

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE SAAD DAHLEB BLIDA 1



Faculté de Technologie

Mémoire de fin d'études de Master

Département : Génie des Procédés

Option : Génie Chimique

**Modélisation et optimisation du procédé de
régénération du catalyseur CR401 dans l'unité de
reformage catalytique en continue CCR 520 de la
raffinerie RA1G**

Présenté par :

NASSANE Farah

OUALAH Dehbia

Dirigé et Proposé par :

M. DADOU Salima (Promotrice)

Mr. RECHIDI Youcef (Co-promoteur)

Promotion 2022-2023

Remerciements

En préambule à ce mémoire qui représente l'aboutissement de longues et enrichissantes années d'études universitaires, nous tenons à remercier avant tout, **Allah** le tout puissant de nous avoir donné le courage, la patience et la force de mener à terme ce modeste travail.

Nos remerciements vont à Monsieur Aoudj, Chef d'option Génie Chimique pour ses encouragements, ses précieux conseils et sa disponibilité tout au long de notre cursus universitaire.

Nous adressons aussi, un grand merci tout particulier, à notre promotrice Dr. S. DADOU pour sa patience, sa disponibilité, ses précieux conseils, et ses judicieuses orientations qui nous ont été d'une formidable aide dans l'élaboration de ce travail et pour tout le temps qu'elle a bien voulu nous consacrer.

Nous remercions également notre Co-promoteur Monsieur. Y. RECHIDI, responsable du contrôle qualité au niveau du laboratoire Sonatrach Sidi Rezine et l'ensemble de ses collaborateurs qui nous ont prêté main forte dans l'élaboration de ce projet de fin d'études.

Nous remercions les membres du jury pour l'attention et la diligence qui vont porter à notre travail et à la conduite des discussions lors de notre soutenance.

Nous exprimons aussi notre profonde gratitude à tous les enseignants du département de génie des procédés qui ont assuré notre formation et qui nous ont permis d'acquérir de précieuses connaissances scientifiques.

Nos vifs remerciements s'adressent aussi à l'ensemble du personnel du Département de Génie des procédés de l'université Blida 1, pour la richesse et la qualité de leur enseignement et qui déploient de grands efforts pour assurer à leurs étudiants une formation actualisée.

Un grand merci à Madame A. Bentouati qui nous a introduits auprès du laboratoire Sonatrach Sidi Rezine.

Toute notre gratitude à nos camarades de la promotion 2023 pour toutes les aides prodiguées dans la prise en charge de nos doléances.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail, comme preuve de respect, de gratitude, et de reconnaissance à mes chers parents qui n'ont jamais cessé de m'encourager et me conseiller. Ils m'ont beaucoup aidé tout le long de mon chemin, grâce à leur amour, leur dévouement, leur compréhension et leur patience sans jamais me quitter des yeux ni baisser les bras par leur soutien moral et matériel, je ne saurais jamais traduire ce que je ressens vraiment pour eux.

A mes frères pour leur indulgence en ma faveur qu'ils touchent ici l'affection la plus intime que je ressens à leur égard.

A mes tantes et oncles, mes cousins et cousines pour leur soutien permanent dans les pénibles moments tout le long de mes études.

A mon binôme et amie OUALAH Dehbia qui n'as jamais cessée de me soutenir.

Farah

Je dédie ce modeste travail à ceux qui, quels que soient les termes embrassés, je n'arriverais jamais à leur exprimer mon amour sincère.

A mon très cher père, Tu as toujours été à mes côtés pour me soutenir et m'encourager. Que ce travail traduit ma gratitude et mon affection. Ma précieuse offre du Dieu, qui doit ma vie, ma réussite et tout mon respect : mon cher père Mourad.

A ma très chère mère Quoi que je fasse ou que je dise, je ne saurai point te remercier comme il se doit. Ton affection me couvre, ta bienveillance me guide et ta présence à mes côtés a toujours été ma source de force pour affronter les différents obstacles. À la femme qui n'a jamais dit non à mes exigences et qui n'a épargné aucun effort pour me rendre heureuse : ma cher mère Karima.

A mon cout d'amour Amina et mes chères frères Amhand Said et Yanis qui n'ont pas cessé de me conseiller, encourager et soutenir tout au long de mes études. Je remercie également mon bras droit Farah et je vous souhaite bonne chance dans votre vie.

Dehbia

الملخص

تكرير النفط الخام هو عملية مستمرة ذات حجم كبير مع مواد أولية وتكاليف طاقة عالية للغاية، والنفط التي يتم الحصول عليها عن طريق التقطير الجوي من النفط الخام لا تتطابق مع احتياجات السوق ولا الكمية أو الجودة. لحل هذه المشكلة، يتم تكييف عملية الإصلاح الحفزي لإجراء التحولات الجزيئية التي تحقق هذه المراسلات. هذه العملية، التي تهدف إلى إنتاج إعادة تشكيل مع رقم أوكتان مرتفع، تقدم هذه الأطروحة عملية النمذجة والتحسين لعملية التجديد المستمر للمحفز CR 401 لمصفاة الجزائر. يجب إعادة توليد المحفز المستخدم في قسم التفاعل بعد المرور عبر المفاعلات. يتبع دائرة تجديد مستمرة مع هذه العملية. يتيح النموذج الرياضي متابعة عملية التجديد وتحديد ظروف التشغيل المثلى لحلقة التجديد.

الكلمات المفتاحية: الإصلاح الحفزي، محفز CR401، التجديد المستمر، النمذجة، التحسين.

Résumé

Le raffinage du pétrole brut est un processus continu et à haut volume, avec des coûts de matières premières et d'énergie très importants, le naphta obtenu par distillation atmosphérique à partir de pétrole brut ne correspondent pas avec le profil des besoins de marché ni en quantité ni en qualité. Pour régler ce problème, le procédé de reformage catalytique est adapté pour effectuer des transformations moléculaires qui accomplissent une bonne qualité d'essence. Ce procédé dont le but est de produire un reformat à haut indice d'octane et une quantité importante d'hydrogène utilisé dans d'autres procédés de transformation, Ce mémoire présente l'approche de modélisation et d'optimisation du processus de régénération en continue du catalyseur CR 401 de la raffinerie d'Alger. Le catalyseur utilisé dans la section de réaction nécessite d'être régénéré après son passage dans les réacteurs. Il suit un circuit de régénération en continu avec le procédé. Le modèle mathématique permet de surveiller le processus de régénération et de déterminer les conditions optimales de fonctionnement de la boucle de régénération.

Mots clé : reformage catalytique, catalyseur CR401, régénération en continue, modélisation, optimisation.

Abstract

Crude oil refining is a continuous and high volume process, with very high raw material and energy costs, the naphtha obtained by atmospheric distillation from crude oil does not match the market needs profile either in quantity or in quality. To solve this problem, the catalytic reforming process is adapted to carry out molecular transformations that achieve a good quality of gasoline. This thesis presents the modelling and optimisation approach of the continuous regeneration process of the CR 401 catalyst at the Algiers refinery. The catalyst used in the reaction section needs to be regenerated after its passage in the reactors. It follows a continuous regeneration circuit with the process. The mathematical model is used to monitor the regeneration process and to determine the optimum operating conditions for the regeneration loop.

Key words: catalytic reforming, CR401 catalyst, continuous regeneration, modelling, optimisation.

Nomenclatures	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Résumé	
Introduction générale.....	1
Partie I : Procédé de reformage catalytique à régénération continue de la raffinerie d'Alger.	
I.1.Introduction	3
I.2.Description de la raffinerie d'Alger.....	3
I.2.1. Produit de la Raffinerie d'Alger	4
I.2.2. Principales installations	4
I.2.3. Catalyse dans le raffinage du pétrole.....	6
I.2.4. Procédés de reformage catalytique	6
I.2.5. Principe du procédés de reformage catalytique	6
A. Section réactionnelle	6
B. Section d'absorption	7
C. Section de stabilisation et récupération du GPL	8
D. Section de régénération du catalyseur.....	9
I.2.6. Circulation du catalyseur	9
I.2.7. Paramètres influencent le reformage catalytique.....	10
A. Température	10
B. Pression	11
C. Vitesse spatiale.....	11
D. Ratio hydrogène / hydrocarbures (H ₂ /HC)	12
E. Qualité de l'alimentation.....	12
I.2.8. Mécanismes réactionnels	13
I.2.8.1. Hydroisomérisation, hydrocraquage, déshydrocyclisation, coke.....	13
I.2.8.2. Cyclisation suivie de déshydrogénation ou de déshydrocyclisation	15
I.2.8.3. Formation de Coke	15
I.3.Catalyseur et la régénération	16
I.3.1. Identification du catalyseur CR401	17
I.3.2. Propriétés mécaniques et physiques du catalyseur	17
L'activité	17

Sommaire

La sélectivité	18
La stabilité.....	18
I.3.3. Caractéristiques et propriétés du catalyseur	18
I.3.4. Mécanisme du catalyseur.....	18
A. Fonction métallique	19
B. Fonction acide	20
I.3.5. Morphologie du catalyseur	20
I.4. Régénération du catalyseur.....	21
I.4.1. Zones de régénérateur 520-R-051	21
a. Zone de combustion	21
b. Zone d'oxychloration	22
c. Zone de calcination	22
d. Zone de refroidissement.....	23
e. Zone de réduction	23
I.4.2. Boucle de régénération	23
I.4.3 Paramètres de la régénération.....	24
1- Pression.....	24
2- Température.....	24
I.4.4. Désactivation du catalyseur	25
I.4.4.1. Poisons temporaires	25
I.4.4.2. Poisons permanents	27
I.5. Procédés et Méthodes d'analyses de carbone, soufre et chlore et leur influence sur le catalyseur	28
I.5.1. Teneur en carbone	28
I.5.2. Teneur en chlore et soufre	29
I.6. Modélisation et optimisation du procédés de régénération du catalyseur	30
I.6.1. Définition.....	31
I.6.2. Plan de Doehlert	32
I.6.3. Analyse statistique des résultats	32
A. Décomposition en sommes des carrés	33
B. Estimation de la variance des résidus	33
C. Test de Fisher-Snedecor.....	33
D. Cp de Mallows	33
I.7. Conclusion	35

Partie II : Modélisation et Optimisation du procédé de régénération du catalyseur CR401

II.1. Problématique.....	37
II.2. Désactivation du catalyseur.....	39
II.2.1. Détérioration du catalyseur du fait d'un dépôt de coke causé par la charge de départ.....	39
II.2.2. Présence dans la charge de poisons qui sont en partie retirés par un prétraitement.....	41
II.2.3. Désactivation du catalyseur par Frittage (Vieillessement)	42
II.3. Surface spécifique du catalyseur	43
II.4. Procédé de régénération du catalyseur de l'unité de la raffinerie d'Alger	45
II.4.1. Combustion du coke.....	45
II.4.2. Oxychloration et calcination	45
II.5. Préparation du plan d'expériences	46
II.5.1. Objectifs	46
II.5.2. Réponse	47
II.5.3. Application du plan de Doehlert	47
II.5.4. Analyse statistique des résultats	49
A. Cas de la réponse du rendement d'élimination du carbone Y1.....	49
B. Cas de la réponse du pourcentage de soufre Y2.....	52
II.5.5. Effet des principaux facteurs.....	54
II.5.6. Effet des interactions des facteurs	55
II.5.7. Détermination des conditions optimales	57
II.5.7.1. Cas rendement d'élimination du carbone (%Y1).....	57
II.5.7.2. Cas de pourcentage de soufre (%Y2).....	59
II.5.8. Discussion et validation des conditions optimales.....	61
II.6. Résultats d'analyses de chlore, soufre, et carbone du catalyseur avant et après régénération.....	62
II.7. Réduction de catalyseur CR 401	65
II.7.1. Etude de la zone de réduction	66
II.8 Les problèmes de la section régénération du catalyseur CR401	67
II.9. Conclusion.....	70
Conclusion générale et Recommandation.....	71
Références bibliographiques	

ANNEXES

Listes des abréviations

CCR : Reformage Catalytique en Continu.

CR401 : Catalyseur de Reformage.

GPL : Gaz de Pétrole liquéfié.

HSE : Hygiène sécurité et environnement.

BTX : Benzène, toluène et xylène.

DMDS : Diméthyle disulfure.

MTBE : MéthylTert-Butyl Éther.

TAME: Tertiary Amyl Methyl Ether.

PIC : Contrôleur Indicateur de Pression

ASTM: American Society for Testing Materials.

IFP : Institut Français du Pétrole.

RSM : Méthodologie de surface de réponse.

ANOVA : Analyse de variance univariée.

TIC : Contrôleur Indicateur de Temperature.

Partie I : Procédé de Reformage Catalytique à l'échelle de la Raffinerie d'Alger.

Figure I.1. Photos aérienne avec Google Earth présentant l'emplacement de la raffinerie d'Alger.	3
Figure I.2. Produits de la raffinerie d'Alger.	4
Figure I.3. Raffinerie d'Alger- Schéma générale.	5
Figure I.4. Section d'absorption.	8
Figure I.5. Section de stabilisation.	8
Figure I.6. Schéma des sections de réaction et de régénération du catalyseur.	9
Figure I.7. Circulation du catalyseur dans les sections de réaction et régénération.	10
Figure I.8. Mécanisme impliquant la bi fonctionnalité du catalyseur.	13
Figure I.9. Mécanisme de cyclisation d'une paraffine en aromatique.	15
Figure I.10. Schéma de l'ensemble des transformations de la reformation à partir des paraffines.	16
Figure I.11. Illustration du catalyseur CR 401.	17
Figure I.12. Les procédés de chloration et d'éluion du chlore à l'eau.	20
Figure I.13. Schéma du procédé de régénération.	23
Figure I.14. Réaction de l'azote avec le catalyseur.	26
Figure I.15. Limite cumulative des poisons dans le catalyseur.	28
Figure I.16. Analyseur de carbone et de soufre ELTRA CS 580.	29
Figure I.17. Spectromètre rayons X PANalytical ZETIUM.	30
Figure I.18. Représentation des points d'un plan de Doehlert.	32

Partie II : Modélisation et Optimisation du Procédé de Régénération du Catalyseur CR401

Figure II.1. Catalyseur de reforming catalytique AXENS CR 401 avant et après régénération.	38
Figure II.2. Schéma du procédé de régénération catalytique continue (CCR).	39
Figure II.3. Représentation du dépôt de coke à la surface actif du catalyseur.	40
Figure II.4. Représentation du dépôt des poisons sur la surface active du catalyseur.	41
Figure II.5. Le phénomène de frittage du catalyseur.	42
Figure II.6. La perte du catalyseur par une phase gazeuse.	43
Figure II.7. Représentation d'un site acide de Brönsted Al-OH plus faible et d'un site acide Al-OH plus fort promu par le Cl.	44
Figure II.8. Impacts de la température et de la pression partielle de l'eau sur la stabilité de la surface spécifique de l'alumine gamma.	44

Figure II.9. Cycle activation-régénération.	46
Figure II.10. Courbe des valeurs observées en fonction des valeurs prédites.	50
Figure II.11. Représentation graphique des réponses expérimentales et prévues.	51
Figure II.12. Courbe des valeurs observées en fonction des valeurs prédites.	54
Figure II.13. Représentation graphique des réponses expérimentales et prévues.	54
Figure II.14. Graphique des effets principaux des facteurs (Cas de la réponse Y1).	55
Figure II.15. Graphique des effets principaux des facteurs (Cas de la réponse Y2).	55
Figure II.16. Effet des interactions des facteurs sur le pourcentage de carbone (% Y1) et le pourcentage de soufre (% Y2).	57
Figures II.17 A-F. Courbes de surfaces de réponse (A : (X1-X4) ; B : (X1 -X2) ; C : (X2-X4) ; D:(X1-X3); E: (X3- X2); F: (X3- X4)).	58
Figure II.18. Courbes iso-réponse à $X_1 = 0$ et $X_3 = 0$.	59
Figures II.19 A-F. Courbes de surfaces de réponse (A : (X1-X2) ; B : (X1-X3) ; C : (X1-X4) ; D:(X2-X3) ; E : (X2- X4) ; F : (X3 -X4)).	60
Figures II.20. Profils des réponses et fonction de désirabilité individuelle et globale. Tracé à l'aide de Logiciel JMP.	62
Figure II.21. Représentation graphiques des résultats d'analyse de chlore du catalyseur.	63
Figure II.22. Représentation graphique des résultats d'analyse de soufre du catalyseur.	64
Figure II.23. Représentation graphique des résultats d'analyse de carbone du catalyseur.	65
Figure II.24. Chambre de Réduction du catalyseur CR 401.	66
Figure II.25. Représentation graphique des paramètres d'entrée et sortie de la chambre de réduction.	67

Partie I : Procédé de reformage catalytique à l'échelle de l'a raffinerie d'Alger.

Tableau I.1. Composition du reformat.	7
Tableau I.2. Récapitulatif des effets des paramètres du procédés de reformage catalytique.	12
Tableau I.3. Conditions opératoires favorables aux différentes réactions.	13
Tableau I.4. Propriétés du catalyseur CR401.	17
Tableau I.5. Paramètres d'entrée en zone de combustion.	22

Partie II : Modélisation et Optimisation du procédé de régénération du catalyseur CR 401.

Tableau II.1. Domaine expérimental et niveaux des facteurs étudiés.	48
Tableau II.2. Matrice de conception Doehlert pour la régénération du catalyseur CR401.	48
Tableau II.3. Estimation des coefficients de régression pour le rendement d'élimination du carbone Y1(%).	49
Tableau II.4. Calcul des différents paramètres statistiques pour différents modèles incluant « p » termes.	50
Tableau II.5. Analyse de la variance (ANOVA) pour le rendement de dégradation Y1(%).	51
Tableau II.6. Estimation des coefficients de régression pour le pourcentage de soufre Y2(%).	52
Tableau II.7. Calcul des différents paramètres statistiques pour différents modèles incluant « p » termes.	52
Tableau II.8. Analyse de la variance (ANOVA) pour le rendement de dégradation Y2(%).	53
Tableau II.9. Conditions optimales en valeurs codées et valeurs réelles.	62

Introduction générale

Introduction générale

L'industrie algérienne des hydrocarbures est en pleine mutation. Dans un contexte national marqué par une profonde récession économique, le développement du secteur pétrolier et gazier connaît, depuis une décennie, des progrès réguliers et spectaculaires.

Les hydrocarbures sont considérés comme les piliers de l'économie en Algérie ; le pétrole brut est le cœur de l'industrie algérienne, c'est le produit de base de toute l'industrie du pays et en même temps la rente essentielle de notre économie, ce qui a incité les responsables de notre pays à accorder une place privilégiée pour ce produit énergétique tant convoité à l'échelle mondiale.

Le procédé de reforming catalytique (OCTANIZING) a pour but de produire le maximum d'aromatiques et de l'essence automobile à haut indice d'octane, ce procédé est très difficile à exploiter car il dépend de plusieurs paramètres opératoires qui ne sont pas faciles à maîtriser. Le catalyseur métallique, tels que le platine, constitue le cœur de ce procédé, la protection de ce dernier est l'une des préoccupations importantes sur l'unité d'Octanizing car il est très sensible à l'empoisonnement. Le procédé souffre du problème de cokage, c'est un phénomène inéluctable et reste inévitable.

Le coke se forme par une suite de déshydrocyclisation donnant des polyaromatiques condensés, très lourds ce qui ralentit la cinétique des réactions au niveau de chaque réacteur et diminue l'activité des catalyseurs. Le cycle est considéré comme terminé, soit lorsqu'on n'arrive plus à obtenir l'indice d'octane dans les limites de température de l'installation, soit quand l'hydrocraquage rend l'opération non économique. On procède alors à la régénération qui est l'étape clé dans la vie du catalyseur pour le but d'éliminer le coke par oxydation afin de restituer l'activité.

L'objectif de ce travail, consiste à faire une Modélisation et l'Optimisation de la régénération catalytique en continue CCR de la raffinerie d'Alger.

Ce travail de mémoire présenté dans ce manuscrit est organisé en deux parties :

La première partie comprend un aperçu général sur la raffinerie d'Alger, son historique, sa situation géographique et ses différentes structures. Ensuite décrit le procédé de reformage catalytique à régénération continue de la raffinerie d'Alger RA1G.

La deuxième partie est réservée à la Modélisation et Optimisation du procédé de régénération du catalyseur CR 401, présentation des résultats des travaux réalisés et leur analyse et discussions.

Ce travail se termine par une conclusion générale avec des recommandations.

Partie I

Procédé de reformage catalytique à régénération continue de la raffinerie d'Alger

Cette partie présente dans son contenu un ensemble d'informations sur le sujet traité. Il donne en premier lieu, un aperçu général sur la raffinerie d'Alger RA1G dans laquelle cette étude a été menée. Par la suite, il procure quelques notions de base sur l'utilité de reformage catalytique dans le domaine du raffinage de pétrole brute avant d'entamer dans le détail le catalyseur et la régénération du catalyseur appliqué au niveau de cette raffinerie ainsi que le catalyseur utilisé au cours de ce processus et on finit cette partie par des généralités sur la modélisation et optimisation du processus de régénération du catalyseur par les plans d'expériences.

I.1.Introduction

Le raffinage est un processus favorisant la conversion du pétrole brut en produits finis et qui est reconnu comme le secteur aval de l'industrie pétrolière et gazière. Les raffineries sont de grands complexes industriels qui utilisent de la vapeur, de l'hydrogène, de l'eau et plusieurs autres liquides et gaz au cours de la transformation. L'un des processus principaux d'une raffinerie est la colonne de fractionnement qui sépare le pétrole brut en plusieurs fractions différentes. Le processus de reformage catalytique améliore la qualité de l'essence et produit un rendement important d'hydrogène utilisé dans d'autre processus tel que l'isomérisation, l'hydrotraitement, etc. l'avantage de cette unité c'est qu'elle régénère en continue le catalyseur qui est la pièce maitresse de ce procédé car il permet de produire avec un rendement amélioré une grande quantité d'essence.

I.2.Description de la raffinerie d'Alger

La raffinerie d'Alger est située à 5 km au sud d'El-Harrach à Sidi-Aracine, Baraki et à 20 km à l'est d'Alger. Occupant une surface de 200 Hectares. Cet emplacement a été choisi après étude des sols et la découverte d'une nappe d'eau pour l'alimentation des systèmes de refroidissement. Cette raffinerie a pour objectif de traiter le pétrole brut de HASSI-MESSOUAD seul ou mélangé avec du condensat provenant des champs de HASSI- R'MEL, afin d'obtenir des coupes pétrolières [1]. La capacité de traitement de la raffinerie d'Alger a augmenté après réhabilitation de 2,7 à 3,6 millions tonnes par an de pétrole brut de Hassi-Messaoud [2], soit une allure de 10000 tonnes par jour, pour 350 jours de marche, ce qui en fait parmi les plus grandes entreprises d'hydrocarbures exploitée par SONATRACH. La figure (I.1) montre la localisation géographique de la raffinerie.



Figure I.1. Photos aérienne avec Google Earth présentant la localisation de la raffinerie d'Alger 1

I.2.1. Produit de la Raffinerie d'Alger

La raffinerie vise à assurer les besoins en produits de première nécessité, ainsi que les divers produits pour l'industrie pétrolière suivant les normes nationales et internationales de qualité tel que :

- Essence sans plomb ;
- Butane et propane commerciaux ;
- Naphta (30% essence SR+70% solvant total);
- Gas-oil;
- Jet (kérosène) ;
- Fuel-lourd.

La capacité de production de la raffinerie d'Alger est de 3 600 000 tonnes/an [2]. La figure suivante présente les produits de la raffinerie d'Alger (figure I.2).

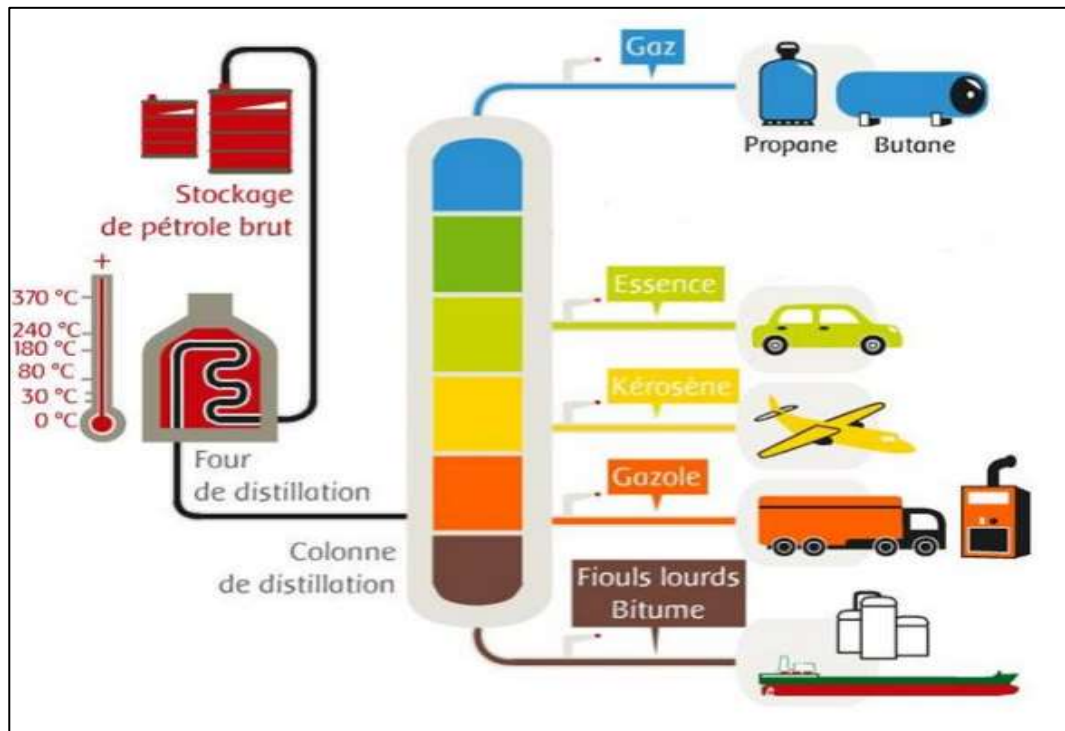


Figure 1.2. Produits de la raffinerie d'Alger.

I.2.2. Principales installations

La raffinerie d'Alger est équipée des installations suivantes :

- Une unité de distillation atmosphérique (unité 100) ;
- Une unité de reforming catalytique (unité 520) ;
- Une unité Gas plant pour la séparation des GPL (unité 300) ;
- Une unité de mélange (éthylamine) pour la fabrication des essences (normale) ;

- Une unité de pomperie pour l'expédition des produits par pipes aux dépôts El-Harrach port pétrolier, aéroport Houari Boumediene et au dépôt chiffa (Blida) ;
- Une centrale thermoélectrique pour la production et la distribution des utilités (Électricité, vapeur, air...) ;
- Deux chaudières vapeur de 47 T/h chacune ;
- Un groupe turbo alternateur produisant de l'électricité d'une capacité de 6 MW ;
- Station de traitement des eaux ;
- Un laboratoire de contrôle de la qualité des produits ;
- Un port pétrolier équipé de trois postes de chargement pour les exportations, le cabotage ainsi qu'une station de déballastage ;
- Une rampe de chargement GPL alimentant les régions du centre du pays (Tizi Ouzou, Chlef, Djelfa) ;
- Un parc de stockage d'une capacité de 290 000 m³ dont 105 000 m³ pour le pétrole brut et 185 000 pour les produits finis et semi-finis, comporte des bacs et des sphères de stockage de différentes capacités, dans lesquels se trouvent le pétrole brut, le solvant lourd, le kérosène, le fuel, le gas-oil ou les sloops. Ces bacs sont reliés par des conduites aux zones U100 et U520 et à l'éthlation ;
- Les produits finis destinés à la commercialisation sont obtenus en mélangeant des quantités bien précises des produits semi-finis ;
- Organisation générale de la sécurité HSE [1].

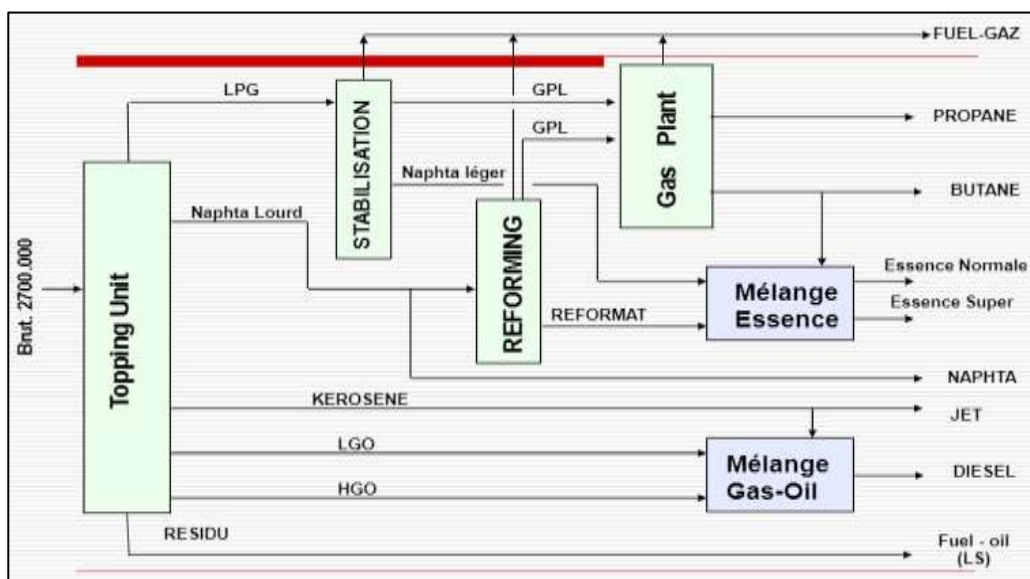


Figure I.3. Raffinerie d'Alger- Schéma générale [1].

I.2.3. Catalyse dans le raffinage du pétrole

Dans le procédé de raffinage du pétrole brut, la distillation, l'hydrotraitement catalytique/désulfuration, le reformage catalytique, le craquage catalytique, l'hydrocraquage catalytique et l'alkylation thermique présentent les principales étapes qui permettent sa transformation en produits finis et semi-finis exploitables. Certaines de ces étapes, comme leurs noms l'indiquent, nécessitent la présence d'un catalyseur qui, à très faible concentration, agit très rapidement dans le but de les déclencher, les accélérer ou diriger leur sélectivité dans le sens privilégié. Au fait, l'importance de la catalyse sur ces procédés est non seulement basée sur son impact économique mais aussi sur son impact dans la production d'une très large gamme de produits qui améliorent notre qualité de vie [3].

I.2.4. Procédés de reformage catalytique

Le reformage catalytique du naphtha est l'un des processus pétrochimiques les plus importants au monde, car il permet d'augmenter l'indice d'octane des carburant qui représente la résistance des carburant à l'auto-inflammation, de plus, une grande quantité d'hydrogène comme produit secondaire précieux qui est demandé dans la plupart des raffineries pour d'autres processus consommateurs d'hydrogène tels que l'hydrotraitement, l'hydrocraquage, etc.

En outre, le reformat produit contient des aromatiques, à savoir du benzène, du toluène et du xylène (BTX), qui sont des matériaux pétrochimiques très précieux et importants.

Il existe trois types de fonctionnement du procédé :

- Les Semi-régénératives (lit fixe) ;
- Les Régénératives cycliques ou lit circulant ;
- Les régénératives en continue ou lit mobile.

I.2.5. Principe du procédés de reformage catalytique

Le procédé de reformage catalytique du naphtha comporte quatre sections [4] :

A. Section réactionnelle

- Injection d'un agent sulfurant DMDS dans la charge prévenant de l'unité d'hydrotraitement pour empêcher le dépôt de coke dans les réchauffeurs et protéger les parois des réacteurs du phénomène de corrosion ;
- La charge en présence d'hydrogène est chauffée à la température de réaction par un échangeur à plaque puis dans un four. Elle entre dans les quatre réacteurs, et passe à travers un lit de catalyseur bimétallique, à température relativement élevée de 480 à 530°C et à basse pression de 2,3 à 3,5bar ;

- Le fait de travailler dans ces conditions engendre un dépôt de coke sur le catalyseur relativement élevé dans ce cas, il est nécessaire de disposer d'une unité de régénération catalytique en continue ;
- Le reformat non stabilisé est refroidi successivement par l'intermédiaire de l'aéroréfrigérant et le condenseur à eau, puis est séparé de l'hydrogène de réaction dans le ballon séparateur.

Tableau I.1. Composition du reformat [4].

Composants	% en masse			
	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉
Paraffines	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉
	3,45	9,77	4,04	1,02
Naphènes	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉
	0,27	0,13	0,06	0,01
Aromatiques	C ₉		C ₁₀	
	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			
Totale (kg/h)	72352			

B. Section d'absorption

La section absorption de la figure I.4 permet de débarrasser le gaz d'hydrogène produit des traces d'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.

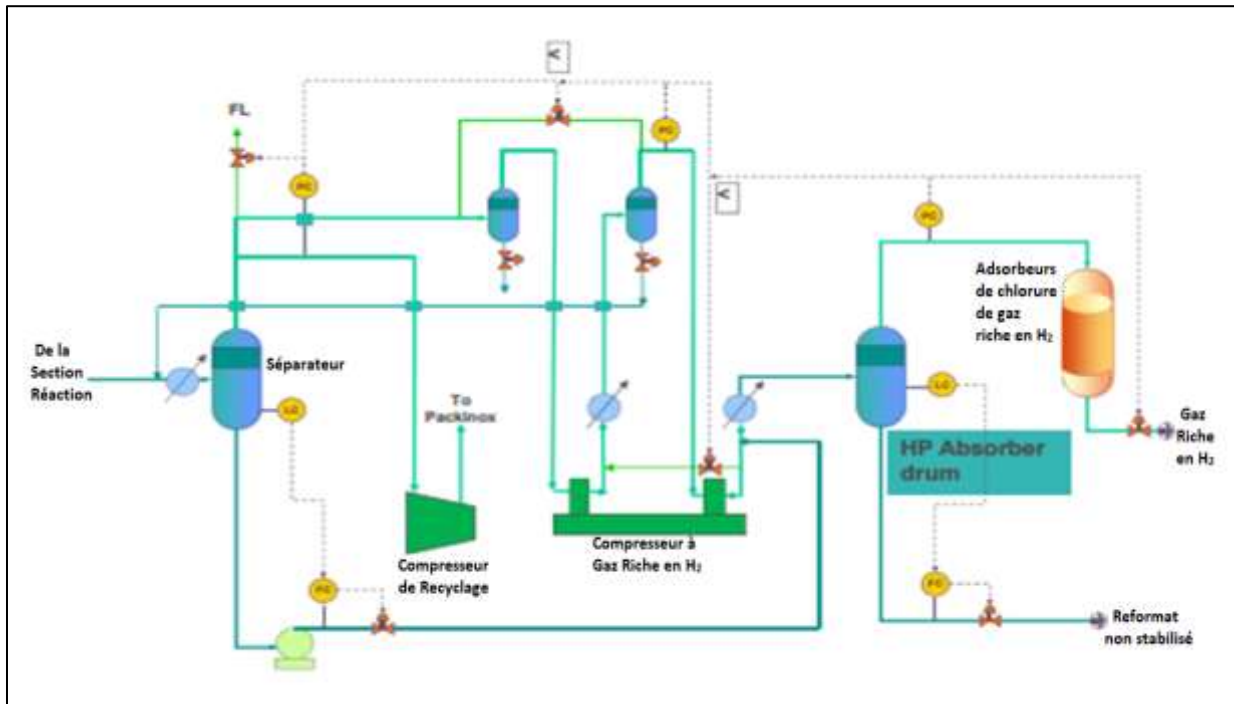


Figure I.4. Section d'absorption [5].

C. Section de stabilisation et récupération du GPL

Cette section illustrée sur la Figure I.5 comporte un stabilisateur 520 C 003 dont l'objectif est de récupérer une quantité maximale de GPL présent dans le reformage instable, à la fin avoir un reformat stable près à être stocker, de composition donnée dans le Tableau I.1, sous forme de vapeur [4].

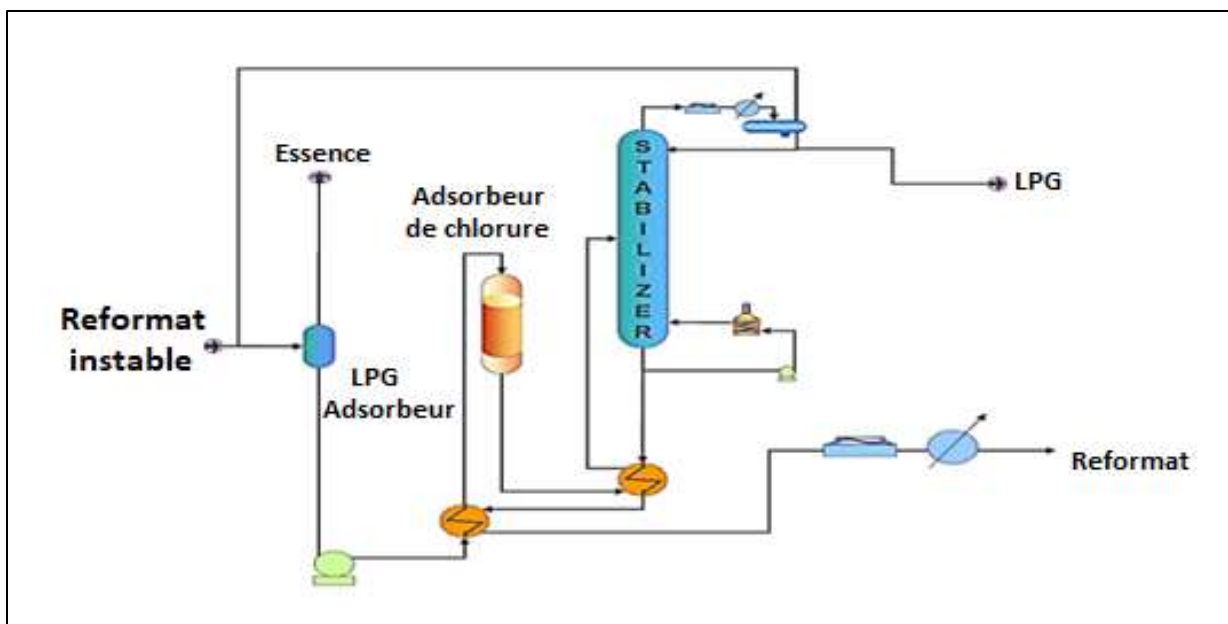


Figure I.5. Section de stabilisation [5].

D. Section de régénération du catalyseur

Le catalyseur utilisé dans la section de réaction nécessite d'être régénéré après son passage dans les quatre réacteurs. Il suit un circuit de régénération en continu avec le procédé. Afin d'être correctement régénéré, le catalyseur doit subir cinq opérations dans le circuit de régénération. Les trois premières opérations de brulage du coke, d'oxychloration et de calcination sont effectuées dans le régénérateur 520-R-051. Le refroidissement du catalyseur s'effectue quant à lui dans la trémie basse du régénérateur et de chaque réacteur. La réduction du catalyseur se produit enfin dans la chambre de réduction (Ballon 520-D-061) [4].

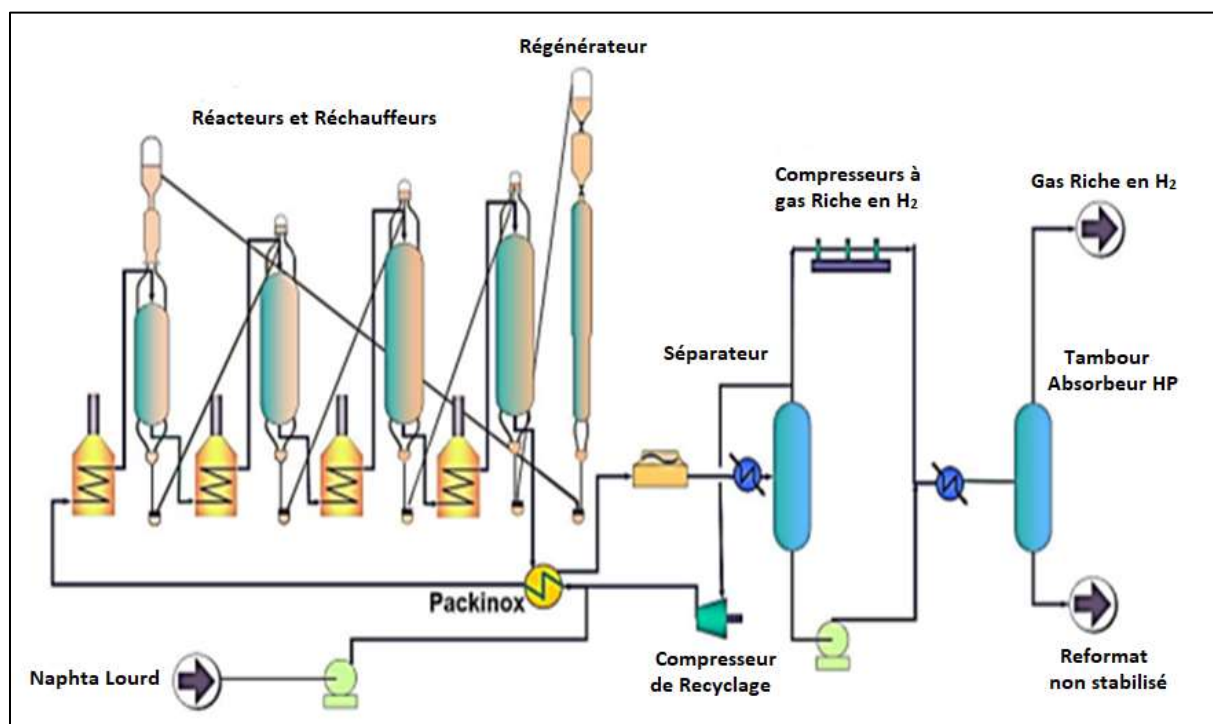


Figure I.6. Schéma des sections de réaction et de régénération du catalyseur [5].

I.2.6. Circulation du catalyseur

La circulation du catalyseur est assurée en continu au moyen d'un système d'élévation dite lift de gaz qui achemine le catalyseur du fond du régénérateur vers le haut du premier réacteur, puis du fond de chaque réacteur vers le haut du réacteur suivant, et enfin du fond du dernier réacteur vers le haut du régénérateur. Le catalyseur s'écoule vers le bas par gravité à travers chaque lit de réacteur [4]. Il fait appel à deux gaz de lift (voir l'annexe B) :

L'azote gazeux pour :

- Lift A, entre le régénérateur et le premier réacteur ;
- Lift E, entre le quatrième réacteur et le régénérateur ;

Du gaz riche en hydrogène dans la section de réaction, à savoir :

- Lift B, entre le premier et le deuxième réacteur ;

- Lift C, entre le deuxième et le troisième réacteur ;
- Lift D, entre le troisième et le quatrième réacteur.

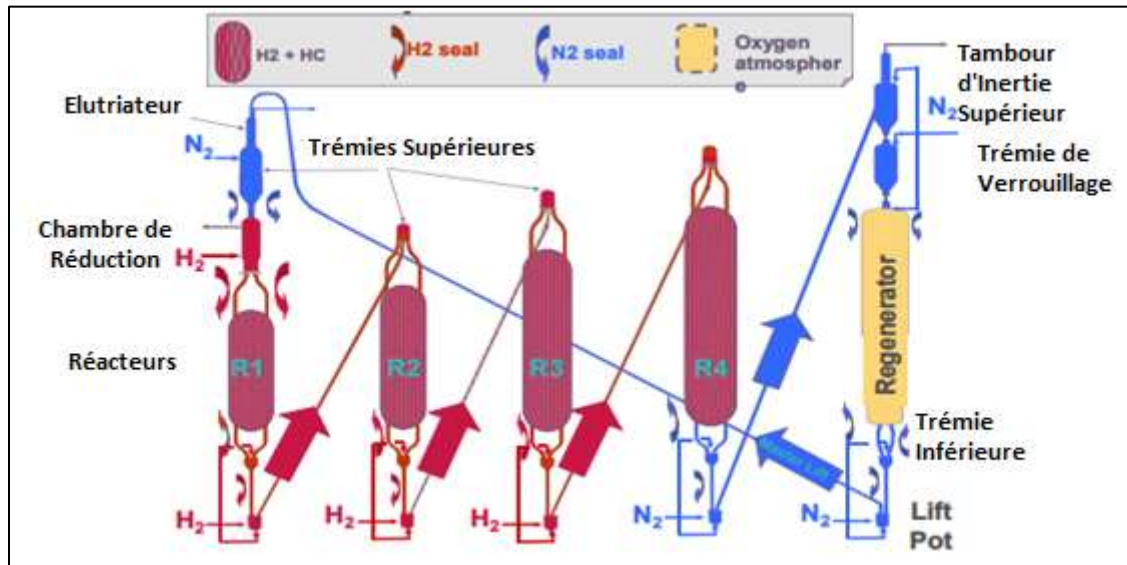


Figure I.7. Circulation du catalyseur dans les sections de réaction et régénération [5].

I.2.7. Paramètres influencent le reformage catalytique

Les variables qui ont une influence sur le procédé de reformage catalytique ainsi que le catalyseur CR 401, chacune d'elles peut être définie par l'opérateur adéquat. On distingue cinq paramètres [4] :

A. Température

Dans l'unité CCR la quantité de coke sur le catalyseur est maintenue à un niveau bas constant par la régénération continue. Par conséquent, un réglage de la température est nécessaire seulement dans les cas suivants :

- Modifier l'indice d'octane du reformat ;
- Traiter une quantité de charge différente ;
- Traiter une qualité de charge différente ;
- Compenser une perte d'activité passagère due à un empoisonnement temporaire ;
- Compenser le vieillissement du catalyseur constaté au bout de plusieurs années.

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 davantage favorisée que la cyclisation des paraffines, le résultat final est le suivant :
- Une augmentation de l'indice d'octane, mais une diminution de la production de reformat ;

- Une augmentation du dépôt de coke, compensée par une augmentation de la circulation de catalyseur pour maintenir au même niveau la teneur en coke du catalyseur.

B. Pression

La pression partielle d'hydrogène est la variable de base du fait de son effet intrinsèque sur les vitesses de réaction. Cependant, pour faciliter la compréhension, il est possible d'utiliser la pression totale du réacteur. La pression de réacteur est définie avec davantage de précision en tant que pression moyenne du catalyseur. En raison de la répartition du catalyseur dans les réacteurs, elle est généralement proche de la pression à l'entrée du dernier réacteur.

Toutes les réactions de production d'hydrogène, à savoir déshydrogénation et déshydrocyclisation, sont augmentées à basse pression.

Plus la pression est faible, plus les rendements sont élevés à la fois pour le reformat et pour l'hydrogène, pour un indice d'octane donné. C'est pour cela que l'on réduit la chute de pression dans l'unité et que l'on recherche la pression de fonctionnement la plus faible possible.

Cependant, les basses pressions augmentent la cokéfaction.

L'action de l'opérateur sur la pression est limitée :

- L'augmentation de la pression de service est limitée par la pression de design des équipements.
- L'abaissement de la pression de service est limité par la puissance de design et le volume d'aspiration du compresseur de recyclage.

C. Vitesse spatiale

La vitesse spatiale exprime la quantité de charge d'alimentation liquide en masse ou volume qui est traitée par heure, divisée par la quantité de catalyseur dans les réacteurs, exprimée aussi en masse ou volume.

Elle influence directement la cinétique des réactions de reformage car elle est liée au temps de séjour de la charge dans le réacteur, par conséquent une baisse de la vitesse entraîne une augmentation du temps de séjour, qui résulte une sévérité accrue, ce qui se traduit par une augmentation de l'indice d'octane, une plus faible production de reformat et d'avantage de dépôt de coke.

D. Ratio hydrogène / hydrocarbures (H_2/HC)

Le ratio H_2/HC représente le débit d'hydrogène pur dans le gaz de recyclage (en mole/heure) sur le débit d'alimentation (en mole/heure), ce n'est pas une variable que l'opérateur règle.

L'hydrogène de recyclage est nécessaire pour la stabilisation du catalyseur, il a pour effet de balayer les produits de réaction et les matériaux condensables du catalyseur et de fournir au catalyseur de l'hydrogène.

Une augmentation du ratio entraîne le naphta à travers les réacteurs à une plus grande vitesse et fournit une dissipation thermique plus importante pour la réaction endothermique, il en résulte par la suite une grande stabilité.

Un ratio plus faible diminue la pression et augmente la formation de coke. Le ratio n'a pas d'influence sur la qualité ou le rendement de la production.

E. Qualité de l'alimentation

Les fractions légères ont une faible teneur en naphtènes, en aromatiques et une forte teneur en paraffines C_6 . La cyclisation des paraffines C_6 en aromatiques est plus difficile que la cyclisation des paraffines C_7 ou C_8 . Par conséquent, plus la charge d'alimentation est légère, plus la sévérité requise est élevée ou, inversement, à sévérité constante, un bas point d'ébullition initial conduit à de faibles rendements de production en aromatiques et en hydrogène.

Les fractions lourdes ont une forte teneur en naphtènes et en aromatiques. Par conséquent, elles ont besoin d'une sévérité moindre pour obtenir de bons rendements. Cependant ces fractions contiennent aussi des composés polycycliques qui produisent un dépôt de coke important sur le catalyseur.

De plus, L'activité du catalyseur peut être réduite de manière temporaire ou permanente par les poisons contenus dans la charge d'alimentation.

Tableau I.2. Récapitulatif des effets des paramètres du procédés de reformage catalytique [4].

Augmentation		RONC	Production de reformat	Production de H_2	Dépôt de coke
Pression		↘	↘	↘	↘
Température		↗	↘	↗	↗
Vitesse spatiale		↘	↗	↘	↘
Ratio H_2/HC		→	→	→	↘
Qualité de naphta	A + 0,85 N	↗	↗	↗	↘
	Point d'ébullition final	↗	↗	→	↗
	Point d'ébullition initial	↗	↗	↗	↘

I.2.8. Mécanismes réactionnels

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).

Les principales réactions ont lieu dans les différents réacteurs dans l'ordre suivant [4] :

- Premier réacteur : Déshydrogénation et Isomérisation ;
- Deuxième réacteur : Déshydrogénation, Isomérisation, Craquage et Déshydrocyclisation ;
- Troisième et quatrième réacteurs : Craquage et Déshydrocyclisation.

Tableau I.3. Conditions opératoires favorables aux différentes réactions [4].

Types de réaction	Catalyseur	Température	Pression
Déshydrogénation des naphènes	Métallique	Haut	Basse
Isomérisation des naphènes	Acide	Basse	-
Isomérisation des paraffines	Acide	Basse	-
Déshydrocyclisation des paraffines	Métallique/Acide	Haute	Basse
Hydrocraquage	Acide	Haute	Haute
Déméthylation	Métallique	Haute	Haute
Désalkylation aromatique	Métallique/Acide	Haute	Haute

I.2.8.1. Hydroisomérisation, hydrocraquage, déshydrocyclisation, coke

Ces réactions font intervenir les deux types de fonction catalytique selon le schéma global, selon la figure I.8:

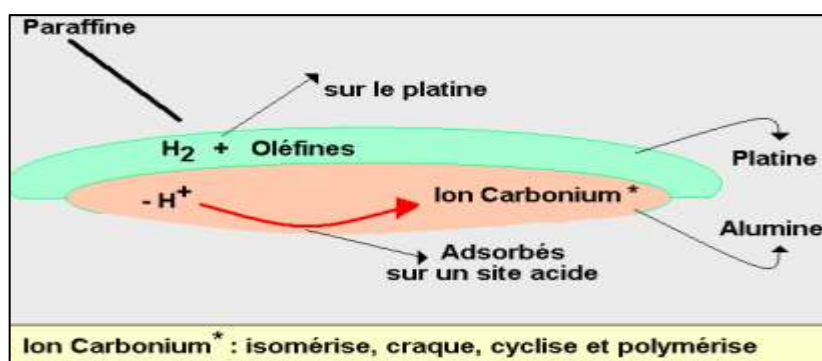
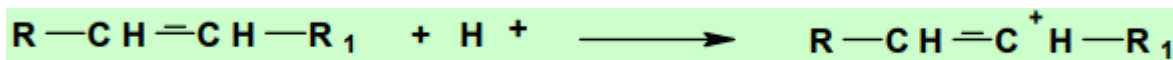


Figure I.8. Mécanisme impliquant la bi fonctionnalité du catalyseur [5].

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

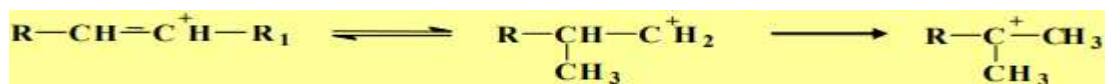
suivantes, par addition facile d'un proton du support acide sur une oléfine :



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

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

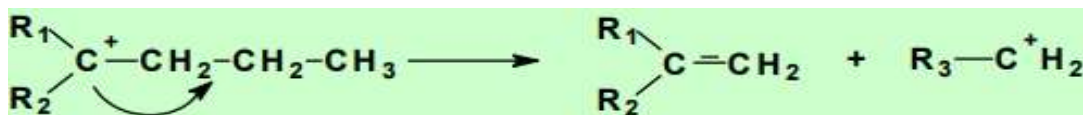
- **Isomérisation :**



Parallèlement à l'isomérisation du squelette, 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, la coupure est hétérolytique, 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 C_3 ce qui explique la faible quantité de gaz C_1 et C_2 formés. Le nouveau carbocation peut subir les mêmes évolutions que le carbocation initial. Conjointement lors des réactions d'isomérisation, de craquage et de cyclisation, tous les carbocations peuvent donner une oléfine s'ensuit alors la restitution du proton au support acide et l'oléfine s'hydrogène immédiatement sur le platine. Dans l'isomérisation et le craquage, il y a donc bien intervention des deux types des fonctions catalytiques.

I.2.8.2. Cyclisation suivie de déshydrogénation ou de déshydrocyclisation

La cyclisation d'une paraffine donne une aromatique selon un mécanisme dans lequel on peut tenter de faire intervenir la bi fonctionnalité du catalyseur, selon la figure I.9 :

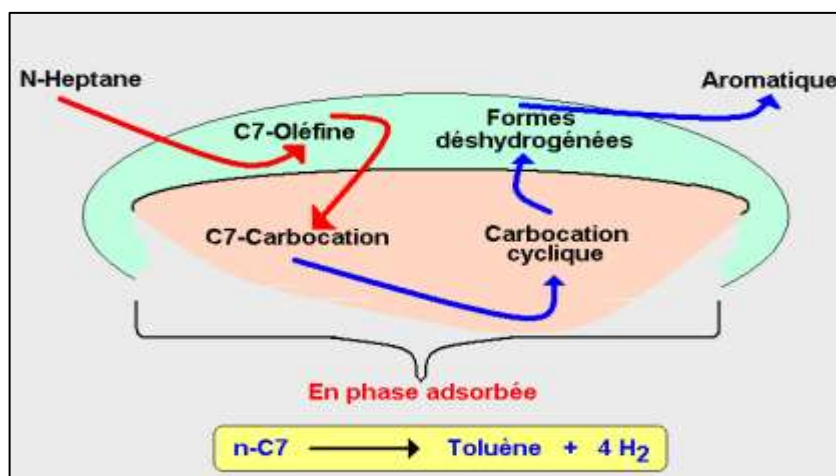


Figure I.9. Mécanisme de cyclisation d'une paraffine en aromatique [5].

Grâce à cette conversion de la paraffine en aromatique avec libération de l'hydrogène, le nom de déshydrocyclisation a été donné à cette réaction. Il est possible aussi que la cyclisation ait lieu par l'intermédiaire de cycle en C₅.

I.2.8.3. Formation de Coke

Le coke se forme sur le catalyseur 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. Le mécanisme cyclique et de formation de coke est en fait encore sujet à controverse. Cependant on doit bien le faire entrer dans le cadre de l'intervention de la bifonctionnalité du catalyseur, du moins dans les sévères conditions opératoires de la reformation. Un résumé de l'ensemble des transformations des réactions sur le catalyseur bifonctionnel de la reformation est donné dans la figure I.10 : Pour la compréhension, quelques remarques sont nécessaires :

(1) = Évolution des carbocations initiaux (2) = Évolution des carbocations de seconde génération

Les transformations qui ont lieu sont les suivantes :

- $\frac{3}{4}$ 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'aluminium ;
- L'extérieur du catalyseur la phase gazeuse ;
- À 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.

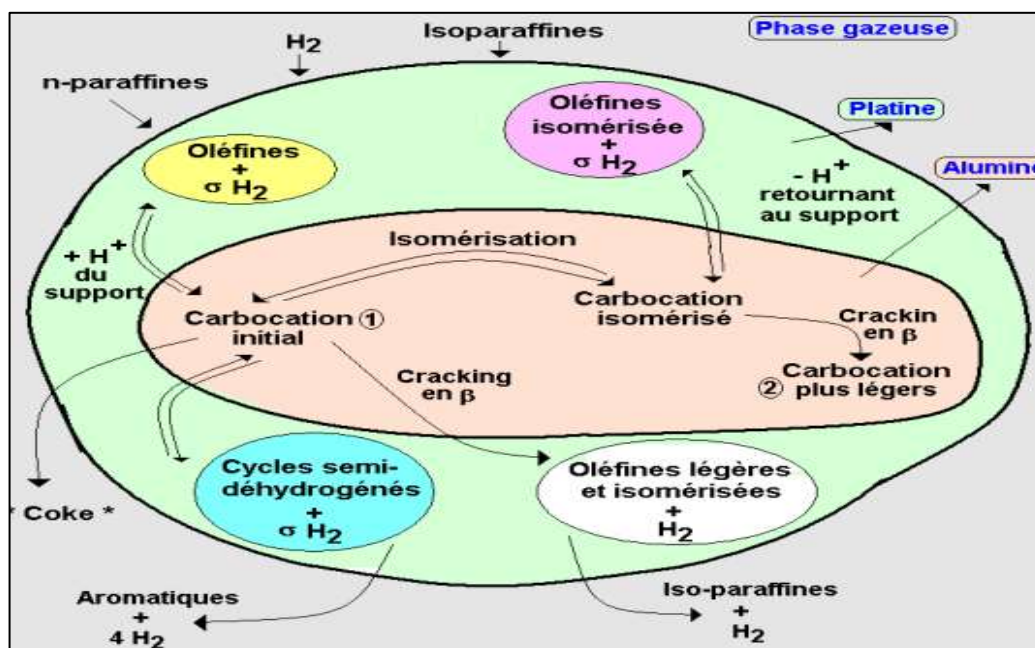


Figure I.10. Schéma de l'ensemble des transformations de la reformation à partir des paraffines [5].

I.3.Catalyseur et la régénération

De nombreuses recherches ont été menées pour réduire la vitesse de désactivation et augmenter la stabilité des catalyseurs d'où le passage progressif des catalyseurs monométalliques à base de platine, par des catalyseurs bimétalliques à base de platine associé à l'alumine. En effet, l'activité de tous les catalyseurs de reformage chute au cours du fonctionnement, et quand l'activité et la sélectivité deviennent insuffisantes, il faut régénérer le catalyseur.

Les informations existantes dans la littérature ont révélé que le frittage des catalyseurs, la structure du coke, et son mode de combustion ne sont pas clairement établis [6].

I.3.1. Identification du catalyseur CR401

Le catalyseur utilisé dans le reformage catalytique appelé bimétallique l'étain platine à base (support) alumine de grande pureté CR 401 sert au reformage du naphta lourd. Ce catalyseur est disponible sous forme sphérique.

Tableau I.4. Propriétés du catalyseur CR401 [4]

Platine et étain sur sphères d'alumine de pureté élevée	
Diamètre	1,8 mm
Platine	0,3% en poids
Perte au feu à 900 °C	1% en poids
Aire de surface	200 m ² /g
Volume total des pores	0,6 cm ³ /g



Figure I.11. Illustration du catalyseur CR 401.

I.3.2. Propriétés mécaniques et physiques du catalyseur

Les caractéristiques principales d'un catalyseur, outre ses propriétés mécaniques et physiques, sont les suivantes [4] :

- **L'activité** qui exprime l'aptitude du catalyseur à augmenter la vitesse des réactions en jeu. Elle est mesurée par la température à laquelle le catalyseur doit être utilisé pour produire un reformat d'un indice d'octane donné, pour une charge donnée et à des conditions de fonctionnement données ;

- **La sélectivité** exprime l'aptitude du catalyseur à favoriser des réactions souhaitables plutôt que d'autres. Dans la pratique, elle est mesurée par les rendements de C₅₊ reformat et hydrogène, pour une charge et un indice d'octane donnés, et à des conditions de fonctionnement données ;
- **La stabilité** caractérise le changement dans le temps des performances du catalyseur (c'est-à-dire son activité, sa sélectivité) lorsque les conditions de fonctionnement et la charge sont stables. C'est surtout le dépôt de coke qui affecte la stabilité, par son inhibition de l'acidité du catalyseur et la diminution de la surface de contact métallique. Des traces de métal dans la charge affectent également la stabilité de façon négative. La stabilité se mesure en général par la quantité de charge traitée par masse unitaire de catalyseur (c'est-à-dire en m³ de charge par kg de catalyseur). La production de reformat C₅₊ en masse dans des conditions stables est aussi une mesure indirecte de la stabilité.

I.3.3. Caractéristiques et propriétés du catalyseur

Les principales caractéristiques sont les suivantes [4] :

- Support d'alumine haute pureté présentant une forte résistance à l'attrition ;
- Stabilité et sélectivité élevées du fait du platine associé à d'autres métaux (promoteurs) ;
- Régénérabilité élevée, idéale pour les opérations de régénération en continu ;
- Forte rétention des chlorures.

L'association des qualités mentionnées ci-dessus et de la régénération en continu procure les avantages suivants :

- ✓ Rendement de reformat élevé, Rendement d'hydrogène élevé ;
- ✓ Coefficient en service élevé ;
- ✓ Longue durée de vie ;
- ✓ Faible stock de catalyseur ;
- ✓ Faibles coûts d'exploitation.

I.3.4. Mécanisme du catalyseur

L'activation des réactions est réalisée par des catalyseurs qui favorisent aussi bien l'isomérisation et la cyclisation que la déshydrogénation. De ce fait les systèmes catalytiques mis en œuvre sont bi-fonctionnels métallique-acide [4].

Le catalyseur a une influence sur les vitesses de réaction de par ses deux fonctions différentes (métallique et acide), qui favorisent différents types de réaction :

- Les réactions de déshydrogénation et d'hydrogénation sont étendues par le métal du catalyseur.
- Les réarrangements de structure moléculaire (de linéaire à cyclique, par exemple) qui impliquent une réorganisation des liaisons carbone sont essentiellement catalysés par la fonction acide du support.

Du fait de son activité d'hydrogénation et de déshydrocyclisation élevée, le platine a été sélectionné pour le métal de base du catalyseur. Des promoteurs ont été ajoutés pour améliorer la sélectivité et la stabilité du catalyseur. Le support est de l'alumine de haute pureté (fonction acide) qui intervient essentiellement pour la cyclisation des paraffines en aromatiques.

En bref, les principales réactions impliquées dans les procédés de reformage sont catalysées essentiellement soit par le support, soit par les fonctions métalliques, comme indiqué ci-dessous [4] :

Déshydrogénation	—————>	Fonction métallique
Déshydrocyclisation	—————>	Fonctions métalliques + acide
Isomérisation	—————>	Fonction acide
Hydrogénolyse	—————>	Fonction métallique
Hydrocraquage	—————>	Fonction métallique + acide

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 1.10^{-6} mm). Cette forte dispersion et cette taille micrométrique des particules, résultant du procédé spécial de fabrication, doivent être maintenues durant la vie du catalyseur en mettant en place des conditions de fonctionnement appropriées. Une diminution des performances de la fonction métallique peut être causée par [4] :

- Un empoisonnement de la phase métallique (voir « Contaminants du catalyseur » pour davantage de détails) ;
- Une altération de la phase métallique sur le support ;
- En effet, il peut se produire un frittage de la phase métallique durant la première étape de régénération (combustion du coke), en raison des hautes températures locales et du haut niveau de pression partielle de l'eau. L'étape d'oxychloration, qui succède à la combustion du coke, permet une bonne redispersions de cette phase métallique.

B. Fonction acide

La fonction acide fournie par le support du catalyseur favorise les changements de structure. L'alumine Gamma est couramment utilisée comme support présentant des sites acides dans les procédés de reformage. Ce support se présente sous forme de plaquettes avec différentes faces. Il faut un certain niveau d'acidité du support de catalyseur pour promouvoir certaines des réactions souhaitées (isomérisation, déshydrocyclisation), ce qui conduit par conséquent à une maximisation des performances souhaitées (production de reformat, rendements en hydrogène ou en indice d'octane).

L'acidité du catalyseur dépend de la quantité de chlore fixée sur le catalyseur à la fabrication. En fonctionnement, 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, ce qui se produit surtout pendant l'étape de combustion du coke, en raison de la formation d'eau de combustion. C'est pourquoi ce niveau doit être ajusté pendant l'oxychloration et maintenu dans une plage comprise entre 0,9 % à 1,1 % en masse [4].

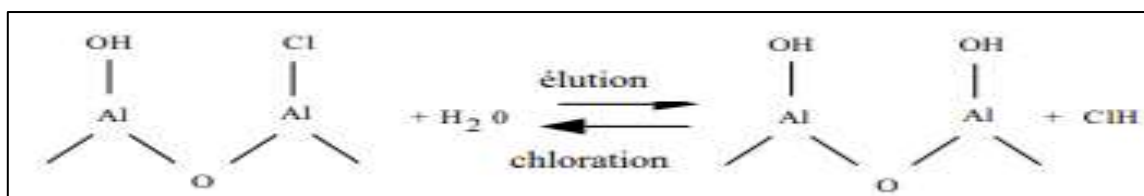


Figure I.12. Les procédés de chloration et d'éluion du chlore à l'eau [4].

I.3.5. Morphologie du catalyseur

La morphologie externe des grains catalytiques doit être adaptée au procédé catalytique correspondant. Pour les lits mobiles, ces catalyseurs sont sous forme de poudre sphérique pour limiter les problèmes d'attrition et d'abrasion.

- Pour les lits fluidisés, nous utiliserons une poudre sous forme sphéroïdale si possible pour éviter l'attrition.
- Pour les lits fixes, nous utiliserons des catalyseurs sous forme de billes, d'anneaux, des extrudés de pastille.

La forme et les dimensions des grains influenceront sur les pertes de charges, pour un diamètre équivalent donné, les catalyseurs ayant les formes précitées, se classeront en fonction des pertes de charges qu'ils provoquent, comme suit :

Anneaux < billes < pastilles < extrudés < concassés

Pour assurer une bonne distribution du fluide réactionnel dans la totalité du lit catalytique, il faudra que la perte de charge soit assez élevée [7].

I.4. Régénération du catalyseur

Lorsque les performances du catalyseur chutent à un niveau non économique, la régénération du catalyseur est nécessaire. Par conséquent, le but de la régénération est de restaurer son activité et sa stabilité.

Lorsque le catalyseur est irréversiblement désactivé, par exemple des dépôts de métaux lourds ou de soufre sur les sites actifs, sa régénération est impossible. Par conséquent, il est nécessaire de modifier la qualité du catalyseur et d'effectuer un traitement de charge en amont du catalyseur [8].

L'objet de régénération est de rendre le plus possible au catalyseur sa fraîcheur originale. Autrement dit le catalyseur régénéré doit avoir la propriété suivante :

- La surface des pores doit être importante ;
- Les métaux doivent se trouver à l'état réduit ;
- Les métaux doivent être très dispersés ;
- L'acidité/halogène doit être à un taux adéquat.

Le maintien de ces propriétés pendant la régénération est un problème fondamental.

L'opération de régénération est déterminée par un des paramètres suivants :

- La température limite des réacteurs ;
- La baisse du rendement ;
- La chauffe limite du four.

Afin d'obtenir une bonne régénération de l'unité de reformage catalytique, les opérations suivantes sont effectuées en continu dans l'unité de reformage CCR [4] :

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

I.4.1. Zones de régénérateur 520-R-051

a. Zone de combustion

La zone de combustion se compose de deux lits radiaux, liés physiquement par 8 tuyaux qui descendent. Ces lits radiaux sont traversés par le gaz de combustion. La température et la teneur en oxygène de ce gaz augmentent à mesure que la réaction de combustion progresse de lit en lit. Les paramètres de contrôle sont la température du gaz de combustion et la teneur en oxygène

à l'entrée des lits de combustion. Les valeurs généralement rencontrées sont regroupées dans le tableau I.5.

Tableau I.5. Paramètres d'entrée en zone de combustion.

	O ₂ %mol	Température °C
Premier lit	0,8	480
Deuxième lit	0,8	480

Il est prévu un circuit de refroidissement rapide permettant d'injecter une petite quantité de gaz de refroidissement entre les deux lits de combustion, en plus du débit d'air d'appoint. Cette injection diminue la température en entrée du deuxième lit de combustion et permet un contrôle convenable de cette température.

Le catalyseur est considéré exempt de coke en bas du deuxième lit de combustion si la consommation d'oxygène est complète et s'il ne se produit aucune élévation de température [4].

b. Zone d'oxychloration

Après la combustion du coke, le catalyseur s'écoule à travers un autre ensemble de 8 tuyaux vers un lit axial, siège des réactions d'oxychloration et de calcination. Dans la zone d'oxychloration, le gaz circule vers le haut et se compose : gaz de calcination qui a traversé la zone de calcination (généralement 50 % du débit) ; gaz d'oxychloration, introduit dans le lit d'oxychloration et contenant une faible quantité d'agent de chloration et d'eau (généralement les autres 50 % du débit).

Les caractéristiques courantes du mélange de gaz d'oxychloration et de calcination sont les suivantes : Teneur en oxygène : 4 à 6 % en vol ; Température : 510 °C [4].

c. Zone de calcination

Après l'oxychloration, le catalyseur s'écoule vers la zone de calcination. Le gaz de calcination est introduit en partie basse du régénérateur et circule vers le haut.

Les caractéristiques courantes du gaz de calcination sont les suivantes : Teneur en oxygène : 8 à 12 % en vol ; Température : 520 °C ; Eau : moins de 50 ppm en vol.

Une chute de pression minimale est maintenue entre la zone de combustion et la zone d'oxychloration/calcination pour empêcher que le gaz d'oxychloration ayant une forte teneur en oxygène ne se mélange avec le gaz de combustion [4].

d. Zone de refroidissement

Le catalyseur au fond du régénérateur est recueilli par 8 tuyaux qui descendent et il s'écoule vers la première trémie inférieure, ce qui se produit sous une légère surpression d'azote, afin d'empêcher l'oxygène d'entrer dans le système de lift d'azote.

Les 8 tuyaux ne sont pas isolés afin de permettre un refroidissement naturel du catalyseur par convection. Puis le catalyseur élevé au moyen d'un flux d'azote gazeux jusqu'à la chambre de réduction (520-D-061) [4].

e. Zone de réduction

La réduction du catalyseur venant d'être régénéré est effectuée à l'intérieur de la chambre de réduction (520-D-061) où y'aura lieu d'élimination d'oxygène de la fonction métallique du catalyseur et redonner aux métaux dispersés leur forme apte à la catalyse avec le gaz de réduction est un gaz riche en hydrogène produit dans la section de réaction et purifié dans l'unité de purification (pureté 99%). Il est ensuite préchauffé dans l'échangeur de réduction jusqu'à environ de 480 °C, le catalyseur est ensuite introduit dans le premier réacteur [4].

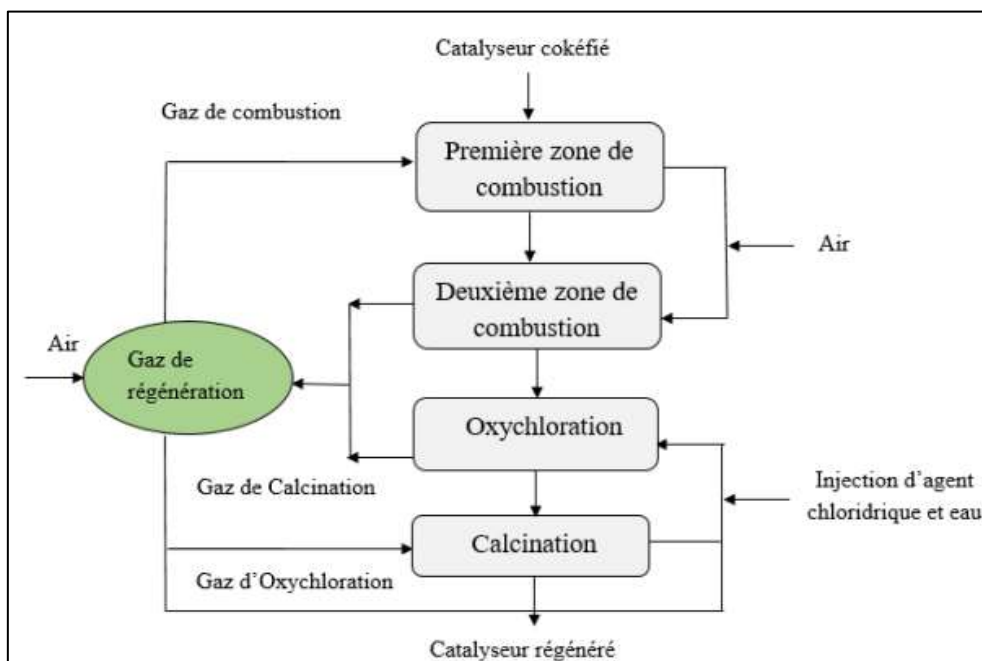


Figure I.13. Schéma du procédé de régénération [9].

I.4.2. Boucle de régénération

Les conditions de fonctionnement de la boucle de régénération sont liées à la quantité de coke déposée sur le catalyseur et à la quantité de catalyseur qui circule (la capacité prévue de la section de régénération catalytique en continue est de 27 kg de coke consommé par heure).

Lorsque les conditions de fonctionnement sont stables, le niveau de coke du catalyseur utilisé doit de préférence être maintenu entre 3 et 6 % en masse, en fonction de la capacité de l'unité, de la

sévérité requise et de la qualité de la charge d'alimentation. Ceci s'obtient par un réglage de la vitesse de circulation du catalyseur. Le débit du catalyseur ne doit donc, a priori, pas dépasser la capacité de design de la circulation qui est de 450 Kg/h.

Une augmentation du dépôt de coke sur le catalyseur usé ou une augmentation de circulation du catalyseur peut conduire à une augmentation prohibitive de la température dans la zone de combustion.

En pareil cas, du fait que la température est liée à O_2 dans la zone de combustion ce qui conduit à une augmentation du débit de gaz de régénération. Il faut également veiller à conserver $O_2 > 0,2 \%$ en vol à la sortie de la deuxième zone de combustion, pour être sûr qu'il se produit une combustion complète du coke dans la deuxième zone de combustion. La quantité d'air envoyée vers la zone de calcination doit être supérieure (ou égale) à la quantité envoyée à la deuxième zone de combustion [4].

I.4.3 Paramètres de la régénération

1- Pression

La pression représente un paramètre important à réguler. La pression du fond du régénérateur (c'est-à-dire l'entrée de gaz de calcination) doit être maintenue au-dessus de celle du premier réacteur pour permettre le lift du catalyseur du régénérateur vers la première trémie supérieure. Un régulateur de pression de boucle de régénération est installé à l'entrée du gaz de calcination vers le régénérateur afin de maintenir une pression différentielle positive entre l'onde du régénérateur et le pot de lift du régénérateur. La valeur de consigne de ce régulateur de pression est égale à la pression d'entrée du premier réacteur, plus un décalage réglable (d'environ $0,7 \text{ kg/cm}^2$) [4].

PIC valeur de consigne entrée de calcination = PI du premier réacteur + décalage

2- Température

Les températures doivent être réglées comme suit [4] :

- La température en entrée du premier et du deuxième lit est surveillée à $480 \text{ }^\circ\text{C}$ par l'intermédiaire du réchauffeur. Néanmoins, la sortie de la première zone de combustion doit être contrôlée entre $535 \text{ }^\circ\text{C}$ et $545 \text{ }^\circ\text{C}$ en agissant sur la température d'entrée et sur l'analyseur O_2 en entrée. Utiliser la règle empirique suivante : $0,1 \%$ d' O_2 entraîne une augmentation de température de $10 \text{ }^\circ\text{C}$.
- La température en sortie de la deuxième zone de combustion ne doit pas dépasser $510 \text{ }^\circ\text{C}$
- Si la température dépasse $520 \text{ }^\circ\text{C}$, il faut :

- Soit diminuer légèrement la valeur de consigne des analyseurs d'O₂.
 - Soit diminuer le débit du catalyseur pour obtenir la même diminution de température.
- La température en entrée de zone d'oxychloration est réglée autour de 510 °C.
 - La température en entrée de zone de calcination est réglée entre 500 °C et 520 °C.

I.4.4. Désactivation du catalyseur

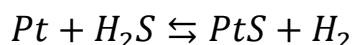
Les différents contaminants sont classés en deux catégories [4] :

I.4.4.1. Poisons temporaires

Les poisons temporaires sont ceux qui peuvent être éliminés du catalyseur sans couper l'installation et pour lesquels l'activité propre du catalyseur et sa sélectivité sont rétablies une fois que le contaminant disparaît.

1. Le soufre

Le soufre est l'impureté la plus courante que l'on puisse trouver dans la charge d'une unité de reformage. La concentration maximale admissible est de 0,5 ppm en masse pour S. Dans la mesure du possible, un fonctionnement à faible teneur en soufre procurera au catalyseur une stabilité et une sélectivité supplémentaires. L'empoisonnement est dû à H₂S contenu dans la charge de l'unité, ou bien résultant de la décomposition, sur le catalyseur H₂S réagit avec le platine et réduit par conséquent l'activité du catalyseur tout en diminuant la surface du contact métallique selon la réaction d'équilibre [4] :



Le même type de réaction se produit avec H₂S en direction des autres promoteurs du catalyseur, ce qui réduit encore davantage l'activité du catalyseur. Par conséquent, la contamination au soufre aura une influence négative sur le procédé de reformage tel que :

- Une diminution des rendements d'hydrogène ;
- Une diminution de la pureté de recyclage ;
- Une augmentation de l'hydrocraquage (augmentation du rendement de production de GPL) ;
- Une réduction des chutes de température dans les réacteurs, notamment dans le premier, et parfois une augmentation de la chute de température à travers le deuxième réacteur ;
- Une augmentation de la vitesse de cokage.

2. L'azote

L'azote est moins fréquemment présent que le soufre dans la charge de reformage. L'azote est une impureté habituelle du naphta de craquage et peut également provenir de l'injection d'inhibiteurs de corrosion à base d'amine.

La concentration maximale admissible dans la charge est de 0,5 ppm en masse, exprimé sous forme d'azote organique.

La contamination est due au NH_3 qui se forme par décomposition de composés contenant de l'azote organique, sur le catalyseur. Puis NH_3 qui a un pH alcalin réagit avec le chlore en diminuant la fonction acide du catalyseur et en produisant du chlorure d'ammonium NH_4Cl . Ce composé est volatil dans les conditions de fonctionnement des réacteurs et il est éliminé en induisant une perte de chlore. La réaction peut se schématiser comme suit :

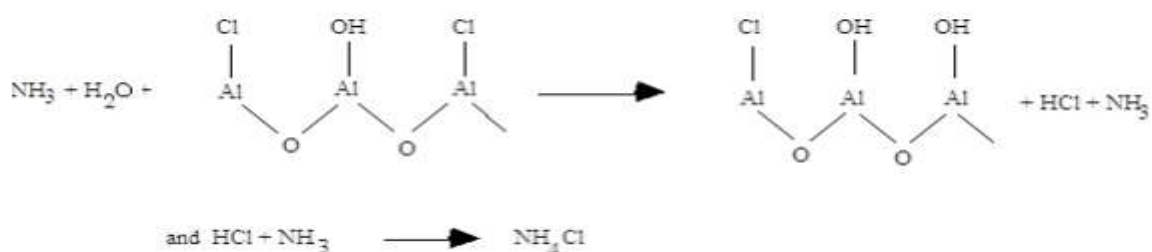


Figure I.14. Réaction de l'azote avec le catalyseur [4].

La contamination à l'azote réduit la fonction acide et se traduit par : Une diminution de l'indice d'octane ; Une légère diminution de production d'hydrogène ; Une réduction de la chute de température dans le réacteur.

3. Eau et composée organiques oxygénés

Les composés organiques oxygénés (méthanol, MTBE, TAME, phénol, etc.) sont transformés en eau aux conditions de fonctionnement des réacteurs. L'eau n'est pas vraiment un poison car il est nécessaire de disposer d'une certaine quantité d'eau pour activer la fonction acide du catalyseur.

Cependant, dans la pratique, les opérateurs considèrent généralement l'eau de la charge de reformage comme un problème majeur car un excès d'eau conduit à une diminution de l'activité du catalyseur, particulièrement elle influence la fonction acide du catalyseur.

La charge de naphta contient souvent de l'eau. La teneur maximale admissible est de 4 ppm (en masse) dans la charge.

4. Halogènes (chlore, fluor)

La quantité maximale admissible dans la charge de l'unité est de 0,5 ppm en masse pour chacun. La présence de chlore dans la charge modifie la fonction acide du catalyseur et favorise la réaction d'hydrocraquage. Une fois le chlore éliminé, il est possible de rétablir l'équilibre correct de chlore dans le catalyseur.

L'effet du fluor est semblable mais il est plus difficile d'éliminer ce dernier du catalyseur.

Par conséquent il aura un impact sur la production comme : un faible rendement de produit liquide de reformat ; un rendement GPL et C₁ plus élevés ; l'indice d'octane légèrement supérieur et une diminution de la production d'hydrogène.

I.4.4.2. Poisons permanents

Les poisons permanents sont ceux qui induisent une perte d'activité qui ne peut pas être compensée, même avec régénération, si grave que le catalyseur doit être remplacé. Les principaux poisons sont l'arsenic, le plomb, le cuivre, le fer, le nickel, le chrome, le mercure, le sodium et le potassium.

La plupart des métaux empoisonnent la fonction métallique (platine et promoteur) du catalyseur. Les poisons métalliques tendent à affecter le premier réacteur, puis à poursuivre leur avance en affectant le deuxième réacteur. Le premier réacteur est généralement le réacteur où l'empoisonnement est détecté pour la première fois.

Du fait que dans l'unité de reformage CCR le catalyseur circule du premier réacteur vers les suivants. La contamination par des métaux se caractérise par :

- Une baisse extrême du ΔT dans le premier réacteur, associée à une augmentation du ΔT dans le deuxième réacteur ;
- Une diminution de l'indice d'octane ;
- Une augmentation du rendement de produit liquide
- Diminution de la production d'hydrogène.

Coke :

Le coke qui se dépose sur le catalyseur est un poison temporaire dans la mesure où son effet négatif est réversible par régénération.

Du fait de son importance capitale dans les unités de reformage catalytique, la formation de coke est traitée à part. Les dérivés des aromatiques polynucléaires et les naphthènes sont les précurseurs présumés de la formation de coke. Ils proviennent de faibles quantités d'aromatiques polynucléaires dans la charge (fonction de la nature du brut et du point final de la charge), ou bien des aromatiques produisant les réactions du procédé de reformage lui-même.

Certains intermédiaires de la dioléfine des réactions de reformage sont également des précurseurs de coke potentiels.

Les dépôts de coke ont une incidence sur l'activité catalytique en réduisant la zone de contact entre le catalyseur et les réactifs. La teneur normale de coke du catalyseur est comprise entre 3 et 6 % en masse.

Un catalyseur avec une teneur en coke considérablement plus élevée peut-être traité moyennant quelques précautions, quelque part au-dessous de 3 % de coke en masse, le fonctionnement de la régénération peut devenir instable et il est recommandé de la suspendre momentanément.

S (ppm en masse) = ~ 300	Cu (ppm en masse) = ~ 400
Pb (ppm en masse) = ~ 200	Fe (ppm en masse) = ~ 5000
As (ppm en masse) = ~ 200	Si (ppm en masse) = ~ 400
Zn (ppm en masse) = ~ 400	Na (ppm en masse) = ~ 500
Co (ppm en masse) = ~ 400	Ca (ppm en masse) = ~ 100
Cr (ppm en masse) = ~ 400	K (ppm en masse) = ~ 500
Mo (ppm en masse) = ~ 400	Mg (ppm en masse) = ~ 100
Cd (ppm en masse) = ~ 400	

Figure I.15. Limite cumulative des poisons dans le catalyseur en ppm [4].

I.5. Procédés et Méthodes d'analyses de carbone, soufre et chlore et leur influence sur le catalyseur

Plusieurs analyses physicochimiques du catalyseur à l'échelle du laboratoire de la raffinerie, permettent de mesurer la pureté du 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. Les différents échantillons sont prélevés aux niveaux du dernier réacteur (catalyseur cokéfié) et un autre échantillon est prélevé à la sortie du régénérateur qui regroupe les zones de combustion, d'oxychloration et de calcination (catalyseur régénère).

I.5.1. Teneur en carbone

Le carbone peut avoir une influence significative sur le catalyseur bimétallique en raison de son interaction avec les métaux qui le composent. Tout d'abord, il peut adsorber et réduire les métaux présents sur le catalyseur, ce qui peut modifier la surface du catalyseur et donc son activité catalytique et peut changer sa composition chimique et donc affecter sa réactivité. De plus, le carbone peut également bloquer les sites actifs du catalyseur, ce qui réduit l'efficacité de la catalyse. En effet, il peut adsorber des espèces réactives qui auraient autrement réagi sur

les sites actifs du catalyseur bimétallique. La présence du carbone au sein du catalyseur doit être nulle dans le catalyseur.

Le carbone est analysé au niveau du laboratoire (selon la norme ASTM D 6291 D 5373 UOP 703) suivant cette procédure :

Une pesée de 300 mg de granulés de catalyseur, est mise dans un creuset puis on opère sur le logiciel de l'analyseur de carbone tout en introduisant le creuset dans le tube de combustion et on lance l'analyse.

La valeur de teneur en carbone dans le catalyseur s'affiche en pourcentage massique.



Figure I.16. Analyseur de carbone et de soufre ELTRA CS 580.

I.5.2. Teneur en chlore et soufre

Le soufre occupera les sites actifs du catalyseur qui va par la suite diminuer son activité dans la réaction cependant une faible teneur en soufre qui est de 0,03 % procurera au catalyseur une stabilité et une sélectivité supplémentaires. Le chlore maintient la fonction acide du catalyseur à une quantité de 0,9 à 1,1 % à ne pas dépasser car cela pourra engendrer la détérioration de la performance du catalyseur [4]. La procédure d'analyse au niveau du laboratoire (selon la norme IFP 9303) est décrite comme suite : Après avoir broyé une prise d'essai de catalyseur, on pèse environ 10 g puis on met l'échantillon au port d'analyse sur le spectromètre RX ensuite on opère sur le logiciel et on lance l'analyse. Les valeurs de teneur en pourcentage en chlore et en soufre, s'affichent en ppm ou en %.



Figure I.17. Spectromètre rayons X PANalytical ZETIUM.

I.6. Modélisation et optimisation du procédés de régénération du catalyseur

La modélisation est une démarche qui permet, à partir de faits expérimentaux, de construire un outil mathématique reliant les sorties du système de régénération du catalyseur en continue à ses entrées, et l'optimiser le pourcentage maximal d'élimination du coke, la concentration minimale en soufre et la concentration du chlore.

Cette étude aide à comprendre d'avantage les mécanismes de régénération du catalyseur et à optimiser les paramètres pour améliorer leur efficacité.

Toute expérimentation est soumise à des contraintes liées au coût de l'expérience et à sa durée. Il est donc naturel de chercher à réaliser un nombre minimal d'expériences permettant d'obtenir des informations de qualité suffisante pour répondre aux questions posées. La démarche à respecter lors de l'application des plans d'expérience est la suivante :

- Définition de l'objectif ;
- Choix des réponses expérimentales ;
- Choix des facteurs et du domaine expérimental d'intérêt ;
- Établissement de la stratégie expérimentale ;
- Construction de la matrice d'expériences ;
- Construction du plan d'expérimentation ;
- Expérimentation ;
- Calcul des estimations des informations recherchées ;
- Interprétation des résultats.

Le choix d'un plan dépend de l'étude que l'expérimentateur souhaite réaliser, c'est-à-dire, si on ne s'intéresse qu'à l'influence des facteurs ou bien si on ne souhaite obtenir à la fois l'influence des facteurs et des interactions, ou bien si on ne désire effectuer qu'une étude d'optimisation.

La méthodologie classiquement utilisée pour étudier l'influence de paramètres opératoires sur une variable d'intérêt, consiste à modifier la valeur d'un paramètre tout en maintenant les autres fixes. L'exploitation des résultats et l'étude expérimentale peuvent être fortement simplifiées en utilisant la méthodologie des plans d'expérience. De manière générale, la méthode des plans d'expériences cherchera à déterminer et à établir les liens existants entre 2 types de variables : la réponse et les facteurs. Plus précisément, elle vise aussi bien à comprendre les relations liant la réponse avec les facteurs, que les facteurs entre eux. Pour cela, la solution proposée consiste dans tous les cas à établir un modèle, exprimant la réponse en fonction des facteurs. Pour bâtir ce modèle, il faut appréhender ces variations.

Celles-ci sont déduites des résultats de séries d'expériences, c'est-à-dire de plusieurs configurations pour lesquelles les valeurs des facteurs sont différentes. Un plan d'expérience (PE) est un objet mathématique présenté sous forme de matrice comportant autant de colonnes que de facteurs (n), et autant de lignes que d'expériences (N), de niveaux ou de modalités retenus pour l'expérimentation. La réalisation d'un plan revient à déterminer la valeur de la fonction réponse (y) pour ces N configurations. Une relation de modélisation en est alors déduite.

Parmi les objectifs de l'application d'un PE :

- Détermination des conditions opérationnelles optimales pour un système donné ;
- Réduction du nombre d'essais, donc minimiser les dépenses ;
- Identifier les facteurs les plus influents, les interactions éventuelles entre les facteurs.

I.6.1. Définition

Facteur : En général, au lieu de variable, on utilise facteur. Un facteur peut être qualitatif ou quantitatif, il peut avoir une relation directe avec le phénomène étudié.

Réponse : Une réponse expérimentale ou variable dépendante, est une manifestation mesurable que l'on observe lorsqu'on fait varier les facteurs étudiés. L'ensemble des réponses forme la surface de réponse [10].

Erreur : Variation non expliquée d'un ensemble d'observations [10].

Interaction : Lorsque l'effet d'un facteur dépend de la valeur prise par un autre facteur cela se traduit par une interaction entre les deux facteurs. On appelle interaction d'ordre « m » une interaction entre m facteurs [10].

Variables codées et variables naturelles : Les variables naturelles « x_i » sont les valeurs qui correspondent à chaque niveau d'une variable explicative. Pour comparer les effets des variables

naturelles sur la réponse, il est nécessaire de les remplacer par les variables codées « Xi » qui sont sans unité.

Matrice d'expérience : Matrice d'expérience est un tableau de n lignes et k colonnes, regroupant les conditions expérimentales d'un plan d'expériences. n et k correspondent, respectivement, au nombre d'expériences et au nombre des variables codées.

Courbes d'iso réponses : Après la détermination du modèle et la vérification de sa validité, les courbes d'iso réponses peuvent être tracées à l'intérieur du domaine expérimental. Ces courbes représentent des plans pour surfaces de réponse, c'est à dire la représentation graphique des résultats (modèle estimé) pour pouvoir déterminer les optimums.

I.6.2. Plan de Doehlert

Les plans pour surfaces de réponses sont utilisés pour optimiser un procédé. Les points expérimentaux des plans proposés par David H. Doehlert en 1970 remplissent de manière uniforme l'espace expérimental.

Pour deux facteurs, les points expérimentaux sont situés aux sommets d'un hexagone régulier, avec un point au centre (figure I.18).

Ayant sept points expérimentaux, ce plan permet de calculer au moins sept inconnus, donc sept coefficients. Ces plans permettent également l'introduction facile de nouveaux facteurs. Les nouvelles expériences viendront compléter les premières et aucune expérience ne sera perdue. Le seul inconvénient est de maintenir les facteurs non étudiés à une valeur constante (niveau 0) pendant l'étude des facteurs actifs [11].

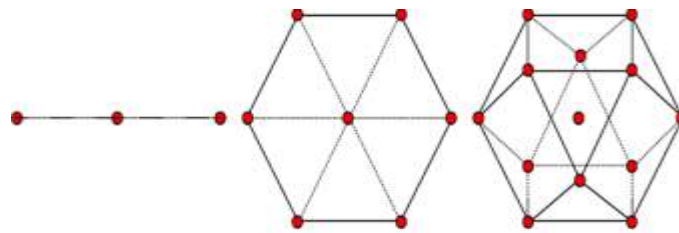


Figure I.18. Représentation des points d'un plan de Doehlert.

I.6.3. Analyse statistique des résultats

Afin de vérifier si le modèle mathématique obtenu ajuste convenablement les résultats expérimentaux, une analyse statistique est effectuée, elle permet une meilleure visibilité des résultats d'essais, cette analyse peut être réalisée à l'aide de logiciels spécialisés.

L'analyse de la variance dans la littérature anglo-saxonne (Analysis of variance) souvent abrégé par le terme ANOVA, propose des indicateurs numériques permettant de quantifier la qualité d'ajustement d'un modèle [12].

Ces techniques reposent sur :

A. Décomposition en sommes des carrés

Dans ce cas, les réponses calculées ou estimées s'écrivent \hat{Y}_i ; les réponses observées Y_i , la réponse moyenne observée \bar{Y} .

On peut aussi chercher à savoir si le modèle explique bien l'ensemble des résultats en calculant le coefficient de détermination R^2 (éq.I.1) tel que :

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{Y}_i - \bar{Y})^2}{\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2} \quad (\text{eq.I.1})$$

B. Estimation de la variance des résidus

La variance des résidus est la moyenne arithmétique des carrés des écarts entre les prévisions et les observations, c'est la valeur à minimiser dans le cadre d'une régression simple ou multiple. Le calcul de la variance résiduelle (ou carrés moyens résiduels) s'écrit comme suit (eq.I.2).

$$\sigma^2 = \frac{\text{SSE}}{n-p} \quad (\text{eq.I.2})$$

D'où :

(n-p) : le nombre de degré de liberté.

SSE : la somme des carrés due à l'erreur (error sum of squares) :

$$\text{SSE} = \sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{Y}_i)^2 \quad (\text{eq.I.3})$$

C. Test de Fisher-Snedecor

Le test de Fisher, ou test F, est un test d'hypothèse statistique qui permet de comparer deux variances sous forme de rapport, la valeur de ce rapport est ensuite comparée à une valeur critique déterminée à partir de la table de Fisher Snedecor, pour un risque « α » fixé par l'utilisateur. On calcule alors le ratio suivant, pour le facteur considéré :

$$F_{\text{obs}} = \frac{\text{SSE}}{\sigma^2} \quad (\text{eq.I.4})$$

Si le rapport F_{obs} est inférieur à la valeur critique on accepte l'hypothèse H_0 (hypothèse nulle) où la régression n'est pas significative ; sinon on accepte l'hypothèse H_1 (hypothèse d'alternative) donc la régression est significative.

D. Cp de Mallows

Mallows [13] a proposé une méthode qui permet de sélectionner le modèle adéquat qui décrit le mieux les données expérimentales, cette approche consiste à tracer le paramètre statistique

C_p en fonction du nombre de variables du modèle $p + 1$. Le critère de Mallows est donné par la formule suivante (éq. I.5) :

$$C_p = \frac{SSE}{MSD} + 2p - n \quad (\text{eq.I.5})$$

D'où :

SSE : La somme des carrés des résidus avec $p-1$ variables.

MSD : Carré moyen des résidus quand on utilise toutes les variables disponibles.

E. Critère d'information d'Akaike

L'objectif principal de la méthodologie AIC (Akaike, 1974) est de trouver le modèle qui comprend un minimum de paramètres indépendants, qui pourra décrire au mieux les données expérimentales.

Lorsque le nombre d'observations est petit, plusieurs auteurs [14,15] ont défini une correction du critère d'information AIC_c , donné par l'équation I.6:

$$AIC_c = -n \ln \left(\frac{SSR}{n} \right) + 2p + \frac{2p(p+1)}{n-p-1} \quad (\text{eq.I.6})$$

D'où :

n : Nombre d'observations

p : Nombre de paramètres du modèle

SSR : Somme des écarts carrés (sum of squared residuals).

I.7. Conclusion

Dans cette première partie nous avons décrit le processus de production de produit à haut indice d'octane, en partant de la distillation atmosphérique du pétrole brut jusqu'aux procédés catalytiques à savoir : l'hydrotraitement, l'isomérisation et le reforming catalytique.

L'augmentation d'indice d'octane du naphta en procédés catalytiques, se fait par l'utilisation d'un catalyseur bimétallique (platine, éthane sur un support d'alumine) ayant deux fonction acide et métallique, ainsi qu'une régénération en continue qui garde la performance de cette dernière.

Une revue sommaire sur la méthodologie des plans d'expériences, qu'on a opté dans la réalisation de ce travail. À travers cet aperçu, les avantages de cette méthodologie sont présentés, d'ailleurs ce sont les principaux arguments justifiant sa sélection comme approche expérimentale. Les différentes considérations présentées constituent un fondement théorique pour mieux appréhender la démarche expérimentale et l'exploitation des résultats pour une éventuelle modélisation et optimisation.

Dans la partie qui suit nous allons expliquer et mettre en évidence l'intérêt de l'utilisation de la méthodologie des plans d'expériences dans le système d'exploitation au niveau de la raffinerie d'Alger.

Partie II

Modélisation et Optimisation du procédé de régénération du catalyseur CR401

Ce chapitre décrit brièvement le plan Doehlert adapté pour modéliser et optimiser les conditions opératoires de régénération, en continu, du catalyseur CR401 pour le régénérateur 520-R-051 de l'unité de reformage catalytique de la raffinerie RA1G. Il expose la problématique ainsi que toutes les étapes suivies lors de l'élaboration des modèles de second degré et toutes les interprétations appropriées pour les valider et les exploiter afin d'obtenir les conditions optimales de fonctionnement du régénérateur 520-R-051. De même, il illustre les résultats des analyses de la teneur en chlore des échantillons de catalyseur cokéfié et régénéré dans le but de déterminer les performances de la régénération.

II.1. Problématique

Le catalyseur utilisé doit être plus actifs, plus sélectif, plus stable, ce qui permet précisément, d'augmenter les performances du procédé en rendement du reformât et en nombre d'octane. Il s'agit essentiellement de catalyseur bimétallique bi-fonctionnel de type CR401 : c'est Pt-Sn/Al₂O₃ qui est utilisé dans la section de reformage catalytique. La force de la fonction métallique peut être modifiée par l'addition d'un second métal tel que l'étain en proportions similaires au platine. Les catalyseurs à base de Pt-Sn sont utilisés sous une faible pression (en comparaison des catalyseurs monométalliques) de fonctionnement (0,3 à 1 MPa) qui est plus favorable thermodynamiquement à la formation de composés aromatiques. Globalement, l'étain est utilisé pour rendre le catalyseur au platine plus sélectif vers les réactions de déshydrogénation et déshydrocyclisation, en limitant les réactions de cokage et d'hydrogénolyse. Une hypothèse avancée est que les alliages PtSn atténueraient la réactivité des sites actifs de platine (probablement par un effet électronique). Ces alliages PtSn permettent donc de stabiliser la fonction métallique du catalyseur en limitant son cokage et en orientant la réactivité vers les produits souhaités [16].

Le reformage catalytique du naphta est un processus important dans l'industrie du raffinage pour améliorer l'octane ou comme source d'aromatiques et d'hydrogène. L'optimisation des conditions opératoires pour obtenir un rendement élevé en composés aromatiques B.T.X et en H₂ nécessite la bonne maîtrise de l'impact des paramètres suivants : la nature de la charge à traiter, le débit d'hydrogène, le rapport H₂ / HC, la vitesse spatiale, la température et pression à l'entrée et à la sortie des réacteurs, le taux de chlore à maintenir sur le support, etc...

La désactivation du catalyseur par la formation de coke est favorisée par une mauvaise exploitation de ces paramètres de fonctionnement, ce qui ralentit la cinétique des réactions au niveau de chaque réacteur et diminue l'activité de catalyseur. Le pourcentage de carbone augmente avec l'augmentation de la masse de catalyseur, la répartition de la masse de catalyseur dans chaque réacteur est liée aux cinétiques de réactions. Donc d'après la masse de catalyseur, on peut dire que les réactions les plus lentes se passent dans les réacteurs 3 et 4, ce qui est en conformité avec la formation relativement élevée du coke dans ces réacteurs.

Au fur et à mesure que le catalyseur est retiré des filtres, un appoint est nécessaire pour récupérer l'inventaire adéquat dans l'unité. La nécessité d'appoint peut être surveillée avec le niveau supérieur du tambour tampon. (Voir l'Annexe B).

Tout en maintenant le niveau de catalyseur utilisé pour le reformage constant dans les trémies supérieures, le niveau maximum de catalyseur dans les trémies supérieures tambour d'équilibre diminuera. L'appoint de catalyseur doit être effectué lorsque ce niveau maximum abouti à 70 % (commutateur de séquence de transfert). En cas d'indisponibilité de la main-d'œuvre, le rattrapage peut être retardé diminuer le niveau dans les trémies supérieures [17] (Voir l'Annexe B). Le catalyseur perd ses propriétés au fil du temps et une régénération du catalyseur est donc nécessaire.

L'opération de la régénération du catalyseur est nécessaire l'ors que le catalyseur présente une dégradation de ces performances dû à un dépôt de coke (perte d'activité). La perte de charge à travers le lit catalytique devient trop élevée durant le fonctionnement normal à cause de dépôts sur le système des pores du catalyseur. il est nécessaire de procéder à la régénération du catalyseur pour lui restituer ses performances initiales. La régénération demandera toujours une quantité substantielle d'oxygène, même après de courtes périodes sur le flux de catalyseur. Les dépôts de carbone sur le catalyseur varieront entre 3 et 6 % en masse.

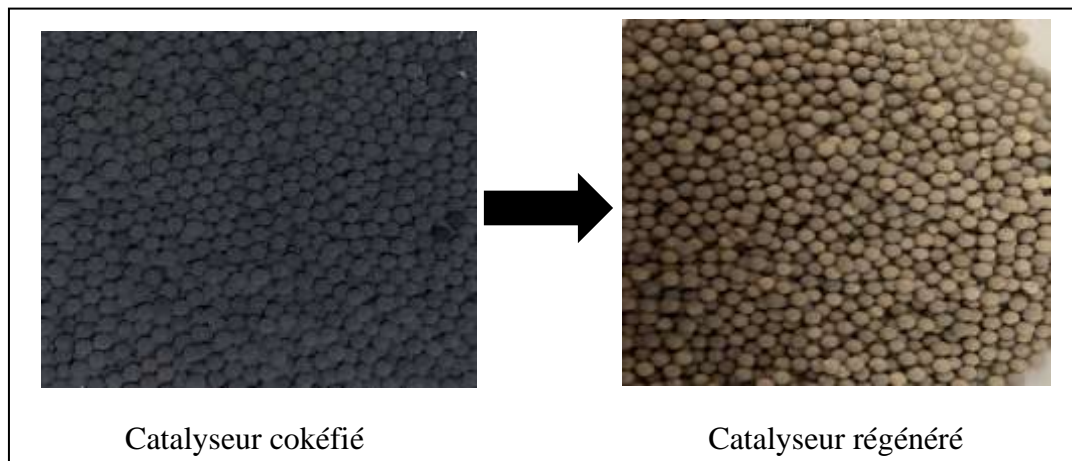


Figure II.1. Catalyseur de reforming catalytique AXENS CR 401 avant et après régénération.

Selon les modes de régénération du catalyseur, les procédés de reformage sont généralement classés en trois catégories : semi-régénératif (SR), régénératif cyclique (CR) et régénératif catalytique continu (CCR) [18]. Aujourd'hui, en raison de la forte activité du catalyseur, de la teneur plus élevée en aromatiques et de la pureté élevée de l'hydrogène, l'application des unités CCR a augmenté rapidement par rapport à d'autres types de procédés de reformage.

Dans le processus de reformage du CCR, le catalyseur Pt Sn (Al_2O_3) se déplace continuellement sur la longueur des réacteurs, est retiré du dernier réacteur et, après régénération, est transféré à nouveau dans le premier réacteur. La figure II.2 présente un organigramme simplifié du processus de régénération continue du CCR.

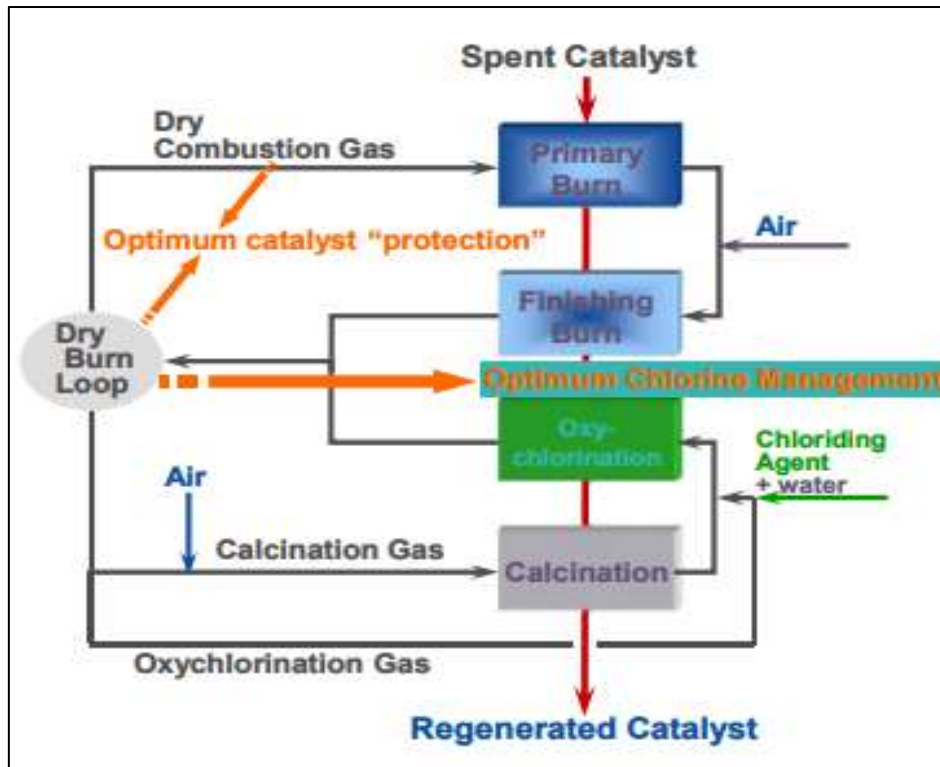


Figure II.2. Schéma du procédé de régénération catalytique continue (CCR) [5].

L'objectif de ce travail étant optimiser et modéliser les conditions de fonctionnement du processus de régénération du catalyseur de l'unité de CCR.

Pour réaliser cette étude, la méthodologie de la surface des réponses (RSM) est appliquée, il faut rappeler que cette méthodologie permet d'organiser les expériences, d'évaluer les effets des paramètres opérationnels individuels et de leurs effets d'interaction, et d'optimiser les paramètres. Ces méthodes de modélisation permettent notamment d'établir des modèles mathématiques faisant intervenir différents paramètres qui affectent le procédé de la régénération.

II.2. Désactivation du catalyseur

La désactivation du catalyseur elle est causée par les trois phénomènes suivants :

II.2.1. Détérioration du catalyseur du fait d'un dépôt de coke causé par la charge de départ

L'accumulation du coke sur le catalyseur de reformage est contrôlée par le débit de gaz de recyclage. Sous des conditions opératoires données.

Le carbone s'accumule sur le catalyseur pour former un dépôt égal à la quantité lors de la tour de régénération.

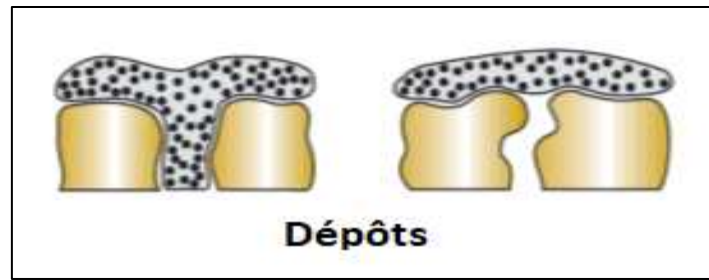


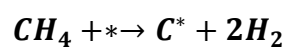
Figure II.3. Représentation du dépôt de coke à la surface active du catalyseur [19].

Les causes du dépôt de carbone provenant de la charge de départ peuvent être généralisées comme suit [19] :

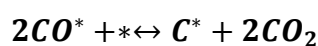
- Distillation sous des conditions opératoires trop sévères ;
- Charge de départ de distillation contenant un matériau à haute ébullition. Le point final de la charge passe à environ 400°F, des naphènes et produits aromatiques sont présents en quantité suffisamment importante dans la charge pour augmenter considérablement le niveau de carbone équilibré normal sur le catalyseur ;
- Distillation avec recyclage d'hydrogène insuffisant ;
- La tendance à l'accumulation de carbone augmente au fur et à mesure que la pression du réacteur baisse ;
- Formation d'un composé polymériques : forme polymère ;
- Transfert de matière à coté et/ou dans les pores ;
- La formation du coke dépend directement à l'acidité du catalyseur ;
- Les précurseurs de la formation du carbone sont généralement les aromatiques et les hydrocarbures oléfinique présent dans la charge initiale ou formé au cours de la réaction ;
- Présence des impuretés métalliques dans la charge à l'échelle de traces joue un rôle très important : Fe jusqu'à 150 ppm, Ni jusqu'à 50 ppm, V jusqu'à 100 ppm. Ces traces de métaux et leurs oxydes correspondants ont un effet très négatif : bloque les centres actifs, possède une grande activité en favorisant des réactions parasites et favorisant la formation du coke.

Exemple : Cas de désactivation de CH_4 par dépôt de coke [19].

- La décomposition du méthane



- Réaction de Boudouard



La quantité de dépôt de carbone est augmentée par [19] :

- L'élévation de la température du catalyseur et la réduction de la pression du réacteur ;
- La réduction du recyclage d'hydrogène ;
- La distillation d'une charge dont le point final est élevé résultant d'un des effets ci-dessus aura tendance à réduire la durée de vie du catalyseur ;

Lorsque le coke ou le carbone s'accumule sur le catalyseur, les symptômes suivants sont constatés, au fur et à mesure que l'accumulation de carbone devient importante [19] :

- Perte de qualité du produit à température et taux de charge identiques ;
- Baisse continue de température de tous les réacteurs (généralement plus prononcée dans le premier réacteur) ;
- Réduction du volume de gaz d'appoint dans le séparateur ;
- Réduction de la pureté de l'hydrogène dans le gaz de recyclage ;
- Diminution de la surface active du catalyseur qui engendre une baisse progressive de l'activité ;

II.2.2. Présence dans la charge de poisons qui sont en partie retirés par un prétraitement

Les catalyseurs au platine sont particulièrement sensibles à l'empoisonnement, qui peut être provoqué de façon réversible, par le soufre. Il est nécessaire d'effectuer une purification préalable de la charge.

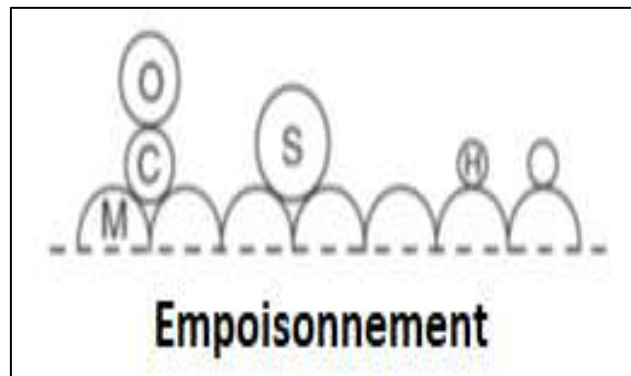


Figure II.4. Représentation du dépôt des poisons sur la surface active du catalyseur [19].

La teneur en soufre avant le prétraitement de la charge est de 200 à 1000 ppm et après le prétraitement <1 ou <0,5 ppm.

- Le soufre et les composés soufrés ont une formation de H_2S qui inhibe la fonction hydrogénation-déshydrogénation du système catalytique par adsorption sur le platine.

- Cette inhibition temporaire est mise à profit avec les catalyseurs conventionnels neufs dont on limite temporairement la trop grande activité par l'injection de 0,2 à 0,4 % en masse d'H₂S ou un composé soufré (tel que le DMDS) dans la charge, afin d'éviter une formation prématurée de coke.
- Les systèmes bimétalliques sont dans l'ensemble plus sensibles que le platine seul à la présence de poison dans les charges (soufre, en particulier). La spécification demandée est alors en général inférieure à 1 ppm de soufre.

En conclusion, le soufre est un poison des catalyseurs métalliques qui, de plus, est un modificateur de sélectivité.

II.2.3. Désactivation du catalyseur par Frittage (Vieillessement)

- Perte d'activité catalytique due à une moindre surface active (due aux températures élevées de la phase gazeuse)
 - Agglomération des cristaux et croissance des métaux déposés sur le support
 - Perte d'activité par rétrécissement ou choix des pores à l'intérieur de la pastille de catalyseur
- Un changement dans la structure de surface
 - Recristallisation
 - Formation ou élimination de défauts de surface
- Le frittage est généralement négligeable à une température inférieure à 40 % de la température de fusion du solide

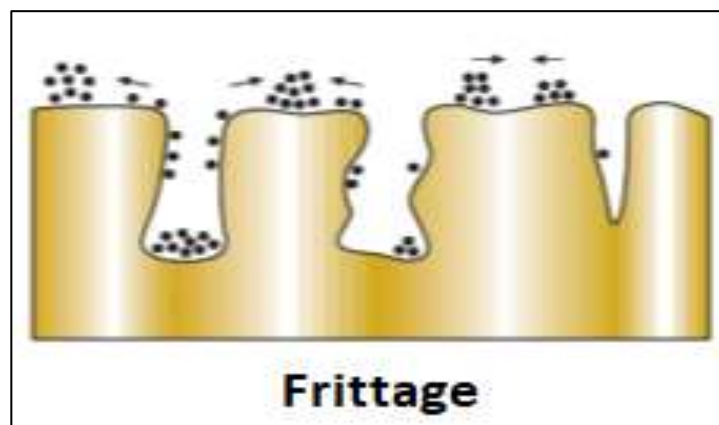


Figure II.5. Phénomène de frittage du catalyseur [19].

- Perte du catalyseur via la phase gazeuse.

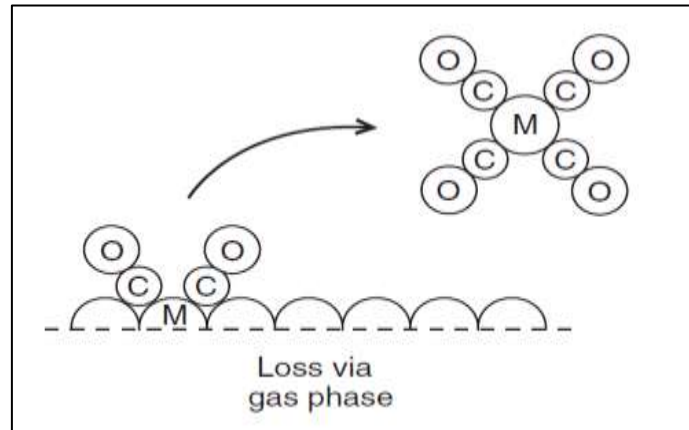


Figure II.6. Perte du catalyseur par une phase gazeuse [19].

II.3. Surface spécifique du catalyseur

La stabilité de la surface spécifique est importante dans le catalyseur CR401 (la surface spécifique du catalyseur frais est de 200 m²/g) de reformage du naphta car elle améliore les performances du catalyseur, prolonge sa durée de vie utile et réduit la corrosion et l'encrassement en aval.

La surface élevée de la gamma-alumine la rend utile en tant qu'adsorbant, catalyseur et support de catalyseur.

L'étape critique de sa fabrication réside dans le contrôle de sa surface spécifique et dans la distribution et l'activité concomitantes de ses sites acides inhérents.

Les cristallites de gamma-alumina représente 95% en poids de la composition du catalyseur, elle contribue à l'acidité (les hydroxyles à la surface du catalyseur servent de sites acides de Brönsted faibles, la force de l'acide étant inversement proportionnelle à la force de la liaison O-H. L'ajout de chlore attire la densité d'électrons vers la surface du catalyseur et éloigne la densité électronique de la liaison O-H, ce qui rend le H suffisamment acide pour catalyser les réactions de réarrangement moléculaire souhaitées lors du reformage du naphta : le chlore favorise l'acidité), l'espace pour le maintien de la dispersion des fonctions métalliques, et espace pour accueillir le coke ainsi que d'autres poisons du catalyseur [20].

L'augmentation de l'humidité et de la température réduit la stabilité de la surface spécifique du gamma-alumine, car l'humidité réagit avec la surface de la gamma-alumine pour créer de manière réversible des hydroxyles de surface voisins ($\text{Al-O-Al} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{Al-OH}$) qui également se condensent pour déshydroxylater la surface.

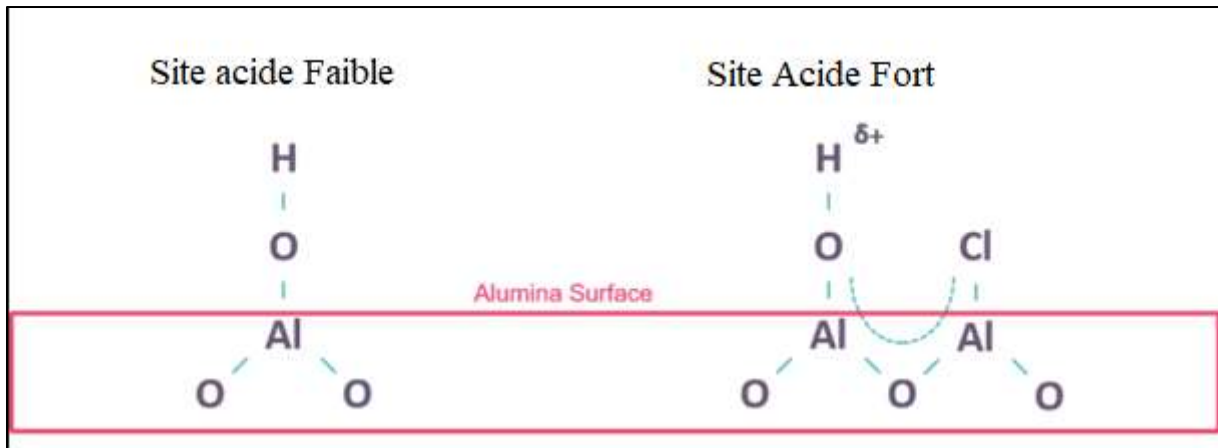


Figure II.7. Représentation d'un site acide de Bronsted Al-OH plus faible et d'un site acide Al-OH plus fort promu par le Cl [20].

La diffusion des atomes d'Al de surface résulte de la rupture et du rétablissement des liaisons Al-O-Al de surface, puisque les deux Al-OH peuvent se recombinaer avec d'autres Al-OH voisins disponibles. De plus, l'augmentation de la température accélère cette diffusion de surface, ce qui augmente la perte de surface spécifique du catalyseur [20].

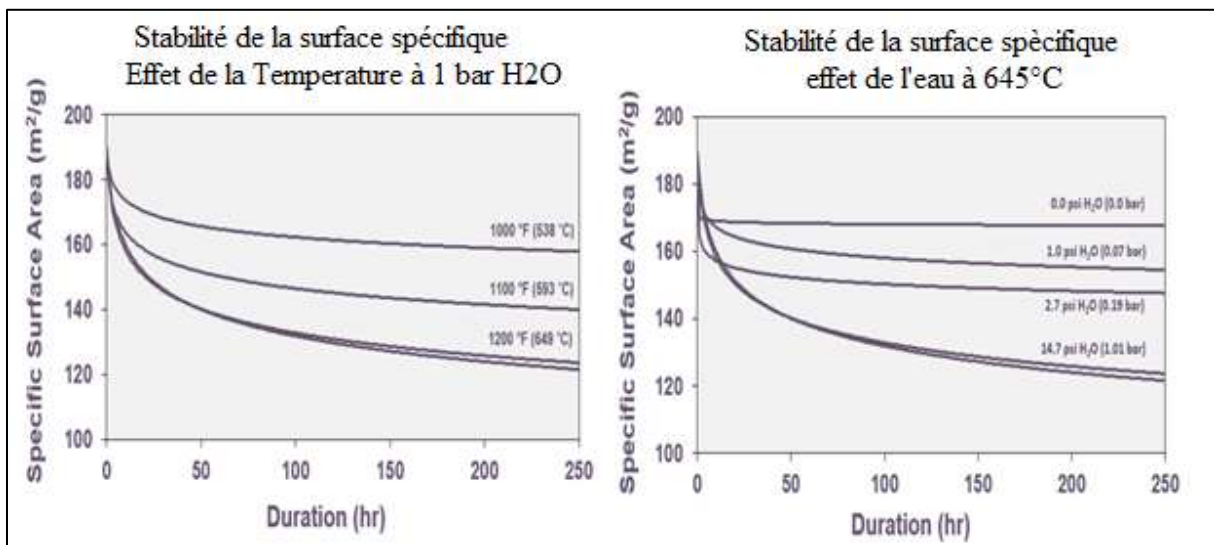


Figure II.8. Impact de la température et la pression partielle de l'eau sur la stabilité de la surface spécifique de l'alumine gamma [20].

La perte de surface spécifique a un impact direct sur les performances du catalyseur tel que [20]

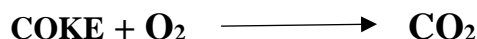
- Une modification de l'acidité du catalyseur (équilibre acide-métal) ;
- Une augmentation de l'évolution du HCl ;
- Augmentation de la sensibilité au coke ;
- Difficultés accrues dans le maintien de la dispersion de l'oxyde de platine ;
- Amplification de l'impact des poisons d'alumine ;
- Augmentation de la production d'oléfines ;

- Augmentation de la formation de chlorure organique ;
- Augmentation de la corrosion et l'encrassement en aval.

II.4. Procédé de régénération du catalyseur de l'unité de la raffinerie d'Alger

II.4.1. Combustion du coke

C'est l'élimination par combustion du coke déposé sur la surface du catalyseur caractérisée par la réaction suivante :



Il y a deux zones de combustion :

Température [480 - 560] °C

Teneur en oxygène [0,6 – 0,8] % vol

Pression du gaz [4,9 – 5,7] bar

Portion de coke [3 - 6] %

II.4.2. Oxychloration et calcination

Le but de la phase d'oxychloration, est de redisperser les métaux précieux (Pt,Sn) sur la surface de l'alumine Al_2O_3 afin de restaurer l'activité initiale de la fonction Hydro -déshydrogénant du catalyseur, la phase de calcination élimine par chauffage à une température élevée les dépôt de carbone et autres impureté qui se sont accumulés sur sa surface pendant son utilisation.

La calcination permet de restaurer les propriétés catalytiques du catalyseur et de prolonger sa durée de vie.

Dans la zone d'oxychloration et calcination, le gaz circule vers le haut et se compose :de gaz de calcination qui a traversé la zone de calcination (généralement 50 % du débit) ; et un gaz d'oxychloration, introduit dans le lit d'oxychloration et contenant une faible quantité d'agent de chloration et d'eau (généralement les autres 50 % du débit).

Une chute de pression minimale est maintenue entre la zone de combustion et la zone d'oxychloration/calcination pour empêcher que le gaz d'oxychloration ayant une forte teneur en oxygène de se mélange avec le gaz de combustion.

L'oxychloration est une attaque chimique à haute température des cristallites du platine par l'oxygène et un débit de chlore (calculer par une formule (Annexe C)) injecté avec la formation d'espaces métalliques ou oxychlorures (catalyseur jaune) qui migrent sur la surface de l'alumine et se fixent sur les sites libres de l'alumine en assurant la dispersion des métaux (cette opération est réalisée lorsque tout le coke déposé a été parfaitement éliminé pendant la combustion).la calcination est une injection de gaz d'oxygène à une température élevée.

La régénération, ou l'entretien de l'unité le système doit se trouver dans les conditions suivantes :

Température = [480 - 520] °C

Teneur en oxygène d'oxychloration [4 - 6] % vol et calcination [6 - 12] % vol

Débit de chlore calculée [0 - 2] L/h

Le ratio H₂O/Cl [3 - 7]

Le paramètre influent la température, la teneur en oxygène et la teneur en chlore.

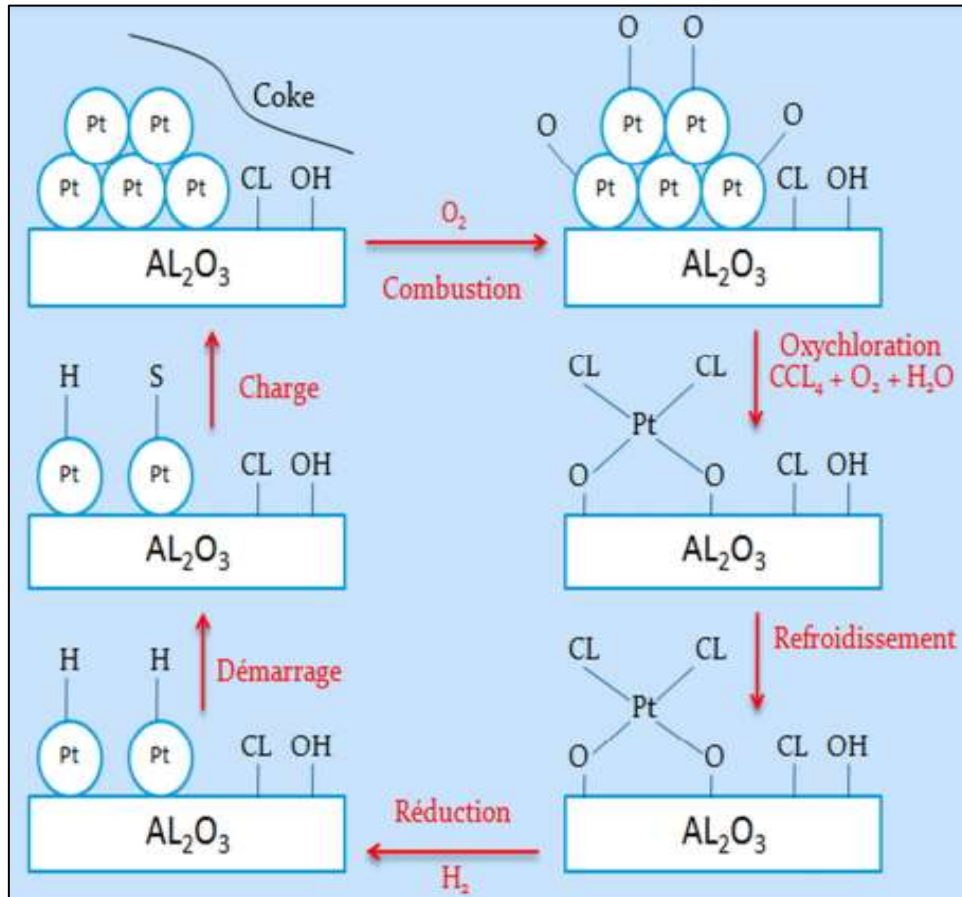


Figure II.9. Cycle d'activation-régénération [21].

II.5. Préparation du plan d'expériences

II.5.1. Objectifs

Le processus d'optimisation des paramètres est une étape importante dans l'étude de l'efficacité d'élimination du % C. Pour ce faire, le plan de Doehlert, considéré comme une méthode de surface de réponse, est appliquée.

Deux objectifs principaux sont visés :

(1) Etablir un modèle de régression rassemblant les principales variables opérationnelles (facteurs) ;

(2) Etudier les facteurs influençant la régénération afin d'optimiser l'efficacité du catalyseur.

II.5.2. Réponse

Les réponses choisies sont le rendement d'élimination du carbone (C%) et le pourcentage du soufre (S%).

II.5.3. Application du plan de Doehlert

Lors de l'étude expérimentale, la variation des rendements de régénération de catalyseur n'est pas toujours linéaire pour l'ensemble des facteurs étudiés, et il implique au minimum trois niveaux de variation des facteurs.

Dans le cas de ce plan, une équation polynomiale de second ordre (eq. II.2) est souvent utilisé dans les études d'optimisation des processus [22] [23].

$$\hat{Y}_e = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i x_i + \sum_{i=1}^n b_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n b_{ij} x_i x_j \quad (\text{eq. II.1})$$

Où Y_e est la réponse, b_0 est une constante (moyenne), b_i sont les coefficients linéaires, b_{ij} sont les coefficients d'interaction, b_{ii} sont les coefficients quadratiques, x_i et x_j sont les valeurs des variables codées. Chaque paramètre peut être exprimé à la fois en valeur codée et en valeur réelle. Les plages et les niveaux des variables étudiées dans cette étude sont donnés dans le tableau (II.1). Il est à noter que le choix du nombre de niveaux de paramètres est lié aux informations disponibles sur les facteurs importants ou problématiques.

Le nombre d'expériences requises (N) est donné par $N = k^2 + k + N_0$, où k est le nombre de facteurs et N_0 est le nombre de points centraux. Réplique au niveau central des facteurs effectuée pour valider le modèle au moyen d'une estimation de la variance expérimentale.

Les expériences sont effectuées au moins deux fois, si nécessaire, des expériences supplémentaires sont effectuées. Lorsque quatre (04) variables sont pris en compte, 23 expériences sont requises. Les quatre paramètres d'étude de la régénération du catalyseur CCR 401 sélectionnés sont le débit de catalyseur Q_{cat} (X1) ; la teneur en oxygène dans la zone de combustion $[O_2]_{comb}$ (X2), la teneur en oxygène dans la zone calcination $[O_2]_{cal}$ (X3) et la teneur en chlore dans la zone d'oxycloration Q_{Cl_2} (X4). Dans le tableau (II.1), les niveaux bas (-1) et hauts (+1) sont mentionnés pour les paramètres étudiés. Ces gammes de variation des variables sont fixées suite aux valeurs prises au niveau de la raffinerie d'Alger.

Le tableau (II.1) regroupe les différentes expériences à réaliser.

Partie II
Modélisation et Optimisation du procédé de régénération du catalyseur CR 401

Tableau II.1. Domaine expérimental et niveaux des facteurs étudiés.

Symbole	Variables	Niveaux	
		-1	+1
X ₁	Débit de catalyseur Q_{cat} (kg.h ⁻¹)	276	483
X ₂	Teneur en oxygène [O ₂] _{comb} (% vol)	0,58	0,89
X ₃	Teneur en oxygène [O ₂] _{cal} (% vol)	5,14	9,65
X ₄	la teneur en chlore Q_{Cl_2} (L/h)	0,5	2,13

Tableau II.2. Matrice de conception Doehlert pour la régénération du catalyseur CR401.

Date	N° d'exp	Variables codées				Variables réelles				Réponses	
		X1	X2	X3	X4	Q _{cat} (Kg.h ⁻¹)	[O ₂] _{comb} (% vol)	[O ₂] _{cal} (% vol)	Q _{cl} (l/h)	Y1 (%)	Y2 (%)
24/07/22	1	0,000	0,000	0,000	0,000	379,50	0,767	7,395	1,315	95,667	0,036
24/07/22	2	0,000	0,000	0,000	0,000	379,50	0,767	7,395	1,315	95,667	0,036
24/07/22	3	0,000	0000	0,000	0,000	379,50	0,767	7,395	1,315	95,667	0,036
19/06/22	4	1,000	0,000	0,000	0,000	483,00	0,735	7,395	1,315	96,515	0,058
09/10/22	5	0,500	0,866	0,000	0,000	431,25	0,869	7,395	1,315	96,188	0,074
20/06/22	6	0,500	0,289	0,817	0,000	431,25	0,779	9,230	1,315	97,029	0,018
09/10/22	7	0,500	0,289	0,204	0,791	431,25	0,779	7,815	1,959	96,188	0,074
25/12/22	8	-1,000	0,000	0,000	0,000	276,00	0,735	7,395	1,315	96,25	0,006
20/07/22	9	-0,500	-0,866	0,000	0,000	327,75	0,600	7,395	1,315	96,521	0,025
21/12/22	10	-0,500	-0,289	-0,817	0,000	327,75	0,690	5,552	1,315	94,042	0,014
16/03/22	11	-0,500	-0,289	-0,204	-0,791	327,75	0,690	6,934	0,670	97,777	0,023
08/09/22	12	0,500	-0,866	0,000	0,000	431,25	0,600	7,395	1,315	98,008	0,091
07/08/22	13	0,500	-0,289	-0,817	0,000	431,25	0,690	5,550	1,315	96,511	0,085
09/10/22	14	0,500	-0,289	-0,204	-0,791	431,25	0,690	6,934	0,670	97,029	0,018
29/06/22	15	-0,500	+0,866	0,000	0,000	327,75	0,869	7,395	1,315	97,202	0,03
24/07/22	16	0,000	0,577	-0,817	0,000	379,50	0,824	5,552	1,315	95,667	0,036
11/12/22	17	0,000	0,577	-0,817	0,000	379,50	0,824	6,934	1,315	90,808	0,033
24/02/23	18	-0,500	0,289	0,817	0,000	327,75	0,779	9,230	1,315	96,666	0,028
01/05/22	19	0,000	-0,577	0,817	0,000	379,50	0,645	9,230	1,315	97,849	0,048
21/09/22	20	0,000	0,000	0,613	-0,791	379,50	0,735	8,777	0,670	95,802	0,069
29/06/22	21	-0,500	0,289	0,204	0,791	327,75	0,779	7,855	1,959	97,202	0,03
03/08/22	22	0,000	-0,577	0,204	0,791	379,50	0,645	7,855	1,315	95,382	0,038
04/08/22	23	0,000	0,000	-0,613	0,791	379,5	0,735	6,012	1,315	96,562	0,045

II.5.4. Analyse statistique des résultats

Pour déterminer le modèle final, une analyse statistique est effectuée, en appliquant le test t-Student et l'analyse de la variance (ANOVA), L'exploitation des résultats expérimentaux, dans le cadre de l'analyse statistique, est exécutée par le logiciel JMP 8.0.

La première étape consiste à calculer les valeurs " ti " des paramètres de Student (faites par le logiciel) pour chaque coefficient du modèle " bi ", et à les comparer aux valeurs de probabilité (p) pour un niveau donné de significativité ($\alpha = 5\%$).

Un coefficient "bi" est significatif, si sa valeur de probabilité (p) est inférieure à 5% (0,05), sinon, il est considéré comme non significatif. Dans la deuxième étape, l'ANOVA est effectuée, le logiciel donne la valeur du paramètre de Fischer (test F) et sa probabilité sera comparée à (α). Le modèle proposé est validé si la valeur de la probabilité est inférieure à (5 %).

Les réponses sont le rendement d'élimination du carbone (Y1(%)) et le pourcentage de soufre (Y2(%)). L'analyse est réalisée en prenant en considération chaque réponse à part. Dans chaque analyse, les paramètres statistiques à prendre en considération sont :

- Paramètre statistique de Fisher (F) ;
- Critère de Cp de Mallows ;
- Critère d'information d'Akaike (AIC) ;
- Comparaison des coefficients de détermination (R^2 et R^2_{adj}) ;
- Analyse de la variance (ANOVA).

A. Cas de la réponse du rendement d'élimination du carbone Y1

En appliquant une méthode itérative à l'aide du logiciel JMP, nous avons pu déterminer les coefficients du modèle statistiquement significatifs. Les résultats des différents calculs sont donnés dans le tableau (II.3).

Tableau II.3. Estimation des coefficients de régression pour le rendement d'élimination du carbone Y1(%).

Paramètre	Estimation	"F Ratio"	"Prob>F"
Constante	95,87	0,00	<0,0001
X ₂	-0,88	4,30	0,0527
X ₃	0,90	4,58	0,0463
X ₂ *X ₄	6,30	26,34	<0,0001
X ₂ *X ₂	1,44	3,68	0,0708

Les paramètres du tableau II.3 sont les paramètres significatifs basés sur le calcul du paramètre statistique de Fischer.

Les calculs basés sur les autres critères statistiques sont regroupés dans le tableau (II.4).

Tableau II.4. Calcul des différents paramètres statistiques pour différents modèles incluant "p" termes.

Cp	p	AIC	R ²	R ² _{adj}
15	15	166,89	0,808	0,470
13	14	143,01	0,807	0,528
11	13	125,37	0,803	0,567
6	9	90,71	0,727	0,572
2	6	75,62	0,705	0,619

D'après ces résultats, il est évident qu'un modèle à six degrés de liberté sera le plus approprié pour ajuster les données expérimentales avec **AIC = 75,62** (le plus faible) et un **R² = 0,705** très proche de **R²_{adj} = 0,619**.

Le modèle final validée dans ce cas peut s'écrire sous la forme (éq.II.2) :

$$Y1 = 95,87 - 0,88 * X_2 + 0,90 * X_3 + 6,30 * X_2 * X_4 + 1,44 * X_2^2 \quad (\text{éq.II.2})$$

Pour mieux visualiser la relation de régression, les valeurs observées sont tracées et comparées avec les valeurs prédictives, calculées à partir de (eq II.2) de la réponse Y1 de deux manières différentes (figures II.10 et II.11).

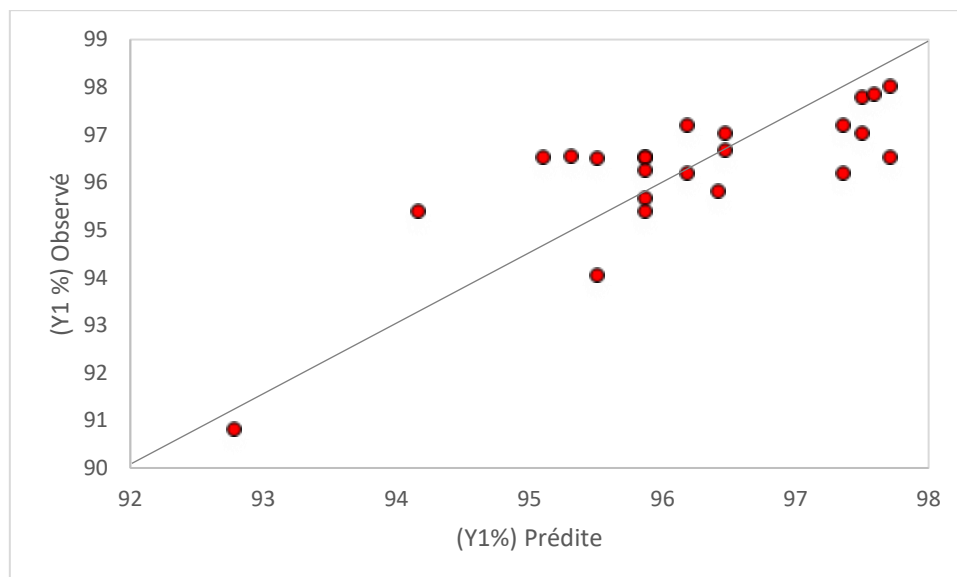


Figure II.10. Courbes des valeurs observées en fonction des valeurs prédites du rendement d'élimination de Carbone (Y1%) .

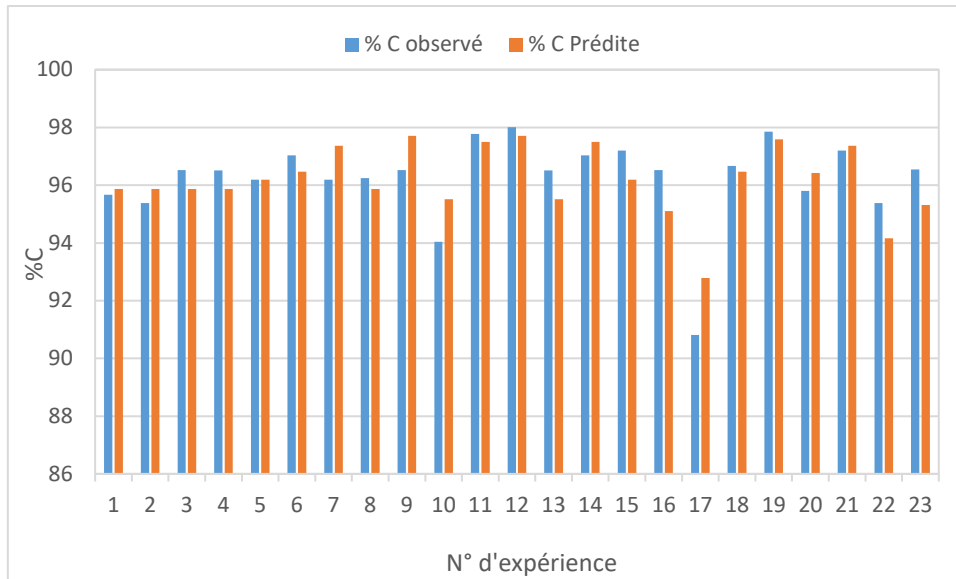


Figure II.11. Représentation graphique des réponses expérimentales et prévues du rendement d'élimination de Carbone (Y1%).

La courbe des valeurs observée en fonction des valeurs prédites (Figure II.11) montre bien que le modèle polynomial d'ordre deux corrèle bien les données de la raffinerie. Les valeurs des coefficients de détermination obtenus sont relativement élevées, et peu différents, suggérant ainsi une bonne signification des modèles (eq. II.2).

Afin de compléter cette analyse et de confirmer la validation du modèle choisi, une ANOVA est réalisée, les résultats obtenus sont présentés dans le tableau (II.5). Étant donné que la valeur de la probabilité du paramètre de Fischer est très faible (< 5%), le modèle avec six degrés de liberté est à retenir.

Tableau II.5. Analyse de la variance (ANOVA) pour le rendement de dégradation Y1(%).

ANOVA					
Source	DDL	SM	CM	Valeur de F	Prob. > F
Modèle	4	32,084	8,021	8,96	0,0004*
Résidu	18	16,109	0,894		
Total	22	48,193			
MANQUE D'AJUSTEMENT					
Manque d'ajustement	8	9,932	1,24	2,01	0,149
Erreur pure	10	6,176	0,617		
Erreur Total	18	16,10			
DDL : degré de liberté, SM : sommes des carrés, CM : carré moyen					

B. Cas de la réponse du pourcentage de soufre Y2

De la même manière, la méthode itérative proposée par le logiciel JMP est appliquée. Les coefficients calculés et qui sont statistiquement significatifs sont regroupés dans le tableau (II.6).

Tableau II.6. Estimation des coefficients de régression pour le pourcentage de soufre Y2(%).

Paramètre	Estimation	"F Ratio"	"Prob>F"
Constante	0,036	0,00	<0,0001*
X ₁	0,031	26,70	<0,0001*
X ₁ *X ₃	-0,049	8,88	0,0084*
X ₁ *X ₄	0,044	6,11	0,0243*
X ₃ *X ₄	-0,038	4,97	0,0396*
X ₂ *X ₂	0,024	5,14	0,0362*

Tableau II.7. Calcul des différents paramètres statistiques pour différents modèles incluant "p" termes.

Cp	p	AIC	R ²	R ² _{adj}
15	15	-21,49	0,785	0,411
13	14	-45,55	0,785	0,475
11	13	-63,55	0,785	0,520
12	10	-84,27	0,608	0,333
8	7	-100,49	0,544	0,373
5	5	-108,29	0,736	0,659

Habituellement, l'AIC est positif ; toutefois, il peut être modifié par toute constante additive, et certaines modifications peuvent entraîner des valeurs négatives de l'AIC [22]. Ce n'est pas la taille absolue de la valeur de l'AIC, mais les valeurs relatives sur l'ensemble des modèles considérés, et en particulier les différences entre les valeurs de l'AIC, qui sont importantes.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau (II.8).

Tableau II.8. Analyse de la variance (ANOVA) pour le rendement de dégradation Y2 (%).

ANOVA					
Source	DDL	SM	CM	Valeur de F	Prob. > F
Modèle	5	0,0087	0,0017	9,52	0,0002*
Résidu	17	0,0031	0,0001		
Total	22	0,0119			

MANQUE D'AJUSTEMENT					
Manque d'ajustement	15	0,0031	0,0002	-	-
Erreur pure	2	0,0000	0,0000		
Erreur Total	17	0,0031			

DDL : degré de liberté, SM : **sommes des carrées**, CM : **carré moyen**

Les valeurs des coefficients de détermination obtenus sont relativement élevées, et peu différents, suggérant ainsi une bonne signification du modèle.

Le modèle final validée dans ce cas peut s'écrire sous la forme (éq.II.3) :

$$Y2 = 0,036 - 0,031 * X_1 - 0,049 * X_1 * X_3 + 0,044 * X_1 * X_4 - 0,038 * X_3 * X_4 + 0,024 * X_2^2 \quad (\text{eq.II.3})$$

Pour mieux visualiser la relation de régression, les valeurs observées sont tracées et comparées avec les valeurs prédictives, calculées à partir de (eq II.3) de la réponse Y2 de deux manières différentes (figures II.12 et II.13).

La distribution des valeurs expérimentales et prédites près de la ligne bissectrice est bonne. En effet, les valeurs du coefficient de régression ($R^2 = 0,73$) et du coefficient ajusté ($R^2_{\text{adj}} = 0,66$) sont proches, alors le modèle quadratique suggéré est adéquat pour prédire la réponse des données expérimentales, ce qui confirme la qualité de l'ajustement.

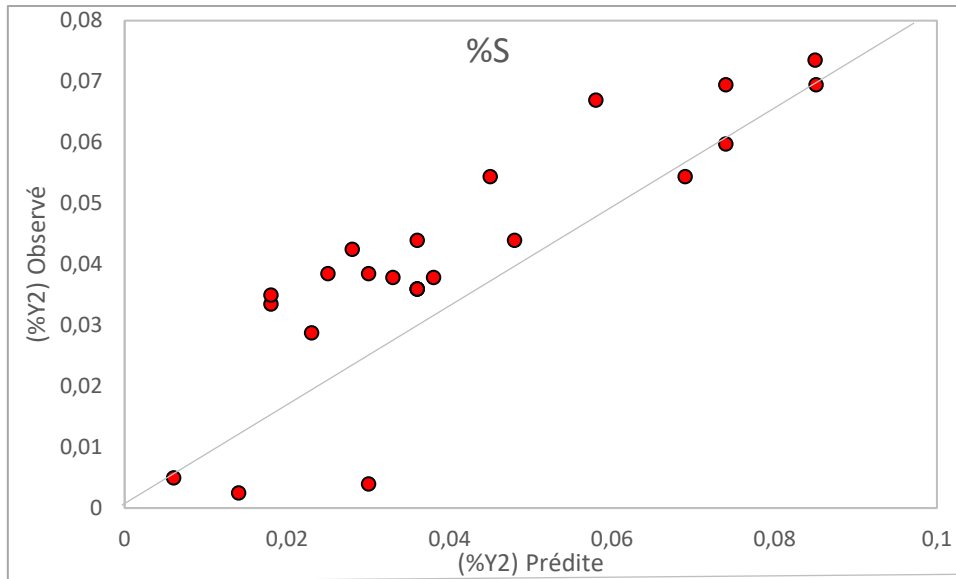


Figure II.12. Courbes des valeurs observées en fonction des valeurs prédites du pourcentage de soufre (Y2%).

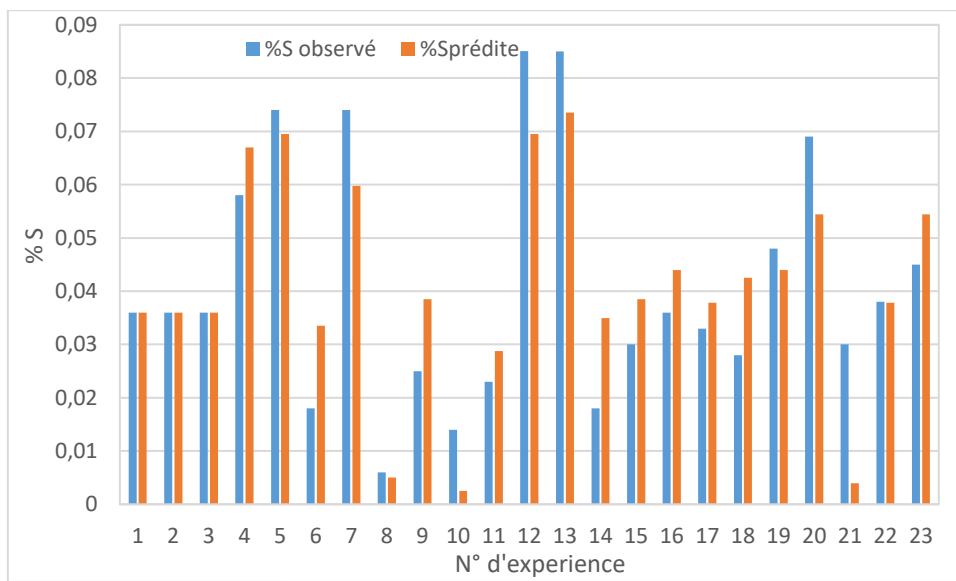


Figure II.13. Représentation graphique des réponses expérimentales et prévues du pourcentage de soufre (Y2%).

II.5.5. Effet des principaux facteurs

On parle d'effet principal, lorsque les différents niveaux d'un facteur ont une incidence sur la réponse. Un graphique des effets principaux permet d'examiner la moyenne de la réponse à chaque niveau de facteur, reliés (les niveaux) par une ligne. Les figures (II.14) et (II.15) représentent l'effet principal de chaque paramètre quand les autres variables sont maintenues à un niveau constant. Ce niveau constant est le niveau central de chacun des variables.

Lorsque la ligne est horizontale (parallèle à l'axe des X), aucun effet principal n'est présent.

Le débit de catalyseur et la teneur de chlore semblent n'avoir aucune incidence sur le rendement du carbone, car la ligne est horizontale. De plus la teneur en oxygène de calcination et le débit de chlore ne présentent aucun effet principal sur le pourcentage en soufre.

Lorsque la ligne n'est pas horizontale, il existe un effet principal. Différents niveaux d'un facteur affectent différemment la réponse. Plus la pente de la ligne est élevée, plus la valeur de l'effet principal est importante.

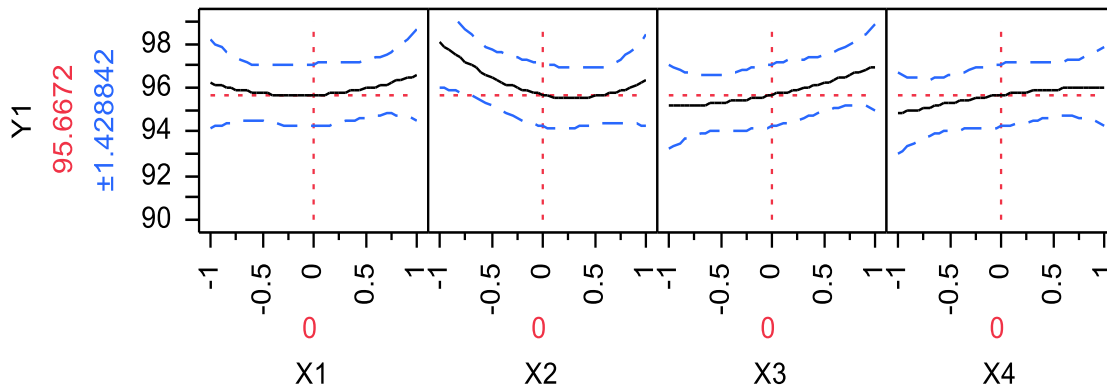


Figure II.14. Graphique des effets principaux des facteurs (cas de la réponse Y1).

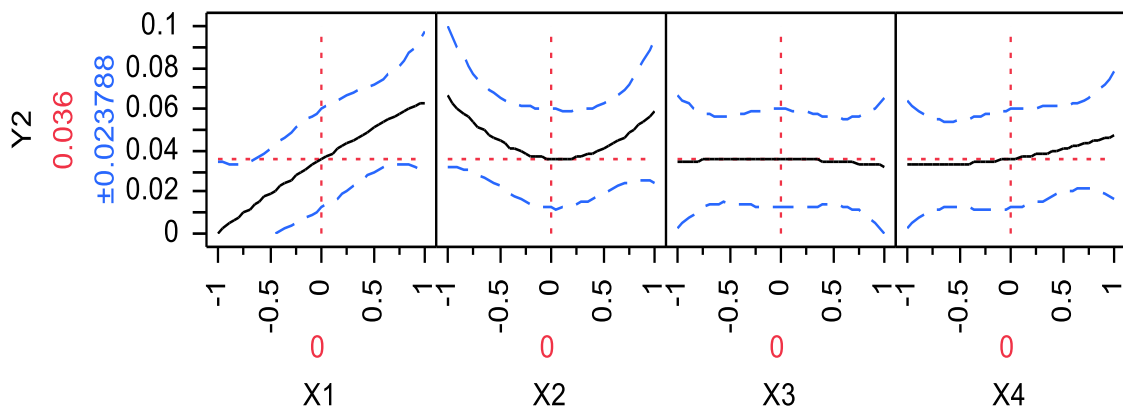


Figure II.15. Graphique des effets principaux des facteurs (cas de la réponse Y2).

II.5.6. Effet des interactions des facteurs

Le débit de chlore est un paramètre qui présente une forte interaction avec la teneur en oxygène dans la zone de combustion $[O_2]_{comb}$ (Figure II.16-A), afin d'améliorer le rendement d'élimination du carbone, il faut diminuer la teneur en oxygène de combustion $[O_2]_{comb}$ et augmenter le débit de chlore d'oxychloration Q_{Cl_2} , en outre, lorsque $[O_2]_{comb} = 0,89\%$ vol, il est possible d'éliminer environ 98 % du carbone.

La figure (II.16-B) montre un effet de synergie très important entre la teneur en oxygène de calcination $[O_2]_{cal}$ et le débit de catalyseur Q_{cat} , par conséquent pour avoir un pourcentage en

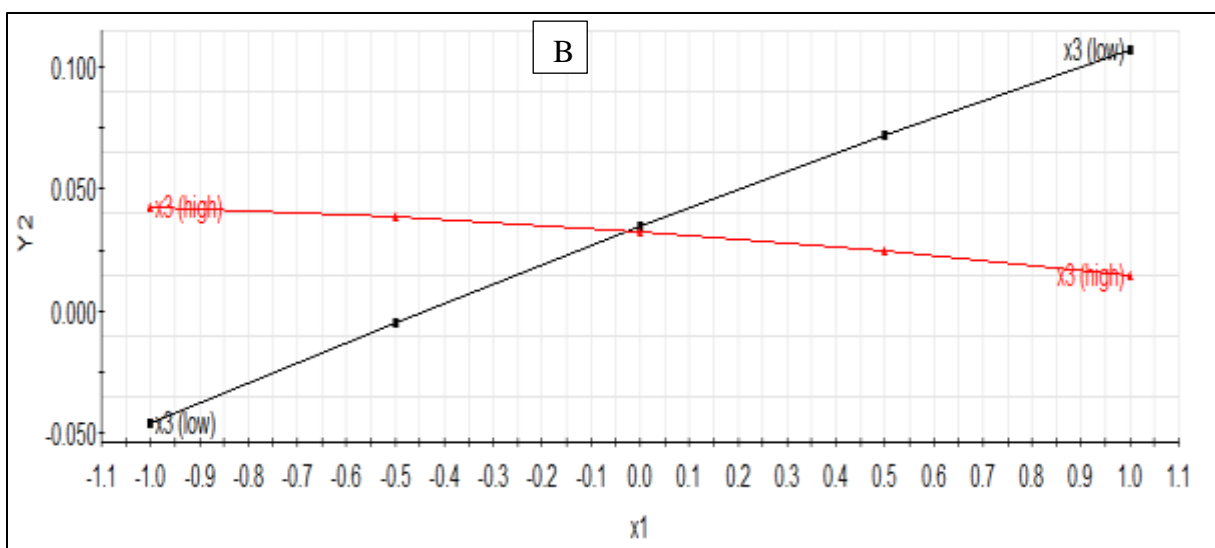
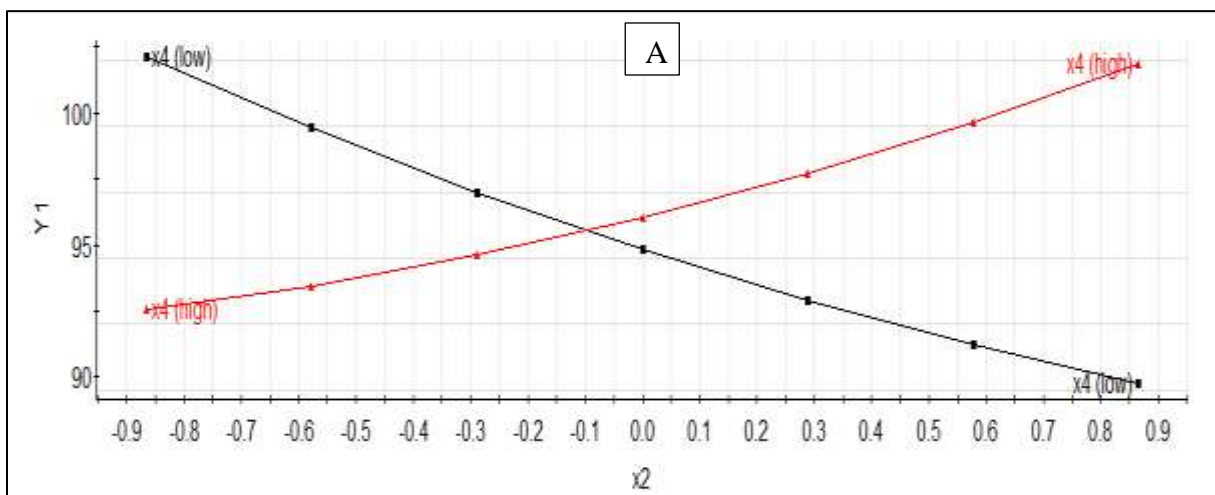
Partie II

Modélisation et Optimisation du procédé de régénération du catalyseur CR 401

soufre minimal environ 0,03% il va falloir augmenter la teneur en oxygène de calcination et diminuer le débit du catalyseur.

La figure (II.16-C) montre un effet d'interaction entre le débit de catalyseur et le débit de chlore, cela signifie que l'augmentation des débits de catalyseur et de chlore aide à améliorer le rendement d'élimination de carbone. La figure (II.16-D) montre un effet d'interaction élevé peut exister entre le débit de chlore et la teneur en oxygène de calcination $[O_2]_{cal}$, pour améliorer le rendement d'élimination de Carbone il faut augmenter la teneur en oxygène de la zone de calcination ainsi que le débit de chlore en zone d'oxychloration.

En résumé, pour améliorer le rendement d'élimination de carbone il faut diminuer la teneur en oxygène en zone de combustion $[O_2]_{comb}$, augmenter le débit du chlore en zone d'oxychloration Q_{Cl_2} , augmenter la teneur en oxygène dans la zone de calcination $[O_2]_{cal}$ et diminuer le débit du catalyseur Q_{cat} .



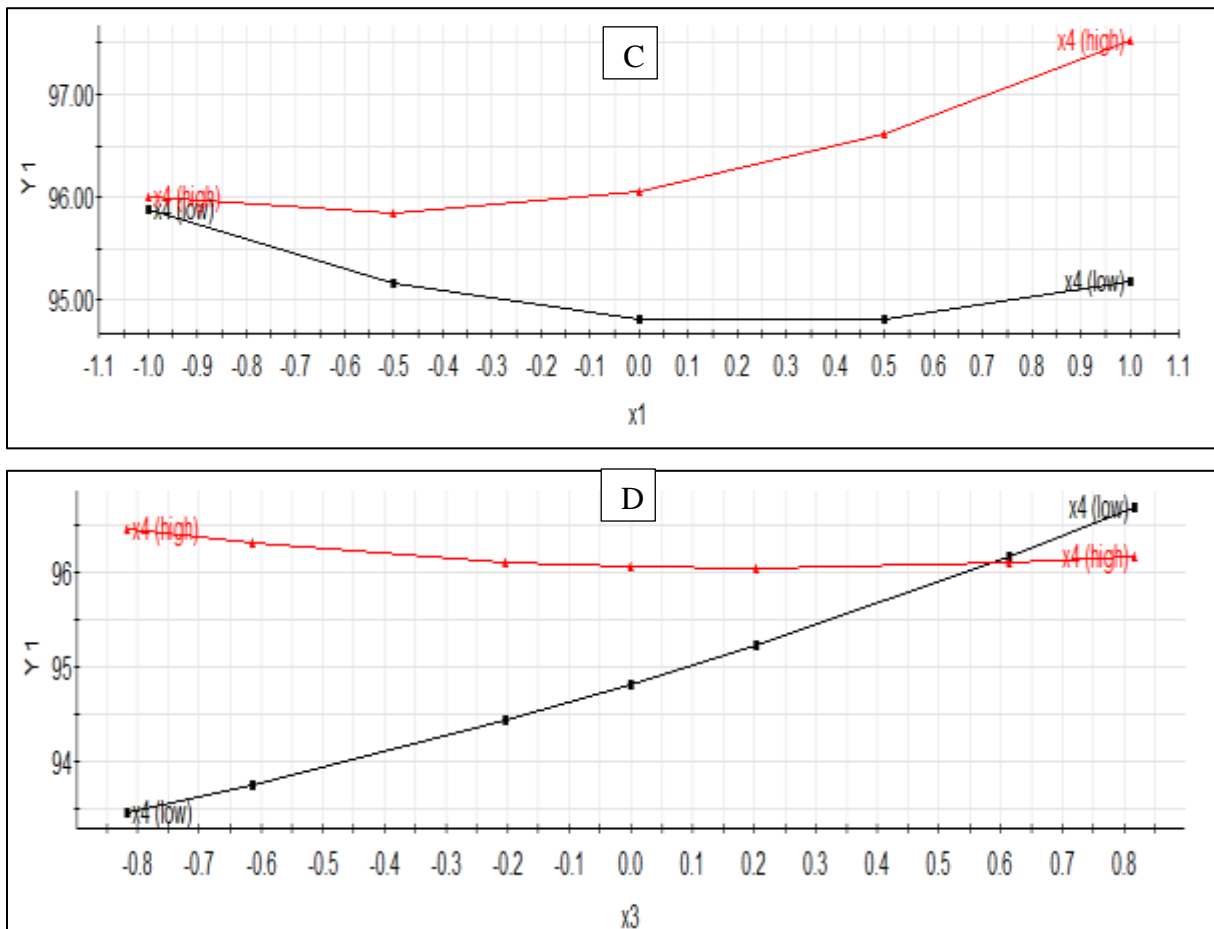


Figure II.16. Effet des interactions des facteurs sur le pourcentage de carbone (% Y1) et le pourcentage de soufre (% Y2).

II.5.7. Détermination des conditions optimales

Pour déterminer les conditions optimales, plusieurs méthodes existent. La méthode analytique utilisée par le logiciel JMP 8 montre que dans le cas des deux réponses, il n'existe pas d'optimum dans le domaine de variation des différents facteurs. Afin de confirmer ce résultat, nous avons utilisé le logiciel Modde 6.

II.5.7.1. Cas rendement d'élimination du carbone (%Y1)

Dans ce cas, le modèle à prendre en considération est celui donné par l'équation (eq.II.2).

Les différentes surfaces de réponse possibles entre les facteurs principaux pris deux à deux sont tracées dans les figures II.17 A-F.

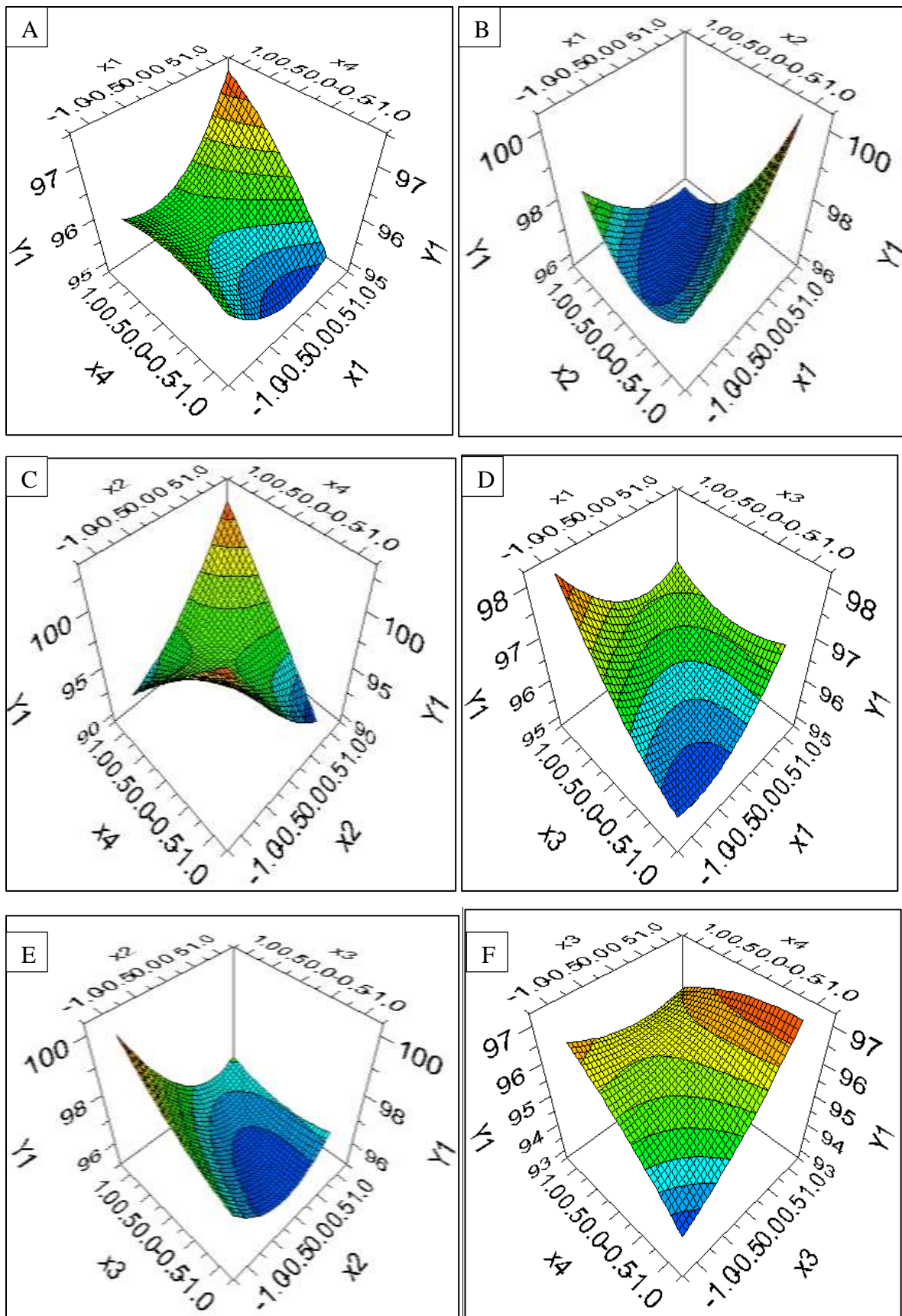


Figure II.17 A-F. Courbes de surfaces de réponse (A:(X_1 - X_4) ; B:(X_1 - X_2) ; C:(X_2 - X_4) ; D:(X_1 - X_3) ; E:(X_3 - X_2) ; F:(X_3 - X_4)).

Il est clair qu'aucune surface ne présente un maximum, les modèles finaux (eq. II.2) et (eq. II.3) présente un point critique du type selle de cheval, ce qui implique qu'aucun maximum ne peut exister dans les domaines d'étude. Dans le domaine de l'optimisation multi variable, lorsque la valeur optimale n'existe pas dans un domaine limité compact, le théorème des valeurs extrêmes (théorie de Weierstrass) est appliqué pour résoudre ce problème [24]. Dans ce contexte, il faut tenir compte des limites de domaines d'étude pour déterminer la valeur la plus élevée, qui est considéré comme l'optimum. Dans ce cas, il est suggéré que l'optimum peut être déterminé sur la base des résultats expérimentaux, en tenant compte des rendements d'élimination les plus élevés. La figure (II.11) montre que le rendement maximal d'élimination de carbone est de 98 %, est obtenu dans l'essai N° 12, dans les conditions expérimentales de $Q_{cat} = 431,25$ (kg/h) ; $[O_2]_{comb} = 0,69$ % vol ; $[O_2]_{cal} = 7,39$ % vol ; $Q_{Cl_2} = 1,315$ l/h.

Pour mieux visualiser ces conditions optimales, nous avons élaboré les courbes iso-réponse (figure II.18) à l'aide du logiciel Modde 6. Pour ce faire, nous avons maintenu X_1 et X_3 à leur niveau moyen, et on fait varier les deux autres paramètres X_2 et X_4 . Cette figure montre bien que les rendements les plus élevés (> 96 %) sont obtenus dans la région où le débit de chlore et le $[O_2]_{comb}$ sont à leur faible valeur.

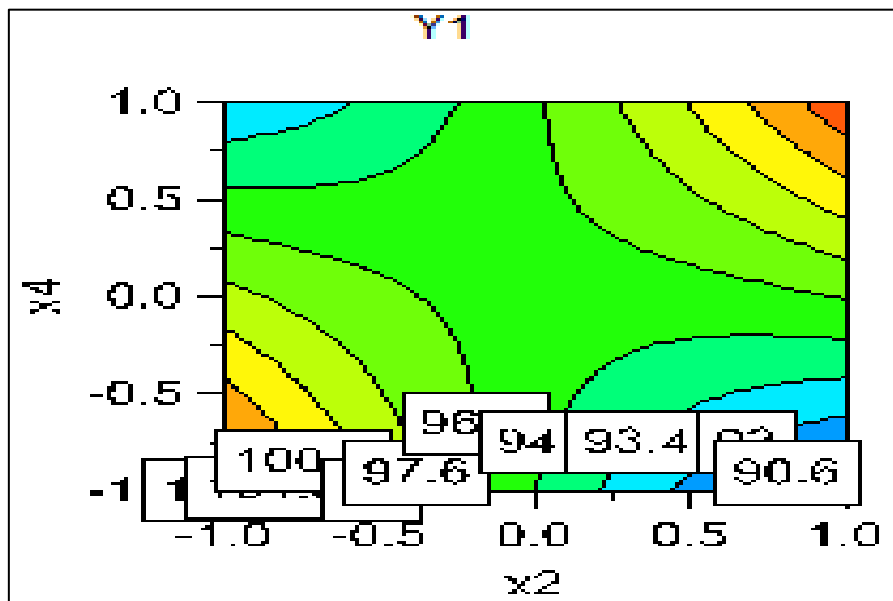


Figure II.18. Courbes iso-réponse à $X_1=0$ et $X_3=0$.

II.5.7.2. Cas de pourcentage de soufre (%Y2)

Dans ce cas, le modèle à prendre en considération est celui donné par l'équation (eq.II.3).

Les différentes surfaces de réponse possibles entre les facteurs principaux pris deux à deux sont tracées dans les figures II.19. A-F.

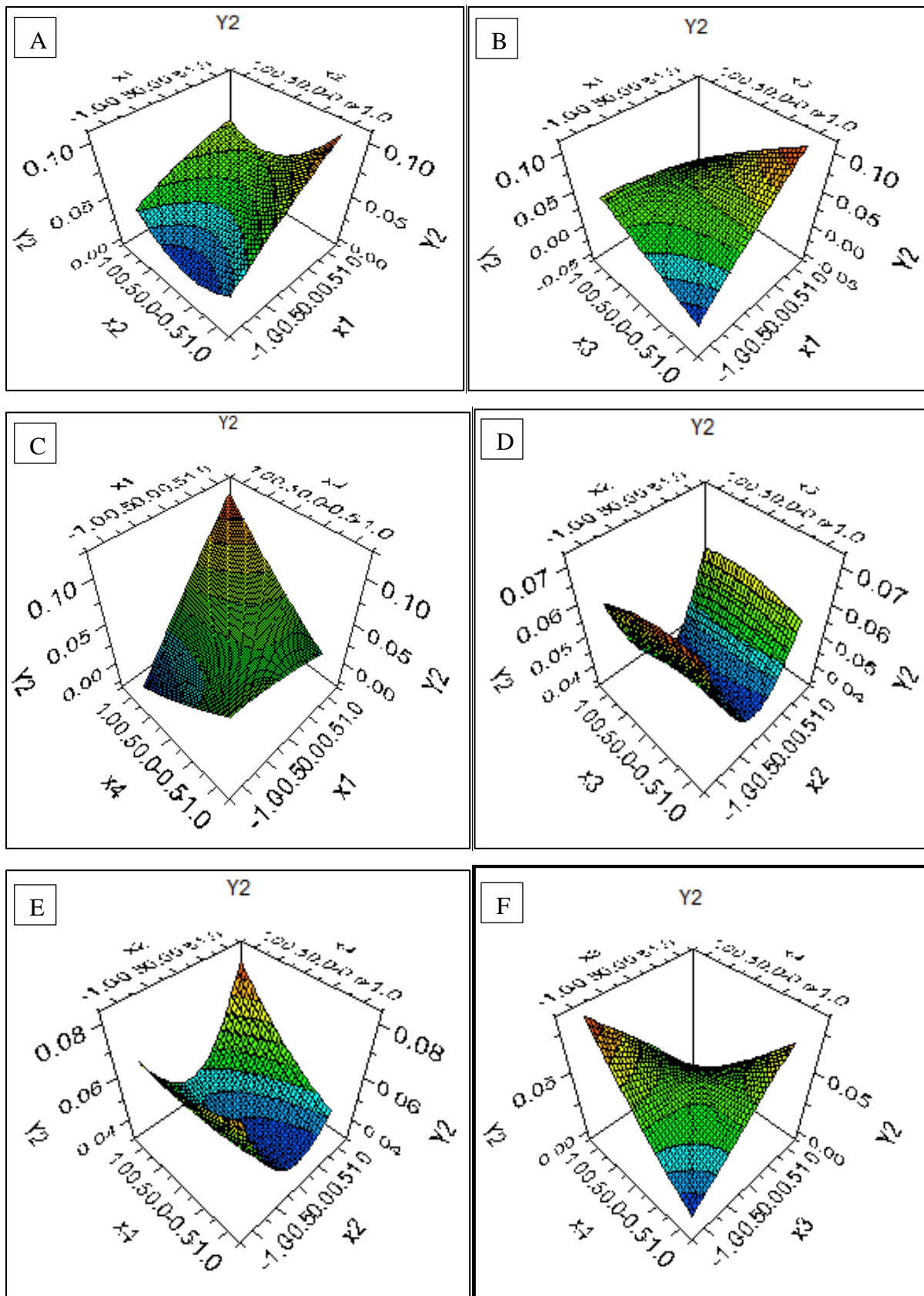


Figure II.19. A-F. Courbes de surfaces de réponse (A:(X1-X2);B:(X1-X3);C:(X1-X4);D:(X2-X3);E:(X2-X4);F:(X3-X4)).

De la même manière, on constate qu'aucune surface ne présente un maximum, par conséquent le théorème des valeurs extrêmes [24] peut être appliqué. Le maximum d'abattement est recherché parmi les résultats expérimentaux (matrice d'expérience le rendement maximal d'élimination du soufre est de 0,085 % sont obtenus dans l'essai N° 12, dans les conditions expérimentales de $Q_{cat} = 431,25$ (kg/h) ; $[O_2]_{comb} = 0,69$ % vol ; $[O_2]_{cal} = 7,39$ % vol ; $Q_{Cl_2} = 1,315$ L/h).

II.5.8. Discussion et validation des conditions optimales

L'estimation des valeurs optimales maximisant le rendement d'élimination du carbone est différente de celles qui minimisent le pourcentage d'apparition du soufre à 0,03%, par conséquent l'approche multi-objective a été appliquée pour confirmer les résultats trouvés.

La désirabilité partielle a été estimée dans les conditions de l'essai N ° 12 ($Q_{cat} = 431,25$ (kg/h) ; $[O_2]_{comb} = 0,69$ % vol ; $[O_2]_{cal} = 7,39$ % vol ; $Q_{Cl_2} = 1,315$ L/h) pour le rendement maximale d'élimination du carbone (%Y1) avec un pourcentage élevé de soufre (%Y2).

Les valeurs de désirabilité partielles pour Y1 et Y2 sont $D1 = 0,927$ et $D2=0,787$ respectivement.

L'objectif principal de cette présente étude est d'avoir après la régénération, un catalyseur qui contient 0% du carbone et 0,03 % du soufre. Par conséquent, il faut trouver une solution compromis satisfaisante, qui correspond à la valeur la plus élevé possible d'Y1 et à la valeur la plus faible possible d'Y2.

Pour atteindre cet objectif, les fonctions de la désirabilité sont tracées à l'aide du logiciel JMP simultanément avec les différents profils des deux réponses par rapport aux paramètres étudiés (Figure II.20).

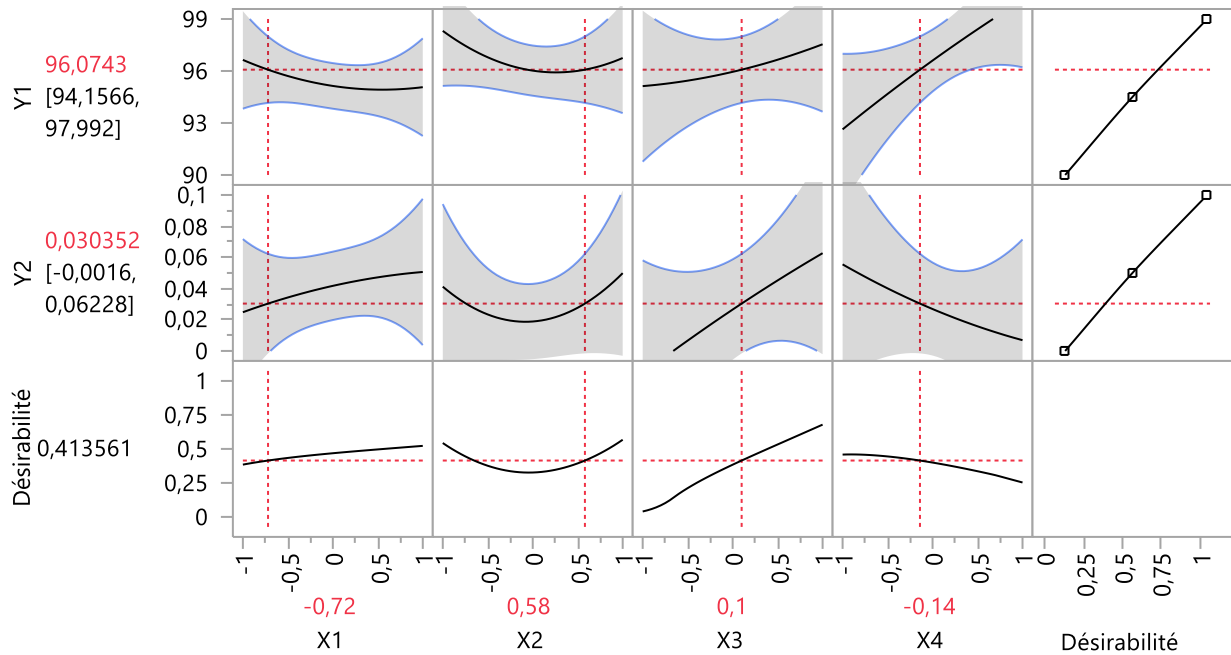


Figure II.20. Profils des réponses et fonction de désirabilité individuelle et globale tracé à l'aide de logiciel JMP.

Les conditions optimales, données en valeur codées et réelles sont regroupées dans le tableau II.9.

Tableau II.9. Conditions optimales en valeurs codées et valeurs réelles.

Conditions optimales				
Valeurs codées	$Q_{cat} = X1 = -0,72$	$[O_2]_{comb} = X2 = 0,58$	$[O_2]_{cal} = X3 = 0,1$	$Q_{cl} = X4 = -0,14$
Valeurs réelles	$Q_{cat} = 304,98$ kg/h	$[O_2]_{comb} = 0,8$ % vol	$[O_2]_{cal} = 7,84$ % vol	$Q_{cl} = 1,20$ L/h

II.6. Résultats d'analyses de chlore, soufre, et carbone du catalyseur avant et après régénération

❖ Chlore :

Cette analyse vise à contrôler la teneur en chlore présent au sein du catalyseur cokéfié et régénérer, Afin de savoir la performance du régénérateur. Les résultats d'analyses de l'année 2022 sont regroupés dans le graphe si présent (figure II-21) :

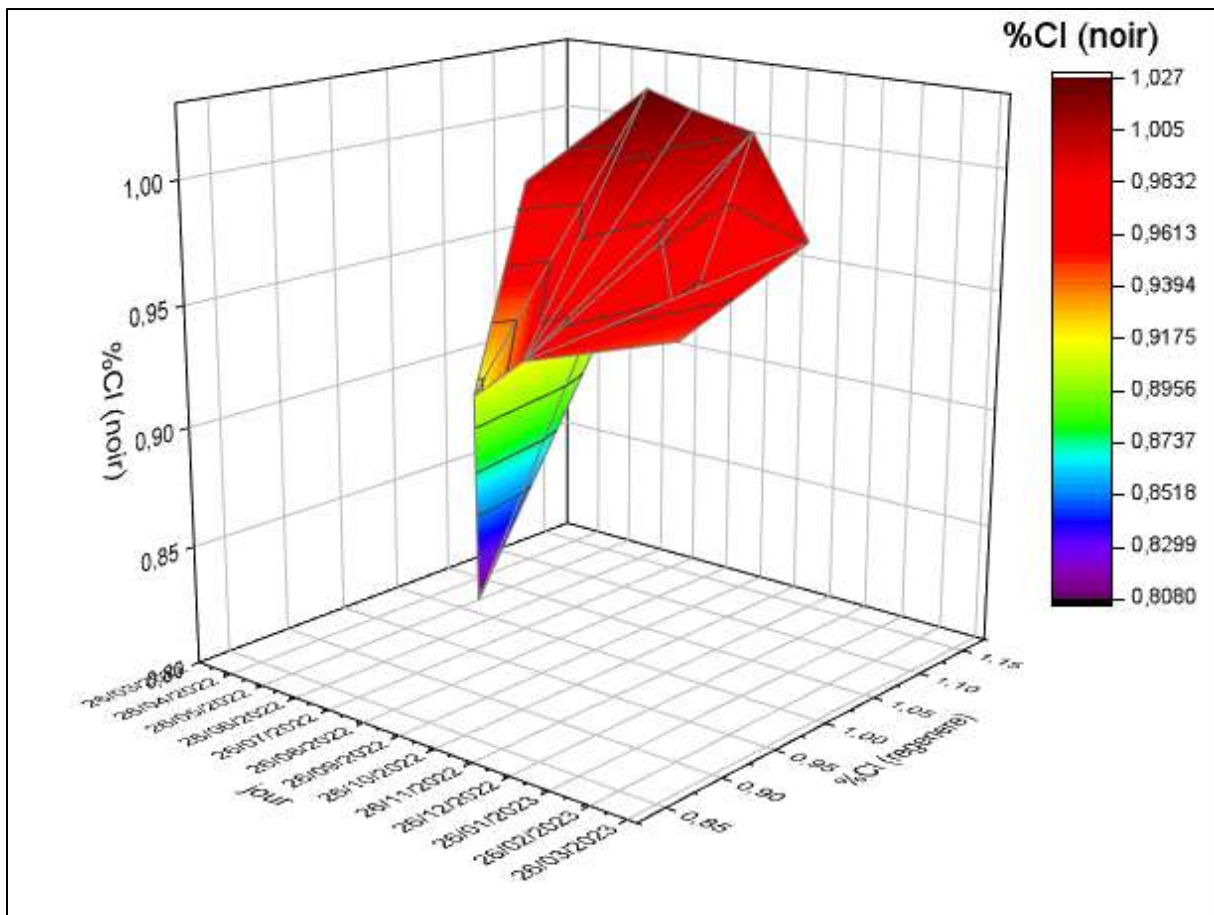


Figure II.21. Représentation graphique des résultats d'analyse de chlore du catalyseur.

Après la régénération, le catalyseur CR 401 présente des teneurs en chlore pratiquement dans les normes exigées ; 0,9% et 1,1% en masse pour le chlore (figure II-21). 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 car elle assure l'isomérisation des naphtènes et des paraffines ainsi que la cyclisation des paraffines.

En conditions réactionnelles, la teneur en chlore sur le catalyseur diminue du fait de la présence d'eau dans la charge et dans l'unité réactionnelle. Le chlore élué traverse le lit de catalyseur et augmente la teneur en chlore sur le catalyseur situé en aval de ce lit. Il en résulte que la teneur en chlore sur le catalyseur n'est pas homogène dans l'ensemble du lit, il se crée des zones qui présentent de plus fortes acidités et qui favorisent un craquage des hydrocarbures ainsi que le cokage du catalyseur [25].

❖ Soufre :

L'analyse du soufre aide à s'avoir si la régénération a été bien faite en éliminant le poison. Les différents résultats d'analyses sont regroupés dans un graphique figure II-22.

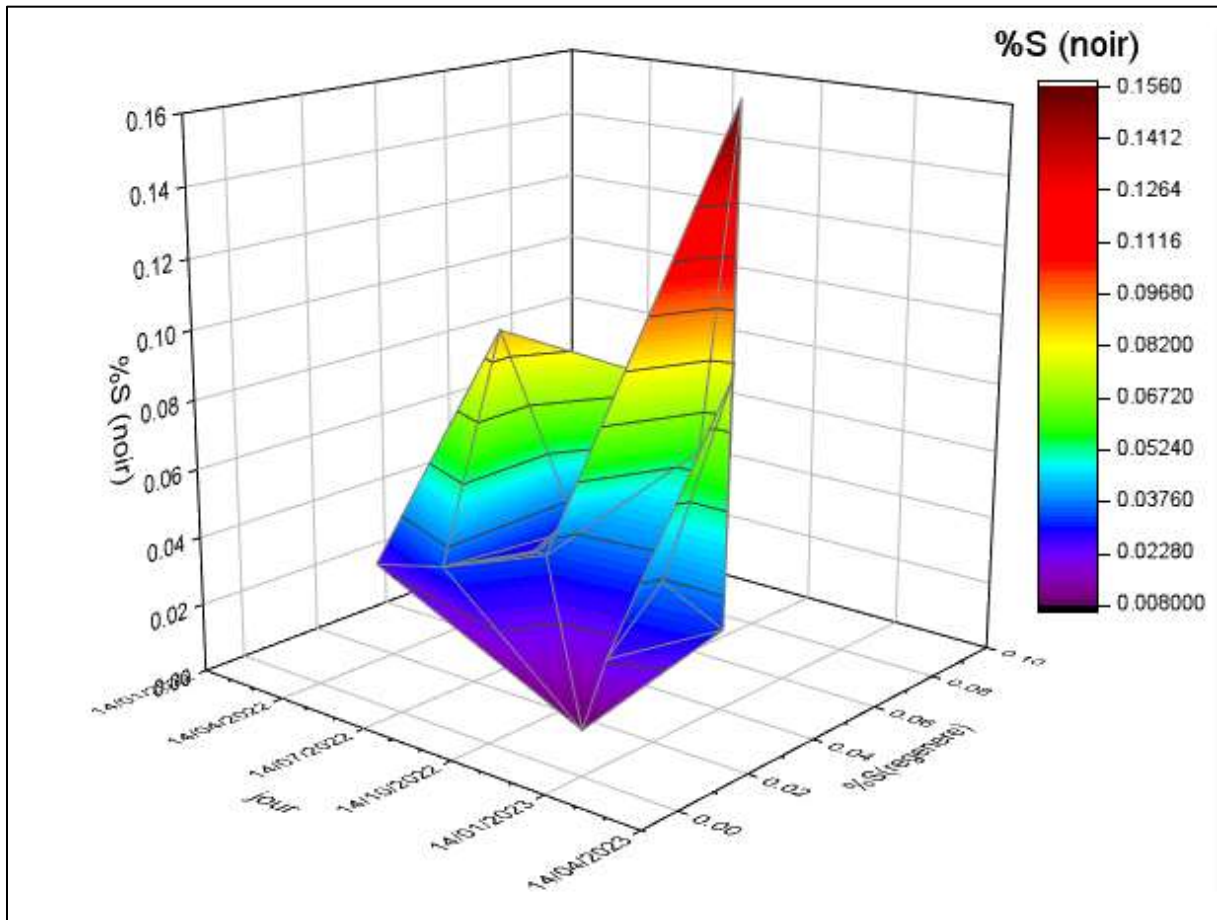


Figure II.22. Représentation graphique des résultats d'analyse de soufre du catalyseur.

D'après la figure II-22 le catalyseur CR 401 après sa régénération présente des teneurs en soufre faible dans les environs de 0,03% en masse de soufre.

D'après une étude faite où ils sont constatés que des catalyseurs de reformage dont le support d'alumine comprend de faibles teneurs en soufre présente une meilleure activité et sont plus stables. De plus, ils permettent d'obtenir un meilleur rendement en composés C5⁺. Les catalyseurs de l'invention ont donc une bonne sélectivité. Leurs utilisations dans un procédé de reformage présentent l'avantage d'injecter moins de chlore dans l'unité de reformage, donc de limiter les risques de corrosion et de réaliser un gain économique. Les catalyseurs étant plus stables et plus sélectifs, la formation de coke est également diminuée [26].

❖ **Carbone :**

L'élimination du carbone est indispensable pour le catalyseur. On regroupe les résultats des analyses dans un graphe ci présent figure II-23 :

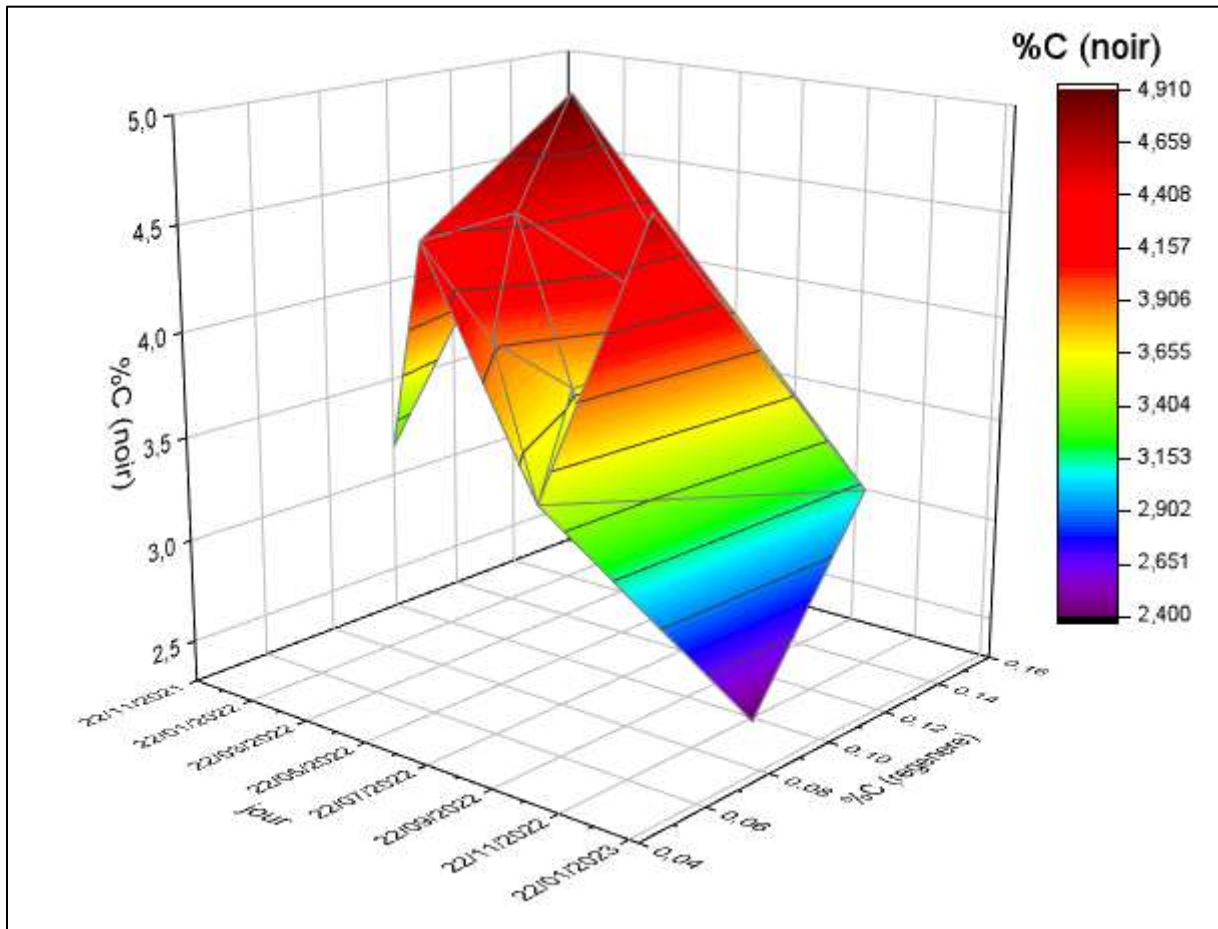


Figure II.23. Représentation graphique des résultats d'analyse de carbone du catalyseur.

On constate qu'il y a eu une élimination du coke jusqu'à atteindre au voisinage de 0% en masse de Carbone, car il est dans l'impossible pour atteindre les 0 % juste dans le cas idéal qui est difficile à l'atteindre.

II.7. Réduction de catalyseur CR 401

L'étape de réduction a pour but la transformation des oxychlorures de platine redispersés à la surface de l'alumine pendant l'oxychloration en platine métallique (redispersions initiale du métal). Cette transformation est réalisée par la réaction chimique suivante qui consomme de l'hydrogène (pur) comme réactif et produit aussi de l'eau.



La présence de l'eau lors de la réduction favorise l'agglomération du platine (mauvaise redispersions) dans ces cas drainé l'eau en continu dans les points bas du circuit.

La réaction de réduction du catalyseur régénéré, présentée dans la figure II-24, est effectuée à l'intérieur de la chambre de réduction 520 D 061 (Annexe A).

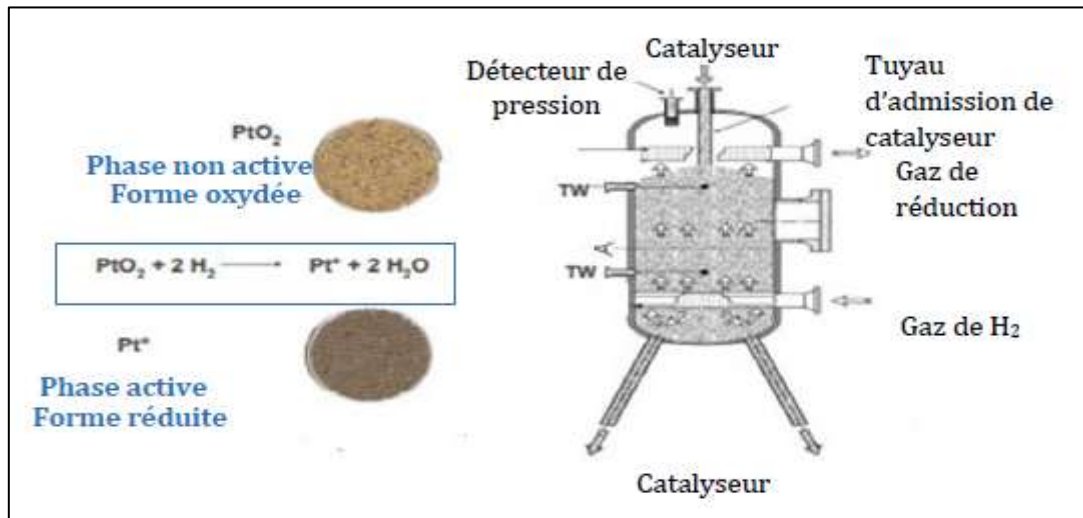


Figure II.24. Chambre de Réduction du catalyseur CR 401 [5].

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 [4] (Voir Annexe A). 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, présentée dans la figure I.7 (voir partie I) [4].

II.7.1. Etude de la zone de réduction

La zone de réduction est la partie du four de régénération où l'air est exclu et où le catalyseur est réduit à une température élevée de 480°C en présence d'un gaz réducteur (l'hydrogène), les paramètres de réduction ont un impact significatif sur la régénération du catalyseur.

La température et la pureté du gaz d'hydrogène garantie une réduction efficace du catalyseur. Pour étudier l'efficacité de la chambre de réduction par le plan d'expérience on a eu des problèmes de manque de donnée et manque d'analyse de la pureté d'hydrogène qui nous ont empêcher de faire la modélisation. Alors nous avons recourt à une autre méthode qui est d'étudier la performance de la zone de réduction via le logiciel d'Origine 18 nous avons représenté dans un histogramme (figure II-25) les paramètres d'entrée et sortie de la

réduction (débit du catalyseur, débit d'hydrogène, ainsi que la température de sortie) pour l'année 2022.

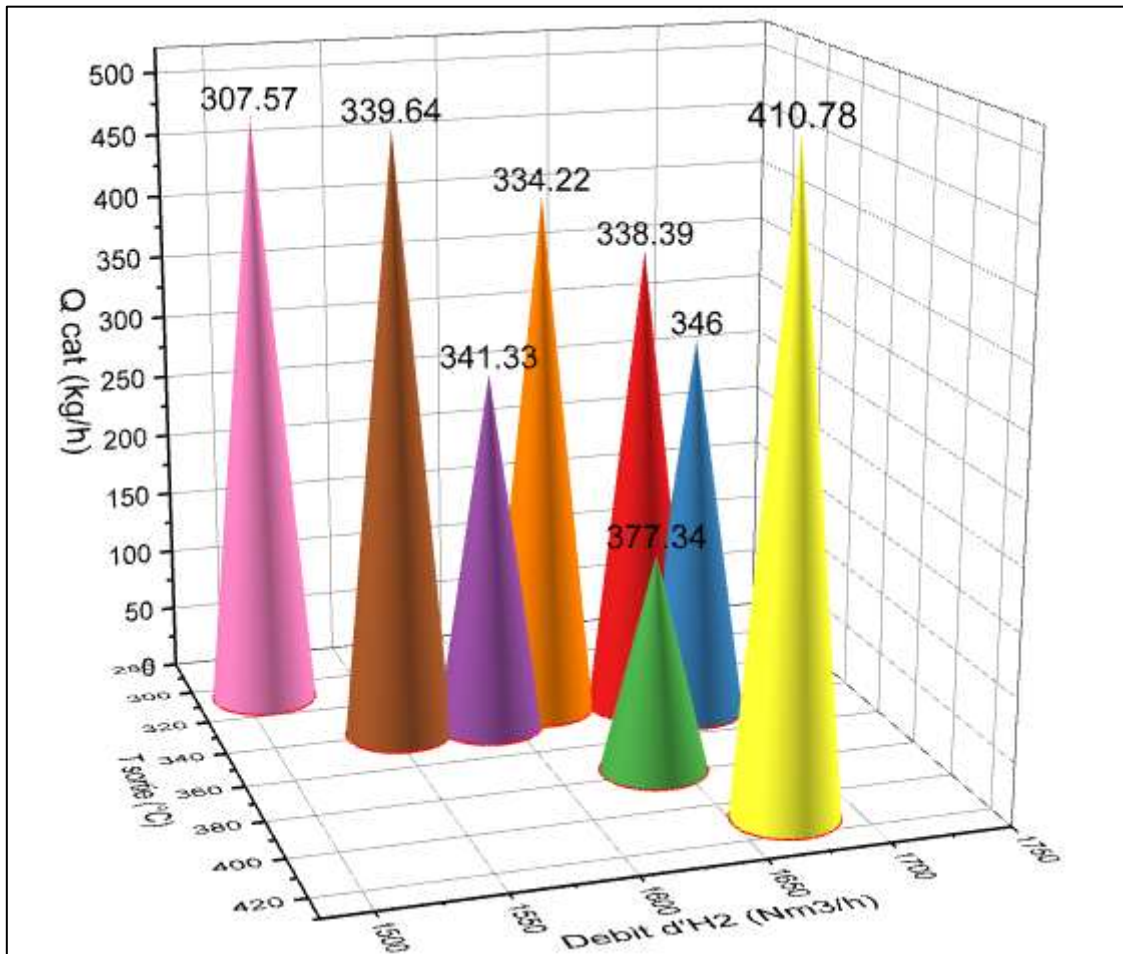


Figure II.25. Représentation graphique des paramètres d'entrée et sortie de la chambre de réduction.

D'après la figure II-25 on constate que le débit du catalyseur contrôle la température et le débit d'hydrogène injecté pour la transformation des oxychlorures de platine en platine métallique. De plus, on remarque une légère diminution de la température de sortie par rapport à l'entrée qui est de 480°C est cela se traduit à la nature endothermique des réactions qui se déroulent à leur niveau [4].

II.8 Les problèmes de la section régénération du catalyseur CR401

Tout au long de notre progression dans le projet de fin d'étude, nous avons également été confronté à d'autres problèmes au niveau de la section régénération du catalyseur et qui ont été solutionnés comme suit :

- Température élevée dans le premier lit de combustion.

Solution :

- Diminuer le TIC (Temperature Indicating Controller) du réchauffeur et vérifier la teneur en O₂ (<0,8 %) ;
- Dernier recours : diminuer le débit du catalyseur.
- Température élevée dans le deuxième lit de combustion.

Solution :

- Augmenter la teneur en O₂ du premier lit ;
- Diminuer la circulation du catalyseur si nécessaire.
- Faible température hors du second lit de combustion, conduira à une mauvaise étape d'oxychloration.

Solution :

- Augmenter le TIC de l'appareil de chauffage ;
- Si la teneur en coke est faible (<3%), Arrêter la régénération pendant quelques jours.
- Température élevée dans l'entrée du coke du lit d'oxychloration, risque d'emballement de la température dans cette zone.

Solution :

- Mode de combustion noire (Blackburning) nécessaire (La combustion noire peut être ramenée à un fonctionnement normal lorsque le coke dans l'échantillonneur de catalyseur de la première trémie supérieure est inférieur à 0,2 % en masse) ;
- Arrêt de l'arrivée d'air dans la zone de calcination/arrêt de la chloration et de l'injection d'eau ;
- Dernier recours : Arrêt de la circulation du catalyseur.
- Basse température dans le lit d'oxychloration, Trois causes probables :
 - Le débit de gaz à travers les réchauffeurs dépasse la valeur de conception ;
 - Le débit du régénérateur entre les zones de combustion et d'oxychloration est réglé trop bas ;
 - Une valeur de PIC (Pressure Indicating Controller) nulle (c'est-à-dire que la pression dans le lit d'oxychloration est égale ou supérieure à la pression dans le second lit de combustion).

Solution : Régler le point de consigne du PIC.

- Le ΔP du régénérateur (lits de combustion, oxychloration + lit de calcination) et la température du lit peuvent indiquer un colmatage du tamis ou des problèmes de distribution du flux dans le régénérateur, ce qui peut affecter la régénération du catalyseur.

Solution :

- La performance des étapes de régénération peut être vérifiée par l'analyse d'échantillons de catalyseur avant et après la régénération :
 - Taux de chlore du catalyseur usé par jour ;
 - Taux de coke du catalyseur régénéré par jour ;
 - Taux de chlore du catalyseur régénéré par jour.
- Les échantillons peuvent être envoyés à AXENS pour une analyse détaillée.
- Potentiel de corrosion tel que l'érosion dans les parties froides de la boucle.
- Les sécheurs doivent bien fonctionner, sinon, pendant une longue période, le gaz de régénération humide accélérera le vieillissement du catalyseur (perte de surface).

II.9. Conclusion

Dans le processus de raffinage du pétrole brut, les catalyseurs jouent un rôle crucial dans la détermination de la qualité du produit final. La désactivation de ces catalyseurs au fil du temps complique le maintien des activités des entreprises. La désactivation de ces catalyseurs est principalement due à des opérations à haute température, à l'encrassement et à la toxicité.

Dans ce mémoire nous avons optimisé les conditions de fonctionnement du processus de régénération du catalyseur qui est de type de réacteur dans l'unité de CCR. La méthodologie de la surface des réponses (RSM), est appliquée pour organiser les expériences, évaluer les effets des paramètres opérationnels individuels et de leurs effets d'interaction, en modélisant à un modèle mathématique faisant intervenir différents paramètres qui affectent le procédé de la régénération et optimise les paramètres.

L'application du modèle de Dohelert a permis de rassembler les paramètres les plus significatifs dans un modèle de régression quadratique présentant un comportement critique du type selle de cheval. Les conditions optimales de fonctionnement maximisant le rendement d'élimination du carbone (96,07 % de carbone éliminer du catalyseur) et minimisant le pourcentage d'apparition du soufre (0,030 % présente dans le catalyseur) est :

- Débit du catalyseur : 304,98 kg/h ;
- Teneur en oxygène dans la zone de combustion : 0,8 % vol ;
- Teneur en oxygène dans la zone calcination : 7,84 % vol ;
- Débit de chlore dans la zone d'oxychloration : 1,20 L/h.

Concernant la zone de réduction où ont représenté les paramètres de fonctionnement dans un histogramme pour étudier la performance de cette zone qui représente la dernière étape de régénération avant que le catalyseur soit réintroduit dans le premier réacteur et le cycle recommence. Ainsi qu'une représentation des analyses de chlore du catalyseur avant et après régénération pour voir la reconstitution de la fonction acide dans les normes qui est entre 0,9 et 1,1 % en masse dans le catalyseur.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans les dernières années, beaucoup d'efforts ont été déployés dans l'amélioration du reformage catalytique afin de maintenir la rentabilité du catalyseur tout le long du cycle. Pour ce faire, un procédé de régénération en continu est incorporé dans l'unité de reformage catalytique pour augmenter la longévité du catalyseur.

Dans le cadre de notre stage de fin d'études, nous avons étudié le procédé de reformage catalytique regroupant la section de régénération du catalyseur ainsi que la nature, type du catalyseur CR401. L'objectif de ce travail consiste à modéliser et optimiser les paramètres de fonctionnement du procédé de régénération du catalyseur CR401 qui se présente sous forme d'un grand réacteur regroupant trois zones (zone de combustion, zone d'oxychloration et zone de calcination). De plus, la zone de réduction faisant partie de la régénération a fait l'objet d'une étude séparée en représentant les paramètres de fonctionnement dans un histogramme, à cause de manque de données des paramètres et d'analyses qui nous ont empêcher de faire l'étude avec les plans d'expérience.

L'utilisation de la méthodologie expérimentale en appliquant le plan Doehlert, a permis de déterminer les facteurs les plus influents et de leurs effets d'interaction, en utilisant des modèles mathématiques de second degré faisant intervenir les différents paramètres d'entrée qui affectent le procédé de la régénération à savoir :

- Débit du catalyseur ;
- Teneur en oxygène dans la zone de combustion ;
- Teneur en oxygène dans la zone calcination ;
- Débit de chlore dans la zone d'oxychloration.

En conclusion, les conditions optimales de fonctionnement pour maximiser le rendement d'élimination du carbone (96,07 % de carbone éliminé du catalyseur) et minimiser le pourcentage d'apparition du soufre (0,030 % présente dans le catalyseur) sont :

- Débit du catalyseur : 304,98 kg/h ;
- Teneur en oxygène dans la zone de combustion : 0,8 % vol ;
- Teneur en oxygène dans la zone calcination : 7,84 % vol ;
- Débit de chlore dans la zone d'oxychloration : 1,20 L/h.

Afin d'améliorer et de garder les performances du catalyseur CR401 dans l'unité de reformage, voici quelques recommandations :

- Ajustement de point initial 80 à 100°C et final 150 à 220°C de la distillation ASTM de la charge, pour permettre une meilleure réaction d'isomérisation et d'hydrogénation ;
- La quantité d'H₂ restera toujours insuffisante, donc on propose d'installer une nouvelle unité de production d'hydrogène ;
- Optimiser la régulation de la température à l'entrée de chaque réacteur recommandé par le design, réglant le problème d'échange thermique au niveau des préchauffeurs, afin de pouvoir convertir tous les naphthènes et permettre ainsi une meilleure déshydrocyclisation des paraffines dans les réacteurs R₃ et R₄.
- Réviser le système d'injection eau/chlore (section régénération) du point de vue qualitatif en contrôlant d'une manière permanente l'acidité du catalyseur et maintenir la teneur en chlore à 0,8 ppm dans la charge, la valeur recommandée par le design, pour atténuer le craquage ;
- Le catalyseur est sensible aux impuretés, composés azotés, oxygénés et soufrés, et métaux, il faut donc prévoir une section de purification de la charge. Cette dernière se fait par un hydrotraitement qui bloque les métaux et produit de l'ammoniac NH₃, de l'hydrogène sulfuré H₂S et de l'eau qui sont éliminés dans la section de purification. La charge, de plus, peut être traitée sur tamis moléculaire pour retenir les quelques ppm d'eau résiduelle et éventuellement sur une masse de captation des composés sulfurés ;
- La quantité excessive de chlore sur le catalyseur augmente les réactions d'hydrocraquage ce qui provoque le dépôt de carbone.

Pour maximiser l'efficacité de la régénération du catalyseur, il faut minimiser le dépôt de coke sur le catalyseur CR401 de l'unité CCR 520. Les différentes mesures préventives de dépôt de Carbone sont généralisées comme suite :

- Assurer que les mesures de température et le débit sont correctes, en permanence ;
- Assure que les paramètres de marches de chaque zone de régénération sont corrects en permanences.

Références bibliographiques

- [1] Algeria Oil & Gas Report Q1 2018," BMI Research Service, November 2017, pg. 27–34.
- [2] M, Missoum, “Algiers Refinery Rehabilitation and Adaptation Project”. HSE Department / Algiers Refinery.2021.
- [3] C. Naccache, « Catalyse hétérogène dans les procédés industriels », Technique de l’ingénieur, J1255 V1, France, 2005
- [4] P. Paul, T. Barrachin and B. Zekiri. Operation manual, U 520 - Naphtha reforming CCR Unit, Edition: TECHNIP, France, 2015.
- [5] Séminaire par AXENS sur “NDHT Octanizing Training”, Raffinerie d’Alger, 2019.
URL : <https://www.axens-solutions.net>
- [6] D. Espinat, « Contribution à l’étude du vieillissement par dépôt de coke des catalyseurs de reformage catalytique ». Thèse de docteur. Ingénieur, E.N.S.P.M, France, 1982.
- [7] J.F. Le Page, « Catalyse de Contact : Conception, Préparation et Mise en Œuvre des Catalyseurs Industriels », Edition Technip, 1978, 75737 PARIS CEDEX 15.
- [8] J.O. NRIAGU, « Sulfure in the Environment ». Part II Ecological impact, Edition John Wiley and sons N.Y, 1978.
- [9] B. Domergue, P. Y. Le Goff and J. Ross, « Octanizing Reformer Option », PTQ Q1, 2006.
- [10] J. Goupy, “Plans d’expériences.” Techniques de l’ingénieur, Nov-2015.
- [11] D. H. Doehlert, “Uniform Shell Designs,” Journal of the Royal Statistical Society. Series C (Applied Statistics). Vol. 19, No. 3, pp. 231-239, 1970. DOI: 10.2307/2346327
- [12] P.L, Dawson. R.M. Dawson, “Using response surface analysis to optimize the quality of Ultrapasteurized liquid whole egg”, Poultry. Science. 77, 468–474. 1998.
<https://doi.org/10.1093/ps/77.3.468>
- [13] C. Mallows, “Some comments on Cp,” Technometrics, vol. 15, pp. 661–662, 1973.
DOI:10.2307/1267380.
- [14] F. M. Mutua, “The use of the Akaike Information Criterion in the identification of an optimum flood frequency model” Hydrological Sciences Journal, vol. 39, no. 3, pp. 235–244, 1994.
- [15] K. P. Burnham and D. R. Anderson, “Multimodel Inference: Understanding AIC and BIC in Model Selection” Sociological Methods & Research, vol. 33, no. 2, pp. 261–304, 2004.

- [16] A. Gorczyca « Caractérisation de catalyseurs métalliques supportés par spectroscopie XANES – Apport du calcul quantique dans l'interprétation des spectres expérimentaux », thèse de doctorat, Spécialité : Matériaux, Mécanique, Génie Civil, Electrochimie, université de Grenoble année 2014.
- [17] M. S. Gyngazova; A.V. Kravtsov; E. D. Ivanchina and Mikhail V. Korolenko. Reactor modeling and simulation of moving-bed catalytic reforming process. *Chemical Engineering Journal* 176. 2011. DOI:10.1016/j.cej.2011.09.128.
- [18] S. A. D'Ippolito, C. R. Vera, F. Epron, C. Especel, P. Marecot and C. L. Pieck, "Naphtha Reforming Pt-Re-Ge/ γ -Al₂O₃ Catalysts Prepared by Catalytic Reduction: Influence of the pH of the Ge Addition Step," *Catal. Today* 133, 13–19 .2008.
- [19] P. Pasandide and M. Rahmani. "Simulation and optimization of continuous catalytic reforming: Reducing energy cost and coke formation". *International Journal of Hydrogen Energy* Volume 46, Issue 58, 23 August 2021, Pages 30005-30018. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.06.151>.
- [20] B. Kosta." Specific Surface Area Stability: a Key to Prolonged Optimum Performance from Naphtha Reforming Catalyst". *Hydrocarbon Processing*.2020.
- [21] M. Guisnet, C. Naccache, « Catalyse hétérogène - Mode d'action des catalyseurs », *Techniques de l'ingénieur*, 2004.
- [22] M.A. Bezerra, R.E. Santelli, E.P. Oliveira, L.S. Villar, and L.A.E. Escalé," Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry", *Talanta*. 76 :965–977.2008.
- [23] D. Bas, I. H. Boyaci, Modeling and I. optimization, "Usability of Response Surface Methodology". *Journal of Food Engineering*.78: 836–845.2007.
- [24] J.E. Martínez-Legaz, "On Weierstrass Extreme Value Theorem".*Optimization Letters*.8:391-393.2012.
- [25] S. Lacombe, M.Boualleg, E. Sanchez, « Catalyseur Optimisé pour le Reformage Catalytique », EP2441516B1, 2011.
- [26] Y. Oudart, S. Lacombe, H. Cauffriez, G. Pierre-Yves le, R. Revel, « Utilisation de Supports Soufres pour le Reformage Catalytiques, WO2009147313A2, 2009.

ANNEXES

Annexe A

Description des installations de la section réaction-régénération de la RA1G

- Réacteurs (520-R-001/002/003/004)

Les réacteurs utilisés dans la section réaction-régénération de l'unité de reformage catalytique CCR 520 de la raffinerie ont la configuration de réacteur à flux radial. Ils sont fabriqués à base d'acier inoxydable et se composent de (Figure A-1 et A-2) :

- 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 (repartie environ 12/18/25/45%) 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.

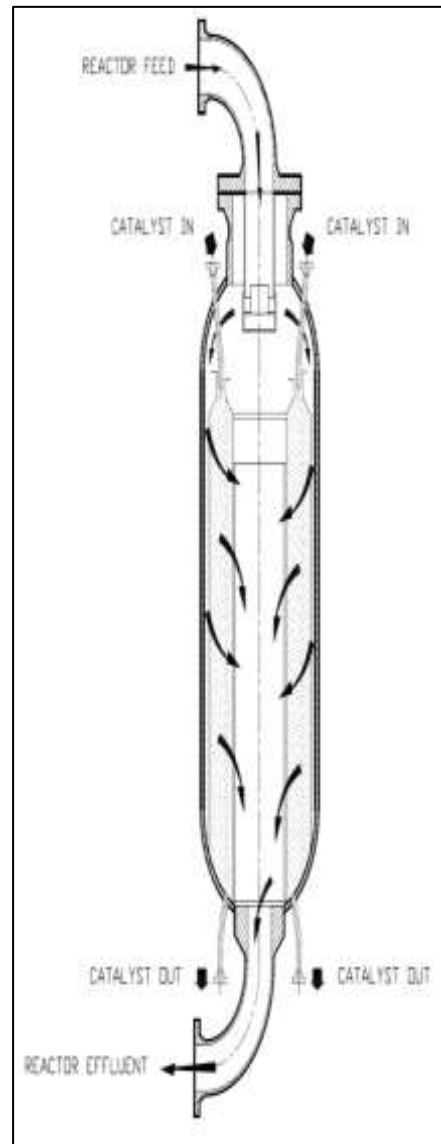


Figure A.1. Schéma représentatif d'un des réacteurs de la section réaction.

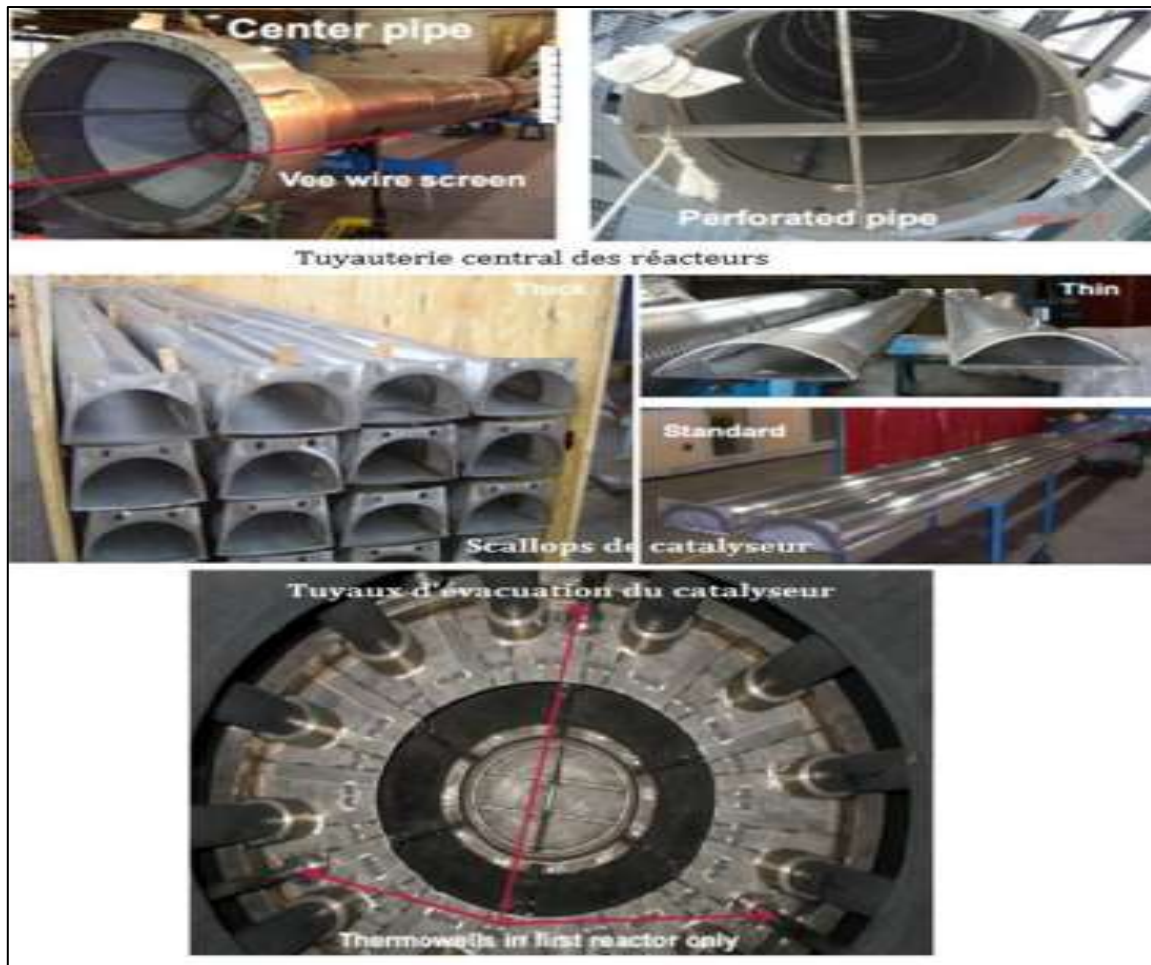


Figure A.2. Aspect réel d'un des réacteurs de la section réaction.



Figure A.3. Naphta lourd avant et après transformation.

- Régénérateur 520 R 051

Le régénérateur 520 R 051 de catalyseur CR 401 à lit mobile, illustré sur les Figures A-3 et A-4, 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 éclectiques pour maintenir la température désirée à l'entrée de chaque zone.

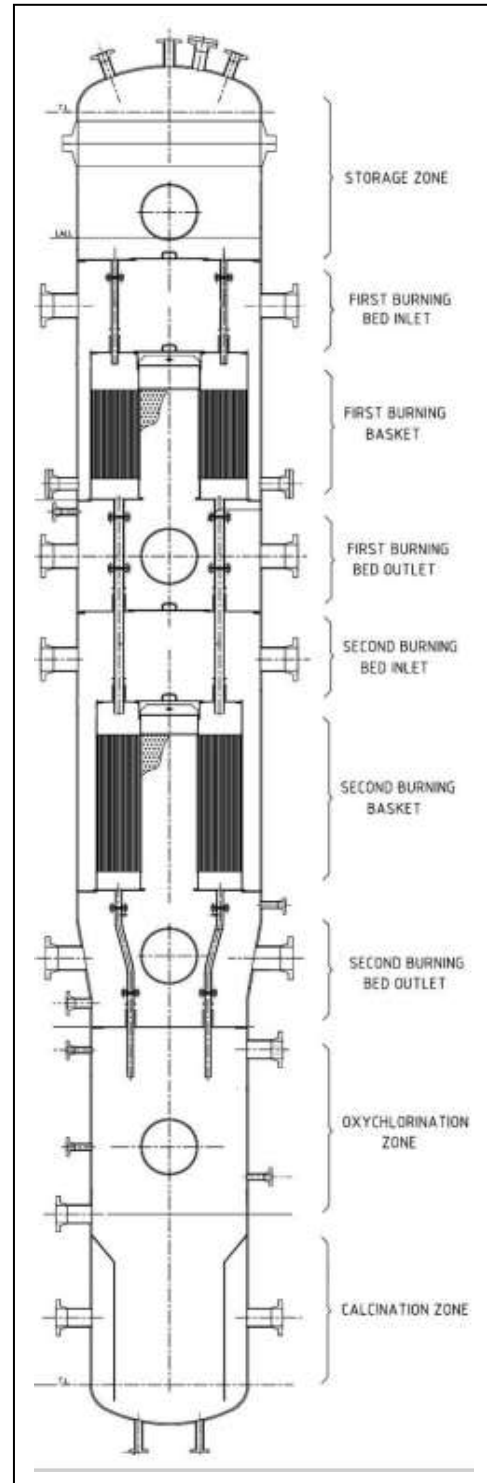


Figure A.4. Schéma représentatif du réacteur de la régénération.

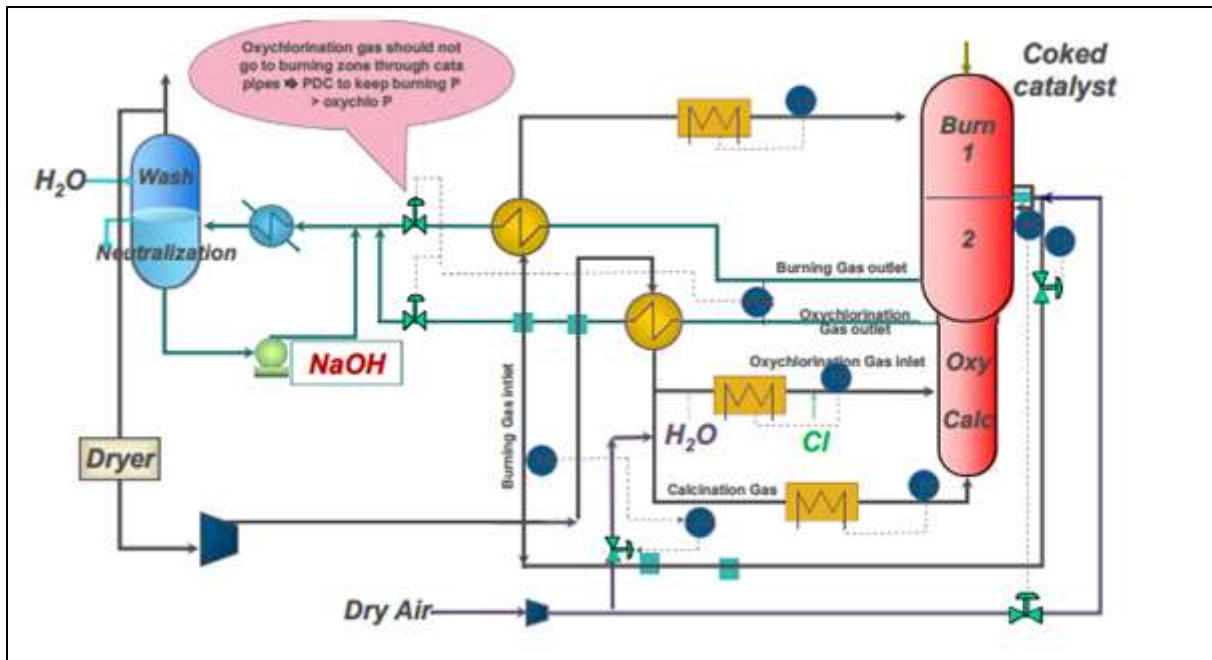


Figure A.5. Schéma représentatif de la boucle de régénération du catalyseur.

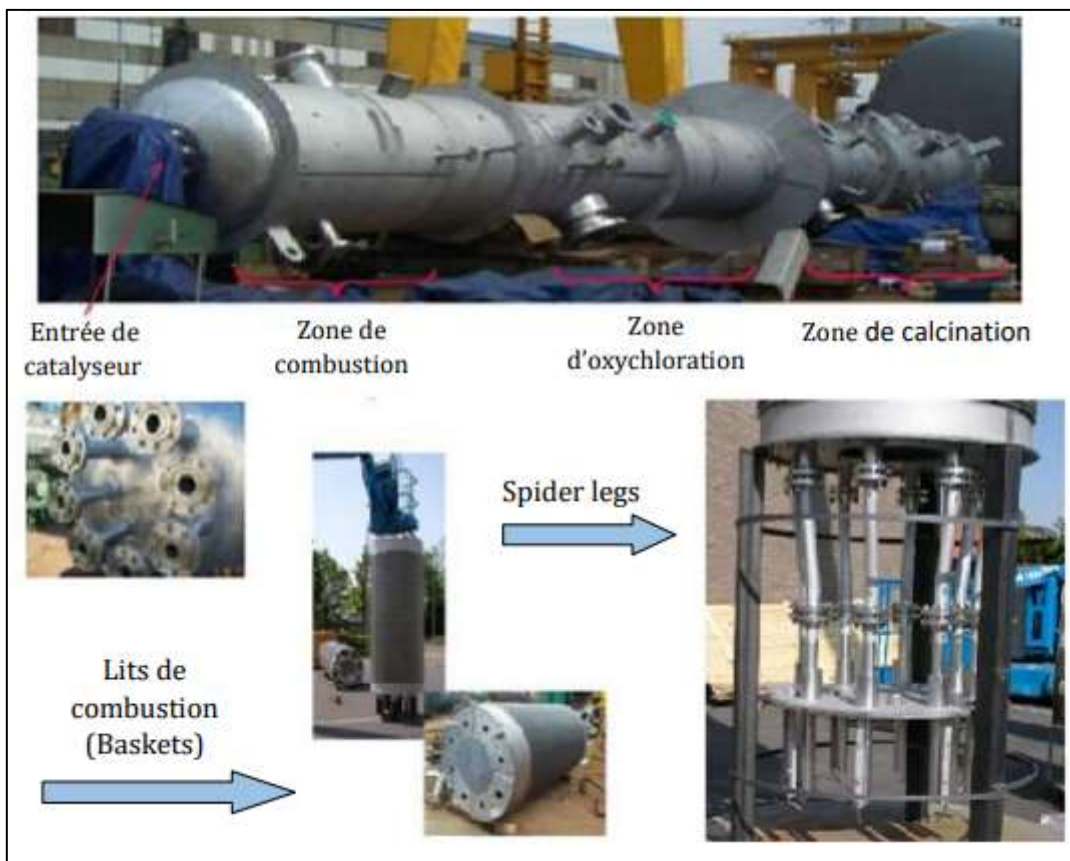


Figure A.6. Aspect réel du régénérateur 520-R-051.

- 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 (Figure A-5). 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.

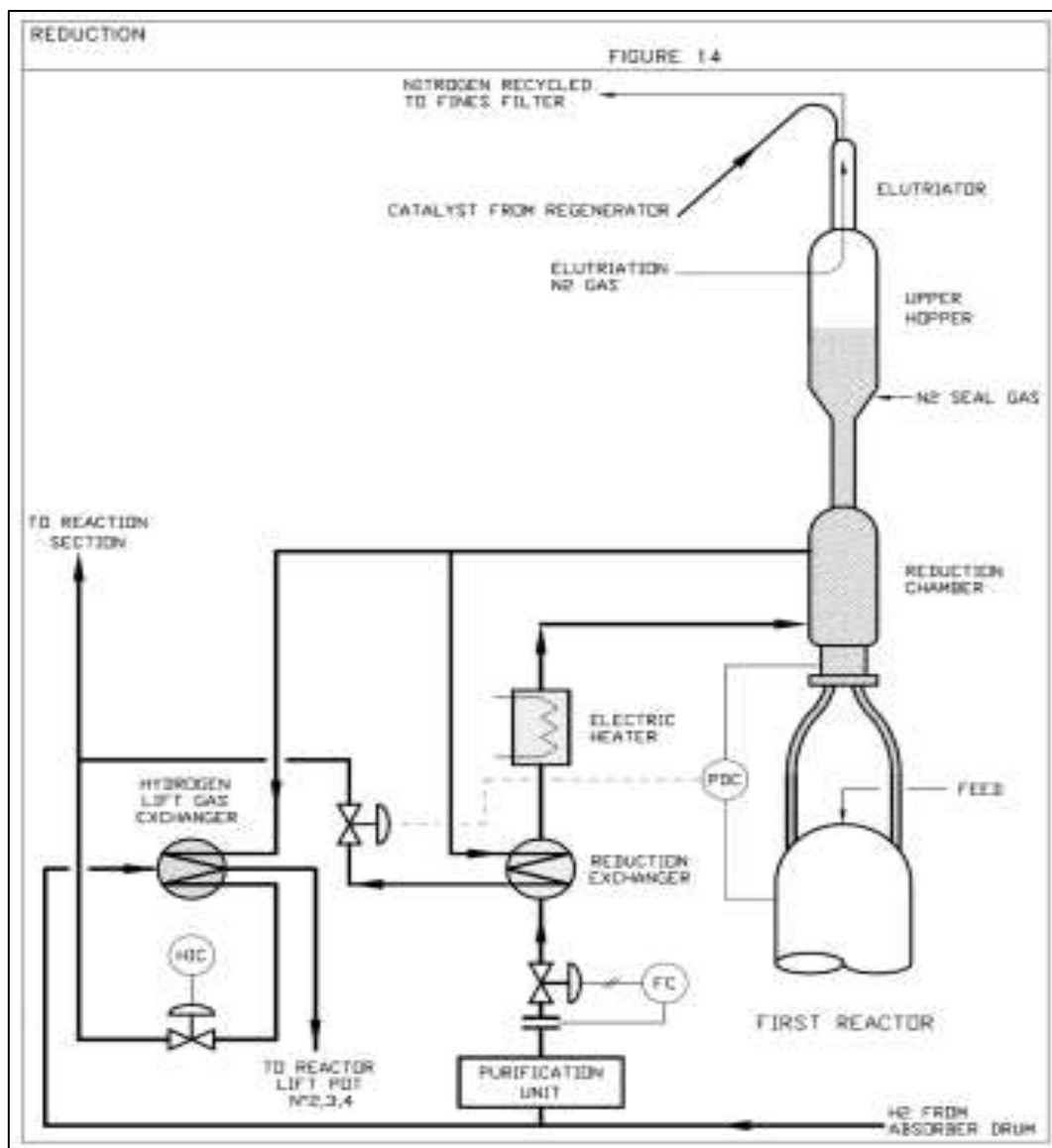


Figure A.7. Schéma représentatif de la Chambre de réduction 520-D-61.

Annexe B

- Circulation du catalyseur

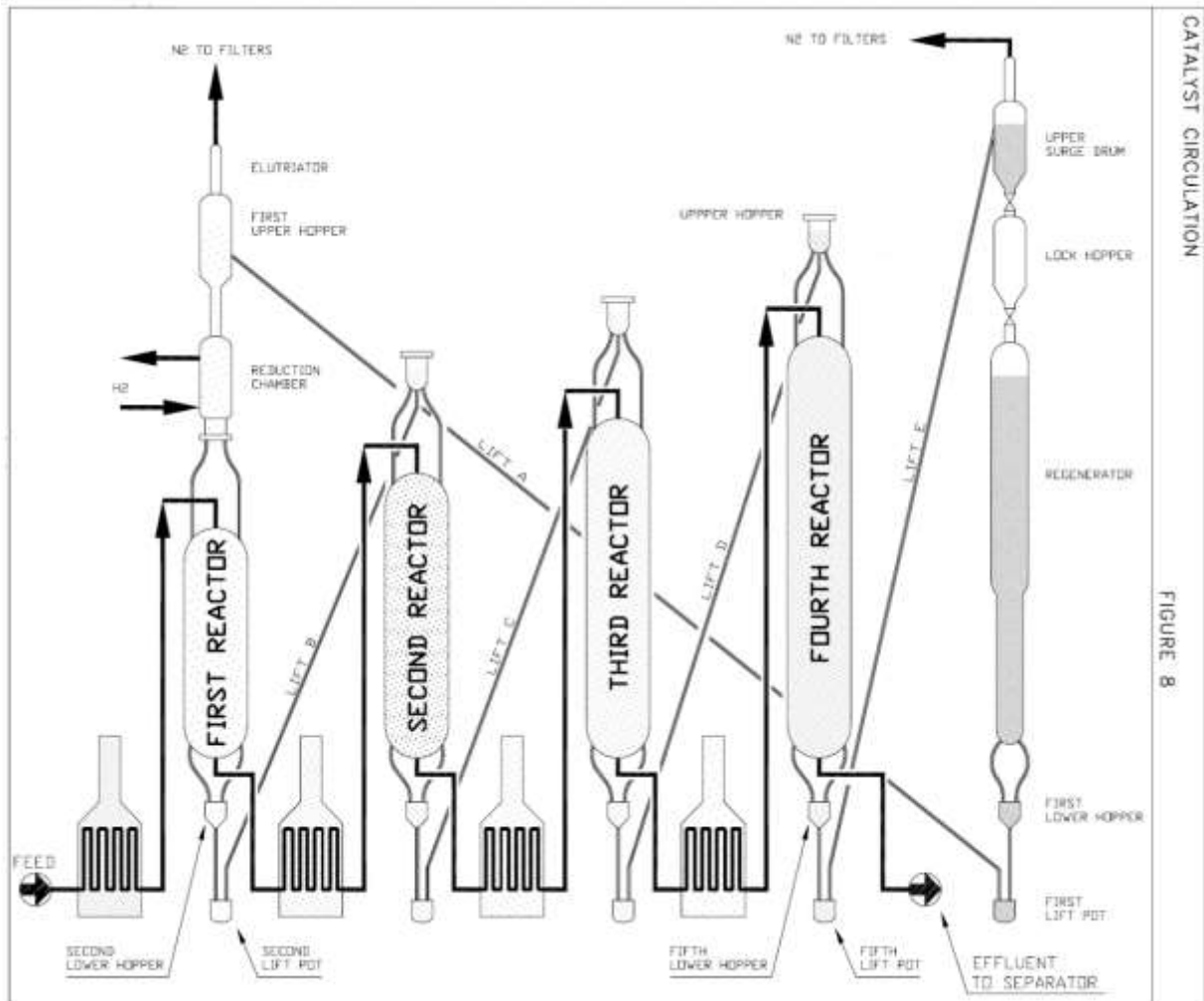


Figure B.1 Schéma représentatif de la circulation du catalyseur.

A. Écoulement de catalyseur dans les lifts

L'écoulement de catalyseur est réglé comme suit : le débit total du gaz de lift doit rester aussi stable que possible car tout changement de ce flux a une influence sur la vitesse du catalyseur dans la ligne de lift. Ce débit doit être soigneusement contrôlé car une vitesse trop élevée peut conduire à une vitesse élevée d'attrition du catalyseur. Ce gaz allant vers le pot de lift est séparé en deux courants :

- Le gaz primaire qui initialise l'opération de lift en fluidisant le catalyseur ;
- Le gaz secondaire qui pilote l'écoulement du catalyseur.

À l'intérieur de la plage de fonctionnement convenable, la vitesse d'écoulement du catalyseur est proportionnelle au débit secondaire de gaz. Lorsque le gaz secondaire est stoppé, il n'est plus possible de faire monter le catalyseur.

La chute de pression mesurée entre le pot de lift et la trémie suivante vers le haut signale le débit de catalyseur : de pratiquement 0 kg/cm² lorsqu'il n'y a pas de débit de catalyseur, cette chute de pression monte à environ 0,10 à 0,30 kg/cm² en présence d'un débit de catalyseur. Par conséquent, cette mesure sert à indiquer le débit de catalyseur, en particulier dans le contrôle servant au suivi du fonctionnement des lifts. La vitesse de circulation du catalyseur est calculée en considérant l'évolution du nombre de déchargements du catalyseur à partir de la trémie verrouillable (520-D-052) par rapport au temps.

B. Niveaux de catalyseur dans les trémies supérieures

Des cuves tampons de catalyseur (trémies supérieures) sont prévues en haut de chaque réacteur afin de compenser les différences de débit de catalyseur entre les lifts. C'est aussi une protection contre les variations de la fraction de vide du catalyseur dans les réacteurs. Chacune des trémies supérieures est équipée de détecteurs de niveau nucléaire. Un détecteur de niveau donne une information continue pour le contrôle, l'autre (très bas niveau) donnant une information de marche/arrêt pour la coupure du lift du catalyseur. Le niveau de catalyseur sera réglé à 60 % et la mesure sera utilisée par l'intermédiaire d'une cascade pour modifier la valeur de consigne du PDIC utilisée pour surveiller le débit de catalyseur (la chute de pression entre le pot de lift et la trémie supérieure). Seul le lift à partir du fond du régénérateur, le master lift, est contrôlé par le PDIC utilisé pour surveiller le premier lift. La sélection de la circulation de catalyseur désirée est effectuée en réglant la valeur de consigne de ce contrôleur de chute de pression.

- **Lots de catalyseur**

Le catalyseur usé est retiré du fond du dernier réacteur puis élevé jusqu'au réservoir tampon supérieur (520-D-051) pour être envoyé au régénérateur (520-R-051) pour régénération. Le catalyseur usé est stocké dans ce réservoir à une pression légèrement inférieure (d'environ 0,10 à 0,30 kg/cm²) à celle du dernier réacteur. Dans le régénérateur, la pression est supérieure (d'environ 0,60 kg/cm²) à celle de l'entrée du premier réacteur. Il faut par conséquent un réglage de la pression. Cela se fait à l'intérieur de la trémie verrouillable (520- D-052) et induit des lots de catalyseur, c'est-à-dire une circulation discontinue entre le réservoir tampon supérieur et le régénérateur. Le réglage de la pression et la constitution des lots de catalyseur sont effectués automatiquement par une séquence spécifique.

- **Ajout et soutirage de catalyseur**

Il est possible d'ajouter et de retirer du catalyseur pendant que la circulation du catalyseur est en fonctionnement. Cette opération est réalisée dans la trémie verrouillable (520-D-052) : pendant l'opération de soutirage, lorsque la trémie verrouillable est pleine de catalyseur usé, elle est isolée et dépressurisée pour être mise à l'atmosphère dans un endroit sûr. Le catalyseur

usé est ensuite retiré de l'unité au moyen du raccordement latéral situé audessous de la trémie verrouillable. Il va jusqu'au sol en passant par un circuit de 3" et est collecté et stocké dans des réservoirs préalablement remplis d'azote. Le catalyseur frais est introduit dans la trémie verrouillable par l'intermédiaire d'un dispositif de chargement de catalyseur, puis transféré comme habituellement jusqu'au régénérateur où il est séché puis réduit avant d'entrer dans la section de réaction. Ainsi, ce réservoir permet de traiter un remplacement de catalyseur complet alors que l'unité est en service, ou juste une compensation pour des pertes dues à l'attrition du catalyseur.

Annexe C

La formule du débit de chlore avant injection dans la zone d'oxychloration

$$Cl_2C = CHCl \text{ injection (l/h)} = \frac{[(1.1 - \text{Actual}) + 0.2] \times \text{Catalyst Circulation}}{10 \times 0.85 \times 0.810 \times 1.465}$$

Diagram illustrating the formula components:

- valeur cible % Cl en masse sur le catalyseur (Target % Cl by mass on the catalyst)
- % Cl en masse sur le catalyseur usé (Actual % Cl by mass on the used catalyst)
- pertes estimées pendant la combustion (Estimated losses during combustion)
- kg/h (unit)
- $Cl_2C = CHCl$ masse volumique (Density of $Cl_2C = CHCl$)
- $Cl_2C = CHCl$, fraction de chlore en masse (Mass fraction of chlorine in $Cl_2C = CHCl$)
- vitesse de fixation du chlore (Chlorine fixation rate)

Cette formule s'applique au tétrachlorure d'éthylène, c'est l'agent de chloration utilisée dans la zone d'oxychloration. Pour d'autre agents de chloration, utiliser les caractéristiques du tableau ci-dessous.

CARACTÉRISTIQUES DE L'AGENT DE CHLORATION

NOM	Formule	MM	Densité	% Cl en masse
Chloroforme	CHCl ₃	119,5	1,483	89
Dichloroéthylène	C ₂ H ₂ Cl ₂	97	1,218	73
Trichloréthylène	C ₂ HCl ₃	131,5	1,464	81
Tétrachlorure d'éthylène	C ₂ Cl ₄	166	1,623	86
Trichloroéthane	C ₂ H ₃ Cl ₃	133,5	1,325	80
Trichlorure de propylène	C ₃ H ₃ Cl ₃	144,5	1,382	73
Tétrachlorure de propylène	C ₃ H ₂ Cl ₄	180	1,537	79

Ce débit sera réglé par configuration du régime de la pompe et vérifié par la baisse de niveau lors de l'étalonnage.