

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

Mémoire du Projet de fin d'étude

2^{ème} Année Master



Département : Génie des Procédés
Spécialité : Matériaux et génie des procédés
Génie chimique

Présenté par :

Mr : DJENDLI Habib

**Etude du problème de désactivation du catalyseur
'UOP-R 86' au niveau de l'unité reforming
catalytique1. Raffinerie de SKIKDA**

Sous la Direction de :

Dr : BENDJABALLAH Malek

Juin 2017

Dédicace

J'ai le grand plaisir de dédier ce modeste travail :

A mon très cher père, pour ses encouragements, son soutien, surtout pour son amour et son sacrifice afin que rien n'entrave le déroulement de mes études.

A ma très chère mère, qui me donne toujours l'espoir de vivre et qui n'a jamais cessé de m'aimer et de prier pour moi.

A ma très chère femme

A ma petite princesse alaa errahmene

A mon frère Hichem A mes sœurs

A toute ma famille

A toute l'équipe de la raffinerie de SKIKDA surtout mon hiérarchie

A mes très chères amis sans exception

A Tous ceux que j'aime et je respecte.

Je Vous Aime Tous

Remerciement



En premier lieu, je tiens à remercier le DIEU notre créateur, pour m'avoir donné la force d'accomplir ce travail.

J'adresse mes vifs remerciements à mon encadreur le Dr Bendjaballah Malek, pour sa disponibilité, sa patience et ses remarques pertinentes.

Mes plus sincères remerciements vont également à tous les enseignants du département génie des procédés université de Guelma.

Sans oublier de remercier mon encadreur de suivi Mr MRABET Ahmed chef service reforming 1 de la raffinerie de Skikda RAIK pour sa disponibilité tout au long de la réalisation de ce travail et le soutien dans les moments difficiles et l'encouragement de l'ensemble des personnels du complexe.

Ainsi à tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin. Je remercie également les membres du jury qui m'ont fait l'honneur de juger mon travail.

Table de matières

Liste des tableaux

Liste des figures

I. Introduction générale..... (1)

Chapitre I : Présentation de la Raffinerie de Skikda (RA1K)

I.1. L'activité de raffinage en Algérie.....	(3)
I.1.1. Vue historique.....	(3)
I.1.2. Principales raffineries.....	(3)
I.2. Présentation de la Raffinerie de Skikda.....	(3)
I.2.1. Situation Géographique.....	(3)
I.2.2. Historique.....	(4)
I.2.3 Programme de réhabilitation – modernisation et adaptation des installations de la raffinerie	(5)
I.2.4 Plan et programme de réhabilitation.....	(6)
I.2.5 Organisation.....	(7)
I.2.6 Description des principales installations de la raffinerie.....	(8)
I.2.7 La liaison Chaîne aromatique -Unités de reformage catalytique.....	(13)

Chapitre II : Catalyseurs de Reforming

II.1. Introduction.....	(14)
II.2. L'essentiel sur le procédé de reformage catalytique.....	(14)
II.2.1. Historique et évolution du procédé.....	(14)
II.2.2. Les différents procédés de reformage catalytique.....	(15)
II.2.3. Catalyseurs industriels de reformage catalytique.....	(16)
II.2.3.1. Définition du catalyseur.....	(16)
II.2.3.2. Types de catalyseur.....	(17)
II.2.3.3. Différentes étapes d'une réaction catalytique.....	(17)
II.2.4. Principaux types des catalyseurs en raffinage.....	(18)
II.2.5. Le choix d'un catalyseur des catalyseurs en raffinage.....	(18)

Chapitre III : le reformage catalytique

Présentation de l'unité magnaforming (U.100)

III Présentation de l'unité 'Reforming catalytique I'.....	(21)
III.1 Description de l'unité.....	(21)
III.2 L'objectif de l'unité.....	(21)
III.3 Analyse de la charge (composition/propriétés).....	(21)
III.3.1 Sections de l'unité.....	(23)
III.4 Analyse approfondie du système catalytique de la section 'Magnaforming'.....	(35)
III.4.1. Les réacteurs du système (R-2/3/4/5).....	(35)
III.4.2. Catalyseur R-86.....	(37)
III.5 La distribution du catalyseur R-86 dans le système catalytique (les réacteurs).....	(38)
III.6 Réactions mises en jeu dans la section catalytique.....	(38)
III.7 Les principaux paramètres influent sur le procédé de magnaforming.....	(44)

III.7.1 Les variables opératoires.....	(44)
III.7.2 Conclusion	(50)

Chapitre IV : Problématique de désactivation du

Catalyseur ‘UOP-R 86’

IV Introduction.....	(53)
IV.1.Problématique de la désactivation de catalyseur ‘UOP R-86’ de l’unité REF I.....	(53)
IV.2. Différentes influences pouvant agir sur le catalyseur.....	(53)
IV.2.1.Influence de la dispersion de platine sur l’activité hydrogénante-déshydrogénante	(53)
IV.2.2. Influence de l’ajout des promoteurs et chlore sur métal Pt.....	(54)
IV.2.3. Influence du dépôt de coke sur l’activité déshydrogénante.....	(55)
IV.2.4. Influence de l’hydrogène	(56)
IV.2.4.1 Rendement et qualité des produits.....	(56)
IV.2.4.2 Influence sur la sélectivité.....	(57)
IV.2.4.3 Influence sur le cokage.....	(58)
IV.2.5. Influence du coke sur la vitesse de déshydrocyclisation.....	(58)
IV.3 Désactivation du catalyseur.....	(59)
IV.3.1 Les causes physiques et thermiques.....	(59)
IV.3.2 Empoisonnement par des impuretés.....	(62)
IV.3.3 Encrassement par cokage.....	(62)
IV.4.Régénération de catalyseur ‘UOP R-86’	(63)
IV.4.1 Le besoin de régénération.....	(63)

IV.4.2 Procédure de régénération.....	(65)
IV.4.2 .1 Préparation/Bonification à l'azote.....	(65)
IV.4.2.2 Combustion.....	(66)
IV.4.2.3 Oxydation, chloration (Oxychloration).....	(69)
IV.4.2.4 Réduction.....	(70)
IV.4.2.5 Pré-sulfuration.....	(71)
IV.4.3 Calcul et contrôle qualitatif de la régénération.....	(73)
IV.4.4 Conclusion.....	(77)
Conclusion générale.....	(77)

Références

Annexes

LISTE DES TABLEAUX

Liste des tableaux

Tableau I.1 : démarrage progressif des unités de production

Tableau I.2: Plan de réhabilitation des unités de la RA1K.

Tableau III.1 : Les propriétés de la charge du reforming catalytique1

Tableau III.2 : la composition de la charge du reforming catalytique1

Tableau III.3: spécifications de la charge traitée

Tableau III.4 : Les propriétés physico-chimiques du catalyseur R-8

Tableau III.5 . Exemple de calcul du rapport H_2/H_C :

Tableau III.6 : Exemple de calcul du rapport eau/chlore

liste de figure

Liste des figures

Figure I.1 : Situation géographique de la RA1/K dans la zone industrielle à Skikda

Figure I.2 : Organigramme de la Raffinerie de Skikda

Figure I.3 : Le schéma de procéder des principales installations de la raffinerie

Figure I.4 : Schéma d'ensemble des unités aromatiques

Figure III.1: Schéma globale de la section prétraitement

Figure III.2 : Schéma globale de circuit catalytique 'Magnaforming'

Figure III.3 : Schéma globale de la section fractionnement

Figure III.4 : Schéma globale du Système d'absorption du gaz net de magnaforming

Figure III.5 : Coupe schématique d'un réacteur catalytique Sphérique à lit fixe et écoulement axial

Figure III.6 : réaction de déshydrogénation des naphthènes en aromatiques

Figure III.7 : réaction de déshydrocyclisation des Paraffines en aromatique

Figure III.8 : réaction d'isomérisation des paraffines

Figure III.9 : réaction déshydroisomérisation des alkyl-cyclopentane

Figure III.10 : réaction d'hydrocraquage des paraffines

Figure III.11 : réaction d'hydrocraquage des naphthènes

Figure IV.1 : Influence de la dispersion sur l'activité hydrogénante-déshydrogénante

Figure IV.2 : Influence de l'ajout des promoteurs et chlore sur métal Pt

Figure IV.3 : Influence du dépôt de coke sur l'activité déshydrogénante

Figure IV.4 : Influence de la pression d'hydrogène sur le rendement en reformat

Figure VI.5 : Influence de la pression d'hydrogène sur la sélectivité

Figure IV.6 : Influence de la pression d'hydrogène sur la vitesse de formation de coke

Figure IV.7 : Influence du coke sur la vitesse de déshydrocyclisation

Figure IV.8 : variation de l'indice d'octane recherché en fonction du temps

Figure IV.9 : variation des températures moyennes des réacteurs en fonction du temps

Figure IV.10 : Cycle régénération du catalyseur UOP-R86

Figure IV.11 : catalyseur Pt-Re '(a) Neuf, (b) coké, (c) régénéré

INTRODUCTION GENERALE

I. INTRODUCTION GENERALE

Le raffinage du pétrole est une industrie capitaliste qui transforme un mélange d'hydrocarbures, appelé pétrole brut, en produits énergétiques, tels que carburants et combustibles, et en produits non énergétiques, tels que matières premières pétrochimiques, lubrifiants, paraffines et bitumes.

Le raffinage se déroule en plusieurs étapes unitaires telles que la séparation par distillation en plusieurs coupes, la transformation des coupes les plus lourdes par coupure de liaison (C-C) en produits plus légers valorisables et enfin la préparation des produits finaux effectuée par l'optimisation des mélanges.

L'industrie de raffinage met en œuvre des techniques de séparation et de transformation permettant de produire à partir du pétrole brut l'éventail complet des produits commerciaux qui sont classés en trois types :

- Produits finis, directement livrables à la consommation.
- Produits semi-finis, qui serviront de bases à des mélanges ultérieurs et nécessiteront encore l'addition des nombreux dopages pour parfaire la qualité.
- Sous-produits ou produits intermédiaires.

Les procédés catalytiques de raffinage se répartissent en procédés de conversion et de purification. Parmi les plus importants notamment en termes de volumes de charges traitées et de catalyseur consommé, Le reformage catalytique est, depuis son origine en 1939 aux États-Unis, un procédé de raffinage des essences, mais il assure aussi une partie non négligeable de l'approvisionnement de la pétrochimie en hydrocarbures aromatiques, le procédé de vapocraquage de coupes pétrolières étant la deuxième voie principale de production du benzène, du toluène et des xylènes.

À l'origine, le but du reformage catalytique était essentiellement la transformation de coupes pétrolières à faible indice d'octane (40 à 60), couramment appelées naphthas, en mettant en œuvre un catalyseur bi-fonctionnel dont une fonction hydro-déshydrogénante est assurée par une phase à base de métal noble (le platine seul ou avec ajout d'un promoteur métallique) et une acidité apportée par une alumine modifiée par ajout de chlore. Le

Le catalyseur permet au moyen de réactions de déshydro- cyclisation des paraffines de la charge de produire des bases pour carburant à haut indice d'octane [3].

CHAPITRE I
PRESENTATION DE LA RAFFINERIE DE
SKIKDA (RA-1/K)

I.1. L'activité de raffinage en Algérie

I.1.1. Vue historique

A l'origine le raffinage était une activité intégrée dans la société SONATRACH. En janvier 1982 le raffinage et la distribution des produits pétroliers sont séparés et érigés en entreprise nationale de raffinage et distribution des produits pétroliers ERDP, placée sous tutelle du ministère de l'énergie, A compter du 25 août 1987 et par décret 87 fut créée l'entreprise nationale NAFTEC. À partir du 02 février 1985 NAFTEC a été transformée sous le nom commercial qui est la NAFTAL Elle est pour mission de promouvoir, développer, gérer et organiser l'industrie de raffinage: traitement du pétrole brut et du condensât ainsi que du brut réduit importé [3].

I.1.2. Principales raffineries

Actuellement l'entreprise nationale de raffinage de pétrole gère l'ensemble des quatre raffineries se trouvant dans les villes de : Skikda, Alger, Arzew, Hassi Messaoud [3],

I.2. Présentation de la Raffinerie de Skikda

I.2.1. Situation Géographique

Le complexe de raffinerie de pétrole de SKIKDA, baptisé RA1/K, située dans la zone industrielle à 7 Km à l'est de Skikda et à 2 Km de la mer, elle est aménagée sur une superficie de 190 hectares [1].

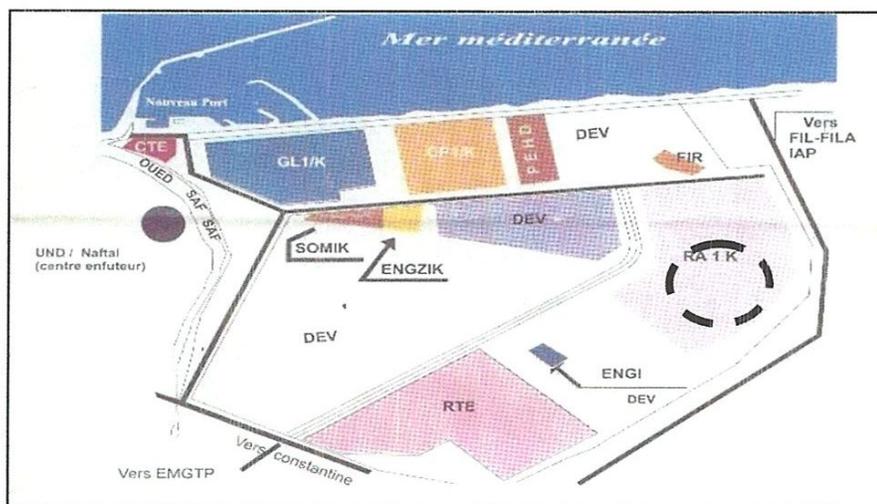


Figure I.1 : Situation géographique de la RA1/K dans la zone industrielle à Skikda

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

I.2.2. Historique

La raffinerie a été construite en janvier 1976 à la suite d'un contrat signé le 30 avril 1974 entre le gouvernement algérien et le constructeur italien SNAM PROGETTI et SAIPEM, il a été mis en vigueur du contrat une année après (le 11 mars 1975) assisté par la sous irai tance de trois principales sociétés nationales: 'SONATRO, SONATIBA et SNMETAL' [3]. Le démarrage du chantier a commencé le 02 janvier 1976, et pris la fin de mars 1980, le démarrage progressif des unités de production est comme suit :

Tableau I.1 : Démarrage progressif des unités de production

UNITE	DATE
Centrale thermo-électrique " C T F. "	
1 ^{ère} unité de distillation atmosphérique (U10)	3/1980
1 ^{ère} unité de traitement et séparation des gaz (U-30)	3/1980
2 ^{ème} unité de distillation atmosphérique (U11)	6/1980
2 ^{ème} unité de traitement et séparation des gaz (U-31)	6/1980
Unité de production des bitumes (U-70)	7/ 1980
Unité de prétraitement et de reforming catalytique (U-100)	09/ 1980
Unité d'extraction des aromatiques (U-200)	10/1980
Unité de prétraitement et de reforming catalytique (U-101/103)	1993
2 ^{ème} unité de traitement et séparation des gaz (U-104)	1993
Unité de stockage, mélange et expédition (Off Sites " Zone Nord, Zone Est, Zone Sud " MELEX.U-600).	

I.2.3 Programme de réhabilitation – modernisation et adaptation des installations de la raffinerie [2].

A l'effet de :

- Augmenter le niveau de sécurité des installations de la Raffinerie,
- Lever les contraintes d'exploitation,
- Adapter l'outil de production à l'évolution des spécifications des produits raffinés (normes européennes),
- Augmenter les capacités de raffinage de pétrole brut et de production des aromatiques, produits à très forte valeur ajoutée,
- Moderniser le réseau électrique,
- Moderniser l'instrumentation.

La société réaliser un programme de réhabilitation – modernisation et adaptation des installations de la raffinerie comme suit :

- Réhabilitation des deux unités de distillation atmosphérique avec augmentation de capacité de 10% pour le traitement du pétrole brut de qualité HASSI MESSAOUD.
- Réhabilitation des deux unités de séparation des GPL.
- Réhabilitation des utilités et des off-sites.
- Modernisation de l'instrumentation par l'installation d'un système numérique de contrôle commande et la construction d'une nouvelle salle de contrôle centralisée.
- Moderniser le système de réception et de distribution de l'électricité.
- Remise à niveau de l'unité de reforming catalytique (Reforming I) et reconfiguration de la chaîne de production des aromatiques par le revamping de l'unité de récupération du benzène et du toluène (Unité 200), la construction d'une unité de cristallisation du para-xylène (Unité 400) et d'une unité d'isomérisation des xylènes (Unité 500).
- Construction de deux unités d'isomérisation des naphtas permettant de disposer d'une base à haut indice d'octane (2 x 347.000 TM/AN)

I.2.4 Plan et programme de réhabilitation :

Le tableau regroupe le plan et le programme de réhabilitation successivement des Unités principales et des utilités.

Tableau I.2: Plan de réhabilitation des unités de la RA1K

N=°	Unités	Désignation	Capacité avant réhabilitation	Capacité après réhabilitation
1	Topping -1(*)	10	7 500 000 kg/hr	9 375 000 kg/hr
2	Topping -2(*)	11	7 500 000	9 375 000
3	Gas Plant-1(*)	30	306 500	339 500
4	Gaz plant- 2(*)	31	283 000	339 500
5	Reforming- I(*)	100	1 165 000 1	1 174 600
6	Reforming- 2(**)	103	-	989 950
7	Extraction des aromatiques(*)	200	285 000	627 100
8	Extraction du Paraxylène(#)	400	430 000	1 782 800
9	Isomérisation du Xylène(**)	500	-	1 380 400
10	Purification d'Hydrogène(**)	900	-	27 200

(*) : Rénové

(**) : Nouveau

(#) : Déplacé et rénové

I.2.5 Organisation

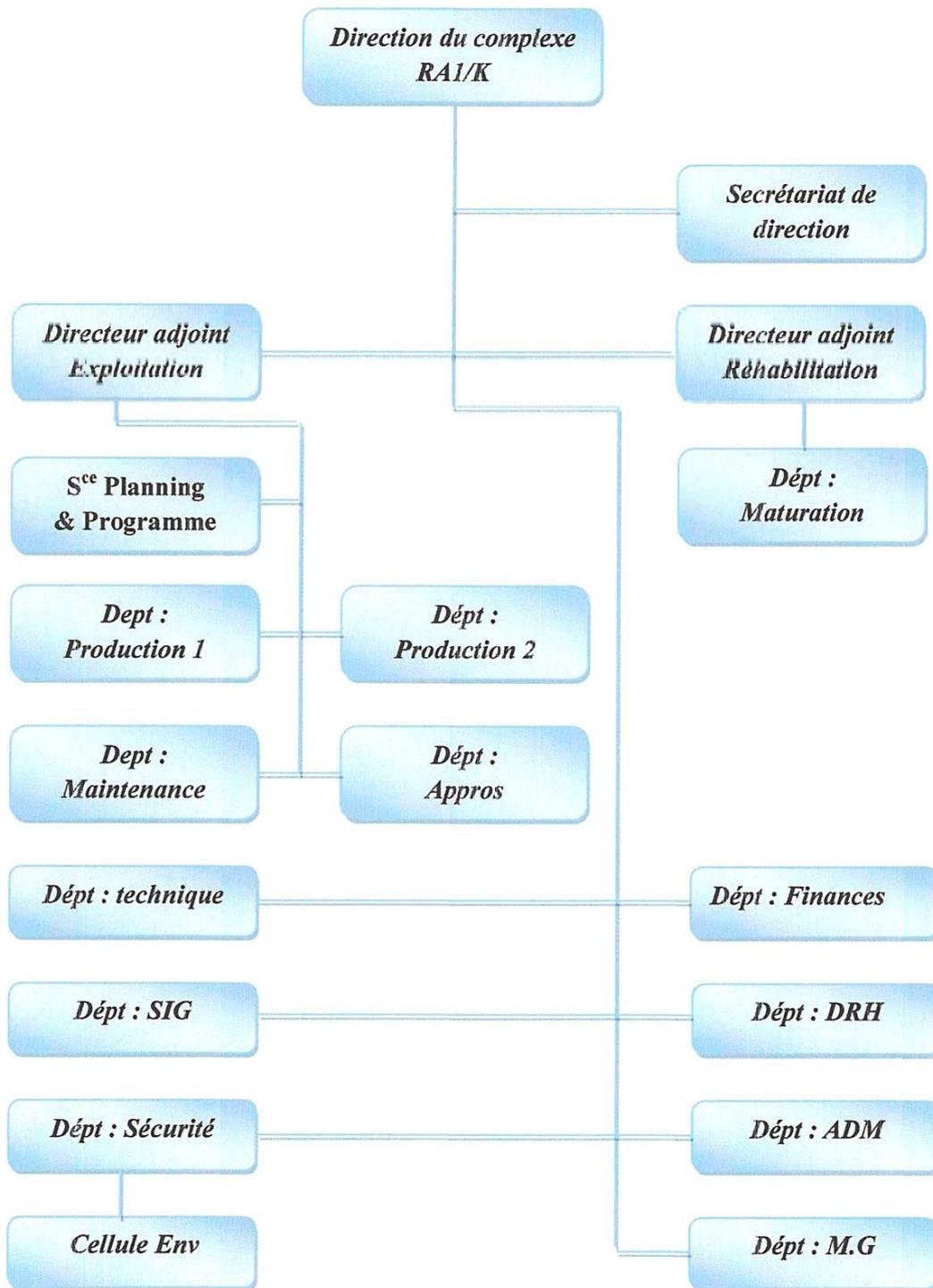


Figure I.2 : Organigramme de la Raffinerie de Skikda

I.2.6 Description des principales installations de la raffinerie [1]

➤ Principales installations :

Le schéma de procéder suivant présent les principales installations de la raffinerie.

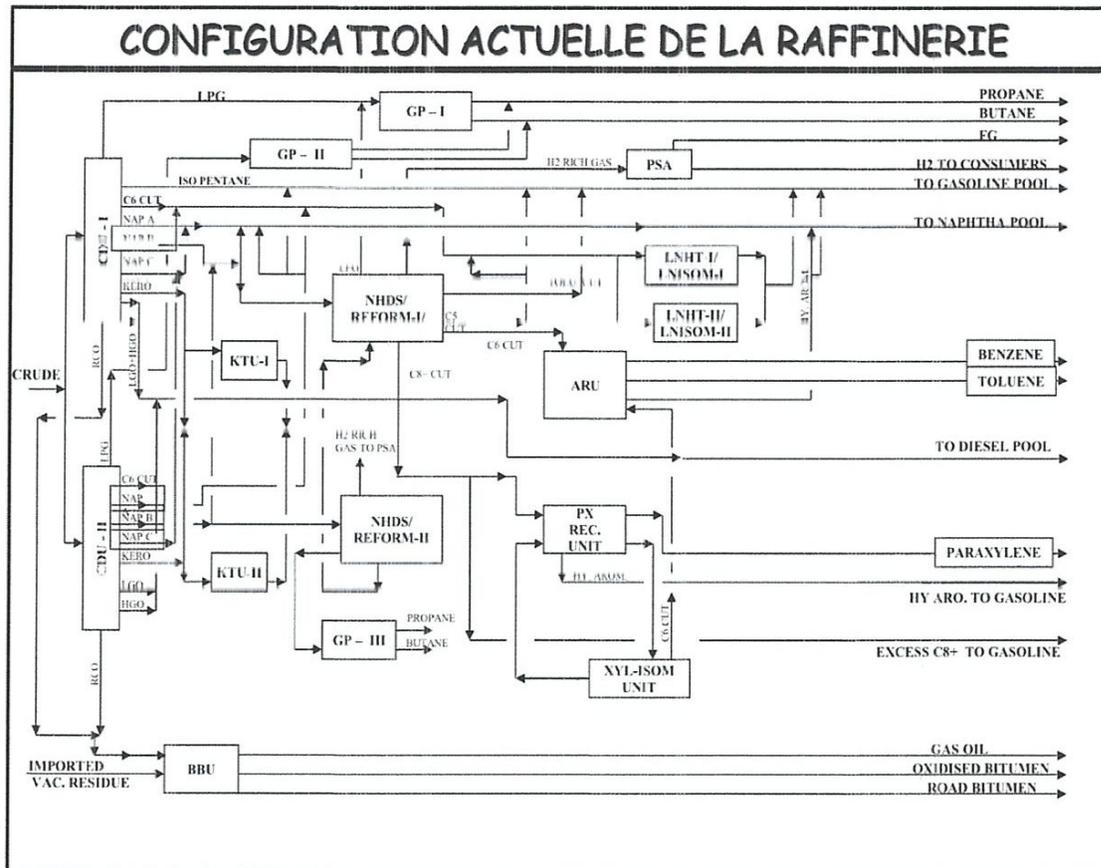


Figure I.3 : Le schéma de procéder des principales installations de la raffinerie [2]

➤ Description des installations :

1- La Centrale Thermoélectrique C.T.E et Utilités:

L'objectif de l'unité est de fournir l'énergie ainsi que les utilités aux différentes unités à savoir:

- ✓ Produire la vapeur à haute pression, à moyenne pression et à basse pression;

- ✓ La production de l'air instrument servant à la régulation pneumatique et la production de l'air service;
- ✓ La production de l'azote nécessaire pour les unités de fabrication;
- ✓ La production de l'eau déminéralisée à partir de l'eau dessalée;
- ✓ Le traitement des effluents chargés de sédiments et matières huileuses et rejet à la mer d'une eau saine;
- ✓ Le refroidissement de l'eau servant dans les condenseurs ainsi que pour le refroidissement des divers équipements;
- ✓ Le stockage et l'expédition de l'eau incendie et l'eau de barrage;
- ✓ La préparation du fuel gaz à partir du gaz naturel ainsi que les différents gaz combustibles provenant des différentes unités;
- ✓ Le contrôle de l'évacuation des gaz vers la torche.

La CTE se compose de 11 sections à savoir:

- ✓ Section 62 : pour la production d'eau déminéralisée;
- ✓ Section 1020: tours de refroidissement de l'eau;
- ✓ Section 1030 : le stockage et le pompage de l'eau de barrage ou de l'eau potable;
- ✓ Section 1040 : le stockage et le pompage de l'eau anti-incendie;
- ✓ Section 1050 : la génération de la vapeur chaudières;
- ✓ Section 1060 : la récupération et le traitement du condensât;
- ✓ Section 1070 : système fuel-gas
- ✓ Section 1080 : la production de l'air instrument et l'air service;
- ✓ Section 1100 : le traitement des effluents;
- ✓ Section 1110 : production de l'azote (N₂)
- ✓ Section de production de l'électricité.

2- Unités 10-11 de Topping :

La première opération subite par le pétrole brut est la distillation atmosphérique, l'opération consiste à chauffer le pétrole à travers une série d'échangeurs de chaleur " Echange de chaleur entre le brut et les produits à refroidir avant stockage", puis dans un four.

Le brut porté à 350°C est injecté dans une colonne de distillation où il est séparé en plusieurs coupes caractérisées par leurs limites de distillation.

- La coupe de tête {PI : 180 °C}, constituée des parties légères et des coupes naphta est dirigée dans une colonne de stabilisation (G.P.L (unité GP), Iso pentane, Naphta A (stockage), Naphta B (65° ÷ 150°), Naphta C (150° ÷ 180°) unité ' ISOM)
- Les coupes latérales constituées par les distillats " Kérosène (180° ÷ 225°), Gasoil léger (225° ÷ 320°), Gasoil lourd (320° ÷ 360°)", ces coupes stabilisées sont utilisées dans le pool gasoil.
- La coupe du fond est constituée par un résidu (>360°) qui est le Fuel BTS " Vers Stockage "
- RAIK dispose de deux unités de distillation primaire identiques .L'unité 10 dispose en plus d'une colonne de deisopentanisation du naphta léger "

3- Unités de Reformage catalytique I et II (Magnaforming, platforming):

La Magnaforming et le platforming ont pour but de transformer la Naphta moyenne et lourde obtenues du Topping (réformât) utilisé comme charge pour les unités d'aromatiques (unité 200 et 400). Cette transformation a pour conséquence une augmentation de l'indice d'octane de 45 à 99 permet ainsi d'utiliser le réformât obtenu pour la fabrication des essences.

4- Les unités 30-31-104 : Séparation et traitement des gaz

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

- * Unité 30 : Traite le gaz liquide qui vient de l'unité 100 en particulier ceux de tête de la colonne C7 où les GPL sont séparés du pentane.
- * Unité 31 : Reçoit les gaz provenant de la tête des colonnes de stabilisation de l'essence des deux unités de Topping.
- * Unité 104 : Elle a été conçue dernièrement avec la nouvelle unité de Platforming 103 afin de traiter les GPL venant de cette unité.

Le traitement des gaz dans ces unités est accompli en deux stades :

* Dans le premier stade : On fait subir au gaz un traitement qui consiste à passer la charge qui est le bitume, propane, éthane, H_2S et l'humidité à travers une colonne contenant des tamis moléculaires qui possèdent la propriété de retenir l'humidité et l'acide H_2S par le phénomène d'absorption.

* Dans le deuxième stade : C'est l'étape de séparation des gaz effectuée par deux colonnes dont le premier (dééthaniseur). On fait le stripping des gaz incondensables (C_1 , C_2 , H_2) qu'on envoie à partir de la tête vers le réseau fuel gaz, le produit de fond (butane, propane) alimente la 2^{ème} colonne où le propane est séparé du butane par simple distillation.

5- Unité 70 ' Production de bitume:

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

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

Partie 1 : vers le stockage.

Partie 2 : comme charge à la section d'oxydation où elle sera oxydée au moyen de l'air en bitume oxydé.

6- La chaîne aromatique (U200 - U400) :

La chaîne aromatique installée à la Raffinerie de Skikda par le partenaire Snam progetti fonctionne selon les procédés ARCO-ENGELHARD et se compose :

- D'un reforming catalytique 'Magnaforming-platforming'
- D'une unité d'extraction par solvant (sulfolane) de benzène et de toluène (U.200)
- D'une unité de séparation des xylènes et récupération par cristallisation de paraxylène (U.400)

a) Description du procédé de l'unité 200 :



Cette unité sert à produire le benzène et le toluène à partir du reformat léger issu de la section magnforming de l'unité 100 et la section platforming de l'unité 103. Cette unité est constituée de deux sections principales:

Section d'extraction:

Constitué de différentes colonnes de séparation, la première colonne C1 sert à éliminer les non aromatiques par l'action d'un solvant qui est le sulfolane.

Section séparation:

Cette section sert à séparer le benzène du toluène dans une colonne appelée colonne de benzène. Le benzène est soutiré au niveau du 29^{ème} plateau et le fond de la colonne rentre dans une nouvelle colonne pour donner du toluène et des petites quantités de xylène.

b) Description du procédé de l'unité 400 :

Cette unité est destinée à séparer les iso de xylène en ortho, méta et para.

L'objectif principal de cette unité est la récupération du para xylène. La charge de l'unité 400 est le fond de la colonne C6 de l'unité 100 constitué par le mélange xylène.

L'unité est composée de deux sections:

Section splitter, au niveau de cette section on élimine les aromatiques lourds au fond de la colonne par séparation, et le produit de tête entre dans la section principale qui est **section de cristallisation et récupération** du paraxylène.

I.2.7 La liaison Chaîne aromatique -Unités de reformage catalytique :

Le schéma a blocs suivant présent les liaisons entre les unités 200 et 400 et les deux unités de reformage catalytique :

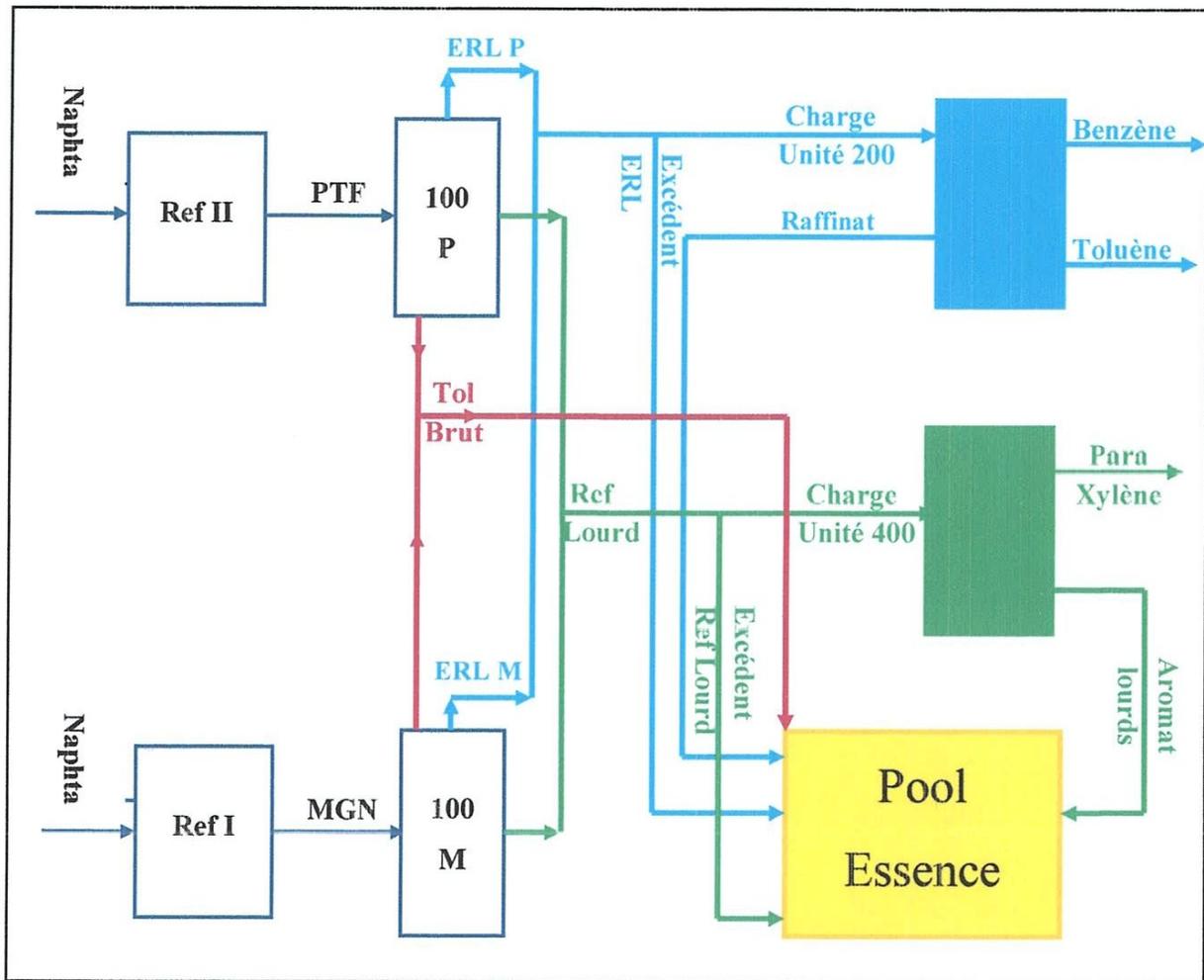


Figure I.4 : Schéma d'ensemble des unités aromatiques

CHAPITRE II

CATALYSEUR DE REFORMING

II.1. Introduction

Dans ce chapitre je tiens à essayer de présenter le procédé de reformage catalytique, la théorie de la catalyse et les catalyseurs industriels de reformage catalytique. et j'essayé de présenter l'unité Reforming Catalytique I de la raffinerie de Skikda, ainsi de faire une étude de la section catalytique 'Magnaforming' (avec discussions des mécanismes fonctionnelles de catalyseur R-86 et les différentes réactions qui peuvent se passer dans différents réacteurs).

II.2. Procédé de reformage catalytique

II.2.1. Historique et évolution du procédé

❖ Le passé / le présent

Avec le développement rapide de l'utilisation de l'automobile dans les années 1930 ; la demande en essence augmenta, autant en quantité qu'en qualité.

Le craquage catalytique se développa et des procédés de reformage thermique des coupes essences furent mis en place. Dès avant la seconde guerre mondiale de nombreux procédés de reformage catalytique était opérationnelle ; ils utilisaient des catalyseurs, avec l'alumine comme support et comme éléments actifs des oxydes de chrome ou de molybdène ; ce dernier pouvait être dopé au cobalt. Ils fonctionnaient dans des réacteurs à lit fixe ou à lit mobile.

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

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

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

Au début des années 1970 ; on assista à la troisième modification majeure ; l'introduction de la régénération continue avec des reformages fonctionnant à des pressions d'une dizaine de

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

❖ le futur

L'avenir de reformage catalytique est partiellement lié aux contraintes que les lois sur l'environnement vont continuer d'introduire. A priori, on peut s'attendre à une stagnation globale des capacités dans les pays développés, au mieux à une légère augmentation. Avec l'évolution certaine vers des unités qui feront moins de benzène, plus de rendement en C5+ et en hydrogène ; par contre la Chine, l'Inde et d'autres pays du Sud-est asiatique vont mettre en place de nouvelles capacités.

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

II.2.2. Les différents procédés de reformage catalytique :

La classification des procédés de reformage catalytique est basée sur le type de catalyseur, les conditions opératoires et leur mode de la régénération [5].

- ✓ Semi-régénération
- ✓ Cyclique (entièrement régénérative)
- ✓ Régénération continue (lit mobile)

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 (Anglehard, Atlantic Richfield),
- Reforming catalytique (I.F.P, Engel hard, Kellogg, Asahi, Amoco ...etc).

Soient des variantes obtenues par combinaison avec d'auteurs procédés ou destinées à des applications spécifiques :

Tableau II.1 : Les procédés de reformage et leurs techniques [5]

Process name	Licensor	Process type and key features
Platforming	UOP	Semiregenerative and continuous reforming; CycleMax regenerator; product recovery system
Octanizing: Aromizing	Axens	Semiregenerative and continuous reforming; dualforming for conventional process revamp
Houdriforming	Houdry Div. Air Products	Semiregenerative; high-octane gasoline and aromatics
Magnaforming	Engelhard	Semiregenerative or semicyclic
Powerforming	ExxonMobil	Semiregenerative or cyclic
Rheniforming	Chevron	Semiregenerative; low-pressure operation
Ultraforming	Amoco	Semiregenerative or cyclic
Zeoforming	SEC Zeosit	Semiregenerative; zeolite-based catalyst

II.2.3. Catalyseurs industriels de reformage catalytique [4]

Les catalyseurs industriels constituent le cœur des procédés de raffinage, ils conditionnent leur évolution future.

De plus en plus les procédés catalytiques se développent aux dépend des procédés thermiques. La découverte de nouveaux catalyseurs conditionne le développement des nouveaux procédés.

II.2.3.1. Définition du catalyseur

Un catalyseur est une substance chimique qui accélère la vitesse d'une réaction sans subir aucune modification et sans être consommé, cette réaction est dite catalytique et grâce à l'apport du catalyseur, cette réaction se caractérise généralement par une augmentation de la vitesse et la diminution de l'énergie d'activation d'une ou plusieurs des éventuelles étapes qui la composent d'activation d'une ou de plusieurs des éventuelles étapes qui la composent contrairement à un processus non catalysé les réactifs en présence de catalyseurs empiétant

un chemin réactionnel spécifique à la nature de ce catalyseur le catalyseur solide se trouve en principe inaltéré à la fin de la réaction.

II.2.3.2. Types de catalyseur

1) *La catalyse homogène*

Le catalyseur et les réactifs sont en même phase, exemple: catalyseur liquide et un réactif liquide.

2) *La catalyse hétérogène*

Le catalyseur et les réactifs en phases différentes, exemple: catalyseur solide et réactif liquide ou gazeux.

Remarque

Actuellement dans l'industrie pétrolière ont généralement un procédé catalytique hétérogène.

II.2.3.3. Différentes étapes d'une réaction catalytique

En catalyse de contact, la réaction se déroule entre les réactifs adsorbés à la surface du catalyseur. Le cycle catalytique comporte cinq étapes consécutives qui peuvent avoir une influence plus ou moins importante sur la vitesse globale de la transformation; ces étapes sont les suivantes :

1- *Diffusion des réactifs sur le catalyseur*

Les molécules se dirigent vers la surface active du catalyseur .

2- *Absorption des réactifs sur le catalyseur*

Les molécules pénètrent dans les centres actifs du catalyseur .

3- *Interactions chimiques*

Les molécules réagissent entre elles et se transforment chimiquement en produits.

4- *Désorption des produits*

Les produits obtenus sortent a la surface du catalyseur .

II.2.4. Principaux types des catalyseurs en raffinage

Les phases actives des catalyseurs de raffinage sont rarement massiques et, le plus souvent, dispersées sur un support oxyde.

Les **catalyseurs massiques** sont exclusivement constitués de phase active. C'est le cas des catalyseurs Claus (alumine de transition et/ou oxyde de titane), des catalyseurs hétérogène (H^3PO_4 solide, silice-alumine, zéolithes) et des supports de certains catalyseurs bi-fonctionnels, véritables co-catalyseurs. C'est le cas des alumines γ ou η chlorées, supports des catalyseurs de reformage ou d'isomérisation des paraffines légères.

Les **catalyseurs supportés** sont composés d'une phase active dispersée sous contrôle sur un support oxyde préalablement mis en forme. C'est par exemple le cas des catalyseurs de reformage catalytique constitués d'environ 0.5% de platine et d'un promoteur dispersé sur un support d'alumine γ chlorée.

A la différence des catalyseurs massiques, l'utilisation d'un support oxyde préformé permet d'en maîtriser la genèse et notamment l'optimisation des propriétés texturales, structurales, mécaniques et de la morphologie.

❖ **Notion de bi-fonctionnalité** : Quant un système catalytique implique deux types de sites pour activer une ou plusieurs réactions, il est dit bi-fonctionnel.

Les catalyseurs de reformage font partie de cette catégorie de matériaux.

II.2.5. le choix d'un catalyseur

Le catalyseur à utiliser pour réaliser une transformation est un solide complexe, comportant au moins une phase active et un support. Ses caractéristiques doivent répondre à tout un ensemble de conditions indiquées ci-après.

1- Les caractéristiques chimiques : L'activité du catalyseur est exprimée par la vitesse spécifique (par Kg), ou par la vitesse intrinsèque (par m^2). Ces grandeurs ne sont caractéristiques que s'il n'y a pas de limitation di-fusionnelle.

Le catalyseur doit aussi être sélectif et ses propriétés doivent rester stables en cours de fonctionnement. Cependant, il se désactive progressivement et il faut le régénérer périodiquement : le catalyseur doit pouvoir résister aux cycles de régénération.

Tableau II.2 : Résumé les caractéristiques catalytiques fondamentales [4]

Propriétés	Définition
Activité	Capacité du catalyseur à activer la transformation d'une charge en produits. Elle s'exprime en : <ul style="list-style-type: none"> ➤ Kg de réactif converti / Kg de catalyseur. ➤ heure, % du réactif converti, ➤ Moles de réactifs transformées / m²de catalyseur. seconde, ➤ Molécules de réactifs transformées / site. seconde.
Sélectivité	Capacité du catalyseur à activer la transformation vers le produit recherché parmi tous ceux possibles. S'exprime en pourcent par rapport à la fraction transformée.
Stabilité	S'exprime par la durée (heures, mois, années) pendant laquelle le catalyseur maintient l'activité et/ou la sélectivité visée.

- ✓ L'**activité** d'un catalyseur exprime sous différentes formes la vitesse de transformation des réactifs dans des conditions opératoires données. Une bonne activité se traduit par une vitesse de réaction élevée permettant soit d'utiliser peu de catalyseur, soit d'opérer dans des conditions opératoires peu sévères et notamment à une température relativement basse [7].
- ✓ La **sélectivité** caractérise l'aptitude du catalyseur à activer essentiellement la transformation des réactifs vers le produit recherché parmi tous ceux dont la formation est possible. Une sélectivité élevée permet d'obtenir de bons rendements du produit désiré, en rendant minimum les réactions parasites [7].
- ✓ La **stabilité** est définie par le temps pendant lequel l'activité et la sélectivité du catalyseur restent inchangées. En fait, ces propriétés évoluent plus ou moins vite dans le temps [7].

- 2- Les caractéristiques physiques :** Parmi les caractéristiques physiques, il faut citer la texture du support (surface spécifique, porosité) et son aptitude à maintenir une bonne dispersion de la phase active, notamment s'il s'agit de métaux qui ont une tendance au frittage.

II.2.6. Détermination des propriétés catalytiques

a) L'activité d'un catalyseur

Pour une transformation donnée peut se traduire par diverses façons. Dans le cas où l'expression de la vitesse est déjà établie, elle se caractérisera par la valeur de la constante de vitesse globale k .

Si l'équation de vitesse n'est pas encore connue, on pourra comparer l'activité des catalyseurs en terme de vitesse, c'est-à-dire de diminution de concentration, de pression ou de nombre de molécules par unité de temps dans les conditions opératoires standardisées. On pourra également comparer les activités en termes de conversion dans les conditions données.

b) La sélectivité

Le problème est identique, si les expressions de vitesse de la réaction désirée et des réactions parasites sont connues, la sélectivité se traduira par la valeur du rapport des réactivités :

$$S = K_1 / k_2$$

Si l'expression de vitesse n'est pas connue on exprimera la sélectivité en termes de rendement, à conversion C

$$S = R / C$$

c) La stabilité

quant à la stabilité du catalyseur elle se déterminera en suivant l'évolution que subit l'activité et la sélectivité du catalyseur en cours de fonctionnement dans les conditions aussi représentatives que possible des condition industrielles.

CHAPITRE III
LE REFORMAGE CATALYTIQUE
(Présentation de l'UNITE MAGNAFORMING U.100)

III. Présentation de l'unité Reforming catalytique I

III.1 Description de l'unité

Le Reforming catalytique I 'Magnaforming' installé à Skikda en septembre 1980 est une reforming catalytique de moyenne pression à vocation aromatique, il est construit selon le procédé ENGELHARD/ARCO avec une capacité de traitement de 200 m³/h.

Le Magnaforming est un procédé qui fait partie de reforming catalytique, il se caractérise par la modification de la structure moléculaire, ainsi que des caractéristiques physico-chimiques des essences (NAPHTA B) issues de la première distillation du pétrole brut («Topping 10/11»). C'est un procédé utilisant un catalyseur bimétallique (platine/Rhénium).

III.2 L'objectif de l'unité

Les Essences qui proviennent de la distillation primaire contiennent des éléments nocifs ou indésirables (soufre, azote, oxygène, les métaux etc...). De plus à cause de faible indice d'octane, elles ne peuvent pas servir pour les moteurs à combustion interne et surtout pas pour ceux qui travaillent dans des conditions encore plus sévères.

Le reforming catalytique I (Magnaforming) est employé surtout pour obtenir du reformant à haut indice d'octane, mais étant donné que la raffinerie de Skikda est prévue pour la production des produits aromatiques, en plus de celle des carburants, les conditions fonctionnelles du reforming catalytique I (Magnaforming) sont telles pour améliorer au maximum la production des hydrocarbures aromatiques.

III.3 Analyse de la charge (composition/propriétés) [11]

La charge du reforming catalytique I est l'essence (NAPHTA B) issues de la première distillation du pétrole brut («Topping 10/11»). Elle est constituée essentiellement des paraffines et de naphthènes.

Les charges habituellement traitées par l'unité 'reformage reforming catalytique I' sont des essences (NAPHTA B) issues de la distillation du pétrole brut (Topping 10/11). Leur composition chimique varie suivant l'origine du brut, mais il s'agit de mélanges d'hydrocarbures ayant de 6 à 10 atomes de carbone (C₆-C₁₀).

Les propriétés et la composition sont données, respectivement, dans les tableaux :

Tableau III.1 : Propriétés de la charge du reforming catalytique

Propriétés	
Distillation ASTM D86 (°C)	
Point initial	68
05 vol %	81
10 vol %	85
30 vol %	102
50 vol %	109
70 vol %	119
90 vol %	132
95 vol %	139
Point Final	~150
Masse moléculaire (mg/l)	121
Densité à 15°C	0.7309

Tableau III.2 : Composition de la charge du reforming catalytique 1

	Teneur en % Volume
Paraffines.....P	64.37
Oléfines.....O	/
Naphtènes.....N	23.40
Aromatiques..... A	12.23

III.3.1 Sections de l'unité [11].

L'unité 100 'Reforming catalytique I se compose de quatre sections à savoir :

1) Section prétraitement

Le but de la section prétraitement est de protéger le catalyseur de la section de Magnaforming, c'est-à-dire d'éliminer les impuretés contenus dans la charge afin de prolonger la durée de vie de ce dernier d'une part et d'ajuster le point initial et le point final aux valeurs requises par le design de la charge d'une autre part.

Les impuretés représentent un poison temporaire ou permanent pour le catalyseur bimétallique de magnaforming sont :

- *Poison permanent* : Les métaux lourds (As, Ca, Fe, Hg, Na, Pb, Si, etc...)
- *Poison temporaire* : Composés soufrés, Composés azotés, Composés Oxygénés
Oléfines

Cette section comporte essentiellement :

- Un réacteur mini d'un catalyseur de NI/MO à base d'alumine.
- 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 de la section est le NAPHTA B, son débit est estimé à 200 m³/h, se mélangée avec H₂ de recyclage et préchauffé dans un train d'échangeurs puis réchauffer dans un four pour porter sa température à 360°C à l'entrée d'un réacteur cylindrique garni par un catalyseur bimétallique (nickel/molybdène) qui opère à une pression de 30 bars.

La charge (naphta traitée) doit avoir les spécifications suivantes (**Tableau III.3**) :

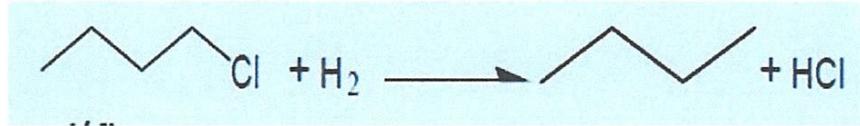
Tableau III.3: spécifications de la charge traitée

Composés		Teneur en poids
Soufre	(ppm)	< 0,5
Azote	(ppm)	< 0,5
chlore	(ppm)	< 0,5
Métaux (Pb, Ar, Sb, Cu...)	(ppm)	< 0.02
Composés Oxygénés	(ppm)	< 5

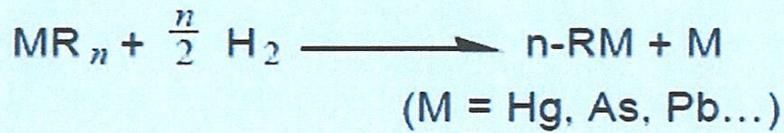
Sous l'effet de ces conditions, les réactions de prétraitement se déroulent en transformation les poisons en produits non nocifs.

- ❖ Les différentes réactions mises en jeu [6] :
- ✓ Conversion des composés de soufre organiques en sulfures d'hydrogène.
- ✓ Conversion des composés d'azote organique en ammoniac.
- ✓ Conversion des composés d'oxygène organique en eau.
- ✓ Saturation des oléfines.
- ✓ Conversion des halogénures organiques en halogénures d'hydrogène.
- ✓ Elimination des composés organométalliques.

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



- **Démétallisation**



❖ **Description de procédé :** La charge NAPHTA B, provenant des réservoirs de stockage S-20/21, alimente la section de prétraitement au moyen de la pompe 100-P 2-A/B. La charge avec le gaz de recyclage et le gaz d'appoint après le préchauffage dans le train d'échange 100-E-1 A÷D et dans le four 100-F-1 arrive au réacteur 100-Rx-1. L'effluent du réacteur est refroidi en contre-courant avec la charge dans le train d'échange 100-E-1 A÷D et dans l'échangeur 100-E-2, dans les réfrigérateurs 100-E-3 A/B, et parvient ensuite au séparateur 100-V-1.

A partir de la tête du séparateur 100-V-1; le gaz est aspiré par le compresseur de recyclage 100-K-2 A/B. tandis que l'excès de gaz est envoyé à F.G.Du fond, le produit liquide, après le préchauffage dans le 100-E-2 et 100-E-8, va en charge au stripper 100-C-1. La chaleur d'appoint de la colonne de stripper 100-C-1 est fournie par le four rebouilleur 100-F-2. La circulation a travers le four est assuré par la pompe 100-MP-4 A/B.

Les fractions légères et l' H_2S refroidis dans un refroidisseur à air 100-E-A-1 et par la suite dans un refroidisseur à eau 100-E-A-4 arrivent dans l'accumulateur de tête 100-V-2.

De la tête du 100-V-2 l' H_2S plus les gaz incondensables sont déchargés à F.G. Le liquide condensé est envoyé avec les pompes de reflux 100 P3 A/B sous contrôle de niveau en tête au stripper 100-C1.

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

2) Section Magnaforming

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

❖ Description de procédé

Le Naphta est alimenté à l'unité du Stripper hydro-traiteur du naphta 100-C-1 via les nouvelles pompes de charge 100-MP-56. L'alimentation des pompes de charge coule à travers les filtres 100-X-51 A/B et est alimentée à l'échangeur d'alimentation combinée 100E-65. Les filtres enlèvent des particules/débris et évitent le bouchage des barres de pulvérisation de liquide dans le nouvel échangeur de Packinox. Les filtres fonctionnent avec l'un en service et l'autre en attente. Un by-pass contrôlé de température autour de l'échangeur d'alimentation combinée a été ajouté à l'unité sur l'alimentation liquide pour fournir le contrôle de la température d'entrée du réchauffeur de charge 100-F-4 (100-TIC-1110). Sous le démarrage typique de la condition de marche, la vanne de contrôle de température sera fermée afin d'exécuter la récupération maximum de chaleur des effluents de réacteur tout en maintenant le contrôle du réchauffeur de charge dans ses limites de calcul. Au cours de la course de marche,

étant donné que les températures de réacteur de retard augmentent, il peut être nécessaire d'ouvrir le by-pass contrôlé de température pour augmenter la température d'entrée du réchauffeur de charge et par conséquent, de rester en contrôle du procédé lorsque le réchauffeur de charge maintient la température d'entrée du réacteur d'avance 100-R-2.

L'alimentation liquide et le gaz de recyclage sont alimentés indépendamment de l'échangeur d'alimentation combinée 100-E-65 (buses séparées). L'alimentation combinée part l'échangeur; se mélange avec le by-pass contrôlé de température et entre dans le réchauffeur d'alimentation 100-F-4.

Le réchauffeur d'alimentation augmente l'alimentation combinée jusqu'à la température souhaitée d'entrée du réacteur 100-R-2. Les effluents du réacteur 100-R-2 sont alimentés au 1er réchauffeur 100-F-5, où la température de sortie augmente jusqu'à la température souhaitée d'entrée du réacteur 100-R-3.

Les effluents du réacteur 100-R-3 sont ensuite mélangés avec le gaz de recyclage du refoulement de 1^{er} étage du compresseur de recyclage (100-TK-51) qui était réchauffé par 100-E-10 A/B, échangeur chaud I de gaz de recyclage/effluents de réacteur et 100-E-71 A/B, échangeur chaud II de gaz de recyclage/effluents de réacteur. Ensuite, le gaz mixte est alimenté au 2^{ème} réchauffeur 100-F-6. Le 2^{ème} réchauffeur réchauffe le flux combiné jusqu'à la température souhaitée d'entrée du réacteur 100-R-4.

Les effluents du réacteur 100-R-4 sont alimentés au 3^{ème} réchauffeur où la température de sortie augmente jusqu'à la température souhaitée d'entrée du Réacteur 100-R-5. Les effluents du Réacteur 100-R-5 sont utilisés pour réchauffer l'alimentation combinée et le gaz de recyclage en deux flux séparés. Un flux des effluents de réacteur est utilisé pour réchauffer le flux de gaz de recyclage qui alimente les réacteurs de retard 100-R-4 et 100R-5.

Les échangeurs 100-E-71 A/B, sont utilisés pour un différend service, utilisés pour réchauffer le gaz de recyclage aux réacteurs de retard uniquement. Le flux des effluents de réacteur passe à travers 100-E-71 A/B et ensuite vers 100-E-10 A/B. Le flux au moyen de ces échangeurs est contrôlé en ajustant l'ouverture de la vanne de contrôle HIC. La variation de position HIC aura un effet sur le flux à travers les échangeurs à gaz de recyclage ainsi que l'échangeur d'alimentation combinée de «Packinox». En général, la position de vanne doit être déterminée par le montant de la réception de chaleur dans l'alimentation combinée et la culpabilité de maintenir le contrôle de la température d'entrée du réchauffeur de charge. Il est

le plus souhaitable d'ajuster la position HIC pour répondre à la température souhaitée d'entrée du réchauffeur de charge tout en maintenant le by-pass d'alimentation liquide contrôlé de température autour de l'échangeur fermé de Packinox. Cela maximise l'efficacité de l'unité et réduit le combustible requis dans les fours. Cependant, à conditions EOR (fin de marche), le flux devrait être maintenu vers le Packinox et le by-pass ouvert pour ne pas dépasser la température de calcul de 100-E-10 A/B.

Les effluents du Réacteur 100-R-5, après «splitting» au gaz de recyclage de chaleur, sont alimentés à l'échangeur d'alimentation combinée de Packinox 100-E-65. Les effluents de réacteur dans le Packinox sont combinés avec les effluents de réacteur provenant des échangeurs des effluents de réacteur à gaz de recyclage et sont alimentés à l'Aérocondenseur des effluents 100-EA-3.

Les effluents provenant de 100-EA-3 alimentent les condenseurs de réglage des effluents 100-E-12 A/B/C. Les effluents de 100-E-12 A/B/C alimentent le Séparateur des produits 100-V-5 où les flux liquides et gazeux sont séparés. Toutes les vapeurs de 100-V-5 sont acheminées au nouveau Compresseur à gaz de recyclage 100-TK-51.

Le réglage du flux de refoulement du premier étage de compresseur à la section de recontacte (absorption d'huile pauvre et stripping d'huile riche) contrôle la pression de tête du séparateur des produits. Le flux de refoulement du premier étage de compresseur vers les Echangeurs de gaz de recyclage/effluents de réacteur 100-E-10 A/B, où il est réchauffé avec les effluents de réacteur provenant de 100-E-71 A/B. Le gaz de recyclage du premier étage de 100-E-71 A/B est mélangé avec les effluents du réacteur 100-R-3 et alimenté au 2ème réchauffeur 100-F-6.

Le gaz de recyclage du deuxième étage est alimenté à l'échangeur d'alimentation combinée (100-E-65) où il est réchauffé par les effluents de réacteur avec l'alimentation liquide. Le flux de refoulement du deuxième étage du compresseur à gaz de recyclage est contrôlé en ajustant la vitesse de la turbine de compresseur. Le liquide du séparateur des produits (100V-5) est alimenté au Stabilisateur des magnaformats en aval (100-C-4).

Remarque :

La chaleur résiduelle du gaz de combustion des quatre Réchauffeurs d'alimentation (100-F-4/5/6/7) est récupérée dans la section commune de convection (100-F-8) pour générer des vapeurs à moyenne pression de l'eau d'alimentation de chaudière.

Le ballon de vapeur (100-V-7) existant sera réutilisé pour l'objectif de récupérer de la chaleur résiduelle du gaz de combustion des réchauffeurs d'alimentation et pour la génération des vapeurs à moyenne pression, qui rejoindront le complexe de réseau des vapeurs à moyenne pression.

Pour la circulation de l'eau d'alimentation de chaudière, les Pompes 100-MP-71A et TP-71B, sont utilisées. Celles à moteur sont en service normal et celles à turbine sont en attente. En cas d'arrêt de 100-MP-71A, TP-71B démarrera automatiquement. Après la conversion de la pompe de l'attente à l'opération normale, la vanne d'urgence pour la turbine de TP71B doit être réinitialisée manuellement sur le terrain au niveau local.

3) Section fractionnement

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

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

La coupe GPL, la coupe C5 et la coupe C7 sont acheminées à la limite de batterie comme des produits finaux. Les produits de vapeur de 100-C-53 (gaz net de magnaforming) sont également purifiés dans la section de post-fractionnement. Le gaz net purifié est principalement envoyé à l'unité HPU comme charge d'alimentation pour la génération des

produits d'hydrogène à haute pureté. Le gaz net purifié à son tour est acheminé à l'unité d'hydrotraitement du naphta (NHU) pour l'hydrotraitement du naphta de distillation directe.

a) Système de stabilisateur des magnaformats (colonne 100-C-4)

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

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

La chaleur du fond de la colonne est fournie par le rebouilleur de stabilisateur des magnaformats 100-E-72. La vapeur à MP est utilisée comme moyen de réchauffage pour donner le rendement exigé. Les vapeurs de tête de la colonne entrent dans le condenseur à air 100-EA-54 suivi d'un refroidisseur de réglage 100-E-59 au moyen d'eau [12].

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

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

b) Système de splitter des magnaformats (colonne 100-C-5)

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

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

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

c) Système de splitter du toluène des magnaformats (colonne 100-C-6)

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

Le splitter du toluène 100-C-6 contient 49 plateaux de type de valve et un plateau de cheminée de fond. L'alimentation (produit net de 100-C-5) entre dans la colonne au plateau #33 sous opération normale. La chaleur du fond de la colonne est fournie par le rebouilleur de splitter du toluène 100-F-10.

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

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

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

d) Système de splitter de C4/C5 des magnaformats (colonne 100-C-7)

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

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

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

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

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

Le flux de reflux est sous contrôle automatique local, et le produit de tête net est contrôlé par la boucle de contrôle de niveau du récepteur 100-V-15.

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

Tableau III.4. Les produits de la section fractionnement [13]

produits	Données Design				
	Débit T/h	% Pds	Débit m ³ /h	% Vol	d
GPL	3,763	2,59	6,73	3,37	0,558
C5	7,574	5,21	12,02	6,01	0,630
Reformat léger	36,935	25,40	49,59	24,80	0,745
Toluène Brut	24,343	16,74	28,38	14,19	0,858
Reformat lourd	40,096	27,58	46	23,00	0,872
FG	32,689	22,48	57,28	28,64	

4) Section d'Absorption (Système d'absorption du gaz net de magnaforming)

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

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

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

Le gaz net traité provenant du sommet de 100-C-53 sera probablement réchauffé un peu à cause de l'émission de la chaleur d'absorption. Pour assurer la concentration d'hydrogène

dans le gaz net traité, ce dernier est refroidie à nouveau dans le refroidisseur à eau du gaz net traité 100-E-64 puis envoyé au séparateur du gaz net traité 100-V-55. Un tamis contre les entraînements est installé au sommet de 100-V-55 pour démonter tout liquide entraîné éventuellement dans le flux de gaz.

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

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

L'huile riche (huile pauvre avec l'hydrocarbure absorbé du gaz net) est collectée au fond de 100-C-53, et envoyée au stripper d'huile riche 100-C-3 sous contrôle de niveau(100-LV-2306). Avant d'arriver à 100-C-3, elle est combinée avec l'huile pauvre d'appoint au refoulement des pompes d'appoint d'huile pauvre 100-MP-69 A/B.

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

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

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

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

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

III .4 Analyse approfondie du système catalytique de la section 'Magnaforming'

III.4.1. Les réacteurs du système (R-2/3/4/5)

Il y a quatre réacteurs sphériques à lit fixe dans le système catalytique de la section Magnaforming. Ce sont des équipements existants.

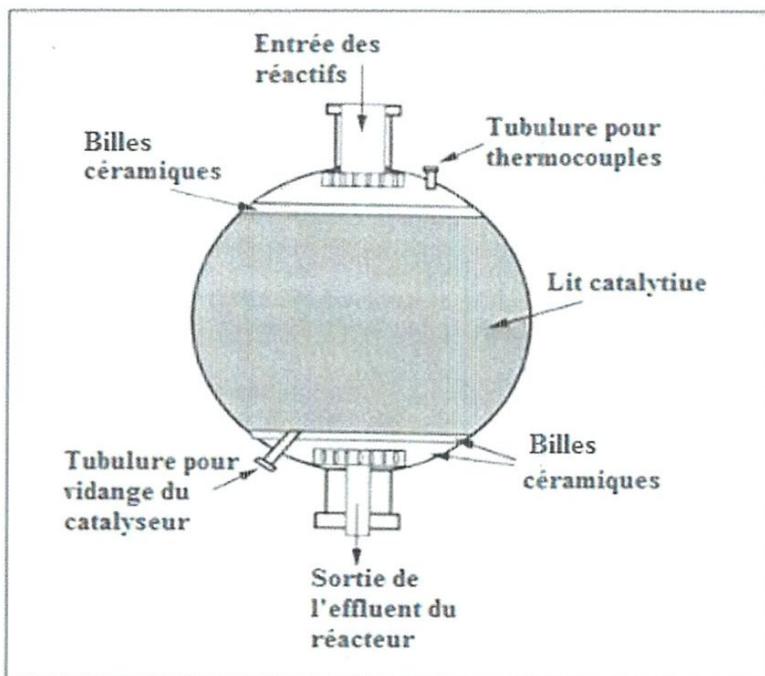


Figure III.5 : Coupe schématique d'un réacteur catalytique Sphérique à lit fixe et écoulement axial [6].

Ils ont une garniture réfractaire interne qui est fournie pour isoler la calandre de la haute température de réaction et ainsi pour réduire l'épaisseur métallique requise. Les pièces métalliques exposées aux hydrogènes à haute température sont construites de l'acier contenant de 5% de chrome et de 0.5% de molybdène pour résister à la fragilisation par l'hydrogène.

La distribution appropriée des vapeurs d'entrée est nécessaire pour utiliser au maximum le volume de catalyseur disponible. La caractéristique importante de distribution des vapeurs est de fournir le temps maximum de contact avec la chute de pression minimum.

La mesure de la température à différentes élévations dans le lit de catalyseur est considérée essentielle afin de déterminer l'activité de catalyseur et comme une aide dans les opérations de brûlage de coke.

Les diamètres de 100-R-2, 100-R-3, 100-R-4 et 100-R-5 sont de 3658mm, de 4267mm, de 6401mm et de 6401mm, respectivement. Les volumes conçus de chargement de catalyseur sont de 15.7m^3 , de 24.9m^3 , de 84.1m^3 et de 84.1m^3 , respectivement et le pourcentage de distribution est de 7.5%, de 12%, de 40.3% et de 40.3%, respectivement.

Les réacteurs sont de type d'écoulement simple. Cela a un distributeur d'entrée au moyen duquel l'alimentation de réacteur est redistribuée et que les effluents du réacteur sortent au moyen d'un collecteur de sortie installé à la sortie de fond du réacteur. Une buse de déversement de catalyseur équipée d'une ligne de manche pour le déchargement de catalyseur est installée à la tête de fond du réacteur.

L'intérieur de réacteur se compose de trois sections - 2 couches de lits à billes céramiques, lit de catalyseur et 3 couches de boules céramiques. Les hydrocarbures passent par les deux couches de lit à boules céramiques chacune de 100mm ou de 150 mm en profondeur et de 6mm et de 3mm en diamètre. Ces lits à boules céramiques fournissent une bonne distribution et également empêchent la perturbation du sommet du lit de catalyseur.

Les hydrocarbures réagiront dans le lit de catalyseur et ensuite les effluents de réacteur passent par les 3 couches de lits à billes céramiques chacune de 150mm en profondeur et de 9mm, de 6mm et de 3mm en diamètre. Ces billes céramiques soutiennent le lit de catalyseur et empêchent la migration de catalyseur en aval. Les effluents de réacteur vont à travers le collecteur de fond couvert de 4 Filtre en treillis métalliques (100-X-52) vers l'Echangeur d'alimentation combinée (100-E-65).

III.4.2. Catalyseur R-86

Compte tenu des températures élevées et de la nature gazeuse des réactifs, le catalyseur à retenir pour la section catalytique 'Magnaforming' est solide. Le procédé opère en catalyse hétérogène et en phase gazeuse.

❖ **Présentation** : Le catalyseur R-86 de l'unité Reforming a été fourni par le fournisseur UOP et installé à l'unité depuis 2013 ; hétérogène et se compose d'un matériau de support de base (généralement Al_2O_3) sur lequel les métaux catalytiquement actifs sont placés. Le catalyseur de Magnaforming R-86 est un catalyseur typique à double fonctionnement, en signifiant que quelques réactions sont catalysées par la fonction acide, tandis que les autres sont stimulées par une fonction métallique (hydrogénation déshydrogénation) de catalyseur; Pour assurer la double-fonctionnalité du catalyseur, un stimulateur tel que chlorure est ajouté d'une façon continue. Les propriétés physico-chimiques du catalyseur R-86 (voir le **Tableau III.5**) [14]

Tableau III.5 : Propriétés physico-chimiques du catalyseur R-86 [14]

Catalyseur bimétallique	Pt-Re (platine/rhénium)
Nom commercial	R-86
Fabriquant	UOP
Composition chimique	0.25 % en poids Pt 0.40 % en poids Re
État	Oxydé
Support	Contient 1 à 1.2 % en poids de chlore
Densité	660 Kg/m ³
Volume	203.5 m ³
Type (bi-fonctionnel)	Fonction acide due au support Fonction hydrogénante due au métal
Forme	Extrudé de 1/16" inch de diamètre (1.59 mm)
Utilisation	Magnaforming catalytique (fabrication des essences)
Vie totale garantie	10 (ans)

❖ *Principe de bi-fonctionnalité de catalyseur R-86*

Quand un système catalytique implique deux types de sites pour activer une ou plusieurs réactions, il est dit bi fonctionnel. Les catalyseurs de la section Magnaforming '**R-86**' font

partie de cette catégorie de matériaux. L'intervention de ces deux facteurs est en fait souvent nécessaire pour obtenir les produits recherchés (les aromatiques).

- Une fonction métallique (hydrogénante-déshydrogénante), apportée par la présence de Platine (Pt) ; s'associe à des transferts d'hydrogène par activation des liaisons carbone hydrogène des molécules mises en contact avec l'agrégat. Elle intervient également sur les liaisons carbone-carbone lors des opérations de cyclisation et d'hydrogènyse. Cet élément doit être actif et stable aux températures de réaction, il favorise la formation d'aromatiques et l'hydrogénation des oléfines intermédiaires.
- Une fonction acide fournie par le support oxyde d'aluminium activé (Al_2O_3) qui joue un rôle l'augmentation de la surface spécifique de la phase active. On sait maintenant que les supports jouent un rôle plus complexe. Ceux-ci, en plus de leur action stabilisatrice sur la taille des agrégats métalliques (stabilise la haute dispersion du platine par formation d'un complexe avec le platine et l'oxyde d'aluminium), et par une interaction chimique mal connue avec le métal, prennent part aussi dans l'activité du catalyseur. Il détermine l'activité catalytique dans les réactions d'isomérisation et d'hydrocraquage ; en participant au réarrangement du squelette carboné du réactif (généralement accepté que les ruptures de liaisons carbone-carbone se font).

III.5. La distribution du catalyseur R-86 dans le système catalytique (les réacteurs) :

Réacteur	100-R-2	100-R-3	100-R-4	100-R-5
Densité de catalyseur, kg/m ³	660	660	660	660
Hauteur de lit, mm	1594	1860	2790	2790
Volume du catalyseur, m ³	15.7	24.9	84.1	84.1

III.6. Réactions mises en jeu dans la section catalytique [11]

1) Réactions désirables

Les Principales réactions chimiques des hydrocarbures dans la section catalytique magnaforming sont:

- La déshydrogénation des naphthènes en aromatiques
- Déshydrocyclisation des Paraffines
- L'isomérisation,
- L'hydrocraquage des paraffines et des naphthènes

a) La déshydrogénation des naphthènes en aromatiques :

C'est la conversion des naphthènes en aromatiques.

C'est la réaction la plus importante du point de vue :

- rendement : 90 à 95%
- d'aromatisation importante (NO élevé)
- d'une production d'hydrogène élevée.

❖ **Thermodynamiquement** : la déshydrogénation des naphthènes en aromatiques est très endothermique ($\Delta H = 50$ Kcal/mole). Elle est favorisée par un accroissement de la température et un abaissement de la pression. La vitesse de la réaction diminue avec l'augmentation du nombre d'atomes de carbone de la charge ; mais elle demeure notablement plus élevée que celle des autres réactions qui augmentent au contraire avec le nombre d'atomes de carbone.

❖ **Cinétiquement** : c'est une réaction très rapide ($E = +20$ Kcal/mole).

❖ **Sur le plan procédé** : c'est une réaction très importante par :

- la valeur absolue élevée des NO obtenus,
- la production de l' H_2 ,
- très grande vitesse.

C'est l'endothermicité qui provoque des chutes importantes des températures qui mène à opérer avec plusieurs réacteurs.

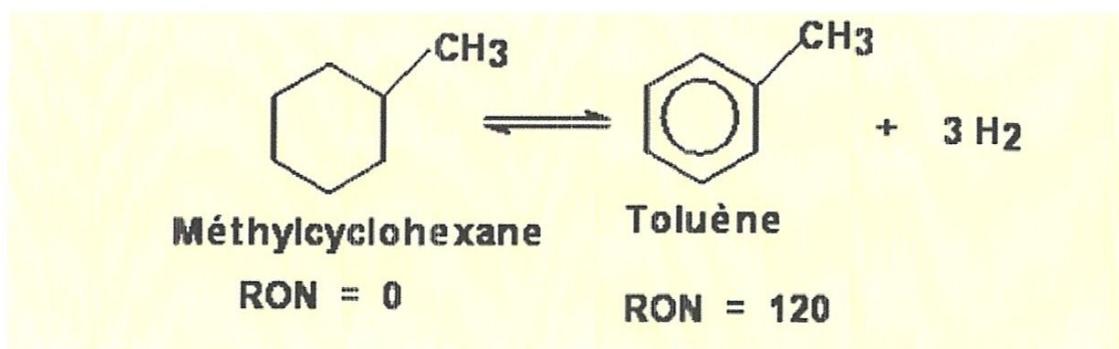


Figure III.6 : réaction de déshydrogénation des naphtés en aromatiques

b) Déshydrocyclisation des paraffines en aromatiques :

C'est la formation d'aromatiques à partir des paraffines. C'est une réaction qui présente une très grande importance comme la déshydrogénation.

- ❖ **Thermodynamiquement** : elle est favorisée par de hautes températures ($\Delta H = + 60$ Kcal/mole) et basses pressions.
- ❖ **Cinétiquement** : elle est beaucoup plus lente que la déshydrogénation.

La vitesse est peu sensible à la pression et au rapport H₂/HC et elle augmente sensiblement avec le nombre de Carbone ($E = 20$ à 40 Kcal/mole).

- ❖ **Sur le plan procédé** : elle est potentiellement très intéressante par :
 - l'augmentation considérable du NO,
 - la production de l'H₂.
 - L'endothermicité et la faible vitesse peuvent constituer un effet négatif sur le procédé.
 - L'endothermicité est compensée, cependant, par l'exothermicité du craquage qui a lieu dans le même réacteur. Par contre, la faible vitesse reste un handicap lourd qui oblige à travailler dans des conditions plus sévères; ce qui exalte, malheureusement, les réactions parasites de cokage.

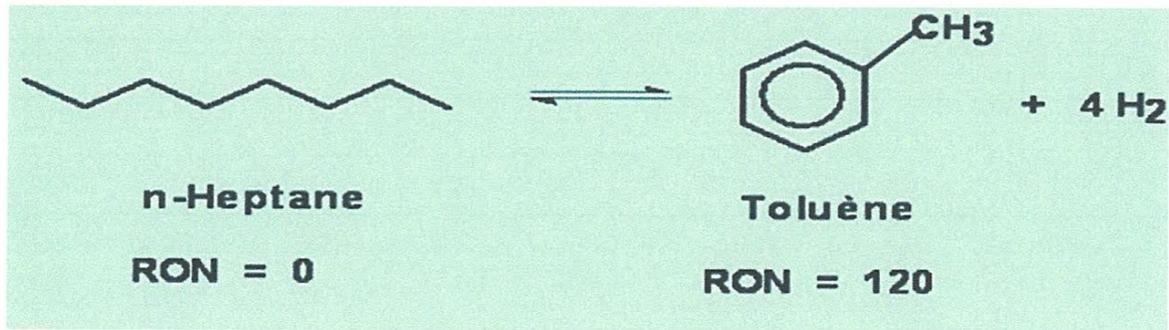


Figure III.7 réaction de déshydrocyclisation des Paraffines en aromatique

c) Isomérisation des paraffines

✦ **Thermodynamiquement** : cette réaction est pratiquement exothermique

($\Delta H = -2 \text{ Kcal/mole}$).

✦ **Cinétiquement** : elle est très rapide et sa vitesse augmente avec le nombre de carbone et de la structure iso ($E = 20 \text{ Kcal/mole}$).

✦ **Sur le plan procédé** : cette réaction contribue, pour une faible part, à l'augmentation du NO ; cependant, le NO décroît très rapidement avec le poids moléculaire (chaîne supérieure à 5 carbones), NO = 60 pour C7 et 40 pour C8.

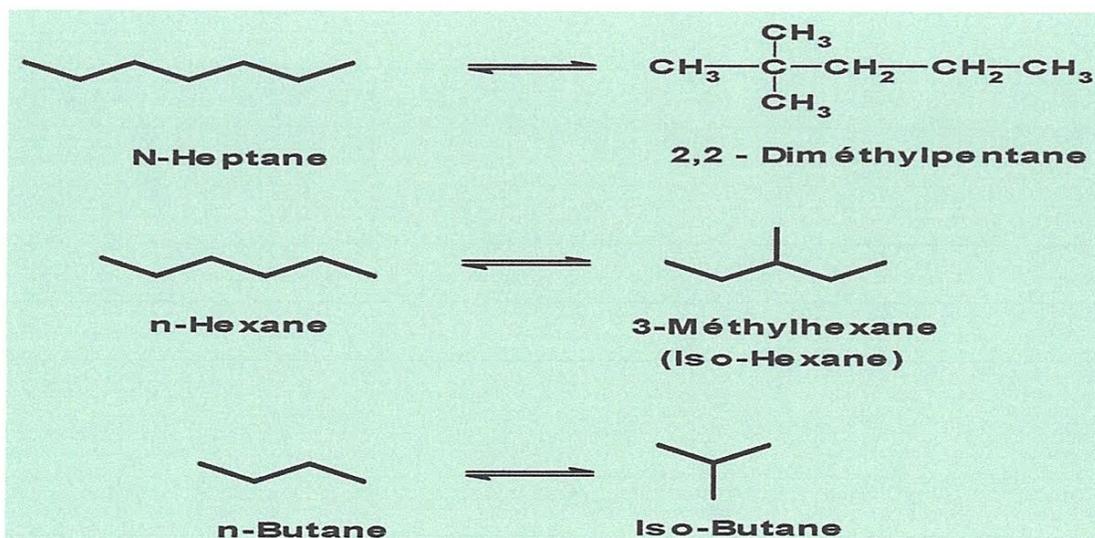


Figure III.8 réaction d'isomérisation des paraffines

✦ **Déshydroisomérisation des alkyl-cyclopentane** :

La réaction de déshydro-isomérisation a une tendance à déplacer le système vers les aromatiques.

- ❖ **Sur le plan du procédé** : cette réaction est présentée avec une vitesse assez élevée et elle est favorisée par :
 - une augmentation de température,
 - une pression qui n'a pas d'influence dans la première phase (cas de l'isomérisation du diméthyle, 1,2-cyclopentane),
 - une tendance à améliorer le NO par plus de production d'aromatiques.

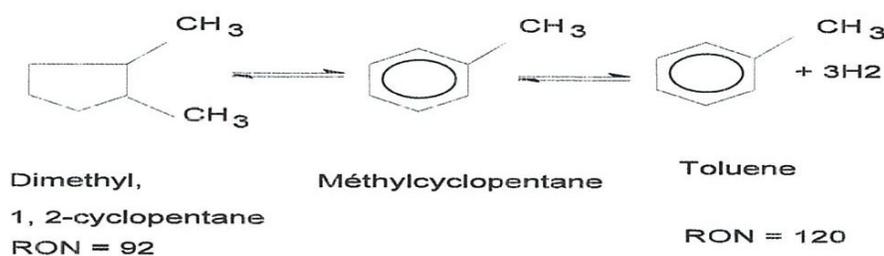


Figure III.9 réaction déshydroisomérisation des alkyl-cyclopentane

d) Hydrocraquage des paraffines et des naphthènes

- ❖ **Thermodynamiquement** : les réactions sont pratiquement complètes dans la zone de travail et elles sont exothermiques ($\Delta H = -10$ Kcal/mole).
- ❖ **Cinétiquement** : elles possèdent une très forte énergie d'activation, leurs vitesses augmentent avec le nombre de carbone et avec la structure iso.
- ❖ **Sur le plan de procédé** : les réactions contribuent à l'augmentation du NO qui provient de l'obtention des iso paraffines; cette augmentation est, cependant, au détriment du rendement en volume du liquide qui diminue à cause de la formation de gaz en C1, C2 et C3 qui provoque une dilution de l'H₂ de recyclage.

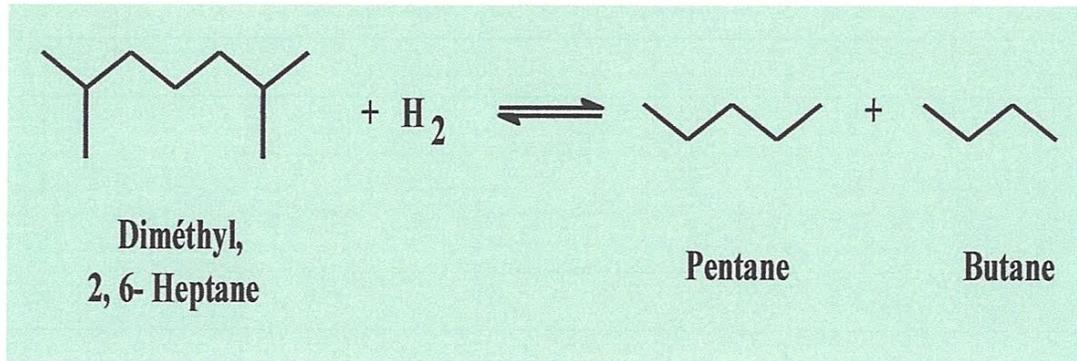


Figure III.10 réaction d'hydrocraquage des paraffines

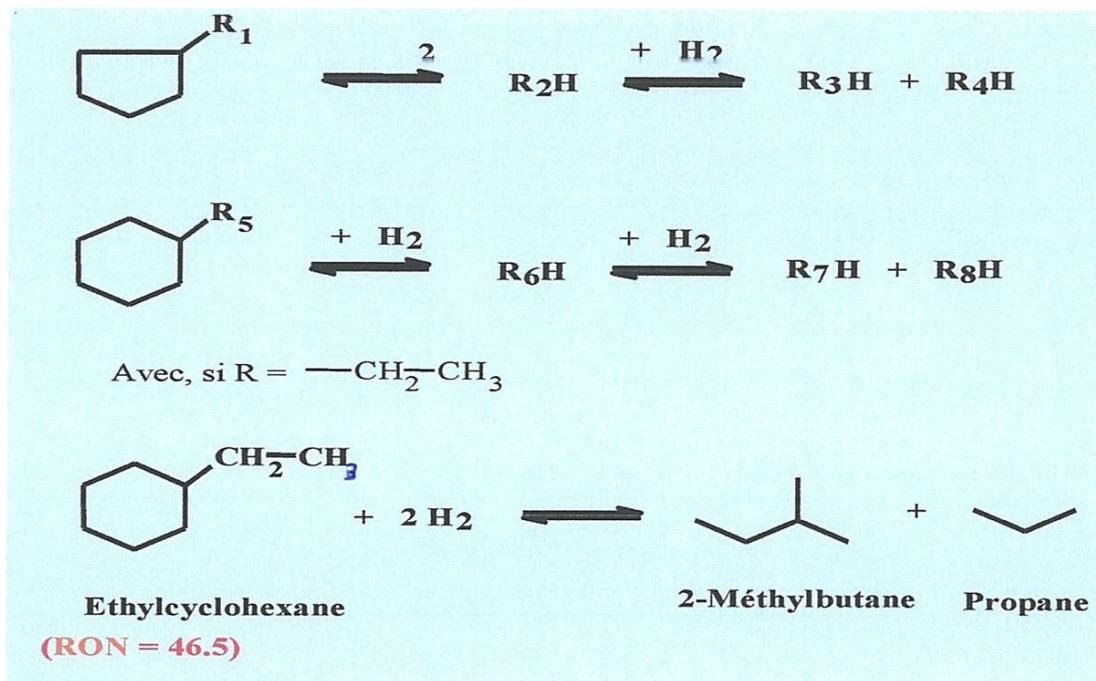
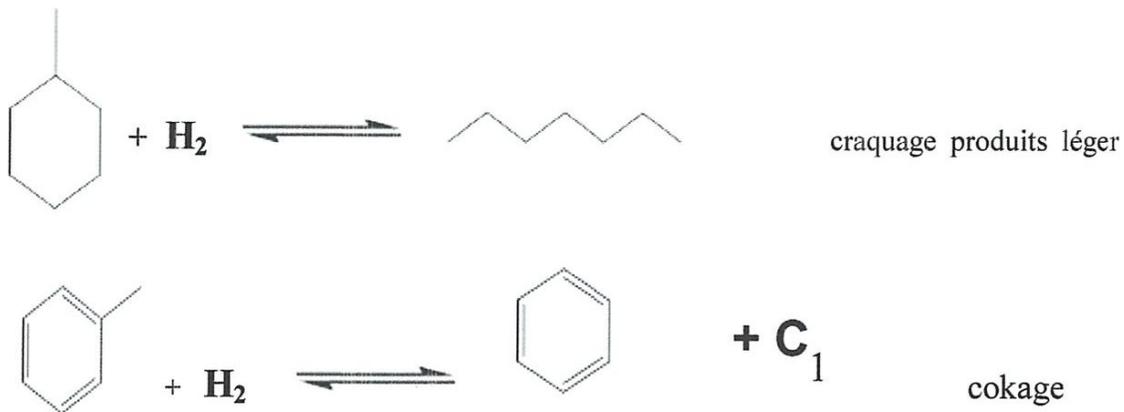


Figure III.11 réaction d'hydrocraquage des naphthènes

En général, les réactions d'hydrocraquage sont caractérisées par :

- une faible vitesse,
- une haute température,
- une basse pression,
- une forte consommation en hydrogène.

2) **Réactions parasites** : Le catalyseur en platine sur alumine, dans les conditions de mise en œuvre du reformage, catalysent diverses autres réactions parasites. Les plus importantes sont les suivantes : Craquage, Cokage.



III.7. Les principaux paramètres influent sur le procédé de magnaforming

III.7.1 Les variables opératoires

a) **Température**: La température est la seule variable opératoire avec laquelle peut-on jouer pour s'adapter aux changements de qualité des charges ou pour produire des reformats de qualité légèrement modifiée (quelque point d'octane).

L'augmentation de la sévérité due à la température a pour effet : D'obtention d'un indice d'octane élevée et de favoriser la réaction d'hydrocraquage et du cokage, d'augmenté la vitesse de chaque réaction, mais les énergies d'activation sont très variables ceci va provoquer d'une part une diminution :

- De l'activité de catalyseur par suite de la formation du coke ;
- Du rendement du liquide ;
- De la pureté de l'H₂, donc du rapport H₂/H_C

Et d'autre part une augmentation de la production d'aromatique et de gaz (C1 - C4).

b) **Pression** : L'augmentation de sévérité par diminution de pression provoque :

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

Par contre, l'augmentation de la pression favorise le craquage.

c) **Vitesse Spatiale**

L'augmentation de la sévérité due à l'accroissement du temps de contact a pour effet d'améliorer NO, de diminuer le rendement, d'augmenter la production de légers et de cokage.

Elle est définie comme étant le rapport entre le débit horaire de la charge (T/h) sur la masse total du catalyseur (T), c'est une caractéristique cinétique qui correspond au temps de séjour de la charge sur le catalyseur.

Une augmentation de la VVH provoque une diminution du temps de contact entre la charge et le catalyseur

$$VVH = \frac{\text{Débit volumique de charge}}{\text{Volume du catalyseur}}$$

- d) **Le rapport H₂/HC :** Ce rapport (molaire) est exprimé par la quantité d'hydrogène contenue dans les gaz recycles sur la quantité de charge introduite.

Nous avons vu qu'une teneur d'hydrogène importante est nécessaire et très efficace pour éviter la formation du coke. Ce qui est assuré par recyclage d'une partie de l'H₂ produit par la formation d'aromatiques.

Au démarrage l'H₂ est à son maximum de pureté avec un catalyseur frais mais cette pureté diminue au cours du cycle, cette diminution est due à l'augmentation de la sévérité demandée par suite du vieillissement et la désactivation du catalyseur. L'accroissement de ce rapport est favorisé par :

- L'augmentation du débit du compresseur de recyclage ;
- De la diminution du débit de la charge ;
- De l'augmentation de pression du séparateur V5.

Les avantages de ce paramètre se la suivante :

- La diminution de la pureté de l'H₂ dans le gaz de recyclage ;
- De l'accroissement de la perte dans la section réactionnelle ;

Du mauvais fonctionnement de compresseur de recyclage.

Tableau III.6 : Exemple de calcul du rapport H_2/H_C :

CHARGE MAGNAFORMING		
FI-1501 " m ³ /h"	166	
Densité à 15 °c	0,7318	0,620
Ti -1501 T°c Charge Magnaforming	147	
Poids Moleculaire de la charge	107,00	
La masse de la charge " Kg/h"	Q	122129,48
Moles Hydrocarbure		1137,030
GAZ RECYCLAGE VERS R - 2		
FI-1602 Débit Refoulement		86400
P. M GAZ "GRM"	8,42	1,2470
PI-1602 Refoulement 2ème étage	16,20	0,9807
T°c TI - 1606	113,00	0,9925
		1,1017
Debit Réel " Nm ³ /h"		95186,77
% H ₂ "GRM"	79,53	
MOLES H ₂		3379,56
GAZ RECYCLAGE VERS R - 4		
FI -1601 Débit Refoulement		181200
Pi -1601 Refoulement 1er étage	15,00	0,9768
T°c TI-1602	107,00	0,9939
		1,1003
Debit Réel " Nm ³ /h"		199379,97
MOLES H ₂		7078,88
TOTAL		
H ₂ / HC R - 2 " moles "		2,97
H ₂ / HC R - 4 " moles "		6,23
TOTAL MOLES H ₂ /HC		9,20
		DESIGN = 7,8

e) Equilibre Eau / Chlore :

La balance eau/chlore dans le système des réacteurs est un facteur déterminant pour l'activité et la sélectivité du catalyseur c'est-à-dire le rendement en produits désirés (aromatiques). **Tableau III.7** : Exemple de calcul du rapport eau/chlore et la quantité du chlore sur le support du catalyseur:

HCL G.recyclage.					0,8
HCL dans la charge (chlore injecté)					1
H2/HC					7,99
H2O CHARGE (Eau injectée)					0
PM CHARGE					104
H2O G.RECYCLAGE					28
H2O TOTAL					223,72
HCL TOTAL					2,93
Le Rapport : H2O / HCL					76,37
Surface spécifique du catalyseur					210
Tempé. Entrée (°C)	476	480	498	498	
Tempé. Sortie (°C)	415	447	473	497	
Tempé. Entrée (°F)	888,8	896	928,4	928,4	
Tempé. Sortie (°F)	779	836,6	883,4	926,6	
Temp.Moy.du lit	833,9	866,3	905,9	927,5	
%Pds(CAT)	7,5	12	40,3	40,3	
WABT's	62,54	103,96	365,08	373,78	
WABT	905,36				
Chlore à 900 °F					0,8588
Tempé. Correcte Factor					0,9917
% en poids du CHLORE sur le catalyseur					0,8516

Tableau III. : Exemple de calcul du rapport eau/chlore

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

Pratiquement, une pression partielle d'eau de 0.3 à 0.6 mm Hg doit être maintenue dans le système des réacteurs, ceci correspond à une teneur de 35 ppm d'eau dans le gaz de recyclage.

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

Un déficit d'eau cause un craquage excessif catalysé par la fonction métal au lieu de l'acide, ce qui se manifeste par une surproduction de C1.C2 ce qui diminue la pureté d'H2 dans le gaz de recyclage, la production des GPL diminue mais le rendement en liquide est faiblement affecté. Dans le cas contraire (eau en excès), elle enlève le chlore du catalyseur ce qui diminue la performance du catalyseur qu'on va voir dans la partie à bas niveau de chlore.

✦ **Le chlore** : Une teneur de 1% pds de chlore sur le catalyseur lui assure une acidité optimale généralement, 1 à 3 ppm de chlore sont requises dans la charge pour maintenir ce niveau le chlore catalyse l'isomérisation des naphthène C5 en naphthène C6 et les normales en iso paraffines. Donc l'injection d'une quantité correcte de chlore est essentielle pour maintenir une acidité optimale du catalyseur.

✓ *Bas niveau du chlore :*

Un déficit en chlore causera une baisse d'activité du catalyseur qui se manifeste par un faible indice d'octane du reformat, cette baisse peut être compensée par une augmentation de température de service au niveau des réacteurs O3 pour chaque 0.1%pds de déficit, mais le rendement en liquide diminue par rapport à un chlore optimal, la composition du bas niveau de chlore par augmentation de température provoque une détérioration rapide des performances du catalyseur et un raccourcissement du cycle opératoire.

✓ *Haut niveau du chlore :*

Un catalyseur sur chlore augmente l'isomérisation et le craquage par conséquent le NO du reformat augmente pour une température donnée mais les rendements en reformats en H2 diminuent et le rendement en gaz augmente.

- Injection de CCL_4 en cas de déficit pour réitérer le chlore au support afin de maintenir une teneur de 1 % en poids. Injection d'eau en excès de chlore.

f) Nature de la charge : Le but du reforming étant de transformer une essence à faible NO à une basse de carburant à NO élevé.

Pour satisfaire les meilleures conditions pour cette transformation on a choisir le meilleure charge. Le charges lourdes qui sont généralement les plus utilisées sont caractérisées par :

- Leur intervalle de distillation autrement dit leur point initial et final;
- De certaines propriétés telles que :
- La densité le poids moléculaire moyen et le NO

La concentration des divers hydrocarbures classés par famille PONA. Cette dernière caractéristique est la plus importante car elle est en mesure d'indiquer le type de la charge.

La charge du reforming catalytique I est l'essence (NAPHTA B) issues de la première distillation du pétrole brut (Topping 10/11). Elle est constituée essentiellement des paraffines et de naphthènes. Les propriétés et la composition sont déjà données, respectivement, dans les tableaux 1 et 2.

Pour mesurer l'aptitude d'une essence à donner des aromatiques, on a tout d'abord utilisé le facteur de caractérisation K_{UOP} .

On préfère actuellement employer la somme $(N + 2A)$, appelée indice de formabilité, où N représente le pourcentage en poids des naphthènes et A celui des aromatiques. La connaissance du PONA permet d'évaluer le $(N+2A)$:

- Une faible valeur de $(N + 2A)$ se traduit par une teneur élevée en paraffine, ce qui exige le reformage de la charge dans des conditions relativement sévères.
- Inversement, une valeur élevée de $(N+2A)$ indique une forte proportion de naphthènes et aromatiques, ce qui autorise des conditions opératoires moins sévères pour la même quantité de reformat.

Les charges disponibles sont classées en deux types:

- Charge, dite naphthénique, riche en promoteur d'aromatiques tels que les naphthènes et les aromatiques : $N + 2A \geq 44.5$

- Charge, dite paraffinique, riche en paraffines : $N + 2A \leq 44.5$

Pour avoir un indice d'octane élevé en utilisant une charge paraffinique, l'utilisation des conditions sévères est imposée car la transformation des paraffines se fait par craquage et cyclisation. Ces derniers sont favorisés par de haute température et de basses pressions. Contrairement à une charge paraffinique, la charge naphthénique est reformée, dans des conditions moins sévères, en un NO élevé. Le choix de la charge est très important car sa nature nous donne une idée sur la sévérité du processus à entreprendre.

III.7.2 Conclusion :

Les procédés de reformage catalytique a pour but de produire de l'essence automobile à haut indice d'octane à partir d'une charge qui est riche en aromatiques lourds et en paraffines à grandes chaînes carbonées.

L'unité reforming catalytique I 'Magnaforming' installé à Skikda en septembre 1980, employé surtout pour obtenir du magnaformat à haut indice d'octane, mais étant donné que la raffinerie de Skikda est prévue pour la production des produits aromatiques, en plus de celle des carburants, les conditions fonctionnelles du reforming catalytique I (Magnaforming) sont telles pour améliorer au maximum la production des hydrocarbures aromatiques.

L'unité se compose de quatre sections, principalement la section catalytique, Il comprend quatre réacteurs, chacun est précédé d'un four pour obtenir les températures voulues après l'absorption de la chaleur par les réactions, utilisent un catalyseur UOP-R-86 bimétallique (platine - rhénium) avec un support de base d'alumine à haute activité.

La particularité de l'unité est la présence d'un réacteur de garde. Avant d'entrer dans la section catalytique 'Magnaforming' proprement dite, la charge traverse un réacteur supplémentaire (réacteur de garde R-1) rempli d'un catalyseur dont le rôle est de purifier la charge en retenant des corps tels que le plomb et l'arsenic qui empoisonneraient le catalyseur de Magnaforming en se combinant au platine.

Les présents travaux portent sur la problématique de désactivation du catalyseur 'UOP-R-86' de la section catalytique au cours des réactions, l'Objectif de ces travaux sera, donc, de participer à une meilleure compréhension de certains modes de désactivation de catalyseur et présenter le cadre méthodologique du procédé de son régénération.

CHAPITRE IV
PROBLEMATIQUE DE DESACTIVATION
DU CATALYSEUR 'UOP-R86'

IV. Introduction

Les catalyseurs de l'unité Reforming catalytique I se désactivent principalement par le dépôt de coke, le frittage des particules de métal et de support, le recouvrement de la surface par un dépôt d'espèces polymériques (dépôt carboné), l'empoisonnement des sites catalytiques par des espèces fortement adsorbées et la génération des dommages mécaniques et thermique.

La cause majeure de désactivation de catalyseur est la formation d'un dépôt carboné limitant l'accès des réactifs aux sites actifs, pour une opération en lit fixe environ 1 à 2 atomes de carbone de la charge sur un million se déposent sur le catalyseur sous forme de coke. Par ailleurs, au cours du temps, la dispersion du platine diminue très lentement; cette évolution peut être accélérée par divers incidents comme la perte de chlore par exemple ou la présence de points chauds dans le lit catalytique.

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.

Dans ce chapitre, la problématique de désactivation du catalyseur de la section catalytique sera présentée, discutée. Cette partie sera divisée en deux parties :

Le premier s'intéressera aux différentes influences pouvant agir sur le catalyseur et les principaux motifs de désactivation.

Enfin, la deuxième partie de ce chapitre s'orientera vers la procédure de régénération de catalyseur UOP R-86 avec leurs étapes plus ou moins détaillés.

IV.1. Problématique de la désactivation de catalyseur 'UOP R-86' de l'unité REF I

IV.2. Différentes influences pouvant agir sur le catalyseur

IV.2.1. Influence de la dispersion de platine sur l'activité hydrogénante-déshydrogénante

Il est essentiel de tirer le meilleur parti des faibles teneurs de platine (coût du platine très cher) présent sur le catalyseur. Pour cela, il convient que chaque atome de platine soit

accessible aux réactifs, donc qu'il se trouve sous forme d'amas de taille aussi faible que possible.

Un gramme de platine, bien dispersé à la surface d'une alumine, représentera une surface d'environ $260 \text{ m}^2/\text{g}$ et aura des activités hydrogénante ou déshydrogénante maximales comme indiquées sur la **Figure IV.1**.

Par contre, au cours de la mise en œuvre du catalyseur, des opérations non optimales, on obtient des valeurs inférieures à $100 \text{ m}^2/\text{g}$ de platine.

On définit la dispersion D par le rapport surface réelle/ surface théoriquement possible par gramme de platine; la réduction d'activité est directement proportionnelle à la variation de D pour la déshydrogénation (**Figure IV.1**) [6].

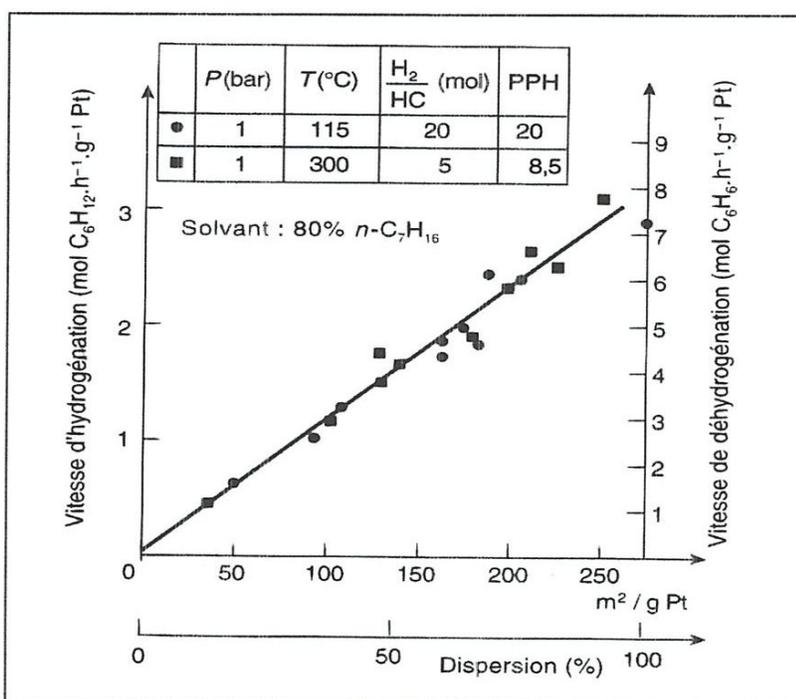


Figure IV.1 : Influence de la dispersion sur l'activité hydrogénante-déshydrogénante

IV.2.2. Influence de l'ajout des promoteurs et chlore sur métal platine

On constate que la surface métallique baisse d'autant plus rapidement que la température est plus élevée comme le montre la **Figure IV.2** [9].

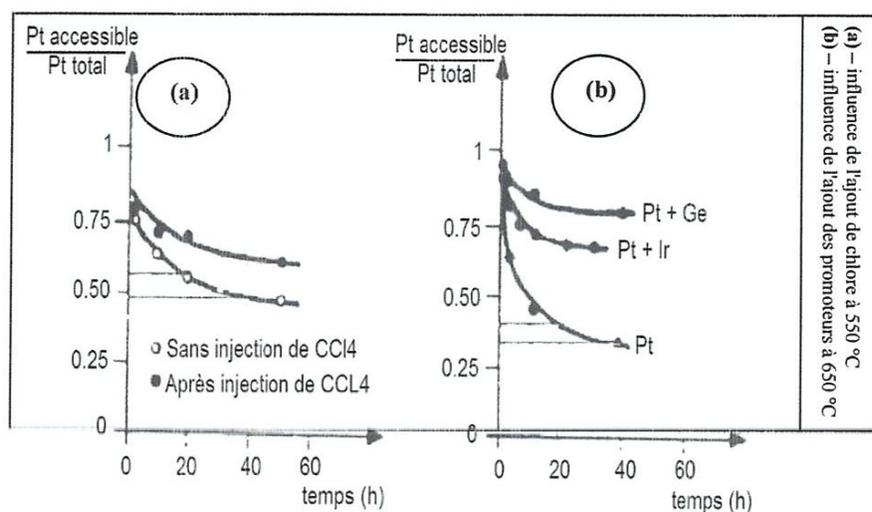


Figure IV.2 : Influence de l'ajout des promoteurs et chlore sur métal Pt

L'activité hydrogénante du catalyseur diminue en même temps que la surface métallique. Dans les catalyseurs pt/alumine utilisés en reformage, on peut ralentir notablement le frittage du platine en introduisant dans la charges à traité une petite quantité d'un composé chloré (a) ou, mieux encore, en alliant au platine certains métaux en quantité bien définie (b).

IV.2.3. Influence du dépôt de coke sur l'activité déshydrogénante

La **Figure IV.3** illustre l'effet du coke sur l'activité dans la déshydrogénation du cyclohexane en présence d'un catalyseur platine sur alumine; 1% masse de coke réduisent d'un facteur 5 cette activité [6].

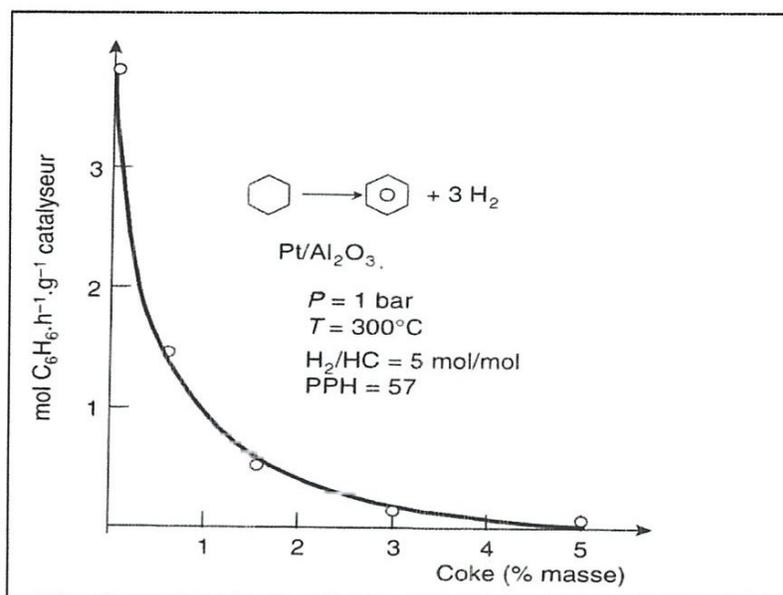


Figure IV.3 : Influence du dépôt de coke sur l'activité déshydrogénante.

IV.2.4. Influence de l'hydrogène

L'hydrogène n'intervient pas comme réactif dans la plupart des réactions, hormis l'hydrogénolyse et hydrocraquage. Il intervient dans l'équilibre d'adsorption-désorption des réactifs et des produits [6].

IV.2.4.1 Rendement et qualité des produits

Les rendements en «magnaformat» sont modifiés par la conjugaison d'effets thermodynamique et cinétique. Cela se traduit, comme illustré sur la **Figure IV.4**,

Pour des octanes élevés par une augmentation de 2 à 3 points de rendement lorsque la pression passe de 20 à 10 bars par exemple.

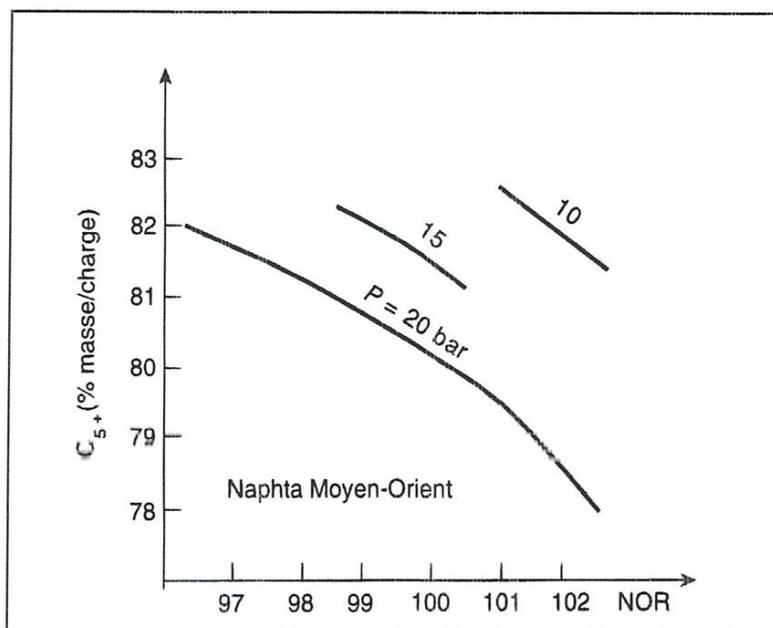


Figure IV.4 : Influence de la pression d'hydrogène sur le rendement en magnaformat

IV.2.4.2 Influence sur la sélectivité

La pression d'hydrogène est toujours un paramètre qui influe sur les vitesses de réaction : elle peut modifier différemment les vitesses de deux réactions compétitives et, par conséquent, jouer sur la sélectivité.

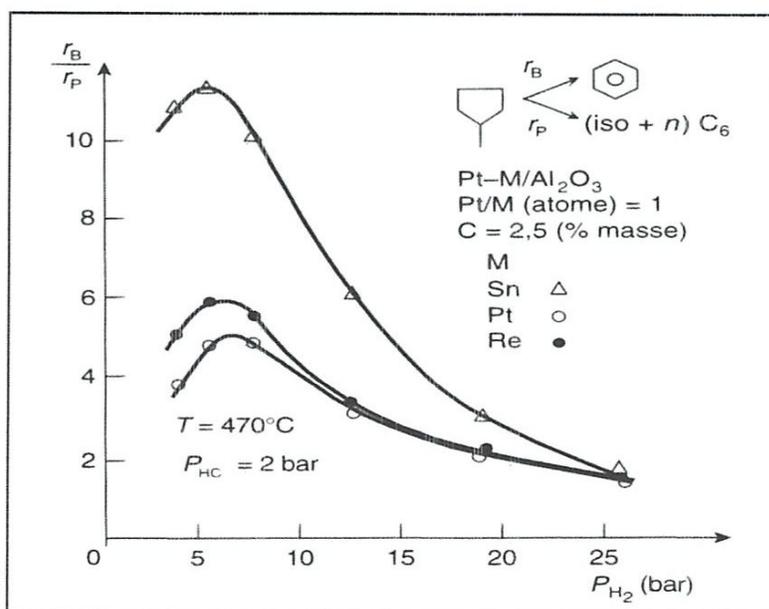


Figure IV.5 : Influence de la pression d'hydrogène sur la sélectivité.

IV.2.4.3 Influence sur le cokage

L'hydrogène intervient à la fois dans la genèse des espèces insaturées à la surface du catalyseur, il limite la formation d'espèces trop insaturées et bloqueraient une partie du catalyseur. Ainsi, si on détermine le temps nécessaire pour déposer une quantité de coke sur un catalyseur, 1,5% masse dans le cas de la **Figure IV.6**, on constate que ce temps croît très vite avec le rapport H_2/C_7 à une P_t constante.

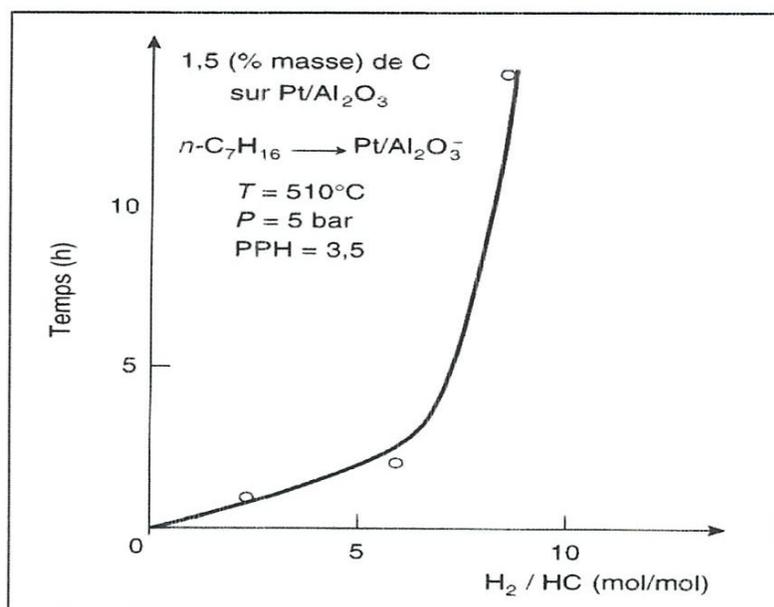


Figure IV.6 : Influence de la pression d'hydrogène sur la vitesse de formation de coke

IV.2.5. Influence du coke sur la vitesse de déshydrocyclisation

L'accumulation de coke diminue l'activité déshydrocyclisante. La chute est importante entre 0 et 1% de coke mais même entre 1.5 et 4.4% elle est de l'ordre d'un facteur 2, comme indiqué sur la **Figure IV.7** [6].

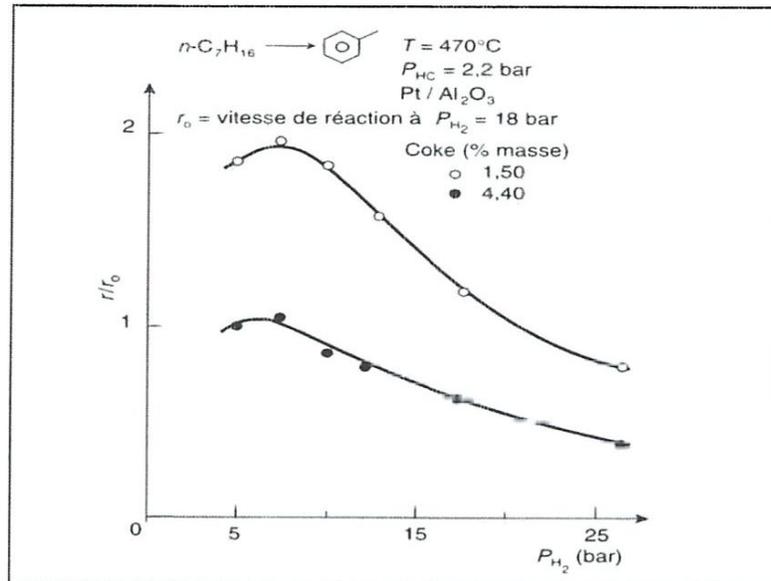


Figure IV.7 : Influence du coke sur la vitesse de déshydrocyclisation

IV.3 Désactivation du catalyseur [2].

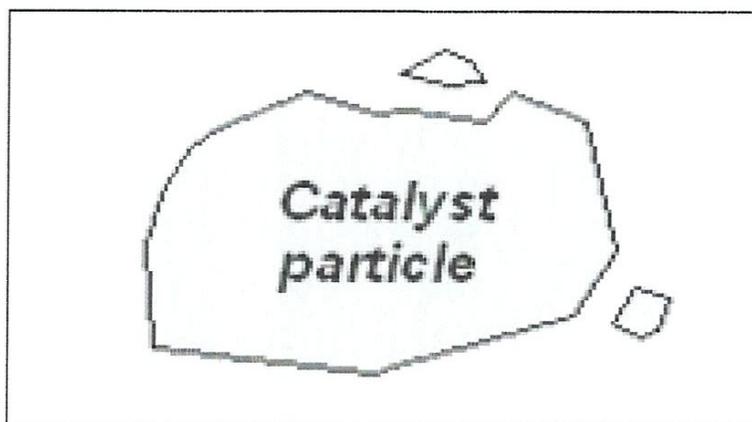
On observe fréquemment une baisse plus ou moins rapide de l'activité ou de la sélectivité du catalyseur, par disparition ou blocage progressif des centres actifs.

Les trois principaux motifs de désactivation de catalyseur solide 'R-86' de l'unité REF I sont :

- ✓ Les causes physiques et thermiques; (Irréversible)
- ✓ L'empoisonnement par les impuretés; (réversible)
- ✓ L'encrassement par cokage. (réversible)

IV.3.1 Les causes physiques et thermiques

- ❖ *Domages mécaniques* : la fracturation des grains du catalyseur, leur attrition ou leur abrasion entraînent une augmentation de la perte de charge (lit fixe) ou une production de fines poudres (lit mobile, lit fluidisé).

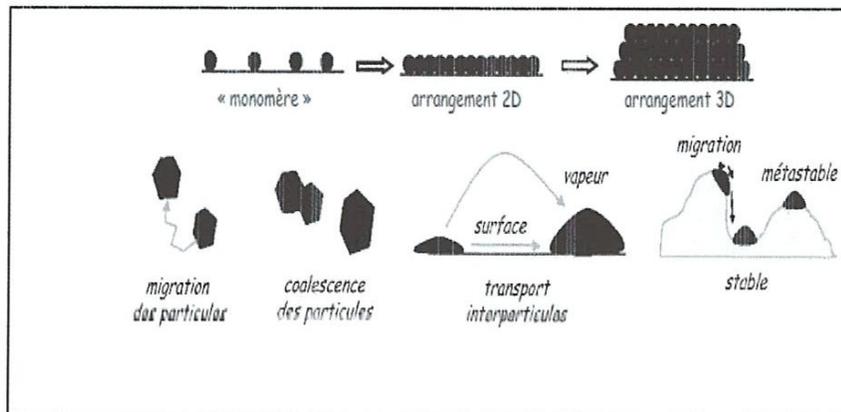


- ❖ *Le bouchage de la macroporosité externe* : c'est le bouchage des sites actifs implique, la plupart du temps, par la présence des impuretés de la charge.
- ❖ *Chocs thermiques affectent la texture (Surface, Volume poreux) de catalyseur*
- ❖ *Le phénomène de frittage* : Le frittage correspond à une perte de surface active consécutive à l'augmentation de la taille des particules de métal ou de support. Il est la conséquence d'une hausse de la mobilité des atomes ou des particules avec les conditions de température. Ce phénomène peut être facilement appréhendé, dans le cas des catalyseurs métalliques, en considérant que le relief du support n'est pas parfaitement lisse mais est constitué de "vallées" et de "sommets". Les positions en "vallée" étant plus stables que celles en "sommets", les atomes localisés sur les secondes positions auront tendance à migrer vers les premières.

L'augmentation de la taille des particules peut être suivie par Diffraction des Rayons X, Microscopie Electronique à Transmission ou chimisorption d'hydrogène ou de CO. Ce phénomène est rarement observé au-dessous de 500 °C, dans les réactions en phase gazeuse.

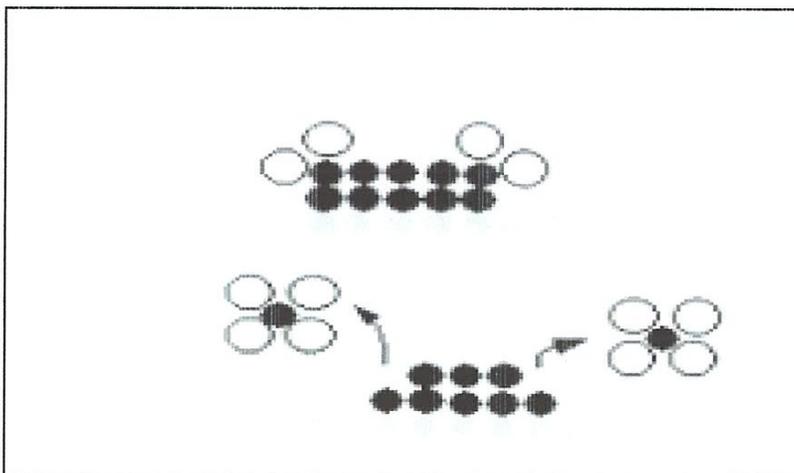
Est une des causes physiques majeures de désactivation de catalyseurs. S'effectue par deux mécanismes principaux :

- Le premier concerne la migration des cristallites : les particules se déplacent à la surface du support et coalescent pour former de plus grosses.



Le deuxième suppose la dissociation des agrégats métalliques en espèces métalliques ou moléculaires.

Dissolution du catalyseur dans le milieu réactionnel :

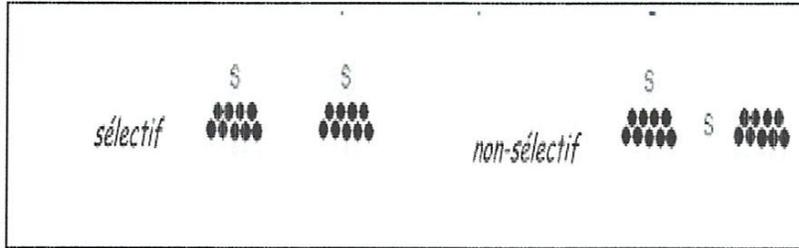


L'Alumine se dissout à $\text{pH} > 12$ et $\text{pH} < 3$, sulfuration des oxydes en présence de H_2S

L'agglomération des cristallites par frittage constitue en fait la principale cause de vieillissement des catalyseurs :

Le frittage entraîne une diminution sensible de la surface active et parfois de l'aire spécifique totale.

IV.3.2 Empoisonnement par des impuretés : forte chimisorption d'une impureté de la charge.



En général, les produits considérés comme poisons des catalyseurs métalliques sont des éléments hétéroatomiques portant des doublets libres. Les ions (ou atomes) métalliques et une couche électronique d pleine (Pb, Hg) ou plus qu'à demi remplie (Cu^{2+}) sont également nocifs. De même, les amines empoisonnent les catalyseurs acides employés en vinylation ou en isomérisation.

Chimisorbant fort	- Bases H_2S sur Pt NH_3 sur Al_2O_3	- Métal ou ion Cu^{2+} sur Ni Ni sur Pt
Accélérateur de frittage	H_2O (Al_2O_3) Cl_2(Cu)	
Composés toxiques (paire libre)	Pb ou Ca sur Co_3O_4 (alliage) Pb sur Fe_3O_4	

En fait la molécule de poison s'adsorbe préférentiellement sur certains sites de la surface du métal, car le facteur d'empoisonnement dépend de la taille des cristallites. L'empoisonnement est donc une réaction sensible à la structure du catalyseur.

3.3 Encrassement par cokage : La première cause majeure de désactivation des catalyseurs solides, avant la l'empoisonnement par les impuretés, est la formation d'un dépôt carboné (cokage) limitant l'accès des réactifs aux sites actifs. La formation de ce dépôt se déroule parallèlement à la minéralisation des polluants organiques et se produit, principalement, structures aromatiques très condensées, non désirables, qui bloquent progressivement les centres actifs, avec peu d'hydrogène ($\text{H}/\text{C} < 1$), acétylènes

polymérisés et déshydrogénés, oléfines. On observe alors en cours de fonctionnement une baisse d'activité, plus lente pour les catalyseurs de reformage.

IV.4. Régénération de catalyseur 'UOP R-86'

IV.4.1 Le besoin de régénération

Comme cela a été montré dans la partie précédente, plusieurs phénomènes sont susceptibles de désactiver le catalyseur 'R-86' employé en l'unité REF I. Des procédures ont été mises au point pour redonner à ce catalyseur leur activité initiale. Du point de vue industriel, quand le catalyseur désactivé (l'activité et la sélectivité sont devenues insuffisantes) il faut régénérer le catalyseur, lui faire subir un traitement approprié qui lui permettra de retrouver partiellement ou totalement ses propriétés initiales (l'activité et la sélectivité).

Le besoin de régénération de catalyseur 'R-86' employé en l'unité REF I est normalement déterminé par un des paramètres suivants :

- Baisse de l'indice d'octane (Figure IV.8),
- Limite de température du réacteur (540°C) est atteinte,
- Baisse de la pureté d'hydrogène
- Limite de températures moyennes d'entrée des réacteurs WAIT (Figure IV.9) est atteinte.

Dans le temps où le catalyseur commence à perdre ses performances, Pour maintenir la valeur de l'indice d'octane désirée il faut augmenter chaque fois et progressivement la température du réacteur jusqu'à une valeur suffisante, mais malheureusement cette augmentation de température est déterminé par la nature de métallurgie des équipements (fours et réacteurs).

Toutes ces limites sont un résultat des trois principaux motifs de désactivation de catalyseur discutée précédemment, principalement dépôt de carbone sur le catalyseur. Le taux de dépôt de carbone est une fonction de la qualité de matière de base (la charge) et des conditions de fonctionnement de l'unité et aussi la composition de catalyseur.

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

Le suivi de l'indice d'octane pendant deux années (2015 à 2017 : données du complexe de la raffinerie), m'ont permis de tracer la variation de l'indice d'octane ON en fonction du temps (Figure IV.8). On remarque que l'indice d'octane diminue en fonction du temps : ON initial 94 (première quinzaine 2015) puis tout au long de cette période, ce NO prend une valeur moyenne d'environ 96 qui correspond à une température d'entrée aux réacteurs de 480°C. Une valeur de 97 de NO est enregistrée qui coïncide à une température de 482 °C. Pour maintenir cette valeur il a fallu augmenter progressivement la température du réacteur jusqu'à une valeur de 495°C pendant une période d'un mois. Ceci peut s'expliquer que le catalyseur commence à perdre ses performances car on est près de la température limite (540°C).

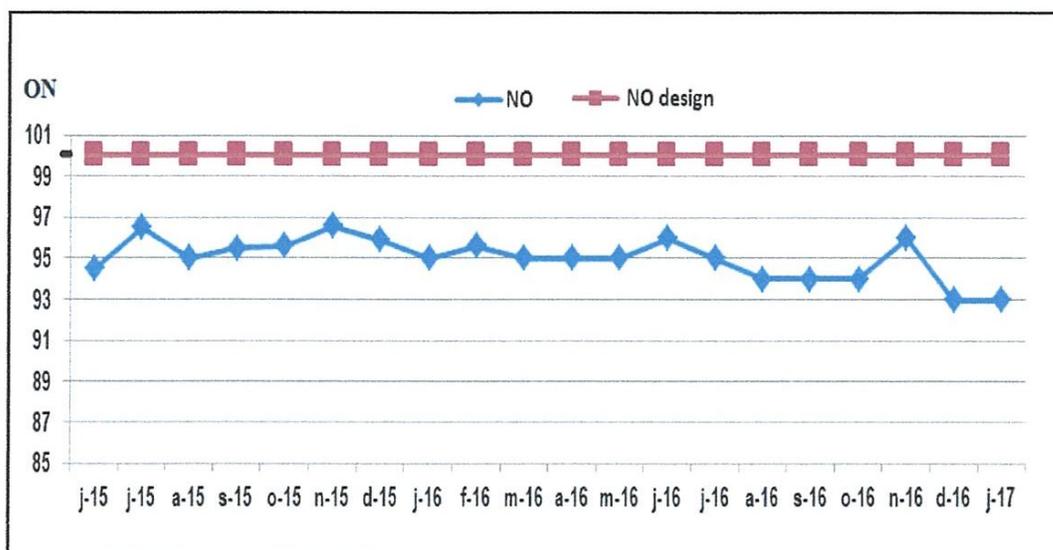


Figure IV.8 : *variation de l'indice d'octane recherché en fonction du temps*

D'après la courbe de variation de la température WAIT, on observe que l'augmentation des températures moyennes d'entrée des réacteurs est moins que celle de design, donc on constate que la vitesse de désactivation du catalyseur est moins que celle de design. Ces résultats seront comparés avec le calcul de désactivation par la méthode UOP et permettront d'évaluer cette procédure, (vitesse de désactivation = $1.52/2.84 = 0.5$) mais toutes ces élévations de température montrent bien que le catalyseur est épuisé et commence à perdre ses performances.

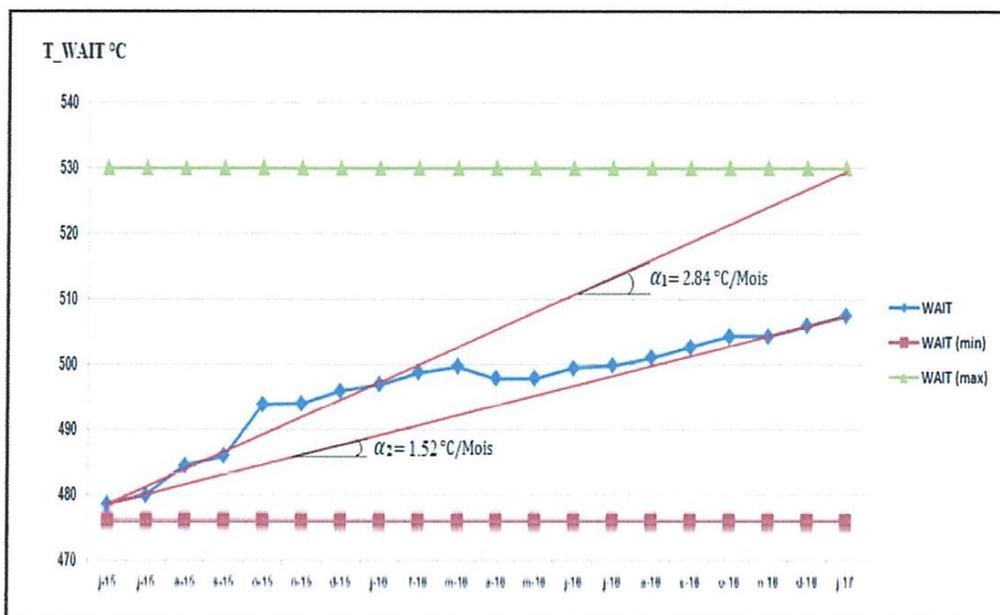


Figure IV.9 : Variation des températures moyennes d'entrée des réacteurs en fonction du temps

IV.4.2 Procédure de régénération : [12]

La procédure de régénération de catalyseur UOP R-86 s'effectue selon les étapes suivantes :

- Préparation/Bonification à l'azote,
- Combustion,
- Oxydation, chloration (Oxychloration)
- Réduction,
- Présulfuration.

IV.4.2 .1 Préparation/Bonification à l'azote

L'oxygène présent dans le système doit être chassé avant l'introduction d'air pour la combustion du coke.

- 1- Pressuriser la section catalytique avec N_2 avec une pression allant de 0.7 à 4 kg/cm^2 .
- 2- Dépressuriser la section catalytique à 0.1 kg/cm^2 à travers l'évent vers la torche. Répéter cette étape jusqu'à ce que le gaz torché contienne moins de 0.3 mol% d' O_2 comme indiqué par les analyseurs portatifs d'oxygène.

L'oxygène présent dans le système doit être chassé avant l'introduction d'air pour la combustion du coke.

- 1- Pressuriser la section catalytique avec N_2 avec une pression allant de 0.7 à 4 kg/cm^2 .
- 2- Dépressuriser la section catalytique à 0.1 kg/cm^2 à travers l'évent vers la torche. Répéter cette étape jusqu'à ce que le gaz torché contienne moins de 0.3 mol% d' O_2 comme indiqué par les analyseurs portatifs d'oxygène.
- 3- Tout en maintenant une pression positive d'azote, torcher ou installer toutes les platines d'isolation requises. Vérifier que le générateur de vapeur a un bon niveau d'eau pour la circulation.

IV.4.2.2 Combustion :

La combustion s'effectuera à une température entrée réacteur de 385 °C et une concentration d'oxygène maximum de 0.8 mol% au niveau du refoulement du compresseur.

Cette étape a pour but de minimiser l'emballement de la température ce qui engendre l'endommagement du catalyseur pendant l'étape d'oxydation.

- 1- Pressuriser la section catalytique avec l'azote à une pression 3.5 kg/cm^2 .
- 2- Démarrer le compresseur de gaze de recyclage selon la procédure. Continuer à pressuriser le système jusqu'à la pression demandée.
- 3- Etablir une circulation maximale d'azote et allumer les fours pour avoir une température d'entrée réacteur à 385 °C à raison de 50 °C/h
- 4- Une fois que toutes les températures sorties réacteurs sont alignées. Fermer les vannes fond ballon séparateur (V5) et procéder au remplissage de ce dernier avec un niveau de 50 % de BFW.
- 5- Disposer les condenseurs du circuit catalytique et entamer la circulation d'eau de refroidissement.

Contrôler la température sortie fond ballon séparateur durant la circulation eau- soude.

- 6- Entamer la circulation d'eau à travers les différents condenseurs et ballon séparateur en mettant en marche (100 m^3/hr).

- 7- Remplir et drainer le séparateur au moins 3 fois afin d'éliminer tous hydrocarbures et résidus restants. Maintenir la circulation d'eau durant toute la durée de l'étape combustion.
- 8- Remplir le séparateur avec l'eau de chaudière à un niveau de 40 n%, ensuite le remplir jusqu'à 50 % avec soude pour avoir un mélange ; PH= 7.5 à 8.0, base fort (NaOH) 1.5 à 2.0 % en poids, solides < 7.0 % en poids.
- 9- Injection d'air dans le système progressivement de 0.3 à 0.8 mol% d'oxygène.
- 10- Aligner entrées réacteurs à la température 385 °C. Maintenir cette température sorties réacteurs jusqu'à stabilisation.
 - a- Température maximale à ne pas dépasser (lit et/ou sortie) = 455 °C.
 - b- Température maximale Delta T = 70 °C.
 - c- Teneur O₂ Max= 0.8 mol%

Vérifier l'état de combustion par une diminution de la concentration de l'oxygène du gaz et augmentation du Delta T dans les réacteurs.

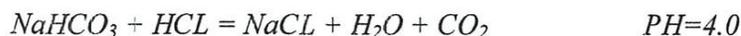
Ne pas dépasser 455 °C de température sortie réacteur.

Les températures élevées pendant la combustion peuvent engendrer une agglomération de platine et une réduction de la surface spécifique du catalyseur. Ajuster le débit d'air afin de maintenir la température sortie réacteur.

11-Après l'introduction d'air dans le système, démarrer l'injection du DCP (1,1-Dichloropropane) à l'entrée du réacteur R2 et R4. Le rapport d'injection au R2 et de 20 :1 de l'eau au chlore et de 30 :1 au R4. Contrôler du HCL sortie réacteurs.

12-Pour protéger l'unité contre la corrosion, la solution de soude/eau doit être contrôlée. Si la concentration de NaOH diminue en dessous de 1.5 % en poids. Réduire le niveau du séparateur jusqu'à 10 %, puis le remplir jusqu'à 40 % de niveau d'eau de chaudière (BFW) et ajouter la soude (25 baume) de à un niveau de 50 %.

Dans la solution de soude/eau, les réactions suivantes ont lieu durant la régénération, pendant que ces réactions progressent, le PH de la solution sera réduit.



Le NaHCO₃ réagit avec HCL, le PH de la solution changera très lentement jusqu'à consommation totale de NaHCO₃ ; un ajout minime d'HCL fera diminuer rapidement le PH à 4 et moins.

13- S'il y a présence de solides dans le mélange soude/eau dépassant 10.0 BE, mesuré par un hydromètre, vider le séparateur jusqu'à un niveau de 10 %, puis le remplir avec BFW jusqu'à 50 % de niveau, drainer totalement le séparateur avant d'introduire la soude fraîche et l'eau de chaudière BFW.

Le moussage dans le séparateur peut se produire si la concentration en matières solides dépasse 10 % en poids. Ce dernier entraîne le sodium qui provoque un bouchage du demister et empoisonnement du catalyseur.

14- La combustion est considérée achevée, quand le Delta T des réacteurs se stabilise à son niveau initial (delta T = 0 °C) pendant une durée de 4 heures, avec une concentration en oxygène de 0.3 à 0.8 mol% dans le circuit catalytique.

15- Drainer fréquemment tous les bas points dans le circuit catalytique.

La combustion de n'importe quel coke résiduel s'effectue à une haute température et une concentration élevée d'O₂ et ; ceci est la preuve que le coke est totalement éliminé avec un taux de combustion limité.

Le taux élevés d'injection de chlore sont maintenus durant cette phase.

- Augmenter les températures entrées réacteurs à partir de 385 °C jusqu'à la température désirée, à raison de 50 °C/h pour une durée de 4 heures et plus, tout en maintenant la concentration en oxygène dans le gaz de recyclage entre 0.6 à 0.8 mol%.

R-2 : 482 °C / R-3 : 488 °C / R-4 : 510 °C / R-5 : 510 °C

Vérifier l'état de combustion par une diminution de la concentration en oxygène du gaz de recyclage et augmentation de la Delta T dans les réacteurs.

Une fois les températures entrées réacteurs sont alignées, il y a lieu d'augmenter la concentration d'oxygène dans le circuit catalytique allant de 5 à 10 mol% au de la 4 heures. Ceci marque le début officiel de la phase d'oxydation (16 heures).

Vérifier l'état de combustion du coke résiduel par augmentation de la Delta T au niveau des réacteurs.

IV.4.2.3 Oxydation, chloration (Oxychloration):

L'oxydation du catalyseur est nécessaire, afin d'accomplir la phase de combustion, et activer les sites réactionnels et maintenir une dispersion totale sur la surface du catalyseur.

- 1- Augmenter le taux d'injection de DCP (1,1-Dichloropropane) afin d'obtenir un rapport eau/chlore de 1 à 8 :1 au niveau du réacteur R-2. Un minimum de 50-100 ppm d'HCL est détecté à toutes les sorties de réacteur durant l'oxydation.
- 2- S'assurer que les températures de sorties réacteurs sont stabilisées et la concentration d'oxygène est au-dessus de 5 % avant de commencer la phase de 16 heures. Maintenir les températures entrées réacteurs à la température désirée, et la concentration en oxygène entre 5 – 9 mol %. Une concentration en dessous de 5 % fera prolonger cette phase au-delà de 16 heures.

Maintenir la circulation de la solution de soude/eau durant toute la durée de l'étape d'oxydation, tout en respectant les conditions suivantes :

PH = 7.5 à 8.0, base fort (NaOH) 1.5 à 2.5 % en poids, solide <7 % en poids.

- 3- Une fois l'oxydation est achevée, arrêter pompe d'injection de DCP (1,1-Dichloropropane) et drainer le ballon séparateur. La pompe du fond de séparateur devrait continuer pendant cette étape.
- 4- Remplir le séparateur avec l'eau de chaudière (BFW) jusqu'à un niveau de 75 %. Plus fermer la vanne (BFW) et drainer le séparateur. Répéter cette étape plusieurs fois jusqu'à ce que l'eau soit débarrassée de la soude et des matières solides.
- 5- Maintenir les températures entrées réacteurs à la température désirée et la concentration en oxygène entre 5-9 mol % pendant le remplissage et drainage du séparateur. Etapes 6 et 7 durant 2 heures.
- 6- Une fois que l'eau a été drainé du séparateur, réduire la température sortie fours à raison de 50 °C/h jusqu'à ce que les températures sortie soient 205 °C. Aussi, maintenir une circulation maximale de gaz de recyclage à la pression du séparateur 6.5 kg/cm² et une concentration d'oxygène > 5 mol% durant le refroidissement.

Le non maintien de la teneur en oxygène dans le système peut conduire à une réduction inappropriée du catalyseur.

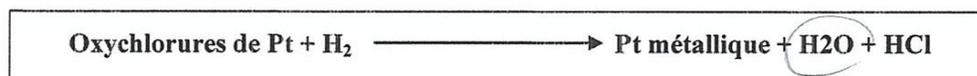
- 7- Quand les températures sorties réacteurs sont en dessous de 205 °C, éteindre les fours en laissant 02 pilotes allumées dans chaque four ainsi ils se refroidissent graduellement afin d'éviter d'allonger la période prochaine de chauffage. Couper l'injection d'air et arrêter le compresseur de recyclage. Platiner l'aspiration et refoulement du compresseur, et bonifier le compresseur avec de l'azote.

L'oxygène, monoxyde de carbone et dioxyde de soufre doivent éliminer de l'unité. Avant l'introduction de l'hydrogène pour la phase de réduction du catalyseur.

- Dépressuriser la section réactionnelle jusqu'à 0.1 kg/cm².
- Pressuriser jusqu'à 0.7 kg/cm² et dépressuriser la section réactionnelle jusqu'à 0.1 kg/cm² à travers l'évent vers torche. Répéter cette étape jusqu'à ce que le gaz de recyclage contienne moins de 0.3 mol% d'O₂, 0.1 mol de CO et 50 ppm de SO₂, comme indiqué par les analyseurs portatifs.
- Une fois la bonification terminée, la maintenance pour dé-platiner le système, et enlever la tuyauterie supplémentaire concernant la régénération (la tuyauterie d'injection de soude, tuyauterie d'injection d'air, .. etc.)

IV.4.2.4 Réduction :

La phase de réduction est accomplie par l'introduction d'hydrogène dans l'unité, ensuite augmenter les températures des réacteurs à 482 °C. Cette température doit être maintenue pour une heure au minimum pour une réduction complète du métal, La réaction chimique consomme de l'hydrogène (réactifs) et produit de l'eau et de l' HCl :



L'élimination de l'eau de la surface catalytique est lente, il y a lieu d'augmenter du gaz de recyclage afin de chasser rapidement cette eau. . La réduction est réalisée graduellement.

- 1- Vérifier l'état des platines installées (Disc à huit, anneaux, etc)
- 2- Chasser l'azote présent dans l'unité, en injectant N₂ au refoulement du compresseur, en passant par le circuit catalytique et évacuer vers l'atmosphère à travers le

séparateur. Maintenir la dépressurisation jusqu'à ce que le gaz de purge contienne moins 0.3 mol% d'O₂ et 0.1 mol% de CO.

- 3- Après fin de la dépressurisation, fermer l'évent et augmenter la pression dans le système jusqu'à 6.5 kg/cm² avec l'azote additionnel. Vérifier l'état des brides.
- 4- Si aucune fuite n'est détectée, dépressuriser la section catalytique vers torche et drainer les point bas.
- 5- Pressuriser le système avec de l'hydrogène provenant l'unité platforming à la pression design.

La pureté d'hydrogène doit être supérieure à 70 % tout de la phase de réduction.

- 6- Démarrer le compresseur de gaz de recyclage. Maintenir la pression du système.
- 7- Etablir une circulation maximale d'hydrogène et allumer les fours pour une température d'entrée réacteur à 482 °C à raison de 50 °C/h.
- 8- Durant la période d'augmentation des températures de réacteurs, drainer périodiquement le séparateur et tous les points bas dans la section froide du circuit de gaz de recyclage.

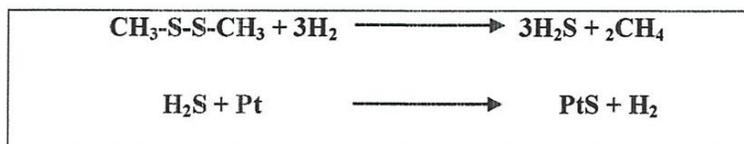
L'eau commencera à se former à la température sortie réacteur à 260 °C. Cette eau doit être drainée et collectée pour pouvoir évaluer l'étape de réduction.

- 9- Maintenir les températures sorties réacteurs à 482 °C pendant 2 h et 30 mn. Si le liquide continue à s'accumuler dans les bas point du système après une heure, il y a lieu continuer le drainage du ballon séparateur et tous les point bas de la section froide de circuit de gaz de recyclage.
- 10- Une fois que la réduction est complète, réduire les températures d'entrées réacteurs à 372 °C à raison de 50 °C/h pour la préparation de la phase pré-sulfuration.

IV.4.2.5 Pré-sulfuration :

La pré-sulfuration a pour but de désactiver le catalyseur frais après régénération jusqu'à ce que le catalyseur soit à nouveau mis au contact avec les hydrocarbures.

- 1- Mesurer la teneur en H₂S du gaz de recyclage. Si le gaz de recyclage ne contient d'H₂S ; il y a lieu d'injecter le soufre avant d'introduire la charge. Mais ; s'il y a traces de soufre, il y a lieu d'injecter la charge.



L'injection maximale ne doit pas excéder 0.05 % en poids de soufre, basé sur le poids du catalyseur.

- 2- Mesurer le maximum DMDS (Disulfure de diméthyle) à injecter dans le pot d'injection comme indiqué dans le tableau ci-dessous :

Réacteur	DMDS (L)
R-2	7
R-3	11
R-4	39
R-5	39

- 3- Une fois le DMDS (Disulfure de diméthyle) à été injecté, il y a d'entamer le démarrage du la section catalytique. Avec comme objectifs, le maintien des températures sorties réacteur (476-480 °C) jusqu'à ce que le taux d'humidité dans le gaz de recyclage soit inférieur à 300 ppm. Cette étape durant 4 - 5 jours.

Après que la sulfuration est achevée, les températures entrées réacteur peuvent être maintenus à 372 °C pendant 12 heures avant l'injection de la charge.

Le schéma regroupant tout le Mécanisme de régénération est représenté sur la **Figure IV.10**.

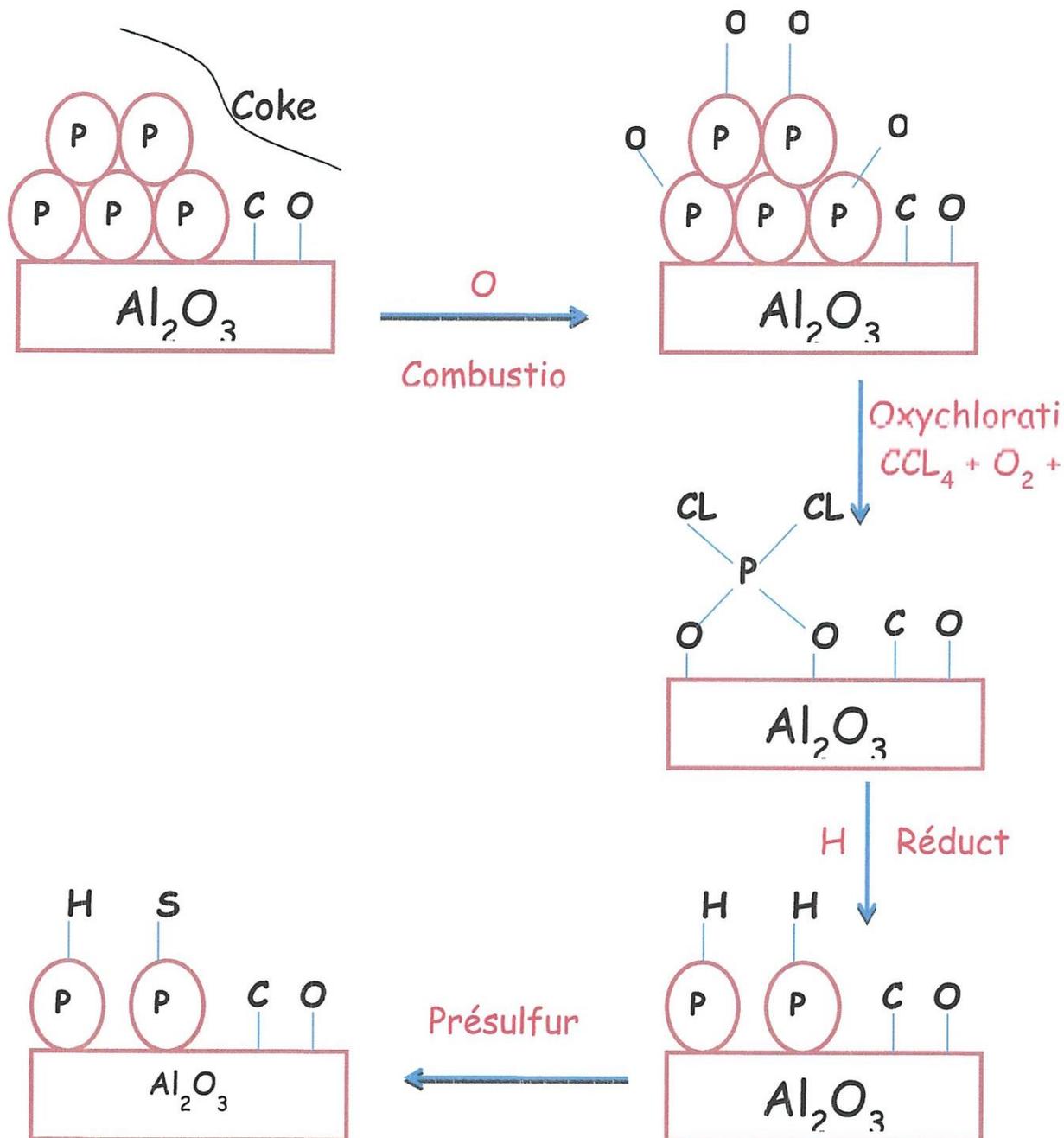


Figure IV.10 : Cycle régénération du catalyseur UOP-R86.

IV.4.3 Calcul et contrôle qualitatif de la régénération[5]

Pour une procédure de régénération bien réalisée et pratiquement correctement appliquée, l'opération doit suivre un protocole des calculs théoriques à partir des données opératoires réelles sur site. Ces calculs théoriques permettent de mieux confirmer diverses étapes pratiques au cours de l'opération de régénération.

Calcul la quantité de coke formé dans les quatre réacteurs (brûlé pendant la combustion), pendant le cycle, la quantité d'oxygène consommée pour brûler tout le coke formé, et le DCP (1,1-Dichloropropane) injecté. De même la détermination de la masse de coke formé et la masse de catalyseur dans chaque réacteur.

❖ **Calcul de la quantité de coke brûlé pendant la combustion**

La combustion du coke, nécessite l'apport d'une certaine quantité d'oxygène (débit d'air), donc pour déterminer la quantité du coke brûlé pendant la combustion ; nous avons appliqué la méthode de calcul par l'air consommé. Dans cette étape on va déterminer la quantité d'oxygène nécessaire, et la quantité du coke brûlé.

➤ *Calcul de la quantité d'oxygène nécessaire pour brûler le coke :*

Le volume d'oxygène (V_{O_2}) représente 20.95% du volume d'air V_{air} (Nm^3).

Le nombre de moles total d'oxygène sera égal à :

$$n_{O_2T}(\text{ moles }) = \frac{V_{O_2}}{22.4} = \frac{V_{air}}{22.4} * 0.2095$$

Avec V_{O_2} : volume d'oxygène dans l'air
 n_{O_2T} : Nombre de mole total d'oxygène dans l'air

Lors de la combustion du coke, on injecte le DCP. Le DCP va lui aussi brûler, donc il y aura une consommation d'oxygène. Pour calculer la quantité d'oxygène qui a servi à la combustion de DCP, il faudra calculer d'abord la quantité de DCP injecté pendant la durée de combustion.

➤ *Calcul du nombre de mole d'O₂ consommé lors de la combustion de DCP (1,1-Dichloropropane) :*

Formule chimique $C_3H_6Cl_2$, $M_{DCP}=112,99$ kg/kmol ; $\rho_{DCP}=1,156$ (Kg/L)

Calcul du volume de DCP injecté (V_{DCP}) :

$$V_{DCP}(\text{ litres }) = Q_p \times t$$

Avec Q_p : le débit de DCP injecté en L/h

Donc la masse de DCP :

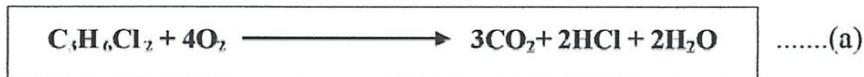
$$m_{DCP} (\text{Kg}) = \rho_{DCP} \times V_{DCP}$$

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

$$n_{DCP} (\text{kmoles}) = \frac{m_{DCP}}{M_{DCP}}$$

Calcul du nombre de moles d'oxygène pour brûler le DCP :

L'équation de la réaction chimique :



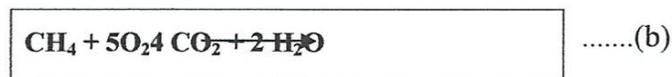
D'après L'équation(a) de la réaction chimique on remarque que le nombre de mole d'O₂ est égal à 4 fois le nombre de mole de DCP dans les conditions stœchiométriques: 1mole d'O₂ oxyde 0,25 mole de DCP.

$$n_{O_2/DCP} (\text{kmoles}) = 4 n_{DCP}$$

$n_{O_2/DCP}$: Le nombre de moles d'oxygène consommé par le DCP

Calcul de la quantité de coke brûlé :

L'équation de la réaction chimique :



Calcul du nombre de moles d'oxygène restant :

$$n_{O_2/Coke} (\text{kmoles}) = n_{O_2T} - n_{O_2/DCP}$$

Avec n_{O_2T} : le nombre de moles total d'oxygène dans l'air de circulation

$n_{O_2/DCP}$: L'oxygène consommé par le coke

Le nombre de moles de carbone brûlé :

Le nombre de moles de carbone brûlé :

D'après la réaction (b) on remarque que le nombre de moles de carbone est égal au 4/5 du nombre de mole d'oxygène restant et qui va être utilisé pour brûler le coke déposé sur la surface du catalyseur.

$$n_C \text{ (kmoles)} = \frac{4}{5} n_{O_2/Coke}$$

Avec : n_C : Le nombre de moles de carbone brûlé

Le 1/5 d'oxygène restant sera consommé par l'hydrogène H_2 .

La masse totale de carbone brûlé (m_C) :

$$m_C \text{ (Kg)} = 12,011 \times n_C$$

➤ Calcul du pourcentage de carbone brûlé dans chaque réacteur (%C R_x) :

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

$$\%C R_x = \frac{\sum \Delta T_{RX}}{\sum \Delta T}$$

Avec : $R_x = R_2, R_3, R_4, R_5$

$\sum \Delta T_{RX}$: la somme des différences de température (entrée – sortie)

D'un réacteur pendant la phase combustion (chaque heure).

$\sum \Delta T$: la somme des différences de température des 4 réacteurs.

Cette formule est donnée par la firme UOP, pour calculer le %C R_x .

Remarque :

On peut suivre la combustion du coke dans chaque réacteur à partir de l'évolution de ΔT_{RX} en fonction du temps.

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

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

$$m_{cx} = \%C R_x \cdot m_c$$

Avec $\%C R_x$: pourcentage de carbone dans les réacteurs R2, R3, R4, R5.

m_c : masse total du coke brûlé en Kg.

m_{cx} : masse de coke brûlé dans chaque réacteur en Kg.

Pour un analyse et contrôle qualitatif de la régénération du catalyseur ; c'est-à-dire du point de vue élimination du coke déposé sur la surface et colmatant les sites actifs, plusieurs méthodes de teste catalytique au niveau des laboratoires peut fournir des indications réalistes du comportement et l'état de catalyseur.

La figure IV.11. (a, b, c) représente trois photos de catalyseur bimétallique Pt-Re (le catalyseur coké, le catalyseur neuf et le catalyseur régénéré) prises au cours d'une expérience qui consiste à photographier à l'aide du microscope.



Figure IV.11 : catalyseur Pt-Re '(a) Neuf, (b) coké, (c) régénéré'

La comparaison de ces trois photos est représentée sur la IV.11.(a, b, c). D'après ces photos on peut conclure que le catalyseur régénéré a une surface presque identique à celle du catalyseur neuf.

IV.4.4 Conclusion

Les catalyseurs R86 de l'unité reforming catalytique I peuvent souffrir de multiples causes de désactivation pendant les opérations réactionnelles dans le système catalytique (Magnaformique). La l'empoisonnement des sites catalytiques par des espèces fortement adsorbées, la génération des dommages mécaniques et thermique, le frittage des particules sont indubitablement responsables d'une perte définitive d'activité (phénomène irréversible). Au contraire, la déposition d'espèces organiques sur la surface catalytique (cokage) est un phénomène réversible.

La formation du coke est favorisée par une mauvaise exploitation du procédé (paramètres très mal réglés), par la nature de la charge, de même que dépend de la sévérité de marche des réacteurs, plus on augmente la température plus on atteint rapidement la limite de fonctionnement, de même que le temps d'injection de DCP est très important à optimiser pour diminuer la vitesse de cokage.

Comme cela a été montré dans la partie précédente, plusieurs phénomènes sont susceptibles de désactiver le catalyseur R86. Des procédures ont été mises au point par le fournisseur (UOP) pour redonner à ce catalyseur leur activité initiale; Elle consiste en la dégradation totale du dépôt carboné par combustion dans de l'oxygène dilué et à température modérée suivie d'une étape de réduction. Du point de vue industriel, le catalyseur désactivé sont, préférentiellement, régénérés ex situ plutôt qu'in situ et ce pour plusieurs raisons incluant des considérations de temps, de l'économie, de sécurité et un meilleur retour de l'activité.

L'opération de l'élimination du dépôt carboné déterminée par le fournisseur est se réalise, par plusieurs étapes, particulièrement l'étape de combustion. L'agent oxydant est le dioxygène O_2 , ce qui permet, généralement, d'abaisser la température et la durée de régénération. Contrairement à ce dernier, ils ne permettent, toutefois, pas toujours d'éliminer la totalité des espèces adsorbées et certains résultats contradictoires indiquent que l'efficacité de l'agent oxydant dépend, également, de la structure chimique du dépôt mais, aussi, de la nature et de la morphologie du catalyseur.

La réactivation par oxydation en présence de dioxygène est une procédure reconnue pour son efficacité, sa facilité de mise en œuvre et sa rapidité. Cependant, à cause de la nature exothermique de la réaction de combustion, une attention toute particulière doit être apportée aux conditions de régénération : le dioxygène doit être dilué dans l'air et la température doit être contrôlée avec précaution, de manière à éviter toute surchauffe des grains de catalyseurs et les dégradations thermiques qui pourraient en découler.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Le procédé de Reforming Catalytique en particulier le système catalytique est très difficile à exploiter car il dépend de plusieurs paramètres opératoires qui ne sont pas facile à maîtriser. Ces paramètres sont comme on a vu, la nature de la charge à traiter, le débit d'hydrogène, le rapport H_2/HC , de la température de chauffe du four et des réacteurs, le taux de chlore à maintenir sur le support du catalyseur..etc. Malgré le maintien de ces paramètres au niveau recherché, la désactivation du catalyseur 'bimétallique (platine/Rhénium) UOP-R86' peut intervenir de plusieurs façons (dépôt de coke, le frittage des particules de métal et de support, le recouvrement de la surface par un dépôt d'espèces polymériques, l'empoisonnement des sites catalytiques par des espèces fortement adsorbées et la génération des dommages mécaniques et thermique). Le premier objectif de cette étude sera de participer à une meilleure compréhension de certains modes de désactivation de catalyseur.

Afin de mieux appréhender le phénomène de désactivation de catalyseur UOP-R86, des expériences similaires sur plusieurs catalyseurs de même famille ont été réalisées par les chercheurs dans le domaine de catalyse en raffinage pétrolier et particulièrement dans le reformage catalytique. Les résultats présentés précédemment ont permis de conclure que le dépôt carboné en plus d'autres raisons telles que les poisons métalliques et la génération des dommages mécaniques et thermique pouvait être considéré comme un motif responsable d'une diminution de l'activité catalytique et qu'il était possible de le dégrader. Il convient de confirmer son implication dans le phénomène de désactivation et de vérifier si son élimination est accompagnée d'une réactivation des catalyseurs employés.

La formation du coke est favorisée par une mauvaise exploitation du procédé (paramètres très mal réglés), par la nature de la charge. De même que le dépôt de coke dépend de la sévérité de marche des réacteurs, plus on augmente la température plus on atteint rapidement la limite de fonctionnement, de même que le temps d'injection de DCP est très important à optimiser pour diminuer la vitesse de cokage.

Dans cette étude j'étais intéressé aussi à la procédure de la régénération du catalyseur UOP-R86 qui est l'étape clé de la durée de vie d'un catalyseur, en suivant les différentes étapes de l'opération. Une présentation d'une méthodologie de calcul et de contrôle qualitatif

de la régénération (la masse de coke brûlée dans chaque réacteur, la consommation d'oxygène ainsi que la consommation de DCP) s'avèrent indispensables et nécessaires.

Résumé

Résumé :

Les catalyseurs de l'unité Reforming catalytique I se désactivent principalement par le dépôt de coke, le frittage des particules de métal et de support, le recouvrement de la surface par un dépôt d'espèces polymériques (dépôt carboné), l'empoisonnement des sites catalytiques par des espèces fortement adsorbées et la génération des dommages mécaniques et thermique.

L'objectif de ce travail est de l'étude du problème de désactivation du catalyseur 'UOP-R 86' :

La cause majeure de désactivation de catalyseur est la formation d'un dépôt carboné limitant l'accès des réactifs aux sites actifs, pour une opération en lit fixe environ 1 à 2 atomes de carbone de la charge sur un million se déposent sur le catalyseur sous forme de coke. Par ailleurs, au cours du temps, la dispersion du platine diminue très lentement; cette évolution peut être accélérée par divers incidents comme la perte de chlore par exemple ou la présence de points chauds dans le lit catalytique.

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.

Dans ce chapitre, la problématique de désactivation du catalyseur de la section catalytique sera présentée, discutée. Cette partie sera divisée en deux parties :

Le premier s'intéressera aux différentes influences pouvant agir sur le catalyseur et les principaux motifs de désactivation.

Enfin, la deuxième partie de ce chapitre s'orientera vers la procédure de régénération de catalyseur UOP R-86 avec leurs étapes plus ou moins détaillés

ANNEXES

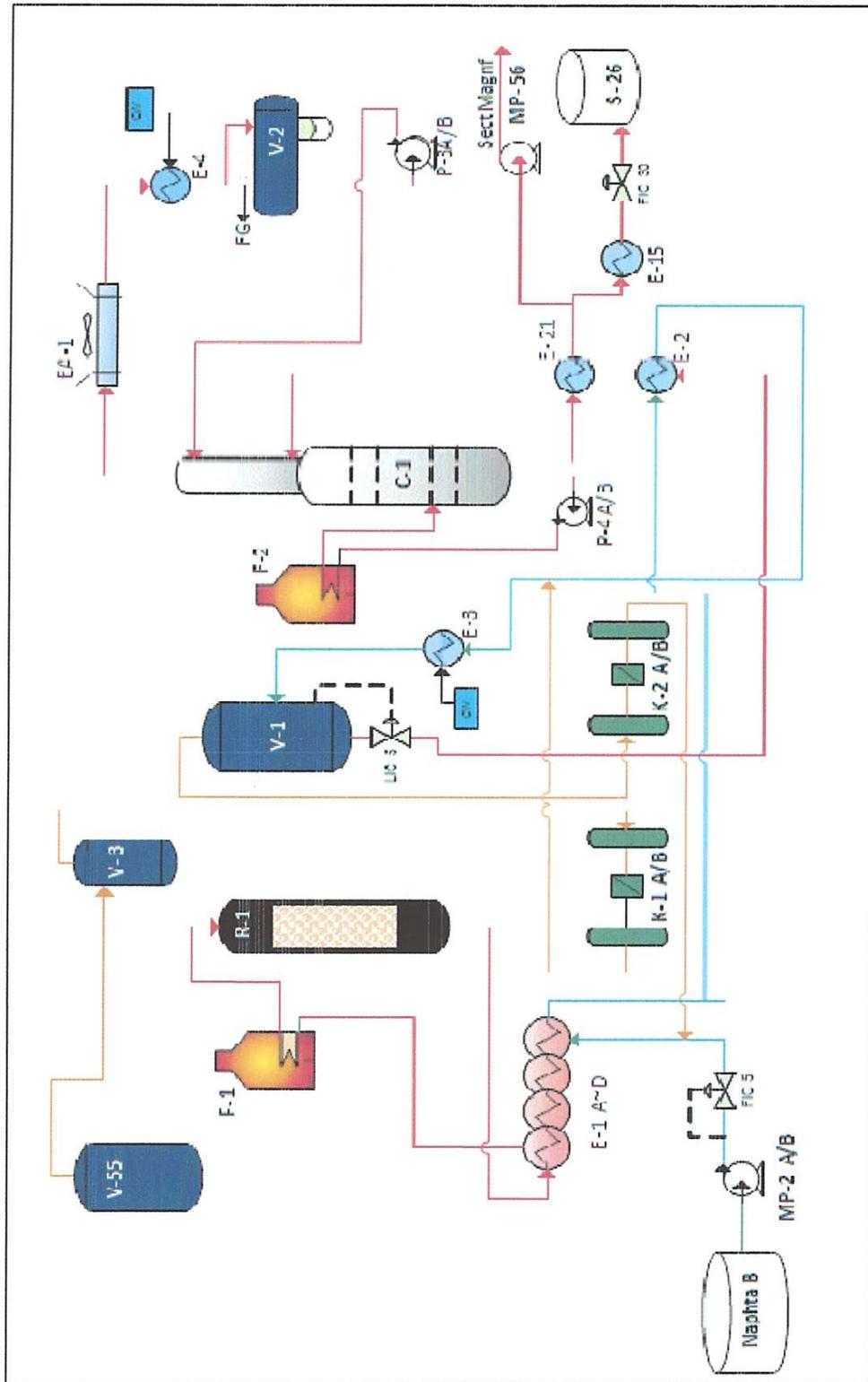


Figure III.1: Schéma globale de la section prétraitement

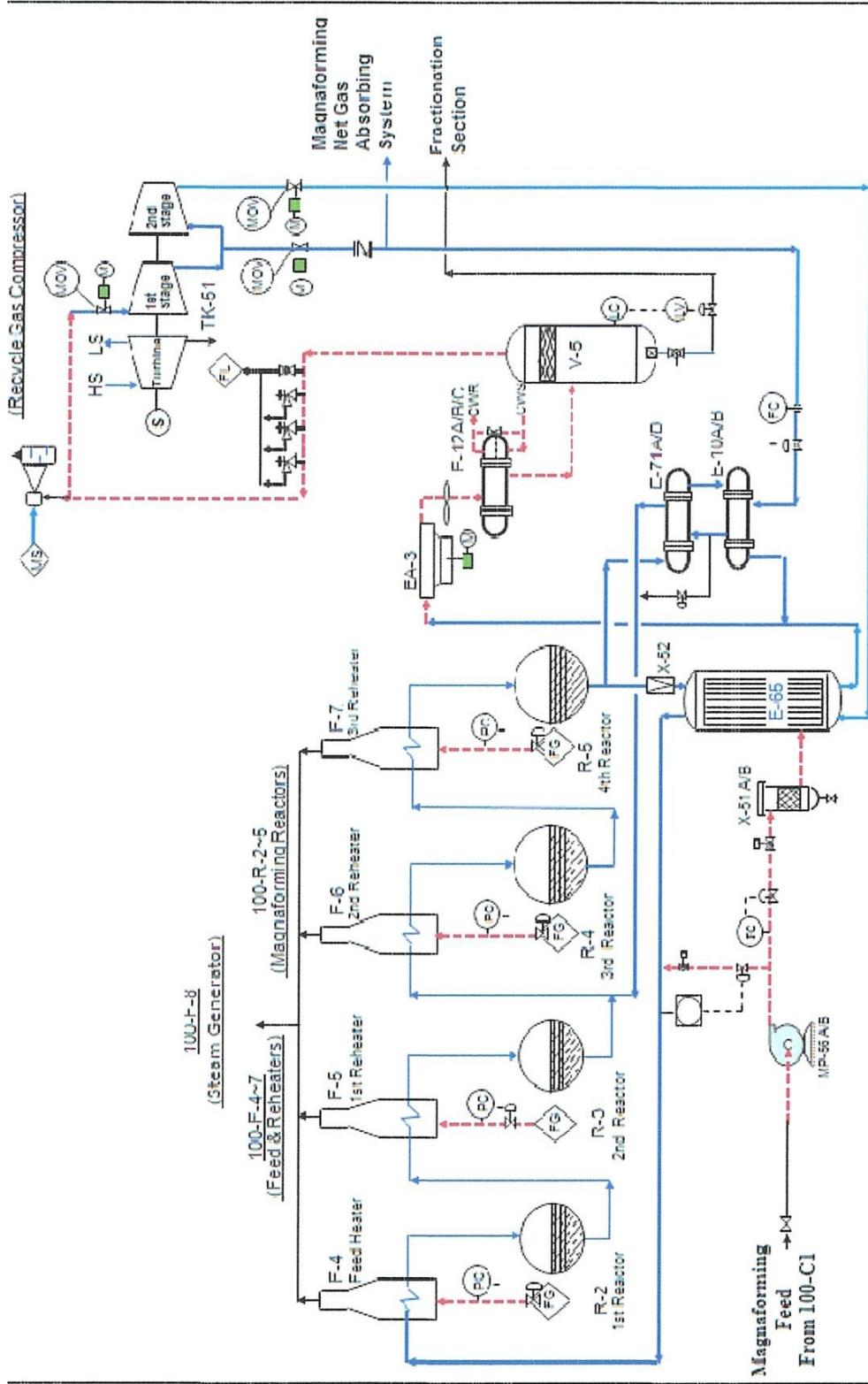


Figure III.2 : Schéma globale de circuit catalytique 'Magnaforming'

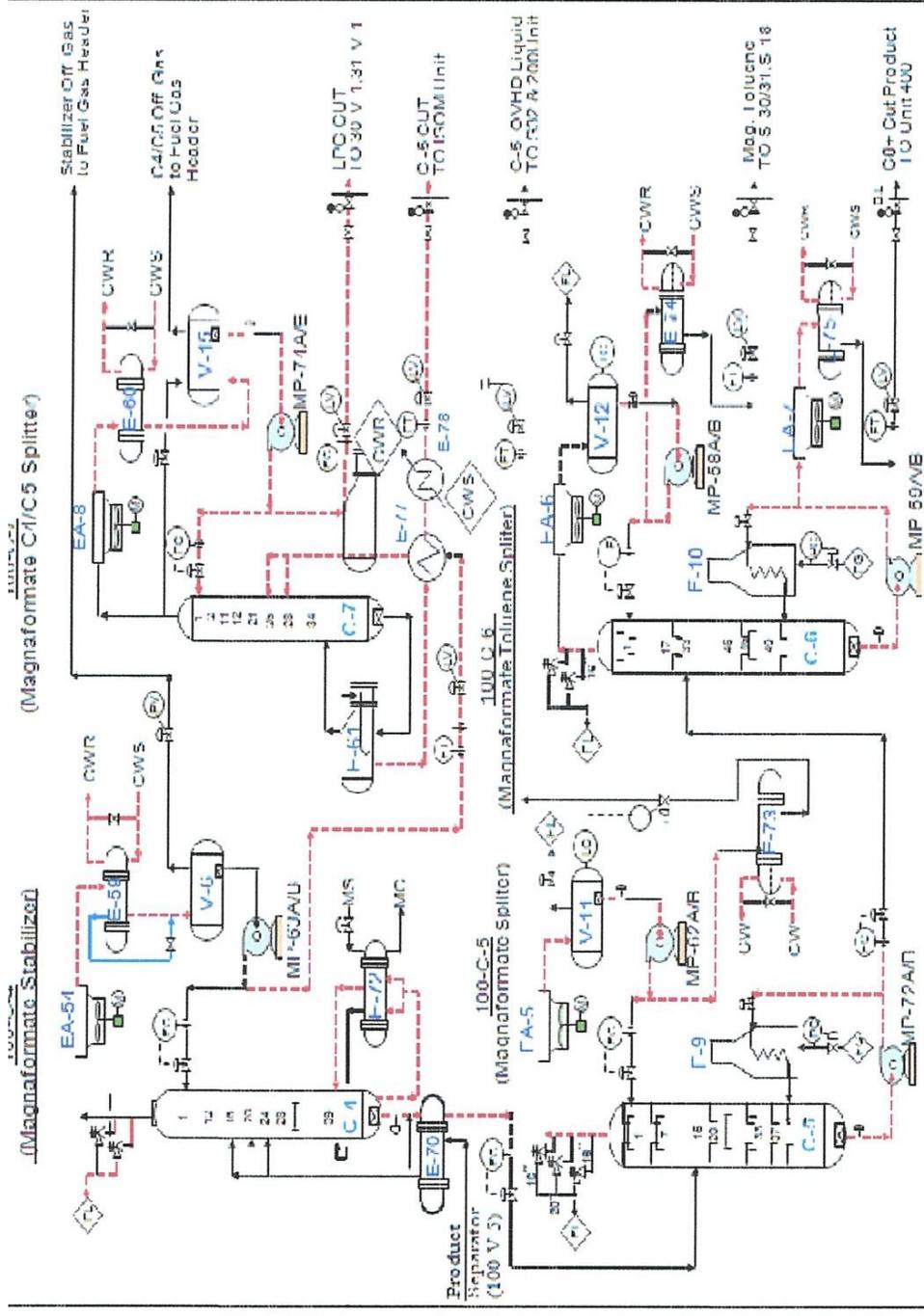
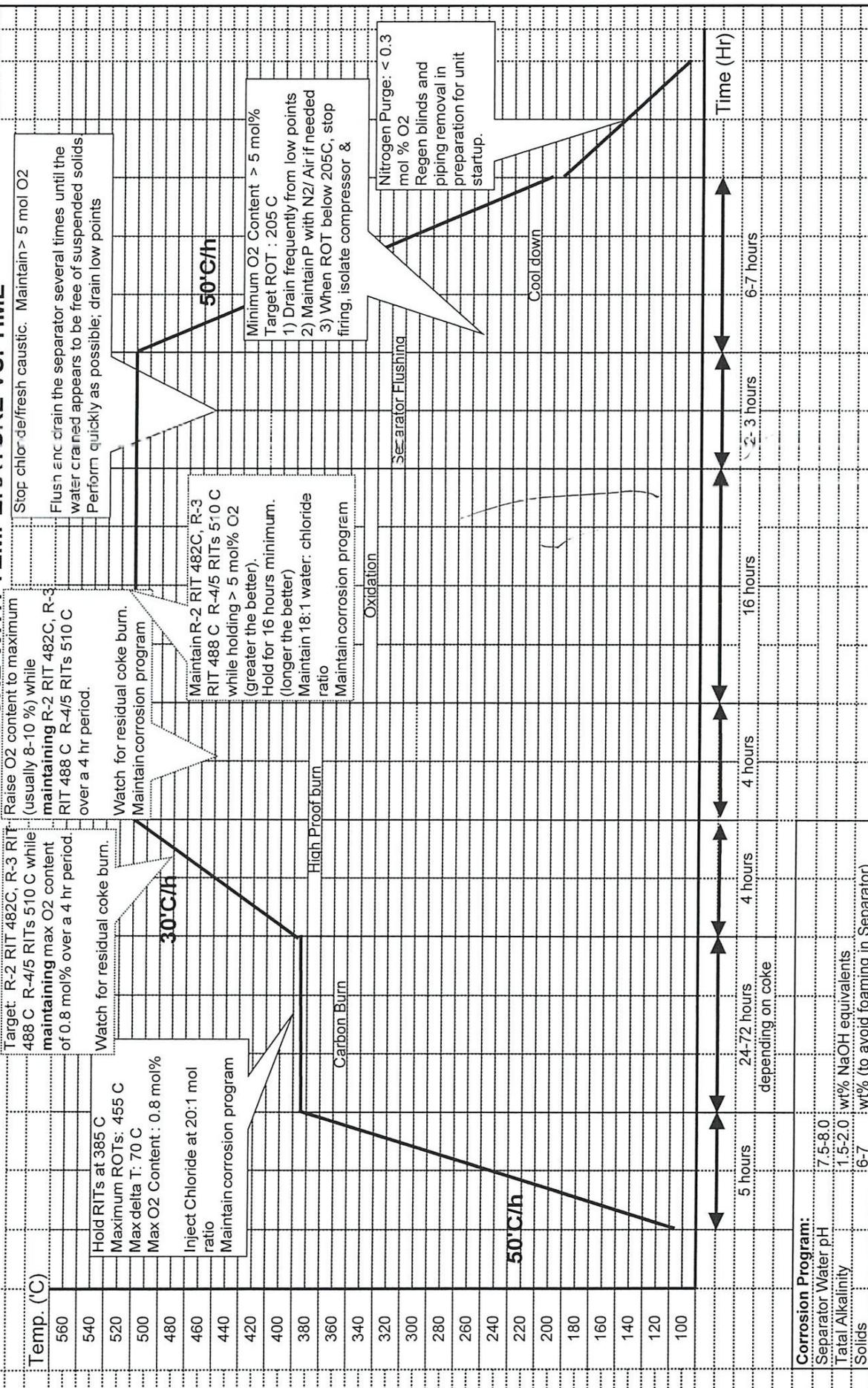


Figure III.3 : Schéma globale de la section fractionnement

U-100M REGENERATION PROCEDURE WITH TEMPERATURE VS. TIME



U-100M REGENERATION WITH TEMPERATURE VS. TIME

Pressure, min H2 partial P: 4.0 kg/cm2
 Target ROT : 482 C
 Drain separator and all low points
 Hold ROT 482 C until no significant water accumulation. Hold for at least 1 hour
 Reduce to 371 C RIT and prepare for feed introduction

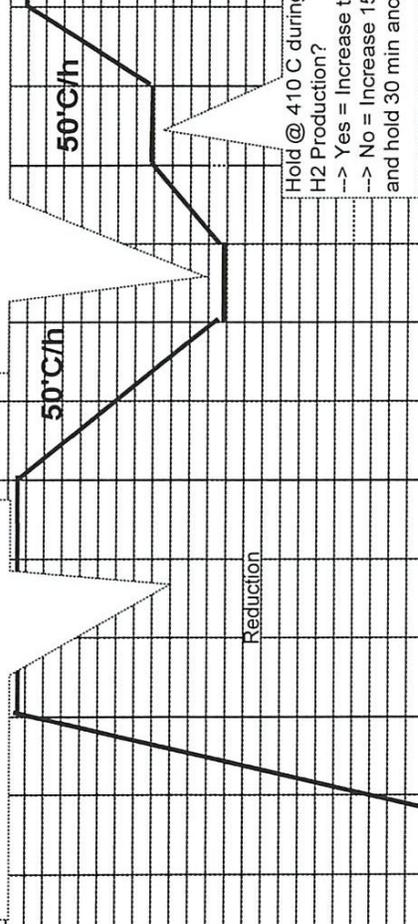
Inject DMDS if no trace amount of H2S is observed at the reactor outlets.
 -Feed cut-in @ 371 C RIT with 50% of design flow or minimum of LHSV = 0.75
 -Follow Chloride Injection Program, depend on the recycle gas moisture

Normal OperationSOR:
 R-2: 476 C
 R-3: 486 C
 R-4: 486 C
 R-5: 486 C

0.5 wtppm Cl on feed

Hold @ 476 C R-2 RIT and 480 C for R-3/4/5 RIT during dry-out conditions.
 - Continue to follow chloride injection program until RG moisture < 30 ppm
 Note: these higher RIT helps accelerate drydown

Hold @ 410 C during 30 min H2 Production?
 --> Yes = Increase to 480 C
 --> No = Increase 15 C more and hold 30 min and repeat

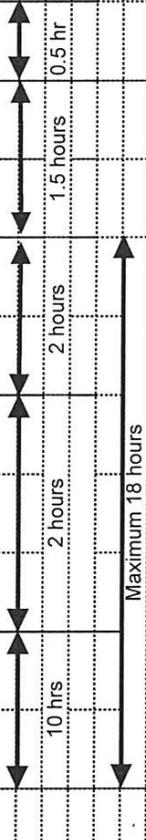


FEED-IN

50°C/h

Recycle Gas Moisture (mol ppm)	Chloride Adding Rate (wt ppm on Feed)	DCP Injection Rate		
		Based on 50% Feed (71 t/h)	Mix Rate	Based on 100% Feed (145 t/h)
Over 500	10 wt. ppm	1	X	2
300 ~ 500	6 wt. ppm	0.6	X	1.2
200 ~ 300	4 wt. ppm	7.5	10:1	0.8
100 ~ 200	2 wt. ppm	3.7	10:1	3.9
30 ~ 100	1 wt. ppm	1.9	10:1	2
< 30	Normal (0.52)	1	10:1	1

Time (Hr)



Maximum 18 hours

RG Recycle Gas
 WAIT Weight Average Inlet Temperature
 DCP Dichloropropane

REFERANCES

Références

- [1] Présentation de la Raffinerie Skikda.
https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&cad=rja&uact=8&ved=0ahUKEwjet9_RjffSAhViOJoKHfeXAFgQFggbMAA&url=https%3A%2F%2Fjosephmerlin.wordpress.com%2F2014%2F12%2F29%2Frappport-de-stage-ra1k-skikda-algerie%2F&usq=AFQjCNH06vWTcHDhY3BJG9U4NF9iL3qpJA
- [2] Définition de la cheminée solaire.
<https://cours.espci.fr/site.php?id=196&fileid=698>
- [3] *Programme de réhabilitation des raffineries pour la production des carburants propres en Algérie*, Journées d'études les 16 et 17 Novembre 2001 Promotion des carburants propres.
- [4] Kenef youcef *Etude et calcul de vérification d'une unité de production d'essence sans plomb*, 2006.
- [5] Touares abdessatar, Bensaadallah fayçal, Suivi et contrôle qualitatif de la régénération du catalyseur UOP (R62) du platforming Raffinerie, Skikda, 2007.
- [6] P.leprince "Le raffinage de pétrole - procédés de transformation- " Tome -III- 3^{ème} édition, édition Technip paris (1998).
- [7] George J. Antos, *Catalytic_Naphtha_Reforming*, 2004.
- [8] J.F.Le page "Catalyse de contact" édition Technip paris (1978).
- [9] P.Withier "Raffinage et génie chimique" Tome -I- 1^{ère} édition, édition Technip paris (1972).
- [10] Jiri Kalous "UOP Memorandum"(23/03/2007).
- [11] Operating Manual_U100-Reforming Catalytique I, Raffinerie de Skikda.
- [12] Fichier-Procédure de régénération de catalyseur UOP R-86 chargé dans les réacteurs de l'unité 100, Reforming Catalytique I, Raffinerie de Skikda.
- [13] Manuel de programmation, Département Planification - Programmation Raffinerie de Skikda.
- [14] FICHE TECHNIQUE DES CATALYSEURS UOP- R-86 Catalyst Background, Raffinerie de Skikda.

Résumé :

Les catalyseurs de l'unité Reforming catalytique I se désactivent principalement par le dépôt de coke, le frittage des particules de métal et de support, le recouvrement de la surface par un dépôt d'espèces polymériques (dépôt carboné), l'empoisonnement des sites catalytiques par des espèces fortement adsorbées et la génération des dommages mécaniques et thermique.

L'objectif de ce travail est l'étude du problème de désactivation du catalyseur 'UOP-R 86' :

La cause majeure de désactivation de catalyseur est la formation d'un dépôt carboné limitant l'accès des réactifs aux sites actifs, pour une opération en lit fixe environ 1 à 2 atomes de carbone de la charge sur un million se déposent sur le catalyseur sous forme de coke. Par ailleurs, au cours du temps, la dispersion du platine diminue très lentement; cette évolution peut être accélérée par divers incidents comme la perte de chlore par exemple ou la présence de points chauds dans le lit catalytique.

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.

