

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Université M'hamed Bougara- Boumerdes

جامعة أمحمد بوقرة- بومرداس



Faculté des Hydrocarbures et de la Chimie

Département : Génie des procédés Chimiques et Pharmaceutiques

Mémoire de Master

Présenté par

LAKHAL Ahmed Chamsedine

&

RAHEM Mohammed Elamine

Filière : Hydrocarbures

Spécialité : Technologie de la pétrochimie

**Modélisation et optimisation du procédé de régénération
du catalyseur CR401 dans l'unité de reformage
catalytique CCR 520 de la raffinerie RA1G par plan
composite centré**

Devant le jury :

Mr. KADDOUR	Omar	Prof	UMBB	Président
Mr.SAOUD	Abdessalem	Prof	UMBB	Examineur
Mme.BENMABROKA	Hafsa	MCB	UMBB	Examineur
Mme. BENHATHAT	Amal	MCA	UMBB	Encadrant

Remerciement

Nous tenons à remercier Allah, le tout puissant de nous avoir Donnés le courage, la volonté et la patience pour réaliser ce travail.

Nos sincères gratitudes au Dr. BENHATHAT Amel pour la qualité de son enseignement, son orientation et ses conseils. Nos remerciements à tous les membres du jury pour avoir bien voulu examiner et juger ce travail. Nos remerciements s'adressent aux travailleurs de l'unité reforming catalytique au niveau du complexe RA1G Alger, plus particulièrement à Mr. BOUDJELIDA Medrar ingénieur technique de l'unité, pour ses précieux conseils et pour nous avoir mis à l'aise dès le premier jour, pour le soutien et l'encouragement qu'il nous a témoignés toute la durée de notre stage et qui nous ont permis la réalisation de ce travail. Nous avons profondément apprécié de travailler avec lui grâce à ses grandes compétences scientifiques et son enthousiasme communicatif. Nos remerciements vont à tout le personnel que nous avons contacté durant la période de stage.

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

Enfin, nos remerciements vont à toutes et à tous nos camarades de promotion 2022-2023, et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin au bon déroulement de ce mémoire.

En conclusion, nous offrons nos sincères remerciements et salutations sincères à YAHIAOUI Othman (Technicien d'intervention ppl nv 2), où il était celui qui nous a le plus aidé à obtenir cette belle opportunité d'accomplir ce travail en entreprenant toutes les démarches pour l'obtention du stage dans l'Unité 520

Résumé

Le procédé de reformage catalytique continu est très difficile à exploiter car il dépend de plusieurs paramètres opératoires qui ne sont pas faciles à maîtriser. Ces paramètres sont : le débit d'hydrogène, le rapport H₂/HC, la température de chauffe du four et des réacteurs, le taux de chlore à maintenir sur le support du catalyseur, la vitesse spatiale...etc

Pour cela nous avons fait un suivi réel attentif sur tous ces paramètres qui ont un effet sur la régénération du catalyseur, Cette étude vise à comprendre le fonctionnement de la régénération, et puis nous avons fait une optimisation des paramètres pour un fonctionnement optimal en utilisant Design-Expert 13. Ceci est dû au rôle principal du catalyseur dans le procédé.

Abstract

The continuous catalytic reforming process is very difficult to operate because it depends on several operating parameters that are not easy to control. These parameters are: the hydrogen flow rate, the H₂/HC ratio, the heating temperature of the furnace and the reactors, the chlorine rate to be maintained on the catalyst support, the space velocity...etc

This study aims to understand the operation of the regeneration, and then we made an optimization of the parameters for an optimal operation using Design-Expert 13. This is due to the main role of the catalyst in the process.

ملخص

من الصعب جداً تشغيل عملية الإصلاح التحفيزي المستمر لأنها تعتمد على العديد من معاملات التشغيل التي يصعب التحكم فيها. هذه المعاملات هي: معدل تدفق الهيدروجين ، ونسبة H₂ / HC ، ودرجة حرارة التسخين للفرن والمفاعلات ، ومعدل الكلور الذي يجب الحفاظ عليه في دعم المحفز ، وسرعة الفضاء ... إلخ.

تهدف هذه الدراسة إلى فهم عملية التجديد ، ثم قمنا بتحسين المعاملات من أجل التشغيل الأمثل باستخدام Design-Expert13 ويرجع ذلك إلى الدور الرئيسي للمحفز في العملية.

TABLE DES MATIERES

Remerciement	
Résumé	
TABLE DES MATIERES	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction générale	1
Chapitre I	Présentation de l'entreprise
I.1. Présentation de l'entreprise	3
I.2. Présentation de la raffinerie d'Alger	3
I.2.1. Historique	3
I.2.2. Situation géographique de la raffinerie	4
I.2.3. Capacité de production	4
I.2.4. Principales installations de la raffinerie RA1G	5
I.3. Généralités	8
I.3.1. Le Pétrole	8
I.3.2. Composition élémentaire de pétrole brut et leurs divers groupements	8
I.3.3. Impuretés contenues dans le pétrole brut Le pétrole brut	10
I.3.4. Raffinage	11
Chapitre II	Reformage Catalytique à Régénération en Continue du naphta CCR
II.1. Introduction	14
II.2. Définition	14
II.3. Types du reformage catalytique	14
II.3.1 Les semi-régénératives	14
II.3.2. Les régénératives cycliques	15
II.4. Objectif du procédé CCR	15
II.5. L'indice d'octane	15
II.6. Prétraitement du naphta	16
II.7. Description de l'unité de reformage catalytique de la raffinerie RA1G	16
II.2.1. Section de réaction-régénération	17
II.2.2. Section d'absorption	19
II.2.3. Section de stabilisation	20
II.8. Equipements du procédé	20
II.8.1. Réacteurs 520 R6001/002/003/004	20
II.8.2. Régénérateur 520 R 051	22
II.8.3. Chambre de réduction 520 D 61	23
II.8.4. Echangeur Charge/Effluent du réacteur – PACKINOX	23

II.8.5. Préchauffeur et réchauffeurs Intermédiaires	23
II.9. Les réactions mise en jeu	23
II.9.1. Réactions désirables	23
II.9.2. Réactions indésirables	26
II.9.4. Analyse de la cinétique des réactions chimiques du procédé	34
II.10. Variables opératoires du procédé	37
II.10.1. Pression	37
II.10.3. Vitesse Spatiale	39
II.10.4. Rapport $\frac{H_2}{HC}$ et pression partielle de H2	39
II.10.5. Qualité de l'alimentation	39
II.10.6. Résumé	41
Chapitre III Catalyseur de reformage catalytique	
III .1. Définition d'un catalyseur	42
III.2. Différents types de catalyseur	42
III.3. Mode d'action des catalyseurs solides	42
III.4. Propriétés catalytiques	43
III.5. Catalyseur CR 401 de reformage catalytique CCR	45
III.5.1. Identification de catalyseur CR 401	45
III.5.2. Caractéristiques du catalyseur du reformage catalytique	46
III.5.3. Fonctions du catalyseur CR401	46
III.5.4. Désactivation du catalyseur CR401	46
III.5.5. Système de circulation de CR 401 dans l'unité CCR 520	47
III.5.6. Circuit réactionnel de catalyseur dans l'unité CCR	49
Chapitre IV Régénération du catalyseur	
IV.1. Régénération de catalyseur CR 401	52
IV.2. Etapes de la régénération de catalyseur CR 401	53
IV.2.1. Fonctionnement en combustion Complete (white Burning)	53
IV.2.2. Fonctionnement en combustion incomplète (Black Burning)	57
IV.3. Analyses de laboratoire	58
IV.3.1. Teneur en carbone	58
IV.3.2. Teneur en chlore	58
IV.3.3. Indice d'octane (ASTM D2699)	59
Chapitre V Etude réel sur l'effet des paramètres opératoires sur la régénération du catalyseur	
V.1. Système de contrôle distribué (DCS)	61
V.2. Section réactionnelle	61
V.2.1. Calcul WAIT	61
V.2.2. Effet de température, le Rapport H2/HC et la pression	62

V.2.3. Effet du taux de circulation de catalyseur	66
V.3. Section de régénération	68
V.3.1. Effet de la teneur en coke dans le catalyseur cokéfié à la température de combustion	68
V.3.2. Effet de la température dans l'étape de combustion	70
V.3.3. Effet de la température dans l'étape d'oxychloration	72
V.3.4. Analyses du catalyseur avant et après régénération	73
Chapitre VI optimisation du procédé de régénération du catalyseur CR 401	
VI .1. Introduction	75
VI.1. Plan composite centré	75
VI.1.1 Définition	75
VI.1.2. Critère de précision uniforme	76
VI.1 .3. L'équation mathématique associée au plan composite centré	77
VI.1.4. Analyse statistique	77
VI.1.5. Design-Expert	79
VI.2. Modélisation du régénérateur 520 R 51	79
VI.2.1. Modélisation de la zone de combustion	80
VI.2.2. Modélisation de la zone d'oxychloration	83
VI.2.3. Modélisation de la zone de calcination	87
VI.2.4. Modélisation de la chambre de réduction 520 D 061	89
VI.3. Evaluation de la qualité des modèles prédits	91
VI.3.1. Plan d'expérimentation	91
VI.3.2. Point au centré	94
VI.4. Exploitation des modèles	94
VI.4.1. Modèle de la combustion	94
VI.4.2. Modèle de l'oxychloration	95
VI.4.3. Modèle de calcination	95
VI.4.4. Modèle de réduction	95
VI.5. Optimisation	96
VI.5.1. Résolution mathématique	96
VI.5.2. Résolution graphique	98
Conclusion générale	102

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Annexe A

Annexe B

Annexe C

Annexe D

Annexe E

Liste des figures

Numéro	Titre de la figure	Page
Figure I-1	Situation géographique de la raffinerie d'Alger RA1G	4
Figure I-2	Capacité de production de la raffinerie d'Alger RA1G	5
Figure I-3	Schéma simplifié de la raffinerie d'Alger RA1G	7
Figure I-4	Schéma représentant le procédé de distillation atmosphérique	12
Figure I-5	Schéma représentant le procédé de distillation sous vide	13
Figure II-1	Section réaction-régénération	18
Figure II-2	Section d'absorption	19
Figure II-3	Section de stabilisation	20
Figure II-4	Schéma représentatif d'un des réacteurs de la section réaction-régénération	21
Figure II-5	Schéma représentatif de régénérateur 520 R 051	22
Figure II-6	Déshydrogénation des naphènes	24
Figure II-7	Ensemble de réactions de déshydrocyclisation des paraffines	25
Figure II-8	Réaction d'isomérisation des paraffines linéaires	25
Figure II-9	Réaction d'isomérisation des naphènes	26
Figure II-10	Réaction d'hydrocraquage des paraffines	27
Figure II-11	Réaction d'hydrocraquage des naphènes	27
Figure II-12	Réaction d'hydrogénolyse	28
Figure II-13	Réaction d'hydrodésalkylation	29
Figure II-14	Réaction d'alkylation	29
Figure II-15	Réaction de transalkylation	30
Figure II-16	Mécanisme impliquant la bifonctionnalité du catalyseur	31
Figure II-17	Mécanisme de cyclisation d'une paraffine en aromatique	32
Figure II-18	Schéma de l'ensemble des transformations de la reformation à partir des Paraffines	33
Figure II-19	Variation de la vitesse relative de réaction en fonction de la pression	35
Figure II-20	Variation de la vitesse relative de réaction en fonction de la température	36
Figure II-21	Variation de la vitesse relative de réaction en fonction de nombre d'atome de carbone	37
Figure II-22	Influence de la pression	38
Figure II-23	Influence de la température	37
Figure III-1	Mode d'action des catalyseurs solides	43
Figure III -2	Catalyseur CR 401 vierge	45

Figure III -3	Circulation de catalyseur CR 401 dans l'unité de CCR	48
Figure III -4	Séparation de gaz de lift au niveau du pot de lift avant son introduction aux réacteurs	49
Figure III -5	Contact entre la charge HC et le catalyseur CR 401	51
Figure IV-1	Etapes de régénération de catalyseur CR 401	52
Figure IV-2	Réduction de catalyseur CR 401	56
Figure IV-3	Lavage de gaz de régénération	57
Figure IV-4	Matériels d'analyse	59
Figure IV-5	Moteur CFR	60
Figure V-1	RON de reformat (avant l'amélioration)	63
Figure V-2	RON de reformat (après l'amélioration)	64
Figure V-3	Teneur en coke dans le catalyseur % (avant l'amélioration)	64
Figure V-4	Teneur en coke dans le catalyseur % (après l'amélioration)	65
Figure V-5	Variation de la teneur en carbone en fonction de vitesse de circulation de catalyseur	67
Figure V-6	Effet de la teneur en coke dans le catalyseur cokéfié à la température de combustion	69
Figure V-7	Effet de la température de combustion	71
Figure V-8	Variation de la teneur en chlore en fonction de température d'oxychloration	72
Figure VI -1	Plan composite pour deux facteurs	76
Figure VI-2	Courbe de surface de réponses de la zone de combustion dans le plan Température-Teneur en oxygène [O ₂]	98
Figure VI-3	Courbe de surface de réponse de la zone d'oxychloration dans le plan dans le plan Température-Teneur en oxygène [O ₂] à $Q_{H_2O} = 0,65$ l/h et [Cl]=1 % en masse	99
Figure VI-4	Courbe de surface de réponse de la zone de calcination dans le plan Température-Teneur en oxygène [O ₂]	100
Figure VI-5	Courbe de surface de réponse de la chambre de réduction dans le plan dans le plan Température-Teneur en oxygène [O ₂] à P H ₂ = 1,05 bar	101

Liste des tableaux

Numéro	Titre du tableau	Page
Tableau II-1	comparaison des conditions opératoires et performances industrielles pour les deux types de procédés	15
Tableau II-2	Composition de naphtha lourd hydrotraité	17
Tableau II-3	Composition du reformat	18
Tableau II-4	Composition de gaz riche en H ₂	19
Tableau II-5	Composition de GPL à sa sortie du stabilisateur	20
Tableau II-6	Impuretés maximales admissibles (en masse) dans la charge d'alimentation	40
Tableau II-7	l'effet théorique sur la performance de l'unité de chaque variable du procédé	41
Tableau III -1	Fiche technique de catalyseur CR 401	45
Tableau III -2	Conditions opératoires de système de lift	48
Tableau III -3	Conditions opératoires adaptées pour le déroulement des réactions de reformage catalytique dans la zone réactionnelle	50
Tableau IV-1	Conditions opératoires de régénération du catalyseur	53
Tableau IV-2	Conditions opératoires de la combustion du catalyseur	54
Tableau IV-3	Conditions opératoires d'oxychloration	54
Tableau IV-4	Conditions opératoire de calcination	55
Tableau IV-5	Condition opératoire de réduction	56
Tableau V-1	Résultats de calcul de WAIT pour les quatre réacteurs	62
Tableau V-2	Les valeurs des paramètres opératoires étudié	63
Tableau V-3	Résultats d'analyse de la teneur en carbone dans le catalyseur (régénérer et coké)	66
Tableau V-4	Résultats d'analyse de la teneur en carbone dans le catalyseur (régénérer et coké) et la température des deux lits de combustion	68
Tableau V-5	Résultats d'analyse de la teneur en carbone dans le catalyseur (régénérer et coké) et la température des deux lits de combustion	70
Tableau V-6	Résultats d'analyse de la teneur en chlore dans le catalyseur	72
Tableau V-7	Résultats d'analyse de la teneur en chlore et la teneur en carbone dans le catalyseur après et avant la régénération	74

Tableau VI-1	Valeurs de α et de n_0 en fonction des différents critères d'optimalité	76
Tableau VI-2	Valeurs des paramètres opératoires de la zone de combustion	80
Tableau VI-3	Matrice des expériences pour $k = 2$ et $N = 12$	81
Tableau VI-4	Valeurs des coefficients du modèle de la zone de combustion	82
Tableau VI-5	Valeurs calculées de t_j	83
Tableau VI-6	Valeurs des Fisher calculées et tabulées pour le modèle de la zone de combustion	83
Tableau VI-7	Valeurs des paramètres opératoires de la zone d'oxychloration	84
Tableau VI -8	Matrice des expériences pour $k = 4$ et $N = 30$	85
Tableau VI -9	Valeurs des coefficients du modèle de la zone d'oxychloration	86
Tableau VI -10	Valeurs calculées de t_j	86
Tableau VI-11	Valeurs des Fisher calculées et tabulées pour le modèle de la zone d'oxychloration	87
Tableau VI -12	Valeurs des paramètres opératoires de la zone de calcination	87
Tableau VI -13	Matrice des expériences pour $k = 2$ et $N = 12$	88
Tableau VI-14	Valeurs des coefficients du modèle de la zone de calcination	88
Tableau VI-15	Valeurs calculées de t_j	88
Tableau VI-16	Valeurs des Fisher calculées et tabulées pour le modèle de la zone de calcination	89
Tableau VI-17	Valeurs des paramètres opératoires de la zone de calcination	89
Tableau VI-18	Matrice des expériences pour $k = 3$ et $N = 20$	90
Tableau VI-19	Valeurs des coefficients du modèle de la chambre de réduction	90
Tableau VI-20	Valeurs calculées de t_j	91
Tableau VI-21	Valeurs des Fisher calculées et tabulées pour le modèle de la chambre de réduction	91
Tableau VI-22	Valeurs des erreurs relatives des différents modèles prédits	93
Tableau VI-23	Valeurs des écarts relatifs des différents modèles prédits	94

Liste des abréviations

CCR	Continuos Catalytic Reforming
RFCC	Residue fuifd catalytic craking
A	Aromatique
BTX	Benzène, Toluène, Xylène
CR 401	Catalyst reforming
HC	Hydrocarbure
GPL	Gaz de pétrole liquéfié
ISOM	Isomerization
N	Naphtène
NHT	Naphtha hydrotreatment
RA1G	Raffinerie d'Alger
RON	Research Octane Number
U100	Unité de distillation atmosphérique
U300	Unité de production du gaz
U500	Unité d'hydrotraitement du naphtha
U510	Unité d'isomérisation
U520	Unité de reformage catalytique
U530	Unité de craquage catalytique
C	Atome de carbone
SONATRACH	Société nationale pour la recherche, la production, le transport, la transformation, et la commercialisation des hydrocarbures
P	Pression
T	Température
HDT	Hydrotraitement
H2/HC	Rapport molaire de l'hydrogène pur à la charge d'hydrocarbure
max	Maximum
Ppb	Part per billion
Ppm	Part per million

CFR	Cooperative Fuel Research
VVH	Vitesse Volumique Horaire
ASTM	American Society for Testing and Materials
WHSV	Weight hourly space velocity.
DCS	distributed control system
SNCC	Système numérique de contrôle-commande
WAIT	Weighted Average Inlet Température (°C)
Ti	La température d'entrée
wt of catalystR	Représente la masse de catalyseur dans le réacteur

Introduction générale

Introduction générale

Le développement économique moderne tel que nous le connaissons aujourd'hui, issu du processus d'industrialisation des deux derniers siècles, se nourrit avant tout de ressources non renouvelables extraites de la lithosphère (croûte terrestre). Il bénéficie d'une énergie relativement abondante et bon marché provenant des combustibles fossiles à savoir le pétrole et le gaz naturel.

Comme nous le savons tous, le pétrole brut est devenu la principale source de puissance industrielle. Grâce à ses qualités exceptionnelles, il a pu remplacer le charbon comme énergie de référence. Liquide, facilement transportable et stockable, de haute intensité énergétique, le pétrole brut nommé aussi l'or noir est devenu le moteur invisible de la croissance, surtout à partir des années cinquante. Il est la première source de carburants pour le transport terrestre et maritime, et même l'unique source pour l'aviation. Cette matière première se trouve au cœur même du mode de vie de la majorité des humains, sur le plan énergétique bien sûr mais aussi sur celui des objets, de la production de nourriture ou encore de la santé.

Depuis la révolution industrielle, plusieurs procédés de raffinage ont vu le jour avec la standardisation des véhicules à essence qui demandent de meilleures propriétés antidétonantes. Les procédés les plus connus de cette époque sont : le craquage thermique (viscoréduction) ; le craquage catalytique ; l'alkylation, l'isomérisation catalytique et enfin le reformage catalytique. Après les années soixante, la modernisation et le développement des catalyseurs ont donné naissance à une nouvelle gamme de catalyseurs dits catalyseurs bimétalliques. Cette technologie a pour objectif d'accroître le rendement et d'améliorer l'indice d'octane des essences pour satisfaire une demande de plus en plus importante du marché.

Les procédés de reformage catalytique permettent de convertir les naphthas lourds à faible indice d'octane en hydrocarbures aromatiques destinés à être exploités dans l'industrie pétrochimique ou en tant que carburant automobile, on distingue deux procédés différents : semi-régénératif et régénératif cyclique qui est un procédé amélioré de son prédécesseur. En effet, le procédé semi-régénératif a connu quelques modifications qui ont abouti à un procédé plus attractif et intéressant, la plus importante étant la régénération en continu des catalyseurs et la fluidisation des lits catalytiques des réacteurs.

Les catalyseurs du reforming catalytique se désactivent normalement par dépôt de coke. Par ailleurs, au cours du temps, la dispersion du platine diminue très lentement ; cette

Introduction générale

évolution peut être accélérée par divers incidents comme la perte de chlore par exemple ou la présence des 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, ce qui rend le procédé de régénération en continu plus attrayant et avantageux du fait de son efficacité et sa rentabilité.

L'intérêt de la régénération en continu est d'assainir le catalyseur de ses impuretés pendant le fonctionnement normal de l'unité de reformage et de maintenir de cette façon un niveau de coke stable et des conditions optimales de fonctionnement dans les réacteurs sans interrompre la production.

Dans le cadre de notre travail nous proposons une optimisation des paramètres lors de la régénération du catalyseur qui fait appel à l'effet de la variation de la température sur la teneur en coke pour cela nous avons adopté le plan suivant :

Chapitre I : Présentation de l'entreprise ainsi que ses différentes unités .

Chapitre II : Aperçu sur l'unité de reformage catalytique CCR-520 et de ses équipements ainsi que les réactions chimiques et les paramètres du procédé.

Chapitre III : Étude du catalyseur CR-401 incluant sa distribution dans les réacteurs et sa circulation dans l'unité.

Chapitre IV : Description de la régénération en continu du catalyseur comprenant les équipements et les paramètres de fonctionnement.

Chapitre V : Etude réelle sur l'effet des paramètres de procédé sur la régénération du catalyseur.

Chapitre VI : Optimisation du procédé de régénération du catalyseur CR 401 dans l'unité de reformage catalytique CCR 520.

Chapitre I

Présentation de l'entreprise

I.1. Présentation de l'entreprise

SONATRACH (acronyme de Société nationale pour la recherche, la production, le transport, la transformation, et la commercialisation des hydrocarbures) est une entreprise pétrolière et gazière algérienne. Créée le 31 décembre 1963. C'est un acteur majeur de l'industrie pétrolière surnommé la « major africaine ». SONATRACH est classée la première entreprise d'Afrique, elle est basée en Algérie mais aussi active dans plusieurs autres régions du monde. Elle dispose de cinq raffineries de pétrole [1] :

- Raffinerie d'Adrar
- Raffinerie d'Arzew
- Raffinerie d'Alger
- Raffinerie de Skikda
- Raffinerie de Hassi Messaoud (en construction).

I.2. Présentation de la raffinerie d'Alger

La raffinerie d'Alger construite en 1964 est une raffinerie de pétrole située à Sidi R'zine à l'est d'Alger en Algérie. Elle est considérée la deuxième plus grande raffinerie d'Algérie en considérant sa capacité de traitement d'environ 3,645 millions tonnes/an, elle est actuellement exploitée par SONATRACH. Entre novembre 2019 et février 2020, la raffinerie a procédé à l'installation de son MS Block pour la production des composants destinés à la fabrication des essences (hydrotraitement du naphta, reforming CCR et isomérisation) ainsi que son RFCC Block pour le craquage catalytique (traitement des GPL associés, traitement des eaux acides, régénération des amines, récupération du soufre) [2].

I.2.1. Historique

La Raffinerie d'Alger fut créée en décembre 1959 suite à la découverte du pétrole au sud algérien en septembre 1959, le chantier fut ouvert en janvier 1960, le démarrage de la raffinerie n'a eu lieu que le 19 janvier 1964 par un groupe de compagnies étrangères. Le coût de construction est estimé à 210 millions dinars dont 170 millions par les installations et 40 millions de frais établis et autres.

Avant 1971, l'alimentation de la raffinerie était par tankers du pétrole de Bejaia au port pétrolier d'Alger, en suite par pipe de 26 pouces, jusqu'au parc de stockage. Un piquage a eu lieu à Beni Mansour à partir de pipe reliant Hassi-Messaoud - Bejaia, un oléoduc de 18 pouces d'une longueur de 131 km jusqu' à la raffinerie avec un débit de 500 m³/h, cette pipe qui a été refait en 20 pouces avec un débit atteignant jusqu'à 800 m³/h. En ce qui concerne le

choix de la région algéroise, elle se présente comme un pôle futur de développement industriel. En plus, elle a l'avantage d'être le plus grand centre de consommation avec une part de 40 % à 50 % de la demande intérieure. Il apparaît clairement que la production à partir de la raffinerie d'Alger sera moins coûteuse que celle venant des autres raffineries. La Raffinerie, sur le plan quantitatif, veut continuer à assurer la couverture des besoins en produits de première nécessité comme l'essence, gasoil, GPL, ...etc., ainsi que les produits qui servent de base pour l'industrie pétrochimique. Sur le plan qualitatif, un programme est mis en place, qui consiste en la suppression du plomb des essences avec une réduction actuelle de 0,4 g/l depuis le premier janvier 1999, jusqu'à 0,15 g/l à partir du premier janvier 2002 et la suppression totale du plomb prochainement [3].

I.2.2. Situation géographique de la raffinerie

La raffinerie d'Alger se situe à 5 Km au sud d'El Harrach et à 20 Km à l'Est d'Alger, occupant une superficie de 182 hectares. Cet emplacement a été choisi après une étude du sol et la découverte d'une nappe d'eau nécessaire pour l'alimentation des systèmes de refroidissement [2].



Figure I-1 : Situation géographique de la raffinerie d'Alger RA1G [4].

I.2.3. Capacité de production

Après les réhabilitations en 2010 et en 2015, la raffinerie d'Alger RA1G a fait augmenter sa capacité de traitement de pétrole brut de 2,7 à 3,5 millions tonnes par an ; soit

une allure de 10000 tonnes par jour, pour 350 jours de marche. La Figure I-2 représente les quantités, exprimées en tonne par an, des différents produits après traitement de pétrole brut de Hassi Messaoud.[5][6]

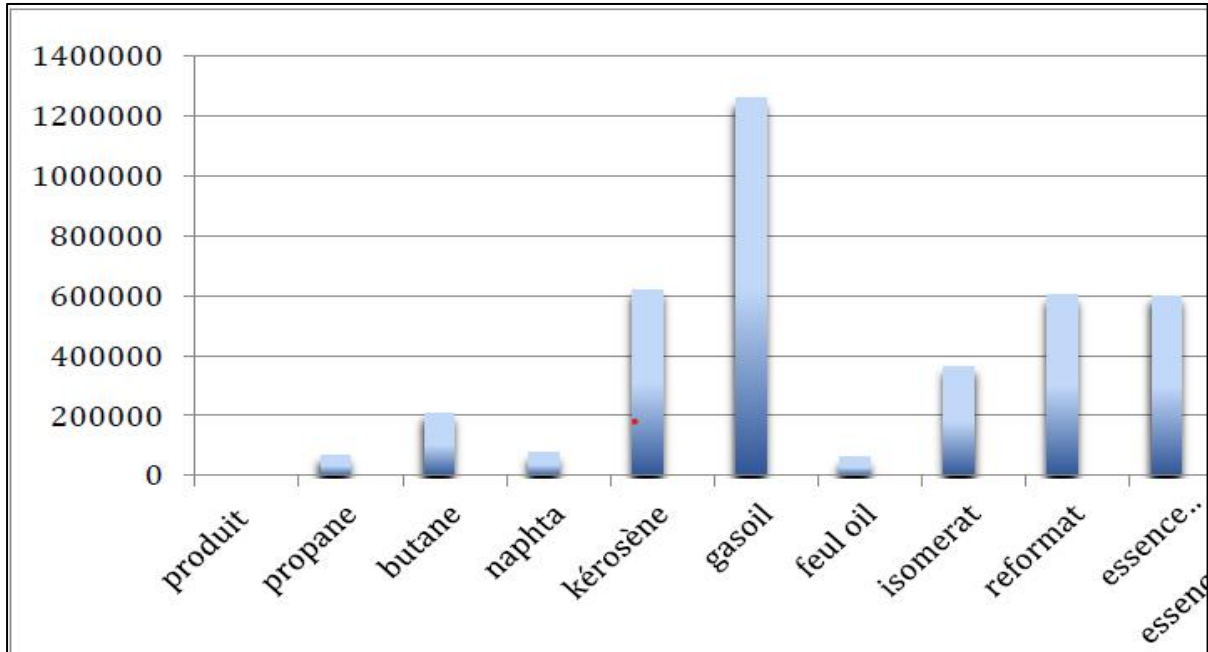


Figure I-2 : Capacité de production de la raffinerie d'Alger RA1G [7].

I.2.4. Principales installations de la raffinerie RA1G

Le plan d'ensemble des installations principales implantées sur le champ de la Raffinerie RA1GA est élaboré de façon à avoir une boucle de traitement de pétrole brut rationnel avec un rendement qualitatif et quantitatif. Ces installations illustrées dans la Figure I-3, sont présentent comme suit :

I.2.4.1. Unité de distillation atmosphérique : topping 100

Le topping 100 est l'unité mère de la raffinerie et elle est destinée à séparer les sous-produits pétroliers du pétrole brut. Elle a été conçue pour traiter soit la brute de Hassi Massaoud seul, ou bien en mélange avec des proportions variable n'excédant pas 28% en poids de condensât provenant de Hassi R'Mel [8, 9].

I.2.4.2. Unité de séparation des gaz liquéfiés : gaz-plant 300

L'unité de séparation et de traitement des gaz liquéfiés U 300 a été dimensionnée pour traiter le produit liquide venant des accumulateurs de tête des débutaniseurs de l'unité de distillation et de l'unité de reformage afin d'obtenir du propane et du butane commerciaux [8,9].

I.2.4.3. Unité d'hydrotraitement des naphtas : NHT 500

L'unité 500 est une unité d'hydrotraitement des naphtas qui permet d'obtenir différentes coupes de naphtha débarrassées de composés tels que l'eau, les halogènes, les sulfures, le nitrogène, les oléfines et dioléfines, le mercure et l'arsenic qui peuvent altérer l'efficacité des catalyseurs utilisés dans les unités aval d'isomérisation et de reformage CCR [8, 6, 10].

I.2.4.4. Unité d'isomérisation des naphtas : ISOM 510

Cette unité permet la transformation des C5 et C6 en leurs isomères, afin d'obtenir un isomérat à haut indice d'octane (84-88) qui sera par la suite utilisé dans les sections de mélanges (blending), en le mélange avec le reformat de RON (95-102) afin d'obtenir les essences commerciales (normale et super) [8, 6, 11].

I.2.4.5. Unité de reformage catalytique CCR : 520

L'unité de reformage CCR est installée en vue de remplacer l'unité de reformage catalytique actuelle qui fonctionne à lit fixe (U200), au fait grâce au catalyseur qui est introduit (lit fluidisé), cette unité permet d'obtenir un meilleur rendement et un produit à indice d'octane élevé [8, 6, 12].

I.2.4.6. Unité de craquage catalytique RFCC : 530

Cette unité est conçue pour traiter les résidus (fractions lourdes) issus de l'unité de distillation atmosphérique (U100) en utilisant le procédé de craquage catalytique à haute température [8, 13].

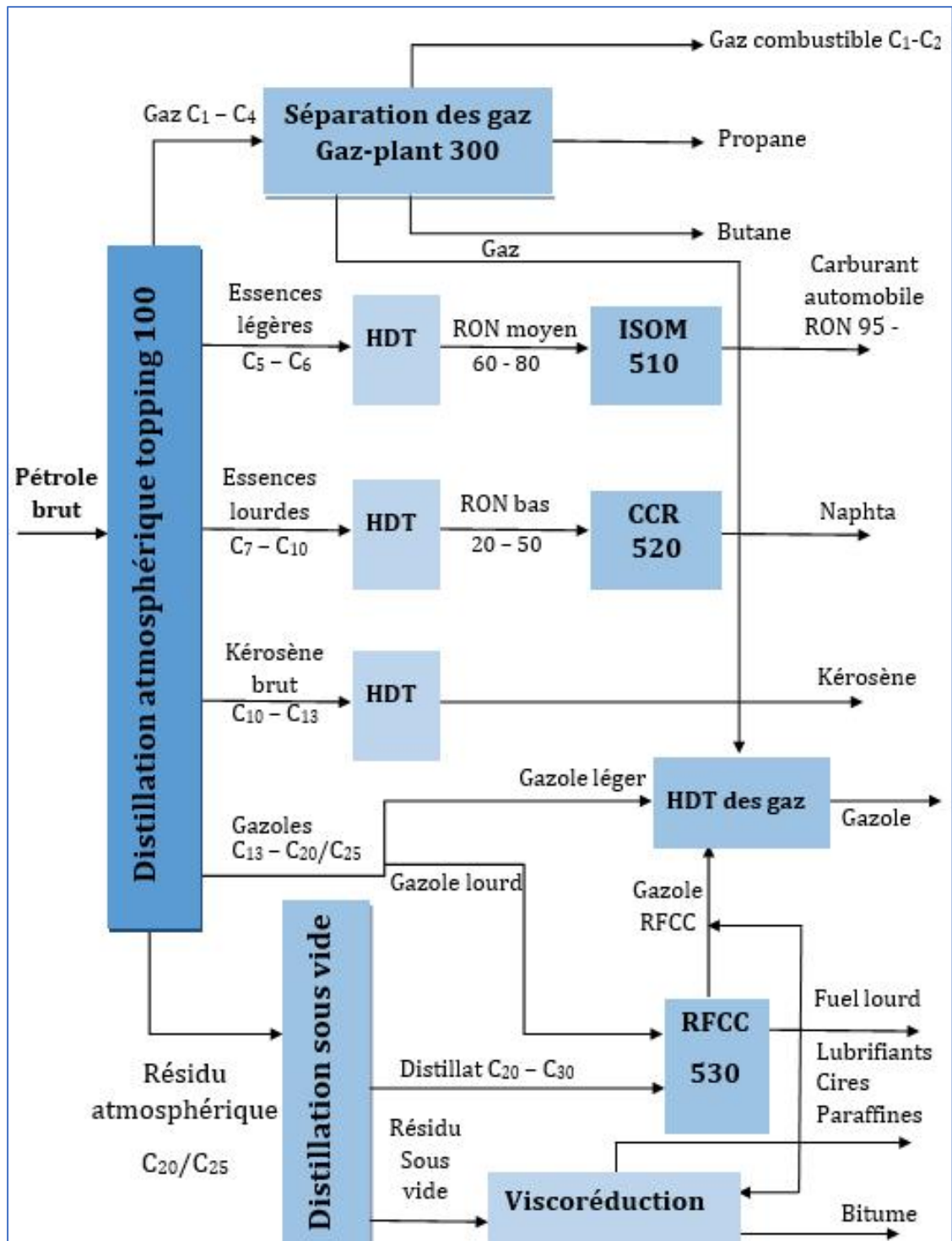


Figure I-3 : Schéma simplifié de la raffinerie d'Alger RA1G [14].

I.2.4.7. Section Sulfure BLOC

Cette section est composée de quatre unités qui ont pour but de traiter le gaz issu de l'unité RFCC (U530) et l'eau issue de tous les procédés de la raffinerie qui sont riches en H₂S et en NH₃ en utilisant l'amine pour le gaz et la soude pour l'eau [8, 15, 16].

I.2.4.8. Les utilités

La section utilités représente un ensemble d'unités (refroidissement, torche, air comprimé, acide chlorhydrique, soude caustique traitement des effluents, etc.) qui ont pour rôle d'assurer, en continu, le bon fonctionnement des sections de la raffinerie RA1G [8, 6].

I.2.4.9. Parc de stockage

Composé de 53 réservoirs cylindriques d'une capacité totale de 474500 m³ pour le stockage des différents produits et 9 réservoirs sphériques d'une capacité de 15106 m³ pour le stockage du propane et du butane [5, 6].

I.2.4.10. Laboratoire

Comme toute industrie, la raffinerie RA1G est équipée d'un laboratoire qui s'occupe d'effectuer un certain nombre de testes classiques sur différents produits finis et semi finis issus du processus de raffinage et cela dans le but de contrôler leurs spécifications selon les normes et détecter ainsi les anomalies de fonctionnement [8, 6].

I.3. Généralités

I.3.1. Le Pétrole

Le pétrole brut est une matière minérale naturelle de couleur foncée composée essentiellement d'hydrocarbures paraffiniques, naphthéniques et aromatiques. Son nom vient du latin Petra et oléum, qui signifie « huile de pierres ». [17]

C'est une substance sombre et huileuse, liquide dans sa forme typique, mais qui peut aussi apparaître solide ou gazeuse. La forme liquide sous laquelle il est extrait et appelée « pétrole brut » si elle est noire et visqueuse, et « condensat » si elle est claire et volatile. Lorsqu'elle est solide, on l'appelle « asphalte », et « bitume » lorsqu'elle est semi-solide. [18]

Cette consistance variable s'explique par la variation des constituants composant son mélange d'hydrocarbures et leurs associations à d'autres atomes, principalement du soufre, de l'azote et de l'oxygène. [19]

Le pétrole est essentiellement utilisé, après son raffinage, comme carburant, combustible, base pour la fabrication des huiles, des bitumes ou la pétrochimie.

I.3.2. Composition élémentaire de pétrole brut et leurs divers groupements

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

MENDELIEVE. Les hydrocarbures contenus dans le pétrole appartiennent aux trois groupements principaux suivants :

a) Hydrocarbures paraffiniques (alcane)

Ce sont des hydrocarbures saturés de formule brute C_nH_{2n+2} et ce sont :

- Des gaz (C1 à C4) : Qui peuvent être utilisés comme combustibles ménagers et industriels ou comme matière première pour la pétrochimie (pour l'obtention des alcools gras, noir de carbone...etc.).
- Des liquides (C5 à C16) : Dans les conditions normales de pression et de température ; ils font partie intégrante de l'essence, kérosène et de gasoil, mais ils peuvent être utilisés comme matière première pour la pétrochimie pour l'obtention des alcools gras et des acides gras et des détergents.
- Des solides (C17 et plus dans la température ambiante) : Ils font partie intégrante des paraffines et des résines.

Les hydrocarbures paraffiniques se subdivisent en normal-paraffines (np) et

Isoparaffines (ip), respectivement, représentant les chaînes d'hydrocarbures linéaires et les chaînes d'hydrocarbures ramifiées, ces dernières sont considérées comme dérivant des hydrocarbures « normal » ayant la chaîne la plus longue sur laquelle on désigne des ramifications sous forme de radicaux alkyle.

b) Hydrocarbures naphéniques

Ce sont des hydrocarbures cycliques saturés de formule brute C_nH_{2n} . Le pétrole à base naphénique est utilisé pour l'obtention des huiles car ils possèdent un grand indice de viscosité.

Les propriétés des hydrocarbures naphéniques se trouvent comprises entre celles des paraffiniques et celles des aromatiques.

c) Hydrocarbures aromatiques

Ce sont des hydrocarbures cycliques non saturés de formule brute CH . Le premier nombre de cette famille est le benzène. Les hydrocarbures aromatiques à plus grande masse moléculaire se trouvent dans le kérosène et le gasoil et la majeure partie dans les huiles.

Et ajoutons à cela « les hydrocarbures oléfiniques » qui ne sont pas présents dans le pétrole brut, mais sont, par contre, présents en plus ou moins grande quantité dans leurs dérivés et sont caractérisés par leurs doubles liaisons [20].

I.3.3. Impuretés contenues dans le pétrole brut Le pétrole brut

Contient des impuretés telles que le soufre, les sels et les traces de métaux en quantité plus ou moins grande.

I.3.3.1. Le Soufre

Les composés organiques sulfurés associent le plus souvent aux fractions pétrolières sont :

- Le soufre libre et l'hydrogène sulfuré H₂S
- Les mercaptans R-SH (R étant un radical tel que CH₃, C₂H₅, C₃H₇, etc....)
- Les disulfures R-S-S-R
- Le thiophène.

Les composés sulfurés légers dégagent une mauvaise odeur. Les autres notamment ceux présents dans les gazoles, les lubrifiants et les résidus lourds sont inodores. Lors de la distillation du pétrole, le soufre n'est pas réparti équitablement à travers toutes les fractions produites. Les fractions légères en contiennent peu contrairement aux fractions lourdes. [21]

I.3.3.2. Les Sels

Les sels se trouvent sous forme d'eau salée. Lors de son traitement au niveau de la distillation atmosphérique, le pétrole brut doit être débarrassé de ses sels.

En effets lors du passage du pétrole brut dans les premiers échangeurs de chaleur, la température augmente causant l'évaporation de l'eau laissant les sels se déposer dans les tubes des échangeurs ce qui provoquera le bouchage de ces tubes. [21]

I.3.3.3. Autres composés

a) Composés oxygénés

Les bruts contiennent généralement moins d'oxygène que le soufre. Même si sa teneur est en proportions faibles, comprises entre 0,1% et 4%, l'oxygène peut jouer un rôle non négligeable dans l'acidité des composés.

b) Composés azotés

Dans les pétroles bruts, l'azote augmente en fonction de l'élévation de la température d'ébullition et se trouve préférentiellement dans les fractions dont le point d'ébullition est supérieur à 250°C et particulièrement concentré dans les résines et les asphaltées.

c) Traces de Métaux

Elles se retrouvent généralement dans les fractions les plus lourdes et constituent un poison pour les catalyseurs des unités de conversion les atomes métalliques les plus présents sont le Vanadium et Nickel. Ils appartiennent en partie à des molécules de la famille des porphyrines, le métal étant au centre de cet ensemble sous forme Ni⁺⁺ ou VO⁺ [21].

I.3.4. Raffinage

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

Dans les raffineries les plus simples, on s'en tient habituellement à la distillation atmosphérique et à la distillation sous vide, alors que, dans les raffineries intégrées, on procède au fractionnement, à la conversion, au traitement et au mélange, ainsi qu'à la production de lubrifiants, de fiouls lourds et de bitumes ; ces raffineries peuvent aussi comporter des installations de traitement pétrochimique [22].

I.3.4.1. Les principales opérations de raffinage

Le pétrole brut contient souvent de l'eau, des sels inorganiques, des solides en suspension et des traces de métaux solubles dans l'eau. La première étape du raffinage consiste à éliminer ces contaminants par dessalage (déshydratation) pour réduire la corrosion, le colmatage et l'encrassement des installations et empêcher l'empoisonnement des catalyseurs dans les unités de production [23].

Dans une raffinerie, le brut est transformé en produits finis suivant des processus rigoureux appartenant à trois types principaux d'opérations : séparation, conversion et amélioration [24].

I.3.4.1.1. Les procédés de séparation

La première étape du raffinage est le fractionnement du pétrole brut dans des tours de distillation atmosphérique. Le pétrole brut chauffé est physiquement séparé en diverses fractions, ou fractions de distillation directe, différenciées par leurs plages de points d'ébullition et classées par ordre de volatilité décroissante en : gaz, distillats légers, distillats moyens, gazole et résidus [22].

I.3.4.1.1.1. Distillation atmosphérique

La distillation atmosphérique du pétrole brut s'effectue par le procédé de séparation le plus classique. On crée par vaporisation partielle du pétrole brut liquide une phase vapeur et une phase liquide. La phase vapeur, plus légère, est ensuite recueillie par condensation [25].

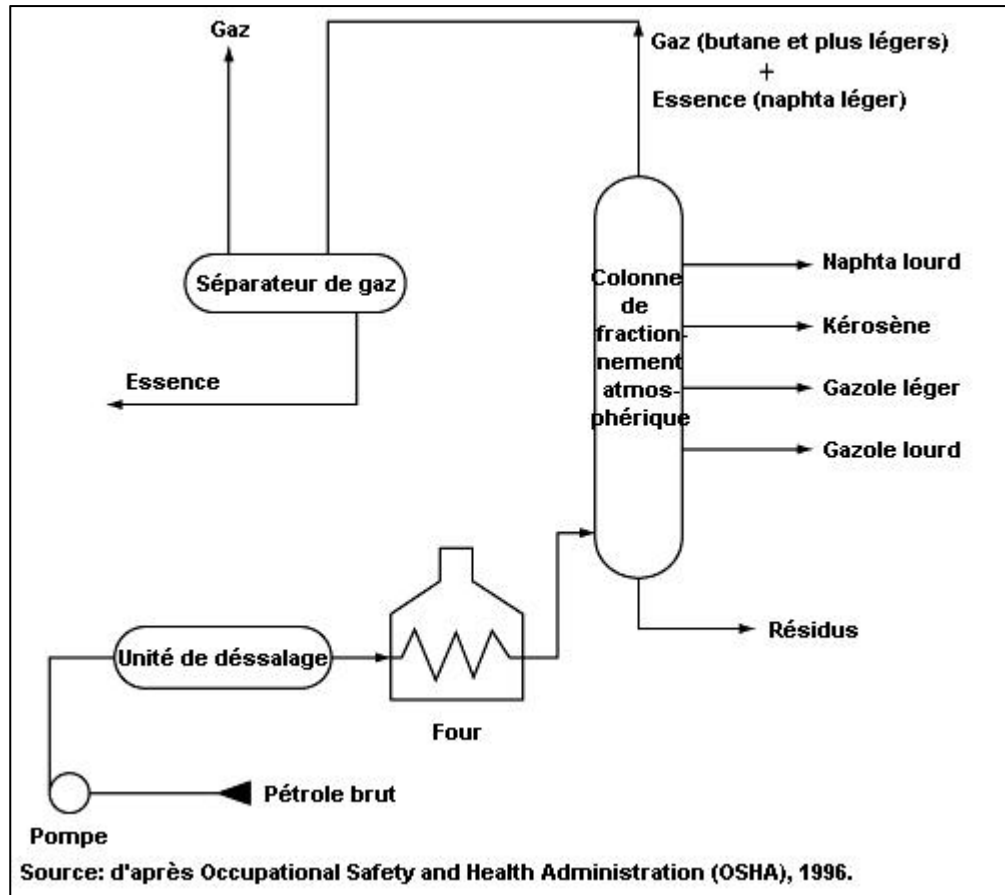


Figure I.4 : Schéma représentant le procédé de distillation atmosphérique.

I.3.4.1.1.2. Distillation sous vide (distillation à basse température)

Est un procédé de distillation réalisée sous pression réduite. Comme avec la distillation, cette technique sépare les composés à base de différences de points d'ébullition. Elle implique de mettre la colonne de distillation sous vide ou à une pression atmosphérique nettement inférieure à 760 millimètres de mercure (mmHg).

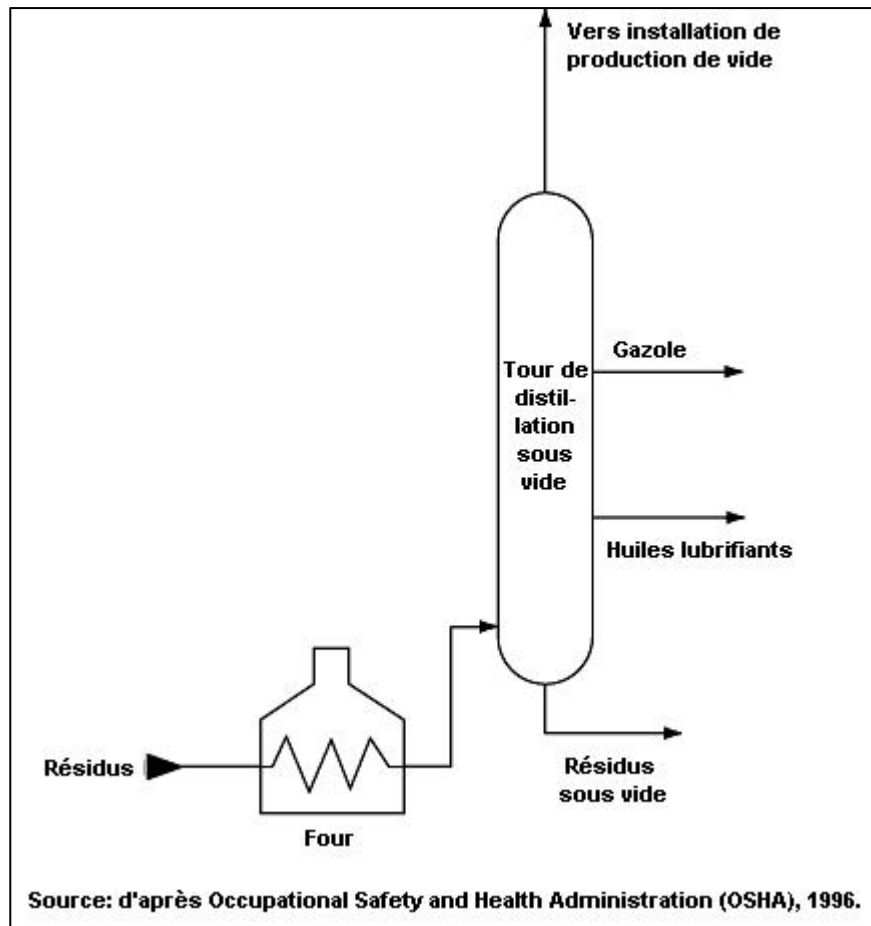


Figure I.5 : Schéma représentant le procédé de distillation sous vide.

I.3.4.1.2. Les procédés de conversion

Après les opérations de séparation, la proportion d'hydrocarbures lourds reste encore trop importante. Pour répondre à la demande en produits légers, on casse ces molécules lourdes en deux ou plusieurs molécules plus légères. L'un des procédés de conversion est le craquage [24].

I.3.4.1.3. Les procédés d'amélioration

Ils consistent à réduire fortement ou éliminer les molécules corrosives ou néfastes à l'environnement, en particulier le soufre. Ils visent à améliorer la qualité de l'air ambiant : ils permettent d'optimiser l'efficacité des technologies de traitement catalytique des gaz d'échappement des véhicules [24].

Chapitre II

Reformage Catalytique à Régénération en Continue

II.1. Introduction

Bien que la combustion de tout combustible fossile contribue à des problèmes environnementaux dus au dioxyde de carbone et autres émissions de gaz, ils sont la principale source d'énergie dans notre monde. Afin de protéger l'environnement, diverses législations sont adoptées, y compris l'augmentation de l'indice d'octane. L'un des processus clés dans l'industrie pétrolière et pétrochimique est le reformage catalytique du naphta.

Le reformage catalytique continu est un processus qui utilise un catalyseur pour convertir les hydrocarbures lourds en produits plus légers et plus précieux tels que l'essence et le diesel. Contrairement au reformage catalytique traditionnel, qui nécessite des arrêts réguliers pour remplacer le catalyseur épuisé, le reformage catalytique continu permet une production continue sans interruption. Ce processus est de plus en plus utilisé dans l'industrie pétrolière en raison de son efficacité et de sa rentabilité accrue.

II.2. Définition

Il est réputé pour améliorer la qualité des essences, et notamment leur indice d'octane qui représente la résistance du carburant à l'auto-inflammation, par un reformage aux environs de 500°C, en présence d'hydrogène, au sein de plusieurs lits catalytiques solides à base de métaux précieux tels que le platine, activés par divers additifs tels que le rhénium et l'iridium [26].

L'indice d'octane peut être quantifié selon deux façons : [27]

- Indice d'octane Recherche (RON) : qui reflète le fonctionnement du moteur à faible charge dans des conditions de vitesses faibles et à basse température.
- Indice d'octane Moteur (MON) : caractérise le comportement du carburant lorsque le moteur fonctionne à forte charge avec une vitesse de rotation élevée et à haute température.

II.3. Types du reformage catalytique

On distingue deux types d'unités de reformage catalytique :

II.3.1 Les semi-régénératives

C'est la technologie la plus ancienne qui utilise un lit de catalyseur fixe et trois réacteurs de taille croissante. À la fin du cycle l'unité est arrêtée pour que le catalyseur soit régénéré, et sa durée est estimée entre 6 et 12 mois. Dans le meilleur des cas, le catalyseur peut subir une vingtaine de régénération avant d'être remplacé [28].

II.3.2. Les régénératives cycliques

Avec le développement des systèmes catalytiques multi métalliques sont apparus une nouvelle génération de procédés dits régénératifs qui utilisent un lit de catalyseur bimétallique mobile avec l'utilisation d'un réacteur supplémentaire à même, lors des Régénérations, de remplacer successivement chacun des autres réacteurs et d'assurer ainsi une production ininterrompue. Cette technologie s'applique à la production d'essence et spécifiquement à celle d'hydrocarbures aromatiques ; elle supporte en effet des conditions de traitement plus sévères qui permettent une cyclisation poussée des paraffines, l'élimination par hydrocraquage de celles qui subsistent et l'hydrodésalkylation des composés les plus lourds [28].

Tableau II-1 : comparaison des conditions opératoires et performances industrielles pour les deux types de procédés.

Procédé	P (bar)	$\frac{H_2}{HC}$ (mol/mol)	VVH ($m^3/m^3 \cdot h$)	RON
Semi-régénératif	12 - 25	4 - 6	2	91 - 100
Régénératif cyclique	3 - 10	1,5 - 5	2 - 3	100 - 105

II.4. Objectif du procédé CCR

Le reformage catalytique est un procédé chimique de raffinage dont l'objectif est de convertir une grande partie des hydrocarbures naphthéniques naturels du pétrole ayant un bas indice d'octane (40 à 60) en molécules cycliques (aromatiques) à haut indice d'octane (environ 102) appelées reformats. Ce processus, effectué dans une série de réacteurs fonctionnant à haute température et basse pression, en présence d'un catalyseur bimétallique, produit non seulement des grandes quantités de gaz d'hydrogène qui sont par la suite utilisées dans d'autres étapes de raffinage mais également le fuel gaz (méthane, éthane), le GPL (propane, butane), toluène, benzène et xylène (BTX) [29].

II.5. L'indice d'octane

Caractérise l'aptitude du carburant à brûler correctement dans un moteur à allumage commandé.

L'indice d'octane est mesuré en comparant la performance du carburant avec deux hydrocarbures de référence : l'iso-octane (qui a un indice d'octane de 100) et le n-heptane (qui

a un indice d'octane de 0). Le pourcentage d'iso-octane dans un mélange avec du n-heptane qui a la même performance que le carburant testé détermine son indice d'octane [30].

II.6. Prétraitement du naphta

L'objet de l'Unité d'hydrotraitement du Naphta (Unité-500) est de produire des charges d'alimentation hydrotraitées propres pour alimenter l'Unité d'Isomérisation (UNIT-510-LNISOM) et l'Unité de Reforming catalytique (UNIT-520-CCR). Ces charges d'alimentation doivent être suffisamment basses en contaminants tels que le soufre, l'azote, l'eau, les halogènes, les dioléfines, les oléfines, l'arsenic, le mercure et d'autres métaux afin de ne pas affecter les unités en aval.

Ce procédé comprend les trois opérations subséquentes :

- 1- Traitement du naphta dans un réacteur adiabatique sur un lit fixe de catalyseur bimétallique dans un environnement d'hydrogène. Une température modérément élevée dans la gamme de 290-310°C est nécessaire pour accélérer les réactions chimiques (Section de réaction).
- 2- Stripping du produit hydrotraité brut pour éliminer des fractions légères, des produits gazeux y compris l'H₂S et de l'eau (Section de stripper).
- 3- Séparation entre le Naphta léger et le Naphta lourd (Section de splitter) [31].

II.7. Description de l'unité de reformage catalytique de la raffinerie RA1G

L'unité de reformage catalytique à régénération continu CCR 520 de la raffinerie RA1G est conçue pour réaliser les objectifs suivants :

- Produire un reformat a haut indice d'octane de l'ordre de 102 RON ;
- Produire différentes compositions de GPL ;
- Produire un gaz riche en hydrogène qui est utilisé par la suite dans les unités de purification d'hydrogène, ISOM, NHT et de régénération.

Cette unité est alimentée par le naphta lourd venant de l'unité d'hydrotraitement NHT 500 dont la composition chimique est motionnée dans le Tableau II-2[12].

Tableau II-2 : Composition de naphta lourd hydrotraité [12].

Composants	(%) en masse				
	Paraffines	C7	C8	C9	C10
15,98		17,63	17,84	14,25	2,51
Naphènes	C7	C8	C9	C10	
	12,13	10,8	2,69	0	
CH	0,36				
Hexane	0,04				
Toluène	1,86				
Xylène	4,29				
Total (Kg/h)	82500				

L'unité de reformage catalytique CCR 520, qui assure la transformation du naphta lourd en reformat, est composée de trois sections principales :

II.2.1. Section de réaction-régénération

Cette section est divisée en deux zones. Une zone réactionnelle qui se compose de quatre réacteurs à lit mobile installés en série où toutes les réactions de reformage catalytique ont lieu. Chacun de ces réacteurs est muni d'un four pour porter la charge à la température nécessaire de réaction comme la montre la Figure II-1. Ils sont aussi associés par des pots de lifte au-dessus et en dessous séparés par des trémies supérieures et des trémies inférieures qui servent au déplacement de catalyseur. Le produit résultant de cette zone est un reformat non stabilisé. Sa composition est donnée dans le Tableau II-3.(Annexe D)

La deuxième zone sert à la régénération de catalyseur. Elle comporte un régénérateur composé de trois zones (combustion, oxychloration et calcination) et une chambre de réduction [12].

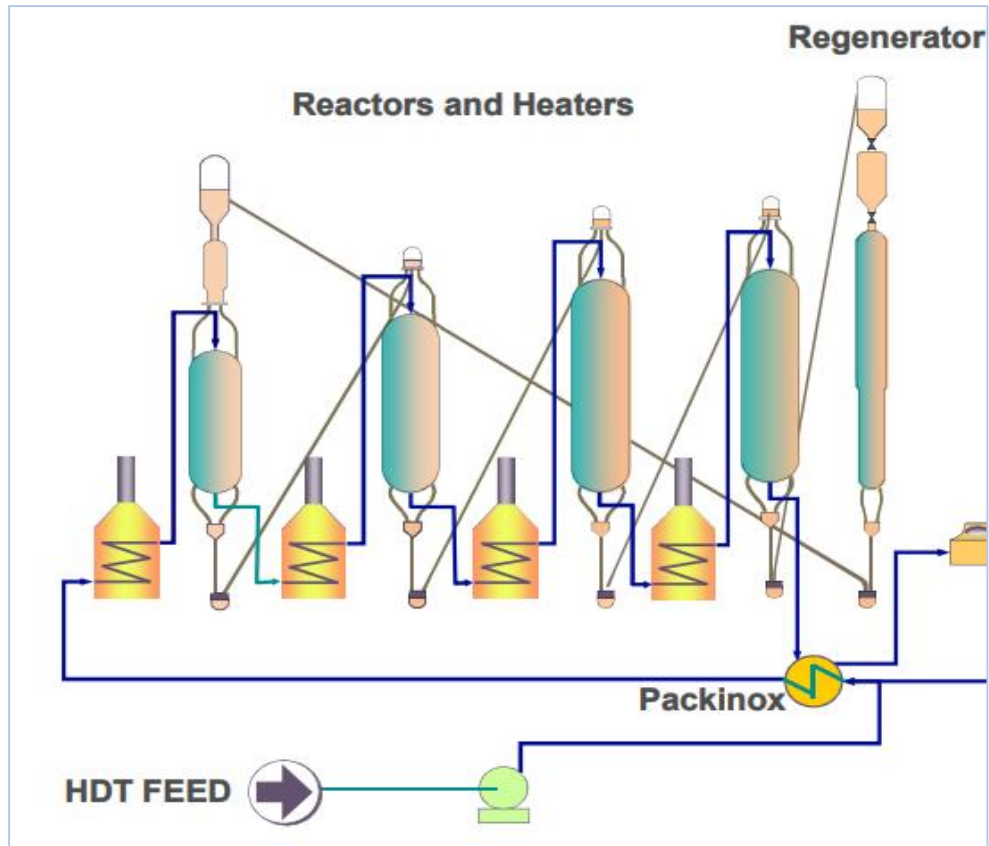


Figure II-1 : Section réaction-régénération [32].

Tableau II-3 : Composition du reformat [12].

Composants	(% en masse)			
	C6	C7	C8	C9
Paraffines	3,45	9,77	4,04	1,02
	0,27	0,13	0,06	0,01
Naphtènes	C9		C10	
	17,26		8,56	
Butane	0,55			
Isobutane	0,16			
Pentane	1,18			
Isopentane	2,03			
Benzène	0,83			
Toluène	21,132			
Xylène	29,36			
Total (kg/h)	72352			

La capacité de la présente unité de régénération catalytique en continu – section de réaction est de 660 000 t/an, avec un coefficient en service de 8000 h/an. La capacité prévue de la section de régénération catalytique en continu est de 27 kg de coke éliminer par heure, avec un débit de catalyseur prévu à la conception égal à 450 kg/h [12].

II.2.2. Section d'absorption

La section absorption de la Figure II-2 permet de débarrasser le gaz d'hydrogène produit dans la section réaction des traces de chlorure d'hydrogène (HCl) et des composés lourds à l'aide d'un absorbeur HP 520 D 006. Ce dernier procure un gaz riche en H2 qui est utilisé, par la suite, pour alimenter les différentes unités de la raffinerie. La composition du gaz riche en H2 est répertoriée dans le Tableau II-4 [12].

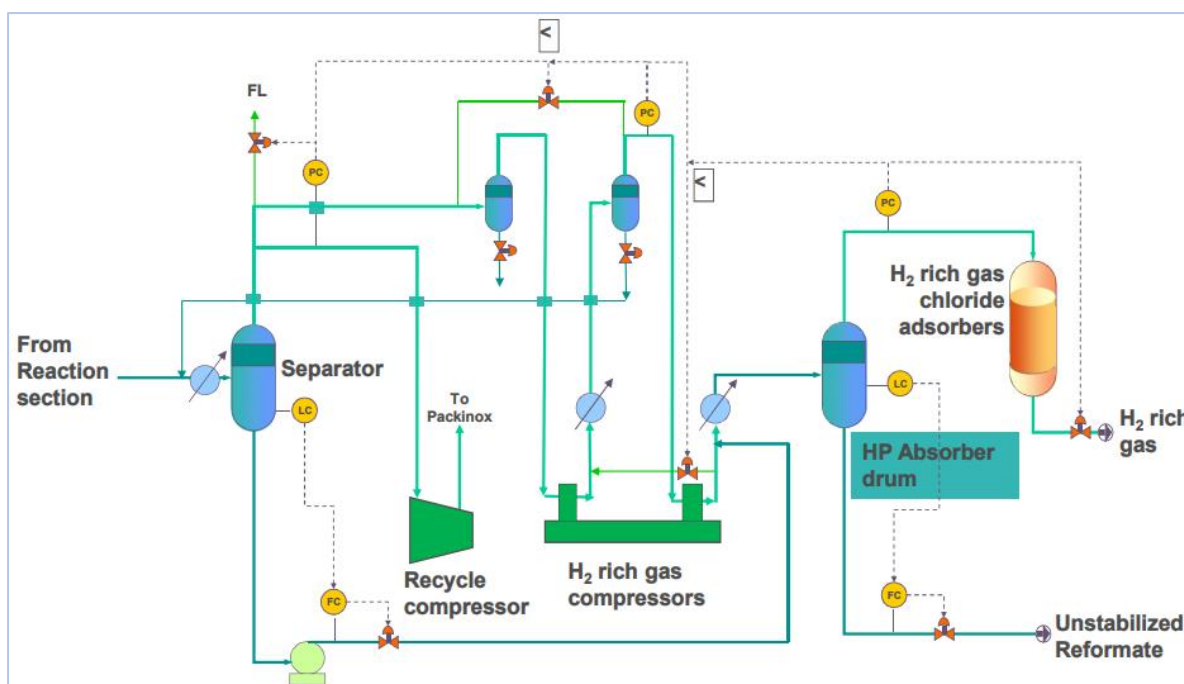


Figure II-2 : Section d'absorption [32].

Tableau II-4 : Composition de gaz riche en H2 [12].

Composants	(%) en masse				
	CH4	C2H6	C3H8	C4H10	Iso butane
Alcanes	6,72	10,68	8,91	6,08	8,24
Hydrogène	H2 en masse			H2 en vol	
	55,33			92	
C5+	Balance				
Teneur en chlore (ppm max)	0,5				
Total (kg/h)	6302				

II.2.3. Section de stabilisation

Cette section illustrée sur la Figure II-3 comporte un stabilisateur 520 C 003 dont l'objectif est de récupérer une quantité maximale de GPL, de composition donnée dans le Tableau II-5, sous forme de vapeur [12].(Annexe E)

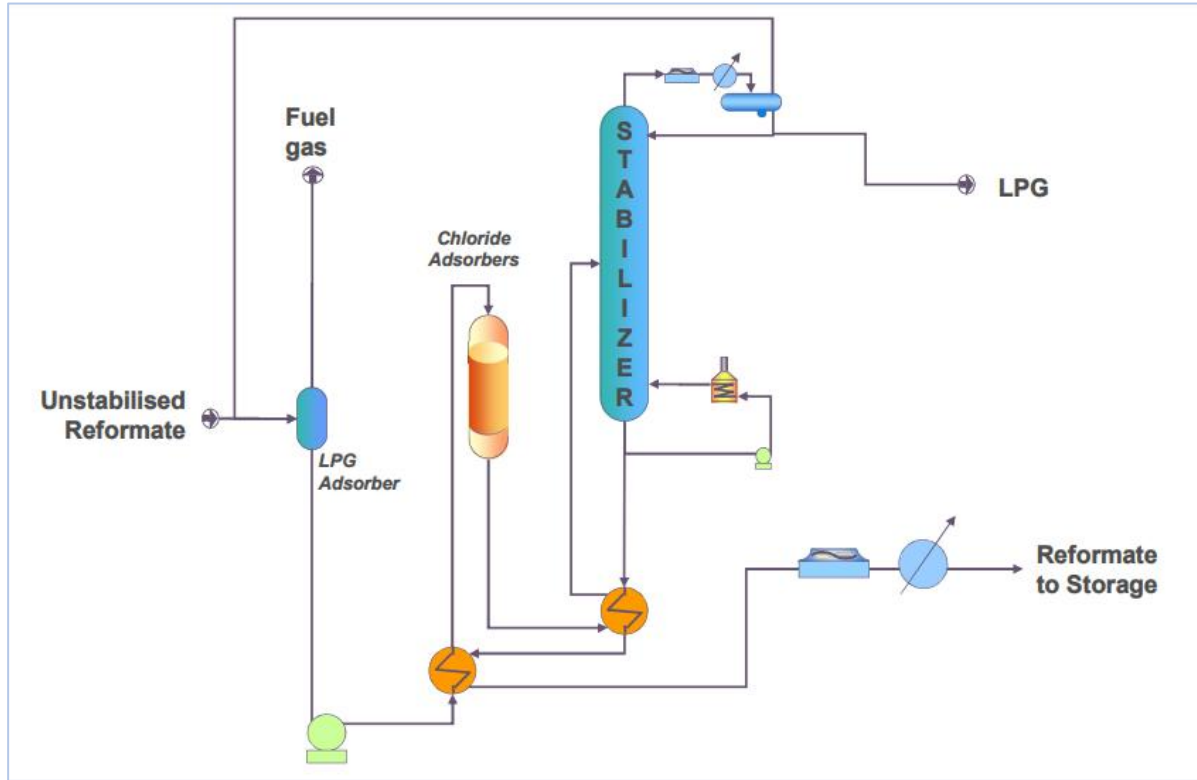


Figure II-3 : Section de stabilisation [32].

Tableau II-5 : Composition de GPL à sa sortie du stabilisateur [12].

Composants	H2	CH4	C2H6	C3H8	C4H10	C5H12	Iso C4H10	Iso C5H12	D (15°C)	Total (Kg/h)
% en masse	0,2	0,35	401	15,52	38,84	0,02	40,91	0,25	0,5464	4818

II.8. Equipements du procédé

II.8.1. Réacteurs 520 R6001/002/003/004

Les réacteurs utilisés dans la section réaction-régénération de l'unité de reformage catalytique CCR 520 de la raffinerie RA1G ont la configuration de réacteur à flux radial. Ils sont fabriqués à base d'acier inoxydable et se composent de (Figure II-4) :

- Tuyauteries d'entrée et de sortie de catalyseur ;
- Scalops installé le long des parois qui vont contenir le catalyseur ;

- Diffuseur d'alimentation qui sert à uniformiser la distribution de l'alimentation et le réglage du débit vers le lit radial ;
- Chapeau conique de la tuyauterie centrale qui sépare le catalyseur et le réactif à leur entrée ;
- Anneaux d'expansion qui sont conçus pour détacher les dentelures à l'intérieur des réacteurs ;
- Détecteurs de pression et des thermocouples de température.

Les quatre réacteurs de différentes dimensions sont disposés côte à côte, chose qui permet l'accès facile aux réacteurs lors des inspections, entretien et futures modifications [33].

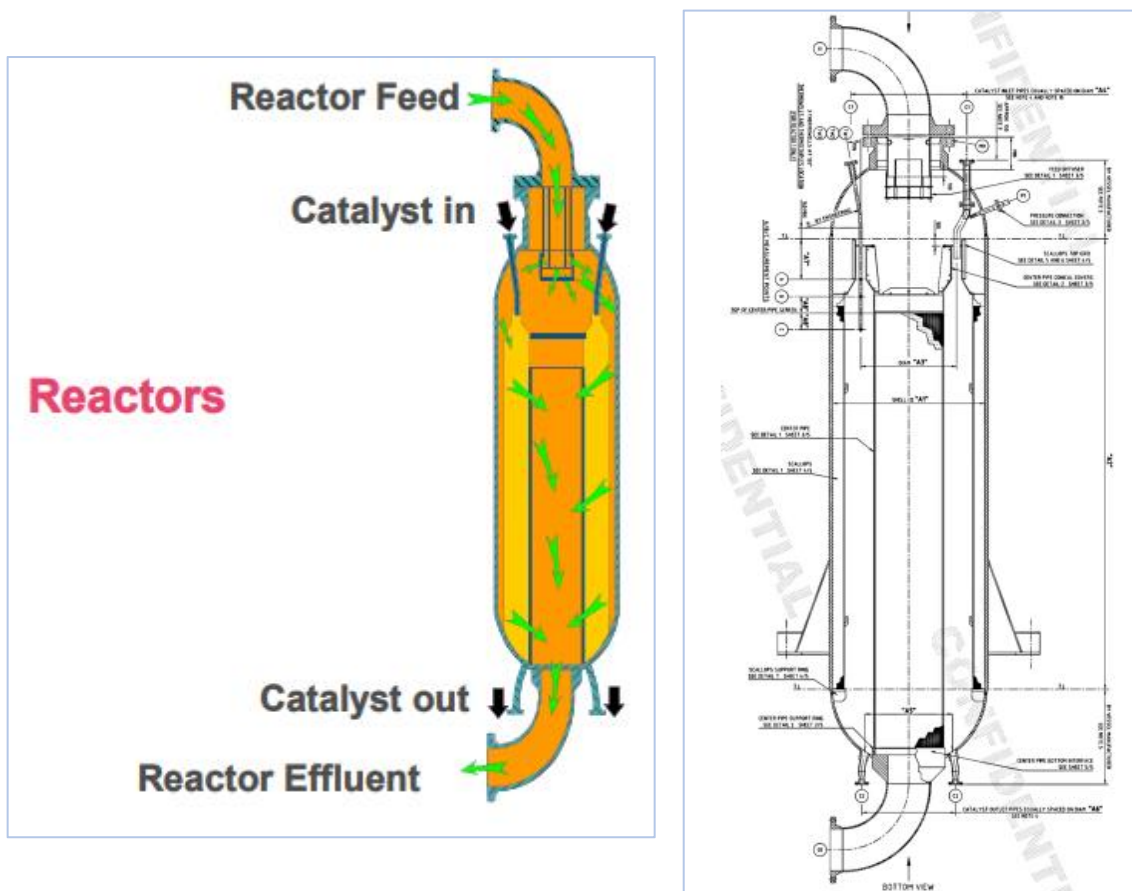


Figure II-4 : Schéma représentatif d'un des réacteurs de la section réaction-régénération [33].

II.8.2. Régénérateur 520 R 051

Le régénérateur 520 R 051 de catalyseur CR 401 à lit mobile, illustré sur la Figure II-5, est utilisé pour régénérer simultanément et en continu, le catalyseur CR 401 qui intervient dans la zone réactionnelle de la section réaction-régénération de l'unité de reformage catalytique de la raffinerie AR1G. Il est constitué de quatre zones de séparation perméables au gaz de régénération et étanches au catalyseur (basket).

Ces zones sont réparties, de haut bas selon une direction verticale en :

- Une zone de stockage dans laquelle la charge de catalyseur s'accumule ;
- Trois zones de réaction dont la combustion, l'oxychloration et la calcination.

Il est à noter que la zone de combustion est divisée en deux lits dans lesquelles circulent, de façon gravitaire, les particules de catalyseur.

Le régénérateur 520 R 051 est équipé de :

- Un système de tuyauterie composé de 8 tuyaux qui séparent les différentes zones prédites et assurent le déplacement de catalyseur entre elles ;
- Une série des thermocouples pour contrôler la température à l'intérieur ;
- Des échangeurs thermiques et des réchauffeurs électriques pour maintenir la température désirée à l'entrée de chaque zone [33].

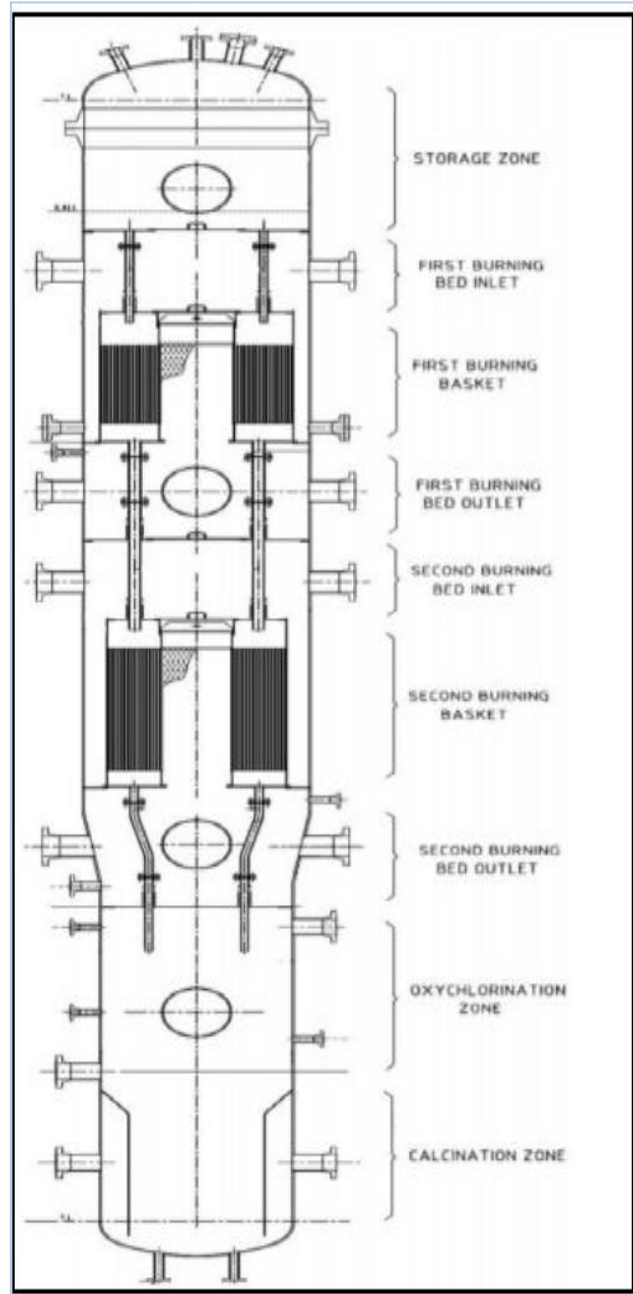


Figure II-5 : Schéma représentatif de régénérateur 520 R 051 [33].

II.8.3. Chambre de réduction 520 D 61

La chambre de réduction 520 D 61 est un dispositif sous forme cylindrique conçue avec une enveloppe extérieure en acier allié (1,25 Cr–0,5 Mo) et une canalisation à l'intérieur qui sert à la distribution de gaz d'hydrogène. Elle est soutenue par des vannes de sécurité qui permettent d'isoler la chambre des autres sections (empêcher le gaz de régénération riche en oxygène d'entrer dans la chambre de réduction). Elle aussi dotée d'un système d'analyseurs de température et de pression [33].

II.8.4. Echangeur Charge/Effluent du réacteur – PACKINOX

L'échangeur de chaleur PACKINOX est un très grand échangeur de chaleur à plaques soudées composé essentiellement d'un faisceau de transfert de chaleur et d'une cuve sous pression. Il s'agit d'un véritable échangeur à contre-courant, conçu pour une chute de pression minimale et pour une récupération de chaleur maximale par rapport à l'effluent du réacteur et il s'installe verticalement.

II.8.5. Préchauffeur et réchauffeurs Intermédiaires

La charge d'alimentation combinée et l'hydrogène recyclé sont à la température requise dans le préchauffeur afin d'accéder au premier réacteur. Les réactions de reformage étant pour la plupart endothermiques, un réchauffage est nécessaire avant l'alimentation des réacteurs. Des réchauffeurs intermédiaires sont installés avant les trois autres réacteurs pour se conformer aux exigences de température.

II.9. Les réactions mise en jeu

La charge de naphta pour une unité de reformage CCR contient en principe un mélange d'hydrocarbures paraffiniques ayant de 7 à 11 atomes de carbone, des naphtènes et des aromatiques. Les naphtènes se convertissent en composés aromatiques rapidement et de manière efficace tandis que les paraffines exigent des conditions sensiblement plus sévères. Les réactions chimiques impliquées dans ce processus de transformation peuvent être classées en deux catégories [12] :

II.9.1. Réactions désirables

Ce type de réactions favorise la production d'hydrogène pur et améliore l'indice d'octane. Les différentes réactions qui les définissent sont :

A. Déshydrogénation des naphtènes

Les composés naphténiques tels que cyclohexane, méthylcyclohexane, diméthylcyclohexane jusqu'aux naphtènes C10 sont déshydrogénés respectivement en benzène, toluène, xylènes, aromatiques en C9 et C10 avec la production de 3 moles

d'hydrogène par mole de naphène. La Figure II-6 : illustre la déshydrogénation du cyclohexane pour donner le benzène [12].

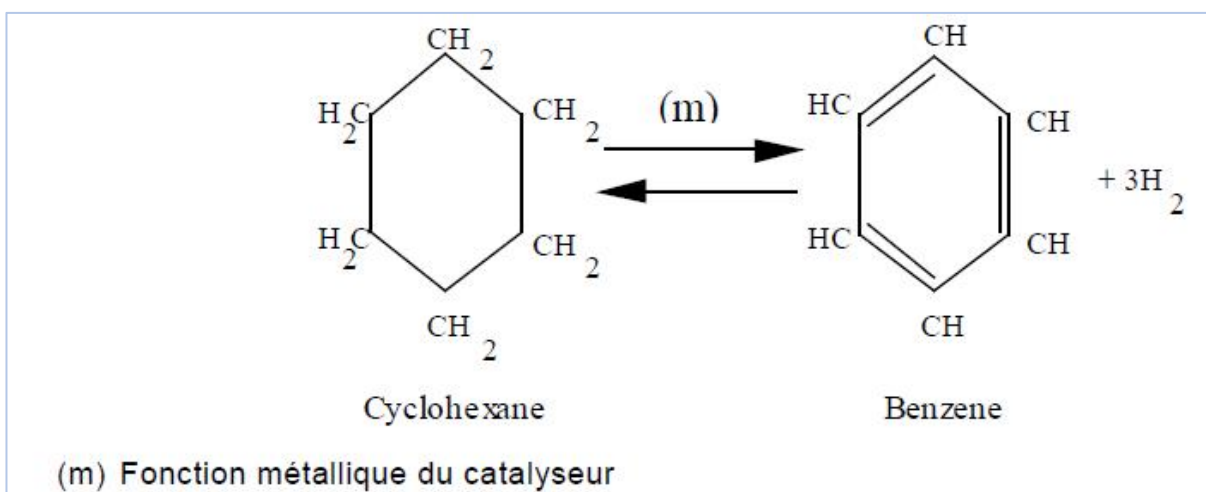


Figure II-6 : Déshydrogénation des naphènes [12].

De point de vue thermodynamique, la réaction est hautement endothermique et est favorisée par la fonction métallique (m) du catalyseur, un accroissement de la température et un abaissement de la pression et du rapport $\frac{H_2}{HC}$. Par ailleurs, la vitesse de la réaction diminue avec l'augmentation du nombre d'atomes de carbone de la charge mais demeure notablement plus élevée que celles des autres réactions, qui augmentent avec le nombre d'atomes de carbone de la charge.

B. Déshydrocyclisation des paraffines

La déshydrocyclisation regroupe un ensemble de réactions (Figure II-7) qui s'appliquent aux paraffines normales (linéaires) et aux isoparaffines (ramifiées). Elle débute par une déshydrogénation de la chaîne linéaire avec dégagement d'une mole d'hydrogène, suivie par un réarrangement moléculaire pour former un naphène (réaction difficile à favoriser) qui, par la suite, subit une déshydrogénation [12].

La réaction de déshydrocyclisation des paraffines présente un caractère endothermique plus important que celui de la déshydrogénation. Elle est donc favorisée à des faibles pressions et de grandes températures et à la fois par la fonction métallique (m) et la fonction acide du catalyseur (a) [12].

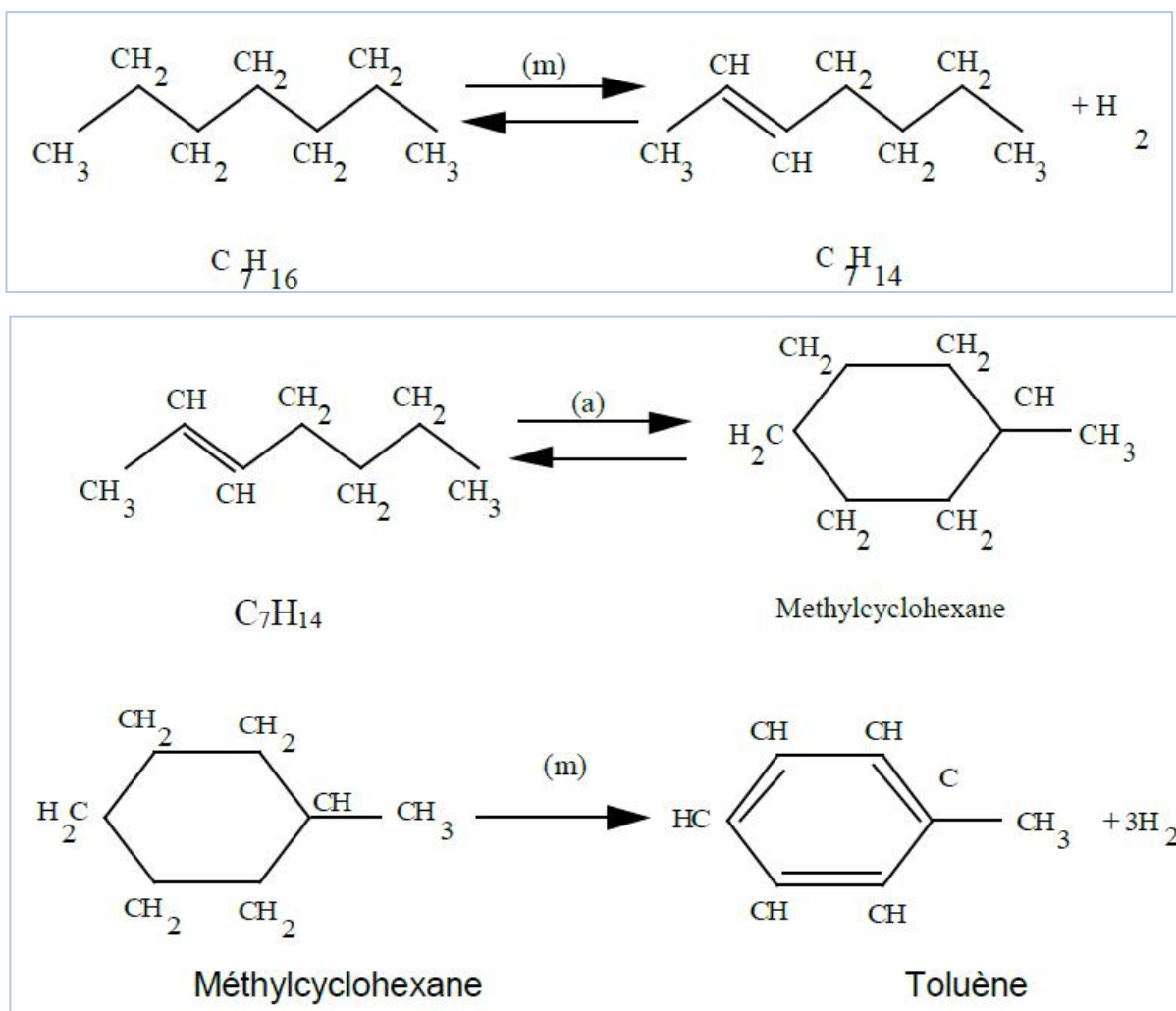


Figure II-7 : Ensemble de réactions de déshydrocyclisation des paraffines [12].

C. Isomérisation des paraffines linéaires

L'isomérisation, légèrement exothermique, est une réaction rapide et est sans incidence sur le nombre d'atomes de carbone. De ce fait, elle est sensible à une variation de température et insensible à la pression. Elle est favorisée par la fonction acide du catalyseur mais peut être inhibée par les composés aromatiques formés dans la réaction globale de reformage. L'isomérisation des paraffines, schématisée sur la Figure II-8, produit une légère augmentation de l'indice d'octane [12,34-35].

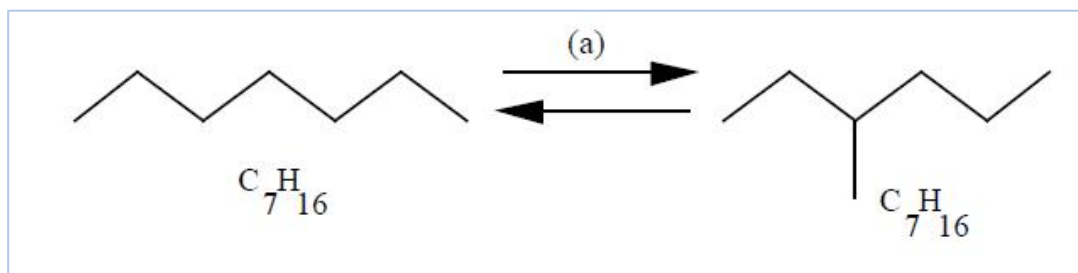


Figure II-8 : Réaction d'isomérisation des paraffines linéaires [12].

D. Isomérisation des naphènes

L'isomérisation d'un alkylcyclopentane en alkylcyclohexane implique un réarrangement annulaire et elle est souhaitable en raison de la déshydrogénation de l'alkylcyclohexane en aromatique. Au fait, théoriquement, à la température de fonctionnement sélectionnée (environ 500 °C), la thermodynamique limite la formation d'alkyl-cyclohexane, alors que la déshydrogénation de l'alkyl-cyclohexane en aromatique qui s'ensuit décale la réaction dans la direction souhaitée (Figure II-9) [12,35].

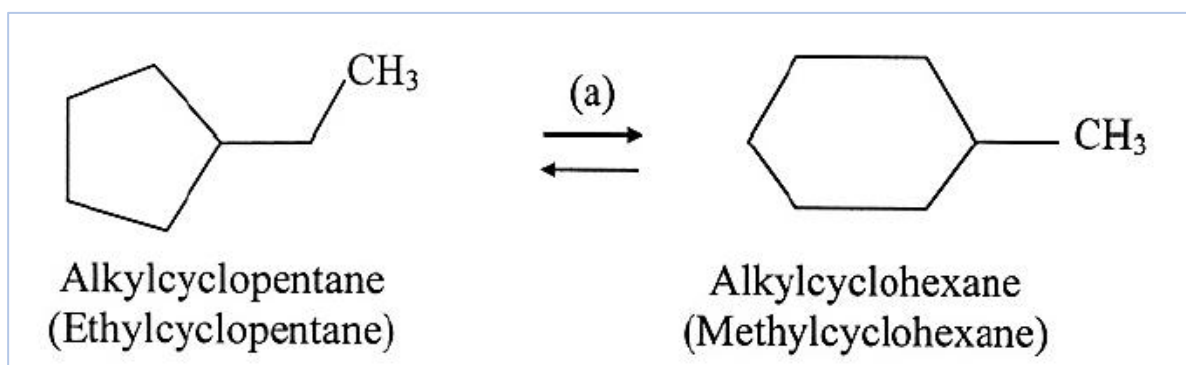


Figure II-9 : Réaction d'isomérisation des naphènes [12].

II.9.2. Réactions indésirables

Ces réactions conduisent à une diminution de l'indice d'octane, une baisse de pureté d'hydrogène ou une perte de rendement des produits. Il est donc nécessaire de les éliminer ou de les réduire. Ces réactions sont :

A. Craquage

Les réactions de craquage comprennent les réactions d'hydrocraquage et d'hydrogénolyse. L'hydrocraquage représente un procédé catalytique dans lequel la présence d'hydrogène ajouté permet de casser les molécules d'hydrocarbures paraffiniques à longue chaînes (normales ou iso) en molécules plus petites et celles par naphéniques en molécules linéaires. Il implique à la fois la fonction acide et la fonction métallique du catalyseur [12, 34-36].

Dans le cas des paraffines, l'hydrocraquage peut se schématiser en une première étape de déshydrogénation impliquant la fonction métallique du catalyseur, suivie par une rupture de l'oléfine résultante et l'hydrogénation de l'oléfine à chaîne courte qui s'ensuit. La deuxième réaction est favorisée par la fonction acide du catalyseur (Figure II-10).

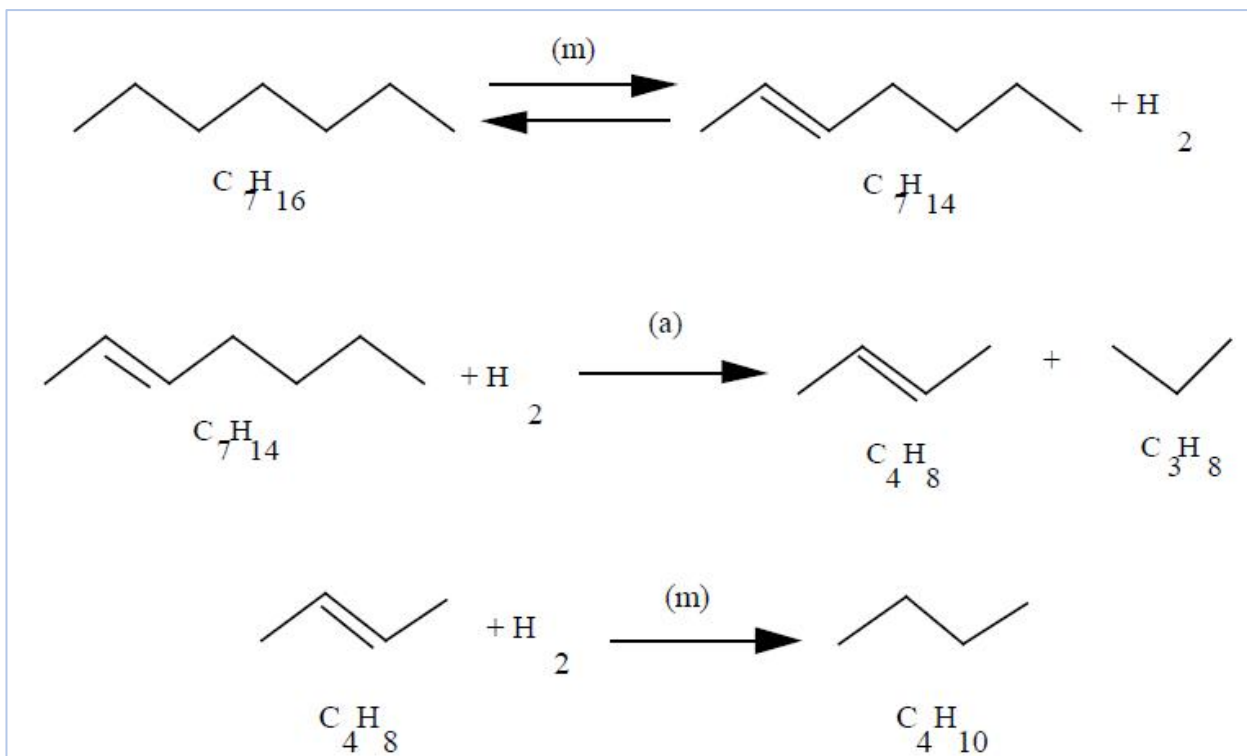


Figure II-10 : Réaction d'hydrocraquage des paraffines [12].

L'hydrocraquage affecte aussi les naphènes et la réaction globale peut se résumer de la manière suivante :

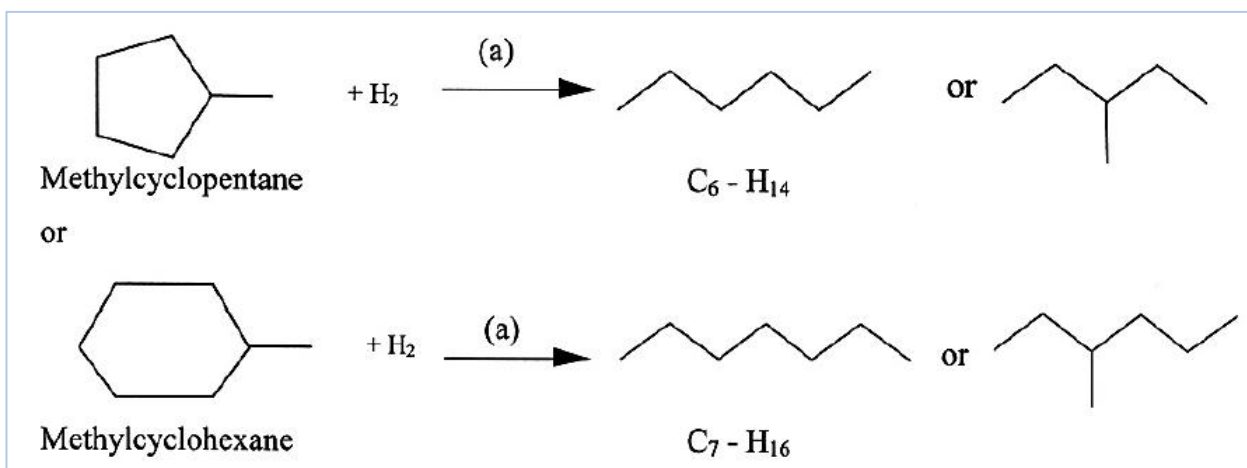


Figure II-11 : Réaction d'hydrocraquage des naphènes [12].

L'hydrocraquage est une réaction exothermique, thermodynamiquement complète dans les conditions opératoires usuelles par contre elle est limitée par une vitesse de réaction lente. Lorsque la température est élevée, cette transformation peut devenir plus importante que l'isomérisation et la déshydrogénation. Elle devient d'autant plus importante que la concentration en composés aromatiques croît.

L'hydrocraquage engendre [12, 34-36] :

- Une diminution des paraffines dans le reformat provoquant une augmentation du pourcentage d'aromatiques (indice d'octane augmente) et une perte de rendement du reformat ;
- Une diminution de production d'hydrogène et une augmentation de production de GPL

Par ailleurs, l'hydrogénolyse est une réaction chimique par laquelle une liaison covalente carbone-carbone ou carbone-hétéroatome est décomposée ou subit une lyse par action d'hydrogène (Figure II-12). Elle est exothermique et est favorisée par les pressions et les températures élevées et par la fonction métallique du catalyseur et conduit à des hydrocarbures plus légers C1 et C2.

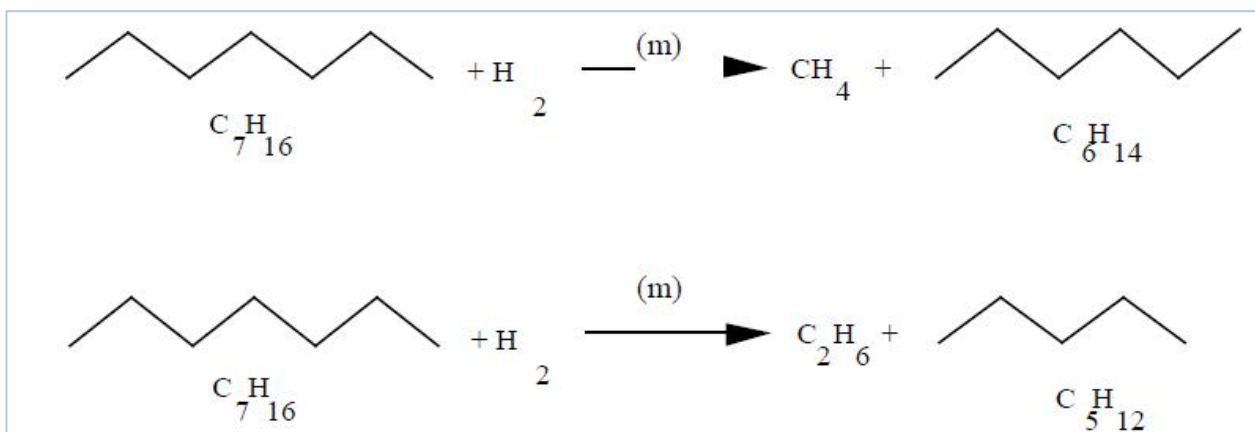


Figure II-12 : Réaction d'hydrogénolyse [14].

Compte tenu de leur caractère exothermique, l'hydrogénolyse et l'hydrocraquage peuvent provoquer des réactions d'emballement, ce qui nécessite une sévérité accrue des conditions opératoires [12, 34-36].

B. Hydrodésalkylation

L'hydrodésalkylation est la rupture du radical ramifié ($-CH_3$ ou $-C_2H_5$) d'un anneau aromatique. A titre d'exemple, le xylène (deux radicaux) peut être désalkylé pour donner du toluène (un radical), lequel peut à son tour être désalkylé pour donner du benzène selon la réaction schématisée sur Figure II-13 [36].

L'hydrodésalkylation consomme de l'hydrogène et produit du méthane. Elle est favorisée par des pressions des températures élevées et par la fonction métallique du catalyseur.

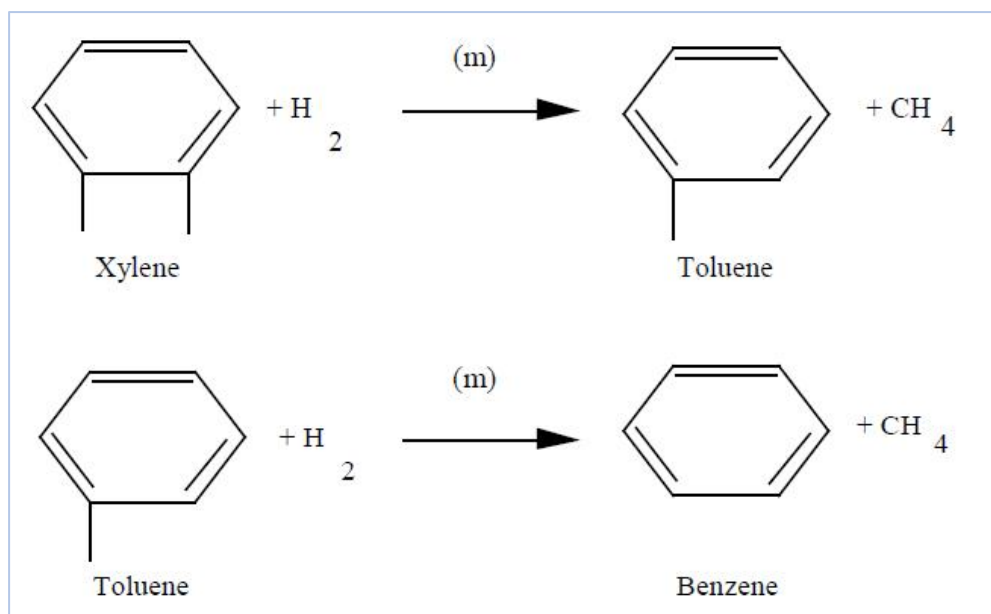


Figure II-13 : Réaction d'hydrodésalkylation [12].

C. Alkylation

L'alkylation est une réaction de condensation qui fixe une molécule d'oléfine sur un cycle aromatique. Elle donne une aromatique avec une masse moléculaire plus importante (Figure II-14).

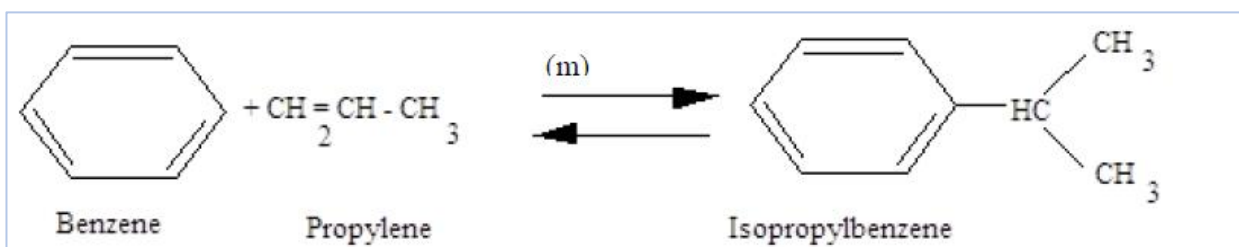


Figure II-14 : Réaction d'alkylation [12].

Cette réaction, favorisée par la fonction métallique du catalyseur, ne consomme pas d'hydrogène. Cependant, elle conduit à des molécules plus lourdes, ce qui peut augmenter le point final (la température d'ébullition) du produit. De plus, les hydrocarbures à haute masse moléculaire ont une forte tendance à former du coke. Cette réaction doit être évitée [14].

D. Transalkylation ou dismutation des alkyles

La réaction de transalkylation est une réaction implique le transfert d'un groupement alkyle d'un composé à un autre. A titre d'exemple, deux cycles de toluène peuvent subir une réaction de dismutation pour donner noyau de benzène et un noyau de xylène comme le montre la réaction de la Figure II-15. Cette réaction, favorisée par la fonction métallique du catalyseur,

se produit seulement en présence de conditions extrêmes de température et de pression. Elle est négligeable avec le catalyseur sélectionné (CR 401) et aux conditions de fonctionnement choisies [14, 37].

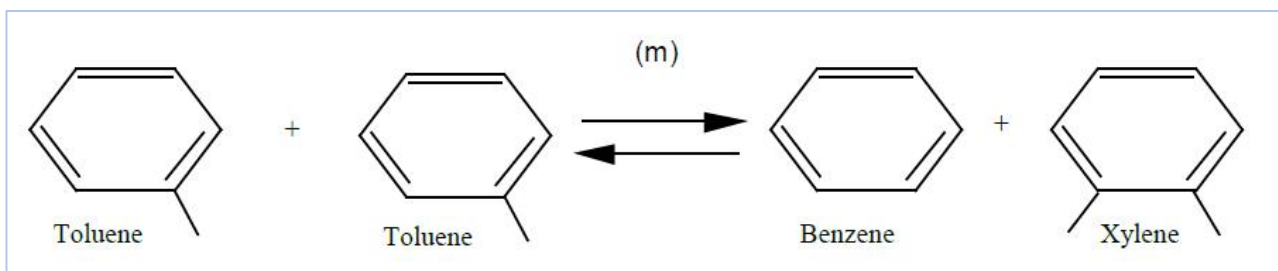


Figure II-15 : Réaction de transalkylation [12].

E. Cokage

La formation de coke sur le catalyseur résulte d'un ensemble très complexe de réactions chimiques dont le mécanisme détaillé n'est pas entièrement connu. Elle est liée aux traces d'oléfines lourdes ou de dioléfines et aux produits lourds insaturés tels que les aromatiques polynucléaires (polycycliques, pouvant être déshydrogénés) issus généralement de la charge portée à haut point d'ébullition ou des réactions du procédé de reformage (déshydrocyclisation, alkylation, dismutation, etc.) [14,38].

II.9.3. Mécanisme des réactions

Le mécanisme d'action de ce catalyseur est aujourd'hui relativement bien connu et repose essentiellement sur la fonction hydrogénante-déshydrogénante du métal noble (le platine) et sur la fonction acide apportée par le support (l'alumine) [39].

II.9.3.1. Hydroisomérisation, hydrocraquage, déshydrocyclisation, coke

Ces réactions font intervenir les deux types de fonction catalytique selon le schéma global, selon la figure II-16 :

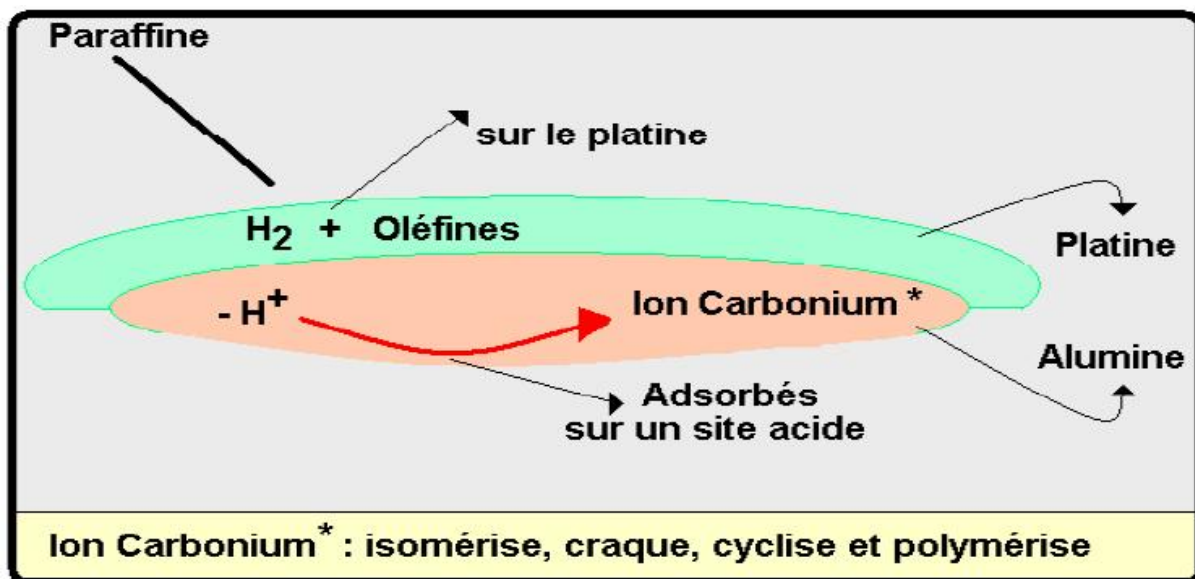


Figure II-16 : Mécanisme impliquant la bifonctionnalité du catalyseur.

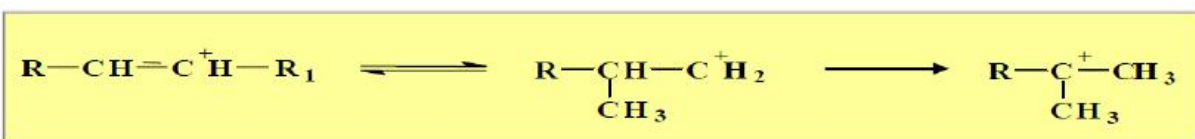
La cyclisation se fait par l'intermédiaire de cycles en C5, le pivot de cette transformation est l'ion carbonium ou carbocation qui peut subir les mêmes transformations primaires qu'en craquage catalytique. Le carbocation est formé selon les réactions élémentaires suivantes, par addition facile d'un proton du support acide sur une oléfine :



L'oléfine est formée en phase adsorbée grâce aux fonctions déshydrogénante du platine.

Le carbocation formé avec H⁺ en phase adsorbée est susceptible de subir les transformations suivantes :

• **Isomérisation :**



La charge du carbocation se déplace dans le sens d'augmentation de stabilité du carbocation, qui est le suivant : Primaire > secondaire > tertiaire

• **Craquage :**

On obtient une iso-oléfine légère et un carbocation plus léger. Le craquage intervient sur la liaison située en β du carbone chargé, L'oléfine apparaît sur le fragment qui portait la charge, on conçoit de ce fait la possibilité d'obtenir préférentiellement une iso-oléfine.



En effet, l'isomérisation du squelette du carbocation est en général plus rapide sous craquage en position β , ceci favorise donc la formation du carbocation tertiaire qui par craquage, donne forcément une iso-oléfine. Cette iso-oléfine est très rapidement hydrogénée en iso-paraffine par une nouvelle intervention des fonctions hydrogénant du platine.

Par ailleurs, le craquage n'est favorisé que si les 2 fragments sont aux moins en C3 ce qui explique la faible quantité de gaz C1 et C2 formés. Le nouveau carbocation peut subir les mêmes évolutions que le carbocation initial [39].

II.9.3.2 Cyclisation suivie de déshydrogénéation ou de déshydrocyclisation

La cyclisation d'une paraffine donne une aromatique selon un mécanisme dans lequel on peut tenter de faire intervenir la bifonctionnalité du catalyseur.

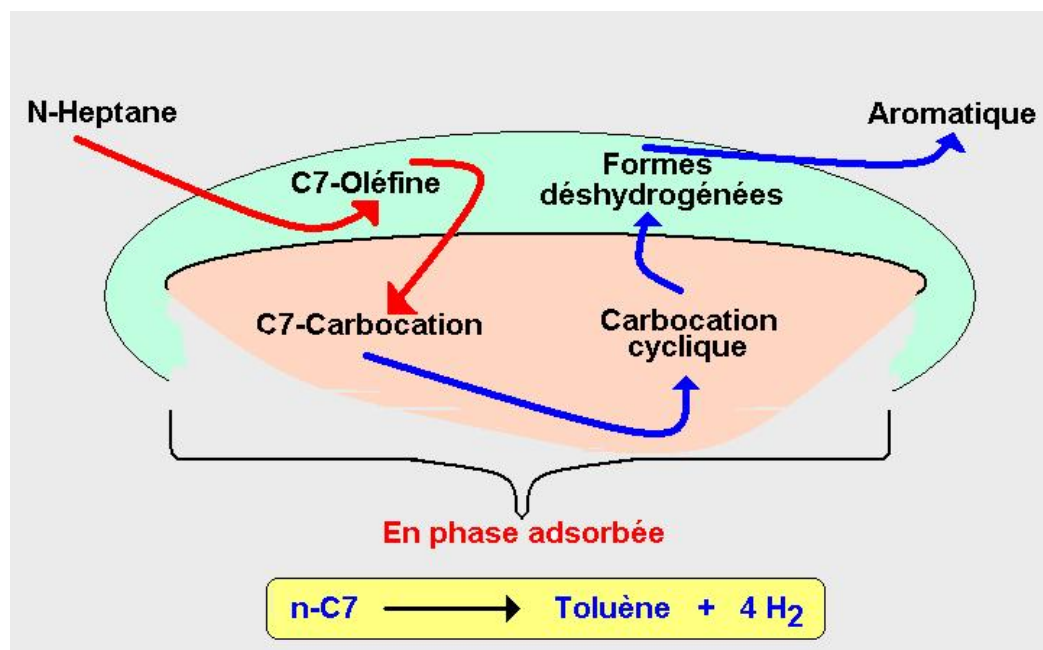


Figure II-17 : Mécanisme de cyclisation d'une paraffine en aromatique.

II.9.3.3. Formation de Coke

Le coke se forme par une suite de déshydrocyclisation qui donnent des polyaromatiques condensés, très lourds et de structure graphique ; les poly-cyclisations peuvent se produire à partir d'alkyls aromatiques ou de molécules très insaturées, telles que les dioléfines qui pourraient se former sur le catalyseur. C'est pour éviter ou réduire la

formation de coke que l'on doit opérer sous pression d'hydrogène assez élevée. Les structures très insaturées de polyaromatiques de la charge, qui sont des précurseurs de coke, sont sélectivement hydrogénées sur le platine.

Un résumé de l'ensemble des transformations des réactions sur le catalyseur bifonctionnel de la reformation est donné dans la figure II.18 : [39]

(1) = Evolution des carbocations initiaux

(2) = Evolution des carbocations de seconde génération

Les transformations qui ont lieu sont les suivantes :

- Paraffines en isoparaffines
- Paraffines en isoparaffines légères : 1 H₂ consommé par craquage
- Paraffines en aromatiques : 4 H₂ produit par cyclisation.
- L'intérieur du cadre concerne la phase adsorbée sur le platine et/ou l'alumine.
- L'extérieur du catalyseur la phase gazeuse.
- A l'intérieur du catalyseur, les zones entourées correspondent aux espèces adsorbées sur le platine et/ou l'alumine.
- Sur les sites métalliques intervient également la réaction de conversion des naphènes en aromatiques avec libération d'hydrogène.
- H₂ désigne un hydrogène dont le bilan de consommation ou de production est nul.

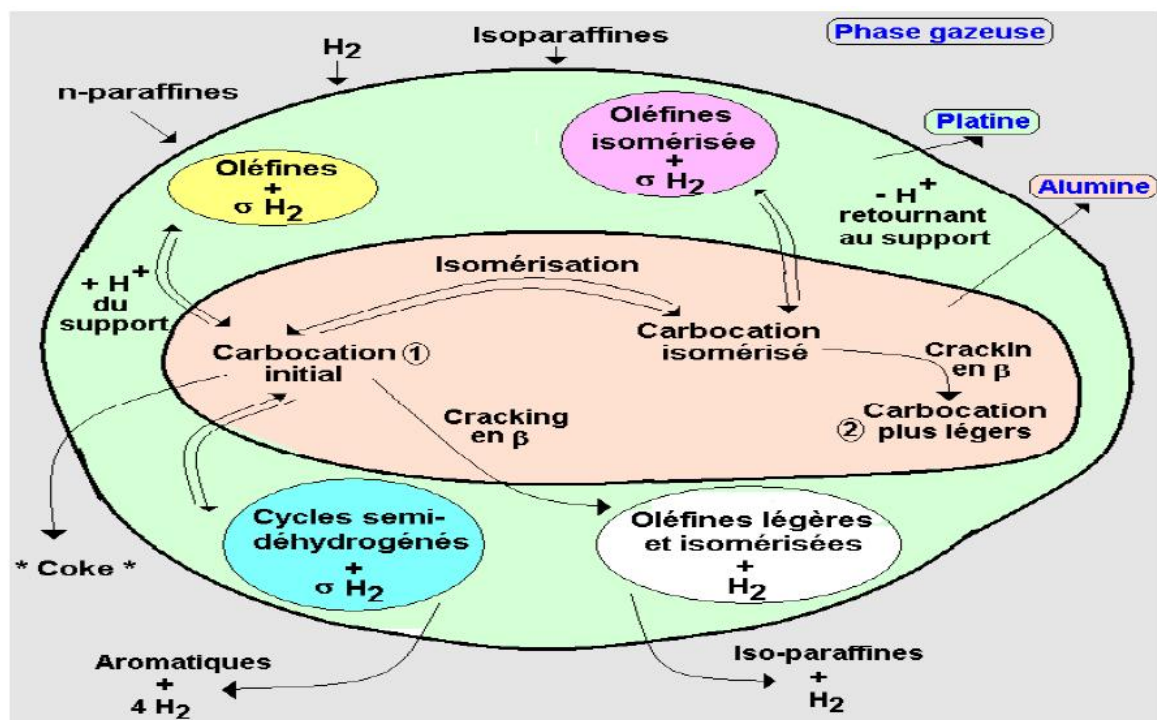


Figure II-18 : Schéma de l'ensemble des transformations de la reformation à partir des Paraffines.

II.9.4. Analyse de la cinétique des réactions chimiques du procédé

Au niveau de la raffinerie d'Alger RA1G, les différentes réactions chimiques impliquées dans le procédé de reformage catalytique du naphta lourd par le catalyseur bimétallique platine-étain suivent, chacune d'elle, une cinétique qui dépend principalement des conditions de travail. En effet, l'analyse des différentes cinétiques permet d'adapter la combinaison adéquate des paramètres opératoires qui répond mieux aux exigences de fonctionnement recherché [12].

II.9.4.1. Pression partielle d'hydrogène

La Figure II-19 montre, sur une échelle logarithmique, la vitesse relative des différentes réactions en fonction de la pression partielle d'hydrogène. La vitesse de déshydrogénation est utilisée comme référence et elle est prise égale à 100 (Log 100 = 2). Les autres vitesses de réaction sont mesurées par rapport à cette référence. Il est à noter qu'à 10 kg/cm² de H₂, la déshydrogénation du naphène est environ 10 fois plus rapide que l'isomérisation, 30 fois plus rapide que la déshydrocyclisation et 50 à 60 fois plus rapide que le craquage (hydrocraquage et hydrogénolyse). Par ailleurs, aux pressions relativement élevées, la vitesse de cokage est faible par rapport aux autres réactions mais elle augmente considérablement aux basses pressions. Le seul inconvénient des basses pressions est la rapidité de la vitesse de cokage qui nécessite une compensation par la régénération du catalyseur en continu [12].

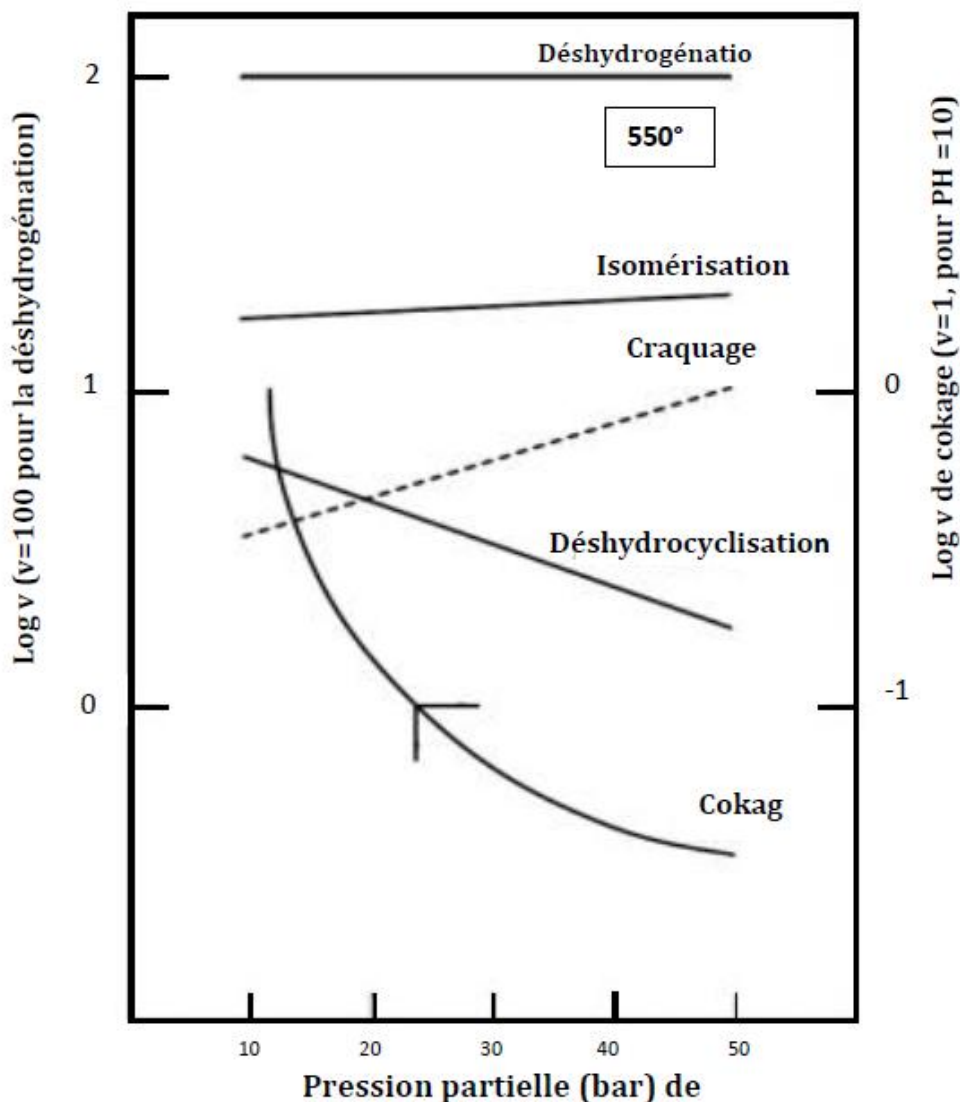


Figure II-19 : Variation de la vitesse relative de réaction en fonction de la pression [12].

II.9.4.2. Température

La température influence la vitesse des différentes réactions par le biais de l'énergie d'activation. Comme le montre la Figure II-20, l'énergie d'activation de la réaction de déshydrogénation, présentée par la pente de la courbe, est modérée ($\sim 20 \text{ Kcal/mole}$), de même que l'isomérisation ($\sim 25 \text{ Kcal/mole}$), ce qui signifie que la température n'augmente que légèrement la vitesse de ces réactions. En revanche, les réactions de déshydrocyclisation, de craquage et de cokage ont une énergie d'activation plus élevée de l'ordre de 35 et 45 Kcal/mole respectivement, ce qui signifie que la température accélère la vitesse de ces réactions surtout dans le cas de cokage. En résumé, on peut dire qu'une température plus élevée favorise les réactions non désirables au détriment de celles désirables. Cependant, il faut toutefois une augmentation modérée de température pendant la vie du catalyseur pour maintenir son activité et par conséquent pour obtenir l'indice d'octane voulu du produit [12].

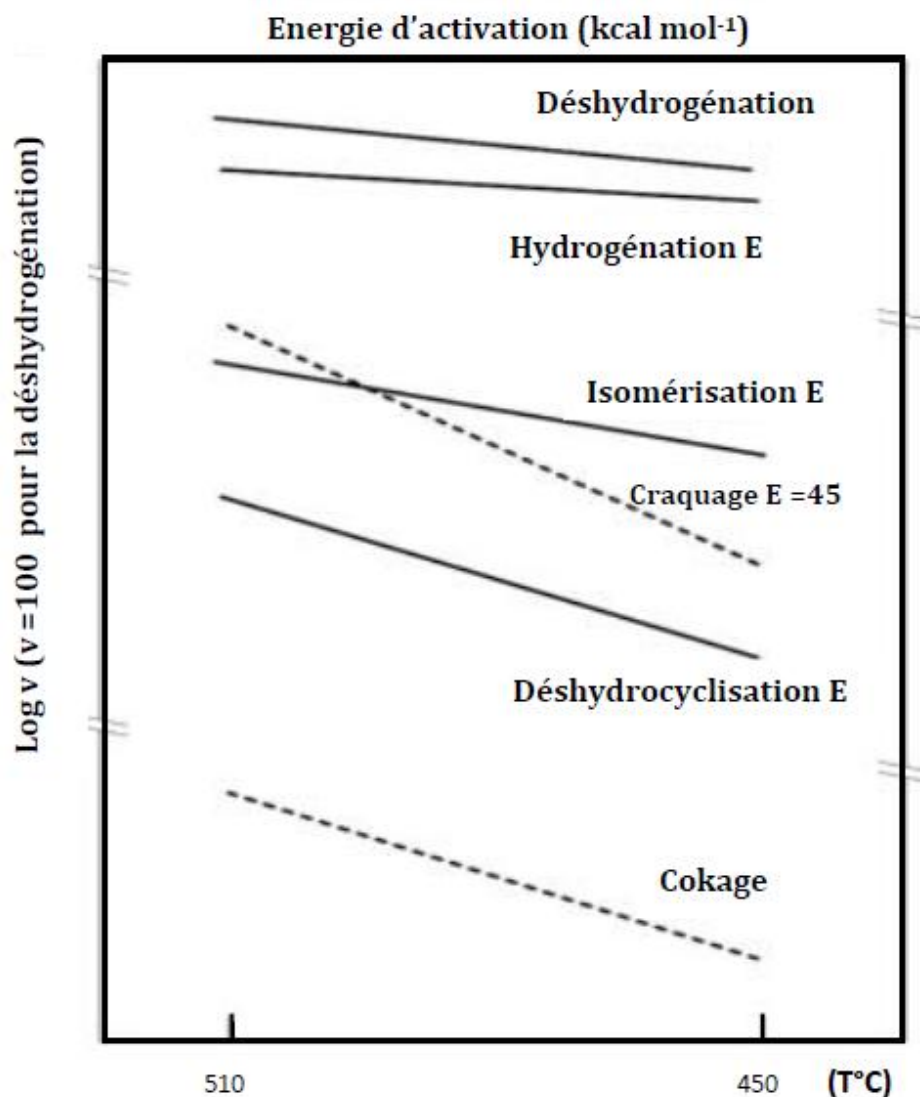


Figure II-20 : Variation de la vitesse relative de réaction en fonction de la température [12].

II.9.4.3. Nombre d'atomes de carbone

La Figure II-21 présente les vitesses de déshydrocyclisation et de craquage des paraffines en C6-C10 par rapport à celles du n-heptane, en fonction du nombre d'atomes de carbone du réactif. Il est à noter que la vitesse de réaction de craquage augmente régulièrement avec le nombre d'atomes de carbone, tandis que la déshydrocyclisation présente une brusque augmentation entre hexane et heptane, ainsi qu'entre heptane et octane. La variation entre les homologues plus élevés reste relativement faible. Pour résumer, on peut dire que la déshydrocyclisation des paraffines en C6 pour donner le benzène est plus difficile que celles en C7 et en C8 pour donner le toluène et le xylène respectivement. Par conséquent, la fraction qui convient le mieux pour alimenter un procédé de reformage est la fraction C7-C10 [12].

V_n/V_7 vitesse relative de la déshydrocyclisation et de craquage de $C_n H_{2n-2}$ en fonction de $C_7 H_{16}$

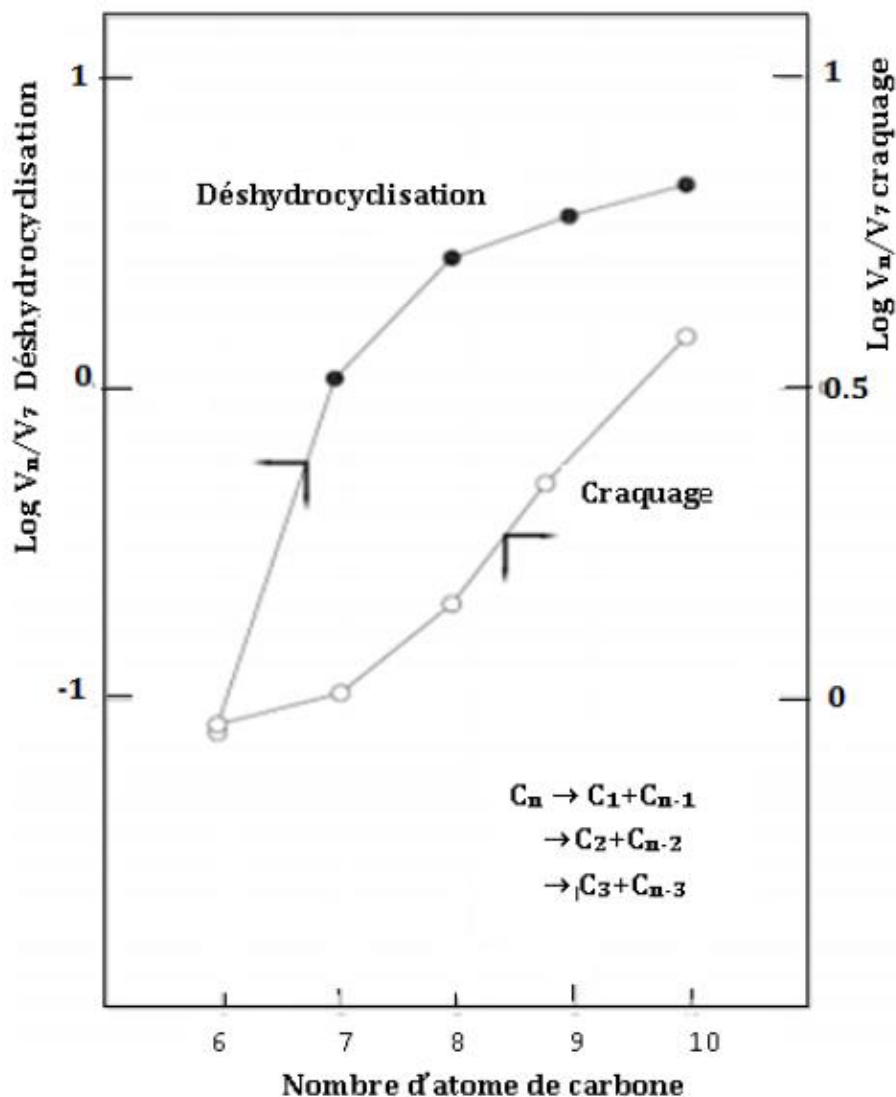


Figure II-21 : Variation de la vitesse relative de réaction en fonction de nombre d'atome de carbone [12].

II.10. Variables opératoires du procédé

Les variables qui influencent dans le procédé de reformage catalytique de la raffinerie RA1G sont des variables indépendantes, chacune d'elles peut être défini par l'opérateur indépendamment des autres et ce dans la plage de fonctionnement de l'équipement [12, 34-36].

II.10.1. Pression

La pression est la variable de base du fait de son effet intrinsèque sur les vitesses de réactions. Au fait, la diminution de la pression provoque une augmentation de l'indice d'octane, une augmentation de rendement de reformat, une diminution des fractions légères, d'où une essence plus lourde et un hydrogène plus pur, mais ceci au prix d'un cokage important qui nécessitera des régénérations fréquentes.

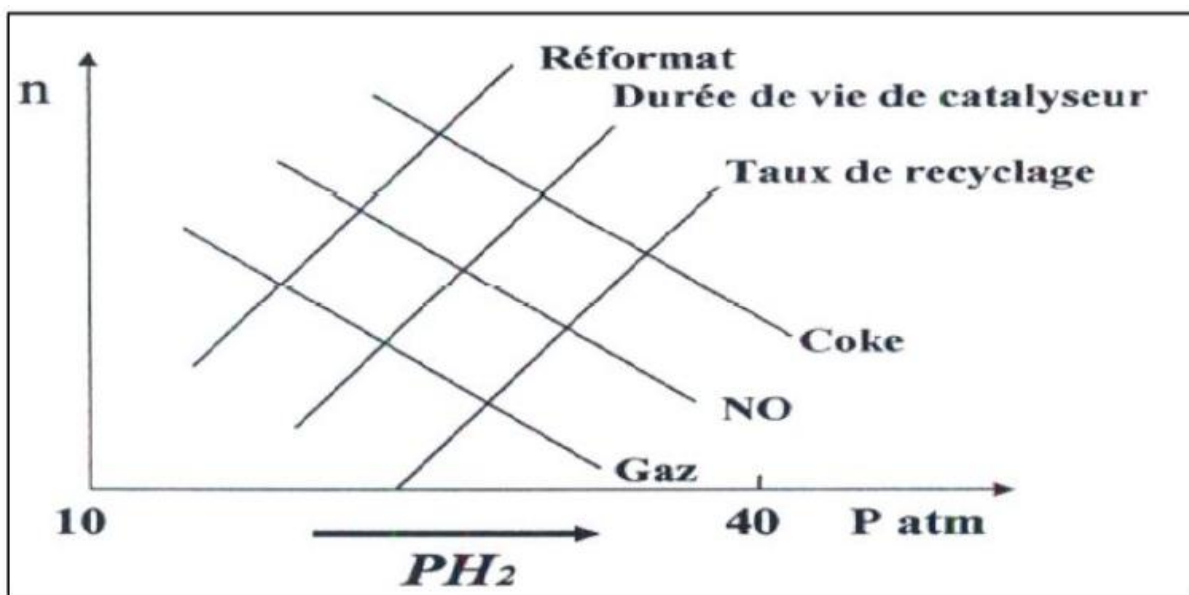


Figure II-22 : Influence de la pression.

II.10.2. Température

Dans l'unité de reformage, la quantité de coke sur le catalyseur est maintenue à un niveau bas constant par la régénération continue. Une augmentation de la température en entrée du réacteur entraîne une augmentation de la conversion des composés non aromatiques de l'alimentation, principalement des paraffines. Or, du fait que la réaction d'hydrocraquage est mieux favorisée que la cyclisation des paraffines, cela engendre une augmentation de l'indice d'octane, une diminution de la production de reformat et une augmentation du dépôt de coke qui est compensée par une augmentation de la circulation de catalyseur pour maintenir au même niveau sa teneur en coke du catalyseur.

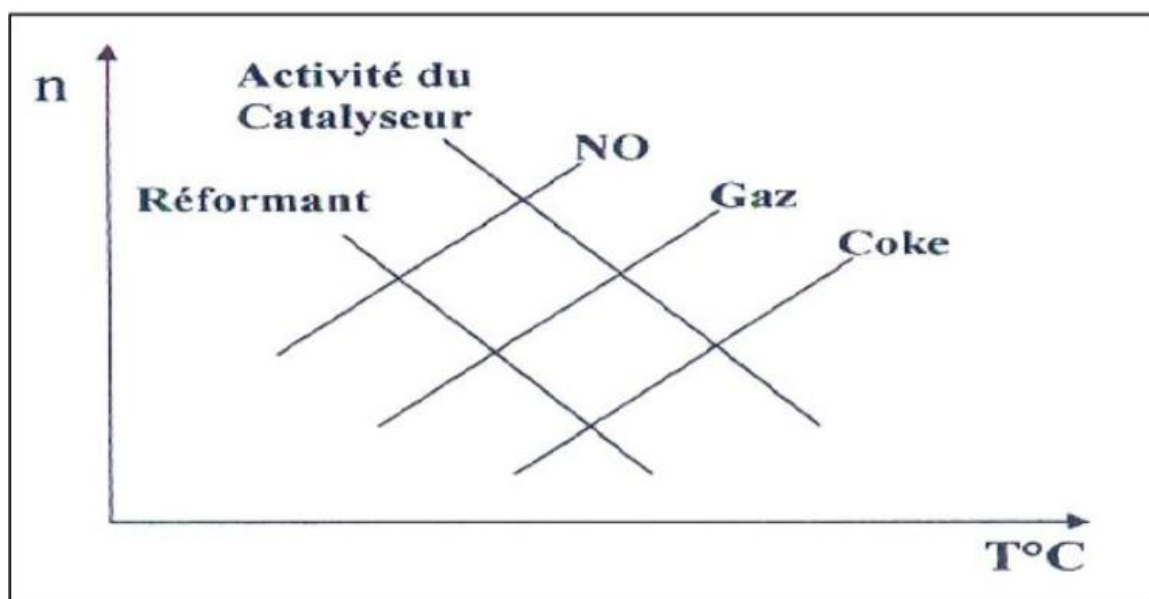


Figure II-23 : Influence de la température.

II.10.3. Vitesse Spatiale

La vitesse spatiale (WHSV ou LHSV) est la quantité de charge d'alimentation exprimée en masse (ou volume) qui est traitée par heure, divisée par la quantité de catalyseur dans les réacteurs, exprimée aussi en masse (ou volume). Au fait, une baisse de la vitesse spatiale signifie une augmentation du temps de séjour qui influence directement la cinétique des réactions de reformage et une sévérité accrue. Par conséquent le contacte entre la charge introduite et le catalyseur est amélioré, ce qui se traduit par une augmentation de l'indice d'octane, une plus faible production de reformat et un important dépôt de coke.

V déshydrogénation \gg V isomérisation > V hydrocraquage > V déshydrocyclisation

II.10.4. Rapport $\frac{H_2}{HC}$ et pression partielle de H₂

Ce rapport représente le débit d'hydrogène pur dans le gaz de recyclage sur le débit d'alimentation. A vrai dire, l'hydrogène de recyclage est nécessaire à l'opération de reformage pour des raisons de stabilité du catalyseur. Sa présence n'a aucun impact sur la qualité du produit ni sur le rendement de la production, cependant il permet de véhiculer les produits de réaction et les matériaux condensables de catalyseur : les agrégats Pt-Sn (l'alliage des 2 métaux). De ce fait, il est à noter qu'un rapport $\frac{H_2}{HC}$ élevé réduit la formation et l'accumulation de coke.

II.10.5. Qualité de l'alimentation

La qualité de la charge d'alimentation s'exprime principalement par sa gamme de distillation (fractions) et sa composition chimique. Par conséquent, contrairement à la charge d'alimentation qui contient les fractions légères (faible teneur en naphènes et en aromatiques), celle à fractions lourdes (riche en naphènes, en aromatiques et en composés polycycliques) permet d'obtenir, pour une sévérité moyenne, un indice d'octane plus élevé et un meilleur rendement de production avec un dépôt de coke important sur le catalyseur. Cette différence notée est expliquée par le fait que les fractions légères aient une forte teneur en paraffines C₆ qui sont difficiles à cycliser et une très faible teneur en composés polycycliques qui engendre la formation de coke. En ce qui concerne la composition de la charge, son aptitude à produire une essence aromatique est mesurée, au niveau de la raffinerie RA1G, par la formule : $0,85 N + A$; Avec : N et A (%) teneur volumique en naphènes en hydrocarbures aromatiques respectivement.

Il est à noter que l'activité du catalyseur utilisé lors du reformage peut être réduite de manière temporaire ou permanente par les poisons contenus dans la charge. A cet effet, il est

donc nécessaire de lui faire subir une purification préalable avant de l'introduire dans les réacteurs.

La connaissance de cet indice de caractérisation de charge permet de prévoir la production d'aromatiques et d'hydrogène ainsi que la sévérité de l'opération. En effet, plus cet indice est élevé, plus la sévérité d'opération est faible, à spécifications de produit égales. Cependant, plus cet indice est faible (c'est-à-dire plus la teneur en paraffines est élevée), plus la sévérité d'opération est élevée, à spécifications de produit égales et à mesure que la déshydrocyclisation des paraffines devient importante.

Tableau II-6 : Impuretés maximales admissibles (en masse) dans la charge d'alimentation.

Composant	Max. admissible (en masse)
Soufre (sous forme d'élément soufre)	0,5 ppm max
Azote organique (sous forme d'élément azote)	0.5 ppm max
Eau ou produits oxygénés	5 ppm max
Chlore	0.5 ppm max
Fluor	0.5 ppm max
Arsenic	5 ppb max
Plomb	5ppb max
Cuivre	< limite détection
Mercure	1 ppb max
Fer	< limite détection

II.10.6. Résumé

Le Tableau suivant résume l'effet théorique sur la performance de l'unité de chaque variable du procédé.

Tableau II-7 : l'effet théorique sur la performance de l'unité de chaque variable du procédé.

↗		Rendement en réformat	RON du réformat	Rendement H ₂ (gaz export)	Cokage du catalyseur
Température		↘	↗	↗	↗
Pression		↘	↘	↘	↘
$\frac{H_2}{HC}$		=	↘	=	↘
Vitesse spatiale		↗	↘	↘	↘
Qualité de la charge	PI	↗	↗	↗	↘
	PF	↗ jusqu'à un certain niveau	↗	=	↗
	A + 0,85 N	↗	↗	↗	↘

Chapitre III
Catalyseur de reformage
catalytique

III.1. Définition d'un catalyseur

En chimie, un catalyseur est une substance qui augmente la vitesse d'une réaction chimique ; il participe à la réaction mais il ne fait partie ni des produits, ni des réactifs et n'apparaît donc pas dans l'équation-bilan de cette réaction.

Le catalyseur accélère, parfois dans des proportions considérables, la réaction chimique, mais il n'est pas consommé : soit il ne participe pas à la réaction mais sa présence facilite la rupture des liaisons, soit il y participe mais est régénéré à la fin. Les catalyseurs sont largement utilisés dans l'industrie et en laboratoire [40].

III.2. Différents types de catalyseur

On distingue deux types de substances catalytiques selon qu'on peut les différencier ou non du milieu réactionnel : [41]

- **Les catalyseurs de catalyse homogène** : dans ce cas le catalyseur ne se distingue pas du milieu réactionnel liquide. On peut ranger dans cette catégorie les catalyseurs Merox et les acides fluorhydriques HF ou sulfurique H₂SO₄ utilisés pour l'alkylation [41].
- **Les catalyseurs de catalyse hétérogène** : dans ce cas le catalyseur est un solide poreux qui se présente sous forme de billes, de poudre, de bâtonnets, ... et le milieu réactionnel est liquide, gazeux ou mixte. Ces catalyseurs présentent à l'heure actuelle, et vraisemblablement pour une longue période encore, une importance industrielle considérable, car ils sont à la base du raffinage et de nombreuses opérations de la chimie lourde (pétrochimie et polymérisation) [41].

III.3. Mode d'action des catalyseurs solides

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

- On peut distinguer plusieurs étapes consécutives dans le mode d'action du catalyseur solide :
 - A. Transport des réactifs.
 - B. Phénomène catalytique.
 - C. Evacuation des produits.
- Chacune de ces étapes peut avoir une influence plus ou moins grande sur la vitesse globale de la transformation [41].

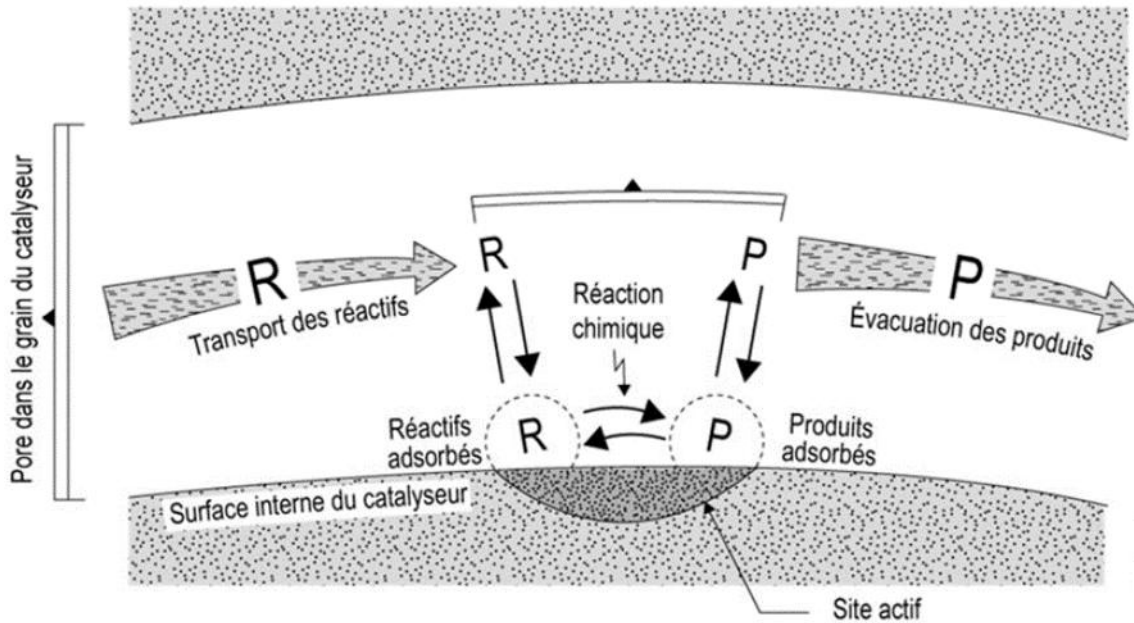


Figure III-1 : mode d'action des catalyseurs solides [41].

III.4. Propriétés catalytiques

A. Activité

C'est l'activité d'un catalyseur qui mesure son aptitude à favoriser la vitesse d'une réaction donnée. Un catalyseur d'activité élevée comparé à un autre de moindre activité permet :

- d'adoucir les conditions opératoires pour obtenir un résultat donné, en particulier baisse de la température de réaction
- de réduire la quantité de catalyseur à mettre au contact de la charge
- d'augmenter le débit de charge à masse de catalyseur donnée
- L'activité est donc une propriété très importante. Elle est liée à la surface spécifique du catalyseur, à la porosité et à la densité de sites actifs, ainsi qu'à la nature de ces sites actifs. Les catalyseurs sont souvent constitués d'un support sur lequel sont dispersées les matières actives. Le support peut ne pas intervenir dans l'activité catalytique ; il agit alors comme "présentoir" des substances actives. C'est le cas des catalyseurs d'hydrotraitement. Dans certains cas le support lui-même possède une activité catalytique. C'est le cas des catalyseurs de reformage catalytique [41].

B. Sélectivité

La sélectivité d'un catalyseur caractérise son aptitude à favoriser les réactions chimiques intéressantes qui conduisent aux produits recherchés, au détriment de celles qui génèrent des sous-produits moins valorisables.

La sélectivité est liée à la nature chimique des sites actifs.

- Un catalyseur plus sélectif permet :
- un meilleur rendement du produit recherché
- une séparation plus facile des sous-produits [41]

C. Stabilité

Un catalyseur doit conserver aussi bien que possible ses qualités d'activité et de sélectivité dans les conditions opératoires industrielles. Cette aptitude à les conserver est sa stabilité, qui implique en particulier :

- une bonne résistance aux températures élevées : stabilité thermique
- une sensibilité aussi faible que possible aux différents agents chimiques avec lesquels il est susceptible de se trouver en contact : stabilité chimique

Un catalyseur plus stable permet :

- une durée de cycle ou une durée de vie plus longue.
- des régénérations plus espacées, et donc un gain de productivité. [41]

D. Régénérabilité

Dans les unités catalytiques de transformation des hydrocarbures, l'activité d'un catalyseur se dégrade souvent à cause d'un dépôt de coke à sa surface. Le coke est un poison qui peut être temporaire si le catalyseur est capable de supporter une élimination du coke par combustion, et être ainsi régénéré.

- Une meilleure régénérabilité rend la régénération plus facile et permet au catalyseur de supporter un plus grand nombre de régénérations successives [41].

III.5. Catalyseur CR 401 de reformage catalytique CCR

III.5.1. Identification de catalyseur CR 401

Le catalyseur utilisé dans le procédé de reformage catalytique du naphta lourd est un catalyseur bimétallique constitué de platine et d'étain déposés sur une base de sphères d'alumine de grande pureté. Il est fabriqué par Axens sous le nom commercial CR 401 (Figure III-5). En plus à sa haute résistance mécanique, sa très faible cokéfaction, sa régénéralité et sa sélectivité élevée, il présente aussi les propriétés affichées dans le Tableau III -1 [12].



Figure III -2 : Catalyseur CR 401 vierge [32].

Tableau III -1 : Fiche technique de catalyseur CR 401 [12].

Propriétés	Valeurs
Diamètre de platine (mm)	1,8 à 0,3 % en poids
Perte au feu à 900 °C (% poids)	1
Surface spécifique (m ² /g)	200
Volume total des pores (cm ³ /g)	0,6
Densité du lit mobile (kg/l)	0,65
Résistance à l'attrition (% en poids)	99,5

III.5.2. Caractéristiques du catalyseur du reformage catalytique

Le catalyseur CR401 utilisé dans le procédé de reformage catalytique adapté à la raffinerie RA1G est un catalyseur hétérogène multi-métallique formé de platine et de promoteur métallique (l'étain qui a pour but de couvrir la surface active pour empêcher la formation de coke à l'intérieur des sites actifs) sur un support d'alumine. Ses principales caractéristiques sont:

- Support d'alumine de haute pureté présentant une forte résistance à l'attrition ;
- Stabilité, sélectivité et régénéralité élevées ;
- Forte rétention des chlorures ;

L'utilisation de ce type de catalyseur offre l'avantage d'augmenter le rendement de reformat ainsi que celui de l'hydrogène. De même, il présente une longue durée de vie et un faible coût d'exploitation [12].

III.5.3. Fonctions du catalyseur CR401

A. Fonction métallique

Pour une activité catalytique maximale, le métal doit être fortement dispersé sur le support en alumine et au-dessous de la taille maximale possible de particules (la valeur effective est de l'ordre de $1 \cdot 10^{-6}$ mm). Cette forte dispersion et cette taille micrométrique des particules doivent être maintenues durant la vie du catalyseur en mettant en place des conditions de fonctionnement appropriées [12].

B. Fonction acide

Il faut un certain niveau d'acidité du support de catalyseur pour promouvoir certaines des réactions souhaitées. En effet, l'acidité du catalyseur dépend de la quantité de chlore fixée sur le catalyseur à la fabrication et la teneur en chlore du catalyseur varie en fonction de l'humidité du gaz de recyclage et de l'éluion à l'eau du chlore [12].

III.5.4. Désactivation du catalyseur CR401

On observe fréquemment une baisse plus ou moins rapide de l'activité ou de la sélectivité du catalyseur, par disparition ou blocage progressif de ses centres actifs. La perte d'activité est généralement due à trois causes principales [12] :

A. Causes physiques

Dues essentiellement à :

- 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 par des impuretés de la charge ;

- Le phénomène de frittage qui entraîne la diminution de la surface active et parfois de l'aire spécifique totale.

B. Empoisonnement par les impuretés

Les contaminants du catalyseur sont classés en deux catégories :

- Les poisons temporaires (inhibiteurs) qui peuvent être éliminés du catalyseur sans couper l'installation et pour lesquels l'activité propre du catalyseur et sa sélectivité sont rétablis une fois que le contaminant disparaît. Parmi ces poisons il y a le soufre, l'azote, le chlore, le fluor, l'eau et composés organiques oxygénés ;
- Les poisons permanents définis en tant que contaminants endommageant le catalyseur d'une façon irréversible. Parmi ces poisons, il y a le plomb, l'arsenic, le cuivre, le mercure, le fer, le nickel...etc.

C. Encrassement par cokage

Les dépôts de coke ont une incidence sur l'activité catalytique en réduisant la zone de contact entre le catalyseur et les réactifs. Il est considéré comme poison temporaire du fait que son effet négatif est réversible par régénération. Les dérivés de lindane, les aromatiques polynucléaires et les naphènes sont les précurseurs présumés de la formation de coke.

III.5.5. Système de circulation de CR 401 dans l'unité CCR 520

La circulation du catalyseur s'effectue de façon gravitaire lors du passage du catalyseur du haut de chaque réacteur depuis les trémies 520-D-062, 063 et 064 vers leurs pieds dans les trémies 520 D 081, 082, 083 et 084. En revanche, l'envoi du catalyseur d'une unité à l'autre est assuré en continu au moyen d'un système de lift de gaz qui l'achemine du fond du régénérateur 520 R 051 vers le haut du premier réacteur 520 R 001, puis du fond de chaque réacteur vers le haut du réacteur suivant, enfin du fond du dernier réacteur vers le haut du régénérateur comme la montre la Figure III -3. Le catalyseur s'écoule par l'intermédiaire de deux gaz de lift (vecteur) dont les conditions de fonctionnement sont présentées dans le Tableau III -2 [12].

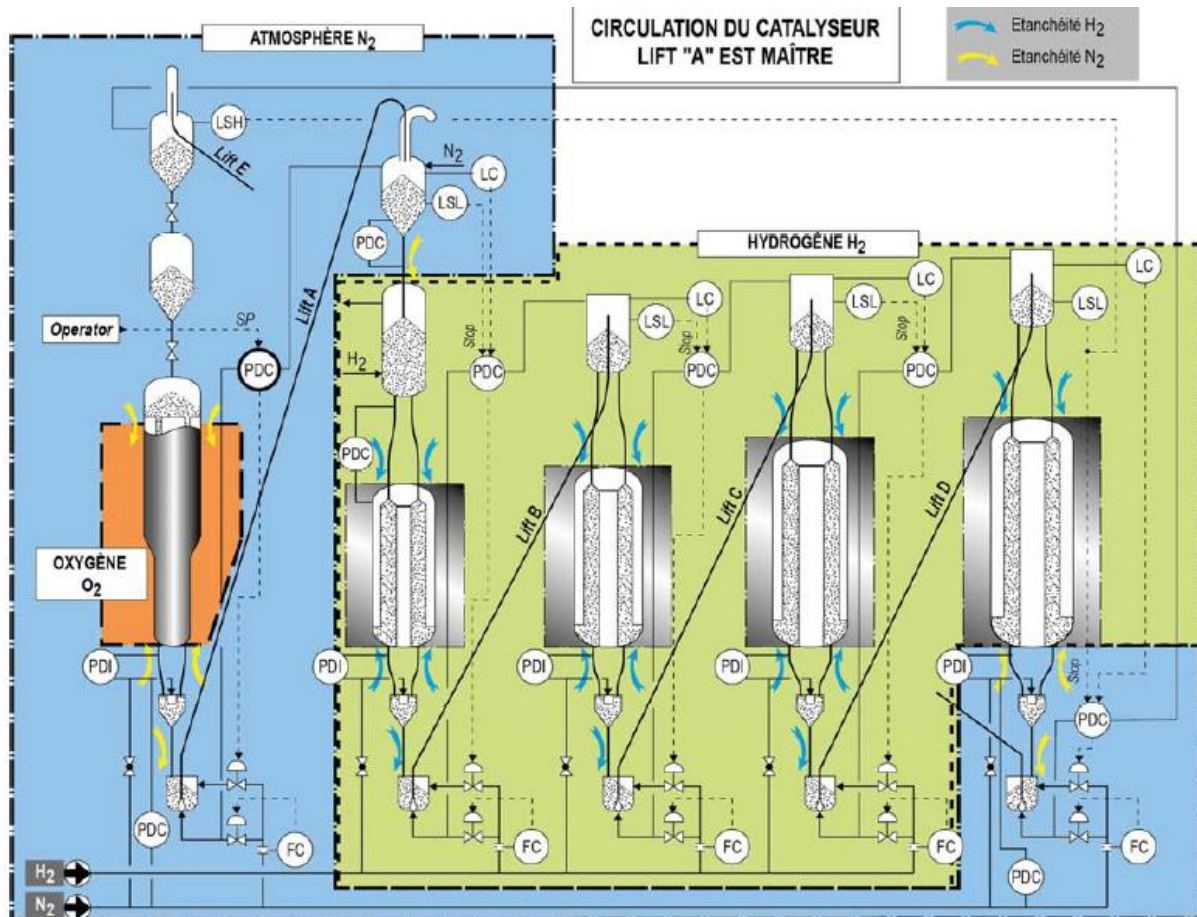


Figure III -3 : Circulation de catalyseur CR 401 dans l'unité de CCR.

Tableau III -2 : Conditions opératoires de système de lift [12].

Conditions opératoires	Azote N2	Hydrogène H2
Température (°C)	200	200
Pression (kg/cm ²)	6,8	6,1
Masse volumique (kg/cm ³)	4,91	0,61
Vitesse de lift (m/s)	6,46	12,32
Débit (m ³ /h)	32,3	81,2
Flux (kg/h)	209	49,5

L'écoulement de catalyseur est assuré de telle manière que le débit total du gaz de lift doit rester aussi stable que possible, car tout changement de ce flux influence la vitesse du catalyseur dans la ligne de lift. Au fait, une vitesse trop élevée de ce débit engendre l'augmentation de la vitesse d'attrition du catalyseur, ce qui présente un inconvénient majeur pour ce dernier [12].

Par ailleurs, il est à noter que le gaz de lift, avant de quitter le pot de lift, est séparé en deux courants (Figure III -4). Un courant primaire de gaz qui initialise l'opération de lift en fluidisant le catalyseur et un courant secondaire qui pilote l'écoulement du catalyseur [12].

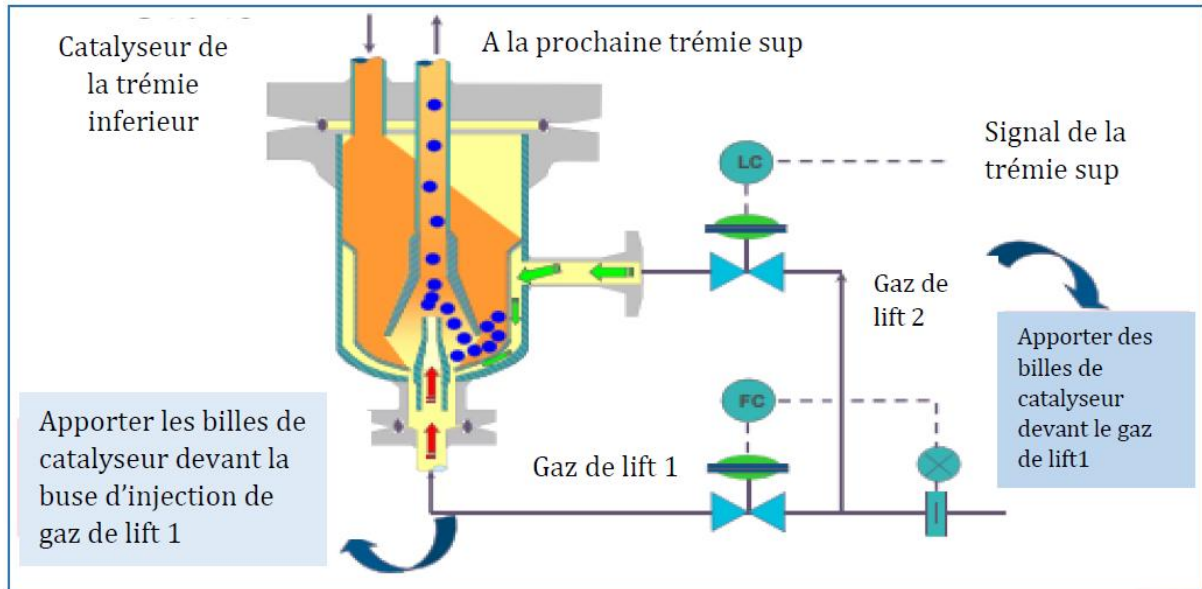


Figure III -4 : Séparation de gaz de lift au niveau du pot de lift avant son introduction aux réacteurs [32].

III.5.6. Circuit réactionnel de catalyseur dans l'unité CCR

Les réactions de reformage catalytique qui se déroulent au niveau de la zone réactionnelle de la section réaction-régénération ne peuvent avoir lieu que si les conditions opératoires résumées dans le Tableau III -3 sont respectées. Il est à noter que chaque réacteur renferme une série de réactions de reformage activée par une quantité de catalyseur CR 401 bien appropriée, à savoir :

- **Premier réacteur :** réactions de déshydrogénation et d'isomérisation activées en présence de 10% en masse de CR 401 ;
- **Deuxième réacteur :** réactions de déshydrogénation, d'isomérisation, de craquage et de déshydrocyclisation activées en présence de 15% en masse de CR 401 ;
- **Troisième et quatrième réacteurs :** réactions de craquage et de

Déshydrocyclisation activées en présence de 25 et 50% en masse respectivement [12].

Avant d'envoyer la charge constituée de naphta lourd hydrotraité dans la section de réaction, un agent sulfurant est injecté d'abord pour limiter le dépôt de coke dans les réchauffeurs et sur les parois des réacteurs. Par la suite, la charge est mélangée avec l'hydrogène de recyclage provenant du compresseur dans l'échangeur 520 E 001 ou ils vont être combinés et

préchauffés par l'intermédiaire de l'effluent sortant du quatrième réacteur puis chauffé à la température de réaction dans le four 520 F 001.

Tableau III -3 : Conditions opératoires adaptées pour le déroulement des réactions de reformage catalytique dans la zone réactionnelle [12].

Conditions opératoires des 4 réacteurs	Valeurs
Température (°C)	540
Pression (kg/ cm ² .g)	PR1 = 9
	PR2 = 8
	PR3 = 7,5
	PR4 = 6,5
Débit d'alimentation (m ³ /h)	90
Quantité de catalyseur (tonne)	37,8
Ration H ₂ /HC (mole d'H ₂ /mole d'HC)	1,5
Vitesse spatiale (h ⁻¹)	2,8

Une fois le mélange est porté à la température désirée, il est envoyé dans le premier réacteur 520 R 001 sous les conditions mentionnées dans le Tableau III -3, il est distribué à l'intérieur à travers les diffuseurs vers la tuyauterie centrale ou il va être en contact, à co-courant, avec le catalyseur CR 401 provenant de la chambre de réduction et occupant les scallops (12) comme le montre la Figure III -5. Une fois les réactions sont réalisées, le catalyseur CR 401 est séparé de la charge à la sortie de réacteur avant d'être acheminé vers le réacteur suivant. La charge, quant à elle, du fait que les réactions qui se déroulent dans les différents réacteurs sont essentiellement endothermiques, est envoyée vers le four pour la porter à la température de fonctionnement. Le même processus est répété à l'intérieur des quatre réacteurs [12].

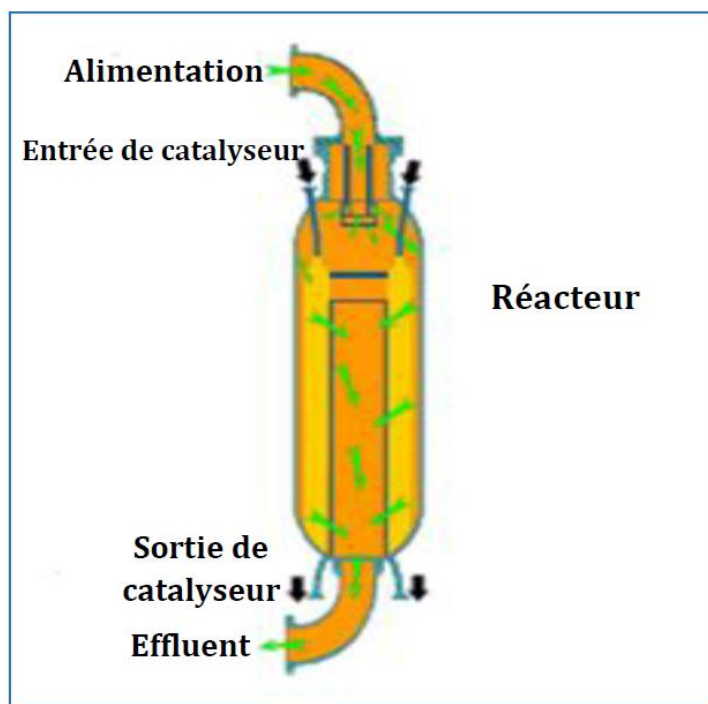


Figure III -5 : Contact entre la charge HC et le catalyseur CR 401 [32].

Chapitre IV

Régénération du catalyseur

IV.1. Régénération de catalyseur CR 401

La régénération du catalyseur est nécessaire lorsque ce dernier présente une dégradation de ses performances due à un dépôt de coke et à son empoisonnement. En effet, quand ses performances atteignent un niveau inacceptable, le produit conforme aux spécifications n'est plus possible. Ainsi, pour obtenir une bonne régénération du CR 401 dans l'unité de reformage catalytique, les opérations suivantes doivent être réalisées en continu :

- Combustion de coke ;
- Oxychloration de catalyseur ;
- Calcination de catalyseur ;
- Refroidissement de catalyseur ;
- Réduction de catalyseur.

Les trois premières étapes sont effectuées dans le régénérateur 520 R 051 tandis que la quatrième et la cinquième se déroulent dans la première trémie inférieure 520 D 053 et dans la chambre de réduction 520-D-061 respectivement (Figure IV-1) [12].

La régénération du catalyseur s'effectue, en continu, sous des conditions opératoires constantes de régénérateur (Tableau IV-1).

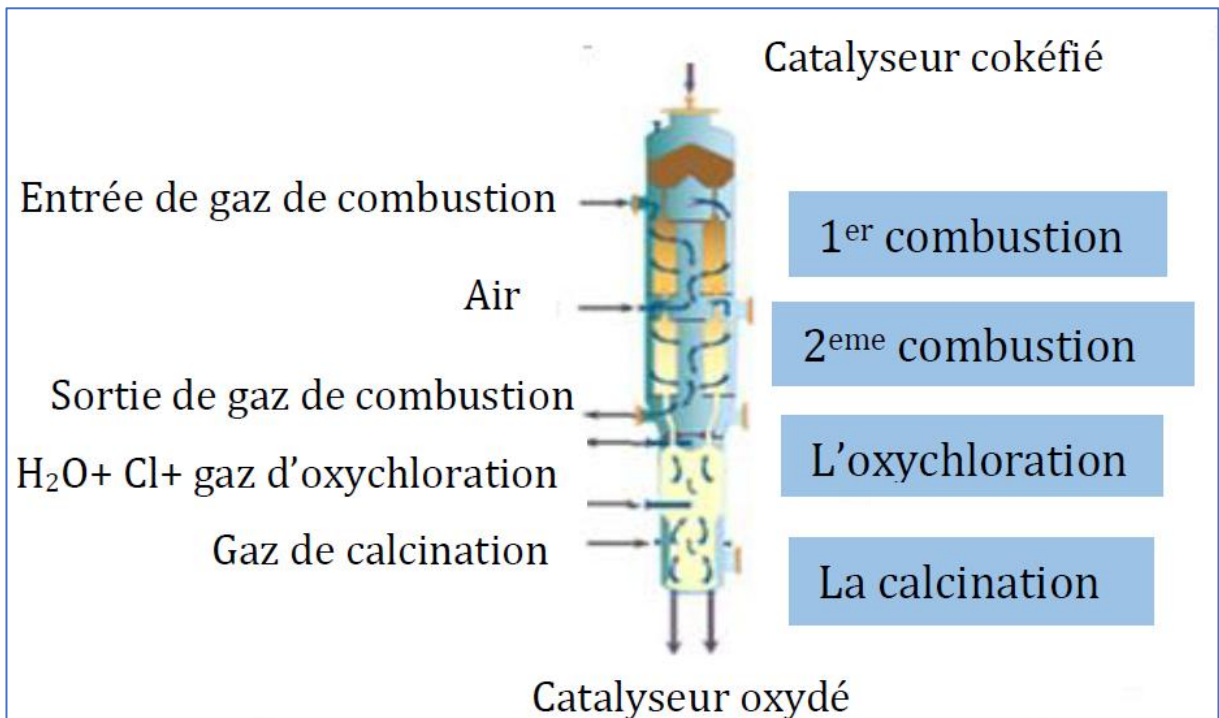


Figure IV-1 : Etapes de régénération de catalyseur CR 401 [32].

Tableau IV-1 : Conditions opératoires de régénération du catalyseur [12].

Conditions opératoires	Valeurs	
Débit de catalyseur (kg/h)	450	
Temps de régénération (h)	1,23	
Pression (kg/cm ²)	5,8	
Quantité de coke brûlée (kg/h)	27	
Débit de gaz de régénération (Nm ³ /h)	Combustion	4800
	Oxychloration	230
	Calcination	231

IV.2. Etapes de la régénération de catalyseur CR 401

Les différentes étapes de régénération de CR 401 dans la zone de régénération de la section réaction-régénération sont :

IV.2.1. Fonctionnement en combustion Complete (white Burning)

A. Accumulation dans la zone de stockage

Le catalyseur usé, provenant du dernier réacteur 520 R 004, passe vers la 1^{ère} trémie 520 D 051 située en haut de régénérateur et remplit en azote afin de le débarrasser des poussières produites lors de son circuit réactionnel. Dès qu'il atteint un certain niveau ($H > 70-90\%$ de la hauteur de la trémie), il descend par gravité vers la 2^{ème} trémie 520 D 52 rempli également en azote sous une pression égale à $P = 3,58 \text{ kg/cm}^2$. Par la suite cette trémie est soumise à une surpression pour égaliser sa pression avec le régénérateur à une valeur de $5,8 \text{ kg/cm}^2$, ce qui permet au catalyseur de descendre sous l'effet gravitaire et entrer dans le régénérateur. Une fois le catalyseur est introduit dans le compartiment de stockage du régénérateur, avec un débit de 450 kg/h , il est préchauffé pour le préparer à son passage dans la zone de combustion. La zone de stockage est néanmoins soumise à une légère surpression au moyen d'un faible débit continu d'azote pour éviter une combustion de coke incontrôlée et indésirable [12].

B. Zone de combustion

Le catalyseur descend par gravité vers le 1^{er} lit radial de compartiment de combustion, ou il va être brûlé à haute température par le gaz de combustion chauffé auparavant par l'échangeur 520 E 55 et le préchauffeur électrique 520 E 62. Au fait, le gaz de combustion rentre dans le régénérateur 520 R 051 tout en haut des tuyaux qui descendent (entre la zone de stockage et la zone de combustion) afin de préchauffer le catalyseur. Puis ce

gaz traverse le premier lit radial pour effectuer la 1^{ère} réaction de combustion. Il est recueilli dans le tuyau central et mélangé en sortie du premier lit de combustion avec de l'air et avec un gaz de refroidissement pour régler à la fois la teneur en oxygène qui a été consommée au niveau du 1^{er} lit et la température qui a atteint 530°C à l'entrée du deuxième lit. Pour effectuer la 2^{ème} réaction de combustion, le gaz traverse le deuxième lit de combustion de la même manière que dans le premier et avec les mêmes conditions opératoires (Tableau IV-2) [12].

Tableau IV-2 : Conditions opératoires de la combustion du catalyseur [12].

Conditions opératoires	Lit de combustion	Valeurs
Température (°C)	1 ^{er} et 2 ^{ème}	480
Teneur en oxygène (% molaire)		0,6 à 0,8

Le catalyseur est considéré exempt de coke en bas du deuxième lit de combustion si la consommation d'oxygène ne dépasse pas 3% et s'il ne se produit aucune élévation de température [12].

C. Zone d'oxychloration

Après la combustion de coke, le catalyseur s'écoule à travers un autre ensemble de tuyaux vers un lit axial, siège de réaction d'oxychloration pour réajuster le taux de chlore et redisperser le métal. Le gaz utilisé est riche en oxygène et est préchauffé au travers de l'échangeur charge/effluent d'oxychloration 520 E 056. Par la suite, il est séparé en deux courants, une partie utilisée dans l'oxychloration et l'autre pour la calcination. Pour finir, le gaz d'oxychloration auquel on injecte un agent de chloration rentre dans le régénérateur où il circule à flux ascendant en contact du catalyseur sous les conditions opératoires résumées dans le Tableau IV-3 [12].

Tableau IV-3: Conditions opératoires d'oxychloration [12].

Conditions opératoires	Valeurs
Température (°C)	510
Teneur en oxygène (%)	4 à 6
Fraction de chlore injecté (%)	0,9 à 1,1
Débit d'eau injecté (l/h)	0,5 à 0,8

D. Zone de calcination

Le catalyseur s'écoule vers la zone de calcination. Le gaz utilisé dans la calcination est mélangé à de l'air sec afin de l'enrichir en oxygène, puis il est réchauffé en passant à travers le réchauffeur électrique de calcination 520 E 064 avant d'être envoyé à la partie basse du régénérateur 520 R 051, où il circule à flux ascendant dans un lit axial dans le but d'assurer le séchage de catalyseur sous les conditions opératoires illustrées dans le Tableau IV-4 [12].

Tableau IV-4 : Conditions opératoire de calcination [14].

Conditions opératoires	Valeurs
Teneur en oxygène (% volumique)	8 à 12
Température de réaction (°C.)	520

Une fois les réactions d'oxychloration et calcination terminées, l'effluent combiné est envoyé vers l'échangeur charge/effluent d'oxychloration 520 E 056 pour récupérer la chaleur, puis mélangé à l'effluent de combustion avant d'être acheminé vers la section de lavage des gaz afin d'éliminer les composés chlorés [12].

E. Refroidissement de catalyseur

Le catalyseur au fond du régénérateur 520 R 051 subit un refroidissement naturel lors de son passage dans tuyaux non isolés qui descendent vers la première trémie inférieure 520 D 053. Ceci se produit sous une légère surpression d'azote, afin d'empêcher l'oxygène d'entrer dans le système de lift d'azote. Ensuite le catalyseur s'écoule par gravité sous une pression de $P = 7,9 \text{ kg/cm}^2$ de la première trémie inférieure 520 D 053 vers le premier pot de lift 520 D 054, où il est véhiculé au moyen d'un flux d'azote gazeux jusqu'à la première trémie supérieure 520 D 055 avant d'être introduit dans la chambre de réduction 520 D 061 [12].

F. Réduction de catalyseur

La réaction de réduction du catalyseur régénéré, présentée dans la Figure IV-2, est effectuée à l'intérieur de la chambre de réduction 520 D 061. Le gaz de réduction est un gaz riche en hydrogène produit dans la section de réaction et purifié dans l'unité de purification membranaire 520 M 053. Il est préchauffé dans l'échangeur de réduction 520 E 052, puis par le réchauffeur électrique de réduction 520 E 061 avant d'être introduit dans la chambre de réduction. En revanche, l'effluent de réduction est réparti en deux courants, le premier préchauffe le gaz de réduction allant vers la chambre de réduction 520 D 061 à l'intérieur de

l'échangeur de réduction 520 E 052. Le deuxième, quant à lui, préchauffe le gaz allant du système de lift vers l'échangeur de gaz de lift à hydrogène 520 E 051 [12].

Une fois le cycle de régénération de catalyseur CR401 est achevé, les deux courants de réduction sont mélangés puis renvoyés à la zone réactionnelle de la section réaction-régénération, tandis que le catalyseur régénéré est réintroduit dans le premier réacteur 520-R-001[12].

La réduction de catalyseur CR 401 s'effectue sous des conditions opératoires bien déterminées mentionnées dans le Tableau IV-5.

Tableau IV-5 : Condition opératoire de réduction [12].

Conditions Opératoires	Valeurs
Température (°C)	480
Débit de H ₂ (kg/h)	332
Pression (bar)	1
Pureté de gaz d'hydrogène (% vol)	99

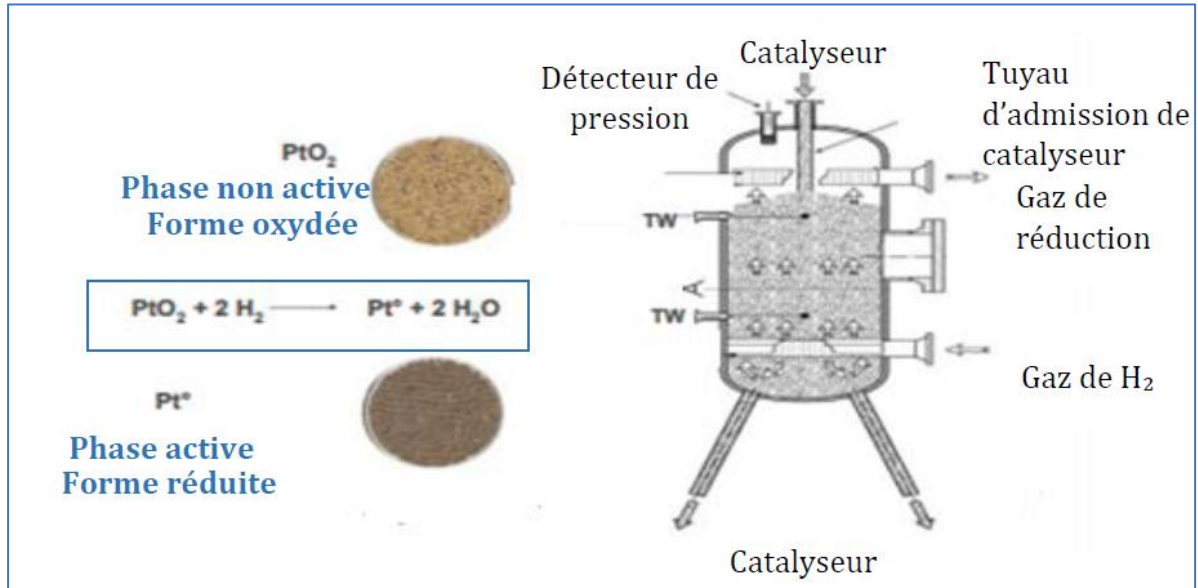


Figure IV-2 : Réduction de catalyseur CR 401.

G. Lavage des gaz

Les effluents de combustion, d'oxychloration et de calcination sont lavés par contact avec une solution caustique (Figure IV-3), qui sera recyclée à partir de la partie inférieure du séparateur de lavage 520-D-056. L'injection de la solution de soude se fait par l'intermédiaire d'une pompe 520 M P53 A/B et son contact avec les effluents est assuré dans le mélangeur de

soude 520-MX-051 juste après le point d'injection. Le mélange est refroidi à 40 °C dans le refroidisseur de la boucle de régénération 520 E 057, puis envoyé vers le séparateur de lavage où il sera en contact avec l'eau à travers un lit d'anneaux de Raschig pour assurer son lavage final et son refroidissement. A la fin de lavage, le gaz s'écoule par l'intermédiaire du sécheur de la boucle de régénération 520 M 051 pour éliminer l'eau, puis par l'intermédiaire du filtre de la boucle de régénération 520 M 053 ST02 dans lequel les particules éventuelles sont piégées, notamment les particules d'alumine. À la sortie du compresseur de la boucle de régénération 520 K 052A/B, le gaz est séparé en trois courants :

- Gaz de combustion ;
- Gaz de refroidissement rapide ;
- Gaz d'oxychloration et de calcination [12].

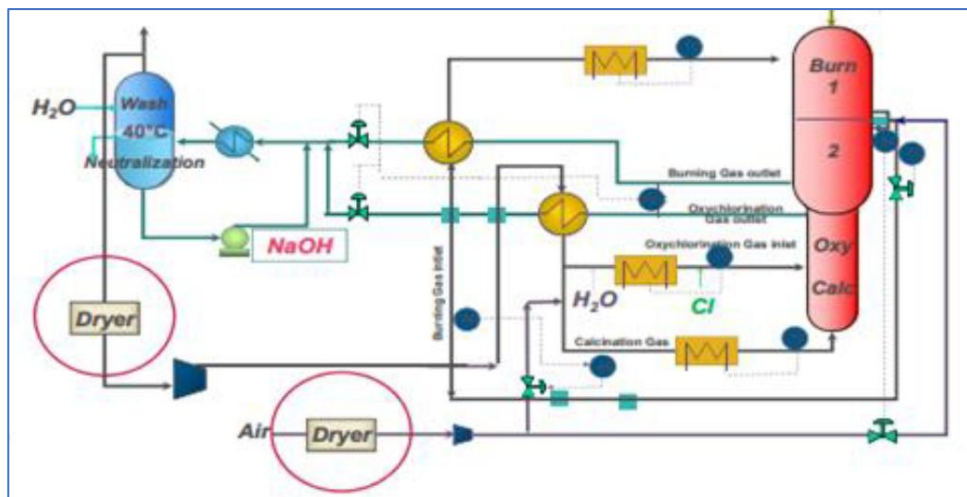


Figure IV-3 : Lavage de gaz de régénération [32].

IV.2.2. Fonctionnement en combustion incomplète (Black Burning)

Si la totalité du coke n'est pas brûlée en bas du deuxième lit, le régénérateur sera automatiquement exploité en mode combustion incomplète. Le catalyseur, bien qu'il ne soit pas exempt de coke, s'écoule par les zones d'oxychloration et de calcination, où l'injection d'air ainsi que les injections d'agent de chloration et d'eau ont été complètement arrêtées au préalable. Par conséquent, le catalyseur retourne vers les réacteurs malgré un certain niveau de coke.

La section de réaction de reformage peut fonctionner dans ces conditions pendant une courte période de temps (3 jours), ce qui permet de maintenir la circulation du catalyseur pendant que les conditions de fonctionnement sont réglées pour retrouver un niveau de coke acceptable sur le catalyseur. Pour que l'étape de la régénération doit être bien réalisée :

- Une combustion complète du coke lors de l'étape de combustion.
- Une injection correcte de chlore et d'eau pendant l'étape d'oxychloration.
- Une opération correcte dans l'étape de calcination.
- Une opération correcte dans l'étape de réduction.

Si l'une de ces étapes échoue, la récupération de l'activité du catalyseur ne sera pas complète [12].

IV.3. Analyses de laboratoire

Les analyses physicochimiques effectuées à l'échelle du laboratoire de la raffinerie RA1G est une étape essentielle de la caractérisation de catalyseur. Elles permettent de mesurer la pureté de catalyseur et son activité pour le suivi des réactions chimiques mises en œuvre dans le procédé de reformage catalytique, ainsi que les performances de la régénération. Dans notre travail, nous avons réalisés l'analyse de la teneur en carbone et l'analyse de chlore des échantillons de catalyseur cokéfié (prélevé de la section de réaction du dernier réacteur) et de catalyseur régénéré (prélevé à la sortie du régénérateur).

IV.3.1. Teneur en carbone

Les échantillons de catalyseur CR 401 régénéré et cokéfié sont introduits dans la chambre de combustion de l'analyseur de carbone CS 580 ELTREA (Figure IV-4) à l'aide d'un creuset en céramique. En présence d'un flux d'oxygène et à la température de 1350°C, la fraction carbonée qui existe à la surface du catalyseur après régénération est convertie complètement en CO₂. Après la réaction de combustion réalisée, les gaz produits vont passer par un filtre d'anydrone. La vapeur d'eau est absorbée chimiquement tandis que le gaz de CO₂ séché est détecté par infrarouge. Au final, la concentration en carbone total (CT) est obtenue par comparaison avec un étalonnage réalisé dans des conditions bien précises [42].

IV.3.2. Teneur en chlore

La détermination de teneur de chlore dans les échantillons de catalyseur CR 401 régénéré et cokéfié est effectuée par la fluorescence X. Ils sont introduits, après être finement broyés, dans l'analyseur illustré dans la Figure IV-4. A l'intérieur de cet analyseur, les échantillons sont bombardés par des photons émis d'un tube à rayon X. A cet effet, les électrons appartenant aux couches internes des atomes sont alors éjectés, il s'agit donc de la phase d'absorption du rayonnement primaire. Les atomes de la matière ainsi ionisés par leurs électrons « manquant » se trouvent en état instable, les couches internes de ces atomes se réorganisent afin de tendre vers un état plus stable, il s'agit de la phase d'émission. Au fait, cette relaxation électronique libère une énergie sous la forme d'un photon caractéristique pour

chaque atome et pour chaque transition de chaque atome. Ces photons peuvent être détectés par un compteur qui va permettre d'identifier l'atome en fonction de son énergie [42].



Figure IV-4 : Matériels d'analyse [42].

IV.3.3. Indice d'octane (ASTM D2699)

IV.3.3.1. Principe

L'indice d'octane d'un carburant est déterminé en comparant sa tendance à la détonation avec celle de mélange de référence d'indice d'octane connus, dans un moteur conventionnel tournant à 650 trs/mn dans des conditions de fonctionnement normalisés.

Pour cela on fait varier avec la prise d'essai le taux de compression de manière à obtenir l'intensité de détonation normalisée, cette intensité de détonation est mesurée par un indicateur électronique de détonation [43].

IV.3.3.2. Mode opératoire

On a utilisé un moteur CFR « Coopérative Fuel Research » (Figure IV-5) Pour déterminer la capacité de résistance au cliquetis d'un carburant donné. On utilise un moteur normalisé mis au point par la (C.F.R). C'est un moteur monocylindrique tournant à vitesse constante, pour faire apparaitre ou disparaître le cliquetis on peut agir sur le taux de compression variable grâce au déplacement de l'ensemble cylindre-culasse par rapport au bâti du moteur ; la mesure u cliquetis est réalisée par un détecteur dont l'extrémité est placée dans la chambre de combustion, le signal est amplifié et transmis à un appareil de mesure le « knockmeter » [43].



Figure IV-5 : Moteur CFR.

On a suivi le protocole expérimental ci-dessous :

Chauffer le moteur avec un carburant de chauffage ;

- Pendant le temps de chauffage de moteur, Régler la température en fonction de la pression atmosphérique ;
- Remplir la cuve 3 de l'échantillon ;
- Préparer deux carburants d'encadrement (iso- octane +n-heptane), distants de deux points d'octane ;
- Remplir la cuve 1 avec le carburant d'encadrement le plus faible et la cuve 2 avec le carburant d'encadrement le plus fort ;
- Régler la hauteur micrométrique de cylindre par rapport au carburant d'encadrement ayant l'indice d'octane plus faible ;
- Comparer les cliquetis de la combustion de l'échantillon à ceux des deux carburants d'encadrements [43].

Chapitre V
Etude réel sur l'effet des
paramètres opératoires sur
la régénération du catalyseur

V.1. Système de contrôle distribué (DCS)

Un système de contrôle distribué ou DCS (Distributed control system) ou encore système numérique de contrôle-commande (SNCC) est un système de contrôle industriel destiné aux usines ou process industriels dont les éléments de commande sont distribués ou géo-répartis. A la différence des systèmes de contrôle centralisés qui comportent un seul contrôleur central qui gère toutes les fonctions de contrôle-commande du système, les systèmes de contrôle distribués ou DCS sont constitués de plusieurs contrôleurs qui commandent les sous-systèmes ou unités de l'installation globale.

Les systèmes de contrôle distribués sont principalement utilisés dans les industries de procédés intégrant la gestion par batch ou recette. Par exemple, on peut retrouver les DCS dans les industries de raffinage, dans l'industrie pétrolière, dans les stations de production d'énergie, dans les cimenteries, dans l'industrie pharmaceutique etc...(voir Annexe A).

V.2. Section réactionnelle

V.2.1. Calcul WAIT

Par une simple augmentation ou diminution des températures à l'entrée du réacteur, les opérateurs peuvent faire monter ou abaisser l'indice d'octane du produit. Les températures d'entrée de réacteur n'étant pas nécessairement toutes identiques, il est couramment acceptable de considérer la température moyenne d'entrée (WAIT) comme représentative des températures des réacteurs. La température WAIT se définit comme suit :

$$WAIT = \frac{(wt \text{ of catalyst R1} \times Ti1) + (wt \text{ of catalyst R2} \times Ti2) \dots + (wt \text{ of catalyst R4} \times Ti4)}{\text{Total wt of catalyst}}$$

Ti1, Ti2, ... Ti4 sont les températures d'entrée vers le premier réacteur « R1 », le deuxième réacteur « R2 », etc.

wt of catalyst R1 : (Masse de catalyseur R1) représente la masse de catalyseur dans le premier réacteur « R1 », le deuxième réacteur « R2 », etc.

Tableau V-1 : Résultats de calcul de WAIT pour les quatre réacteurs.

	Réacteur 1		Réacteur 2		Réacteur 3		Réacteur 4		WAIT
	Ti	wt	Ti	wt	Ti	wt	Ti	wt	
1	514.99	3,36	515.79	5,15	515.67	8,09	515.17	13,72	515.69
2	514.56	3,36	517.91	5,15	514.88	8,09	515.69	13,72	515.7
3	515.44	3,36	515.57	5,15	515.26	8,09	516.09	13,72	515.72
4	516.42	3,36	515.89	5,15	515.79	8,09	515.64	13,72	515.75
5	516.54	3,36	514.29	5,15	517.70	8,09	515.57	13,72	516.02
6	525.24	3,36	524.87	5,15	524.55	8,09	524.77	13,72	524.78
7	524.85	3,36	524.52	5,15	524.8	8,09	525.12	13,72	524.9
8	524.92	3,36	524.99	5,15	524.87	8,09	525.14	13,72	525.01
9	525.73	3,36	526.16	5,15	525.87	8,09	526.02	13,72	525.97
10	525.77	3,36	526.51	5,15	525.98	8,09	525.98	13,72	526.04

V.2.2. Effet de la température, du Rapport H_2/HC et de la pression

Les effets des paramètres opératoires d'une augmentation indépendante sur la performance de l'unité :

- La température d'entrée dans les réacteurs est le principal paramètre opératoire grâce auquel on peut influencer sur la sévérité de l'opération de reformage.
- Un ratio H_2/HC plus faible signifie des conditions de fonctionnement plus sévères pour le catalyseur.
- La pression est la variable de base du fait de son effet intrinsèque sur les vitesses de réaction.

Tableau V-2 : Les valeurs des paramètres opératoires étudié.

	$\frac{H_2}{HC}$ mol/mol	WAIT °C	Pression	Teneur en coke dans le catalyseur %	RON
Avant l'amélioration	2.05	515.69	3.2	3.19	100
	2.05	515.7	3.2	3.2	100.1
	2.05	515.72	3.2	3.31	100.2
	2.05	515.75	3.2	3.32	100.2
	2.05	516.02	3.2	3.72	100.3
Après l'amélioration	1.65	524.78	2.3	3.9	100.7
	1.65	524.9	2.3	4.11	100.8
	1.65	525.018	2.3	4.26	101
	1.65	525.97	2.3	4.43	101.1
	1.65	526.04	2.3	4.5	101.2

Le tracé des courbes a été réalisé à l'aide du logiciel : **Origin Pro 2022**.

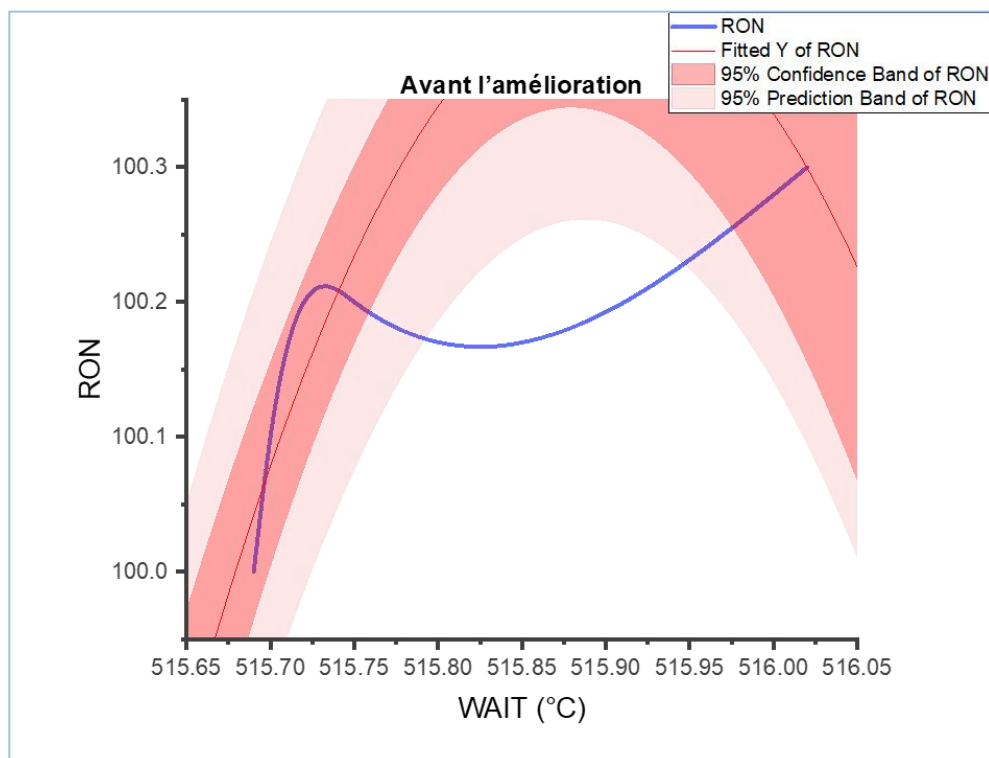


Figure V-1 : RON de reformat (avant l'amélioration).

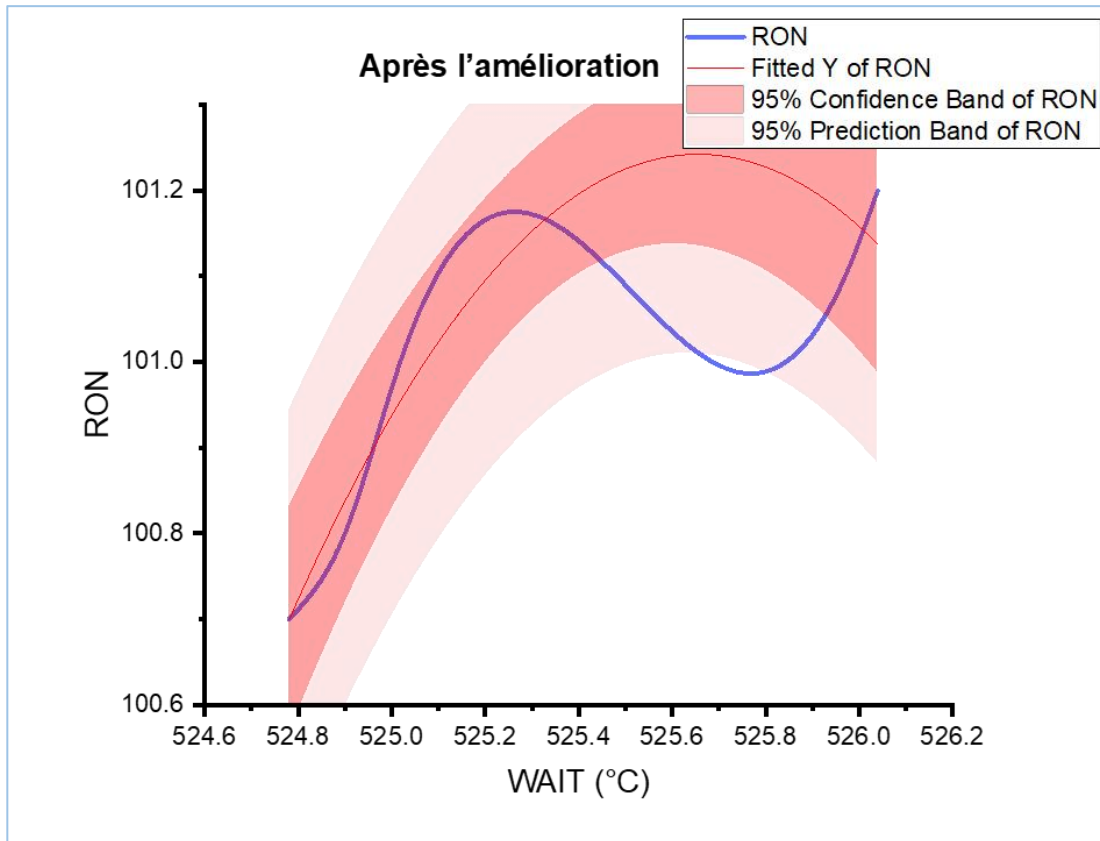


Figure V-2 : RON de reformat (après l'amélioration).

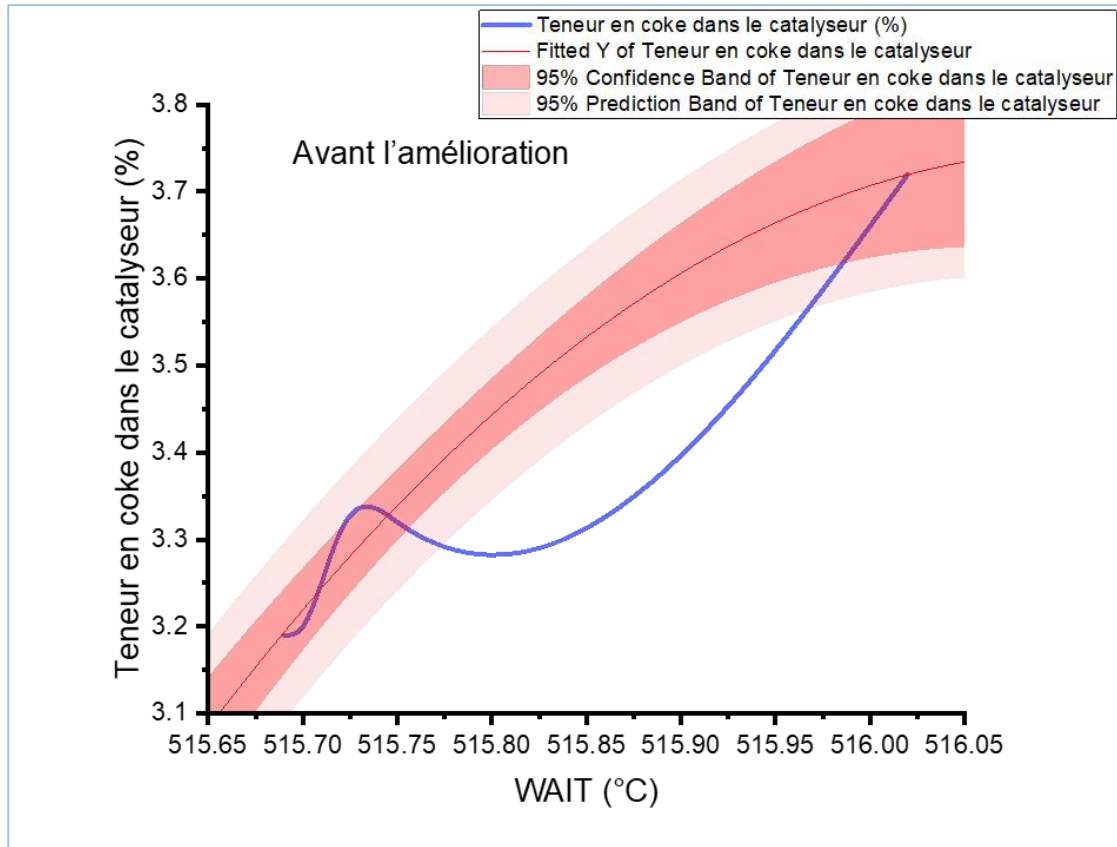


Figure V-3 : Teneur en coke dans le catalyseur % (avant l'amélioration).

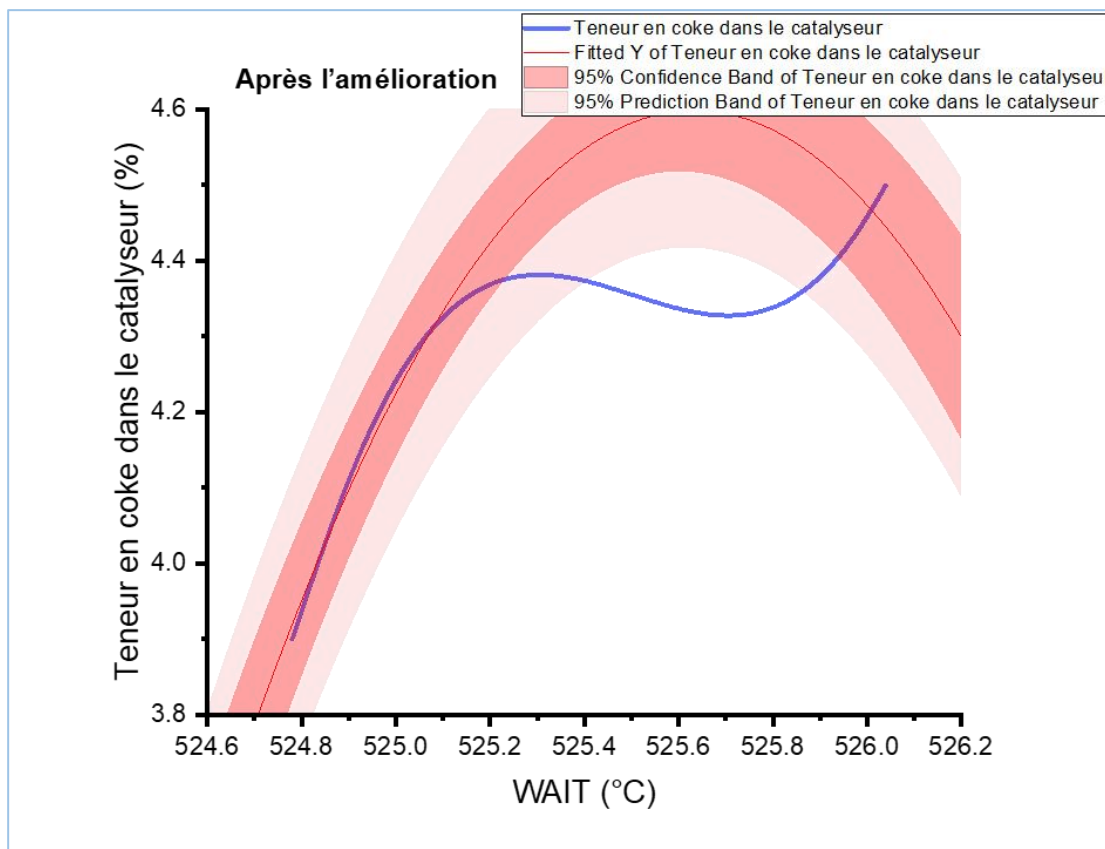


Figure V-4 : Teneur en coke dans le catalyseur % (après l'amélioration).

Interprétation

Dans le but d'étudier l'influence des paramètres opératoires de la section réactionnelle, nous avons analysé deux périodes spécifiques : du 24 au 28 janvier 2023, caractérisée par un indice d'octane bas et une teneur en coke élevée dans le catalyseur, et du 24 au 28 février 2023, où l'indice d'octane et la teneur en coke ont augmenté après l'amélioration des paramètres opératoires.

Les résultats du Tableau V-2 indiquent que la température du réacteur joue un rôle crucial. Une augmentation de la température (de 515.69°C à 526.04°C) conduit à une accélération des réactions, ce qui se traduit par une amélioration de l'indice d'octane (de 100 à 101.2). Cependant, cette augmentation s'accompagne également d'une augmentation de la formation de coke sur le catalyseur (de 3.19% à 4.5%). Il est donc essentiel de trouver un équilibre optimal afin de maximiser les performances de l'unité dans le temps.

Par ailleurs, le ratio $\frac{H_2}{HC}$ utilisé dans le processus réactionnel a également un impact significatif. Une diminution du ratio $\frac{H_2}{HC}$ favorise la formation d'aromatiques, ce qui contribue à

Chapitre V Etude réel sur l'effet des paramètres opératoires à la régénération du catalyseur

augmenter l'indice d'octane. Cependant, cette diminution entraîne également une augmentation de la teneur en coke sur le catalyseur.

En ce qui concerne la pression, des observations intéressantes ont été faites. Une réduction de la pression favorise les réactions de déshydrogénation et de déshydrocyclisation, ce qui conduit à une augmentation de l'indice d'octane. De plus, le cokage, c'est-à-dire la formation de coke, est favorisé à basse pression.

Ainsi, l'optimisation des paramètres opératoires de la section réactionnelle est essentielle pour obtenir à la fois un indice d'octane élevé et une teneur en coke minimale, afin d'assurer des performances optimales de l'unité de reformage catalytique.

V.2.3. Effet du taux de circulation de catalyseur

Le taux de circulation du catalyseur est généralement modifié en fonction des variations de la composition de l'alimentation en naphta et du taux de charge d'alimentation, afin de ne pas accumuler trop de coke sur les catalyseurs, car la quantité de coke déposée sur les catalyseurs indique la quantité de catalyseur désactivé. Le taux de circulation du catalyseur est contrôlé par le débit du gaz de soufflage.

Tableau V-3 : Résultats d'analyse de la teneur en carbone dans le catalyseur (régénérer et coké).

La vitesse de circulation du catalyseur (Kg/h)	Catalyseur noir (avant régénération) %	Catalyseur régénérer (après régénération) %
401	2.69	0.08
381	2.78	0.1
372	3.83	0.16
361	4.08	0.12
356	4.11	0.18
331	4.25	0.09
320	4.59	0.11
289	4.82	0.12
269	4.9	0.13

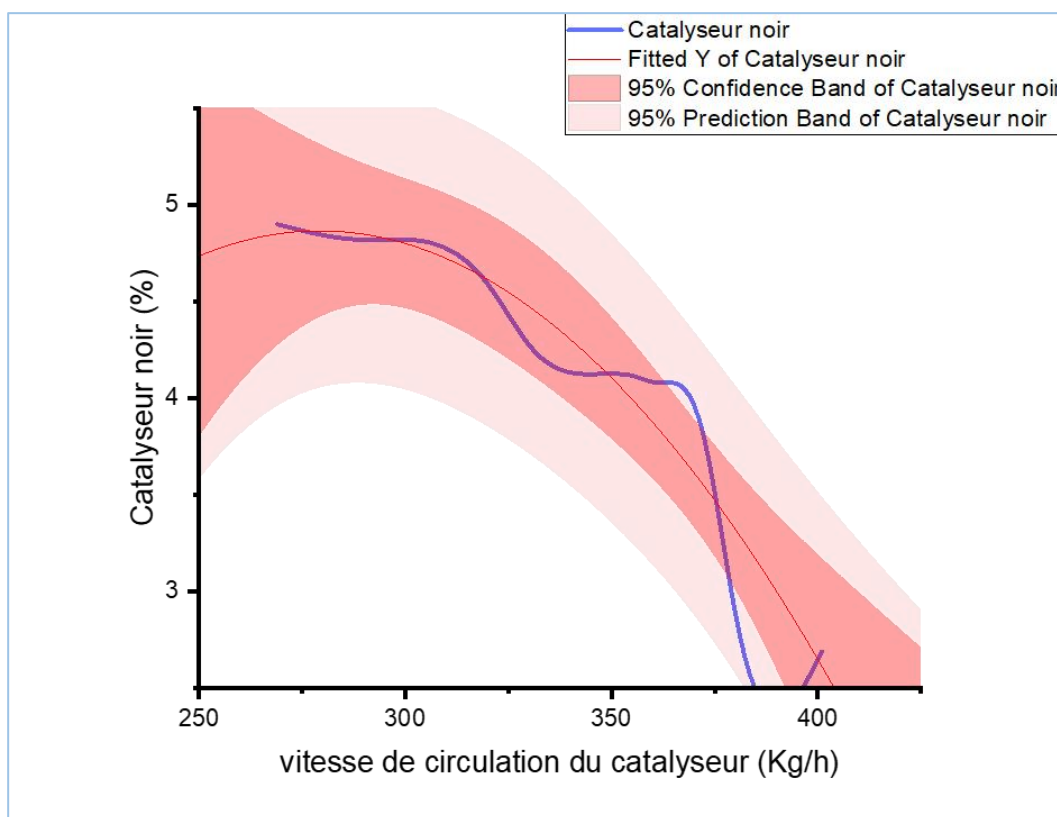


Figure V-5 : Variation de la teneur en carbone en fonction de vitesse de circulation de catalyseur.

Interprétation

Le Tableau V-3 présente la variation de la teneur en carbone du catalyseur coké (%) en fonction de la période d'analyse, après avoir augmenté la vitesse de circulation du catalyseur de 269 kg/h à 401 kg/h.

Il est important de noter une diminution significative de la teneur en carbone du catalyseur coké à la sortie du quatrième réacteur, passant de 4.9 % à 2.69 %. Cette diminution est directement liée à l'augmentation de la vitesse de circulation du catalyseur. Lorsque la vitesse de circulation est augmentée, le catalyseur passe moins de temps dans la boucle réactionnelle, ce qui favorise un petit nombre de réactions chimiques. Cette prolongation du temps de séjour et la diminution du nombre de réactions entraînent une formation amoindrie de coke sur le catalyseur. Ainsi, la diminution de la vitesse de circulation du catalyseur conduit à une augmentation du dépôt de coke. Ces observations mettent en évidence l'importance de trouver un équilibre dans la vitesse de circulation du catalyseur. Une réduction excessive de la vitesse peut favoriser une accumulation excessive de coke, ce qui peut avoir des effets néfastes sur les performances et l'efficacité du processus.

Chapitre V Etude réel sur l'effet des paramètres opératoires à la régénération du catalyseur

Il est donc essentiel d'optimiser la vitesse de circulation du catalyseur dans la boucle réactionnelle afin de maintenir une quantité de coke appropriée, garantissant ainsi des performances optimales et une durée de vie prolongée du catalyseur.

V.3. Section de régénération

V.3.1. Effet de la teneur en coke dans le catalyseur cokéfié à la température de combustion

Tableau V-4 : Résultats d'analyse de la teneur en carbone dans le catalyseur (régénérer et coké) et la température des deux lits de combustion.

Date d'analyse	Catalyseur noir (avant régénération) %	Température 1ère lit de combustion(°C)	Température 2ème lit de combustion(°C)	Température moyenne de combustion(°C)
10/03/2023	3.48	474.77	473.94	474.35
11/03/2023	3.63	476.19	475.54	475.86
12/03/2023	3.79	478.34	478.22	478.28
13/03/2023	4.03	481.03	479.91	480.47
14/03/2023	4.12	483.37	481.01	482.19
15/03/2023	4.33	487.18	484.21	485.69
16/03/2023	4.51	490.22	486.09	488.15

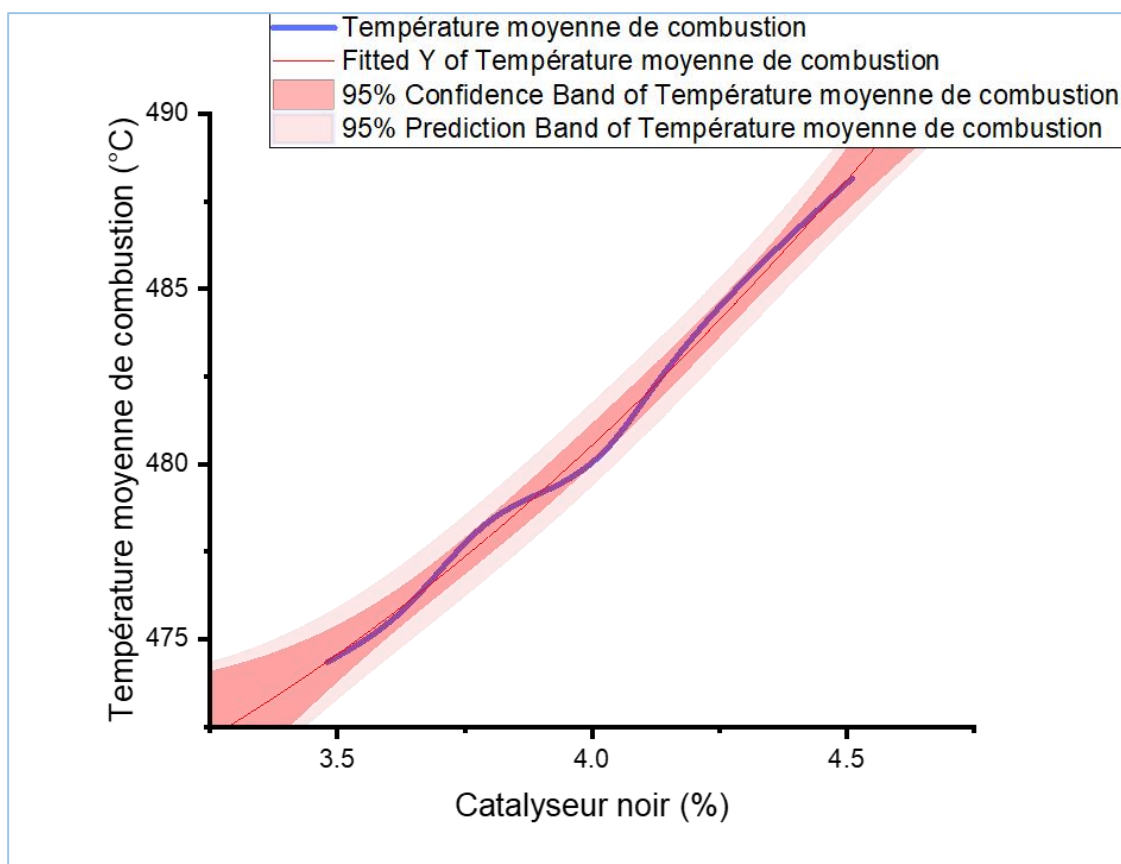


Figure V-6 : Effet de la teneur en coke dans le catalyseur cokéfié à la température de combustion.

Interprétation

Dans le cadre de notre étude visant à comprendre l'impact de la teneur en coke dans le catalyseur cokéfié sur la température de combustion, nous avons analysé une période spécifique allant du 10 au 16 mars 2023.

Le Tableau V-4 présente les variations de température dans les deux lits de combustion en fonction de la teneur en coke présente dans le catalyseur à la sortie du quatrième réacteur, suite à une augmentation de cette teneur de 3,48 % à 4,51 %.

Nous avons observé une augmentation de la température dans les deux lits de combustion. Dans le premier lit, la température a varié de 474,77 °C à 490,22 °C, tandis que dans le deuxième lit, elle est passée de 473,94 °C à 486,09 °C. Cette augmentation de la teneur en coke a eu un impact positif sur la température de combustion en raison des propriétés du coke qui favorisent une combustion à haut pouvoir calorifique. Cependant, il est important de noter que des augmentations trop importantes peuvent avoir des conséquences négatives. Cela se

Chapitre V Etude réel sur l'effet des paramètres opératoires à la régénération du catalyseur

traduit par une élévation excessive de la température, pouvant entraîner une surchauffe du système et des dommages au catalyseur.

Il est donc primordial de trouver un équilibre dans la teneur en coke afin de maintenir des conditions de combustion optimales, assurer des performances stables et prévenir les éventuels dommages.

V.3.2. Effet de la température dans l'étape de combustion

Après qu'on a étudié l'effet de la teneur en coke dans le catalyseur noir (avant régénération) sur la température de combustion, dans cette étape on voit l'influence de cette température sur la teneur en coke dans le catalyseur régénéré (après régénération) et sur l'activité du catalyseur sur la section réactionnelle.

Tableau V-5 : Résultats d'analyse de la teneur en carbone dans le catalyseur (régénérer et coké) et la température des deux lits de combustion.

Date d'analyse	Température 1ère lit de combustion(°C)	Température 2ème lit de combustion(°C)	Température moyenne de combustion(°C)	Catalyseur régénérer (après régénération) %	ΔTR_1
10/03/2023	474.77	473.94	474.35	0.1049	85.69
11/03/2023	476.19	475.54	475.86	0.0921	88.31
12/03/2023	478.34	478.22	478.28	0.078	91.25
13/03/2023	481.03	479.91	480.47	0.0692	93.32
14/03/2023	483.37	481.01	482.19	0.0613	99.56
15/03/2023	487.18	484.21	485.69	0.0502	102.15
16/03/2023	490.22	486.09	488.15	0.0354	105.12

Paramètre fixe : la vitesse de catalyseur 350 kg/h

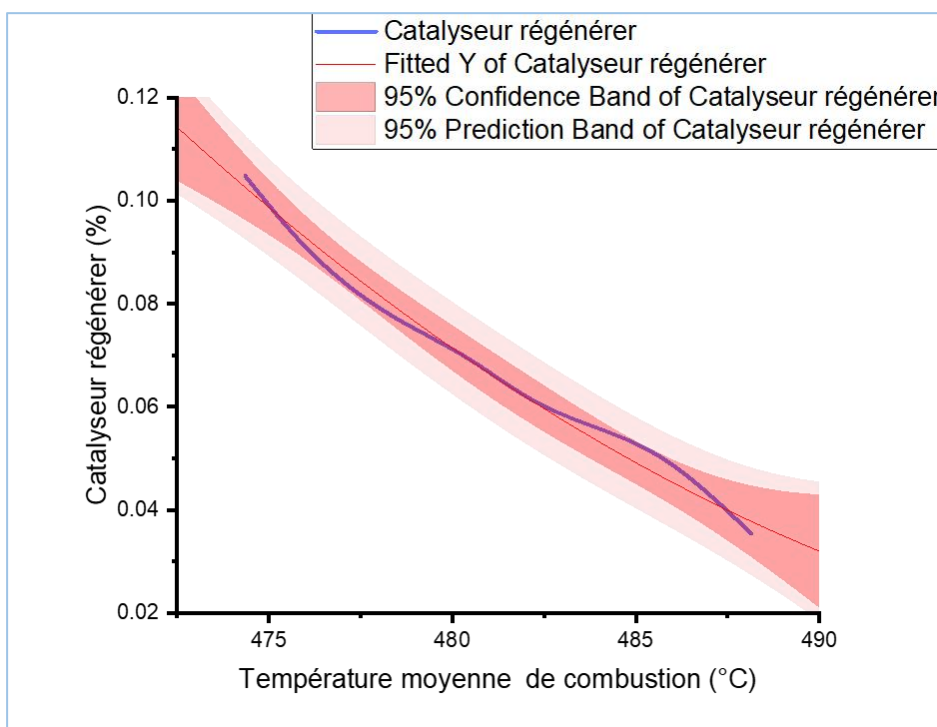


Figure V-7 : Effet de la température de combustion.

Interprétation

Le Tableau V-5 présente les variations de la teneur en carbone du catalyseur régénéré en fonction de la température de combustion pendant la période du 10 au 16 mars 2023. Lorsque nous avons augmenté la température dans le premier lit de combustion de 474,77°C à 490,22°C et dans le deuxième lit de combustion de 473,94°C à 486,09°C, tout en maintenant le débit de circulation du catalyseur stable à 350 kg/h, nous avons remarqué une diminution significative de la teneur en carbone du catalyseur régénéré à la sortie du régénérateur, passant de 0,1049 % à 0,0354 %. Ces résultats indiquent que l'augmentation de la température de combustion a conduit à une combustion plus efficace du coke présent dans le catalyseur régénéré. Une température plus élevée favorise une meilleure réaction entre le coke et l'oxygène, ce qui entraîne une diminution de la quantité de carbone restant dans le catalyseur après la régénération. Cette réduction de la teneur en carbone est un indicateur de l'activité améliorée du catalyseur.

En outre, nous avons observé une augmentation de l'activité du catalyseur, comme en témoigne la différence de température dans le premier réacteur, passant de 85,69°C à 105,12°C. Cela confirme que l'augmentation de la température de combustion a eu un impact positif sur la réactivité du catalyseur régénéré. En résumé, l'élévation de la température de combustion a permis une meilleure combustion du coke, entraînant une diminution de la

Chapitre V Etude réel sur l'effet des paramètres opératoires à la régénération du catalyseur

teneur en carbone et une amélioration de l'activité du catalyseur régénéré. Ces résultats soulignent l'importance de contrôler et d'optimiser les paramètres de température de combustion pour maximiser les performances du catalyseur dans le processus de régénération.

V.3.3. Effet de la température dans l'étape d'oxychloration

Tableau V-6 : Résultats d'analyse de la teneur en chlore dans le catalyseur.

Température °C	Teneur en chlore sur le Catalyseur cokéfié %	Teneur en chlore sur le catalyseur régénéré %
492	0.618	0.628
499	0.747	0.839
504	0.895	0.975
505	0.955	1.072
506	1.001	1.155
508	1.067	1.193
510	1.092	1.201

Paramètres fixe :

- T °C 1ère lit de combustion : 480°C
- T°C 2ème lit de combustion : 480°C
- La vitesse de circulation du catalyseur 350 kg/h

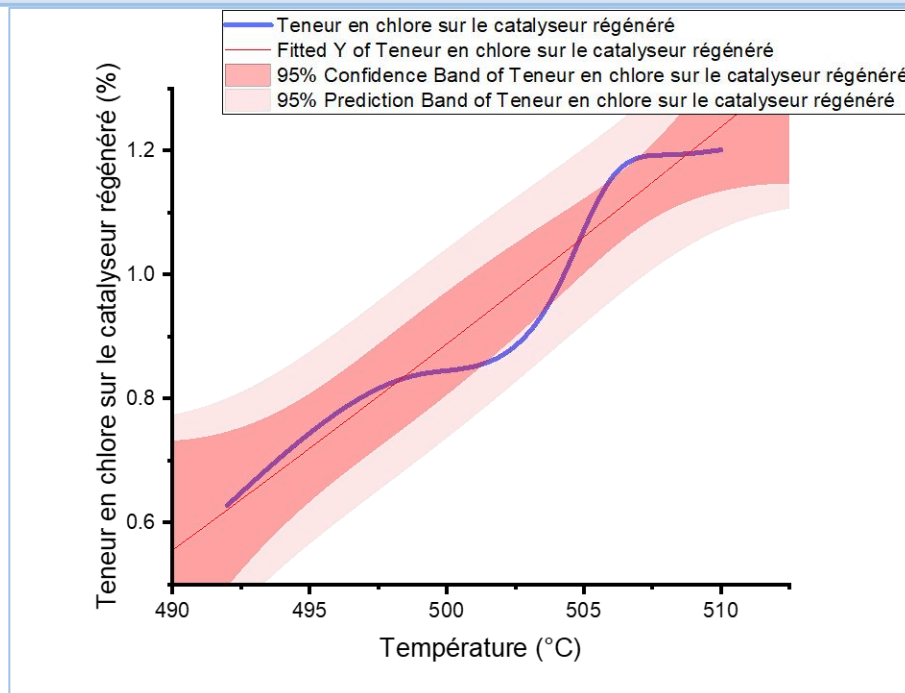


Figure V-8 : Variation de la teneur en chlore en fonction de température d'oxychloration.

Interprétation

Le Tableau V-6 présente la teneur en chlore du catalyseur régénéré en fonction des périodes d'analyse, après avoir réduit la température lors de l'étape d'oxychloration de 510°C à 492°C. Les températures des deux lits de combustion ont été maintenues constantes à 480°C, tout comme la vitesse de circulation du catalyseur à 350 kg/h.

Nous observons une augmentation de la teneur en chlore dans le catalyseur régénéré, passant de 0.628 % à 1.201 %. Cette élévation est directement liée à l'augmentation de la température d'oxychloration. Une température plus basse affecte négativement la fixation du chlore sur le catalyseur, ce qui entraîne une dispersion moins uniforme des métaux sur sa surface. Cependant, il est important de noter que cette diminution de la teneur en chlore peut avoir des conséquences indésirables. Lorsque le catalyseur circule vers la section de réaction, une faible teneur en chlore peut entraver le bon déroulement des réactions en désactivant les fonctions acides du catalyseur. Cette désactivation peut conduire à une dégradation de l'indice d'octane lors du processus de reformage.

Il est donc crucial de trouver un équilibre dans la température d'oxychloration afin de garantir une fixation adéquate du chlore sur le catalyseur, tout en évitant une dispersion excessive des métaux et une désactivation préjudiciable des fonctions acides. Cela permettra d'obtenir des performances optimales du catalyseur lors du processus de reformage.

V.3.4. Analyses du catalyseur avant et après régénération

Ces analyses ont pour objectif de contrôler les teneurs en carbone et en chlore dans le catalyseur avant et après régénération. Le contrôle de chlore sert à déterminer la quantité nécessaire qui doit être injectée dans l'étape d'oxychloration. Les résultats de cette analyse sont résumés dans le Tableau V-7.

Tableau V-7 : Résultats d'analyse de la teneur en chlore et la teneur en carbone dans le catalyseur après et avant la régénération.

Teneur en coke (%)		Teneur en chlore (%)	
Catalyseur régénéré	Catalyseur cokéfié	Catalyseur régénéré	Catalyseur cokéfié
0,0812	3,607	1,041	0,915
0,0875	3,2125	1,016	0,932
0,089	3,2548	1,108	0,901
0,0985	2,9649	1,012	0,904
0,1162	3,6581	1,014	0,966
0,0998	2,9474	1,138	1,055
0,1089	3,8566	1,142	0,923
0,1286	4,1617	1,075	0,891
0,1168	4,725	1,152	0,99
0,1103	4,5959	1,155	1,067
0,1315	4,844	1,091	0,948

Les résultats du Tableau V-7 révèlent que le catalyseur CR 401 après sa régénération présente des teneurs en coke et en chlore.

En effet, la connaissance de la teneur en chlore dans le catalyseur régénéré permet de fixer sa quantité injectée dans la zone d'oxychloration. Le manque de la quantité adéquate en chlore affecte la fonction acide du catalyseur. De même, la connaissance de la teneur en coke dans le catalyseur cokéfié permet de vérifier le pouvoir de combustion de l'unité de régénération.

Chapitre VI
Optimisation du procédé de
régénération du catalyseur
CR 401

VI.1. Introduction

Dans ce chapitre, est présenté de manière concise le plan composite centré adapté pour optimiser les conditions opératoires de régénération continue du catalyseur CR 401 dans les différentes zones du régénérateur 520 R 51 et dans la zone de réduction de l'unité de reformage catalytique de la raffinerie RA1G. Les différentes étapes suivies pour élaborer les modèles de second degré sont exposées, ainsi que les interprétations appropriées pour les valider et les exploiter afin d'obtenir les conditions optimales de fonctionnement pour chaque zone du régénérateur 520 R 51 et la chambre de réduction. Les résultats de l'analyse des teneurs en carbone et en chlore des échantillons de catalyseur cokéfié et régénéré sont également présentés pour déterminer les performances de la régénération.

VI.1. Plan composite centré

VI.1.1 Définition

Un plan composite centré (plan de Box et Wilson) est un plan utilisé dans la construction d'une surface de réponse. Ils permettent d'établir des modèles mathématiques du second degré. Ils sont utilisés pour les variables continues.

Un plan composite est constitué de trois parties :

- Un plan factoriel dont les facteurs prennent deux niveaux ;
- Au moins, un point expérimental situé au centre du domaine d'étude ;
- Des points axiaux, ces points expérimentaux sont situés sur les axes de chacun des facteurs.

La figure VI-1 représente un plan composite pour deux facteurs :

- Les points A, B, C et D sont les points expérimentaux d'un plan factoriel 2^2 , le point E est le point central (il peut être répété une ou plusieurs fois), les points F, G, H et I sont les points axiaux, ils forment ce que l'on appelle le plan en étoile [44].

Le nombre total d'essais (N) à réaliser pour un plan composite centré est la somme de :

- nf : Essais d'un plan factoriel complet ;
- $2k$: Essais en étoile sur les axes à une distance α du centre du domaine (k : nombre de facteurs) ;
- n_0 : Essais au centre du domaine.

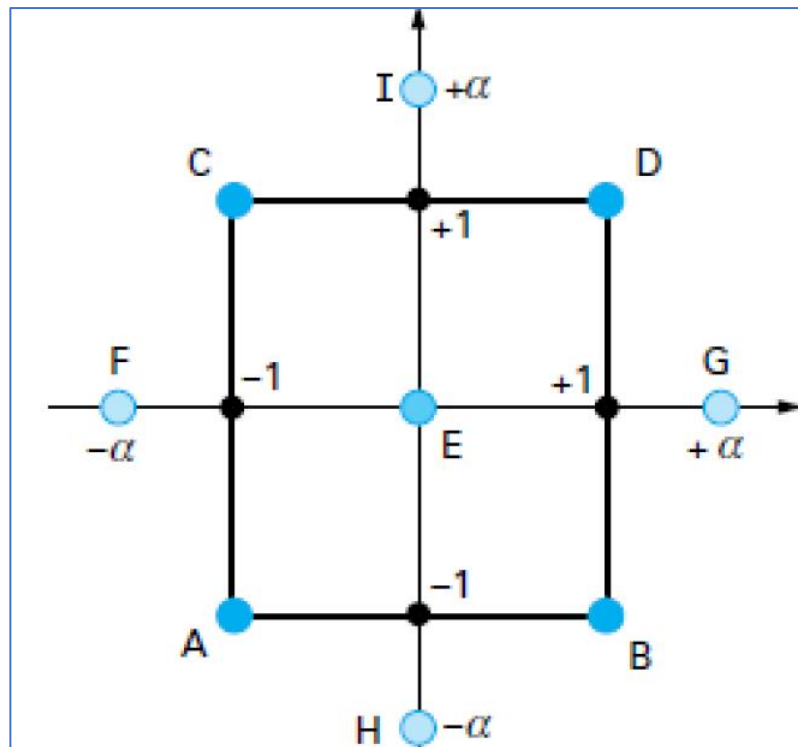


Figure VI -1 : Plan composite pour deux facteurs.

VI.1.2. Critère de précision uniforme

Si la fonction de variance est pratiquement constante à l'intérieur d'une sphère ayant le même centre que le domaine expérimental, et l'iso variance est déjà assurée le plan expérimental présente des propriétés de précision uniforme. Son intérêt est d'assurer une même précision de réponse prédite sur tout le domaine.

Le tableau VI-1 regroupe les valeurs de α et de n_0 en fonction des différents critères d'optimalité.

Tableau VI-1 : Valeurs de α et de n_0 en fonction des différents critères d'optimalité.

k	2	3	4	5	$2(5-1)$	6	$2(6-1)$
n_f 2^k ou $2(k-p)$	4	8	16	32	16	64	32
n_a	4	6	8	10	10	12	12
Isovariant par rotation	≥ 1	≥ 1	≥ 1	≥ 1	≥ 1	≥ 1	≥ 1
n_0 : Précision uniforme	5	6	7	10	6	15	9
Orthogonalité	8	12	12	17	10	24	15
α	1,41	1,68	2	2,38	2,00	2,83	2,38

Nf : Nombre d'essais du plan factoriel

Ne : Nombre d'essais en étoiles

n_0 : Nombre d'essais au centre du domaine

k : Nombre de facteurs

VI.1 .3. L'équation mathématique associée au plan composite centré

Le modelé associé au plan composite centré est en général un polynôme de second degré avec effet d'interaction, fréquemment on ne conserve que les interactions d'ordre deux. Pour un plan à deux facteurs ($k = 2$), l'équation mathématique s'écrit [45] :

$$\hat{y} = b_0 + \sum_{j=1}^k b_j x_j + \sum_{j=1}^k \sum_{u \neq j}^k b_{ju} x_j x_u + \sum_{j=1}^k b_{jj} x_j^2 \quad (\text{Eq VI.1 .3. A})$$

Avec :

Où : \hat{y} : réponse calculée à partir du modèle mathématique adopté ;

x_j : variables codées (variables centrées réduites) ;

b_0, b_j, b_{ju}, b_{jj} : coefficients du modèle mathématique adopté :

b_0 : terme constant ou moyenne ;

b_j : effets linéaires ;

b_{ju} : effets d'interactions doubles ;

b_{jj} : effets quadratiques ;

La déterminer des coefficients de l'équation se fait par un calcul matriciel à partir du produit :

$$B = [X^T X]^{-1} X^T Y \quad (\text{Eq VI.1 .3. B})$$

Où :

B : vecteur des coefficients du modèle ;

X^T : transposé de la matrice X des effets ;

X : matrice des effets (N, M) ;

Y : vecteur des réponses.

VI.1.4. Analyse statistique

A. Vérification de la signification des coefficients

La vérification de la signification des coefficients de l'équation se fait par le calcul de t_j en utilisant la relation de Student suivante :

$$t_j = \frac{|b_j|}{S_{bj}} \quad (\text{Eq VI.1 .4. A})$$

Où : $S_{bj}^2 = C_{jj} S_{rep}^2$: écart quadratique moyen d'un modèle de second ordre.

Pour un niveau de signification α et un nombre de degrés de liberté $f (n_0 - 1)$, la table de Student (Annexe B) relative à un test bilatéral permet d'accéder à la valeur de $t_\alpha (f=n_0-1)$.

De ce fait, si :

- $t_j > t_\alpha (f)$, on rejette H_0 au risque accepté.
- $t_j < t_\alpha (f)$, on accepte H_0 au risque accepté.

Si l'hypothèse H_0 est acceptée, cela veut dire que le coefficient en question n'est pas significativement différent de zéro au risque α et donc que la variable qui lui est associée n'a pas d'influence sur la réponse.

B. Validation de modèle

Avant d'accepter le modèle postulé, nous devons vérifier l'absence de biais, le modèle doit décrire correctement les variations de la réponse en fonction des facteurs.

Pour cela, nous faisons appel aux tests de Fisher :

- **Recherche de biais**

L'objectif de cette analyse est de vérifier si les effets retenus comme influents sont réellement associés aux facteurs et aux interactions considérées. Pour cela, nous comparons la variance résiduelle $S_{rés}^2$ à la variance de reproductibilité S_{rep}^2 par le test de

Fisher-Snedecor donné par la formule suivante :

$$F = \frac{S_{rés}^2}{S_{rep}^2} \quad (\text{Eq VI.1 .4. B})$$

Avec :

$$S_{rés}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{N - \ell} \quad ; \quad S_{rep}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} (y_i - \bar{y}_0)^2}{n_0 - 1} \quad ; \quad \bar{y}_0 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} y_i}{n_0}$$

Où : $n_0 - 1, N - \ell$: degrés de liberté ;

ℓ : nombre de coefficients significatifs ;

y_i : réponse mesurée ;

\bar{y}_0 : moyenne arithmétique des mesures effectuées au centre du domaine d'étude.

Si $F_{cal} < F_{tab}(0,095, N - \ell, n_0 - 1)$, alors le modèle est considéré sans biais, ce qui revient à dire que la part des variations de non expliquée par le modèle est aléatoire [45].

- **Test de signification de la régression**

Lorsque le modèle est sans biais, nous pouvons donc vérifier la signification de la régression via l'équation suivante :

$$F = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2 / (\ell - 1)}{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 / (N - \ell)} \quad (\text{Eq VI.1 .4})$$

Où \bar{y} moyenne arithmétique des résultats des essais, elle est calculée par $\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^N y_i}{N}$

Si le rapport de l'équation est supérieur à la valeur tabulée du test de Fisher $F_{\alpha}(f_1, f_2)$ pour le niveau de signification choisi α et les nombres de degrés de liberté $f_1 = \ell - 1$ et $f_2 = N - \ell$, alors les variables retenues pour la modélisation ont, dans leur ensemble, un effet significatif sur y et l'équation est adéquate [45].

VI.1.5. Design-Expert

Est un logiciel statistique de Stat-Ease Inc. spécifiquement dédié à la réalisation de plans d'expériences (DOE). Design-Expert permet de réaliser des tests comparatifs, des criblages, des caractérisations, des optimisations, des plans de paramètres robustes, des plans de mélange et des plans combinés. Design-Expert fournit des matrices de test pour cribler jusqu'à 50 facteurs. La signification statistique de ces facteurs est établie par l'analyse de la variance (ANOVA). Des outils graphiques permettent d'identifier l'impact de chaque facteur sur les résultats souhaités et de révéler les anomalies dans les données [46].

VI.2. Modélisation du régénérateur 520 R 51

Nous avons utilisé la méthode du plan composite centré pour modéliser les différentes zones du régénérateur 520 R 51, à savoir la zone de combustion, la zone d'oxychloration et la zone de calcination. Chacune de ces zones possède des paramètres d'entrée et de sortie distincts, ce qui a nécessité une modélisation séparée pour chaque zone.

VI.2.1. Modélisation de la zone de combustion

Il est recommandé de définir les variables expérimentales de la zone de combustion pour pouvoir établir l'équation de modèle représentatif de plan composite centré. Ainsi, le débit de catalyseur et le débit de gaz de régénération restent constants le long de l'opération alors que la température et la teneur en oxygène prennent alternativement les valeurs indiquées dans le Tableau VI-2.

Tableau VI-2 : Valeurs des paramètres opératoires de la zone de combustion.

Variables réelles	Variables Codées	Niveau bas		Point central	Niveau haut	
		$\alpha = -1.41$	-1		0	+1
z_1 : T (C°)	x_1	480	484.41	495	505.59	510
z_2 : [O ₂] (% mol)	x_2	0.6	0.64	0.71	0.78	0.8

Le modèle de second degré qui interprète la teneur en oxygène à la sortie de la zone de combustion (\hat{y}) en fonction de la température et de la teneur en oxygène s'écrit sous la forme :

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{12}x_{12} + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 \quad (\text{Eq V.2.1})$$

La matrice des expériences adaptées pour réaliser ce plan composite de second degré est représentée sur le Tableau III-2. Elle est constituée de $n_f = 2^k = 2^2 = 4$ essais combinés des deux facteurs retenus, complétés par $n_0 = 4$ essais au centre du domaine d'étude et $n_\alpha = 2k = 4$ essais en étoile.

L'estimation des coefficients de l'équation (Eq V.2.1) se fait par le calcul du produit matriciel présenté par l'équation (Eq V.1.3.B). Cependant, leur signification est vérifiée par le test de student donné par l'équation (Eq V.1.4.A). Les résultats de calcul des coefficients b_j et des valeurs t_j du test de Student sont rassemblés dans les Tableaux VI-4 et VI-5 respectivement.

Tableau VI-3 : Matrice des expériences pour $k = 2$ et $N = 12$

N	z_1	z_2	x_1	x_2	y
1	484.41	0.64	-1	-1	0.4003
2	505.59	0.64	1	-1	0.4098
3	484.41	0.78	-1	1	0.3993
4	505.59	0.78	1	1	0.396
5	480.023	0.71	-1.41	0	0.3987
6	509.977	0.71	+1.41	0	0.3961
7	495	0.611005	0	-1.41	0.4097
8	495	0.808995	0	+1.41	0.402
9	495	0.71	0	0	0.4074
10	495	0.71	0	0	0.4096
11	495	0.71	0	0	0.4094
12	495	0.71	0	0	0.4068

- Exemple de calcul des coefficients du modèle de la zone de combustion :

Le plan d'expérience ,ce plan est appelé plan composite central,et il est largement utilisé pour l'ajustement d'une surface de réponse du second ordre. Remarquez que le plan consiste en quatre passages aux coins d'un carré, plus quatre passages au centre de ce carré, plus quatre passages axiaux centre de ce carré, plus quatre passages axiaux. En termes de variables codées, les coins du carré sont les suivants :

$(x_1, x_2) = (-1, -1), (1, -1), (-1, 1), (1, 1)$; les points centraux sont à $(x_1, x_2) = (0, 0)$; et les passages axiaux sont à $(x_1, x_2) = (0, 0)$. Sont à $(x_1, x_2) = (-1,414, 0), (1,414, 0), (0, -1,414), (0,1,414)$.

En utilisant les variables codées. La matrice X et le vecteur y de ce modèle sont les suivants :

$$X = \begin{bmatrix} & x_1 & x_2 & x_1^2 & x_2^2 & x_1x_2 \\ 1 & -1 & -1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 & 1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 & 1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & -1.41 & 0 & 2 & 0 & 0 \\ 1 & 1.41 & 0 & 2 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & -1.41 & 0 & 2 & 0 \\ 1 & 0 & 1.41 & 0 & 2 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad y = \begin{bmatrix} 0.4003 \\ 0.4098 \\ 0.3993 \\ 0.396 \\ 0.3987 \\ 0.3961 \\ 0.4097 \\ 0.402 \\ 0.4074 \\ 0.4096 \\ 0.4094 \\ 0.4068 \end{bmatrix}$$

Remarquez que nous avons indiqué les variables associées à chaque colonne au-dessus de cette colonne dans la matrice X. Les entrées des colonnes associées à x_1^2 et x_2^2 sont obtenues en élevant au carré les entrées des colonnes x_1 et x_2 , respectivement, et les entrées de la colonne x_1x_2 sont trouvées en multipliant chaque entrée de x_1 par l'entrée correspondante dans la colonne x_1x_2 . En multipliant chaque entrée de x_1 par l'entrée correspondante de x_2 ,. La matrice $X'X$ et le vecteur $X'y$ sont :

$$X'X = \begin{bmatrix} 12 & 0 & 0 & 8 & 8 & 0 \\ 0 & 8 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 8 & 0 & 0 & 0 \\ 8 & 0 & 0 & 12 & 4 & 0 \\ 8 & 0 & 0 & 4 & 12 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 4 \end{bmatrix}, \quad X'y = \begin{bmatrix} 4.8451 \\ 0.0025 \\ -0.0256 \\ 3.195 \\ 3.2288 \\ -0.0128 \end{bmatrix}$$

Et à partir de $b = (X'X)^{-1}X'y$ on obtient :

$$b = \begin{bmatrix} 0.4085 \\ 0.0027 \\ -0.0015 \\ -0.0033 \\ -0.0075 \\ 0.0013 \end{bmatrix}$$

Tableau VI-4 : Valeurs des coefficients du modèle de la zone de combustion

Terme constant	Effets linéaires		Effet d'interaction	Effets quadratiques	
b_0	b_1	b_2	b_{12}	b_{11}	b_{22}
0.4085	0.0017	-0.0014	-0.0033	-0.0075	0.00013

Tableau VI-5 : Valeurs calculées de t_j .

Terme constant	Effets linéaires		Effet d'interaction	Effets quadratiques	
t_0	t_1	t_2	t_{12}	t_{11}	t_{22}
5559,0169	2.8314	3.1025	4.8652	11.4824	0.2531

Pour le niveau de signification $\alpha = 0,05$ et le nombre de degré de liberté $f = (n_0 - 1) = 3$, la valeur tabulée de Student (Annexe B) relative à un test bilatéral est égale à 3,18. Comme les valeurs de t_1 , t_2 et t_{22} sont inférieures à cette valeur tabulée, alors les coefficients, et ne sont pas significatifs et par conséquent, ils sont éliminés de l'équation de régression qui se présente alors comme suit :

$$\hat{y} = 0.4085 - 0.0033x_{12} - 0.0075x_1^2 \quad (\text{Eq V.2.1})$$

Pour s'assurer que l'équation (Eq V.2.1) interprète convenablement le phénomène étudié, il est recommandé de la valider par les deux tests de Fisher présentés par les équations (Eq VI.1 .4. B) et (Eq VI.1 .4), qui reflètent respectivement la recherche de biais du modèle ainsi que la signification de sa régression. Les valeurs des Fisher calculées et tabulées sont regroupées dans le Tableau VI-6.

Tableau VI-6 : Valeurs des Fisher calculées et tabulées pour le modèle de la zone de combustion.

Fisher	F_{cal}	F_{tab}
(Eq VI.1 .4. B)	5,9139	(9, 3) : 8,81
(Eq VI.1 .4)	12,0516	(2,9) : 4,26

Comme la valeur calculée du 1^{er} Fisher est inférieure à la valeur tabulée, le modèle est alors sans biais. Par ailleurs, l'équation de régression est considérée adéquate et valide à 95% du fait que le 2^{ème} Fisher calculé présente une valeur supérieure à celle tabulée (Annexe C).

VI.2.2. Modélisation de la zone d'oxychloration

La zone étudiée maintient un débit constant de catalyseur et de gaz de régénération tout au long de l'opération. Cependant, la température, la teneur en oxygène, le débit d'eau et la teneur en chlore varient alternativement selon les valeurs indiquées dans le Tableau VI -7.

Variables réelles	Variables codées	Niveau bas		Point central	Niveau haut	
		$\alpha=-2$	-1	0	1	$\alpha=2$
$z_1 : T (C^\circ)$	x_1	500	502.4	505	507.6	510
$z_2 : [O_2] (\% \text{ mol})$	x_2	4	4.5	5	5.5	6
$z_3 : Q_{HO} (\text{l/h})$ 2	x_3	0.5	0.574	0.65	0.708	0.8
$z_4 : [Cl] (\% \text{ masse})$	x_4	0.9	0.94	1	1.06	1.1

Tableau VI-7 : Valeurs des paramètres opératoires de la zone d'oxychloration.

Le modèle de second degré qui interprète la température à la sortie de cette zone (\hat{y}) est basé sur la température à l'entrée, la teneur en oxygène, le débit d'eau ainsi que la teneur en chlore injectée. Il prend la forme suivante :

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4 + b_{12}x_{12} + b_{13}x_{13} + b_{14}x_{14} + b_{23}x_{23} + b_{24}x_{24} + b_{34}x_{34} + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 + b_{44}x_4^2 \quad (\text{EqV.2.2.a})$$

Le Tableau VI-8 illustre la matrice des expériences adaptées pour réaliser ce plan composite de second degré. Il est constitué de $n_f = 2^k = 2^4 = 16$ essais combinés des quatre facteurs retenus, complétés par $n_0 = 6$ essais au centre du domaine d'étude et $n_\alpha = 2k = 8$ essais en étoile.

Les valeurs des coefficients de l'équation (EqV.2.2) ainsi que les valeurs des t_j calculées pour les évaluer sont regroupées dans les Tableaux VI -9 et VI -10 respectivement.

Tableau VI -8 : Matrice des expériences pour $k = 4$ et $N = 30$.

N	z_1	z_2	z_3	z_4	x_1	x_2	x_3	x_4	y
1	502.4	4.5	0.574	0.94	-1	-1	-1	-1	440.79
2	507.6	4.5	0.574	0.94	1	-1	-1	-1	441.40
3	502.4	5.5	0.574	0.94	-1	1	-1	-1	443.65
4	507.6	5.5	0.574	0.94	1	1	-1	-1	441.23
5	502.4	4.5	0.708	0.94	-1	-1	1	-1	442.01
6	507.6	4.5	0.708	0.94	1	-1	1	-1	440.69
7	502.4	5.5	0.708	0.94	-1	1	1	-1	441.85
8	507.6	5.5	0.708	0.94	1	1	1	-1	441.98
9	502.4	4.5	0.574	1.06	-1	-1	-1	1	442.26
10	507.6	4.5	0.574	1.06	1	-1	-1	1	442.18
11	502.4	5.5	0.574	1.06	-1	1	-1	1	441.35
12	507.6	5.5	0.574	1.06	1	1	-1	1	440.73
13	502.4	4.5	0.708	1.06	-1	-1	1	1	441.08
14	507.6	4.5	0.708	1.06	1	-1	1	1	441.20
15	502.4	5.5	0.708	1.06	-1	1	1	1	439.54
16	507.6	5.5	0.708	1.06	1	1	1	1	439.19
17	505	5	0.65	1	0	0	0	0	442.28
18	505	5	0.65	1	0	0	0	0	440.65
19	505	5	0.65	1	0	0	0	0	441.03
20	505	5	0.65	1	0	0	0	0	441.07
21	505	5	0.65	1	0	0	0	0	441.33
22	505	5	0.65	1	0	0	0	0	440.47
23	500	5	0.65	1	-2	0	0	0	440.96
24	510	5	0.65	1	2	0	0	0	440.01
25	505	4	0.65	1	0	-2	0	0	441.71
26	505	6	0.65	1	0	2	0	0	442.81
27	505	5	0.5	1	0	0	-2	0	441.3
28	505	5	0.8	1	0	0	2	0	438.8
29	505	5	0.65	0.9	0	0	0	-2	440.15
30	505	5	0.65	1.1	0	0	0	2	440.28

Tableau VI -9 : Valeurs des coefficients du modèle de la zone d’oxychloration

Terme constant	b_0					
	440,9615					
Effets linéaires	b_1	b_2	b_3	b_4		
	-0,2007	-0,374	-0,5019	-0,2007		
Effets d’interaction	b_{12}	b_{13}	b_{14}	b_{23}	b_{24}	b_{34}
	-0,1	0,1312	0,0662	-0,235	-0,586	-0,2487
Effets quadratique	b_{11}	b_{22}	b_{33}	b_{44}		
	-0,0337	-0,4223	-0,1646	-0,1012		

Tableau VI -10 : Valeurs calculées de t_j .

Terme constant	t_0					
	1391,729					
Effets linéaires	t_1	t_2	t_3	t_4		
	1,2676	0,2364	3,1665	1,2679		
Effets d’interaction	t_{12}	t_{13}	t_{14}	t_{23}	t_{24}	t_{34}
	0,5154	0,6767	0,3414	1,2113	2,8089	1,2820
Effets quadratique	t_{11}	t_{22}	t_{33}	t_{44}		
	0,2261	2,7684	1,1120	0,6816		

En utilisant la table de Student relative à un test bilatéral, nous lisons pour le niveau de signification $\alpha = 0,05$ et le nombre de degrés de liberté $f = n_0 - 1 = 5$, la valeur

$t_{0,05(5)} = 2,57$. Comme les valeurs de $t_1, t_2, t_4, t_{12}, t_{13}, t_{14}, t_{23}, t_{34}, t_{11}, t_{33}$ et t_{44} , sont inférieure à 2,57, alors les coefficients correspondants ne sont pas significatifs.

Nous pouvons donc écrire le modèle de la zone d’oxychloration comme suit :

$$\hat{y} = 440,9615 - 0,5019 x_3 - 0,586x_{24} - 0,4223x_2^2 \quad (\text{EqV.2.2. b})$$

Comme les conditions de validité des deux tests de Fisher sont accomplies (Tableau VI-11), nous pouvons dire que le modèle (EqV.2.2. b) est non biaisé et il interprète convenablement le phénomène étudié à 95%.

Tableau VI-11 : Valeurs des Fisher calculées et tabulées pour le modèle de la zone d'oxychloration.

Fisher	F_{cal}	F_{tab}
(Eq VI.1 .4. B)	1,1172	(26,5) : 4,53
(Eq VI.1 .4)	8,5991	(3, 26) : 2,98

VI.2.3. Modélisation de la zone de calcination

Le débit de gaz de régénération et de catalyseur reste stable dans la zone de calcination du régénérateur, mais les valeurs de température et de teneur en oxygène varient en alternance selon les indications fournies dans le Tableau VI -12.

Tableau VI -12 : Valeurs des paramètres opératoires de la zone de calcination.

<i>Variables réelles</i>	Variables Codées	Niveau bas		Point central	Niveau haut	
		$\alpha = -1.41$	-1	0	+1	$\alpha = +1.41$
$z_1: T (C^\circ)$	x_1	510	503.02	510	517.13	520
$z_2: [O_2] (\% mol)$	x_2	8	8.61	10.1	11.47	12

Le modèle de second degré qui interprète la température à la sortie de la zone de calcination (\hat{y}) en fonction de la température et de la teneur en oxygène à son entrée s'écrit de la même manière que l'équation (Eq V.2.1). Par ailleurs, les expériences adaptées pour le réaliser sont illustrées dans la matrice du Tableau VI-13.

Les valeurs des coefficients de l'équation (Eq V.2.1) ainsi que les valeurs des t_j calculées pour les évaluer sont regroupées dans les Tableaux VI-14 et VI-15.

Tableau VI -13 : Matrice des expériences pour $k = 2$ et $N = 12$.

N	z_1	z_2	x_1	x_2	y
1	503.02	8.61	-1	-1	440.98
2	517.13	8.61	1	-1	440.52
3	503.02	11.47	-1	1	441.43
4	517.13	11.47	1	1	440.18
5	510	10	0	0	442.13
6	510	10	0	0	441.16
7	510	10	0	0	440.02
8	510	10	0	0	440.25
9	500	10	-1.41	0	441.83
10	520	10	1.41	0	440.15
11	510	8	0	-1.41	441.46
12	510	10	0	1.41	440.27

Tableau VI-14 : Valeurs des coefficients du modèle de la zone de calcination.

Terme constant	Effets linéaires		Effet d'interaction	Effets quadratiques	
b_0	b_1	b_2	b_{12}	b_{11}	b_{22}
441.3152	-0.5361	-0.0921	-0.0140	0.3650	0.1730

Tableau VI-15 : Valeurs calculées de t_j .

Terme constant	Effets linéaires		Effet d'interaction	Effets quadratiques	
t_0	t_1	t_2	t_{12}	t_{11}	t_{22}
2485.3361	3.6122	1.0103	0.9270	1.9276	01.2519

La valeur de la table de Student relative à un test bilatéral $t_{0,05}(3) = 3,18$ révèle que les coefficients t_2 , t_{12} , t_{11} et t_{22} sont non significatifs, ce qui nous permet d'écrire le modèle représentatif de la zone de calcination comme suit :

$$\hat{y} = 441.3152 - 0.5361x_1 \quad (\text{EqV.2.3})$$

Comme les conditions de validité des deux tests de Fisher sont accomplies (Tableau VI-16), nous pouvons dire que le modèle (EqV.2.3) est non biaisé et il interprète convenablement ce qui se passe dans la zone de calcination à 95%.

Tableau VI-16 : Valeurs des Fisher calculées et tabulées pour le modèle de la zone de calcination.

Fisher	<i>Fcal</i>	<i>Ftab</i>
(Eq V.1 .4. B)	2,3715	(10,2) : 8,79
(Eq V.1 .4)	8,229	(1, 10) : 4,96

VI.2.4. Modélisation de la chambre de réduction 520 D 061

Dans notre travail, nous avons aussi modélisé le fonctionnement de la chambre de réduction 520 D 061. Pour ce faire, la pureté de l’hydrogène est maintenue constante tandis que la température, le débit de l’hydrogène et sa pression prennent alternativement les valeurs regroupées dans le Tableau VI-17.

Tableau VI-17 : Valeurs des paramètres opératoires de la zone de calcination.

Variables réelles	Variables Codées	Niveau bas		Point central	Niveau haut	
		$\alpha = -1.68$	-1	0	+1	$\alpha = +1.68$
z_1: T (C°)	x_1	320	353.4	400	446.63	480
z_2: Q_{H_2O} (kg/h)	x_2	300	305.88	316	324.95	332
z_3: P H_2 (bar)	x_3	1	1.01	1.05	1.07	1.1

Le modèle de second degré qui interprète la température à la sortie de la chambre de réduction en fonction de la température, du débit de l’hydrogène et sa pression s’écrit sous la forme :

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_{12} + b_{13}x_{13} + b_{23}x_{23} + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 \tag{EqV.2.4.a}$$

Cependant, les expériences adaptées pour le réaliser sont illustrées dans la matrice du Tableau VI-18. Cette dernière est constituée de $n_f = 2^3 = 8$ essais combinés des trois facteurs retenus, complétés par $n_0 = 6$ essais au centre du domaine d’étude et $n_\alpha = 6$ essais en étoile.

Les valeurs des coefficients de l’équation (EqV.2.4.a) ainsi que les valeurs des t_j calculées pour les évaluer sont regroupées dans les Tableaux VI-19 et VI-20 respectivement.

Tableau VI-18 : Matrice des expériences pour $k = 3$ et $N = 20$.

N	z_1	z_2	z_3	x_1	x_2	x_3	y
1	353,4	305,88	1,01	-1	-1	-1	331,04
2	446,63	305,88	1,01	1	-1	-1	326,03
3	353,4	324,95	1,01	-1	1	-1	331,31
4	446,63	324,95	1,01	1	1	-1	328,77
5	353,4	305,88	1,07	-1	-1	1	330,56
6	446,62	305,88	1,07	1	-1	1	332,18
7	353,4	324,95	1,07	-1	1	1	331,16
8	446,63	324,95	1,07	1	1	1	327,82
9	400	316	1,05	0	0	0	334,9
10	400	316	1,05	0	0	0	334,65
11	400	316	1,05	0	0	0	333,22
12	400	316	1,05	0	0	0	332,36
13	400	316	1,05	0	0	0	334,27
14	400	316	1,05	0	0	0	333,74
15	320	316	1,05	-1,68	0	0	333,51
16	480	316	1,05	1,68	0	0	325,72
17	400	300	1,05	0	-1,68	0	323,96
18	400	332	1,05	0	1,68	0	326,82
19	400	316	1	0	0	-1,68	332,38
20	400	316	1,1	0	0	1,68	331,92

Tableau VI-19 : Valeurs des coefficients du modèle de la chambre de réduction.

Terme constant	b_0		
	331,0232		
Effets linéaires	b_1	b_2	b_3
	-1,6021	0,3180	0,3501
Effets d'interaction	b_{12}	b_{13}	b_{23}
	-0,1708	0,5631	-0,5787
Effets quadratique	b_{11}	b_{22}	b_{33}
	-1,1120	-2,7824	-0,2534

Tableau VI-20 : Valeurs calculées de t_j .

Terme constant	t_0		
	1175,9652		
Effets linéaires	t_1	t_2	t_3
	8,6045	1,1356	1,3210
Effets d'interaction	t_{12}	t_{13}	t_{23}
	0,6021	3,2571	2,3600
Effets quadratique	t_{11}	t_{22}	t_{33}
	6,2928	13,5892	1,5670

La valeur de la table de Student relative à un test bilatéral $t_{0,05(5)} = 2,57$ révèle que les coefficients $t_2, t_3, t_{12}, t_{23}, t_{11}$ et t_{33} sont non significatifs, ce qui nous permet d'écrire le modèle représentatif de la chambre de réduction comme suit :

$$\hat{y} = 331.0232 - 1.6021x_1 + 0.5631x_{13} - 1.112x_1^2 - 2.7824 x_2^2 \quad (\text{EqV. 2.4. b})$$

Comme les conditions de validité des deux tests de Fisher sont accomplies (Tableau VI-21), nous pouvons dire que le modèle (EqV.2.4.b) est non biaisé et il interprète convenablement ce qui se passe dans la chambre de réduction à 95%.

Tableau VI-21 : Valeurs des Fisher calculées et tabulées pour le modèle de la chambre de réduction.

Fisher	Fcal	Ftab
(Eq VI.1 .4. B)	4,7889	(15,4) : 5,86
(Eq VI.1 .4)	17,8809	(4, 15) : 3,06

VI.3. Evaluation de la qualité des modèles prédits

La qualité des différents modèles trouvés peut être évaluée par plusieurs méthodes, à savoir :

VI.3.1. Plan d'expérimentation

Cette évaluation se fait en comparant les réponses mesurées expérimentalement aux frontières du domaine d'étude à celles obtenues à partir des modèles prédictifs via le calcul des erreurs relatives données par l'expression suivante :

$$\text{Erreurs (\%)} = \frac{|y_i - \hat{y}_i|}{y_i} \times 100$$

Avec :

y_i : réponse mesurée expérimentalement ;

\hat{y}_i : réponse calculée à partir du modèle prédit.

Les résultats de ces calculs sont regroupés dans le Tableau VI -22. Il est à noter que quel que soit le modèle prédit étudié, l'observation des erreurs relatives répertoriées dans ce tableau, montre que l'écart maximal entre les valeurs expérimentales (y_i) et celles données par ces modèles (\hat{y}_i) n'atteint pas 5 % (erreur tolérée), ce qui permet d'avancer que les équations de deuxième degré retenues pour expliquer les phénomènes étudiés en fonction des conditions opératoires du régénérateur et de la chambre de réduction simulent très bien l'expérience aux du domaine d'étude.

Tableau VI-22 : Valeurs des erreurs relatives des différents modèles prédits.

N	Zone de combustion			Zone d'oxychloration			Zone de calcination			Chambre de réduction		
	y_i	\hat{y}	E (%)	y_i	\hat{y}	E (%)	y_i	\hat{y}	E (%)	y_i	\hat{y}	E (%)
1	0,4003	0,395	1,52	440.79	441,32	0,12	440,98	440,92	0,004	331.04	332,45	0,07
2	0,4098	0,40	1,01	441.40	441,32	0,04	440,52	440,07	0,091	326.03	327,22	0,44
3	0,396	0,40	1,12	443.65	442,41	0,95	440,43	440,92	0,079	331,31	332,45	0,28
4	0,3987	0,395	0,48	441.23	442,41	0,87	440,18	440,07	0,068	328,77	327,22	0,37
5	0,3961	0,395	0,59	442.01	440,32	1.32	442.13	441,10	0,090	330,56	330,86	0,067
6	0,4097	0,395	1.13	440.69	440,32	0,08	441.26	439,90	0,072	332,18	328,849	0.68
7	0,402	0,40	0,45	441.85	441,41	0,13	440.02	440,50	0,096	331,16	330,86	0,28
8	0,4074	0,40	1.20	441.98	441,41	0,12	440,25	440,50	0,050	327,82	328,82	0,34
9	-	-	-	442.26	441,41	0,76	-	-	-	333.9	333,64	0,04
10	-	-	-	442.18	441,41	0,71	-	-	-	325,72	327,34	0,49
11	-	-	-	441.35	441,41	0,002	-	-	-	323,96	326,17	0,68
12	-	-	-	440.73	441,41	0,39	-	-	-	326,96	326,17	0,21
13	-	-	-	441.08	441,41	0,07	-	-	-	332,38	333,64	0,3910
14	-	-	-	441.20	441,41	0,05	-	-	-	332.74	333,64	0,62
15	-	-	-	439.54	441,41	0,93	-	-	-	-	-	-
16	-	-	-	439.19	441,41	1.23	-	-	-	-	-	-
17	-	-	-	442.28	440,96	0,98	-	-	-	-	-	-
18	-	-	-	440.65	440,96	0,20	-	-	-	-	-	-
19	-	-	-	441.03	442,60	0,84	-	-	-	-	-	-
20	-	-	-	441.07	442,60	0,52	-	-	-	-	-	-
21	-	-	-	441.33	441,96	0,04	-	-	-	-	-	-
22	-	-	-	440.47	439,95	0,47	-	-	-	-	-	-
23	-	-	-	440.961	440,96	0,001	-	-	-	-	-	-
24	-	-	-	440.01	440,96	0,25	-	-	-	-	-	-

VI.3.2. Point au centre

Le test de validation effectué au milieu de la zone d'étude nous permet de détecter tout écart potentiel de linéarité des modèles, qui ne peut être repéré par les erreurs aux extrémités des intervalles analysés. Ce test consiste à comparer la moyenne des résultats des essais répétés au centre (\bar{y}) avec la valeur estimée par le modèle au centre de la zone $y(0)$. Les valeurs sont répertoriées dans le Tableau VI-23.

Tableau VI-23 : Valeurs des écarts relatifs des différents modèles prédits.

Modèles	Valeurs		
	\bar{y}_0	y_0	Erreur (%)
Chambre de combustion (%)	0.4024	0.3975	1.23
Zone d'oxychloration (°C)	441.21	441.38	0.039
Zone de calcination (°C)	440.72	440.49	0.050
Chambre de réduction (°C)	329.61	329.95	0.103

D'après ce tableau, nous remarquons que l'erreur enregistrée pour chaque modèle est inférieure à 5%, ce qui indique que les modèles postulés sont conformes aux expériences même au centre du domaine d'étude et simulent bien les phénomènes étudiés pour le niveau de signification choisi.

VI.4. Exploitation des modèles

L'étude des effets principaux des modèles prédits permet de distinguer l'influence des différents paramètres opératoires sur la réponse modélisée.

VI.4.1. Modèle de la combustion

VI.4.1.1. Effet de la température

Selon le modèle de combustion (EqV.2.1) la valeur négative du coefficient de régression $b_{11}^2 = -0.0075$ en relation avec la température indique que la quantité d'oxygène à la sortie de la chambre (c'est-à-dire la réponse) diminue lorsque la température passe de son niveau inférieur à son niveau supérieur. En d'autres termes, lorsque la température évolue dans la plage de [480°C-510°C], la combustion du coke dans les lits de combustion s'améliore, ce qui entraîne automatiquement une consommation accrue d'oxygène et donc une diminution de sa quantité à la sortie de cette zone.

VI.4.2. Modèle de l'oxychloration

VI.4.2.1. Effet de l'oxygène

Selon le modèle d'oxychloration (EqV.2.2.b), un coefficient de régression b_{22} négatif de -0,4101 en lien avec la teneur en oxygène indique que la température diminue à la sortie de la zone d'oxychloration lorsque la teneur en oxygène varie de son niveau inférieur à son niveau supérieur. Cette observation suggère que la variation de la teneur en oxygène entre 4 et 6 % en volume dans le gaz de régénération favorise la formation de chlore à partir de HCl, ainsi que la formation de PtOCl. Cette dernière espèce provoque la dispersion des agrégats sur le support d'alumine et entraîne une importante baisse de température.

VI.4.2.2. Effet du débit d'eau injectée

En revanche la valeur négative du coefficient de régression $b_3 = -0,5019$ relatif au débit d'eau injectée indique que ce dernier fait diminuer la température à la sortie de la zone d'oxychloration lorsqu'il est utilisé en quantité importante. Au fait, l'injection d'eau dans le gaz de régénération avec des quantités comprises entre 0,5 l/h et 0,8 l/h se fait après les étapes de chauffage de gaz, ce qui provoque une baisse légère de la température.

VI.4.3. Modèle de calcination

VI.4.3.1. Effet de la température

Selon le modèle de calcination (EqV.2.3), un coefficient de régression négatif b_1 de -0,5361 lié à la température indique que cette variable a un effet négatif sur le processus de calcination. En d'autres termes, la température à la sortie de cette zone diminue lorsque la température du gaz de régénération varie de son niveau inférieur à son niveau supérieur. Lorsque la température du gaz de régénération passe de 510°C à 520°C dans la zone de calcination, cela entraîne une diminution de la température à la sortie, car cette réaction est endothermique.

VI.4.4. Modèle de réduction

VI.4.4.1. Effet de la température

Selon le modèle de calcination (EqV.2.4. b), un coefficient de régression négatif b_{11} de -1,1120 relatif à la température indique que la température à la sortie de cette zone diminue lorsque cette variable varie de son niveau bas à son niveau haut. L'augmentation de

la température de 320°C à 480°C accélère la réaction de réduction, ce qui se traduit par une diminution de la température à la sortie car la réduction par l'hydrogène est une réaction fortement endothermique.

VI.4.4.2. Effet de débit d'hydrogène

Le coefficient de régression b_{22} de -2,7824 relatif au débit d'hydrogène indique que la réponse diminue lorsque la valeur de cette variable augmente. En effet, l'augmentation de la quantité d'hydrogène entraîne une accélération de la réaction de réduction, ce qui conduit à une diminution de la température à la sortie de la chambre (la présence de l'hydrogène favorise la réaction endothermique de réduction).

VI.5. Optimisation

L'utilisation de modèles mathématiques de second ordre basés sur un plan composite centré pour étudier les différentes sections du régénérateur et de la chambre de réduction permet de déterminer les combinaisons optimales des paramètres opératoires pour obtenir la meilleure réponse dans les quatre zones étudiées.

VI.5.1. Résolution mathématique

Les différentes équations mathématiques prédictives permettent de calculer les valeurs optimales des paramètres opératoires pour atteindre la meilleure réponse dans chaque zone d'étude. Pour ce faire, il suffit de dériver la fonction par rapport à chaque variable. Les systèmes d'équations obtenus après dérivation de chaque modèle sont représentés comme suit :

- **Zone de combustion**

$$\frac{\partial \hat{y}}{\partial x_2} = -0.0033x_1 = 0$$

$$\frac{\partial \hat{y}}{\partial x_1} = -0.0033x_2 - 0.015x_1 = 0$$

Donc :

$$x_1 = 0, x_2 = 0 \text{ Les valeurs réelles sont : } z_1 = 495, z_2 = 0.71$$

- **Zone d'oxychloration**

$$\frac{\partial \hat{y}}{\partial x_1} = 0$$

$$\frac{\partial \hat{y}}{\partial x_2} = -0.586x_4 - 0.8446x_2 = 0$$

$$\frac{\partial \hat{y}}{\partial x_3} = -0.5019 = 0$$

$$\frac{\partial \hat{y}}{\partial x_4} = -0.586x_2 = 0$$

La résolution de ce système d'équation n'est pas possible.

- **Zone de calcination**

$$\frac{\partial \hat{y}}{\partial x_1} = -0.5361 = 0$$

$$\frac{\partial \hat{y}}{\partial x_2} = 0$$

- **Chambre de réduction**

$$\frac{\partial \hat{y}}{\partial x_3} = 0.5631x_1 = 0$$

$$\frac{\partial \hat{y}}{\partial x_2} = -5.5648x_2 = 0$$

$$\frac{\partial \hat{y}}{\partial x_1} = -1.6021 + 0.5631x_3 - 2.224x_1 = 0$$

$x_1 = 0$, $x_2 = 0$, $x_3 = 2.84$ Les valeurs réelles sont : $z_1 = 400$, $z_2 = 316$, $z_3 = 1.1$

Selon ces résultats, nous constatons que certains systèmes nous conduisent à des optimums précis, tandis que d'autres ne le font pas. Cependant, en ce qui concerne le système de la chambre de réduction, nous remarquons que la variable x_3 , qui représente la pression de l'hydrogène, dépasse l'intervalle de variation choisi (elle est supérieure à la limite maximale

de 1,68 en valeur codée et 1,1 bar en valeur réelle).

VI.5.2. Résolution graphique

Afin de résoudre le problème rencontré lors de la résolution mathématique des équations prédictives de chaque zone étudiée, nous avons opté pour la représentation graphique des courbes de surface de réponse pour chaque modèle. Cette méthode nous permet d'accéder aux combinaisons de conditions opératoires qui donnent l'optimum de chaque modèle. Les courbes de surface de réponse ont été tracées à l'aide d'un logiciel : Design-Expert 13.

- **Zone de combustion**

La figure VI-2 illustre la présence d'un optimum dans la zone d'étude. Pour obtenir une teneur en oxygène supérieure à 0,3% à la sortie de la chambre de combustion, il est recommandé de maintenir la température d'entrée à 495°C et de faire varier la teneur en oxygène entre 0,6% et 0,8% en mol. De cette manière, le fonctionnement de cette partie du régénérateur sera optimal.

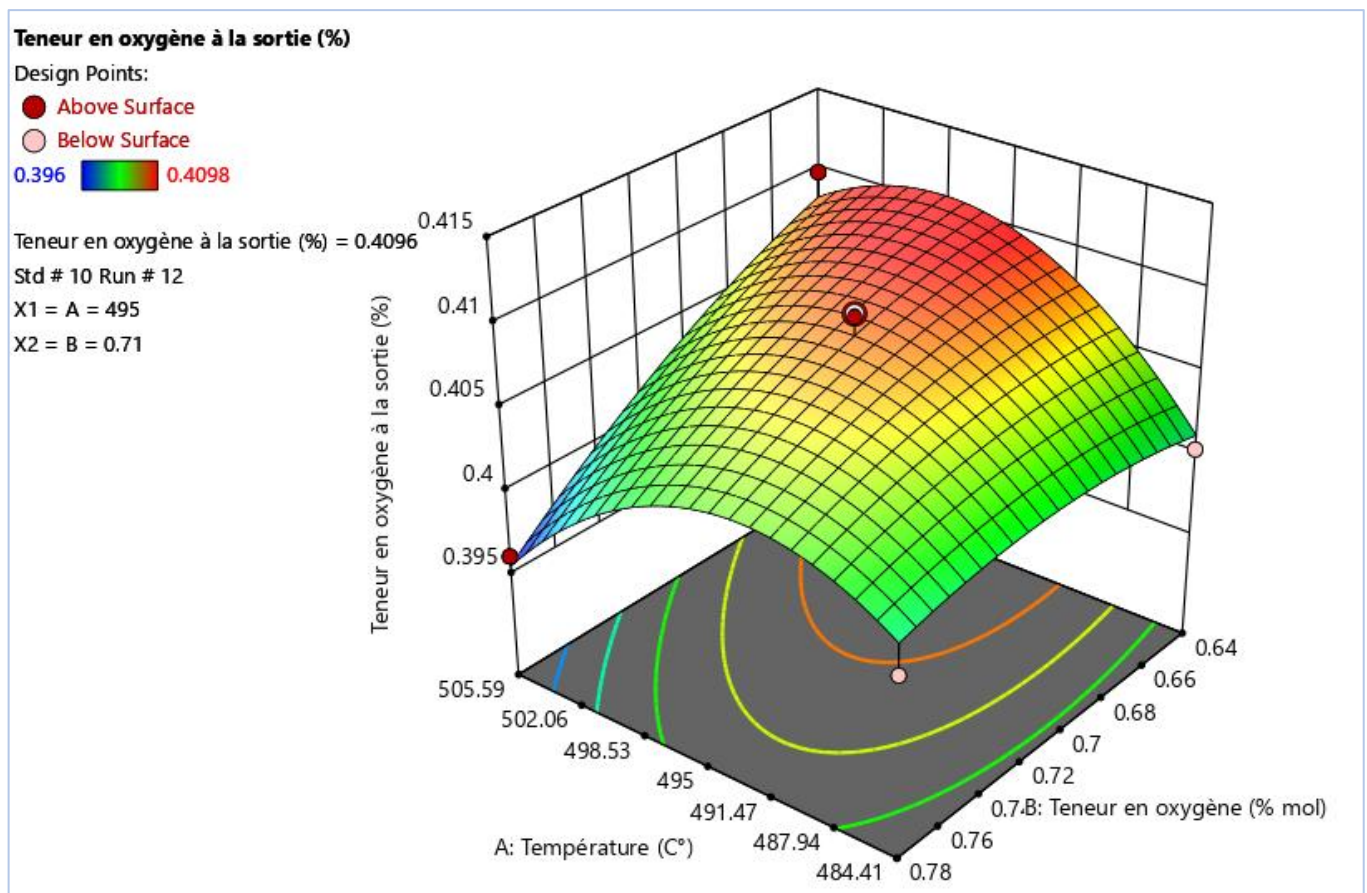


Figure VI-2 : Courbe de surface de réponses de la zone de combustion dans le plan Température-Teneur en oxygène [O₂].

- Zone d'oxychloration

Selon la Figure VI-3, pour obtenir une température de sortie de la zone d'oxychloration fixée à 440°C avec un débit d'eau de 0,65 l/h et une teneur en chlore de 1% en masse, il est recommandé de maintenir la température d'entrée à 505°C et de faire varier la teneur en oxygène entre 4% et 6% en mol. Cette combinaison de paramètres permettra d'obtenir le fonctionnement optimal de la zone d'oxychloration.

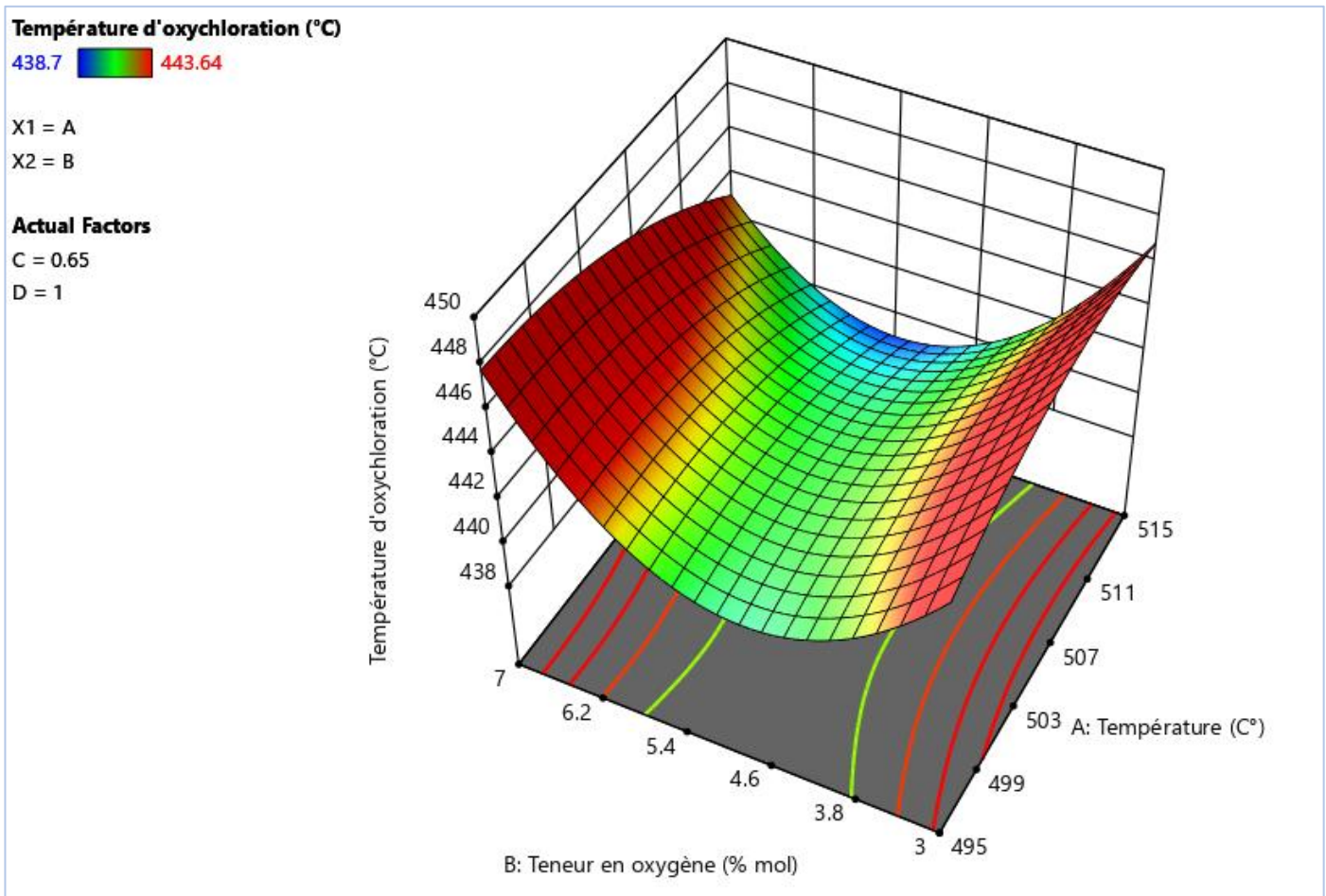


Figure VI-3 : Courbe de surface de réponse de la zone d'oxychloration dans le plan dans le plan Température-Teneur en oxygène [O₂] à $Q_{H_2O} = 0,65$ l/h et [Cl]=1 % en masse.

- Zone de calcination

Le tracé de la Figure VI-4 n'exhibe aucun extrémum dans le domaine d'étude. Cependant, il nous permet de dire que pour avoir une température à la sortie de la zone de calcination dans les normes (441.83°C), il est possible de régler la température d'entrée à 500°C et de faire varier la teneur en oxygène entre 8 et 12 % en mol.

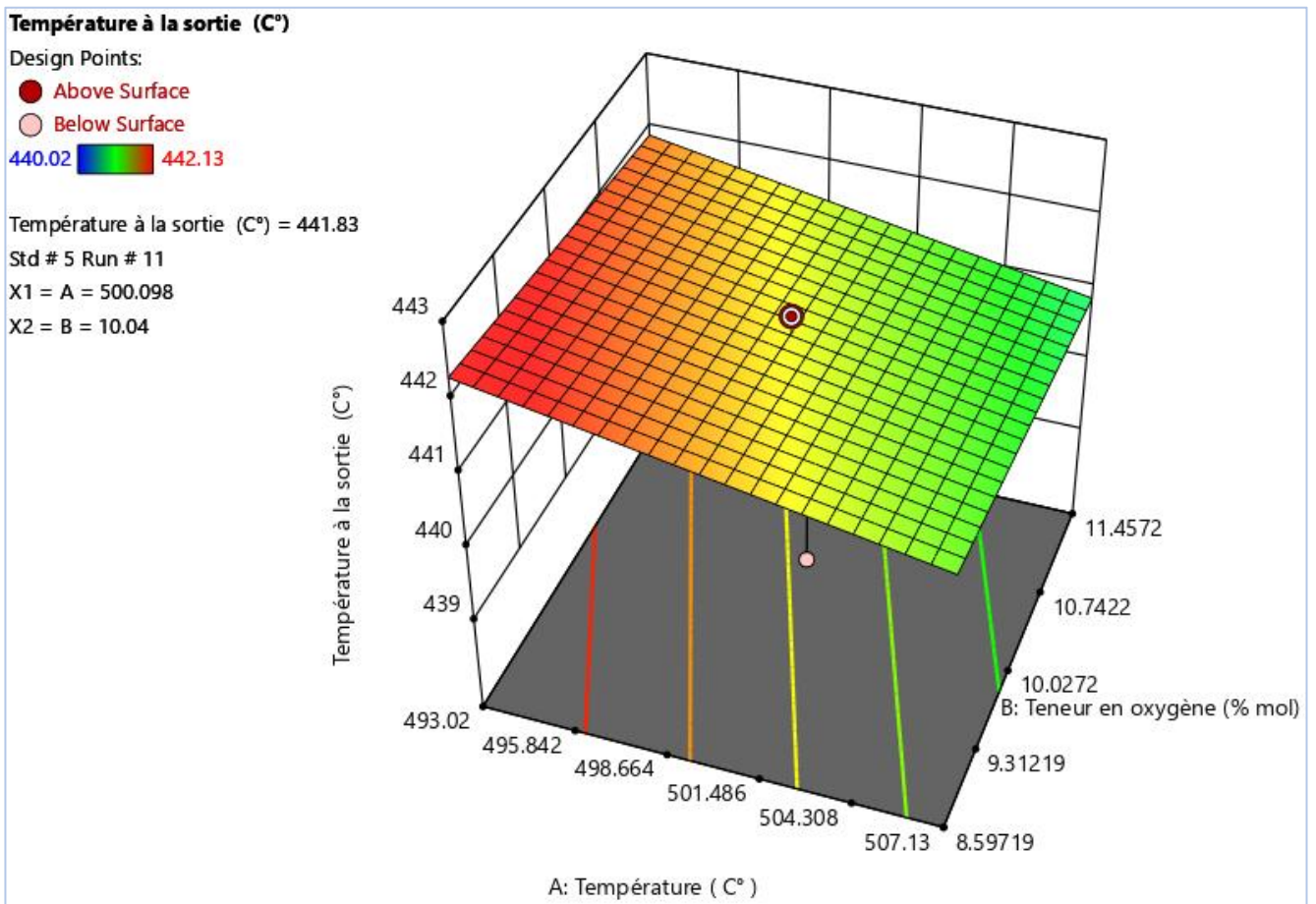


Figure VI-4 : Courbe de surface de réponse de la zone de calcination dans le plan Température-Teneur en oxygène [O₂].

- **Chambre de réduction**

La figure VI-5 permet de visualiser clairement l'optimum. Pour obtenir une température proche de 334.9°C à la sortie de la chambre de réduction, il est conseillé de maintenir la température d'entrée à 400.015°C, le débit d'hydrogène à 315.415 kg/h et la pression d'hydrogène à 1,04 bar.

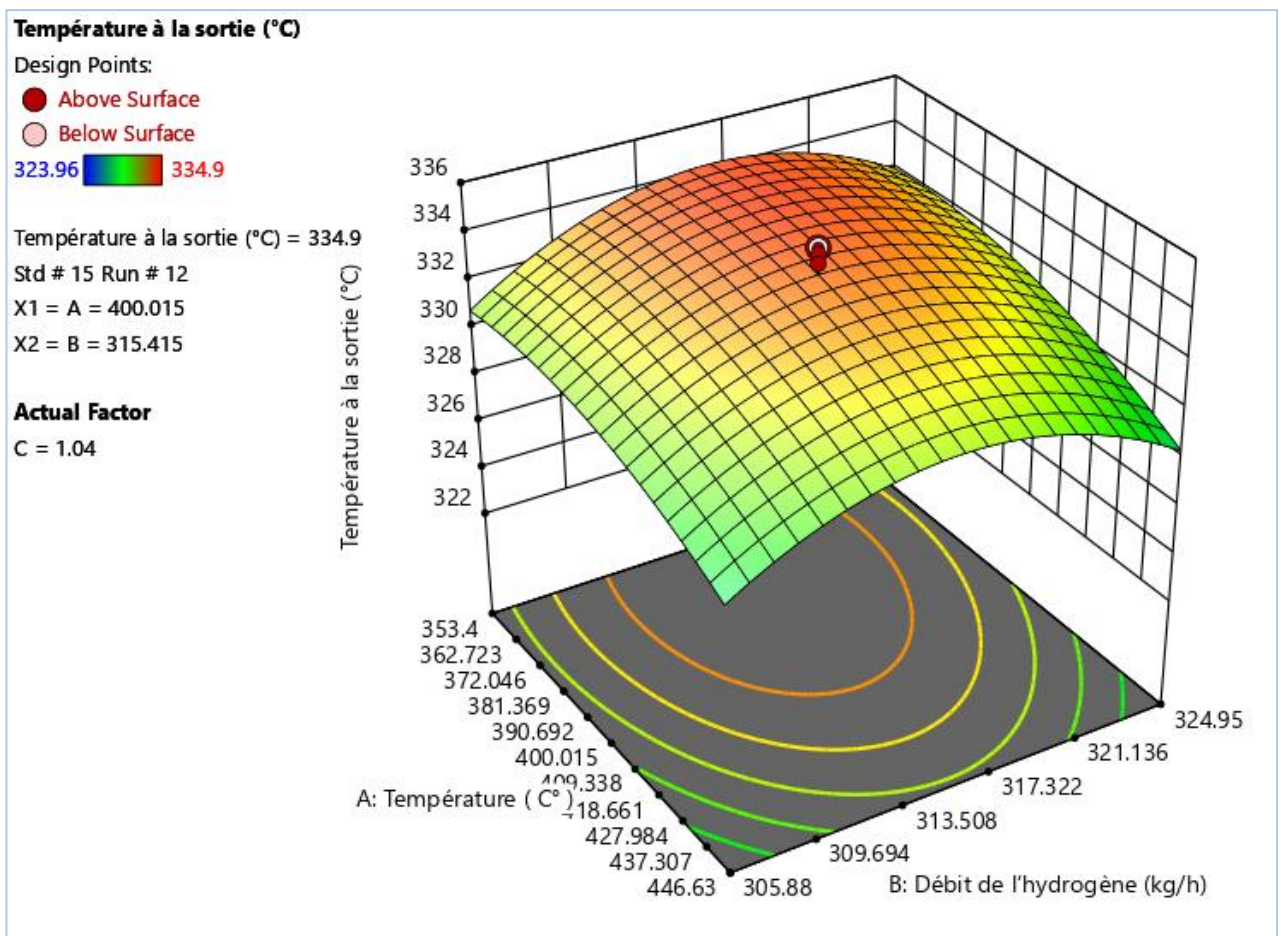


Figure VI-5 : Courbe de surface de réponse de la chambre de réduction dans le plan dans le plan Température-Teneur en oxygène [O₂] à P_{H₂} = 1,05 bar.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le travail réalisé dans l'unité de reformage catalytique CCR 520 de la raffinerie d'Alger RA1G vise à surveiller et améliorer le procédé de reformage catalytique. Une nouvelle stratégie de régénération continue a été mise en place pour améliorer et corriger les performances de l'unité.

Afin de garantir que le nouveau mode adapté à la régénération du catalyseur CR 401 fonctionne conformément aux normes requises, des vérifications approfondies ont été effectuées. Dans la section réactionnelle, l'effet de trois paramètres - la température, la pression et le rapport H_2/HC - a été étudié dans le but d'améliorer l'indice d'octane et de limiter la teneur en coke dans le catalyseur. Voici les observations acquises :

- L'augmentation de la température du réacteur augmente la vitesse de réaction, ce qui entraîne une amélioration de l'indice d'octane, mais également une augmentation du dépôt de coke sur le catalyseur.
- La diminution de la pression, du rapport H_2/HC et du taux de circulation du catalyseur augmente l'indice d'octane et la teneur en coke.

Dans la section de régénération, l'influence de la température a été étudiée dans les deux zones suivantes :

- Zone de combustion : l'augmentation de la température des deux lits de combustion a un impact positif sur la régénération du catalyseur dans l'intervalle de température de 480 à 510 °C.
- Zone d'oxychloration : la baisse de température a une influence négative sur la fixation du chlore sur le catalyseur.

Ensuite, les conditions opératoires de régénération du catalyseur CR401 ont été optimisées dans les trois zones du régénérateur 520 R 51 (zone de combustion, zone d'oxychloration et zone de calcination), ainsi que dans la chambre de réduction R 520 D 061. Pour cela, un plan composite centré a été utilisé afin d'élaborer des modèles mathématiques du second ordre pour chaque dispositif, permettant de traduire l'évolution de la réponse mesurée en fonction des paramètres étudiés. Les paramètres pris en compte dans ces modèles comprennent :

Conclusion générale

- La teneur en oxygène en fonction de la température et de la teneur en oxygène dans la zone de combustion.
- La température en fonction de la teneur en oxygène, de la teneur en chlore, du débit d'eau et de la température dans la zone d'oxychloration.
- La température en fonction de la teneur en oxygène et de la température dans la zone de calcination.
- La température en fonction de la pression, de la température et du débit d'hydrogène dans la zone de réduction.

L'étude des effets principaux de ces modèles permet de comprendre l'influence des différents paramètres opératoires sur la réponse modélisée. Par exemple, l'augmentation de la température dans la zone de combustion favorise la consommation d'oxygène. De même, la présence d'oxygène et d'eau dans la zone d'oxychloration permet respectivement la formation de PtOCl et un léger refroidissement, ce qui entraîne une diminution de température à la sortie. De plus, la variation de la température à l'entrée des zones de calcination et de réduction entraîne une diminution de température à leur sortie en raison de la nature endothermique des réactions qui s'y déroulent.

En optimisant les paramètres opératoires dans la section de régénération, nous avons pu déterminer les combinaisons idéales pour chaque zone modélisée. Voici les résultats de l'optimisation :

- Pour maximiser la combustion du coke, il est recommandé de maintenir une température de 495 °C et une teneur en oxygène entre 0,6 % et 0,8 %.
- Pour obtenir une oxychloration optimale du catalyseur, les conditions idéales sont une température de 505 °C, une teneur en oxygène de 4 % à 6 %, un débit d'eau de 0,65 l/h et une teneur en chlore de 1 %.
- Pour favoriser un séchage efficace du catalyseur dans la zone de calcination, il est recommandé de maintenir une température de 500 °C et de varier la teneur en oxygène entre 8 % et 12 %.
- Enfin, pour réaliser une réduction préférentielle du catalyseur, les paramètres optimaux sont une température de 400,015 °C, un débit d'hydrogène de 315,415 kg/h à une pression de 1,04 bar.

Conclusion générale

L'optimisation de ces paramètres permettra d'améliorer significativement les performances du procédé de reformage catalytique dans l'unité CCR 520 de la raffinerie d'Alger RA1G. En obtenant une meilleure combustion du coke, une oxychloration optimale, un séchage efficace et une réduction préférentielle du catalyseur, la qualité de l'essence produite sera améliorée, tandis que la formation de coke sera réduite. Cette optimisation contribuera à augmenter l'efficacité globale de l'unité de reformage catalytique, renforçant ainsi la compétitivité de la raffinerie d'Alger RA1G et sa capacité à répondre aux normes de l'industrie pétrolière.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Sonatrach compagnie algérienne du secteur pétrolier, activités, Wikipédia. URL : <https://fr.m.wikipedia.org/wiki/Sonatrach>
- [2] Raffinerie d'Alger, caractéristiques techniques « capacité de production », Wikipédia. URL : https://fr.m.wikipedia.org/wiki/Raffinerie_d%27Alger
- [3] M. Abdelmalek HASSANI « Optimisation des paramètres de marche de réacteur afin d'assurer une bonne circulation de catalyseur dans l'unité CCR » », Mémoire de fin d'études Pour l'obtention du diplôme de Master II, En : Génie des Procédés, Option : Génie chimique, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene 2020.
- [4] Rapport annuel, SONATRACH ,2017.
- [5] Réhabilitation de la raffinerie d'Alger : les travaux avancent bien, l'effectif renforcé, Algérie presse service, 2017.
- [6] Rapport annuel, Projet de réhabilité de la raffinerie d'Alger RA1G, SONATRACH, 2019.
- [7] Bilan de la production annuel, Service planning et prévision, Raffinerie d'Alger, SONATRACH 2015.
- [8] Plan de construction de la raffinerie d'Alger RA1G, Fooster Wheeler, 1964.
- [9] P. Paul, T. Barrachin, B. Zekiri. Operation manual, Atmospheric distillation unit & gas plant unit, Edition: TECHNIP, France, 2015.
- [10] P. Paul, T. Barrachin, B. Zekiri. Operation manual, U 500 - Naphtha hydrotreating NHT Unit, Edition: TECHNIP, France, 2014.
- [11] P. Paul, T. Barrachin, B. Zekiri. Operation manual, U 510 - Light naphtha isomerization ISOM Unit, Edition: TECHNIP, France, 2015.
- [12] P. Paul, T. Barrachin, B. Zekiri. Operation manual, U 520 - Naphtha reforming CCR Unit, Edition: TECHNIP, France, 2015.
- [13] P. Paul, T. Barrachin, B. Zekiri. Operation manual, U 530 – Residual fluid catalytic cracking RFCC Unit, Edition: TECHNIP, France, 2015.
- [14] Documentation de la raffinerie d'Alger, Manuel d'exploitation, 1964.
- [15] P. Paul, T. Barrachin, B. Zekiri. Operation manual, Sulfure block unit, Edition: TECHNIP, France, 2015.
- [16] Profil d'installation, La direction des autorisations, Irving Oil Refining G.P, Raffinerie de Saint John, Nouveau-Brunswick, Décembre 2019.

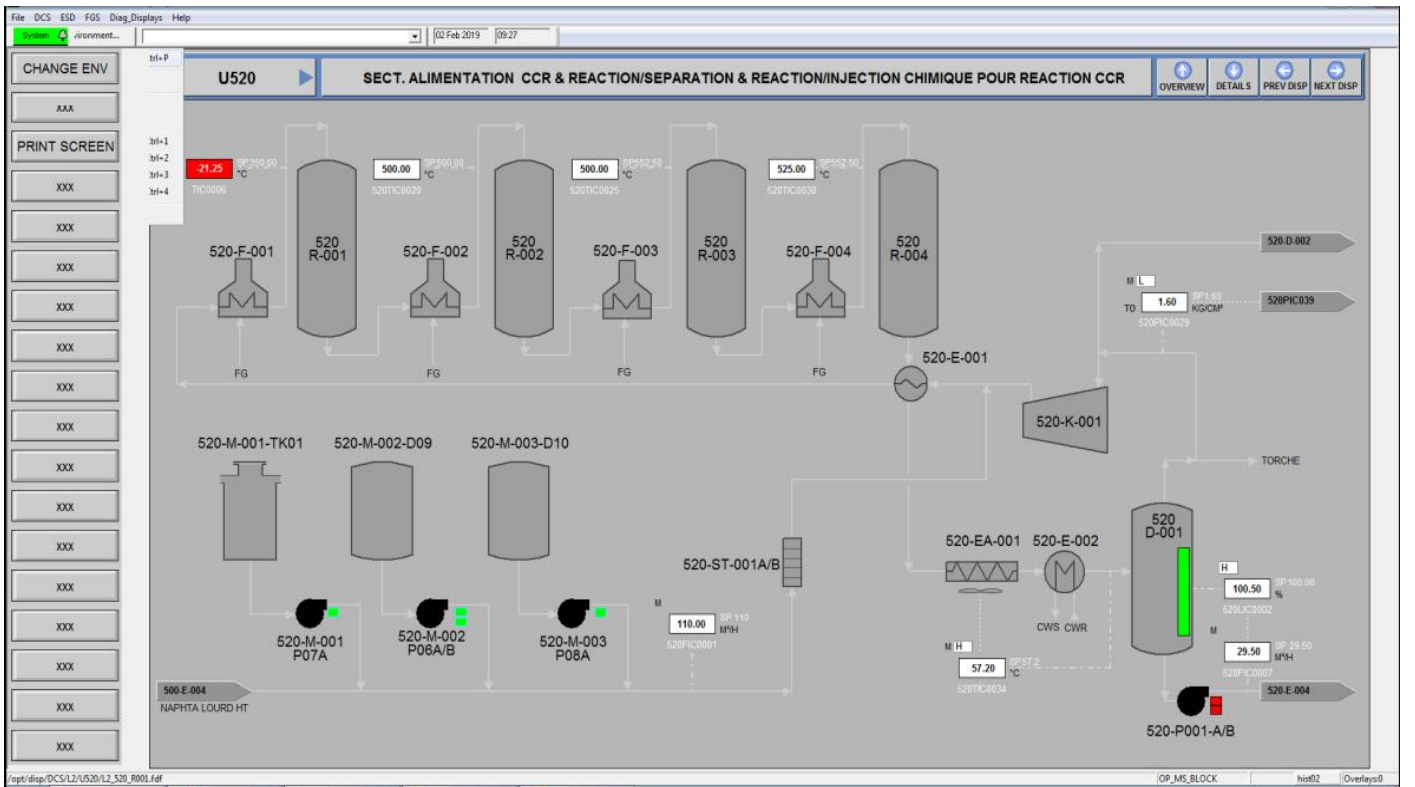
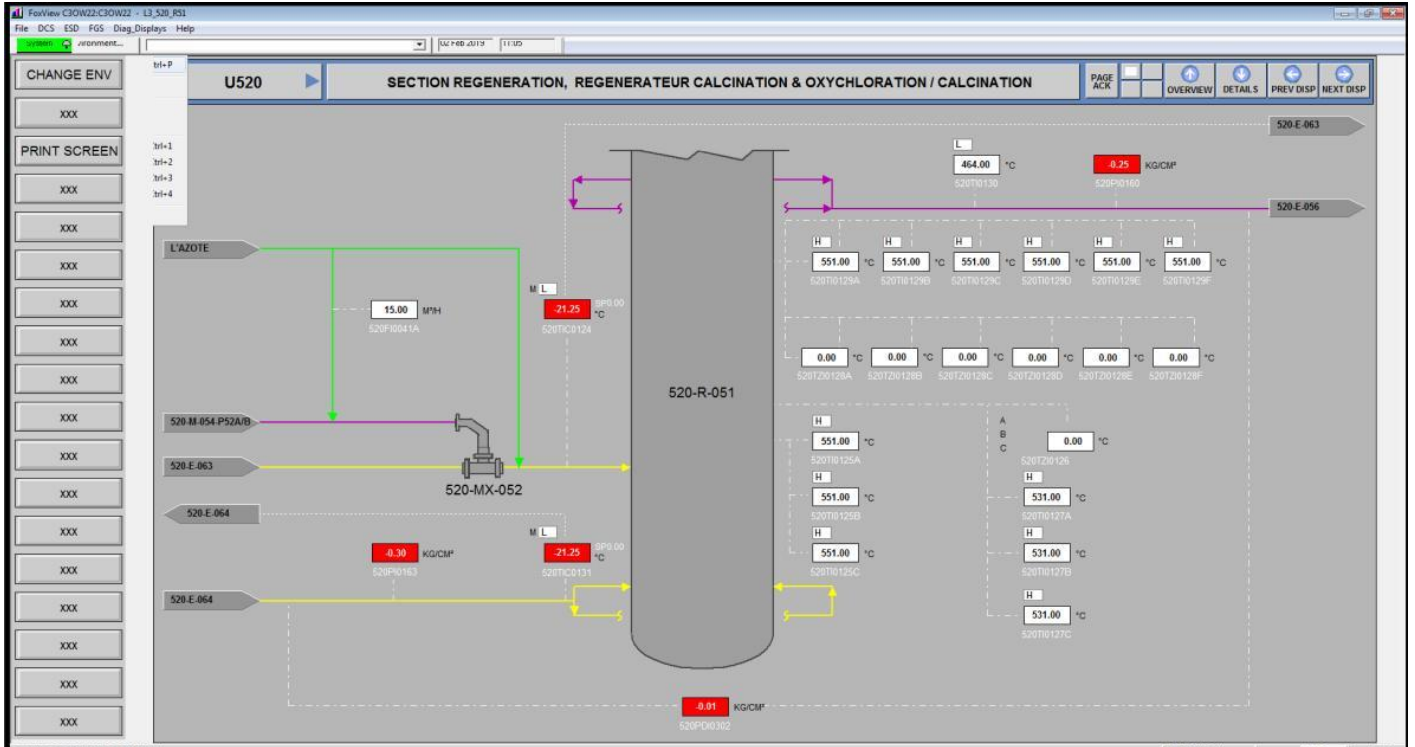
- [17] Larousse, Pétrole, Encyclopédie Larousse.
- [18] Energy4me, Pétrole et Gaz Naturel ; SPE International, 2015.
- [19] Connaissance des énergies, Pétrole ; Fiche pédagogique, Groupe Aleen, 2014.
- [20] G. LEFEBVRE, Chimie des hydrocarbures, Editions Technip, 1978.
- [21] J.P. WAUQUIER, Le Raffinage de Pétrole : Tome 1, Edition Technip 1994.
- [22] Richard S.Krauss , Le Raffinage du pétrole partie industrielles chimiques et parachmiques, chapitre 78 collection encyclopédie du BIT.
- [23] Ministère du travail, de l'emploi et de l'insertion, Industrie pétrochimique, prétraitement du pétrole, dessalage, publié le 21 mars 2011.
- [24] Planète énergies, dossier « les techniques du raffinage », les trois étapes du raffinage, publié le 25 août 2014.
- [25] René DAUDIN, Encyclopædia Universalis [en ligne], « PÉTROLE - Le raffinage », les procédés de séparation, la distillation atmosphérique.
- [26] Manuel d'exploitation de l'unité de reformage catalytique de la raffinerie d'Alger.
- [27] Jean-pierre Favennec, le raffinage du pétrole Tome 5, exploitation et gestion de la raffinerie, édition technip ,163.
- [28] Christine Travers et Olivier Clause, le raffinage du pétrole brut, Produire de l'essence grâce au reformage catalytique (article). D'après G. Martino, « Reformage catalytique ». Procédés de transformation, P. Leprince, Edition Technip, 1998.
- [29] G. Martino, J.P. Frank, Deactivation and Regeneration of Catalytic-Reforming Catalysts, Edition: TECHNIP, Paris, 1978.
- [30]"Indice d'octane." Wikipédia, Wikimedia Foundation, 2021, https://fr.wikipedia.org/wiki/Indice_d%27octane.
- [31] Sonatrach/Activité Aval/Division raffinage Projet d'adaptation de la Raffinerie d'Alger Section MS-Block Raffinerie d'Alger
- [32] NDHT-Octanizing Training Sonatrach Algiers Refinery, Edition: Axens solution, 2019.
- [33] M. Robret, Petroleum refinery process economic, Edition 2: PennWell book, Tulsa 2011.
- [34] J. François, Méthodologie pour tenir compte de l'impact environnementale d'un procédé lors de sa conception, institut nationale polytechnique de Lorraine, France, 2008.
- [35] G-Lefevre, Grandes réactions de transformation chimiques des hydrocarbures, Edition : TECHNIP, Paris 1978.
- [36] D.V. Quang, J.P.Bournonville, J.Francois, Demande de brevet, 1989.

- [37] K. Mokoena, Alkyl- transfer (transalkylation) reactions of alkylaromatics on solid acid catalysts, Université de Witwatersrand-Johnnesburg, 2008.
- [38] Kaes, G. L, Refinery Process Modeling, Edition: Kaes Enterprises Inc, (Georgia),2000.
- [39] Boubergoug Adel, « Régénération du catalyseur UOP (R86) du reformage catalytique », Mémoire de fin d'études Pour l'obtention du diplôme de Master II, En : Génie des procédés, Option : Génie chimique, Université BADJI MOKHTAR ANNABA année 2015/2016.
- [40] <https://www.techno-science.net/definition/5931.html>
- [41] FORMATION PROFESSIONNALISANTE PRO/RCP1 - Groupe 1- Traitement des coupes légères et - des distillats moyens Hassi Messaoud - Centre IAP - 6-11 juin 2015
-M. Daniel DUMAS
- [42] J. Lynch, Manuel pratique de caractérisation, Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels, Edition : TECHNIP, Paris, 2001.
- [43] M. A. Dupuy, Operation Manual : Procèdes en raffinage et pétrochimie hydrocarbure et produit pétrolière, Algérie, 2015.
- [44] Goupy. J. Modélisation par les plans d'expériences. Techniques de l'ingénieur. Mesures et contrôle R275 (2000) : R275-1.
- [45] W. Tinsson, Plans d'expérience : Construction et analyse statistiques, Edition : Spring, 2011.
- [46] Martin Tanco, Elisabeth Viles, Laura Ilzarbe and Maria Jesus Alvarez, "Dissecting DoE Software," *Six Sigma Forum Magazine*, May 2008.

Annexes

Annexe A

Section alimentation CCR, réaction et régénération.



Annexe B

Table de Student

Unilatéral Bilatéral	0,01 0,20	0,05 0,10	0,025 0,05	0,01 0,02	0,005 0,01
1	3,08	6,31	12,7	31,8	63,7
2	1,89	2,92	4,30	6,97	9,92
3	1,64	2,35	3,18	4,54	5,84
4	1,53	2,13	2,78	3,75	4,60
5	1,48	2,02	2,57	3,37	4,03
6	1,44	1,94	2,45	3,14	3,71
7	1,42	1,90	2,37	3,00	3,50
8	1,40	1,86	2,31	2,90	3,36
9	1,38	1,83	2,26	2,82	3,25
10	1,37	1,81	2,23	2,76	3,17
11	1,36	1,80	2,20	2,72	3,10
12	1,36	1,78	2,18	2,68	3,06
13	1,35	1,77	2,16	2,65	3,01
14	1,35	1,76	2,15	2,62	2,98
15	1,34	1,75	2,13	2,60	2,95
16	1,34	1,75	2,12	2,58	2,92
17	1,33	1,74	2,11	2,57	2,90
18	1,33	1,73	2,10	2,55	2,88
19	1,33	1,73	2,09	2,54	2,86
20	1,33	1,73	2,09	2,53	2,85
21	1,32	1,72	2,08	2,52	2,83
22	1,32	1,72	2,07	2,51	2,82
23	1,32	1,71	2,07	2,50	2,81
24	1,32	1,71	2,06	2,49	2,80
25	1,32	1,71	2,06	2,49	2,79
26	1,32	1,71	2,06	2,48	2,78
27	1,31	1,70	2,05	2,47	2,77
28	1,31	1,70	2,05	2,47	2,76
29	1,31	1,70	2,05	2,46	2,76
30	1,31	1,70	2,04	2,46	2,75
40	1,30	1,68	2,02	2,42	2,70
∞	1,28	1,65	1,96	2,33	2,58

Annexe C

Table de Fisher Senedecor pour $p = 0.95$

Valeurs des 95 ièmes centiles (niveaux 0,05) $F_{0,95}$ pour la distribution F

V_1 : degrés de liberté au numérateur

V_2 : degrés de liberté au dénominateur

$V_1 \rightarrow$ $V_2 \downarrow$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	∞
1	161	200	216	225	230	234	237	239	241	242	244	246	248	249	250	251	252	253	254
2	18,5	19,00	19,2	19,20	19,3	19,3	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5
3	10,1	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79	8,74	8,7	8,66	8,64	8,62	8,59	8,57	8,55	8,53
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96	5,91	5,86	5,80	5,77	5,75	5,72	5,69	5,66	5,63
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	4,68	4,62	4,56	4,53	4,50	4,46	4,43	4,40	4,37
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06	4,00	3,94	3,87	3,84	3,81	3,77	3,74	3,70	3,67
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64	3,57	3,51	3,44	3,41	3,38	3,34	3,3	3,27	3,23
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35	3,28	3,22	3,15	3,12	3,08	3,04	3,01	2,97	2,93
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14	3,07	3,01	2,94	2,90	2,86	2,83	2,79	2,75	2,71
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98	2,91	2,85	2,77	2,74	2,70	2,66	2,62	2,58	2,54
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,90	2,85	2,79	2,72	2,65	2,61	2,57	2,53	2,49	2,45	2,40
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,8	2,75	2,69	2,62	2,54	2,51	2,47	2,43	2,38	2,34	2,30
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67	2,60	2,53	2,46	2,42	2,38	2,34	2,30	2,25	2,21
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,7	2,65	2,60	2,53	2,46	2,39	2,35	2,31	2,27	2,22	2,18	2,13
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54	2,48	2,40	2,33	2,29	2,25	2,20	2,16	2,11	2,07
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49	2,42	2,35	2,28	2,24	2,19	2,15	2,11	2,06	2,01
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,61	2,55	2,49	2,45	2,38	2,31	2,23	2,19	2,15	2,1	2,06	2,01	1,96
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41	2,34	2,27	2,19	2,15	2,11	2,06	2,02	1,97	1,92
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38	2,31	2,23	2,16	2,11	2,07	2,03	1,98	1,93	1,88
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39	2,35	2,28	2,20	2,12	2,08	2,04	1,99	1,95	1,90	1,84
21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,49	2,42	2,37	2,32	2,25	2,18	2,10	2,05	2,01	1,96	1,92	1,87	1,81
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,46	2,40	2,34	2,30	2,23	2,15	2,07	2,03	1,98	1,94	1,89	1,84	1,78
23	4,28	3,42	3,03	2,80	2,64	2,53	2,44	2,37	2,32	2,27	2,20	2,13	2,05	2,01	1,96	1,91	1,86	1,81	1,76
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,42	2,36	2,30	2,25	2,18	2,11	2,03	1,98	1,94	1,89	1,84	1,79	1,73
25	4,24	3,39	2,99	2,76	2,60	2,49	2,40	2,34	2,28	2,24	2,16	2,09	2,01	1,96	1,92	1,87	1,82	1,77	1,71
26	4,23	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,39	2,32	2,27	2,22	2,15	2,07	1,99	1,95	1,9	1,85	1,8	1,75	1,69
27	4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,37	2,31	2,25	2,2	2,13	2,06	1,97	1,93	1,88	1,84	1,79	1,73	1,67
28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,45	2,36	2,29	2,24	2,19	2,12	2,04	1,96	1,91	1,87	1,82	1,77	1,71	1,65
29	4,18	3,33	2,93	2,70	2,55	2,43	2,35	2,28	2,22	2,18	2,10	2,03	1,94	1,90	1,85	1,81	1,75	1,70	1,64
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21	2,16	2,09	2,01	1,93	1,89	1,84	1,79	1,74	1,68	1,62
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,25	2,18	2,12	2,08	2,00	1,92	1,84	1,79	1,74	1,69	1,64	1,58	1,51
60	4,00	3,15	2,76	2,53	2,37	2,25	2,17	2,10	2,04	1,99	1,92	1,84	1,75	1,70	1,65	1,59	1,53	1,47	1,39
120	3,92	3,07	2,68	2,45	2,29	2,18	2,09	2,02	1,96	1,91	1,83	1,75	1,66	1,61	1,55	1,50	1,43	1,35	1,25
∞	3,84	3,00	2,60	2,37	2,21	2,10	2,01	1,94	1,88	1,83	1,75	1,67	1,57	1,52	1,46	1,39	1,32	1,22	1,00

