel, T.J.; Datta, R., "Deactivation of the Metal and Acid Functions of Pt/Al₂O₃-Cl Reforming Catalyst by Coke Formation", Catalyst Deactivation, Eds.; Marcel Dekker: New York, (1991), P.119.
- [37] H. Lieske, G. Lietz, H. Spindler and J. Völter, "Role of metallic and oxidic platinum in the catalytic combustion of *n*-heptane" J. Catal., Vol 104, (1987), P.(375-380).
- [38] G. Lietz, H. Lieske, H. Spindler, W. Hanke and J. Völter; "Reactions of platinum in oxygen- and hydrogen-treated Pt/ γ -Al₂O₃ catalysts: II. Ultraviolet-visible studies, sintering of platinum, and soluble platinum" J. Catal., Vol 81, (1983),P.(17-25).
- [39] Carlos L. Pieck, Estanislao L. Jablonski and Jose M. Perera "Sintering-Redispersion of Pt-Re/Al₂O₃ during Regeneration Applied Catalysis", Vol 62 (1990), P.(47- 60).
- [40] Oyekan. S., "Activation of Platinum Containing Reforming Catalysts", U.S. Patent 4, (1985), P.(307, 539).
- [41] Marvin F.L. Johnson, V.M. LeRoy, "The state of rhenium in Pt/Re/alumina catalysts", Journal of Catalysis, Volume 35, Issue 3, December 1974, P.(434-440).
- [42] Wagstaff, N.; Prins, R; "Alloy formation and metal oxide segregation in Pt-Re/ γ -Al₂O₃ catalysts as investigated by temperature-programmed reduction"; J.Cat, Vol 59, Issue 3, (15 October 1979), P.(434-445).
- [43] Bertolacini, R.J.; Pellet, R.J. "The Function of Rhenium in Bimetallic Reforming", Catalysis Studies in Surface Science and Catalysis, Vol 6, (1980), P.(73-77).
- [44] 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).
- [45] M.A ALI, J.A Anabtani and S.A. Ali, "Hydrocarbon Transformation During Naphtha reforming", The fourth Saudi engineering conference, Vol 5, (Nov 1995).
- [46] Hayes, J.C., "Controlled sulfur content in platinum rhenium reforming", U.S. Patent, Vol 3, (Nov.2.1971), P.(617- 519).
- [47] Gallagher, J.P. and Yarrington, R.M., "Catalytic reforming with rhenium - platinum catalyst containing more rhenium than platinum", U.S. Patent, Vol 4, (Oct.26.1982), P.356.

[48] C.G. Michel, W.E. Bambrick and R.H. Ebel, "The roles of chlorine and sulfur in bimetallic Pt-Re/ Al_2O_3 reforming catalyst" Fuel Processing Technology, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, Vol 35 (1993), P.(159-182).

[49] A.Merabet, Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur Spécialisé en Raffinage: "ETUDE DES PERFORMANCES DU CATALYSEUR E.801/E.803 DE L'UNITE MAGNAFORMING.", IAP-Sonatrach, Février 2011, P.53-64.

Annexe

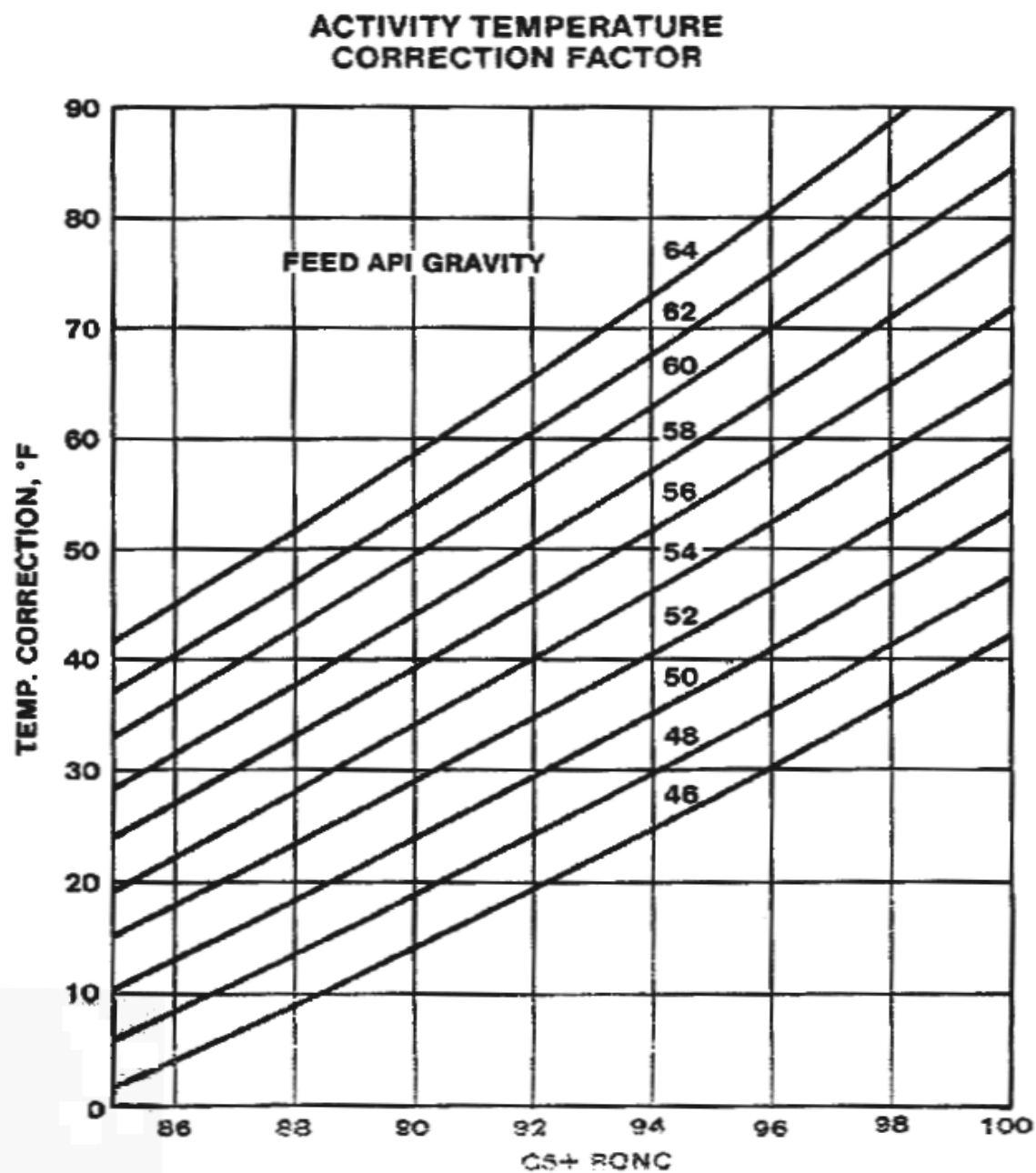
III.8. LES FACTEURS DE CORRECTION DE LA TEMPERATURE

Figure: III-8.a

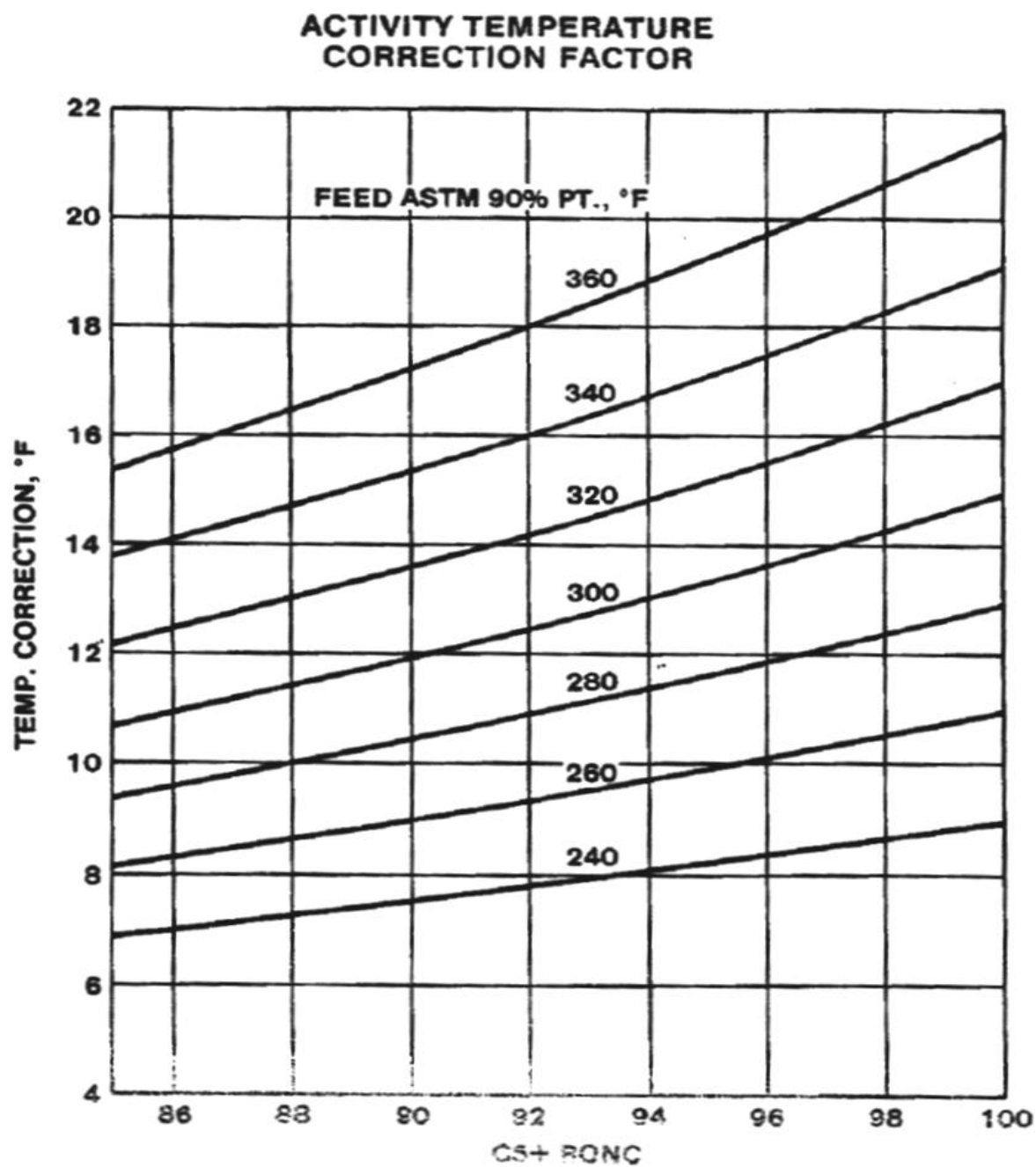


Figure: III-8.b

ACTIVITY TEMPERATURE CORRECTION FACTOR

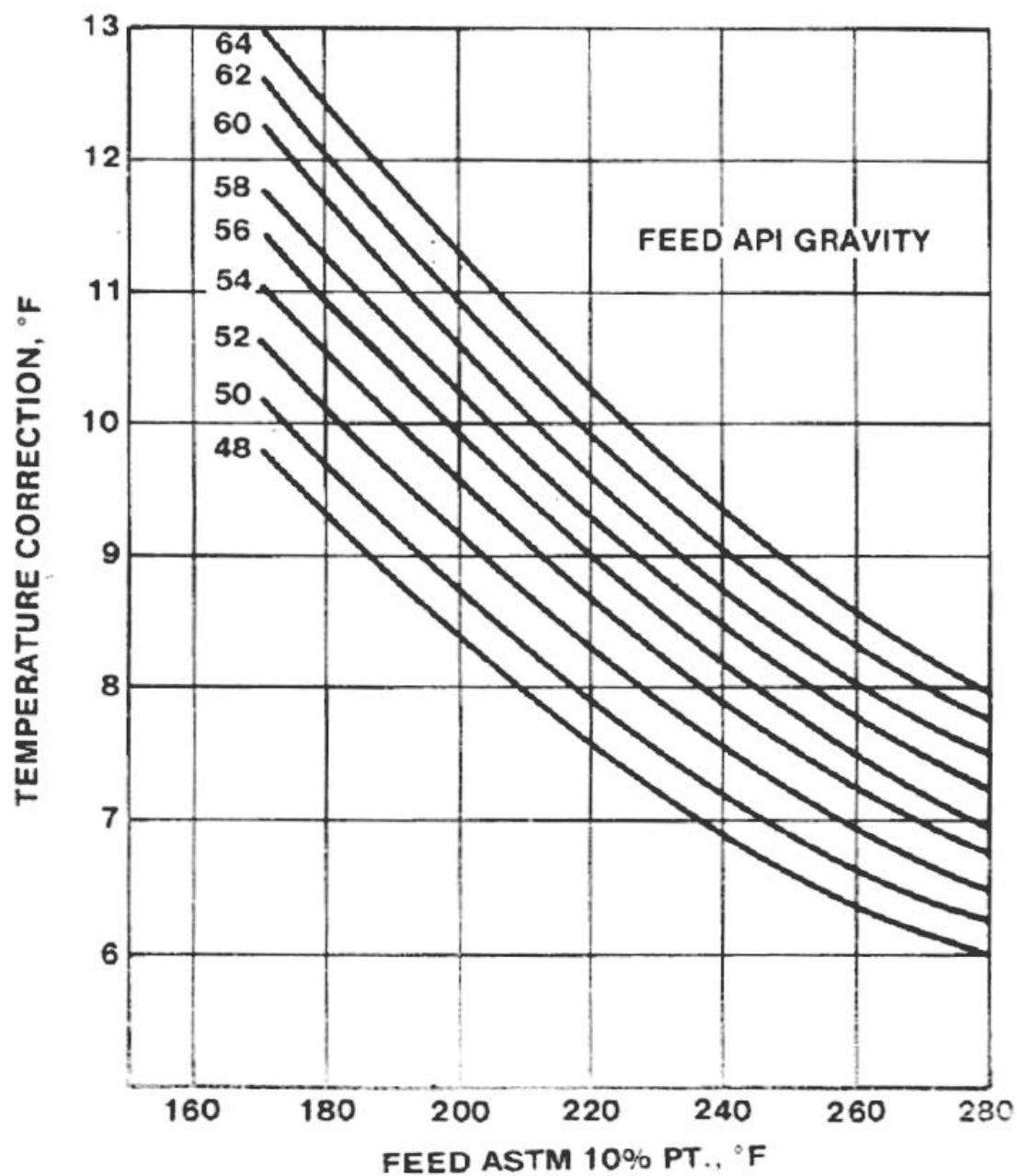


Figure: III-8.c

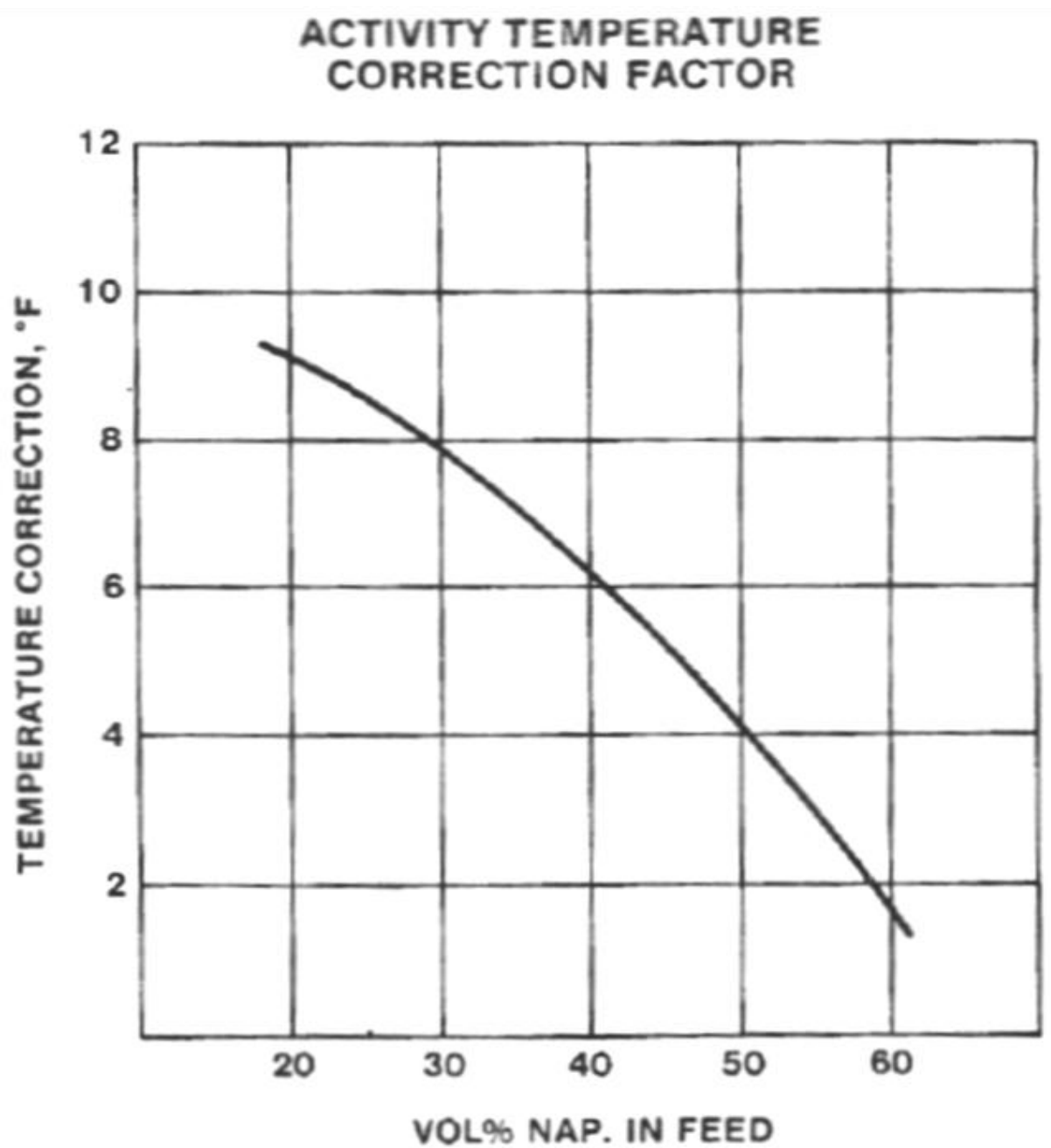


Figure: III-8.d

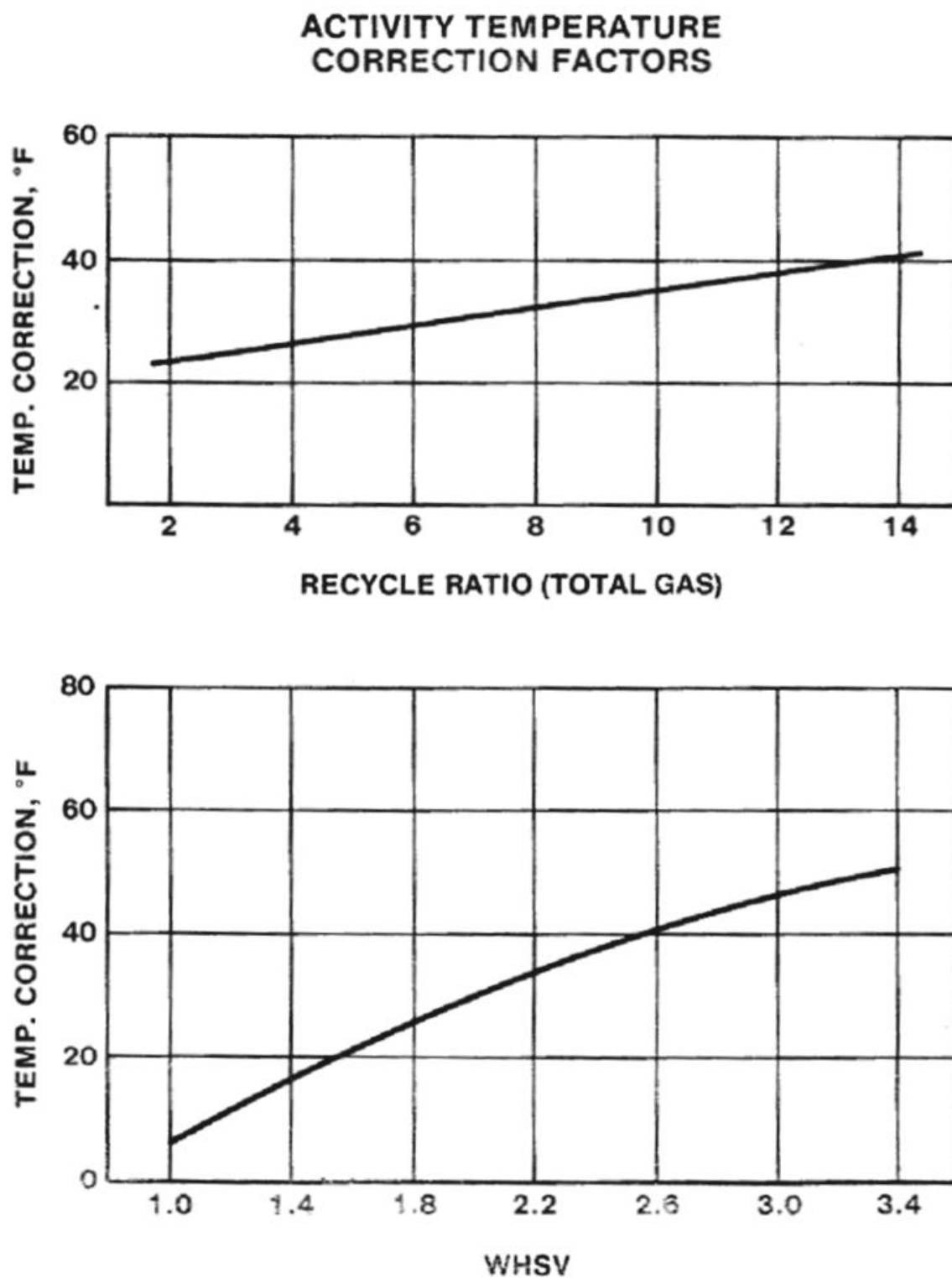


Figure: III-8.e

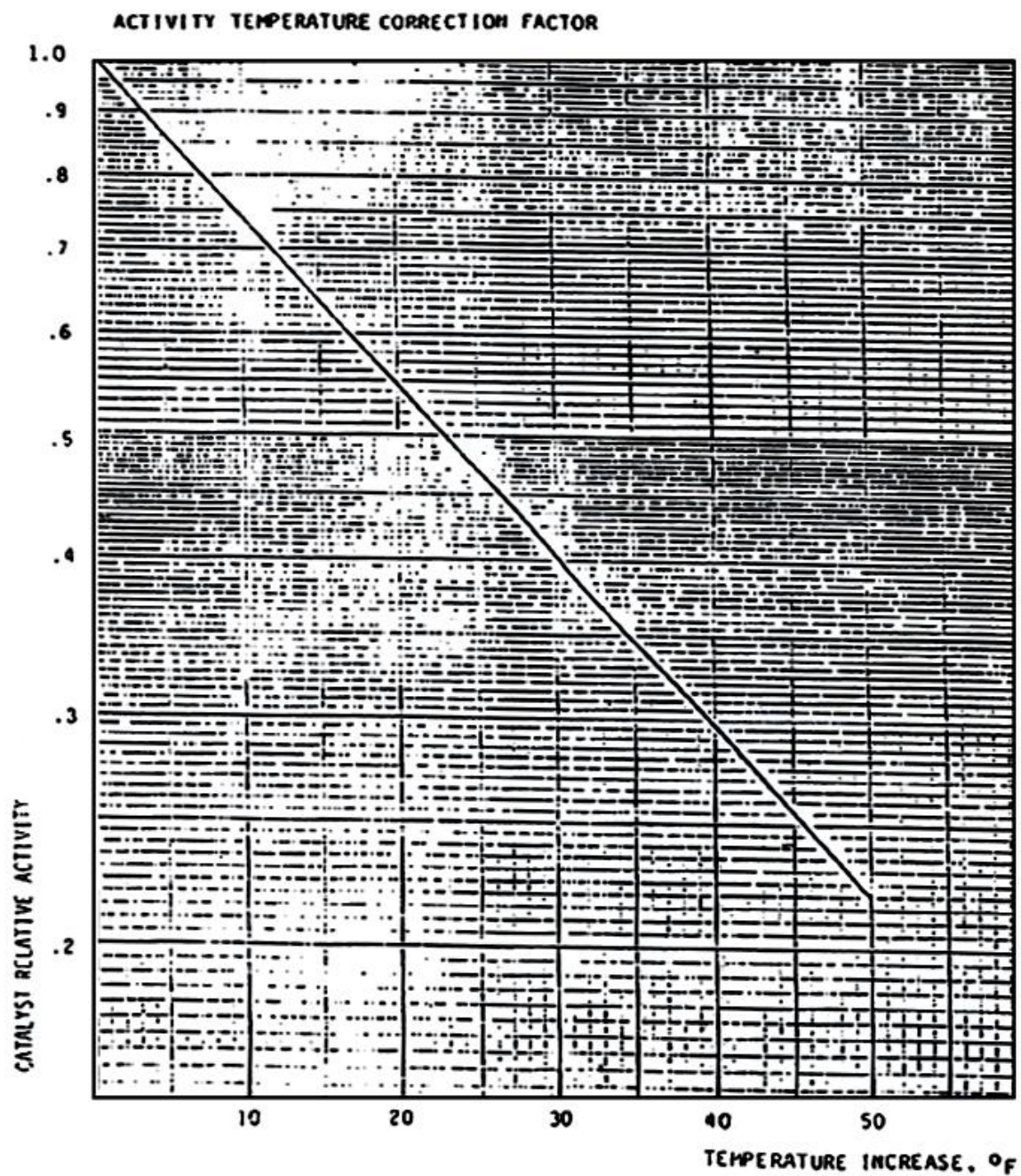
ENGELHARD

Figure III-8.g

III.9. LES FACTEURS RELATIFS DE DESACTIVATION

FEEDSTOCK EFFECT ON CYCLE LIFE

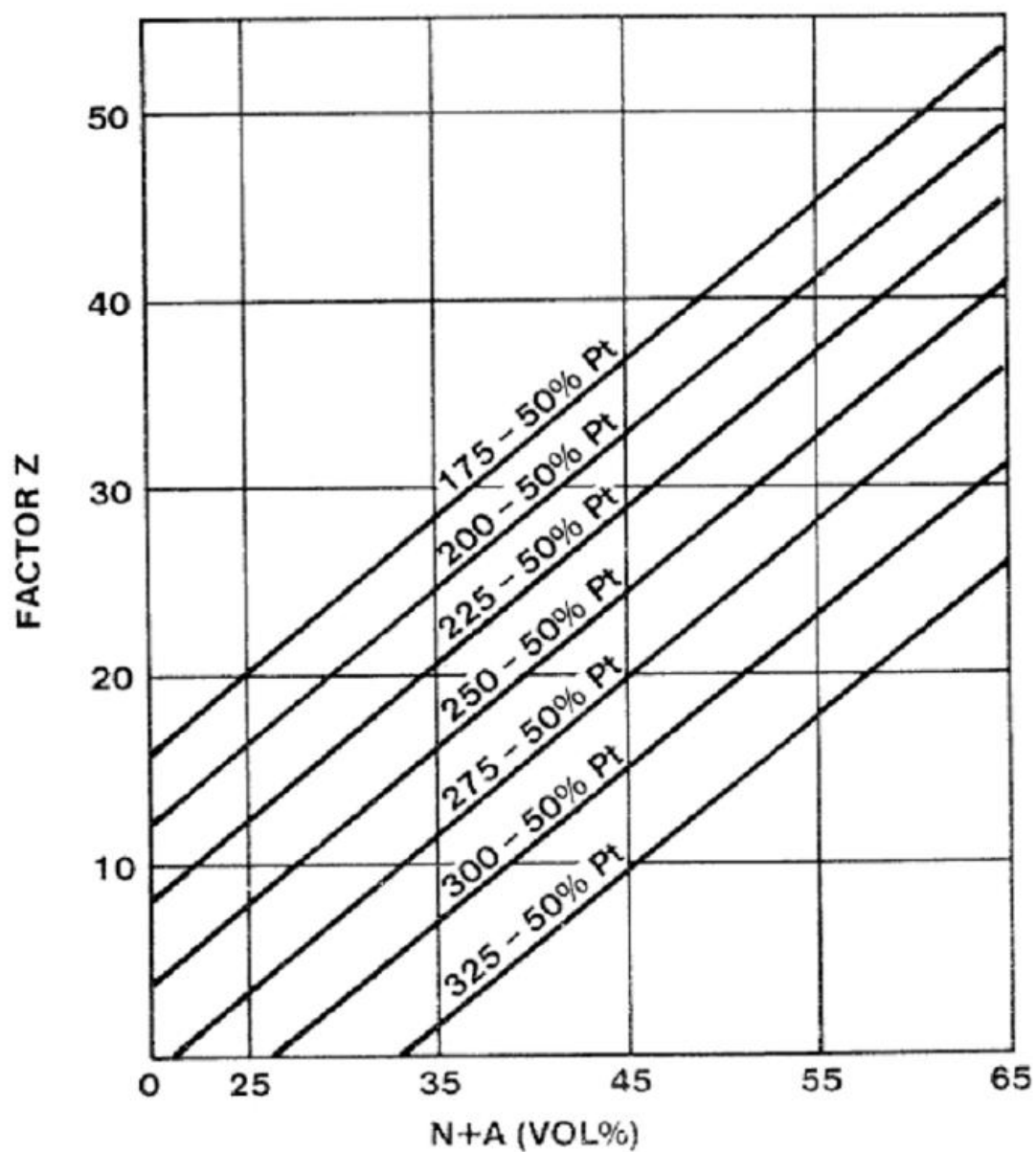


Figure: III-9.a

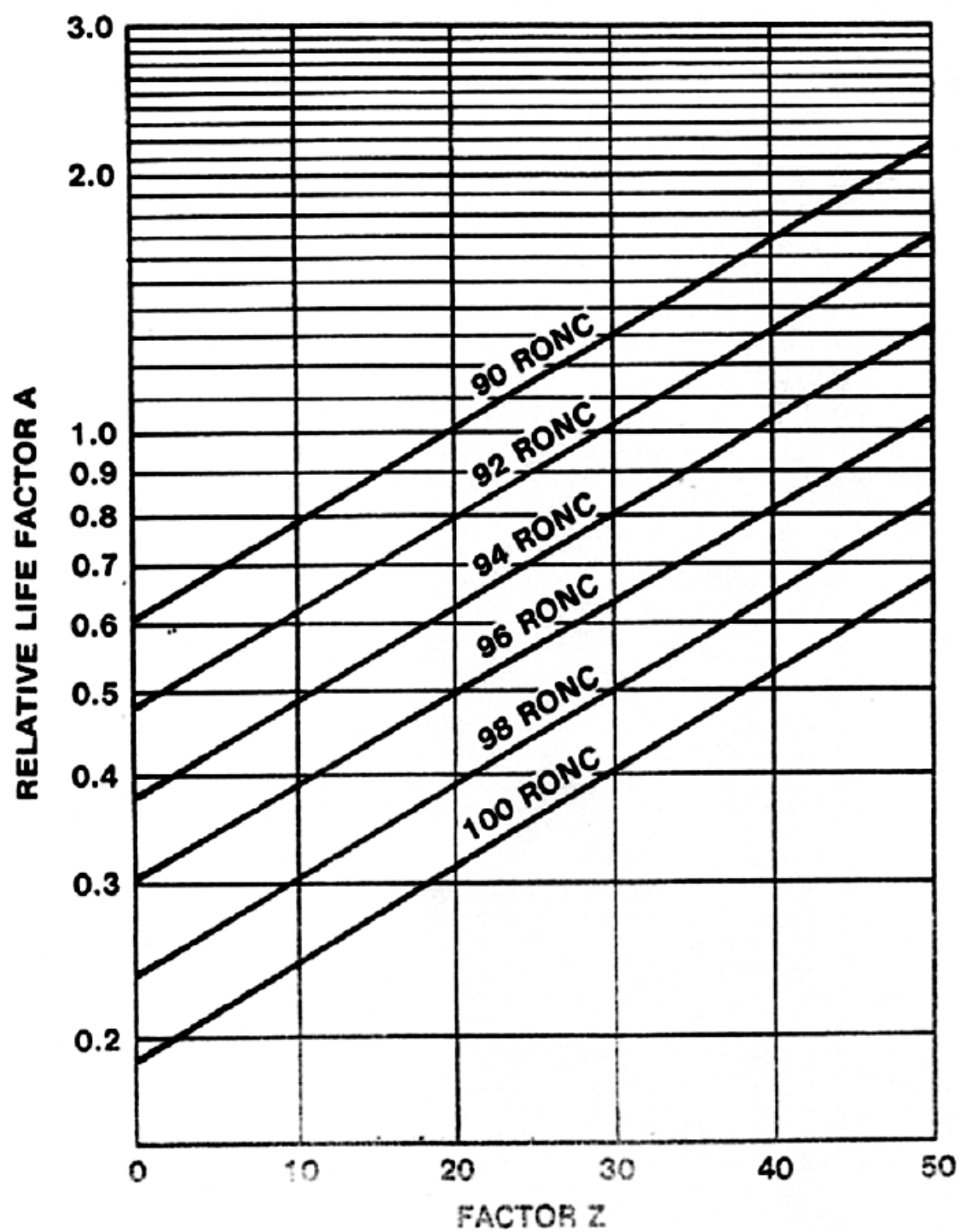
OCTANE EFFECT ON CYCLE LIFE

Figure: III-9.b

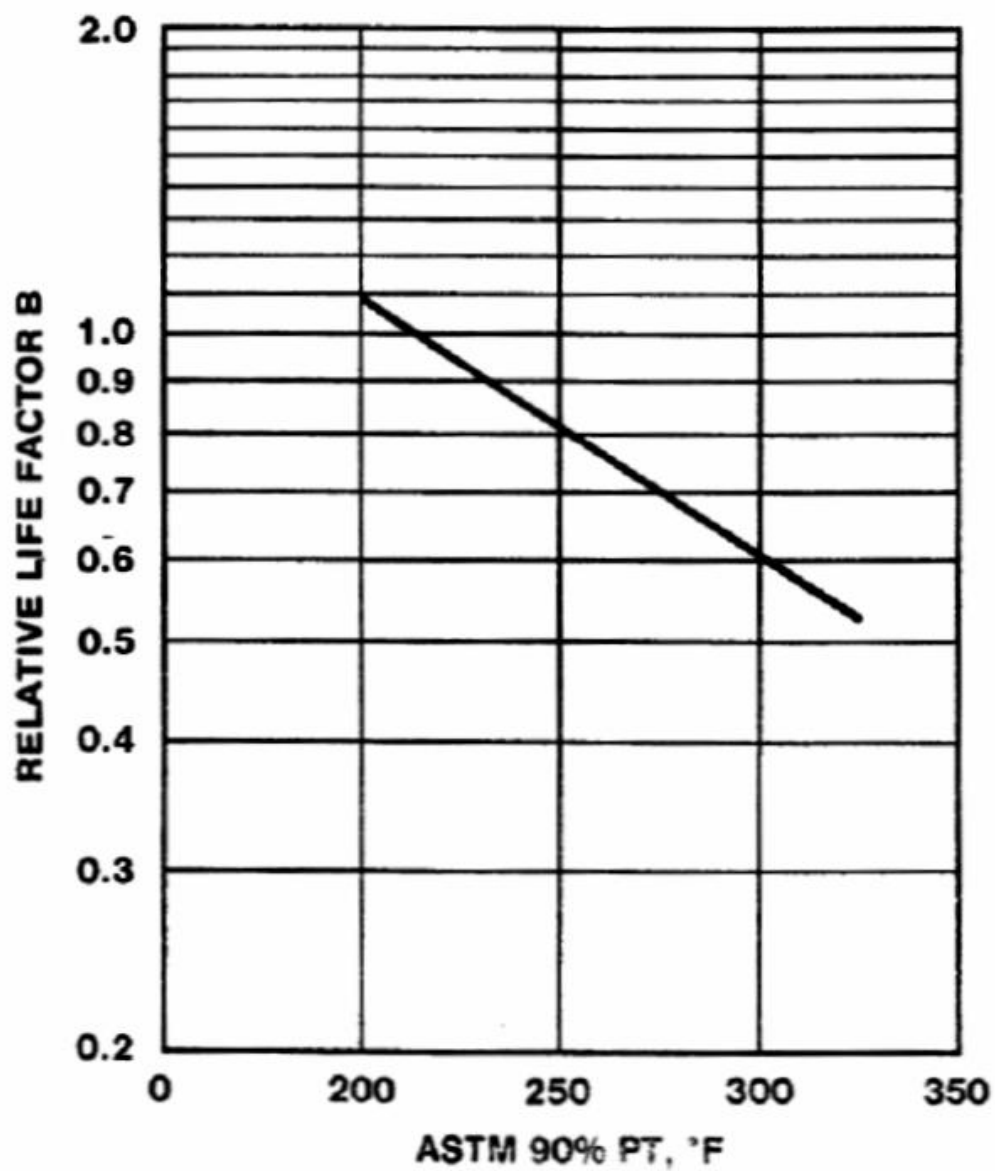
FEED 90% PT EFFECT ON CYCLE LIFE

Figure: III-9.c

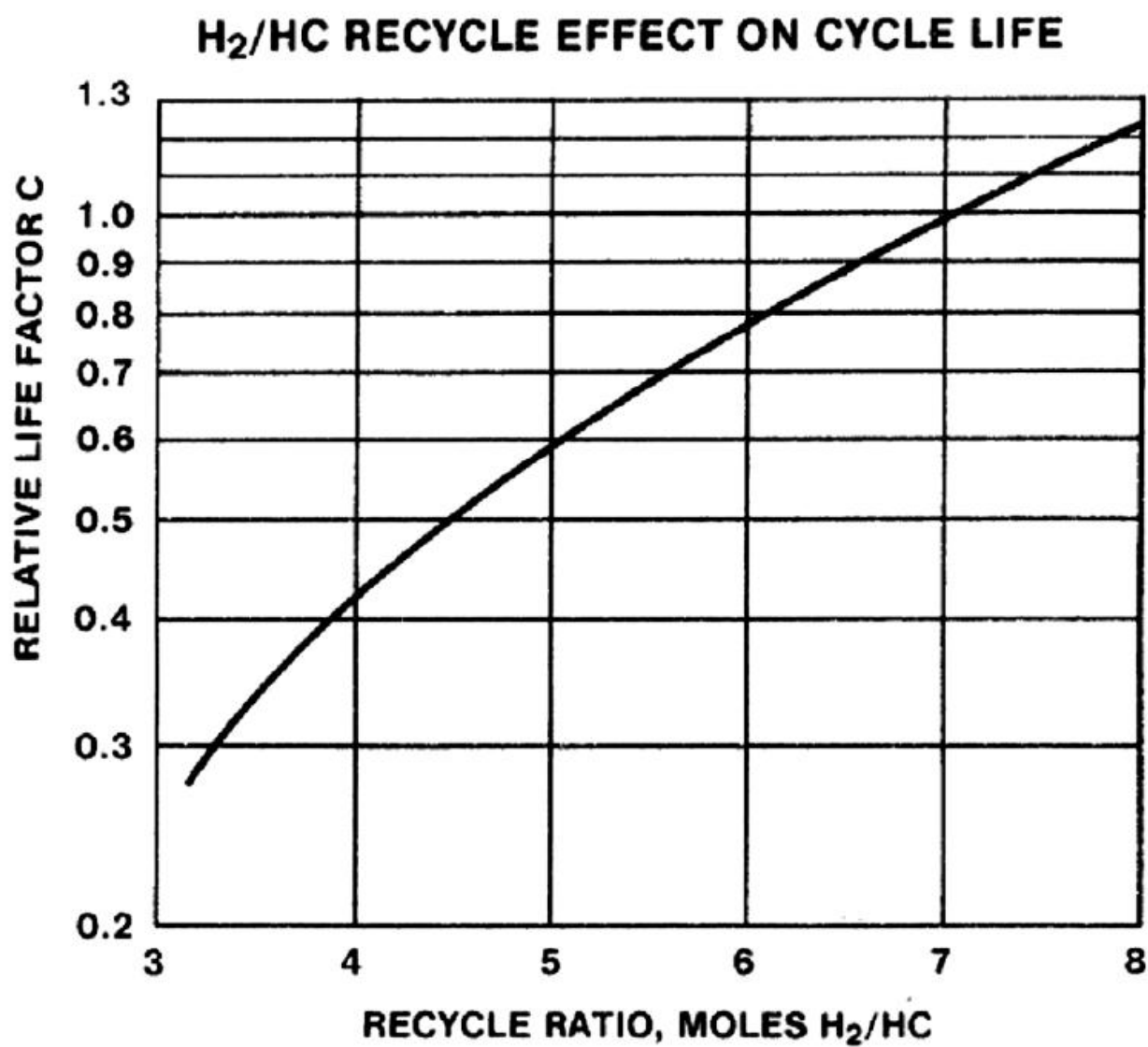


Figure: III-9.d

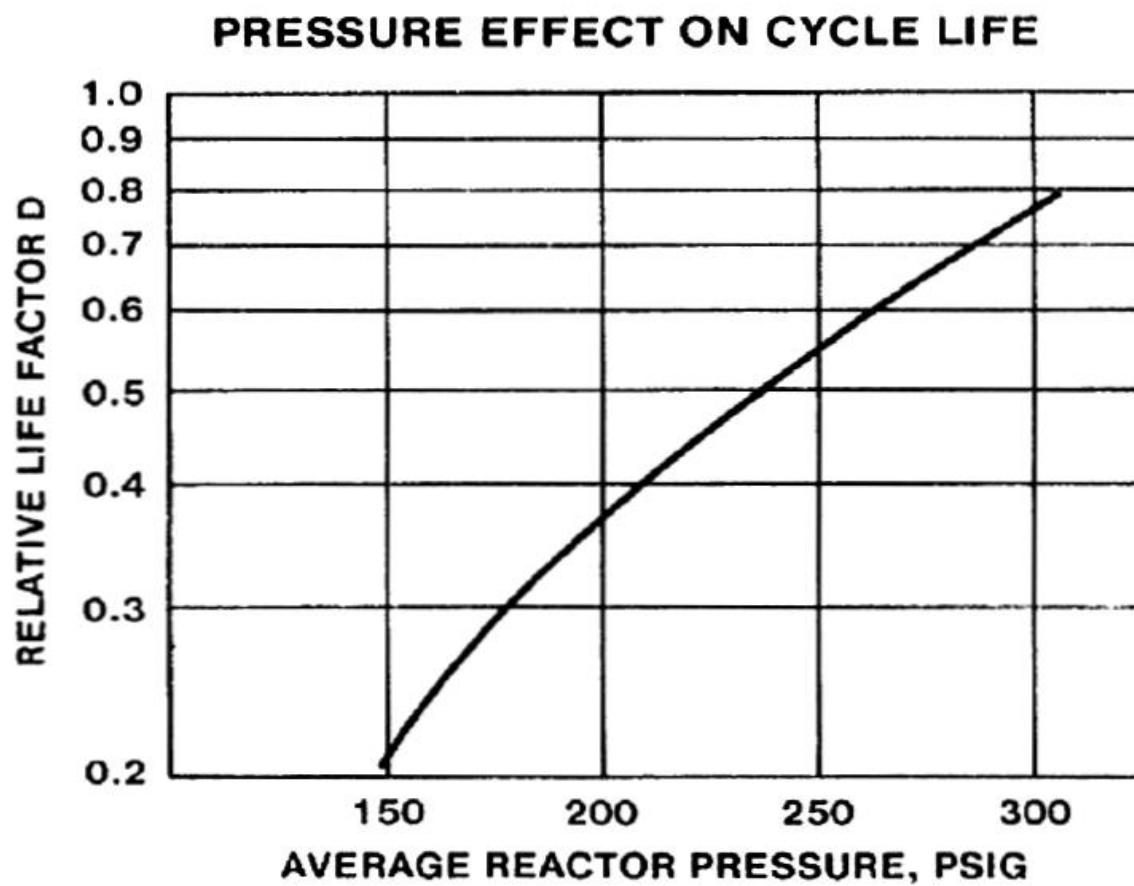


Figure: III-9.e

Catalyst Name: E.601

It is designed for use in unit, with low pressure to maximize gasoline and aromatics yields. E.601 is being superseded by E603 which offers comparable performance with lower metal inventory.

- Aromatics production.
- High octane gasoline.
- High C_5^+ selectivity.
- Low LGP selectivity.
- High stability at high sulfur levels.

-	Pt. wt%	0,35
-	Re. wt%	0,35
-	Support	Gamma Alumumina

- Loading density. Lb /ft ³		39
- Pellet size:		
- Diameter, inches;	Nominal	0,055
- Length, inches;	Nominal	0,2
- Wt% trough 20 mesh (U.S) sieve, max		3
- Crush résistance minimum (Lbs per 1/8" pellet length)		5

- Sulfur, ppm. wt; < 1
- Water, ppm. wt; < 5
- Halide, ppm. wt; < 1
- Nitrogen, ppm. wt; < 1
- Lead, ppb. wt; < 5
- Arsenic, ppb. wt; < 5

Catalyst Name:	E.801
----------------	-------

When compared to Engelhard's E.600 series, the high density provides approximately 5°F more activity and 15% greater cycle length, E.801 is designed for use at all reforming operating pressures and for both gasoline and aromatics production, compared to the other E.800 series catalyst, E801 has the highest feed sulfur tolerance and operate optimally with a feed sulfur specification of 1 w ppm maximum.

- High aromatics production.
- High octane gasoline.
- High C_5^+ selectivity.
- Low LGP selectivity.
- High stability on low sulfur feed.

-	Pt. wt%	0,26
-	Re. wt%	0,26
-	Support	Gamma Alumumina

- Loading density. Lb /ft ³	45
- Extrudate size:	
- Diameter, inches;	0,06
- Length, inches;	0,20
- Crush résistance minimum (Lbs per 1/8" pellet length)	5

- Sulfur, ppm. wt; < 1
- Water, ppm. wt; < 5
- Halide, ppm. wt; < 1
- Nitrogen, ppm. wt; < 1
- Lead, ppb. wt; < 5
- Arsenic, ppb. wt; < 5



CATALYST DATA SHEET

Catalyst Name:	E.802
----------------	-------

- Description:

E.802 is the high rhenium version of E.801. Therefore it maintains the activity benefit from the high rhenium. To realize the benefit from the higher rhenium, the feed sulfur specification is 0,5 w ppm maximum, although operation above that level is possible. E.802 due to its higher metals loading than E.803 or E.804 has greater tolerance for sulfur excursions.

- *Typical benefits:*

- High aromatics production.
- High octane gasoline.
- High C_5^+ selectivity.
- Low LGP selectivity.
- High stability on low sulfur feed.
- High activity.
- Increased cycle length.

- *Typical properties:*

- Chemical:

- | | | |
|---|---------|-----------------|
| - | Pt. wt% | 0,26 |
| - | Re. wt% | 0,50 |
| - | Support | Gamma Alumumina |

- Physical

- | | |
|---|------|
| - Loading density. Lb /ft ³ | 45 |
| - Extrudate size: | |
| - Diameter, inches; | 0,06 |
| - Length, inches; | 0,20 |
| - Crush résistance minimum (Lbs per 1/8" pellet length) | 5 |

- Feed stock impurity limitation:

- Sulfur, ppm. wt; < 0,5
- Water, ppm. wt; < 5
- Halide, ppm. wt; < 1
- Nitrogen, ppm. wt; < 1
- Lead, ppb. wt; < 5
- Arsenic, ppb. wt; < 5



CATALYST DATA SHEET

Catalyst Name: E.803

- *Description:*

E.803 is a Platinum/Rhenium reforming catalyst on a high density alumina base. E.803 has almost a 2/1 ratio of rhenium to platinum. Resulting in increased cycle length by a factor of 2 compared to equal loaded catalysts.

The metals levels of E.803 are 15% lower than E.802 and therefore E.803 has less overall tolerance to sulfur is less than 0,5 w ppm and sulfur excursion are expected to be few. Therefore a low impurity feed stock allow use of E.803 which results in a reduced expense for metals.

- Typical benefits:

- High aromatics production.
- High octane gasoline.
- High C_5^+ selectivity.
- Low LGP selectivity.
- High stability on low sulfur feed.
- High activity.
- Optimized metals levels.
- Increased cycle length.

- *Typical properties:*

- Chemical:
 - Pt. wt% 0,22
 - Re. wt% 0,42
 - Support Gamma Alumumina
- Physical
 - Loading density. Lb /ft³ 45
 - Extrudate size:
 - Diameter, inches; 0,06
 - Length, inches; 0,20
 - Crush résistance minimum (Lbs per 1/8" pellet length) 5

- *Feed stock impurity limitation:*

- Sulfur, ppm. wt; < 0,5
- Water, ppm. wt; < 5
- Halide, ppm. wt; < 1
- Nitrogen, ppm. wt; < 1
- Lead, ppb. wt; < 5
- Arsenic, ppb. wt; < 5

Catalyst Name: E.804

E.804 is the reduced metals version E.801 the economic benefits of the reduced metal can be realized when the feed sulfur is consistently maintained no greater than 0,5 w ppm. E.804 also is a high density catalyst, so is does maintain the 5°F, higher activity and 15% increase in cycle life compared to the moderate density catalyst. It is particularly beneficial to use E.804 in front reactors and E.803 in the terminal reactors.

- *Typical benefits:*

- Higher aromatics production.
- High octane gasoline.
- High C_5^+ selectivity.
- Low LGP selectivity.
- High stability on low sulfur feed.
- High activity.
- Optimized metals levels.

- Typical properties:

- | | | |
|---|-----------------|------|
| ■ Chemical: | | |
| - Pt. wt% | 0,22 | |
| - Re. wt% | 0,22 | |
| - Support | Gamma Alumumina | |
| ■ Physical | | |
| - Loading density. Lb /ft ³ | | 45 |
| - Extrudate size: | | |
| - Diameter, inches; | | 0,06 |
| - Length, inches; | | 0,20 |
| - Crush résistance minimum (Lbs per 1/8" pellet length) | | 5 |

- Feed stock impurity limitation:

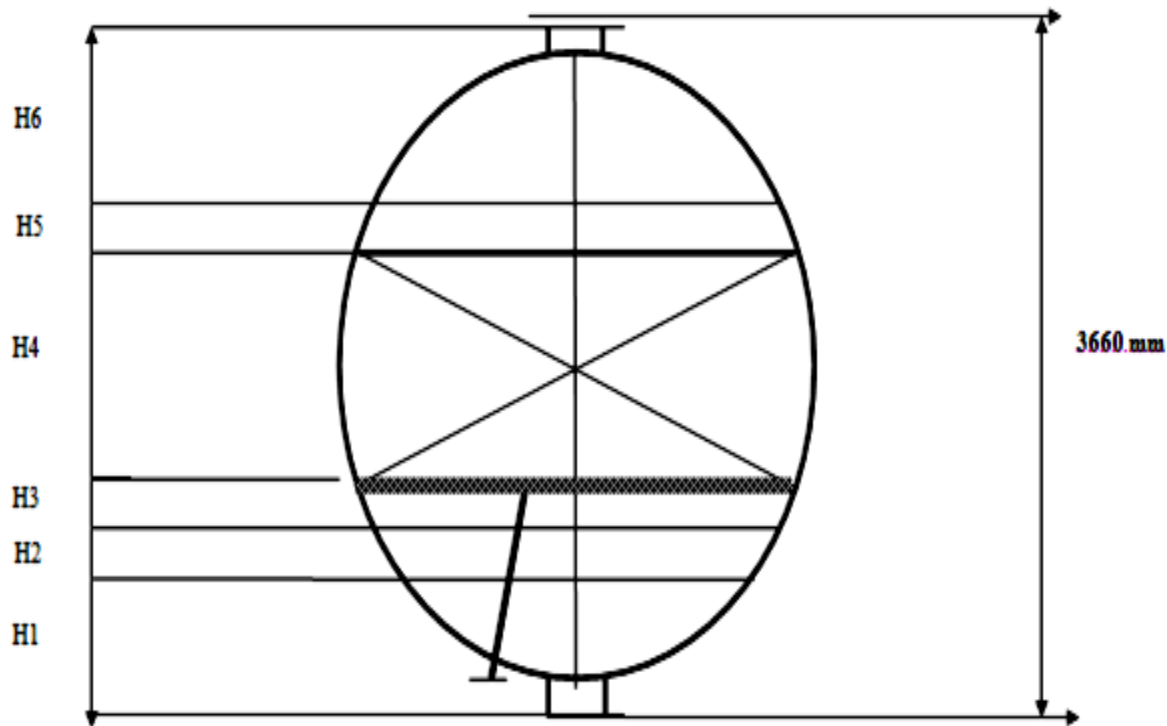
- Sulfur, ppm. wt; < 0,5
- Water, ppm. wt; < 5
- Halide, ppm. wt; < 1
- Nitrogen, ppm. wt; < 1
- Lead, ppb. wt; < 5
- Arsenic, ppb. wt; < 5

LOADING E801/E803

• REACTEUR R2

VOLUME TOTAL= 25.7 m³
Diamètre interne = 3660 mm

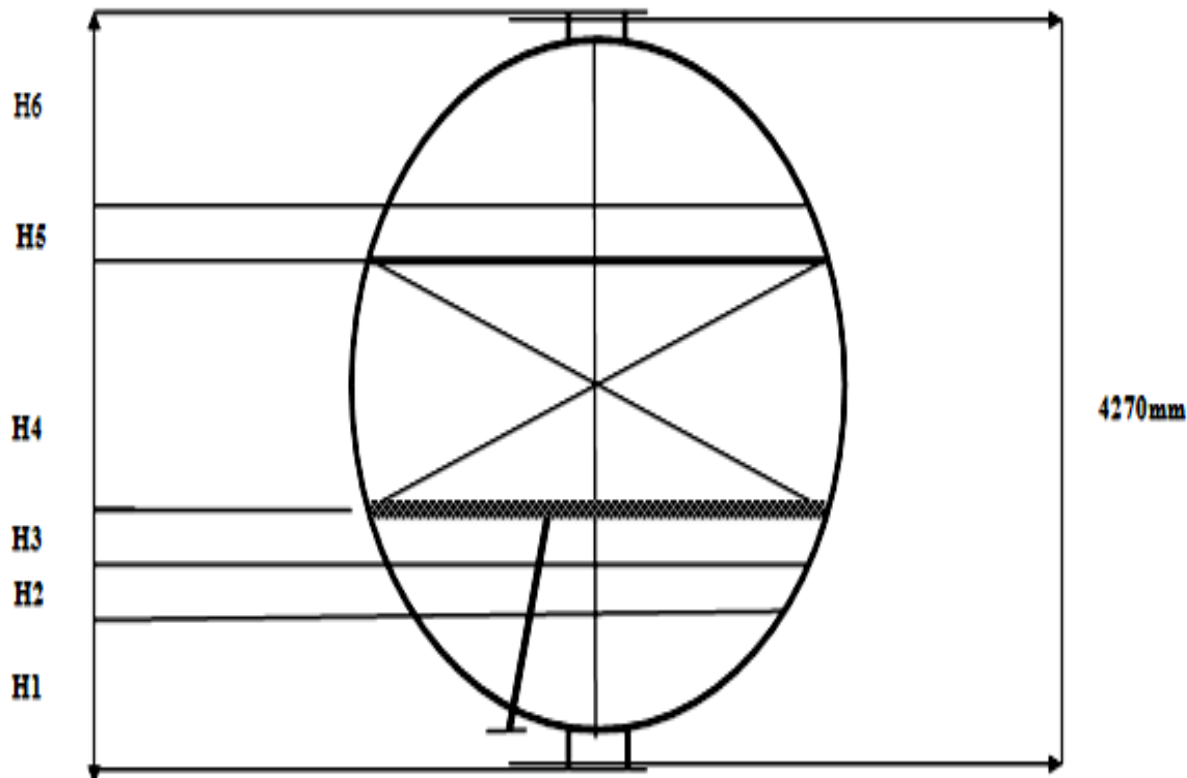
	billes (19mm) H ₁	billes (13mm) H ₂	billes (6mm) H ₃	catalyseur E 801 H ₄	billes (19mm) H ₅	vide H ₆	TOTAL
HAUTEUR (mm)	1272.5	75	75	815	150	1272.5	3660
VOLUME (m3)	7.150	0.75	0.74	8.45	1.45	7.150	25.69
POIDS (kg)	9009	990	999	5949	1827		
Nbre de fûts	36	4	4	44 fûts de 136 kg	8		52



• REACTEUR R3

VOLUME TOTAL : 40.8 m³.
DIAMETRE INTERNE : 4270 mm

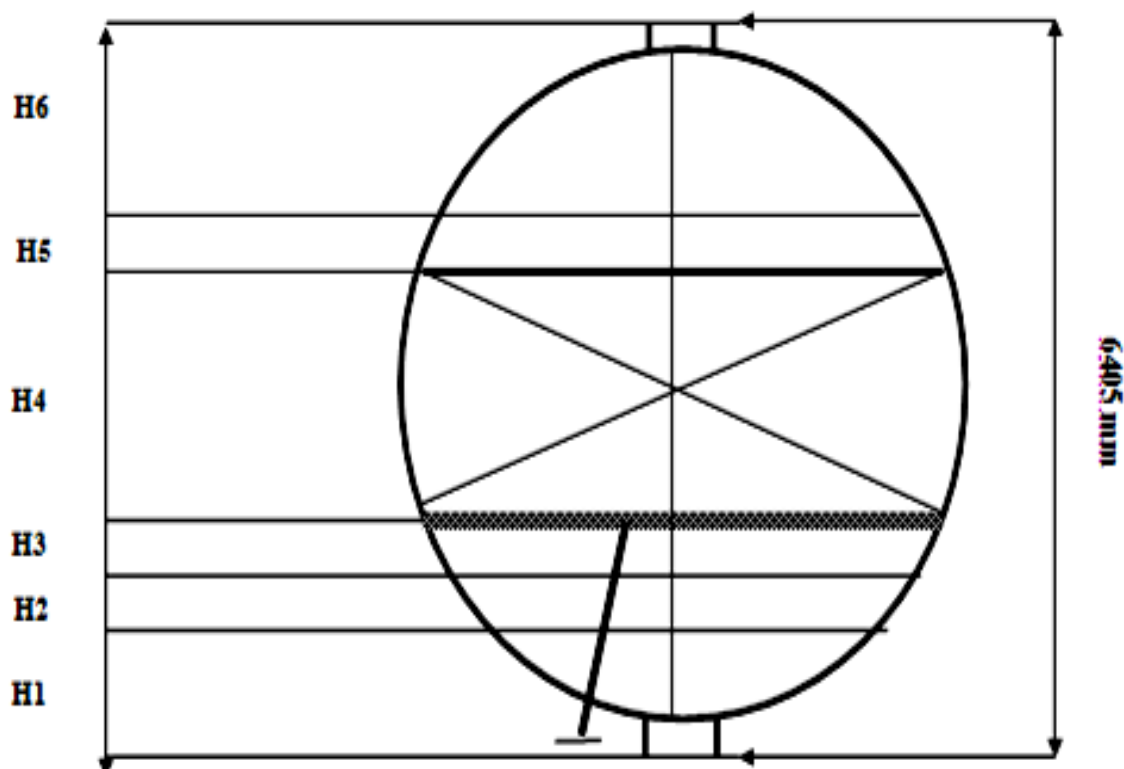
	billes (19mm) H ₁	Billes (13mm) H ₂	billes (6mm) H ₃	catalyseur E 801 H ₄	billes (19mm) H ₅	vide H ₆	TOTAL
HAUTEUR mm	1552.5	75	75	865	150	1555.5	4270
VOLUME m ³	12.23	1.02	1	12.2	2.08	12.23	40.76
POIDS kg	15409.8	1346.4	1350	8611	2621		
Nbre de fûts	62	6	5	64 fûts de 136 kg	11		84



• **REACTEUR R4/R5.**

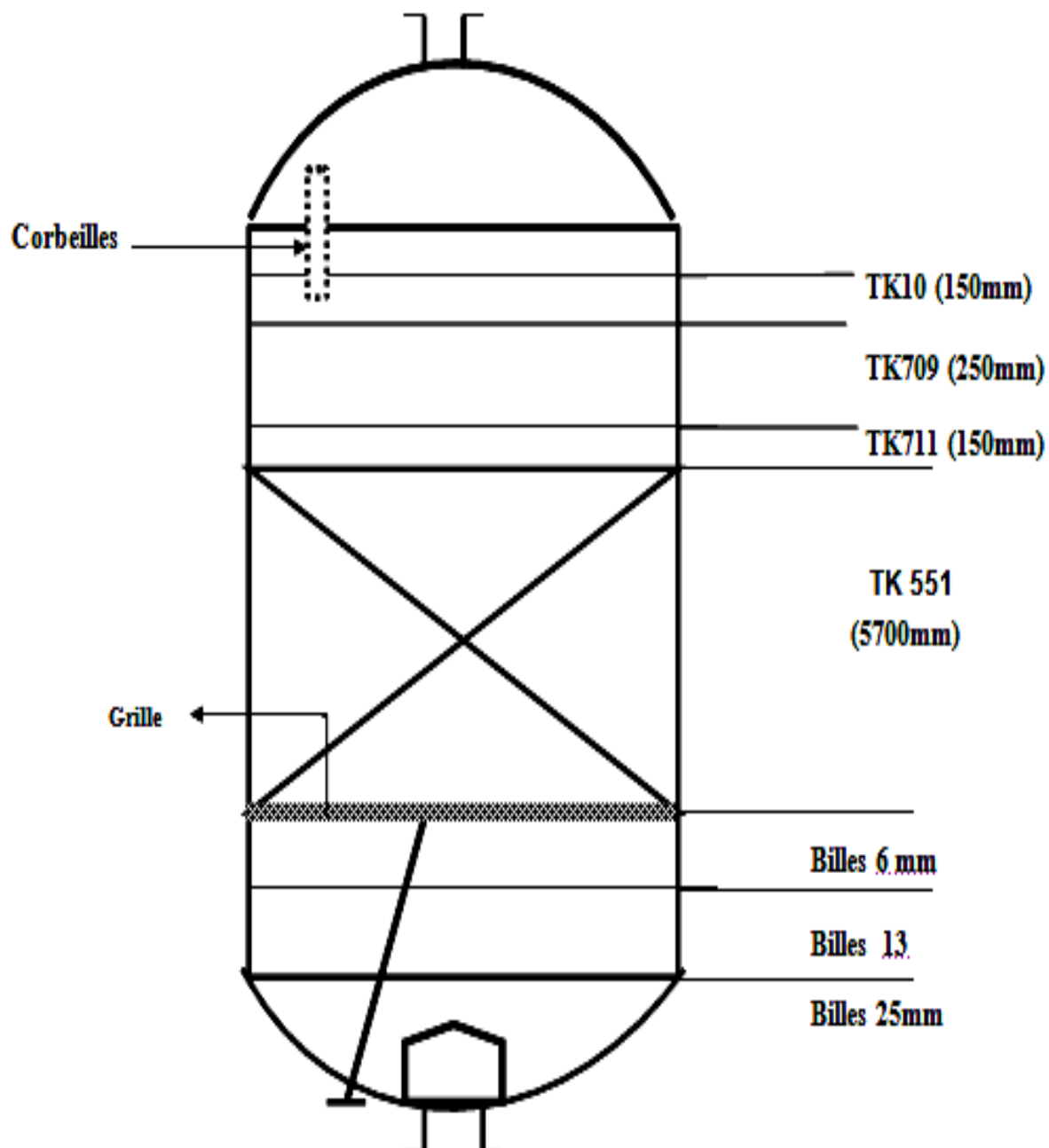
VOLUME : 137.5 m³.
DIAMETRE INTERNE : 6405mm.

	billes (19mm) H ₁	billes (13mm) H ₂	billes (6mm) H ₃	catalyseur E 803 H ₄	billes (19mm) H ₅	vide H ₆	TOTAL
HAUTEUR mm	2015	75	75	1090	150	3000	6405
VOLUME m³	37.47	2.4	2.2	35.00	4.60	55.83	137.50
POIDS kg	58627.8	3168	2970	24616 24617.2	5796		
Nbre de fûts	233	12	11	181 fûts de 136 kg	23		280



• REACTEUR DE PRETRAITEMENT R1

VOLUME TOTAL : 54.2 m³.
DIAMETRE INTERNE : 3050mm.



SCHEMA DU REACTEUR DE PRETRAITEMENT

• **CHARGEMENT DU REACTEUR DE PRETRAITEMENT**

<u>Matériaux</u>	<u>TK10</u>	<u>TK709</u>	<u>TK711</u>	<u>TK551</u>	<u>Billes 6mm</u>	<u>Billes 13mm</u>	<u>Billes 25mm</u>
<u>Hauteur (mm)</u>	150	250	150	5700	75	75	760
<u>Hauteur réelle</u>	230	284	120	5830	75	75	760
<u>volume m³</u>	1.1	1.8	1.1	41.6	0.548	0.548	3.71
<u>Poids (kg)</u>	900	691.7	544.3	26535	740	724	4762
<u>Nbre fûts/sacs</u>	6 fûts de 150 kg	1sac de 1000 lbs + 3 fûts de 150 kg	1 sac de 1200 lbs	39 sacs de 1500 lbs	3 fûts	3 fûts	19 fûts

• **CHARGEMENT CATALYSEUR DE PRETRAITEMENT**

1. Charger la totalité des 39 sacs de **TK 551**.
2. Nivelier le **TK 551** chargé.
3. Charger la totalité du **TK 711** (1 sac de 1200 LBS).
4. Nivelier le **TK 711** chargé.
5. Charger les 03 fûts du **TK 709** (fût de 150 kg chacun).
6. Nivelier le **TK 709** chargé.
7. Appeler **GC** pour le montage des 48 corbeilles sur leurs trois cerceaux concentriques à l'intérieur du réacteur **R1** en marchant sur les planches pour éviter de compacter le catalyseur.
8. Fermer les 48 corbeilles par des bouchons
9. Charger le Sac de 1000 LBS du **TK 709**.
10. Nivelier le **TK 709** nouvellement chargé.
11. Charger les 6 derniers fûts de 150 kg chacun du **TK 10**.
12. Nivelier la couche du **TK 10**.
13. Enlever les 48 bouchons des corbeilles.
14. Fermer le réacteur et remettre le coude entré.

NB : N'OUBLIER PAS DE RETIRER LES PLANCHES DE L'INTERIEUR DU REACTEUR

• CHARGEMENT DES REACTEURS

R 02 :

Début de chargement : 01/09/2004 à 11h 30mn.

Fin de chargement : 02/09/2004 à 18h 35mn.

Hauteur du vide : 1270mm

Quantité de billes chargées :

-Billes de diamètre 19 mm.....36 fûts.

-Billes de diamètre 13 mm.....04 fûts.

-Billes de diamètre 06 mm.....04 fûts.

* Montage de la grille de séparation.

Quantité de catalyseur chargé :

- E801 5949 kg.....44 fûts.

Quantité de la couche supérieure de billes :

-Billes de 19 mm 08 fûts.

R 03 :

Début de chargement : 01/09/2004 à 17h 00.

Fin de chargement : 03 /09/2004 à 04h 00.

Hauteur du vide : 1555 mm.

Quantité de billes chargées :

-Billes de diamètre 19 mm.....62 fûts.

-Billes de diamètre 13 mm.....06 fûts.

-Billes de diamètre 06 mm.....05 fûts.

* Montage de la grille de séparation.

Quantité de catalyseur chargé :

- E 801.....8611 kg.....64 fûts.

Quantité de la couche supérieure de billes.

-Billes de Diamètre de 19 mm 11 fûts .

R 04 :

Début de chargement : 06/09/2004 à 16h 00.

Fin de chargement : 08/09/2004 à 00h 00.

Hauteur du vide : 3000mm.

Quantité de billes chargées :

-Billes de diamètre de 19 mm 233 fûts.

-Billes de diamètre de 13 mm.....12 fûts.

-Billes de diamètre de 06 mm.....11 fûts.

*Montage de la grille de séparation.

Quantité de catalyseur chargé :

- E 803 24616 kg 181 fûts.

Quantité de la couche supérieure de billes :

-Billes de diamètre de 19 mm 23 fûts.

R 05 :

Début de chargement : 06/09/2004. à 01h 00.

Fin de chargement : 08/09/2004. à 03h 40.

Hauteur du vide : 3000mm.

Quantité de billes chargées.

-Billes de diamètre de 19 mm.....233 fûts.

-Billes de diamètre de 13 mm.....12 fûts.

-Billes de diamètre de 06 mm.....11 fûts.

*Montage de la grille de séparation.

Quantité de catalyseur chargé :

- E 803.....24616kg.....181 fûts.

Quantité de la couche supérieure de billes.

-Billes de diamètre de 19 mm..... 23 fûts.

R 01:

Début de chargement : 02/09/2004. à 10h 30.
 Fin de chargement : 04/09/2004. à 19h 30.
 Hauteur du vide : 1220mm.

Quantité de billes chargées.

- Billes de diamètre de 25 mm.....19 fûts.
- Billes de diamètre de 13 mm.....03 fûts.
- Billes de diamètre de 06mm.....03futs

*Montage de la grille de séparation.

Quantité de catalyseurs chargés.

- TK 551 26535 kg 39 sacs de 1500 lbs.
- TK711.....544.3 kg 01 sac de 1200 lbs.
- TK 709.....691.7 kg.....01 sac de 1000lbs plus 03 fûts de 150 kg.
- TK 10 900 kg 06 fûts de 150 kg. (couche supérieure).

TABLEAU RECAPITULATIF**• REACTEURS MAGNAFORMING.**

RX	Di(mm)	H ₁ (mm)	H ₂ (mm)	H ₃ (mm)	E801/E803 (mm)	H ₅ (mm)	H ₆ (mm)	POIDS Kg	%Pds
R02	3660	1272.5	75	75	815	150	1270	5949	9.325
R03	4270	1552.5	75	75	865	150	1555	8611	13.50
R04	6405	2015	75	75	1090	150	3000	24616	38.587
R05	6405	2015	75	75	1090	150	3000	24617.2	38.587
Total								63793.2	99.999



Activité Aval
Division Raffinage
Raffinerie de Skikda

Les débits indiqués dans le tableau sont corrigés par:

• **Les gaz:**

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

Telque:

- FR(C) : débit corrigé en kg/h.
- FR(1) : débit lu sur instrument en Nm³/ hr.
- PM : Poids moléculaire du gaz en kg/k mole.
- P : Pression de service en kg/cm².
- T : Température de service en °K

Indice 1 : Cas design.

Indice 2 : cas réel.

• **Les liquides:**

$$FR(C) = FR(1) \times \frac{[d15^\circ \times f \times (T-15)]^{0.5}}{(A)^{0.5}} \times B \dots\dots\dots(2)$$

Telque:

- d15° : densité à 15°C du liquide.
- T : température de mesure.
- f : facteur de correction de densité donné par le tableau (1).
- A : les densités des fluides par lesquels les FR ont été tarés (voir le tableau (2)).
- B : les densités design des liquides (voir le tableau (2)).



Activité Aval
Division Raffinage
Raffinerie de Skikda

Tableaux: Facteur de correction

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 N°1 Facteur de correction des densités

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

Tableau N°2 Coefficient de correction de débits



Activité Aval
Division Raffinage
Raffinerie de Skikda

Échantillon : S20

Densité à 15°C : 0.7287

Soufre ppm pds : 4.4

Pb : < 5

Composition chromatographique :

Paraffine % vol

C₃ 0
C₄ 0,1
C₅ 2.52
C₆ 2.04
C₇ 21.38
C₈ 22.84
C₉ 12.11
C₁₀ 2.09
C₁₁ 0.16
Aromatiques %vol
Benzène 0.83
Toluène 2.42
C₈ 3,34
C₉.....1, 20
C₁₀.....0

P%	65.11
O%	/
N%	27.10
A%	7,80

Naphtène % vol

C.P 0,04
C.Héxane.....2.21
M.C. Pentane...2.06
C₇ 11.57
C₈ 5.27
C₉ 3.31
C₁₀ 0.14
C₁₁ 0,07



Activité Aval
Division Raffinage
Raffinerie de Skikda

Échantillon : Fond C1

Densité à 15°C : 0.7285

Soufre ppm pds : 0.6

Composition chromatographique :

Paraffines % vol % pds

C₃ 0 -
C₄ 0 -
C₅ 2.41 2.09
C₆ 10.68 9.73
C₇ 22.58 21.27
C₈ 9.02 18.48
C₉ 7.52 7.49
C₁₀ 2.26 2.28
C₁₁ / /

Naphtènes % vol % pds

C.P 0.18 0.19
C.Héxane 2.43 2.60
M.C. Pentane 2.05 2.12
C₇ 12.37 13.00
C₈ 8.13 8.66
C₉ 2.79 3.01
C₁₀ 0.23 0.25

Aromatiques %vol % pds

Benzène 0.98 1.20
Toluène 2.34 2.80
E-Benzène 0.5 0.61
P-Xylène 0.46 0.55
M-Xylène 1.23 1.47
O-Xylène 0.65 0.78
C₉ 1.18 1.42
C₁₀ /

P%		64.47 / 61.34
O%		/...../
N%		28.18 / 29.84
A%		7.35 / 8.82



Activité Aval
Division Raffinage
Raffinerie de Skikda

Échantillon : Fond C4

Densité à 15°C : 0.8036

Soufre ppm pds : 0.6

Nombre d'Octane : 96

Composition chromatographique :

Paraffines % pds % vol

C₆ 7.69 9.45

C₇ 10.86 12.88

C₈ 3.69 4.26

C₉ 0.81 0.92

C₁₀ 0.08 0.09

C₁₁ /

Naphtènes % pds % vol

C.P /

C.Héxane 0.22 0.23

M.C. Pentane. 0.46 0.50

C₇ 0.86 0.92

C₈ 0.28 0.29

C₉ 0.17 0.18

C₁₀ 0.02 0.02

Aromatiques % pds % vol

Benzène ... 6.94 6.4

Toluène 25.36 23.74

E-Benzène 4.36

P-Xylène 5.50

M-Xylène 10.88

O-Xylène 6.22

C₈ 26.96 25.33

C₉ 12.24 11.41

C₁₀ 2.43 2.26

Oléfines % pds % vol

C₈ 0.63 0.77

C₇ 0.30 0.35

P% 23.13 / 27.60

O% 0.93 / 1.12

N% 2.01 / 2.14

A% 73.93 / 69.14

Indices d'octane RON et MON d'hydrocarbures purs

Hydrocarbures	RON	MON
Paraffines		
Méthane	> 100	110.0
Éthane	> 100	104.0
Propane	> 100	100.0
n-Butane	95.0	92.0
2-Méthylpropane	> 100	99.0
n-Pentane	61.7	61.9
2-Méthylbutane	92.3	90.3
2,2-Diméthylpropane	85.5	80.2
n-Hexane	24.8	26.0
2-Méthylpentane	73.4	73.5
3-Méthylpentane	74.5	74.3
2,2-Diméthylbutane	91.8	93.4
2,3-Diméthylbutane	103.5	94.3
n-Heptane	0.0	0.0
2-Méthylhexane	42.4	46.4
3-Méthylhexane	52.0	55.0
3-Ethylpentane	65.0	69.3
2,2-Diméthylpentane	92.8	95.6
2,3-Diméthylpentane	91.1	88.5
2,4-Diméthylpentane	83.1	83.8
3,3-Diméthylpentane	80.8	86.6
2,2,3-Triméthylbutane	112.1	101.3
n-Octane	< 0	< 0
2-Méthylpentane	21.7	23.8
3-Méthylpentane	26.8	35.0
4-Méthylpentane	26.7	39.0
3-Ethylhexane	33.5	52.4
2,2-Diméthylhexane	72.5	77.4
2,3-Diméthylhexane	71.3	78.9
2,4-Diméthylhexane	65.2	69.9
2,5-Diméthylhexane	55.2	55.7
3,3-Diméthylhexane	75.5	83.4
3,4-Diméthylhexane	76.3	81.7
2,2,3-Triméthylpentane	108.7	99.9
2,2,4-Triméthylpentane	100.0	100.0
2,3,3-Triméthylpentane	106.1	99.4
2,3,4-Triméthylpentane	102.7	95.9
2-Méthyl-3-éthylpentane	87.3	88.1
3-Méthyl-3-éthylpentane	80.8	88.7
n-Nonane et n-alcanes supérieurs	< 0	< 0

Indices d'octane RON et MON d'hydrocarbures purs. (Suite)

Hydrocarbures	RON	MON
Oléfines		
Ethylène	100.0	81.0
Propylène	102.0	85.0
But-1-ène	—	80.0
But-2-ène	100.0	83.0
Pent-1-ène	90.9	77.1
Pent-2-ène	98.0	80.0
2-Méthylbut-1-ène	102.5	81.9
2-Méthylbut-2-ène	97.3	84.7
Hex-1-ène	76.4	63.4
Hex-2-ène	92.7	80.8
Hex-3-ène	94.0	80.1
2-Méthylpent-1-ène	95.1	78.9
3-Méthylpent-1-ène	96.0	81.2
4-Méthylpent-1-ène	95.7	80.9
2-Méthylpent-2-ène	97.8	83.0
3-Méthylpent-2-ène	97.2	81.0
4-Méthylpent-2-ène	99.3	84.3
2-Ethylpent-1-ène	98.3	79.4
3,3-Diméthylbut-1-ène	111.7	93.5
2,3-Diméthylbut-2-ène	97.4	80.5
2,3-Diméthylbut-1-ène	101.3	82.8
Hept-1-ène	54.5	50.7
Hept-2-ène	73.4	68.8
Hept-3-ène	89.8	79.3
Méthylhex-1-ène	90.7	78.8
3-Méthylhex-1-ène	82.2	71.5
4-Méthylhex-1-ène	86.4	74.0
5-Méthylhex-1-ène	75.5	64.0
2-Méthylhex-2-ène	90.4	78.9
3-Méthylhex-2-ène	91.5	79.6
4-Méthylhex-2-ène	96.8	83.0
5-Méthylhex-2-ène	94.5	81.0
2-Méthylhex-3-ène	96.4	81.4
3-Ethylpent-1-ène	95.6	81.6
3-Ethylpent-2-ène	93.7	80.6
2,4-Diméthylpent-1-ène	99.2	84.6
4,4-Diméthylpent-1-ène	104.4	85.4
2,3-Diméthylpent-1-ène	99.3	84.2
2,3-Diméthylpent-2-ène	97.5	80.0
2,4-Diméthylpent-2-ène	100.0	86.0
Oct-1-ène	28.7	34.7
Oct-2-ène	56.3	56.5
Oct-3-ène	72.5	68.1
Oct-4-ène	73.3	74.3
Diisobutylène	105.3	88.6
2-Méthylhept-1-ène	70.2	66.3
2-Méthylhept-3-ène	94.4	80.4
2,3-Diméthylhex-1-ène	96.3	83.6
2,2-Diméthylhex-3-ène	103.5	89.0
2,4,4-Triméthylpent-1-ène	106.0	86.5

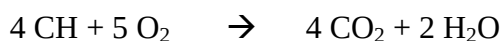
Indices d'octane RON et MON d'hydrocarbures purs. (Suite)

Hydrocarbures	RON	MON
Naphtènes		
Ethylcyclopropane	102.5	83.9
Ethylcyclobutane	41.1	63.9
Méthylcyclopentane	91.3	80.0
Ethylcyclopentane	67.2	61.2
Propylcyclopentane	31.2	28.1
1,1-Diméthylcyclopentane	92.3	89.3
(Z)-1,3-Diméthylcyclopentane	79.2	73.1
(E)-1,3-Diméthylcyclopentane	80.6	72.6
1,1,3-Triméthylcyclopentane	87.7	83.5
Cyclohexane	83.0	77.2
Méthylcyclohexane	74.8	71.1
(Z)-1,3-Diméthylcyclohexane	71.7	71.0
(E)-1,3-Diméthylcyclohexane	66.9	64.2
Dioléfines et cyclènes		
Cyclopentène		
Cyclohexène	93.3	69.7
Méthylcyclopentène	83.9	63.0
3-Méthylbuta-1,2-diène	93.6	72.9
2-Méthylbuta-1,3-diène	61.0	42.4
Cyclopenta-1,3-diène	99.1	81.0
Cyclohexa-1,3-diène	103.5	86.1
	74.8	53.0
Aromatiques		
Benzène	-	114.8
Toluène	120.0	103.5
Éthylbenzène	107.4	97.9
1,2-Diméthylbenzène (o-xylène)	-	100.0
1,3-Diméthylbenzène (m-xylène)	117.5	115.0
1,4-Diméthylbenzène (p-xylène)	116.4	109.6
n-Propylbenzène	111.0	98.7
Isopropylbenzène (cumène)	113.1	99.3
1-Méthyl-2-éthylbenzène	102.5	92.1
1-Méthyl-3-éthylbenzène	112.1	100.0
1-Méthyl-4-éthylbenzène	-	97.0
1,2,3-Triméthylbenzène	105.3	100.8
1,2,4-Triméthylbenzène	110.5	106.0
1,2,5-Triméthylbenzène	> 120	120.0
n-butylbenzène	104.4	95.3
Isobutylbenzène	111.4	98.0
1,3Diéthylbenzène	> 115.5	97.0
1,4Diéthylbenzène	106.0	96.4
1-Méthyl-2-n-Propylbenzène	103.5	92.2
1-Méthyl-3-n-Propylbenzène	112.1	100.5
1-Méthyl-2-isopropylbenzène	106.0	96.0
1-Méthyl-4-isopropylbenzène	110.5	97.7
1,2-Diméthyl-3-éthylbenzène	104.4	91.9
1,3-Diméthyl-4-éthylbenzène	106.0	95.9
1,3-Diméthyl-5-éthylbenzène	114.8	102.5
1,4-Diméthyl-2-éthylbenzène	106.0	96.0
1,2,3,4-Tétraméthylbenzène	105.3	100.3
1,2,3,5-Tétraméthylbenzène	-	102.5
	103.5	89.8

DETAIS DE CALCUL DE LA QUANTITE DE COKE BRULE

Quantité de coke oxydé:

La réaction de combustion du coke est donnée par:



Soit $5 \times 22,4 \text{ Nm}^3$ d'air oxydant $(4/5) \times 13 = 0,8 \times 13 = 10,4 \text{ kg}$ de coke

La quantité d'air injectée pendant la régénération est 32133 Nm^3

- Si on suppose que tout l'oxygène est consommé par la combustion on aura

32133 Nm^3 d'air oxydant $(32133/(5 \times 22,4)) \times 10,4 = 2984 \text{ kg}$ de coke

- Si on suppose que seulement 80% de l'oxygène est consommé on aura

$0,8 \times 2984 = \mathbf{2387 \text{ kg}}$ de coke

Distribution du coke dans les quatre réacteurs par la méthode enthalpique

	DT _m (°F)	Q _V GRM (scf/hr)	PM	Cp (BTU/lb)	Temps de comb. (hr)	kg coke
R2:	19.8	1584922	31	0.25	5	183
R3:	14.4	1584922	31	0.25	4	106
R4:	11.7	4335228	31	0.25	15	887
R5:	16.2	4335228	31	0.25	15	1227
Total						2403

Chaleur spécifique GRM

$$C \text{ S} = C \text{ P} \times \text{PM} / 379 = 0.25 \times 31 / 379 = 0.0204 \text{ BTU/scf } ^\circ\text{F}$$

Coke oxydé R2:

Chaleur dégagée

$$C \text{ D} = Q \text{ V} \times C \text{ S} \times D \text{ T} = 1584922 \times 0.0204 \times 19.8 = 640181 \text{ BTU/hr}$$

$$\text{Coke oxydé} = C \text{ D} \times T \text{ C} / 17500 = 640181 \times 5/17500 = 183 \text{ kg}$$

Coke oxydé R3:

Chaleur dégagée

$$C D = QV \times CS \times DT = 1584922 \times 0.0204 \times 14.4 = 465586 \text{ BTU/hr}$$

$$\text{Coke oxydé} = CD \times TC / 17500 = 465586 \times 4 / 17500 = 106 \text{ kg}$$

Coke oxydé R4:

Chaleur dégagée

$$C D = QV \times CS \times DT = 4335228 \times 0.0204 \times 11.7 = 1034732 \text{ BTU/hr}$$

$$\text{Coke oxydé} = CD \times TC / 17500 = 1034732 \times 15 / 17500 = 887 \text{ kg}$$

Coke oxydé R5:

Chaleur dégagée

$$C D = QV \times CS \times DT = 4335228 \times 0.0204 \times 48.2 = 1432706 \text{ BTU/hr}$$

$$\text{Coke oxydé} = CD \times TC / 17500 = 1432706 \times 15 / 17500 = 1227 \text{ kg}$$



Activité Aval
Division Raffinage
Raffinerie de Skikda

TSR 306985
Skikda Reforming catalyst analysis

ENGELHARD

XRF/UniQant analysis

Sample Id	S 51/09	S 52/09	S 53/09	S 54/09
Description of sample	BASF E 801 100 R2	BASF E 801 100 R3	BASF E 803 100 R4	BASF E 803 100 R5
Carbon (Horiba) wt. %	0.0515	0.033	0.0399	0.0245
Sulfur (Horiba) wt. %	0.1119	0.0862	0.0892	0.0886

Indicates a good regeneration

Consistent in deposition pattern in that the first reactor has the most sulfur. Sulfur level is okay.

Oxides Detectable by XRF	Mass %	Mass %	Mass %	Mass %
Al2O3	97.39	97.91	98.09	97.55
TiO2	0.185	0.179	0.177	0.181
Re2O7	0.302	0.281	0.454	0.468
PtO2	0.279	0.275	0.226	0.230
Cl	0.141	0.316	0.366	0.456
F	0.979	0.521	0.345	0.683
Fe2O3	0.165	0.113	0.0614	0.0622
SO3	0.113	0.0446	0.0249	0.0155
La2O3	0.0990	0.0232	0.0408	0.0254
CeO2	0.192	0.136	0.0646	0.177
Nd2O3	0.0149	-	-	-
ZrO2	0.0466	0.102	0.0501	0.0471
ZnO	0.0168	0.0168	0.0245	0.0245
HgO	0.0140	0.0181	0.0243	0.025
Total	99.9373	99.9357	99.9486	99.9447
Physical analysis				
SA m2/g	175	171	172	172

These are all compounds that are supposed to be present. The chlorides increasing concentration probably means that the carbon prior to the regeneration was lower on the terminal reactors. This conclusion is consistent with the higher Rhenium catalyst making less coke and with the higher recycle gas rate being in the terminal reactors.

Unusual to see such amounts. Fluoride is associated with naturally occurring feldspar in the crude reservoir. However, if this is a volatile form of fluoride such as hydrofluoric acid, then it can lead to severe cracking as well as cause tremendous corrosion wherever it condenses. The presence on all reactors implies the fluoride is mobile and volatile

Nothing unexpected here.

Partially oxidized sulfur already included in Horiba measured sulfur

These are all rare earths probably native to the naphtha
Nothing to worry about

These are all miscellaneous compounds of minimal concern

Likely origin in the crude source. Not a concern at this level.

Surface area is holding up quite well. No problem here.

