



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la
Recherche Scientifique
Université A. M. OULHADJ - Bouira
Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées
Département de Génie des Procédés



Mémoire

Présenté par

AOURAGH Amina

Pour l'obtention du diplôme de

MASTER

Filière : GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Génie chimique

**Modélisation et optimisation du procédé de
régénération du catalyseur CR 401 dans l'unité de
reformage catalytique CCR 520 de la raffinerie
RA1G**

A exposer le 10 / 2021

Devant le jury composé de :

Mr. LOUNICI Hakim	Professeur	UAMO, Bouira	Président
Mme AITALI Salima	MCB	UAMO, Bouira	Examinatrice
Mr. AOUIJIT Farid	MCA	UAMO, Bouira	Examinateur
Mme ZIANI Salima	MCA	UAMO, Bouira	Encadrant
Mr. RECHIDI Youcef	IE	RA1G	Co-encadrant

Année Universitaire : 2020/2021



Remerciements

Avant tout, je remercie Dieu le tout puissant qui m'a donné l'envie, le courage et la force pour terminer mes études et mener à terme ce travail, qui a été réalisé au sein de la raffinerie de Sidi Erzine - Alger.

*Au terme de ce travail, je remercie en premier lieu **Mr B. HASSNI**, Directeur de la raffinerie d'Alger, de m'avoir donné cette opportunité de préparer mon projet de fin d'études de Master au sien de son entreprise.*

*Je remercie également le chef de service de l'unité CCR 520 **Mr M. L. MAALAG** et tout le personnel de la salle de contrôle pour leur aimable accueil.*

*Je souhaite ensuite adresser mes remerciements à **Mr Y. RECHIDI** ; mon encadreur et **Mr I. H. LARIBI** ; mon co-encadreur, pour leur confiance, leur disponibilité, la qualité de leur encadrement en entreprise et aussi pour les connaissances qu'ils ont su partager avec moi.*

*Je tiens à exprimer ma gratitude et mes sincères remerciements à mon encadreur **Mme S Ziani**, qui m'a accordé son soutien, son aide indéfectible et surtout sa patience et sa gentillesse.*

Mes respectueux remerciements vont aux membres de jury qui m'ont fait l'honneur de participer à l'évaluation de ce modeste travail.

Je désire aussi remercie tout les enseignants du département de Génie des Procédés, qui m'ont enseigné et qui par leurs compétences j'ai pu poursuivre mes études.



Dédicaces

Je tiens à dédier ce travail à :

Ma chère mère ;

Quoi que je fasse ou je dise, je ne saurai point te remercier comme il se doit. Ton affection me couvre, ta bienveillance me guide, ta présence à mes cotés a toujours été ma source de force pour affronter les différents obstacles.

Mon cher père ;

Tu as toujours été à mes cotés pour me soutenir et m'encourager. Que ce travail traduit ma gratitude et mon affection.

Mon cher frère ;

Qui m'a soutenu et épaulé pour que je puisse atteindre mes objectifs.

Mes chers amis ;

*Ouidade, Ikram, Soumia, Nibrass, Cylia.
Mercie pour tous les moments qui sont devenus inoubliables grâce à vous*

Amína



Sans la curiosité de l'esprit, que serions-nous ? Telle est la beauté et la noblesse de la science : un désir sans fin de repousser les frontières du savoir, de traquer les secrets de la matière et de la vie sans idée préconçue des conséquences éventuelles.



Marie Curie

Sommaire

Sommaire

Liste des abréviations.....	I
Liste des figures	II
Liste des tableaux.....	IV
Introduction générale	1

Chapitre I: Procédé de reformage catalytique à l'échelle de la raffinerie d'Alger RA1G

I.1. Présentation de la raffinerie d'Alger	3
I.1.1. Principales installations de la raffinerie RA1G	4
I.1.1.1. Unité de distillation atmosphérique : topping 100.....	4
I.1.1.2. Unité de séparation des gaz liquéfiés : gaz-plant 300.....	4
I.1.1.3. Unité d'hydrotraitement des naphas : NHT 500.....	4
I.1.1.4. Unité d'isomérisation des naphas : ISOM 510.....	6
I.1.1.5. Unité de reformage catalytique CCR : 520	6
I.1.1.6. Unité de craquage catalytique RFCC : 530	6
I.1.1.7. Section Sulfure BLOC.....	6
I.1.1.8. Les utilités	6
I.1.1.9. Parc de stockage	6
I.1.1.10. Laboratoire	6
I.2. Catalyse et procédé de reformage catalytique	7
I.2.1. Catalyse dans le raffinage du pétrole.....	7
I.2.2. Procédé de reformage catalytique.....	8
I.2.3. Catalyseur du reformage catalytique.....	8
I.2.3.1. Fonctions du catalyseur CR40	8
I.2.3.2. Désactivation du catalyseur CR401	9
I.2.4. Variables opératoires du procédé.....	10
I.2.4.1. Pression	10
I.2.4.2. Température.....	10

I.2.4.3. Vitesse Spatiale.....	10
I.2.4.4. Rapport $\frac{H_2}{HC}$ et pression partielle de H ₂	11
I.2.4.5. Qualité de l'alimentation.....	11
I.2.5. Mécanisme réactionnel du procédé	12
I.2.5.1. Réactions désirables	12
I.2.5.2. Réactions indésirables	15
I.2.6. Analyse de la cinétique des réactions chimiques du procédé.....	19
I.2.6.1. Pression partielle d'hydrogène	19
I.2.6.2. Température.....	20
I.2.6.3. Nombre d'atomes de carbone	21

Chapitre II: Régénération du catalyseur CR 401

II.1. Catalyseur CR 401 dans l'unité de reformage catalytique CCR.....	23
II.2. Description de l'unité de reformage catalytique de la raffinerie RA1G	23
II.2.1. Section de réaction-régénération	24
II.2.2. Section d'absorption	26
II.2.3. Section de stabilisation	27
II.3. Cycle du catalyseur dans l'unité CCR 520	27
II.3.1. Identification de catalyseur CR 401.....	27
II.3.2. Système de circulation de CR 401 dans l'unité CCR 520.....	28
II.3.3. Circuit réactionnel de catalyseur dans l'unité CCR	30
II.3.4. Régénération de catalyseur CR 401	32
II.3.4.1. Etapes de la régénération de catalyseur CR 401	33
II.4. Analyse de laboratoire.....	38
I.4.1. Teneur en carbone	38
I.4.2. Teneur en chlore	39

Chapitre III: Modélisation des conditions opératoires de régénération du catalyseur CR 401 dans le régénérateur 520 R 51 et dans la chambre de réduction 520 D 061

III.1. Modélisation du régénérateur 520 R 51.....	40
---------------------------------------------------	----

III.1.1. Modélisation de la zone de combustion	40
III.2.2. Modélisation de la zone d'oxychloration.....	42
III.2.3. Modélisation de la zone de calcination	45
III.2. Modélisation de la chambre de réduction 520 D 061.....	47
III.4. Evaluation de la qualité des modèles prédits.....	50
III.4.1. Plan d'expérimentation.....	50
III.4.2. Point au centre	52
III.4.3. Analyse des résidus	52
III.5. Exploitation des modèles	53
III.5.1. Modèle de la combustion.....	53
III.5.1.1. Effet de la température	53
III.5.2. Modèle de l'oxychloration.....	54
III.5.2.1. Effet de l'oxygène	54
III.5.2.2. Effet du débit d'eau injectée.....	54
III.5.3. Modèle de calcination	54
III.5.3.1. Effet de la température	54
III.5.4. Modèle de réduction	55
III.5.4.1. Effet de la température	55
III.5.4.2. Effet de débit d'hydrogène	55
III.6. Optimisation	55
III.6.1. Résolution mathématique.....	55
III.6.2. Résolution graphique	57
III.7. Analyses du catalyseur avant et après régénération	59

Conclusion générale.....	62
---------------------------------	-----------

Références bibliographiques

Annexes

Listes des abréviations, figures et tables

Liste des principales abréviations utilisées

A : Aromatique.

BTX : Benzène, Toluène, Xylène.

CCR : Continuous catalytic reforming.

CR 401 : Catalyst reforming.

HC : Hydrocarbure .

GPL : Gaz de pétrole liquéfié.

ISOM : Isomerization.

LHSV : liquid hourly space velocity.

N : Naphtène.

NHT : Naphtha hydrotreatment.

RA1G : Raffinerie d'Alger .

RFCC : Residue fluid catalytic craking.

RON : Research Octane Number.

U : Unité.

WHSV : Weight hourly space velocity.

Liste des figures

Chapitre I : *Procédé de reformage catalytique à l'échelle de la raffinerie d'Alger RA1G*

Figure I-1 : Situation géographique de la raffinerie d'Alger RA1G	3
Figure I-2 : Capacité de production de la raffinerie d'Alger RA1G	4
Figure I-3 : Schéma simplifié de la raffinerie d'Alger RA1G	5
Figure I-4 : Déshydrogénation des naphènes	13
Figure I-5 : Ensemble de réactions de déshydrocyclisation des paraffines	14
Figure I-6 : Réaction d'isomérisation des paraffines linéaires	15
Figure I-7 : Réaction d'isomérisation des naphènes	15
Figure I-8. Réaction d'hydrocraquage des paraffines	16
Figure I-9 : Réaction d'hydrocraquage des naphènes	16
Figure I-10 : Réaction d'hydrogénolyse	17
Figure I-11 : Réaction d'hydrodésalkylation	18
Figure I-12 : Réaction d'alkylation	18
Figure I-13 : Réaction de transalkylation	19
Figure I-14 : Variation de la vitesse relative de réaction en fonction de la pression	20
Figure I-15 : Variation de la vitesse relative de réaction en fonction de la température	21
Figure I-16 : Variation de la vitesse de réaction en fonction de nombre d'atome de carbone	22

Chapitre II : *Régénération du catalyseur CR 401*

Figure II-1 : Unité de reformage catalytique de la raffinerie d'Alger RA1G	23
Figure II-2 : Section réaction-régénération	25
Figure II-3 : Section d'absorption	26
Figure II-4 : Section de stabilisation	27
Figure II-5 : Catalyseur CR 401 vierge	28
Figure II-6 : Circulation de catalyseur CR 401 dans l'unité de CCR	29
Figure II-7 : Séparation de gaz de lift au niveau du pot de lift avant son introduction aux réacteurs	30

Figure II-8 : Contact entre la charge HC et le catalyseur CR 401	32
Figure II-9 : Etapes de régénération de catalyseur CR 401	33
Figure II-10 : Réduction de catalyseur CR 401	37
Figure II-11 : Lavage de gaz de régénération	38
Figure II-12 : Matériels d'analyses	39

Chapitre III : Modélisation des conditions opératoires de régénération du catalyseur CR 401 dans le régénérateur 520 R 51 et dans la chambre de réduction 520 D 061

Figure III-1 : Diagrammes des résidus des différents modèles prédits	53
Figure III-2 : Courbe de surface de réponses de la zone de combustion dans le plan Température-Teneur en oxygène [O ₂]	57
Figure III-3 : Courbe de surface de réponse de la zone d'oxychloration dans le plan dans le plan Température-Teneur en oxygène [O ₂] à $Q_{H_2O} = 0,65$ l/h et [Cl]=1 % en masse.	58
Figure III-4 : : Courbe de surface de réponse de la zone de calcination dans le plan dans Température-Teneur en oxygène [O ₂].	58
Figure III-5 : Courbe de surface de réponse da la chambre de réduction dans le plan Température-Teneur en oxygène [O ₂] à $P_{H_2} = 1,05$ bar.....	59

Table des tableaux

Chapitre I: Procédé de reformage catalytique à l'échelle de la raffinerie d'Alger RA1G

Tableau I. 1 : Impuretés maximales admissibles en masse dans la charge d'alimentation	12
----------------------------------------------------------------------------------------------	----

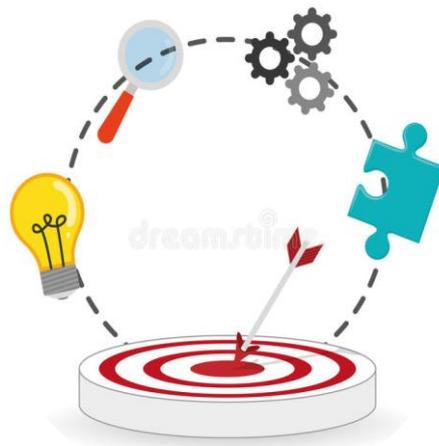
Chapitre II : Régénération du catalyseur CR 401

Tableau II.1: Composition de naphta lourd hydrotraité	24
Tableau II. 2: Composition du reformat	25
Tableau II. 3: Composition de gaz riche en H₂	26
Tableau II.4 : Composition de GPL à sa sortie du stabilisateur	27
Tableau II.5 : Fiche technique de catalyseur CR 401	28
Tableau II.6 : Conditions opératoires de système de lift	29
Tableau II.7 : Conditions opératoires adaptées pour le déroulement des réactions de reformage catalytique dans la zone réactionnelle	31
Tableau II.8 : Conditions opératoires de régénération du catalyseur	33
Tableau II.9 : Conditions opératoires de la combustion du catalyseur	34
Tableau II.10 : Conditions opératoires d'oxychlorination	35
Tableau II.11 : Conditions opératoire de calcination	35
Tableau II.12 : Condition opératoire de réduction	36

Chapitre III : Modélisation des conditions opératoires de régénération du catalyseur CR 401 dans le régénérateur 520 R 51 et dans la chambre de réduction 520 D 061

Tableau III. 1 : Valeurs des paramètres opératoires de la zone de combustion	40
Tableau III. 2 : Matrice des expériences pour k = 2 et N = 12.	41
Tableau III. 3 : Valeurs des coefficients du modèle de la zone de combustion	41
Tableau III. 4 Valeurs calculées de t_j.	41

Tableau III. 5 : Valeurs des Fisher calculées et tabulées pour le modèle de la zone de combustion.....	42
Tableau III. 6 Valeurs des paramètres opératoires de la zone d'oxychloration.....	42
Tableau III. 7 Matrice des expériences pour $k = 4$ et $N = 30$	44
Tableau III. 8 : Valeurs des coefficients du modèle de la zone d'oxychloration	45
Tableau III. 9 Valeurs calculées de t_j	45
Tableau III. 10 : Valeurs des Fisher calculées et tabulées pour le modèle de la zone d'oxychloration.....	45
Tableau III. 11 : Valeurs des paramètres opératoires de la zone de calcination.	46
Tableau III. 12 : Matrice des expériences pour $k = 2$ et $N = 12$	46
Tableau III. 13 : Valeurs des coefficients du modèle de la zone de calcination.....	46
Tableau III. 14 : Valeurs calculées de t_j	47
Tableau III. 15 : Valeurs des Fisher calculées et tabulées pour le modèle de la zone de calcination.....	47
Tableau III. 16 : Valeurs des paramètres opératoires de la zone de calcination.....	47
Tableau III. 17 : Matrice des expériences pour $k = 3$ et $N = 20$	48
Tableau III. 18 : Valeurs des coefficients du modèle de la chambre de réduction.....	49
Tableau III. 19 : Valeurs calculées de t_j	49
Tableau III. 20 : Valeurs des Fisher calculées et tabulées pour le modèle de la chambre de réduction.....	50
Tableau III-21 : Valeurs des erreurs relatives des différents modèles prédits.....	51
Tableau III-22 : Valeurs des écarts relatifs des différents modèles prédits.....	52
Tableau III-23 : Résultats d'analyse de la teneur en chlore et la teneur en carbone dans le catalyseur après et avant la régénération:	60



Introduction générale

Le développement économique moderne tel que nous le connaissons aujourd'hui, issu du processus d'industrialisation des deux derniers siècles, se nourrit avant tout de ressources non renouvelables extraites de la lithosphère (croûte terrestre). Il bénéficie d'une énergie relativement abondante et bon marché provenant des combustibles fossiles à savoir le pétrole et le gaz naturel [1].

Comme nous le savons tous, le pétrole brut est devenu la principale source de puissance industrielle. Grâce à ses qualités exceptionnelles, il a pu remplacer le charbon comme énergie de référence. Liquide, facilement transportable et stockable, de haute intensité énergétique, le pétrole brut nommé aussi l'or noir est devenu le moteur invisible de la croissance, surtout à partir des années cinquante. Il est la première source de carburants pour le transport terrestre et maritime, et même l'unique source pour l'aviation. Cette matière première se trouve au cœur même du mode de vie de la majorité des humains, sur le plan énergétique bien sûr mais aussi sur celui des objets, de la production de nourriture ou encore de la santé [1].

A cet effet, et dans le contexte de répondre aux exigences du développement avancé, basé sur cette ressource énergétique trop demandée, des centaines de compagnies industrielles pétrolières visant à exploiter cette énergie, ont été implantées dans le monde entier dont les Etats unis [leader mondial de pétrole depuis 2017 avec une production de 19,51 million barils par jour en 2020], après l'Arabie saoudite, la Russie, le Canada, l'Irak,..., l'Algérie, etc. [2].

L'Algérie, comme tout autre pays producteur de pétrole (OPEC : Organization of the Petroleum Exporting Countries), cherche à développer sa politique pétrolière à travers l'augmentation de ses capacités de production et la consolidation de l'investissement étranger dans le domaine des hydrocarbures. Au fait, elle dispose de plus de 8 champs de forage de pétrole dont les plus productifs sont situés au Sahara (Hassi Messoud, Hassi R'eml, In Salah,...) et de cinq unités de raffinage plantées à Skikda, Arzew, Adrar, Alger et Hassi Messoud. Ces raffineries, de capacité totale de traitement de pétrole estimée à 24,62 millions tonnes/an assurent le traitement et la transformation du pétrole brut en produits pétroliers finis via trois étapes principales. La première étape consiste à séparer les molécules du brut par distillation atmosphérique tandis que

la deuxième vient subvenir aux besoins du marché en produits à haute valeur commerciale, en effectuant des transformations moléculaires par les procédés de conversion qui se reposent sur le craquage et le reformage catalytique. La dernière étape repose sur les procédés d'amélioration d'épuration qui visent à débarrasser les produits traités, ainsi que les effluents liquides et gazeux, des composés indésirables qui y sont contenus en faibles proportions [3, 4].

Concentré sur ces différents procédés de traitement, de nombreuses études ont été réalisées pour optimiser leur rendement et améliorer leur fonctionnement. Dans cette perspective, nous nous sommes intéressés à faire une étude sur le procédé de reformage catalytique à régénération continue utilisé dans la raffinerie de Sidi Arzine à Alger, au niveau de son unité de reformage catalytique CCR 520, lancée le 24 février 2020 en collaboration avec la société Française Axens. Ainsi, dans ce travail, nous nous sommes fixés pour objectif de modéliser et d'optimiser les conditions opératoires de régénération du catalyseur CR 401 dans le régénérateur 520 R 51 et dans la chambre de réduction 520 D 061 de cette unité en utilisant le plan composite centré (PCC).

A base de ces objectifs, nous avons structuré l'ensemble de notre travail en trois chapitres :

- ❖ le premier chapitre est consacré à la présentation de la raffinerie d'Alger RA1G de manière générale et rassemble dans son contenu toutes les notions théoriques sur le procédé de reformage catalytique ;
- ❖ le deuxième chapitre est subdivisé en deux parties. La première partie illustre la circulation réactionnelle du catalyseur CR 401 dans la section réaction-régénération de l'unité reformage catalytique CCR 520. La deuxième met l'accent sur les méthodes d'analyses utilisées pour caractériser le catalyseur avant et après son passage dans l'unité de reformage catalytique CCR 520 ;
- ❖ le troisième chapitre, quant à lui, regroupe les résultats de l'étude de modélisation et d'optimisation menée sur le régénérateur 520 R 51 et la chambre de réduction 520 D 61, ainsi que les résultats des analyses des teneurs en carbone et en chlore des échantillons de catalyseur cokéfié et régénéré.

Une conclusion générale résumant l'ensemble des résultats obtenus clôture cette étude.



Chapitre I

***Procédé de reformage catalytique à
l'échelle de la raffinerie d'Alger RA1G***

Chapitre I : *Procédé de reformage catalytique à l'échelle de la raffinerie d'Alger RA1G*

Ce chapitre présente dans son contenu un ensemble d'informations sur le sujet traité. Il donne, dans sa première partie, 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 la catalyse dans le domaine du raffinage de pétrole brute avant de s'introduire dans le détail du procédé de reformage catalytique appliqué au niveau de cette raffinerie ainsi que le catalyseur utilisé au cours de ce processus.

I.1. Présentation de la raffinerie d'Alger

La raffinerie d'Alger, par abréviation RA1G, est un complexe de traitement de pétrole brut qui appartient au leader algérien de pétrole et de gaz : SONATRACH. Implantée à Sidi Arcine (Baraki) à une vingtaine de kilomètres à l'est d'Alger et à 5km au sud d'EL Harrach, sur une superficie de 182 hectares (Figure I-1), cette raffinerie qui a été mise en service en février 1964 par un groupement de compagnies étrangères traite le pétrole brut provenant de Hassi Mesaoud, pour satisfaire la demande, sans cesse, croissante du centre du pays en carburants (Essence, Kérosène et Gasoil) et exporter d'autres produits tels que le naphta et le fuel [5].

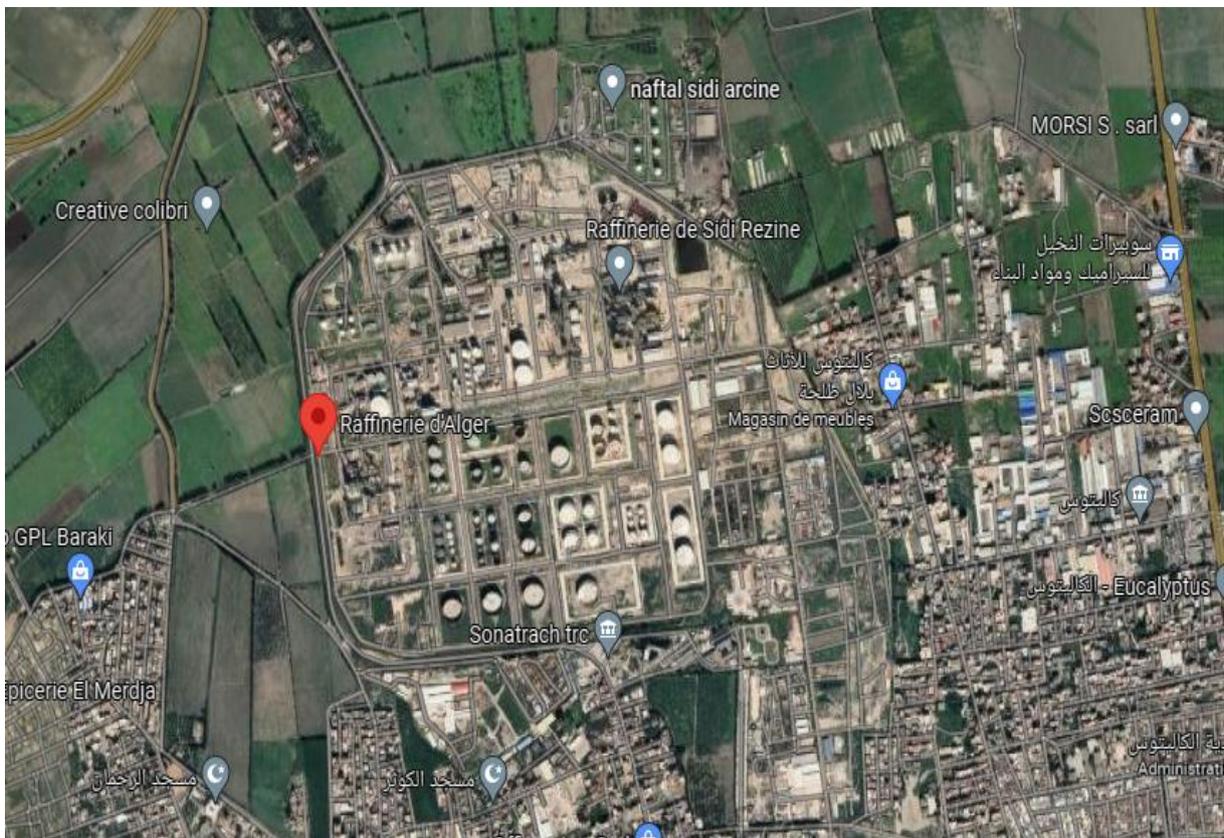


Figure I-1 : Situation géographique de la raffinerie d'Alger RA1G [6].

Après ses réhabilitations en 2010 et en 2015, la raffinerie d'Alger RA1G a fait augmenter sa capacité de traitement de pétrole brut de 2,7 à 3,5 millions tonnes par an ; soit une allure de 10000 tonnes par jour, pour 350 jours de marche. La Figure I-2 représente les quantités, exprimées en tonne par an, des différents produits après traitement de pétrole brut de Hassi Messaoud [7, 8].

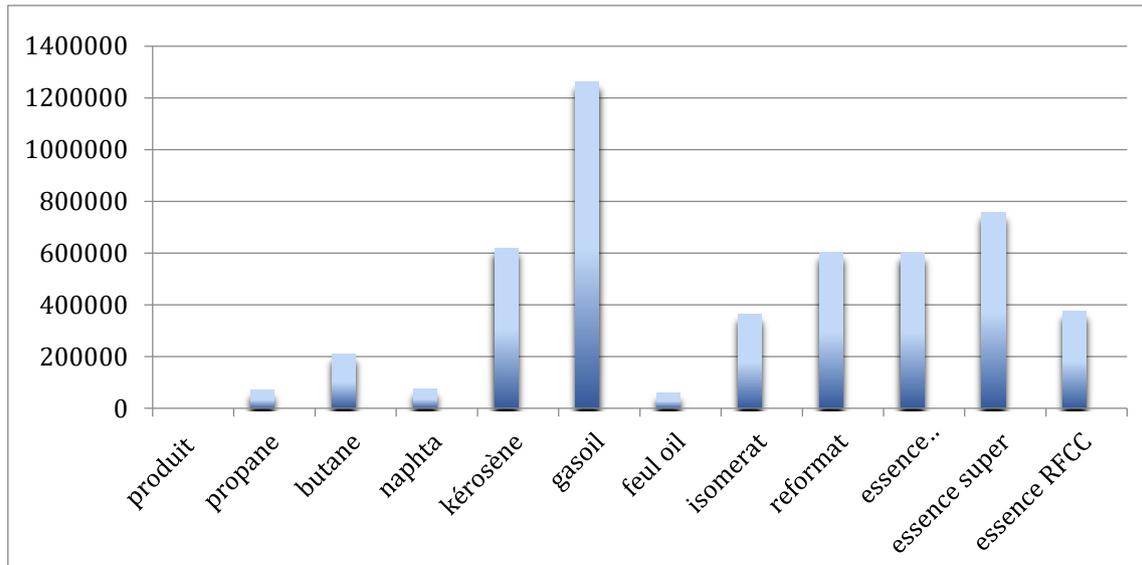


Figure I-2 : Capacité de production de la raffinerie d'Alger RA1G [9].

I.1.1. Principales installations de la raffinerie RA1G

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

I.1.1.1. Unité de distillation atmosphérique : topping 100

Le topping 100 est l'unité mère de la raffinerie et elle est destinée à séparer les sous produits pétroliers du pétrole brut. Elle a été conçue pour traiter soit le brute de Hassi Massaoud seul, ou bien en mélange avec des proportions variable n'excédant pas 28% en poids de condensât provenant de Hassi R'Mel [5, 10].

I.1.1.2. Unité de séparation des gaz liquéfiés : gaz-plant 300

L'unité de séparation et de traitement des gaz liquéfiés U 300 a été dimensionnée pour traiter le produit liquide venant des accumulateurs de tête des débutaniseurs de l'unité de distillation et de l'unité de reformage afin d'obtenir du propane et du butane commerciaux [5, 10].

I.1.1.3. Unité d'hydrotraitement des naphtas : NHT 500

L'unité 500 est une unité d'hydrotraitement des naphtas qui permet d'obtenir différentes coupes de naphtha débarrassées de composés tels que l'eau, les halogènes, les sulfures, le nitrogène, les oléfines et dioléfines, le mercure et l'arsenic qui peuvent

altérer l'efficacité des catalyseurs utilisés dans les unités aval d'isomérisation et de reformage CCR [5, 8, 11].

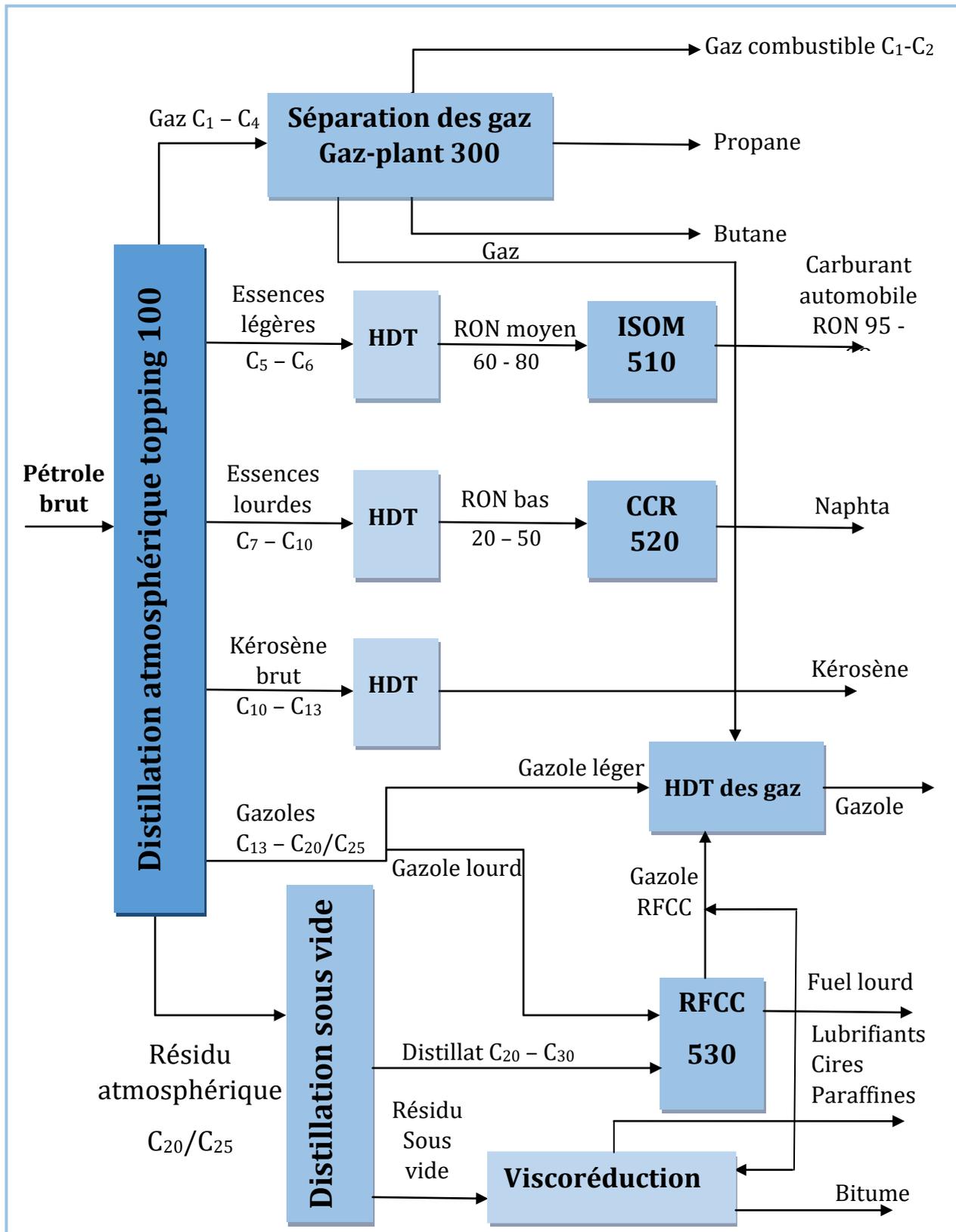


Figure I-3 : Schéma simplifié de la raffinerie d'Alger RA1G [12].

I.1.1.4. Unité d'isomérisation des naphtas : ISOM 510

Cette unité permet la transformation des C₅ et C₆ en leurs isomères, afin d'obtenir un isomerat à haut indice d'octane (84-88) qui sera par la suite utilisé dans les sections de mélanges (blending), en le mélange avec le reformat de RON (95-102) afin d'obtenir les essences commerciales (normale et super) [5, 8, 13].

I.1.1.5. Unité de reformage catalytique CCR : 520

L'unité de reformage CCR est installée en vue de remplacer l'unité de reformage catalytique actuelle qui fonctionne à lit fixe (U200), au fait grâce au catalyseur qui est introduit (lit fluidisé), cette unité permet d'obtenir un meilleur rendement et un produit à indice d'octane élevé [5, 8, 14].

I.1.1.6. Unité de craquage catalytique RFCC : 530

Cette unité est conçue pour traiter les résidus (fractions lourdes) issus de l'unité de distillation atmosphérique (U100) en utilisant le procédé de craquage catalytique à haute température [5, 15].

I.1.1.7. Section Sulfure BLOC

Cette section est composée de quatre unités qui ont pour but de traiter le gaz issu de l'unité RFCC (U530) et l'eau issue de tous les procédés de la raffinerie qui sont riches en H₂S et en NH₃ en utilisant l'amine pour le gaz et la soude pour l'eau [5, 16, 17].

I.1.1.8. Les utilités

La section utilités représente un ensemble d'unités (refroidissement, torche, air comprimé, acide chlorhydrique, soude caustique traitement des effluents, etc.) qui ont pour rôle d'assurer, en continu, le bon fonctionnement des sections de la raffinerie RA1G [5, 8].

I.1.1.9. Parc de stockage

Composé de 53 réservoirs cylindriques d'une capacité totale de 474500 m³ pour le stockage des différents produits et 9 réservoirs sphériques d'une capacité de 15106 m³ pour le stockage du propane et du butane [5, 8].

I.1.1.10. Laboratoire

Comme toute industrie, la raffinerie RA1G est équipée d'un laboratoire qui s'occupe d'effectuer un certain nombre de testes classiques sur différents produits finis

et semi finis issus du processus de raffinage et cela dans le but de contrôler leurs spécification selon les normes et détecter ainsi les anomalies de fonctionnement [5, 8].

I.2. Catalyse et procédé de reformage catalytique

I.2.1. 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 [18].

A titre d'exemple, dans le cas du procédé d'hydrotraitement qui élimine les impuretés contenant dans la charge, on utilise des catalyseurs à base de métaux lourds qui sont constitués de sulfures de molybdène ou tungstène associés à des oxydes de nickel ou de cobalt sur un support d'alumine. Les oxydes de molybdène contenant des activateurs cobalts ou nickel sont employés de façon préférentielle du fait de leur sélectivité, de leur facilité à être régénères et de leur résistance aux contaminants [18, 19]. De même, le reformage catalytique qui permet de transformer le naphta en composés aromatiques afin de satisfaire la demande croissante en essence à taux d'octane élevé, fait appel à des catalyseurs à base de platine, généralement à des teneurs comprises entre 0,3% et 0,8% en poids, déposé le plus souvent sur un support d'alumine. Toujours dans le contexte de la catalyse, le craquage catalytique qui décompose les molécules lourdes pour obtenir des essences de haute qualité est activé sous l'effet de la zéolithe synthétique, tandis que l'hydrocraquage catalytique qui favorise la production des fractions légères est catalysé par des silice-alumines imprégnées par des métaux du groupe de platine ou des terres rares [18].

I.2.2. Procédé de reformage catalytique

Le reformage catalytique est un procédé chimique de raffinage dont l'objectif est de convertir une grande partie des hydrocarbures naphthéniques naturels du pétrole ayant un bas indice d'octane* (40 à 60) en molécules cycliques (aromatiques) à haut indice d'octane (environ 102) appelées reformats. Ce processus, effectué dans une série de réacteurs fonctionnant à haute température et basse pression, en présence d'un catalyseur bimétallique, produit non seulement des grandes quantités de gaz d'hydrogène qui sont par la suite utilisées dans d'autres étapes de raffinage mais également le fuel gaz (méthane, éthane), le GPL (propane, butane), toluène, benzène et xylène (BTX) [20].

I.2.3. Catalyseur du reformage catalytique

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

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

L'utilisation de ce type de catalyseur offre l'avantage d'augmenter le rendement de reformat ainsi que celui de l'hydrogène. De même, il présente une longue durée de vie et un faible coût d'exploitation [14, 21].

I.2.3.1. Fonctions du catalyseur CR401

A. Fonction métallique

Pour une activité catalytique maximale, le métal doit être fortement dispersé sur le support en alumine et au-dessous de la taille maximale possible de particules (la valeur effective est de l'ordre de $1 \cdot 10^{-6}$ mm). Cette forte dispersion et cette taille micrométrique des particules doivent être maintenues durant la vie du catalyseur en mettant en place des conditions de fonctionnement appropriées [14].

(*) : L'indice d'octane caractérise l'aptitude du carburant à brûler correctement dans un moteur à allumage commandé.

B. Fonction acide

Il faut un certain niveau d'acidité du support de catalyseur pour promouvoir certaines des réactions souhaitées. En effet, l'acidité du catalyseur dépend de la quantité de chlore fixée sur le catalyseur à la fabrication et la teneur en chlore du catalyseur varie en fonction de l'humidité du gaz de recyclage et de l'élution à l'eau du chlore [14].

I.2.3.2. Désactivation du catalyseur CR401

On observe fréquemment une baisse plus ou moins rapide de l'activité ou de la sélectivité du catalyseur, par disparition ou blocage progressif de ses centres actifs. La perte d'activité est généralement due à trois causes principales [14] :

A. Causes physiques

Dues essentiellement à :

- la fracturation des grains du catalyseur, leur attrition ou leur abrasion entraînent une augmentation de la perte de charge (lit fixe) ou une production de fines poudres (lit mobile, lit fluidisé) ;
- le bouchage de la macroporosité externe par des impuretés de la charge ;
- le phénomène de frittage qui entraîne la diminution de la surface active et parfois de l'aire spécifique totale.

B. Empoisonnement par les impuretés

Les contaminants du catalyseur sont classés en deux catégories :

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

C. Encrassement par cokage

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

lindane, les aromatiques polynucléaires et les naphtènes sont les précurseurs présumés de la formation de coke.

I.2.4. Variables opératoires du procédé

Les variables qui influencent dans le procédé de reformage catalytique de la raffinerie RA1G sont des variables indépendantes, chacune d'elles peut être défini par l'opérateur indépendamment des autres et ce dans la plage de fonctionnement de l'équipement [14, 22-24].

I.2.4.1. Pression

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

I.2.4.2. Température

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

I.2.4.3. Vitesse Spatiale

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

traduit par une augmentation de l'indice d'octane, une plus faible production de reformat et un important dépôt de coke.

I.2.4.4. Rapport $\frac{H_2}{HC}$ et pression partielle de H_2

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

I.2.4.5. Qualité de l'alimentation

La qualité de la charge d'alimentation s'exprime principalement par sa gamme de distillation (fractions) et sa composition chimique. Par conséquent, contrairement à la charge d'alimentation qui contient les fractions légères (faible teneur en naphthènes et en aromatiques), celle à fractions lourdes (riche en naphthènes, en aromatiques et en composés polycycliques) permet d'obtenir, pour une sévérité moyenne, un indice d'octane plus élevé et un meilleur rendement de production avec un dépôt de coke important sur le catalyseur. Cette différence notée est expliquée par le fait que les fractions légères aient une forte teneur en paraffines C_6 qui sont difficiles à cycliser et une très faible teneur en composés polycycliques qui engendrent la formation de coke.

En ce qui concerne la composition de la charge, son aptitude à produire une essence aromatique est mesurée, au niveau de la raffinerie RA1G, par la formule :

$0,85 N + A$; Avec : N et A (%) teneurs volumique en naphthènes en hydrocarbures aromatiques respectivement.

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

Il est à noter que l'activité du catalyseur utilisé lors du reformage peut être réduite de manière temporaire ou permanente par les poisons contenus dans la charge. A cet effet, il est donc nécessaire de lui faire subir une purification préalable avant de l'introduire dans les réacteurs. Le Tableau I-1 répertorie les teneurs maximales admissibles en impuretés (contaminants) dans la charge traitée.

Tableau I-1: Impuretés maximales admissibles en masse dans la charge d'alimentation [14].

Teneur maximale admissible des Contaminants																	
	<i>S</i>	<i>N</i>	<i>Cl</i>	<i>F</i>	<i>PO*</i>	<i>Ar</i>	<i>Cu</i>	<i>Pb</i>	<i>Hg</i>	<i>Fe</i>	<i>Si</i>	<i>Cr</i>	<i>Na</i>	<i>Cd</i>	<i>K</i>	<i>Mg</i>	<i>Mn</i>
ppm	0,5	0,5	0,5	0,5	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ppb	-	-	-	-	-	5	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
LDD	-	-	-	-	-	-	-	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<

*PO** : Produits oxygénés et LDD : limite de détection

I.2.5. Mécanisme réactionnel du procédé

La charge de naphta pour une unité de reformage CCR contient en principe un mélange d'hydrocarbures paraffiniques ayant de 7 à 11 atomes de carbone, des naphènes et des aromatiques. Les naphènes se convertissent en composés aromatiques rapidement et de manière efficace tandis que les paraffines exigent des conditions sensiblement plus sévères. Les réactions chimiques impliquées dans ce processus de transformation peuvent être classées en deux catégories [14] :

I.2.5.1. Réactions désirables

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

A. Déshydrogénation des naphènes

Les composés naphéniques tels que cyclohexane, méthylcyclohexane, diméthylcyclohexane jusqu'aux naphènes C_{10} sont déshydrogénés respectivement en benzène, toluène, xylènes, aromatiques en C_9 et C_{10} avec la production de 3 moles d'hydrogène par mole de naphène. La Figure I-4 illustre la déshydrogénation du cyclohexane pour donner le benzène [14].

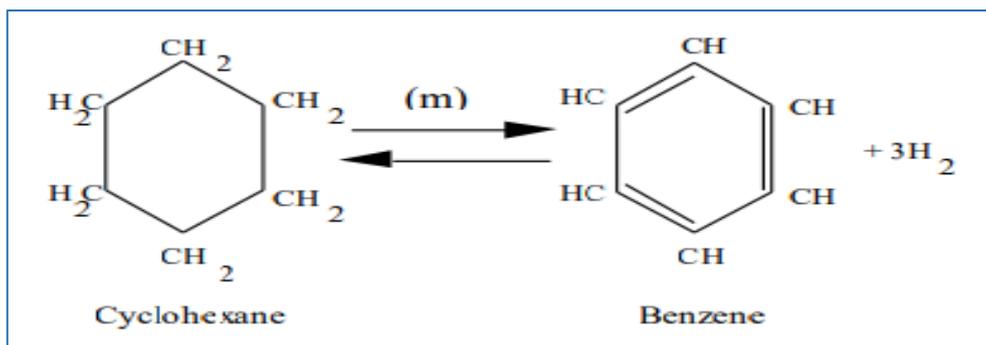


Figure I-4 : Déshydrogénation des naphènes [14].

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

B. Déshydrocyclisation des paraffines

La déshydrocyclisation regroupe un ensemble de réactions (Figure I-5) qui s'appliquent aux paraffines normales (linéaires) et aux isoparaffines (ramifiées). Elle débute par une déshydrogénation de la chaîne linéaire avec dégagement d'une mole d'hydrogène, suivie par un réarrangement moléculaire pour former un naphène (réaction difficile à favoriser) qui, par la suite, subit une déshydrogénation [14].

La réaction de déshydrocyclisation des paraffines présente un caractère endothermique plus important que celui de la déshydrogénation. Elle est donc favorisée à des faibles pressions et de grandes températures et à la fois par la fonction métallique (m) et la fonction acide du catalyseur (a) [14].

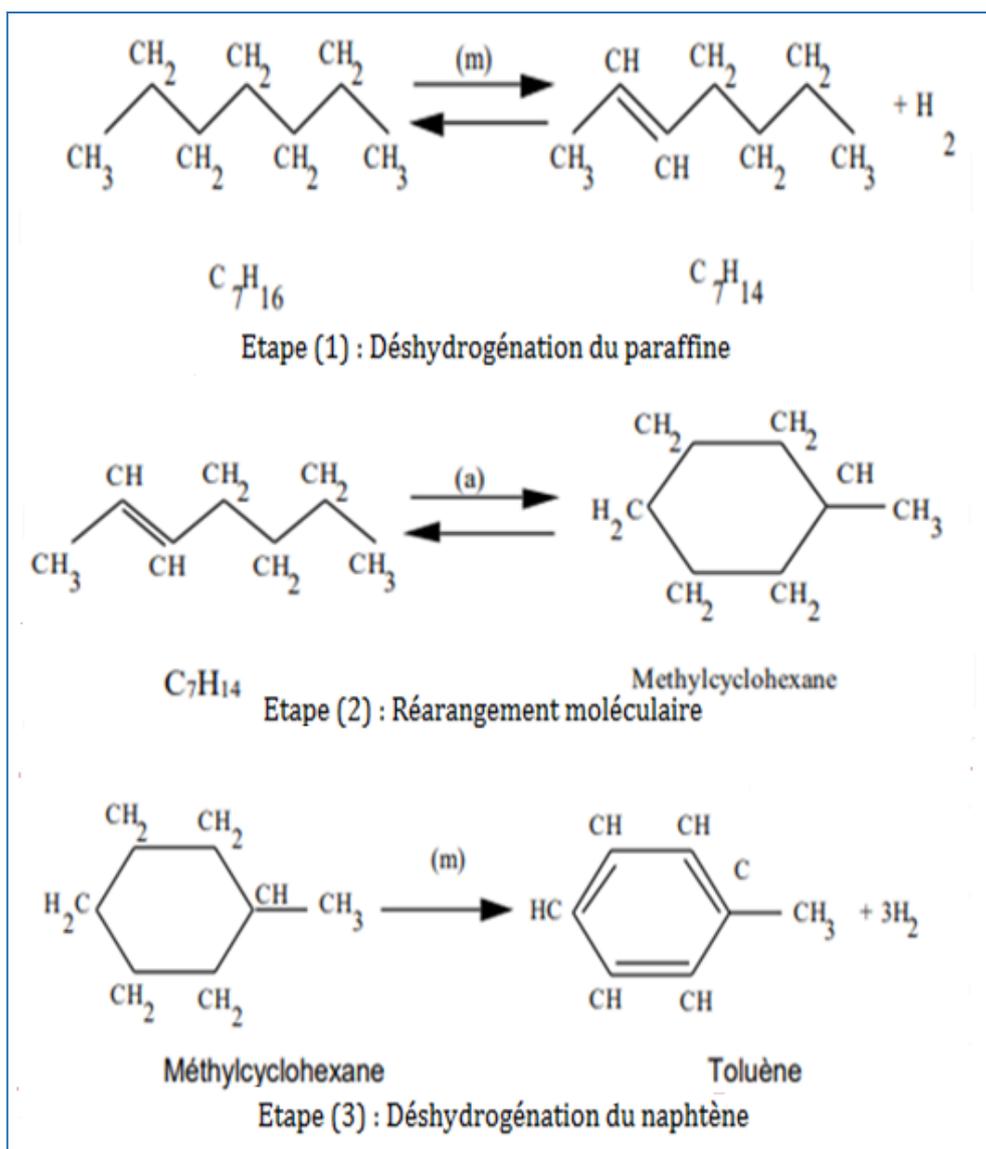


Figure I-5 : Ensemble de réactions de déshydrocyclisation des paraffines [14].

C. Isomérisation des paraffines linéaires

L'isomérisation, légèrement exothermique, est une réaction rapide et est sans incidence sur le nombre d'atomes de carbone. De ce fait, elle est sensible à une variation de température et insensible à la pression. Elle est favorisée par la fonction acide du catalyseur mais peut être inhibée par les composés aromatiques formés dans la réaction globale de reformage. L'isomérisation des paraffines, schématisée sur la Figure I-6, produit une légère augmentation de l'indice d'octane [14,22-25].

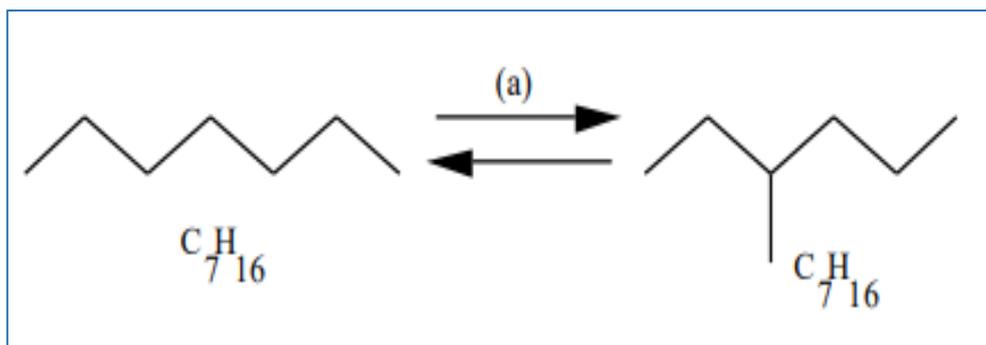


Figure I-6 : Réaction d'isomérisation des paraffines linéaires [14].

D. Isomérisation des naphènes

L'isomérisation d'un alkylcyclopentane en alkylcyclohexane implique un réarrangement annulaire et elle est souhaitable en raison de la déshydrogénation de l'alkylcyclohexane en aromatique. Au fait, théoriquement, à la température de fonctionnement sélectionnée (environ 500 °C), la thermodynamique limite la formation d'alkyl-cyclohexane, alors que la déshydrogénation de l'alkyl-cyclohexane en aromatique qui s'ensuit décale la réaction dans la direction souhaitée (Figure I-7) [14,25].

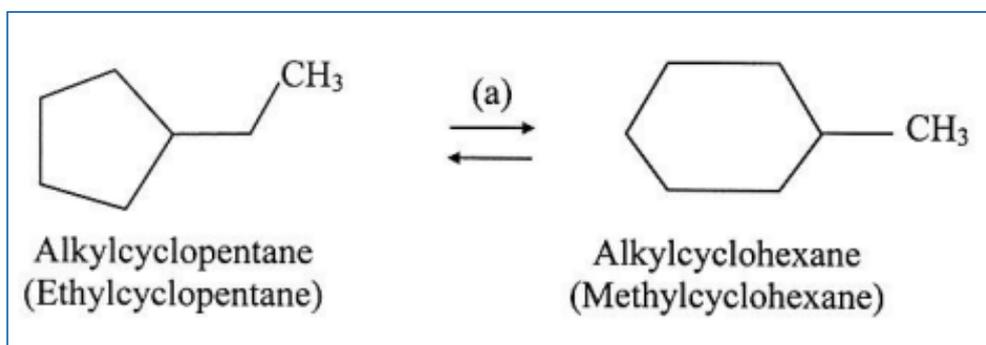


Figure I-7 : Réaction d'isomérisation des naphènes [14].

I.2.5.2. Réactions indésirables

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

A. Craquage

Les réactions de craquage comprennent les réactions d'hydrocraquage et d'hydrogénolyse. L'hydrocraquage représente un procédé catalytique dans lequel la présence d'hydrogène ajouté permet de casser les molécules d'hydrocarbures paraffiniques à longue chaînes (normales ou iso) en molécules plus petites et celles par

naphténiques en molécules linéaires. Il implique à la fois la fonction acide et la fonction métallique du catalyseur. [14, 22-24].

Dans le cas des paraffines, l'hydrocraquage peut se schématiser en une première étape de déshydrogénation impliquant la fonction métallique du catalyseur, suivie par une rupture de l'oléfine résultante et l'hydrogénation de l'oléfine à chaîne courte qui s'ensuit. La deuxième réaction est favorisée par la fonction acide du catalyseur (Figure I-8).

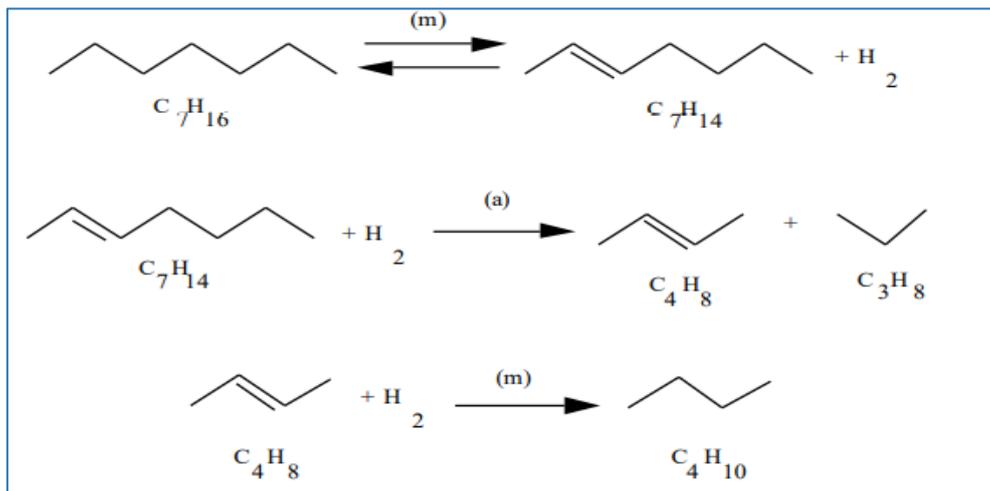


Figure I-8 : Réaction d'hydrocraquage des paraffines [14].

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

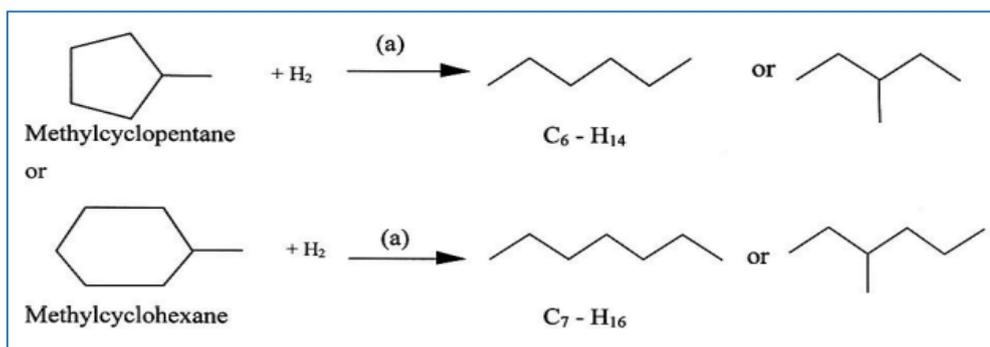


Figure I-9: Réaction d'hydrocraquage des naphtènes [14].

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

d'autant plus importante que la concentration en composés aromatiques croît. L'hydrocraquage engendre [14, 22-24]:

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

Par ailleurs, l'hydrogénolyse est une réaction chimique par laquelle une liaison covalente carbone-carbone ou carbone-hétéroatome est décomposée ou subit une lyse par action d'hydrogène (Figure I-10). Elle est exothermique et est favorisée par les pressions et les températures élevées et par la fonction métallique du catalyseur et conduit à des hydrocarbures plus légers C_1 et C_2 .

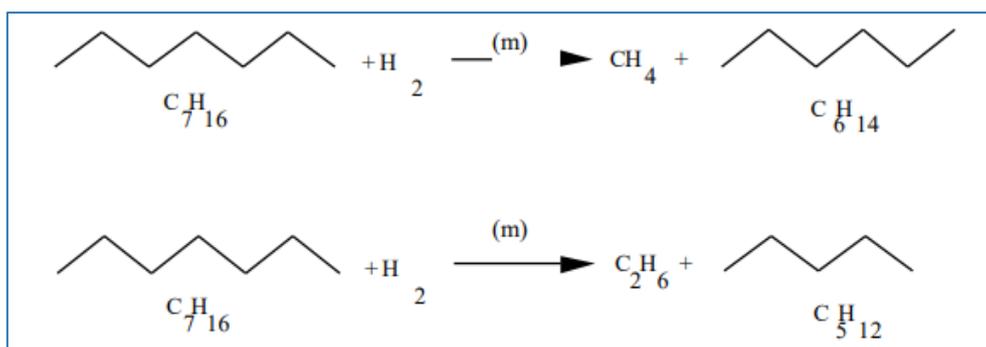


Figure I-10 : Réaction d'hydrogénolyse [14].

Compte tenu de leur caractère exothermique, l'hydrogénolyse et l'hydrocraquage peuvent provoquer des réactions d'emballement, ce qui nécessite une sévérité accrue des conditions opératoires [14, 22-24].

B. Hydrodésalkylation

L'hydrodésalkylation est la rupture du radical ramifié ($-CH_3$ ou $-C_2H_5$) d'un anneau aromatique. A titre d'exemple, le xylène (deux radicaux) peut être désalkylé pour donner du toluène (un radical), lequel peut à son tour être désalkylé pour donner du benzène selon la réaction schématisée sur Figure I-11 [24].

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

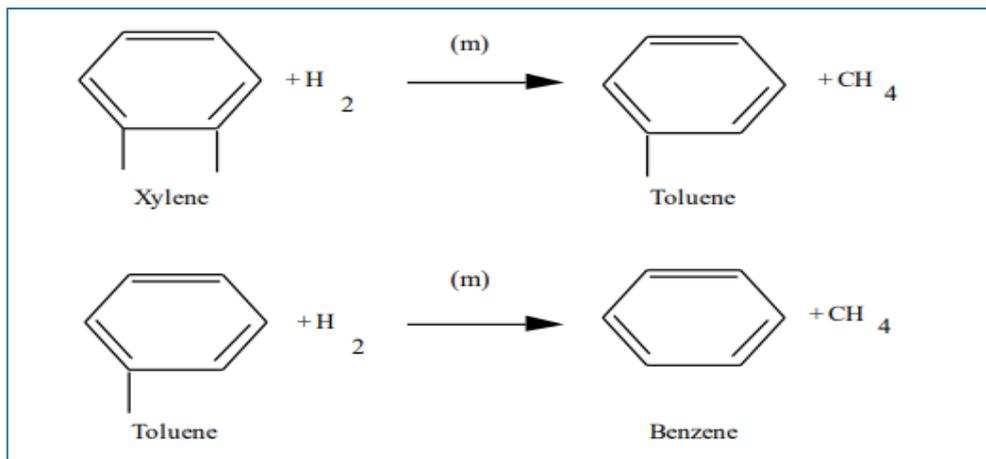


Figure I-11: Réaction d'hydrodésalkylation [14].

C. Alkylation

L'alkylation est une réaction de condensation qui fixe une molécule d'oléfine sur un cycle aromatique. Elle donne un aromatique avec une masse moléculaire plus importante (Figure I-12).

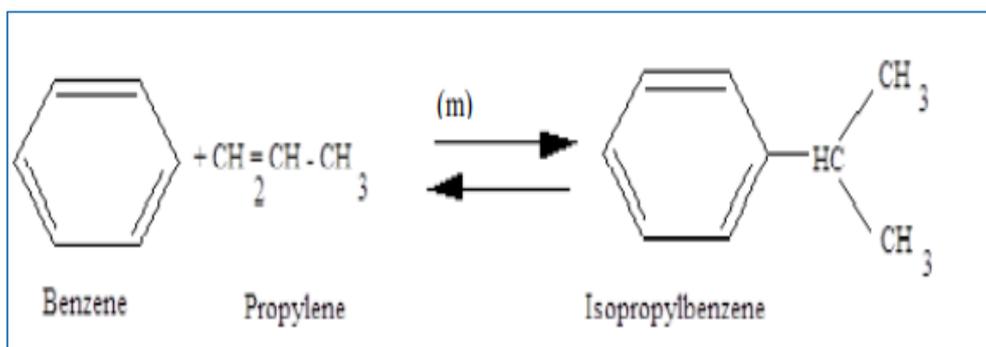


Figure I-12: Réaction d'alkylation [14].

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

D. Transalkylation ou dismutation des alkyles

La réaction de transalkylation est une réaction implique le transfert d'un groupement alkyle d'un composé à un autre. A titre d'exemple, deux cycles de toluène peuvent subir une réaction de dismutation pour donner noyau de benzène et un noyau de xylène comme le montre la réaction de la Figure I-13. Cette réaction, favorisée par la

fonction métallique du catalyseur, se produit seulement en présence de conditions extrêmes de température et de pression. Elle est négligeable avec le catalyseur sélectionné (CR 401) et aux conditions de fonctionnement choisies [14, 26].

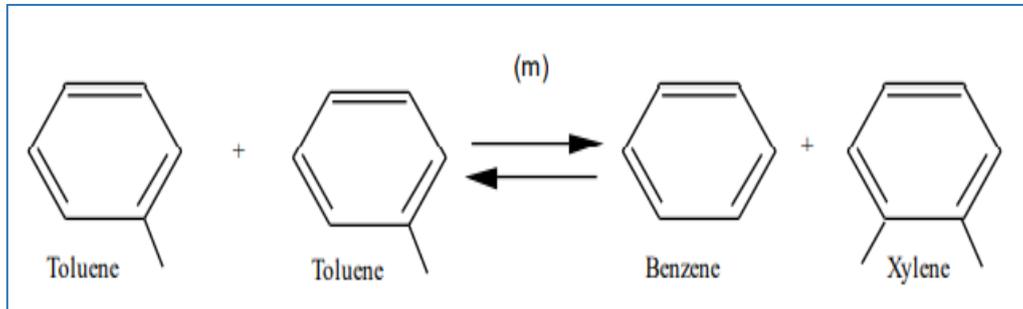


Figure I-13: Réaction de transalkylation [14].

E. Cokage

La formation de coke sur le catalyseur résulte d'un ensemble très complexe de réactions chimiques dont le mécanisme détaillé n'est pas entièrement connu. Elle est liée aux traces d'oléfines lourdes ou de dioléfines et aux produits lourds insaturés tels que les aromatiques polynucléaires (polycycliques, pouvant être déshydrogénés) issus généralement de la charge portée à haut point d'ébullition ou des réactions du procédé de reformage (déshydrocyclisation, alkylation, dismutation, etc.) [14,27].

I.2.6. Analyse de la cinétique des réactions chimiques du procédé

Au niveau de la raffinerie d'Alger RA1G, les différentes réactions chimiques impliquées dans le procédé de reformage catalytique du naphta lourd par le catalyseur bimétallique platine-étain suivent, chacune d'elle, une cinétique qui dépend principalement des conditions de travail. En effet, l'analyse des différentes cinétiques permet d'adapter la combinaison adéquate des paramètres opératoires qui répond mieux aux exigences de fonctionnement recherché [14].

I.2.6.1. Pression partielle d'hydrogène

La Figure I-14 montre, sur une échelle logarithmique, la vitesse relative des différentes réactions en fonction de la pression partielle d'hydrogène. La vitesse de déshydrogénation est utilisée comme référence et elle est prise égale à 100 (Log 100 = 2). Les autres vitesses de réaction sont mesurées par rapport à cette référence. Il est à noter qu'à 10 kg/cm² de H₂, la déshydrogénation du naphène est environ 10 fois plus rapide que l'isomérisation, 30 fois plus rapide que la déshydrocyclisation et 50 à 60 fois

plus rapide que le craquage (hydrocraquage et hydrogénolyse). Par ailleurs, aux pressions relativement élevées, la vitesse de cokage est faible par rapport aux autres réactions mais elle augmente considérablement aux basses pressions. Le seul inconvénient des basses pressions est la rapidité de la vitesse de cokage qui nécessite une compensation par la régénération du catalyseur en continu [14].

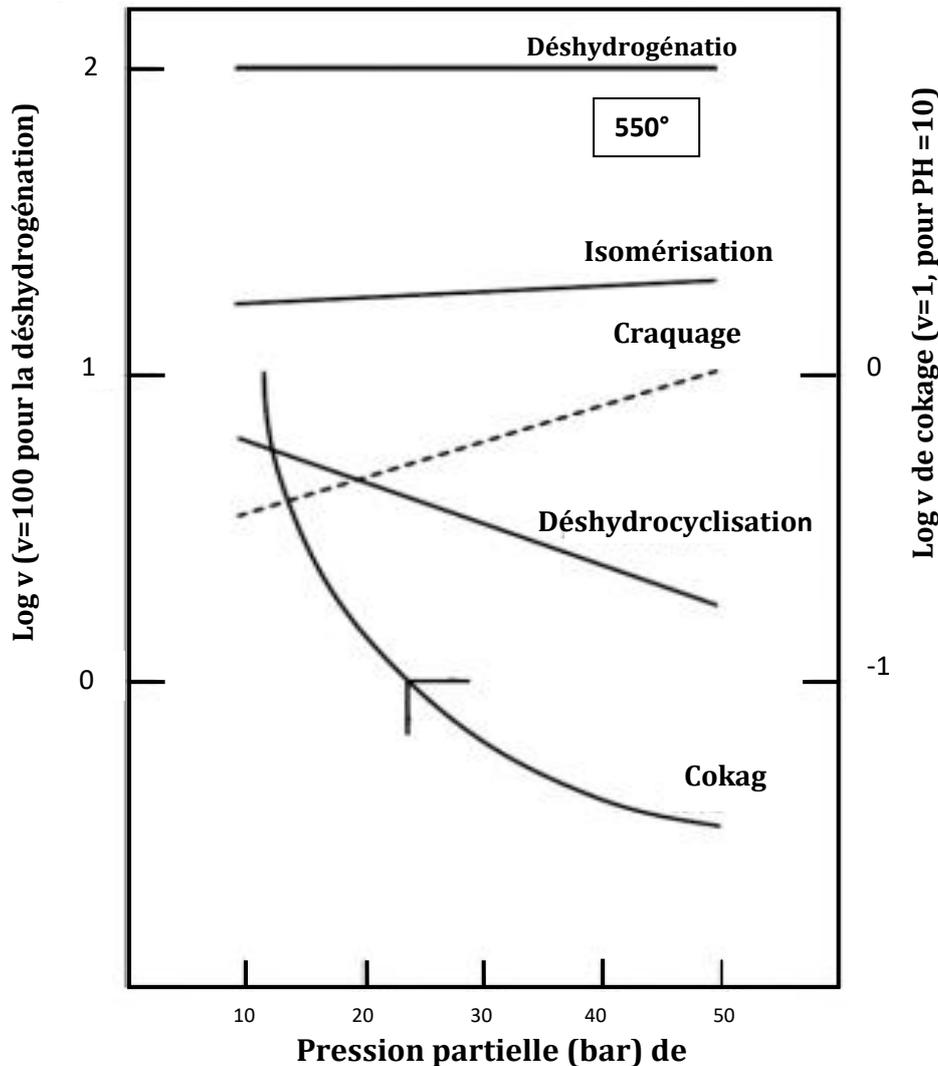


Figure I-14: Variation de la vitesse relative de réaction en fonction de la pression [14].

I.2.6.2. Température

La température influence la vitesse des différentes réactions par le biais de l'énergie d'activation. Comme le montre la Figure I-15, l'énergie d'activation de la réaction de déshydrogénation, présentée par la pente de la courbe, est modérée ($\sim 20\text{Kcal/mole}$), de même que l'isomérisation ($\sim 25\text{Kcal/mole}$), ce qui signifie que la température n'augmente que légèrement la vitesse de ces réactions. En revanche, les réactions de déshydrocyclisation, de craquage et de cokage ont une énergie d'activation

plus élevée de l'ordre de 35 et 45 Kcal/mole respectivement, ce qui signifie que la température accélère la vitesse de ces réactions surtout dans le cas de cokage. En résumé, on peut dire qu'une température plus élevée favorise les réactions non désirables au détriment de celles désirables. Cependant, il faut toutefois une augmentation modérée de température pendant la vie du catalyseur pour maintenir son activité et par conséquent pour obtenir l'indice d'octane voulu du produit [14].

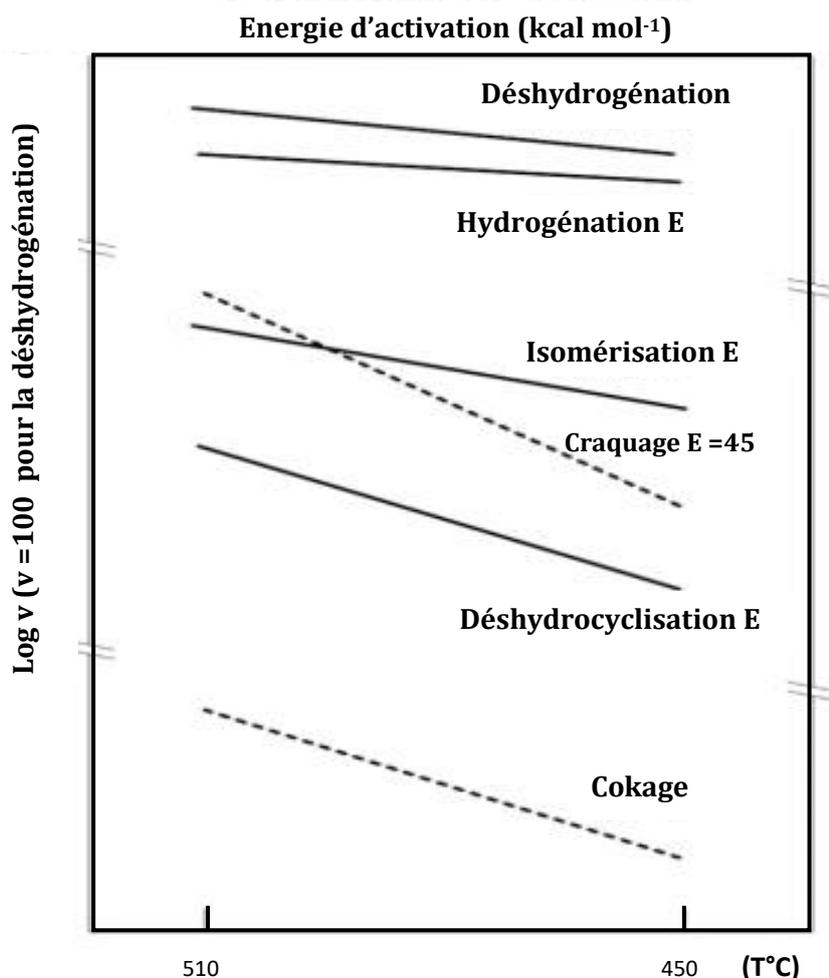


Figure I-15 : Variation de la vitesse relative de réaction en fonction de la température [14].

I.2.6.3. Nombre d'atomes de carbone

La Figure I-16 présente les vitesses de déshydrocyclisation et de craquage des paraffines en C₆-C₁₀ par rapport à celles du n-heptane, en fonction du nombre d'atomes de carbone du réactif. Il est à noter que la vitesse de réaction de craquage augmente régulièrement avec le nombre d'atomes de carbone, tandis que la déshydrocyclisation présente une brusque augmentation entre hexane et heptane, ainsi qu'entre heptane et

octane. La variation entre les homologues plus élevés reste relativement faible. Pour résumer, on peut dire que la déshydrocyclisation des paraffines en C_6 pour donner le benzène est plus difficile que celles en C_7 et en C_8 pour donner le toluène et le xylène respectivement. Par conséquent, la fraction qui convient le mieux pour alimenter un procédé de reformage est la fraction C_7 - C_{10} [14].

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

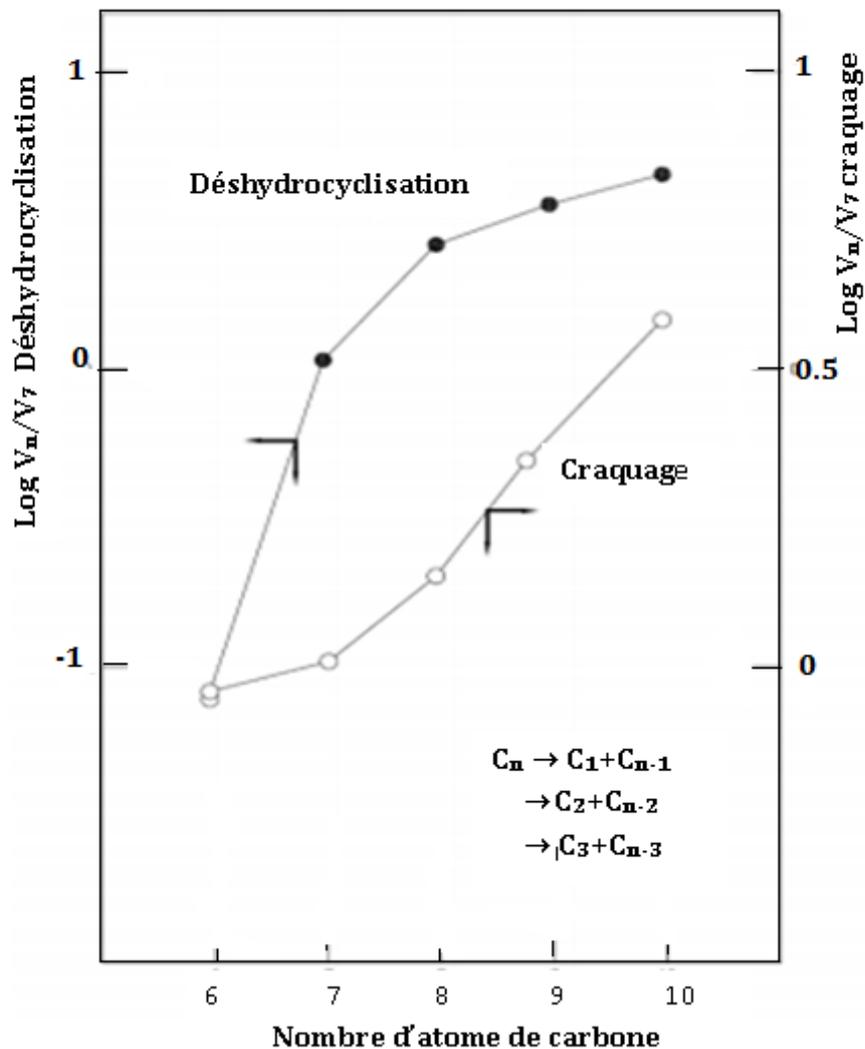


Figure I-16 : Variation de la vitesse relative de réaction en fonction de nombre d'atome de carbone [14].



Chapitre II

Régénération de catalyseur CR 401

Chapitre II : Régénération du catalyseur CR 401

Ce chapitre est subdivisé en deux parties :

La première partie illustre la circulation réactionnelle du catalyseur CR 401 à travers les quatre réacteurs du procédé de reformage catalytique et une explication détaillée sur toutes les étapes de sa régénération, du processus de combustion jusqu'à la fin de lavage du gaz de régénération.

La deuxième partie, quant à elle, met l'accent sur les méthodes d'analyses utilisées pour caractériser le catalyseur avant et après son passage dans l'unité de reformage catalytique CCR 520.

II.1. Catalyseur CR 401 dans l'unité de reformage catalytique CCR

Grâce au développement de la science des catalyseurs, chaque procédé de raffinage du pétrole brut a vu son potentiel évoluer. Cependant, en raison de leur grande importance et de leur prix élevé, la protection de ces catalyseurs est devenue une préoccupation importante qui ne cesse de susciter l'intérêt des chercheurs et des industriels [14].

Comme toutes les industries de raffinage, la raffinerie d'Alger RA1G (Figure II-1) utilise au cours de sa chaîne de transformation de pétrole brut des catalyseurs qu'elle est obligée de régénérer à la fin de chaque procédé pour le rendre rentable. Dans cette étude, nous avons suivi la régénération en continu du catalyseur CR 401 exploité dans l'unité de reformage catalytique CCR 520 dans le but d'obtenir, en une courte durée, un reformat à haut indice d'octane et un gaz d'hydrogène de grande pureté [14].



Figure II-1 : Unité de reformage catalytique de la raffinerie d'Alger RA1G [28].

II.2. Description de l'unité de reformage catalytique de la raffinerie RA1G

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

- Produire un reformat à haut indice d'octane de l'ordre de 102 RON ;
- Produire différentes compositions de GPL ;

- Produire un gaz riche en hydrogène qui est utilisé par la suite dans les unités de purification d'hydrogène, ISOM, NHT et de régénération.

Cette unité est alimentée par le naphta lourd venant de l'unité d'hydrotraitement NHT 500 dont la composition chimique est motionnée dans le Tableau II-1 [14].

Tableau II-1 : Composition de naphta lourd hydrotraité [14].

Composants	(%) en masse				
	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁
Paraffines	15,98	17,63	17,84	14,25	2,51
Naphtènes	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	
	12,13	10,8	2,69	0	
CH	0,36				
Hexane	0,04				
Toluène	1,86				
Xylène	4,29				
Total (Kg/h)	82500				

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

II.2.1. Section de réaction-régénération

Cette section est divisée en deux zones. Une zone réactionnelle qui se compose de quatre réacteurs à lit mobile (Annexe A) installés en série où toutes les réactions de reformage catalytique ont lieu. Chacun de ces réacteurs est muni d'un four pour porter la charge à la température nécessaire de réaction comme le montre la Figure II-2. Ils sont aussi associés par des pots de lifte au-dessus et en dessous séparés par des trémies supérieurs et des trémies inférieures qui servent au déplacement de catalyseur. Le produit résultant de cette zone est un reformat non stabilisé. Sa composition est donnée dans le Tableau II-2.

La deuxième zone sert à la régénération de catalyseur. Elle comporte un régénérateur composé de trois zones (combustion, oxychloration et calcination) et une chambre de réduction [14].

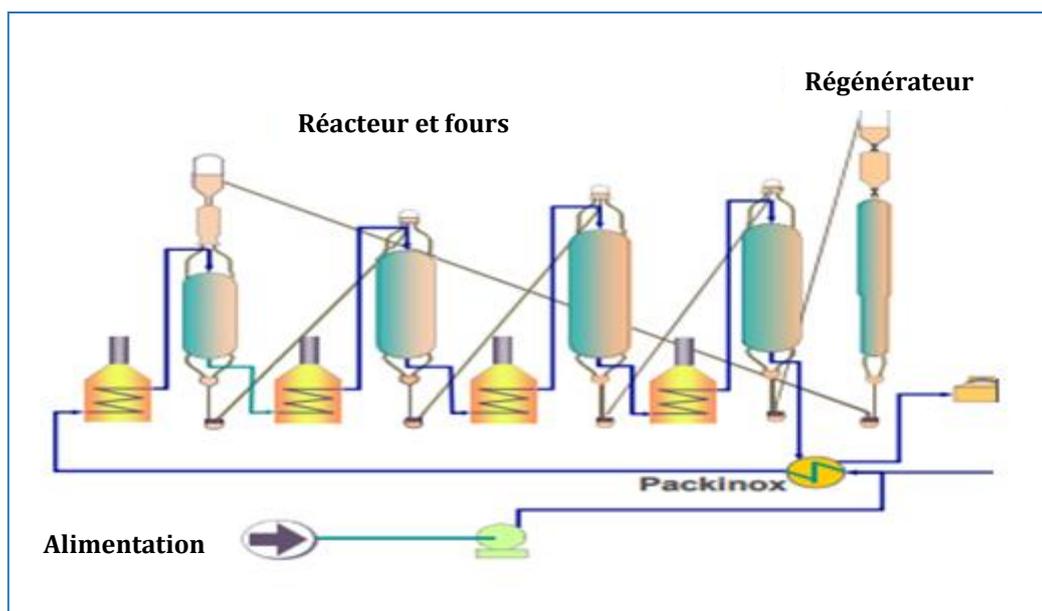


Figure II-2 : Section réaction-régénération [28].

Tableau II-2 : Composition du reformat [14].

Composants	(%) en masse			
	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉
Paraffines	3,45	9,77	4,04	1,02
Naphtènes	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			
Total (kg/h)	72352			

La capacité de la présente unité de régénération catalytique en continu - section de réaction est de 660 000 t/an, avec un coefficient en service de 8000 h/an. La capacité

prévue de la section de régénération catalytique en continu est de 27 kg de coke éliminer par heure, avec un débit de catalyseur prévu à la conception égal à 450 kg/h [14].

II.2.2. Section d'absorption

La section absorption de la Figure II-3 permet de débarrasser le gaz d'hydrogène produit dans la section réaction des traces de chlorure d'hydrogène (HCl) et des composés lourds à l'aide d'un absorbeur HP 520 D 006. Ce dernier procure un gaz riche en H₂ qui est utilisé, par la suite, pour alimenter les différentes unités de la raffinerie. La composition du gaz riche en H₂ est répertoriée dans le Tableau II-3 [14].

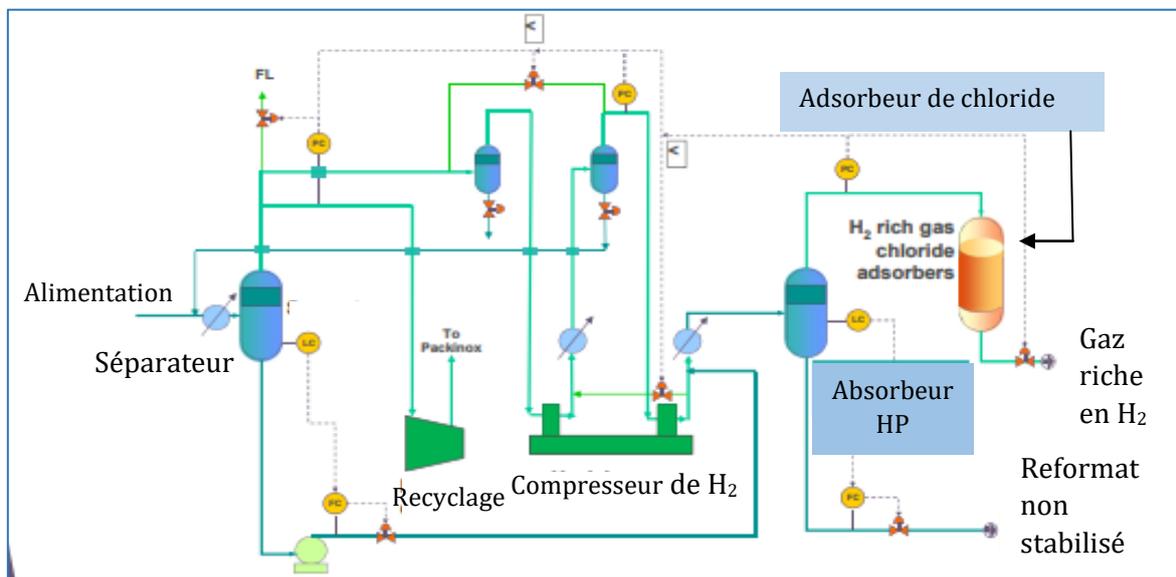


Figure II-3 : Section d'absorption [28].

Tableau II-3 : Composition de gaz riche en H₂ [14].

Composants	(%) en masse				
	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	Iso butane
Alcanes	6,72	10,68	8,91	6,08	8,24
Hydrogène	H ₂ en masse			H ₂ en vol	
	55,33			92	
C ₅ ⁺	balance				
Teneur en chlore (vol ppm max)	0,5				
Total (kg/h)	6302				

II.2.3. Section de stabilisation

Cette section illustrée sur la Figure II-4 comporte un stabilisateur 520 C 003 dont l'objectif est de récupérer une quantité maximale de GPL, de composition donnée dans le Tableau II-4, sous forme de vapeur [14].

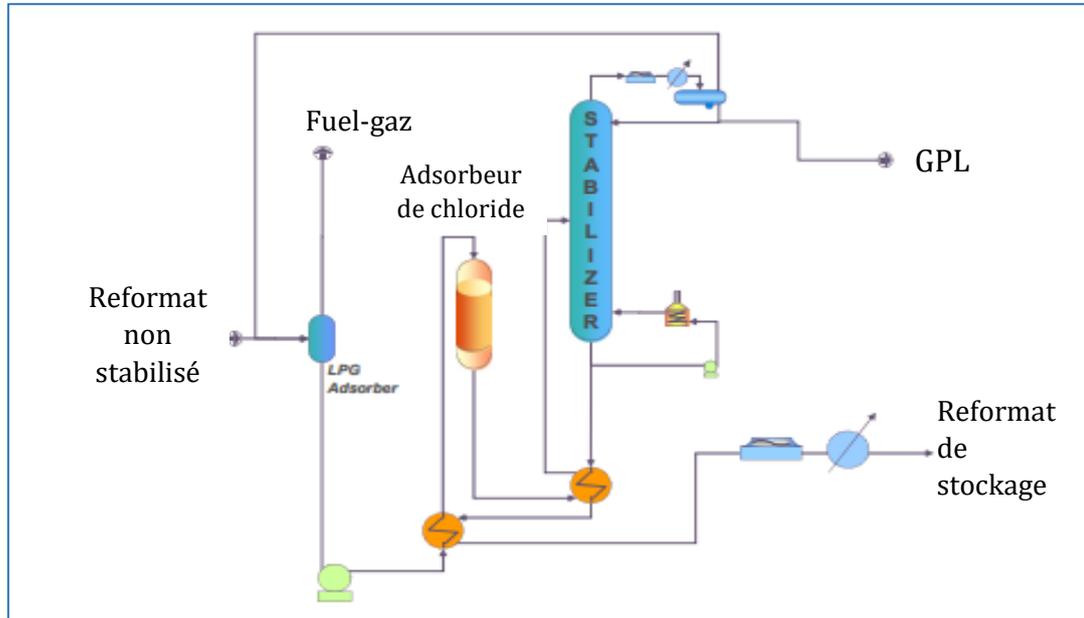


Figure II-4 : Section de stabilisation [28].

Tableau II-4 : Composition de GPL à sa sortie du stabilisateur [14].

Composants	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	Iso C ₄ H ₁₀	Iso C ₅ H ₁₂	D (15°C)	Total (Kg/h)
% en masse	0,2	0,35	401	15,52	38,84	0,02	40,91	0,25	0,5464	4818

II.3. Cycle du catalyseur dans l'unité CCR 520

II.3.1. Identification de catalyseur CR 401

Le catalyseur utilisé dans le procédé de reformage catalytique du naphta lourd est un catalyseur bimétallique constitué de platine et d'étain déposés sur une base de sphères d'alumine de grande pureté. Il est fabriqué par Axens sous le nom commercial CR 401 (Figure III-5). En plus à sa haute résistance mécanique, sa très faible cokéfaction, sa régénérabilité et sa sélectivité élevée, il présente aussi les propriétés affichées dans le Tableau II-5 [14].



Figure II-5 : Catalyseur CR 401 vierge [28].

Tableau II-5 : Fiche technique de catalyseur CR 401 [14].

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

II.3.2. Système de circulation de CR 401 dans l'unité CCR 520

La circulation du catalyseur s'effectue de façon gravitaire lors du passage du catalyseur du haut de chaque réacteur depuis les trémies 520-D-062, 063 et 064 vers leurs pieds dans les trémies 520 D 081, 082, 083 et 084. En revanche, l'envoi du catalyseur d'une unité à l'autre est assuré en continu au moyen d'un système de lift de gaz qui l'achemine du fond du régénérateur 520 R 051 vers le haut du premier réacteur 520 R 001, puis du fond de chaque réacteur vers le haut du réacteur suivant, enfin du fond du dernier réacteur vers le haut du régénérateur comme le montre la Figure II-6. Le catalyseur s'écoule par l'intermédiaire de deux gaz de lift (vecteur) dont les conditions de fonctionnement sont présentées dans le Tableau II-6 [14].

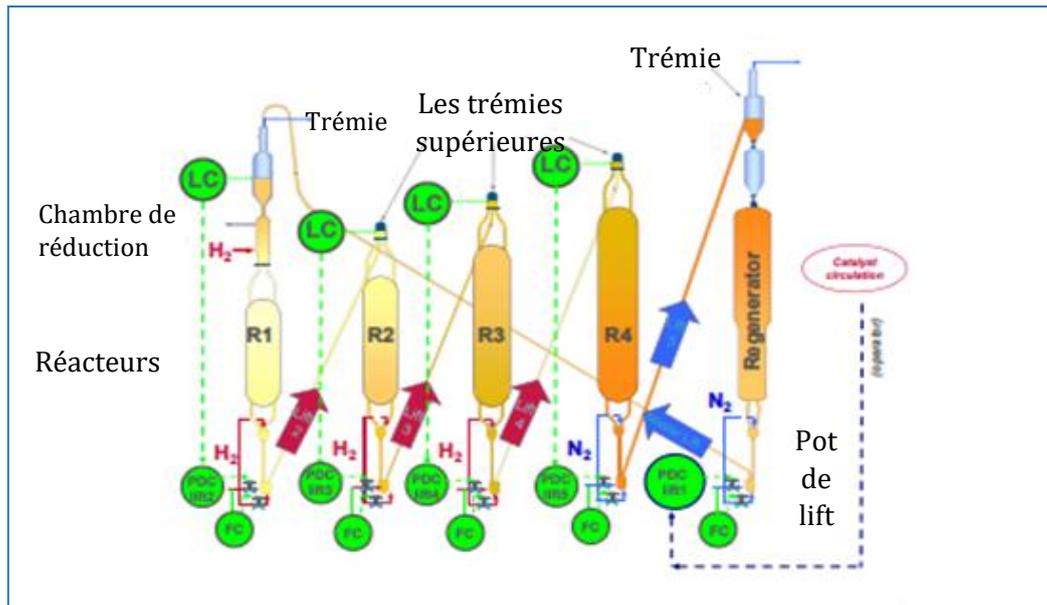


Figure II-6 : Circulation de catalyseur CR 401 dans l'unité de CCR [28].

Tableau II-6 : Conditions opératoires de système de lift [14].

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

L'écoulement de catalyseur est assuré de telle manière que le débit total du gaz de lift doit rester aussi stable que possible, car tout changement de ce flux influence la vitesse du catalyseur dans la ligne de lift. Au fait, une vitesse trop élevée de ce débit engendre l'augmentation de la vitesse d'attrition du catalyseur, ce qui présente un inconvénient majeur pour ce dernier [14].

Par ailleurs, il est à noter que le gaz de lift, avant de quitter le pot de lift, est séparé en deux courants (Figure II-7). Un courant primaire de gaz qui initialise l'opération de lift en fluidisant le catalyseur et un courant secondaire qui pilote l'écoulement du catalyseur [14].

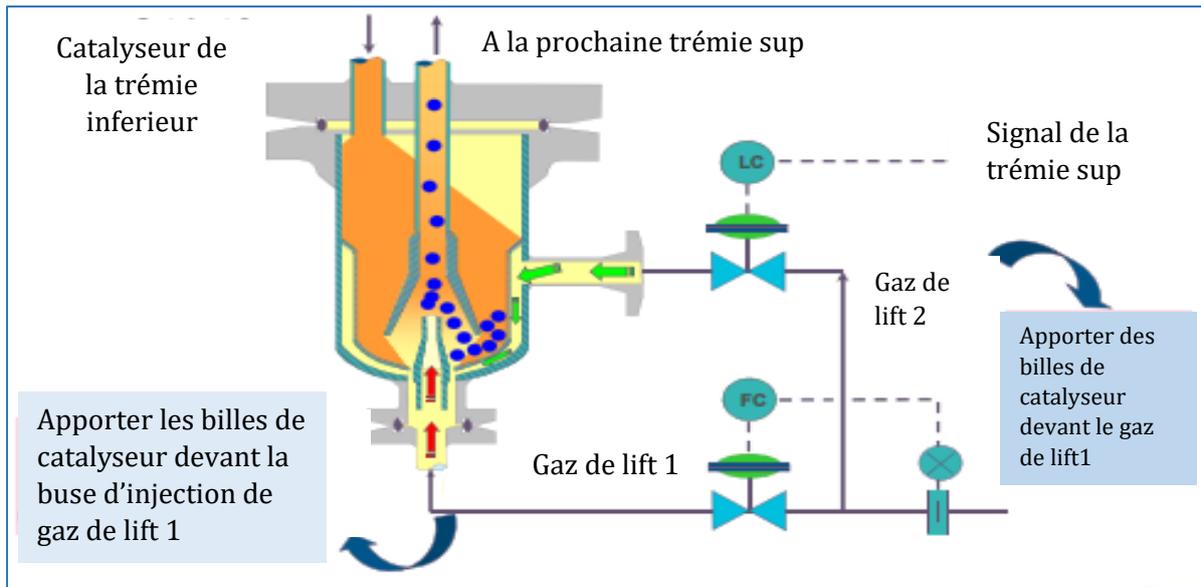


Figure II-7 : Séparation de gaz de lift au niveau du pot de lift avant son introduction aux réacteurs [28].

II.3.3. Circuit réactionnel de catalyseur dans l'unité CCR

Les réactions de reformage catalytique qui se déroulent au niveau de la zone réactionnelle de la section réaction-régénération ne peuvent avoir lieu que si les conditions opératoires résumées dans le Tableau II-7 sont respectées. Il est à noter que chaque réacteur renferme une série de réactions de reformage activée par une quantité de catalyseur CR 401 bien appropriée, à savoir :

- **Premier réacteur** : réactions de déshydrogénation et d'isomérisation activées en présence de 10% en masse de CR 401 ;
- **Deuxième réacteur** : réactions de déshydrogénation, d'isomérisation, de craquage et de déshydrocyclisation activées en présence de 15% en masse de CR 401 ;
- **Troisième et quatrième réacteurs** : réactions de craquage et de Déshydrocyclisation activées en présence de 25 et 50% en masse respectivement [14].

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

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

Tableau II-7 : Conditions opératoires adaptées pour le déroulement des réactions de reformage catalytique dans la zone réactionnelle [14].

Conditions opératoires des 4 réacteurs	Valeurs
Température (°C)	540
Pression (kg/ cm ² .g)	P _{R1} = 9 P _{R2} = 8 P _{R3} = 7,5 P _{R4} = 6,5
Débit d'alimentation (m ³ /h)	90
Quantité de catalyseur (tonne)	37,8
Ration H ₂ /HC (mole d'H ₂ /mole d'HC)	1,5
Vitesse spatiale (h ⁻¹)	2,8

Une fois le mélange est porté à la température désirée , il est envoyé dans le premier réacteur 520 R 001 sous les conditions mentionnées dans le Tableau II-7, il est distribué à l'intérieur à travers les diffuseurs vers la tuyauterie centrale ou il va être en contact, à co-courant, avec le catalyseur CR 401 provenant de la chambre de réduction et occupant les scallops (12) comme le montre la Figure II-8. Une fois les réactions sont réalisées, le catalyseur CR 401 est séparé de la charge à la sortie de réacteur avant d'être acheminé vers le réacteur suivant. La charge, quant à elle, du fait que les réactions qui se déroulent dans les différents réacteurs sont essentiellement endothermiques, est envoyée vers le four pour la porter à la température de fonctionnement. Le même processus est répète à l'intérieur des quatre réacteurs [14].

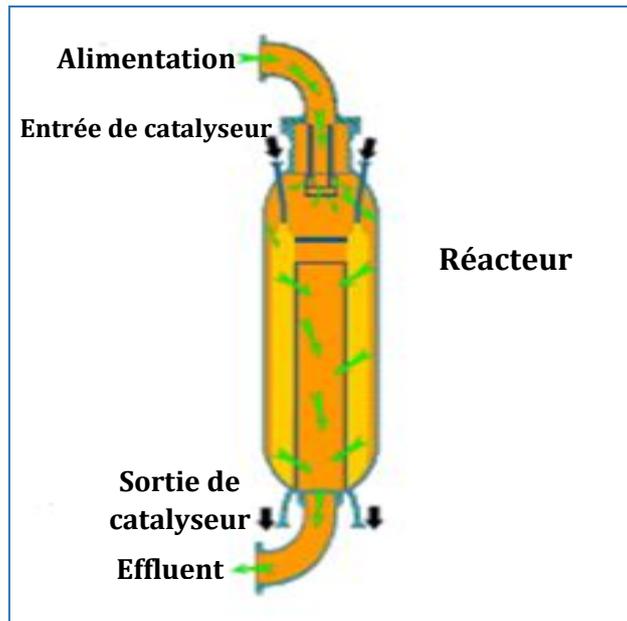


Figure II-8 : Contact entre la charge HC et le catalyseur CR 401 [28].

II.3.4. Régénération de catalyseur CR 401

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

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

Les trois premières étapes sont effectuées dans le régénérateur 520 R 051 tandis que la quatrième et la cinquième se déroulent dans la première trémie inférieure 520 D 053 et dans la chambre de réduction 520-D-061 respectivement (Figure II-9 et Annexe A) [14].

La régénération du catalyseur s'effectue, en continu, sous des conditions opératoires constantes de régénérateur (Tableau II-8).

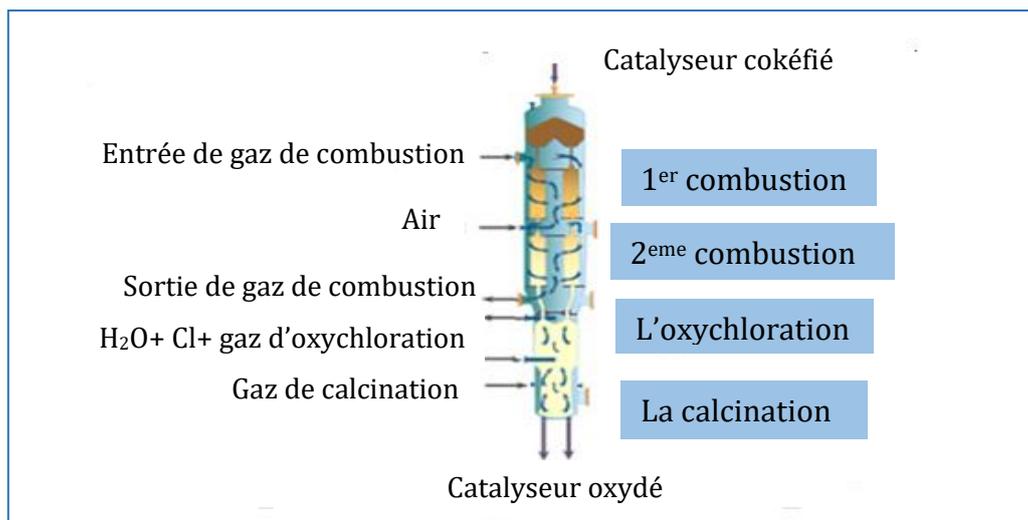


Figure II-9 : Etapes de régénération de catalyseur CR 401 [28].

Tableau II-8: Conditions opératoires de régénération du catalyseur [14].

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

II.3.4.1. Etapes de la régénération de catalyseur CR 401

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

A. Accumulation dans la zone de stockage

Le catalyseur usé, provenant du dernier réacteur 520 R 004, passe vers la 1^{ère} trémie 520 D 051 située en haut de régénérateur et remplit en azote afin de le débraser des poussières produites lors de son circuit réactionnel. Dès qu'il atteint un certain niveau (H>70-90% de la hauteur de la trémie), il descend par gravité vers la 2^{ème} trémie 520 D 52 rempli également en azote sous une pression égale à P=3,58 kg/cm². Par la suite cette trémie est soumise à une surpression pour égaliser sa pression avec le régénérateur à une valeur de 5,8 kg/cm², ce qui permet au catalyseur de descendre sous

l'effet gravitaire et entrer dans le régénérateur. Une fois le catalyseur est introduit dans le compartiment de stockage du régénérateur, avec un débit de 450 kg/h, il est préchauffé pour le préparer à son passage dans la zone de combustion. La zone de stockage est néanmoins soumise à une légère surpression au moyen d'un faible débit continu d'azote pour éviter une combustion de coke incontrôlée et indésirable [14].

B. Zone de combustion

Le catalyseur descend par gravité vers le 1^{er} lit radial de compartiment de combustion, ou il va être brûlé à haute température par le gaz de combustion chauffé auparavant par l'échangeur 520 E 55 et le préchauffeur électrique 520 E 62. Au fait, le gaz de combustion rentre dans le régénérateur 520 R 051 tout en haut des tuyaux qui descendent (entre la zone de stockage et la zone de combustion) afin de préchauffer le catalyseur. Puis ce gaz traverse le premier lit radial pour effectuer la 1^{ère} réaction de combustion. Il est recueilli dans le tuyau central et mélangé en sortie du premier lit de combustion avec de l'air et avec un gaz de refroidissement pour régler à la fois la teneur en oxygène qui a été consommée au niveau du 1^{er} lit et la température qui a atteint 530°C à l'entrée du deuxième lit. Pour effectuer la 2^{ème} réaction de combustion, le gaz traverse le deuxième lit de combustion de la même manière que dans le premier et avec les mêmes conditions opératoires (Tableau II-9) [14].

Tableau II-9 : Conditions opératoires de la combustion du catalyseur [14].

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

Le catalyseur est considéré exempt de coke en bas du deuxième lit de combustion si la consommation d'oxygène ne dépasse pas 3% et s'il ne se produit aucune élévation de température [14].

C. Zone d'oxychloration

Après la combustion de coke, le catalyseur s'écoule à travers un autre ensemble de tuyaux vers un lit axial, siège de réaction d'oxychloration pour réajuster le taux de chlore et redisperser le métal. Le gaz utilisé est riche en oxygène et est préchauffé au travers de l'échangeur charge/effluent d'oxychloration 520 E 056. Par la suite, il est

séparé en deux courants, une partie utilisée dans l'oxychloration et l'autre pour la calcination. Pour finir, le gaz d'oxychloration auquel on injecte un agent de chloration rentre dans le régénérateur où il circule à flux ascendant en contact du catalyseur sous les conditions opératoires résumées dans le Tableau II-10 [14].

Tableau II-10: Conditions opératoires d'oxychloration [14].

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

D. Zone de calcination

Le catalyseur s'écoule vers la zone de calcination. Le gaz utilisé dans la calcination est mélangé à de l'air sec afin de l'enrichir en oxygène, puis il est réchauffé en passant à travers le réchauffeur électrique de calcination 520 E 064 avant d'être envoyé à la partie basse du régénérateur 520 R 051, où il circule à flux ascendant dans un lit axial dans le but d'assurer le séchage de catalyseur sous les conditions opératoires illustrées dans le Tableau II-11 [14].

Tableau II-11 : Conditions opératoire de calcination [14].

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

Une fois les réactions d'oxychloration et calcination terminées, l'effluent combiné est envoyé vers l'échangeur charge/effluent d'oxychloration 520 E 056 pour récupérer la chaleur, puis mélangé à l'effluent de combustion avant d'être acheminé vers la section de lavage des gaz afin d'éliminer les composés chlorés [14].

E. Refroidissement de catalyseur

Le catalyseur au fond du régénérateur 520 R 051 subit un refroidissement naturel lors de son passage dans tuyaux non isolés qui descendent vers la première trémie inférieure 520 D 053. Ceci se produit sous une légère surpression d'azote, afin

d'empêcher l'oxygène d'entrer dans le système de lift d'azote. Ensuite le catalyseur s'écoule par gravité sous une pression de $P = 7,9 \text{ kg/cm}^2$ de la première trémie inférieure 520 D 053 vers le premier pot de lift 520 D 054, où il est véhiculé au moyen d'un flux d'azote gazeux jusqu'à la première trémie supérieure 520 D 055 avant d'être introduit dans la chambre de réduction 520 D 061 [14].

F. Réduction de catalyseur

La réaction de réduction du catalyseur régénéré, présentée dans la Figure II-10, est effectuée à l'intérieur de la chambre de réduction 520 D 061 (Annexe A). 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 [14].

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[14].

La réduction de catalyseur CR 401 s'effectue sous des conditions opératoires bien déterminées mentionnées dans le Tableau II-12.

Tableau II-12 : Condition opératoire de réduction [14].

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

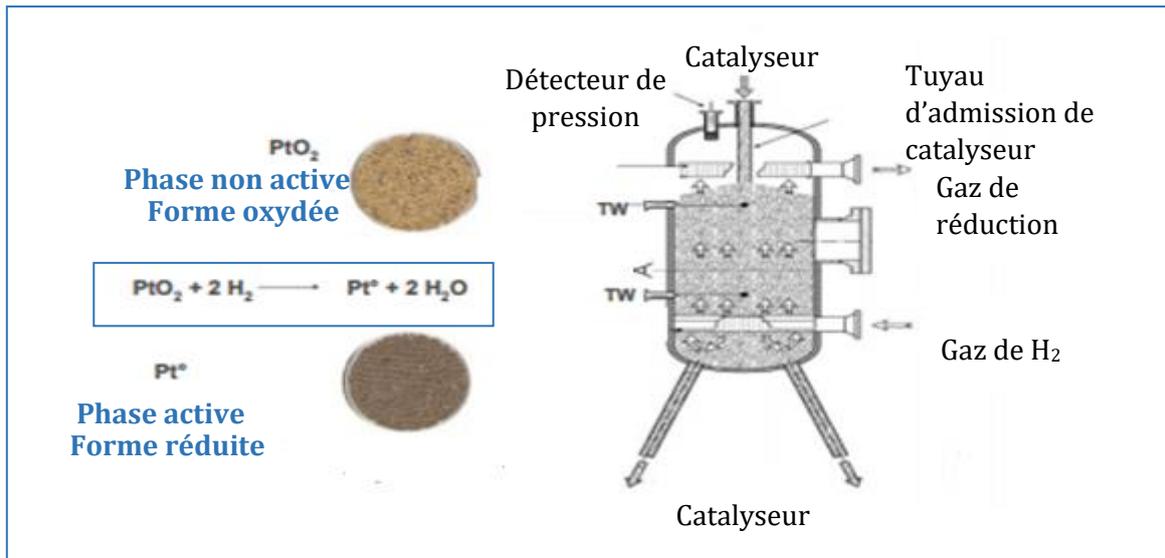


Figure II-10 : Réduction de catalyseur CR 401 [28].

G. Lavage des gaz

Les effluents de combustion, d'oxychloration et de calcination sont lavés par contact avec une solution caustique (Figure II-11), qui sera recyclée à partir de la partie inférieure du séparateur de lavage 520-D-056. L'injection de la solution de soude se fait par l'intermédiaire d'une pompe 520 M P53 A/B et son contact avec les effluents est assuré dans le mélangeur de soude 520-MX-051 juste après le point d'injection. Le mélange est refroidi à 40 °C dans le refroidisseur de la boucle de régénération 520 E 057, puis envoyé vers le séparateur de lavage où il sera en contact avec l'eau à travers un lit d'anneaux de Raschig pour assurer son lavage final et son refroidissement. A la fin de lavage, le gaz s'écoule par l'intermédiaire du sécheur de la boucle de régénération 520 M 051 pour éliminer l'eau, puis par l'intermédiaire du filtre de la boucle de régénération 520 M 053 ST02 dans lequel les particules éventuelles sont piégées, notamment les particules d'alumine. À la sortie du compresseur de la boucle de régénération 520 K 052 A/B, le gaz est séparé en trois courants :

- Gaz de combustion ;
- Gaz de refroidissement rapide ;
- Gaz d'oxychloration et de calcination [14].

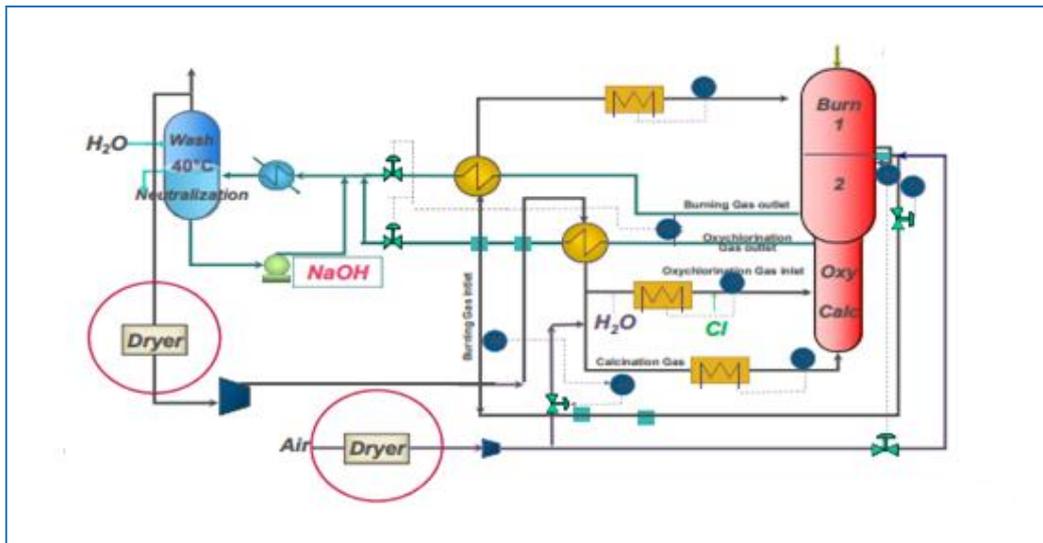


Figure II-11 : Lavage de gaz de régénération [28].

II.4. Analyses de laboratoire

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

II.4.1. Teneur en carbone

Les échantillons de catalyseur CR 401 régénéré et cokéfié sont introduits dans la chambre de combustion de l'analyseur de carbone CS 580 ELTREA (Figure II-12) à l'aide d'un creuset en céramique. En présence d'un flux d'oxygène et à la température de 1350°C, la fraction carbonée qui existe à la surface du catalyseur après régénération est convertie complètement en CO₂. Après la réaction de combustion réalisée, les gaz produits vont passer par un filtre d'anydrone. La vapeur d'eau est absorbée chimiquement tandis que le gaz de CO₂ séché est détecté par infrarouge. Au final, la concentration en carbone total (CT) est obtenue par comparaison avec un étalonnage réalisé dans des conditions bien précises [29].

II.4.2. Teneur en chlore

La détermination de teneur de chlore dans les échantillons de catalyseur CR 401 régénéré et cokéfié est effectuée par la fluorescence X. Ils sont introduits, après être finement broyés, dans l'analyseur illustré dans la Figure II-12. A l'intérieur de cet analyseur, les échantillons sont bombardés par des photons émis d'un tube à rayon X. A cet effet, les électrons appartenant aux couches internes des atomes sont alors éjectés, il s'agit donc de la phase d'absorption du rayonnement primaire. Les atomes de la matière ainsi ionisés par leurs électrons « manquant » se trouvent en état instable, les couches internes de ces atomes se réorganisent afin de tendre vers un état plus stable, il s'agit de la phase d'émission. Au fait, cette relaxation électronique libère une énergie sous la forme d'un photon caractéristique pour chaque atome et pour chaque transition de chaque atome. Ces photons peuvent être détectés par un compteur qui va permettre d'identifier l'atome en fonction de son énergie [29]



Figure II-12 : Matériels d'analyse.



Chapitre III

***Modélisation des conditions opératoires
de régénération du catalyseur CR 401
dans le régénérateur 520 R 51 et dans la
chambre de réduction 520 D 061***

Chapitre III : Modélisation de la régénération du catalyseur CR 401 dans le régénérateur 520 R 51 et dans la chambre de réduction 520 D 061

Ce chapitre décrit succinctement le plan composite centré adapté pour modéliser et optimiser les conditions opératoires de régénération, en continu, du catalyseur CR 401 dans les différentes zones de régénérateur 520 R 51 et dans la zone de réduction de l'unité de reformage catalytique de la raffinerie RA1G. Il expose 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 de chaque zone du régénérateur 520 R 51 et de la chambre de réduction. De même, il illustre les résultats des analyses des teneurs en carbone et en chlore des échantillons de catalyseur cokéfié et régénéré dans le but de déterminer les performances de la régénération.

III.1. Modélisation du régénérateur 520 R 51

Le régénérateur 520 R 51 que nous avons modélisé se décompose en trois zones : zone de combustion, zone d'oxychloration et zone de calcination. Chacune de ces zones a ses propres paramètres d'entrées et de sortie, ce qui nous a ramené à les modéliser séparément en utilisant le plan composite centré détaillé en Annexe B.

III.1.1. Modélisation de la zone de combustion

Il est recommandé de définir les variables expérimentales de la zone de combustion pour pouvoir établir l'équation de modèle représentatif de plan composite centré. Ainsi, le débit de catalyseur et le débit de gaz de régénération restent constants le long de l'opération alors que la température et la teneur en oxygène prennent alternativement les valeurs indiquées dans le Tableau III-1.

Tableau III-1 : Valeurs des paramètres opératoires de la zone de combustion.

Variables réelles	Variables codées	Niveau bas		Point central	Niveau haut	
		$\alpha=-1,41$	-1	0	+1	$\alpha=+1,41$
$z_1 : T \text{ (C}^\circ\text{)}$	x_1	480	484,36	495	505,64	510
$z_2 : [\text{O}_2] \text{ (% mol)}$	x_2	0,6	0,63	0,7	0,77	0,8

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

$$\hat{y} = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_{12} x_{12} + b_{11} x_1^2 + b_{22} x_2^2 \quad (\text{Eq. III - 1})$$

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

L'estimation des coefficients de l'équation (Eq. III - 1) se fait par le calcul du produit matriciel présenté par l'équation (Eq. B - 2) de l'Annexe B. Cependant, leur signification est vérifiée par le test de student donné par l'équation (Eq. B - 3). Les résultats de calcul des coefficients b_j et des valeurs t_j du test de Student sont rassemblés dans les Tableaux III-3 et III-4 respectivement.

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

N	z_1	z_2	x_1	x_2	y
1	484,36	0,63	-1	-1	0,4000
2	505,64	0,63	1	-1	0,4121
3	484,36	0,771	-1	1	0,3993
4	505,64	0,771	1	1	0,3980
5	495	0,7	0	0	0,4076
6	495	0,7	0	0	0,4098
7	495	0,7	0	0	0,4096
8	495	0,7	0	0	0,4070
9	480	0,7	-1,41	0	0,3987
10	510	0,7	1,41	0	0,3968
11	495	0,6	0	-1,41	0,4103
12	495	0,8	0	1,41	0,4120

Tableau III-3 : Valeurs des coefficients du modèle de la zone de combustion

Terme constant	Effets linéaires		Effet d'interaction	Effets quadratiques	
b_0	b_1	b_2	b_{12}	b_{11}	b_{22}
0,4092	0,0010	-0,0015	-0,0030	-0,0063	0,0004

Tableau III-4 : Valeurs calculées de t_j .

Terme constant	Effets linéaires		Effet d'interaction	Effets quadratiques	
t_0	t_1	t_2	t_{12}	t_{11}	t_{22}
5566,0169	2,0401	3,1157	4,6568	11,1595	0,7596

Pour le niveau de signification $\alpha = 0,05$ et le nombre de degré de liberté $f = (n_0 - 1) = 3$, la valeur tabulée de Student relative à un test bilatéral est égale à 3,18 (Annexe C). Comme les valeurs de t_1 , t_2 et t_{22} sont inférieures à cette valeur tabulée, alors les coefficients b_1 , b_2 et b_{22} ne sont pas significatifs et par conséquent, ils sont éliminés de l'équation de régression qui se présente alors comme suit :

$$\hat{y} = 0,4092 - 0,003 x_{12} - 0,0063 x_{11}^2 \quad (\text{Eq. III} - 2)$$

Pour s'assurer que l'équation (**Eq. III – 2**) interprète convenablement le phénomène étudié, il est recommandé de la valider par les deux tests de Fisher présentés par les équations (**Eq. B – 4**) et (**Eq. B – 5**) de l'Annexe B, qui reflètent respectivement la recherche de biais du modèle ainsi que la signification de sa régression. Les valeurs des Fisher calculées et tabulées (Annexe D) sont regroupées dans le Tableau III-5.

Tableau III-5: Valeurs des Fisher calculées et tabulées pour le modèle de la zone de combustion.

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

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

III.2.2. Modélisation de la zone d'oxychloration

Dans cette zone d'étude, le débit de catalyseur et le débit de gaz de régénération restent constants le long de l'opération, par contre la température, la teneur en oxygène, le débit de l'eau et la teneur en chlore prennent alternativement les valeurs indiquées dans le Tableau III-6.

Tableau III-6 : Valeurs des paramètres opératoires de la zone d'oxychloration.

Variables réelles	Variables codées	Niveau bas		Point central	Niveau haut	
		$\alpha=-2$	-1	0	+1	$\alpha=+2$
$z_1 : T (C^\circ)$	x_1	500	502,5	505	507,5	510
$z_2 : [O_2] (\% \text{ mol})$	x_2	4	4,5	5	5,5	6
$z_3 : Q_{H_2O} (l/h)$	x_3	0,5	0,575	0,65	0,707	0,8
$z_4 : [Cl] (\% \text{ masse})$	x_4	0,9	0,95	1	1,05	1,1

Dans ce cas, le modèle de second degré qui interprète la température à la sortie de cette zone (\hat{y}) en fonction de la température à l'entrée, de la teneur en oxygène, du débit de l'eau ainsi que de la teneur en chlore injectée s'écrit sous la forme :

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4 + b_{12}x_{12} + b_{13}x_{13} + b_{14}x_{14} + b_{23}x_{23} + b_{24}x_{24} + b_{34}x_{34} + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 + b_{44}x_4^2 \quad (\text{Eq. III} - 3)$$

Le Tableau III-7 illustre la matrice des expériences adaptées pour réaliser ce plan composite de second degré. Il est constitué de $n_f = 2^k = 2^4 = 16$ essais combinés des quatre facteurs retenus, complétés par $n_0 = 6$ essais au centre du domaine d'étude et $n_\alpha = 2k = 8$ essais en étoile (Annexe B).

Les valeurs des coefficients de l'équation (**Eq. III – 3**) ainsi que les valeurs des t_j calculées pour les évaluer sont regroupées dans les Tableaux III-8 et III-9 respectivement.

En utilisant la table de Student relative à un test bilatéral, nous lisons pour le niveau de signification $\alpha = 0,05$ et le nombre de degrés de liberté $f = n_0 - 1 = 5$, la valeur $t_{0,05}(5) = 2,57$ (Annexe C). Comme les valeurs de $t_1, t_2, t_4, t_{12}, t_{13}, t_{14}, t_{23}, t_{34}, t_{11}, t_{33}$ et t_{44} , sont inférieures à 2,57, alors les coefficients correspondants ne sont pas significatifs. Nous pouvons donc écrire le modèle de la zone d'oxychloration comme suit :

$$\hat{y} = 440,9617 - 0,5017 x_3 - 0,545 x_{24} - 0,4101 x_2^2 \quad (\text{Eq. III} - 4)$$

Comme les conditions de validité des deux tests de Fisher (Annexe D) sont accomplies (Tableau III-10), nous pouvons dire que le modèle (**Eq. III – 4**) est non biaisé et il interprète convenablement le phénomène étudié à 95%.

Tableau III-7 : Matrice des expériences pour $k = 4$ et $N = 30$.

N	z_1	z_2	z_3	z_4	x_1	x_2	x_3	x_4	y
1	502,5	4,5	0,575	0,95	-1	-1	-1	-1	440,78
2	507,5	4,5	0,575	0,95	1	-1	-1	-1	441,39
3	502,5	5,5	0,575	0,95	-1	1	-1	-1	443,64
4	507,5	5,5	0,575	0,95	1	1	-1	-1	441,22
5	502,5	4,5	0,707	0,95	-1	-1	1	-1	442
6	507,5	4,5	0,707	0,95	1	-1	1	-1	440,69
7	502,5	5,5	0,707	0,95	-1	1	1	-1	440,84
8	507,5	5,5	0,707	0,95	1	1	1	-1	441,97
9	502,5	4,5	0,575	1,05	-1	-1	-1	1	442,25
10	507,5	4,5	0,575	1,05	1	-1	-1	1	442,17
11	502,5	5,5	0,575	1,05	-1	1	-1	1	441,34
12	507,5	5,5	0,575	1,05	1	1	-1	1	440,72
13	502,5	4,5	0,707	1,05	-1	-1	1	1	441,07
14	507,5	4,5	0,707	1,05	1	-1	1	1	441,19
15	502,5	5,5	0,707	1,05	-1	1	1	1	439,53
16	507,5	5,5	0,707	1,05	1	1	1	1	439,18
17	505	5	0,65	1	0	0	0	0	442,27
18	505	5	0,65	1	0	0	0	0	440,64
19	505	5	0,65	1	0	0	0	0	441,02
20	505	5	0,65	1	0	0	0	0	441,06
21	505	5	0,65	1	0	0	0	0	441,32
22	505	5	0,65	1	0	0	0	0	440,46
23	500	5	0,65	1	-2	0	0	0	440,95
24	510	5	0,65	1	2	0	0	0	440
25	505	4	0,65	1	0	-2	0	0	441,7
26	505	6	0,65	1	0	2	0	0	442,8
27	505	5	0,5	1	0	0	-2	0	441,2
28	505	5	0,8	1	0	0	2	0	438,7
29	505	5	0,65	0,9	0	0	0	-2	440,14
30	505	5	0,65	1,1	0	0	0	2	440,27

Tableau III-8 : Valeurs des coefficients du modèle de la zone d'oxychloration

Terme contant	b_0						
	440,9617						
Effets linéaires	b_1		b_2		b_3	b_4	
	-0,2008		-0,375		-0,5017	-0,2008	
Effets d'interaction	b_{12}	b_{13}		b_{14}	b_{23}	b_{24}	b_{34}
	-0,1	0,1312		0,0662	-0,235	-0,545	-0,2487
Effets quadratique	b_{11}		b_{22}		b_{33}		b_{44}
	-0,0335		-0,4101		-0,1648		-0,1010

Tableau III-9: Valeurs calculées de t_j .

Terme contant	t_0						
	1391,734						
Effets linéaires	t_1		t_2		t_3	t_4	
	1,2677		0,2367		3,1666	1,2677	
Effets d'interaction	t_{12}	t_{13}		t_{14}	t_{23}	t_{24}	t_{34}
	0,5154	0,6764		0,3414	1,2111	2,8089	1,2820
Effets quadratique	t_{11}		t_{22}		t_{33}		t_{44}
	0,2263		2,7681		1,1120		0,6818

Tableau III-10: Valeurs des Fisher calculées et tabulées pour le modèle de la zone d'oxychloration.

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

III.2.3. Modélisation de la zone de calcination

Dans la zone de calcination du régénérateur, le débit de catalyseur et le débit de gaz de régénération restent constants tandis que la température et la teneur en oxygène prennent alternativement les valeurs indiquées dans le Tableau III-11.

Tableau III-11 : Valeurs des paramètres opératoires de la zone de calcination.

Variables réelles	Variables codées	Niveau bas		Point central	Niveau haut	
		$\alpha=-1,41$	-1	0	+1	$\alpha=+1,41$
z_1 : T (C°)	x_1	510	502,91	510	517,08	520
z_2 : [O ₂] (% mol)	x_2	8	8,58	10	11,42	12

Le modèle de second degré qui interprète la température à la sortie de la zone de calcination (\hat{y}) en fonction de la température et de la teneur en oxygène à son entrée s'écrit de la même manière que l'équation (**Eq. III – 1**). Par ailleurs, les expériences adaptées pour le réaliser sont illustrées dans la matrice du Tableau III-12.

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

N	z_1	z_2	x_1	x_2	y
1	502,91	8,58	-1	-1	440,95
2	517,09	8,58	1	-1	440,48
3	502,91	11,42	-1	1	441,35
4	517,09	11,42	1	1	440,82
5	510	10	0	0	441,02
6	510	10	0	0	440,21
7	510	10	0	0	440,36
8	510	10	0	0	440,42
9	500	10	-1,41	0	441,92
10	520	10	1,41	0	440,22
11	510	8	0	-1,41	441,46
12	510	10	0	1,41	440,28

Les valeurs des coefficients de l'équation (**Eq. III – 1**) ainsi que les valeurs des t_j calculées pour les évaluer sont regroupées dans les Tableaux III-13 et III-14.

Tableau III-13 : Valeurs des coefficients du modèle de la zone de calcination.

Terme constant	Effets linéaires		Effet d'interaction	Effets quadratiques	
b_0	b_1	b_2	b_{12}	b_0	b_1
440,5027	-0,4259	-0,1158	-0,0150	0,2669	0,1664

Tableau III-14 : Valeurs calculées de t_j .

Terme constant	Effets linéaires		Effet d'interaction	Effets quadratiques	
	t_0	t_1	t_2	t_{12}	t_0
2473,8812	3,3775	0,9185	0,0842	1,8894	1,1779

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

$$\hat{y} = 440,502 - 0,4259 x_1 \quad (\text{Eq. III} - 5)$$

Comme les conditions de validité des deux tests de Fisher (Annexe D) sont accomplies (Tableau III-15), nous pouvons dire que le modèle (Eq. III – 5) est non biaisé et il interprète convenablement ce qui se passe dans la zone de calcination à 95%.

Tableau III-15: Valeurs des Fisher calculées et tabulées pour le modèle de la zone de calcination.

Fisher	F_{cal}	F_{tab}
Eq. B – 4	2,3715	(10,2) : 8,79
Eq. B – 5	8,229	(1, 10) : 4,96

III.2. Modélisation de la chambre de réduction 520 D 061

Dans notre travail, nous avons aussi modélisé le fonctionnement de la chambre de réduction 520 D 061. Pour ce faire, la pureté de l'hydrogène est maintenue constante tandis que la température, le débit de l'hydrogène et sa pression prennent alternativement les valeurs regroupées dans le Tableau III-16.

Tableau III-16 : Valeurs des paramètres opératoires de la zone de calcination.

Variables réelles	Variables codées	Niveau bas		Point central	Niveau haut	
		$\alpha = -1,68$	-1	0	+1	$\alpha = +1,68$
z_1 : T (C°)	x_1	320	352,38	400	447,62	480
z_2 : Q _{H2} (kg/h)	x_2	300	306,48	316	325,52	332
z_3 : P _{H2} (bar)	x_3	1	1,02	1,05	1,08	1,1

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

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_{12} + b_{13}x_{13} + b_{23}x_{23} + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 \quad (\text{Eq. III - 6})$$

Cependant, les expériences adaptées pour le réaliser sont illustrées dans la matrice du Tableau III-17. Cette dernière est constituée de $n_f = 2^3 = 8$ essais combinés des trois facteurs retenus, complétés par $n_0 = 6$ essais au centre du domaine d'étude et $n_\alpha = 6$ essais en étoile (Annexe B).

Tableau III-17: Matrice des expériences pour $k = 3$ et $N = 20$.

N	z_1	z_2	z_3	x_1	x_2	x_3	y
1	352,38	306,48	1,02	-1	-1	-1	332,66
2	447,62	306,48	1,02	1	-1	-1	325,97
3	352,38	325,52	1,02	-1	1	-1	331,2
4	447,62	325,52	1,02	1	1	-1	328,84
5	352,38	306,48	1,08	-1	-1	1	330,64
6	447,62	306,48	1,08	1	-1	1	332,2
7	352,38	325,52	1,08	-1	1	1	331,92
8	447,62	325,52	1,08	1	1	1	327,7
9	400	316	1,05	0	0	0	333,98
10	400	316	1,05	0	0	0	334,12
11	400	316	1,05	0	0	0	333,69
12	400	316	1,05	0	0	0	332,36
13	400	316	1,05	0	0	0	334,27
14	400	316	1,05	0	0	0	333,74
15	320	316	1,05	-1,68	0	0	333,51
16	480	316	1,05	1,68	0	0	325,72
17	400	300	1,05	0	-1,68	0	323,96
18	400	332	1,05	0	1,68	0	326,82
19	400	316	1	0	0	-1,68	332,38
20	400	316	1,1	0	0	1,68	331,92

Les valeurs des coefficients de l'équation (**Eq. III – 6**) ainsi que les valeurs des t_j calculées pour les évaluer sont regroupées dans les Tableaux III-18 et III-19 respectivement.

Tableau III-18 : Valeurs des coefficients du modèle de la chambre de réduction.

Terme contant	b_0		
		333,6464	
Effets linéaires	b_1	b_2	b_3
	-1,8173	0,2194	0,2211
Effets d'interaction	b_{12}	b_{13}	b_{23}
	-0,1812	0,7987	-0,5787
Effets quadratique	b_{11}	b_{22}	b_{33}
	-1,1523	-2,6505	-0,2534

Tableau III-19 : Valeurs calculées de t_j .

Terme contant	t_0		
		1179,532	
Effets linéaires	t_1	t_2	t_3
	9,6782	1,1688	1,1776
Effets d'interaction	t_{12}	t_{13}	t_{23}
	0,7390	3,2571	2,3600
Effets quadratique	t_{11}	t_{22}	t_{33}
	6,2928	14,4744	1,3838

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

$$\hat{y} = 333,6464 - 1,8173 x_1 + 0,7987 x_{13} - 1,1523 x_1^2 - 2,6505 x_2^2 \quad (\text{Eq. III – 7})$$

Comme les conditions de validité des deux tests de Fisher (Annexe D) sont accomplies (Tableau III-20), nous pouvons dire que le modèle (**Eq. III – 7**) est non biaisé et il interprète convenablement ce qui se passe dans la chambre de réduction à 95%.

Tableau III-20 : Valeurs des Fisher calculées et tabulées pour le modèle de la chambre de réduction.

Fisher	F_{cal}	F_{tab}
<i>Eq. B – 4</i>	4,7889	(15,4) : 5,86
<i>Eq. B – 5</i>	17,8809	(4, 15) : 3,06

III.4. Evaluation de la qualité des modèles prédits

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

III.4.1. Plan d'expérimentation

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

$$\text{Erreurs (\%)} = \frac{|y_i - \hat{y}_i|}{y_i} \times 100 \quad (\text{Eq. III – 8})$$

Avec :

y_i : réponse mesurée expérimentalement ;

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

Les résultats de ces calculs sont regroupés dans le Tableau III-21. Il est à noter que quelque soit le modèle prédit étudié, l'observation des erreurs relatives répertoriées dans ce tableau, montre que l'écart maximal entre les valeurs expérimentales (y_i) et celles données par ces modèles (\hat{y}_i) n'atteint pas 5 % (erreur tolérée), ce qui permet d'avancer que les équations de deuxième degré retenues pour expliquer les phénomènes étudiés en fonction des conditions opératoires du régénérateur et de la chambre de réduction simulent très bien l'expérience aux du domaine d'étude.

Tableau III-21: Valeurs des erreurs relatives des différents modèles prédits.

N	Chambre de combustion			Zone d'oxychloration			Zone de calcination			Chambre de réduction		
	y_i	\hat{y}	E (%)	y_i	\hat{y}	E (%)	y_i	\hat{y}	E(%)	y_i	\hat{y}	E (%)
1	0,40	0,39	0,01	440,78	441,32	0,12	440,95	440,92	0,004	332,66	332,45	0,06
2	0,41	0,40	1,48	441,39	441,32	0,01	440,48	440,07	0,091	325,97	327,22	0,45
3	0,39	0,40	1,66	443,64	442,41	0,27	441,35	440,92	0,095	331,2	332,45	0,38
4	0,39	0,39	0,48	441,22	442,41	0,27	440,82	440,07	0,168	328,84	327,22	0,49
5	0,39	0,39	0,49	442	440,32	0,37	441,92	441,10	0,184	330,64	330,86	0,067
6	0,39	0,39	0,02	440,69	440,32	0,08	440,22	439,90	0,072	332,2	328,8249	1,01
7	0,41	0,40	0,25	440,84	441,41	0,13	441,46	440,50	0,216	331,92	330,86	0,31
8	0,41	0,40	0,66	441,97	441,41	0,12	440,28	440,50	0,050	327,7	328,82	0,34
9	-	-	-	442,25	441,41	0,03	-	-	-	333,51	333,64	0,04
10	-	-	-	442,17	441,41	0,05	-	-	-	325,72	327,34	0,49
11	-	-	-	441,34	441,41	0,002	-	-	-	323,96	326,17	0,68
12	-	-	-	440,72	441,41	0,13	-	-	-	326,82	326,17	0,19
13	-	-	-	441,07	441,41	0,07	-	-	-	332,38	333,64	0,3810
14	-	-	-	441,1	441,41	0,05	-	-	-	331,92	333,64	0,52
15	-	-	-	439,53	441,41	0,18	-	-	-	-	-	-
16	-	-	-	439,18	441,41	0,26	-	-	-	-	-	-
17	-	-	-	440,95	440,96	0,002	-	-	-	-	-	-
18	-	-	-	440	440,96	0,20	-	-	-	-	-	-
19	-	-	-	441,7	442,60	0,21	-	-	-	-	-	-
20	-	-	-	442,8	442,60	0,20	-	-	-	-	-	-
21	-	-	-	441,2	441,96	0,04	-	-	-	-	-	-
22	-	-	-	438,7	439,95	0,17	-	-	-	-	-	-
23	-	-	-	440,14	440,96	0,28	-	-	-	-	-	-
24	-	-	-	440,2	440,96	0,15	-	-	-	-	-	-

III.4.2. Point au centre

Le test de validation au centre du domaine d'étude nous permet de détecter d'éventuels écarts de linéarité des modèles, qui ne peuvent être détectés par les erreurs aux bornes des intervalles étudiés. Il compare la valeur moyenne des essais répétés au centre (\bar{y}_0) à celle estimée par le modèle au centre du domaine $y_{(0)}$. Le Tableau III-22 répertorie les valeurs

Tableau III-22: Valeurs des écarts relatifs des différents modèles prédits.

Modèles	Valeurs		
	\bar{y}_0	$y_{(0)}$	Erreur (%)
Chambre de combustion (%)	0,4092	0,4085	0,171
Zone d'oxychloration (°C)	440,9617	440,9617	0
Zone de calcination (°C)	440,5027	440,5025	$4,540 \cdot 10^{-5}$
Chambre de réduction (°C)	333,6464	333,6671	$6,20 \cdot 10^{-3}$

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

III.4.3. Analyse des résidus

L'analyse des résidus des modèles prédits est illustrée sur la Figure III-1. Les résidus (ε) sont calculés à partir de la relation suivante :

$$\varepsilon_i = y_i - \hat{y}_i \quad (\text{Eq. III - 9})$$

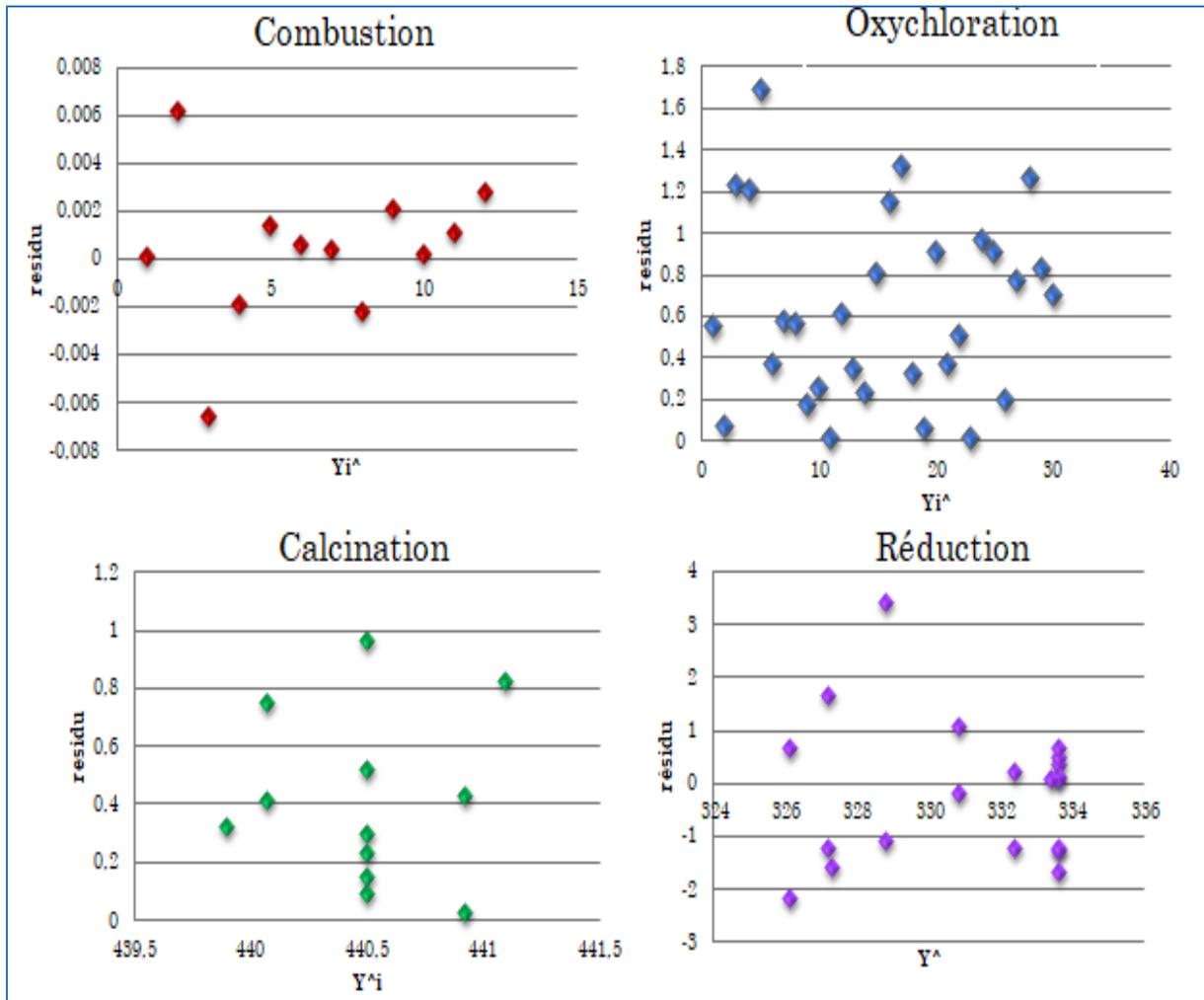


Figure III-1 : Diagrammes des résidus des différents modèles prédits.

Les diagrammes de la Figures III-1, ne laissent apparaître aucune relation entre les valeurs prédites et les résidus (ε) des différents modèles, car les points semblent disposés aléatoirement. Ce résultat traduit également l'absence d'informations dans les résidus ce qui nous permet d'affirmer que toutes les variations de la réponse sont expliquées par les modèles de régression choisis.

III.5. Exploitation des modèles

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

III.5.1. Modèle de la combustion

III.5.1.1. Effet de la température

D'après le modèle de combustion (*Eq. III – 2*) la valeur négative du coefficient de régression $b_{11}^2 = -0,0063$ relatif à la température indique que la teneur en oxygène à la

sortie (la réponse) de la chambre diminue lorsque la température varie de son niveau inférieur à son niveau supérieur. Au fait, l'évolution de la température dans un intervalle de [480°C-510°C] conduit à une meilleure combustion de coke dans les lits de combustion ce qui engendre automatiquement une consommation plus importante d'oxygène, chose qui mène à la diminution de sa teneur à la sortie de cette zone [14].

III.5.2. Modèle de l'oxychloration

III.5.2.1. Effet de l'oxygène

D'après le modèle d'oxychloration (*Eq. III – 4*), la valeur négative du coefficient de régression $b_{22} = -0,4102$ relatif à la teneur en oxygène indique que la température à la sortie de la zone d'oxychloration diminue lorsque la teneur en oxygène varie de son niveau inférieur à son niveau supérieur. Cette constatation peut s'interpréter par le fait que l'évolution de la teneur en oxygène entre 4 à 6 % molaire dans le gaz de régénération permet la formation de chlore à partir de HCl aussi la formation de PtOCl, c'est l'espèce qui provoque la redispersion des agrégats sur le support d'alumine et la formation de ce dernier conduit à une baisse de température importante [14,30]

III.5.2.2. Effet du débit d'eau injectée

En revanche la valeur négative du coefficient de régression $b_3 = -0,5017$ relatif au débit d'eau injectée indique que ce dernier fait diminuer la température à la sortie de la zone d'oxychloration lorsqu'il est utilisé en quantité importante. Au fait, l'injection d'eau dans le gaz de régénération avec des quantités comprises entre 0,5 l/h et 0,8 l/h se fait après les étapes de chauffage de gaz, ce qui provoque une baisse légère de la température [14].

III.5.3. Modèle de calcination

III.5.3.1. Effet de la température

D'après le modèle de calcination (*Eq. III – 5*), la valeur négative de coefficient de régression $b_1 = -0,4259$ relatif à la température indique que ce facteur influe négativement sur le processus de calcination, c'est à dire que la température à la sortie de cette zone diminue lorsque la température du gaz de régénération varie de son niveau inférieur à son niveau supérieur. L'évolution de la température de gaz de régénération de 510°C à 520°C dans le compartiment de calcination entraîne une diminution de température à la sortie car cette réaction est endothermique [14].

III.5.4. Modèle de réduction

III.5.4.1. Effet de la température

D'après le modèle de calcination (*Eq. III – 7*), la valeur négative du coefficient de régression $b_{11} = -1,1523$ relatif à la température indique la température à la sortie de cette zone diminue lorsque ce facteur varie de son niveau bas à son niveau haut. L'augmentation de la température de 320°C à 480°C engendre l'accélération de réaction de réduction, cela se traduit par la diminution de la température à la sortie par ce que la réduction par l'hydrogène est une réaction fortement endothermique [30].

III.5.4.2. Effet de débit d'hydrogène

La valeur négative du coefficient de régression $b_{22} = -2,6505$ relatif au débit d'hydrogène interprète que la réponse diminue lorsque la valeur de ce facteur augmente. Au fait, l'augmentation de la quantité d'hydrogène entraîne l'accélération de la réaction de réduction ce qui conduit à la diminution de la température à la sortie de la chambre (la présence de l'hydrogène favorise la réaction endothermique de réduction) [31].

III.6. Optimisation

L'utilisation des modèles mathématiques de second degré basés sur le plan composite centré pour l'étude des différentes sections du régénérateur et de la chambre de réduction, permet d'accéder aux combinaisons des paramètres opératoires conduisant à la meilleure réponse dans les quatre zones étudiées.

III.6.1. Résolution mathématique

Les différentes équations mathématiques prédictives permettent de calculer les valeurs optimales des paramètres opératoires conduisant à l'optimum de la réponse dans le domaine d'étude de chaque zone. Il suffit de dériver la fonction par rapport à chacune des variables. Les systèmes d'équation obtenus après dérivation de chaque modèle sont représentés comme suit :

- **Chambre de combustion**

$$\begin{cases} \frac{\partial \hat{y}}{\partial x_1} = -0,003 x_2 - 0,0126 x_1 = 0 \\ \frac{\partial \hat{y}}{\partial x_2} = -0,003 x_1 = 0 \end{cases}$$

La résolution de ce système d'équation nous donne :

$$\begin{cases} x_1 = 0 \\ x_2 = 0 \end{cases}; \quad \text{leurs valeurs réelles sont :} \quad \begin{cases} z_1 = 495 \\ z_2 = 0,7 \end{cases}$$

- **Zone d'oxychloration**

$$\begin{cases} \frac{\partial \hat{y}}{\partial x_1} = 0 \\ \frac{\partial \hat{y}}{\partial x_2} = -0,545 x_4 - 0,8202 x_2 = 0 \\ \frac{\partial \hat{y}}{\partial x_3} = -0,5017 = 0 \\ \frac{\partial \hat{y}}{\partial x_4} = -0,545 x_2 = 0 \end{cases}$$

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

- **Zone de calcination**

$$\begin{cases} \frac{\partial \hat{y}}{\partial x_1} = -0,4259 = 0 \\ \frac{\partial \hat{y}}{\partial x_2} = 0 \end{cases}$$

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

- **Chambre de réduction**

$$\begin{cases} \frac{\partial \hat{y}}{\partial x_1} = -1,8173 + 0,7987 x_3 - 2,3046 x_1 = 0 \\ \frac{\partial \hat{y}}{\partial x_2} = -5,301 x_2 = 0 \\ \frac{\partial \hat{y}}{\partial x_3} = 0,7987 x_1 = 0 \end{cases}$$

La résolution de ce système d'équation nous donne :

$$\begin{cases} x_1 = 0 \\ x_2 = 0 \\ x_3 = 2,27 \end{cases}; \quad \text{leurs valeurs réelles sont :} \quad \begin{cases} z_1 = 400 \\ z_2 = 316 \\ z_3 = 1,1 \end{cases}$$

D'après ces résultats, nous remarquons qu'il y a des systèmes qui nous mènent à des optimums précis, d'autres non. Cependant, pour le système de la chambre de

réduction, nous remarquons que la variable x_3 qui représente la pression de l'hydrogène n'appartient pas à l'intervalle de variation choisi (elle est supérieure à la limite maximale, soit 1,68 en valeur codée et 1,1 bar en valeur réelle).

III.6.2. Résolution graphique

Pour palier le problème rencontré lors de la résolution mathématiques des équations prédictives de chaque zone étudiée, nous avons procédé au tracé des courbes de surface de réponses représentative de chaque modèle afin de pouvoir accéder aux combinaisons des conditions opératoires qui nous donne l'optimum de chaque modèle. Le tracé des courbes de surfaces de réponses a été réalisé à l'aide du logiciel : STATISTICA.

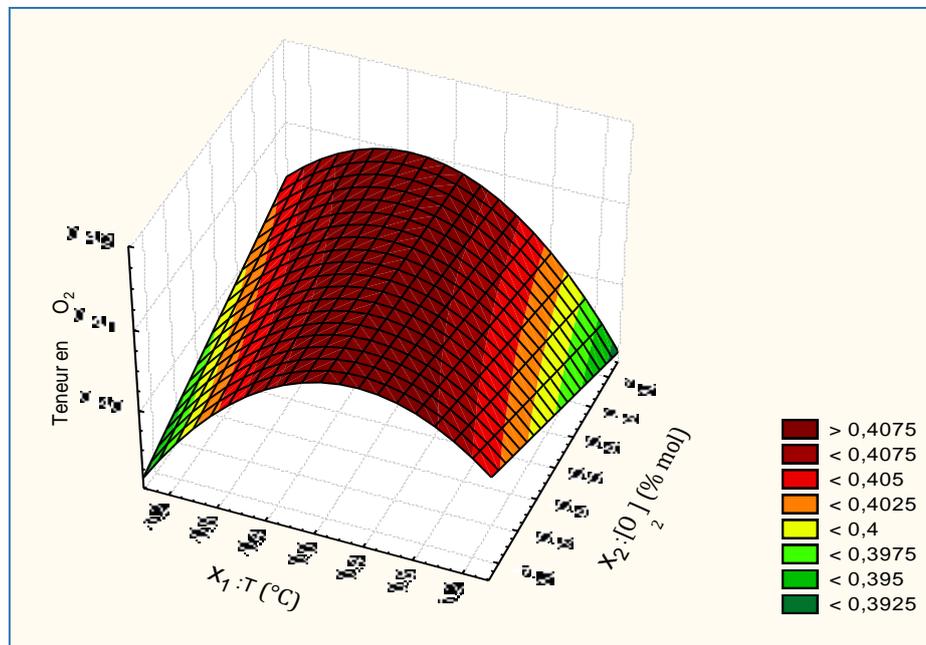


Figure III-2 : Courbe de surface de réponses de la zone de combustion dans le plan Température-Teneur en oxygène [O₂]

Le tracé de la Figure III-1 montre la présence d'optimum dans le domaine d'étude. Ainsi, pour avoir une teneur en oxygène à la sortie de la chambre de combustion qui dépasse 0,3%, il est recommandé de fixer la température d'entrée à 495°C et de varier la teneur d'oxygène entre 0,6 et 0,8 % en mol, pour avoir un bon fonctionnement de cette partie du régénérateur. En revanche, la Figure III-2 révèle que pour avoir une température à la sortie de la zone d'oxychloration fixée à 440°C, pour un débit d'eau de 0,65 l/h et une teneur en chlore de 1 % en masse, il est préférable de fixer la

température d'entrée à 505°C et de faire varier la teneur d'oxygène entre 4 et 6 % en mol.

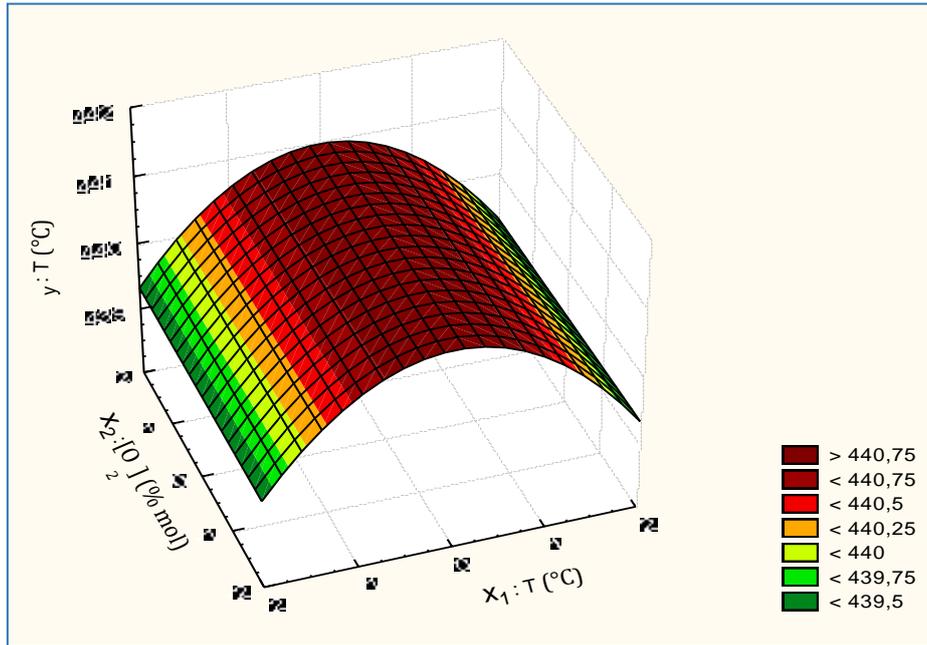


Figure III-3 : Courbe de surface de réponse de la zone d'oxychloration dans le plan dans le plan Température-Teneur en oxygène [O₂] à $Q_{H_2O} = 0,65$ l/h et [Cl]=1 % en masse.

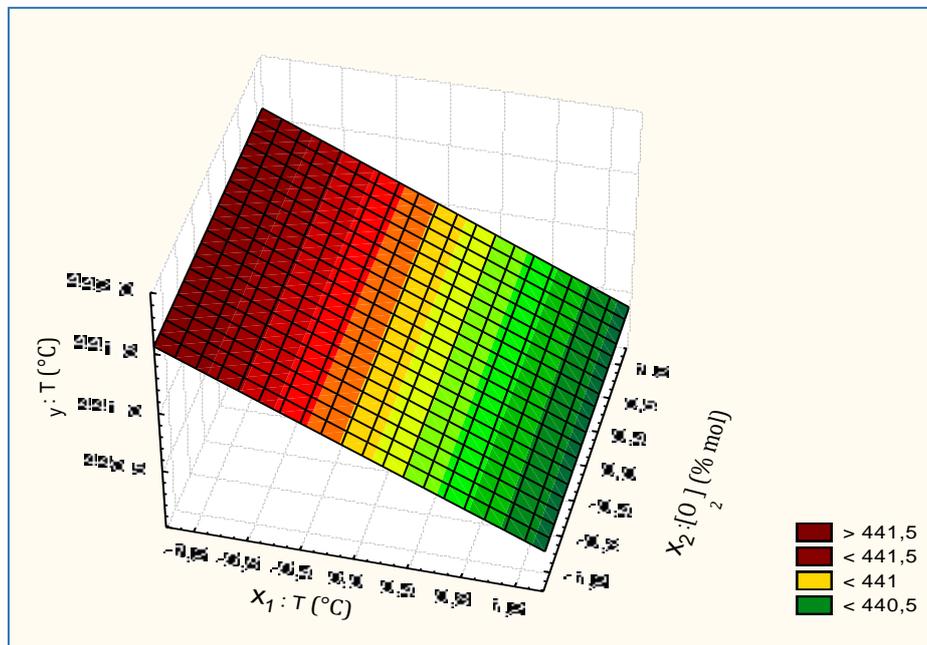


Figure III-4: Courbe de surface de réponse de la zone de calcination dans le plan dans le plan Température-Teneur en oxygène [O₂].

Le tracé de la Figure III-3 n'exhibe aucun extrémum dans le domaine d'étude. Cependant, il nous permet de dire que pour avoir une température à la sortie de la zone de calcination dans les normes (442°C), il est possible de régler la température d'entrée à 510°C et de faire varier la teneur en oxygène entre 8 et 12 % en mol.

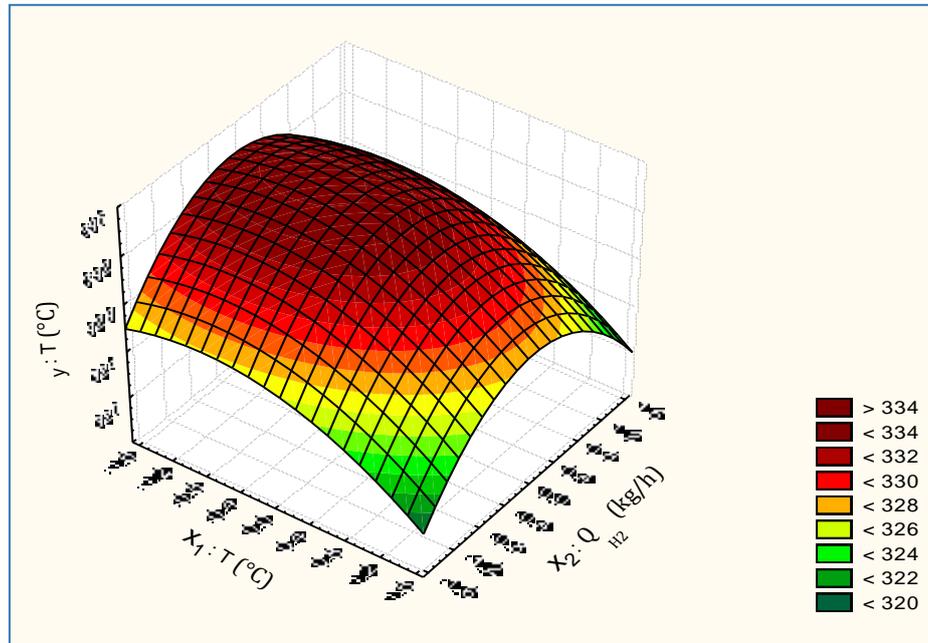


Figure III-5 : Courbe de surface de réponse de la chambre de réduction dans le plan dans le plan Température-Teneur en oxygène $[\text{O}_2]$ à $P_{\text{H}_2} = 1,05$ bar.

Par ailleurs, la courbe de la Figure III-4 illustre de manière très claire l'optimum. Au fait, pour avoir une température aux alentours de 334°C à la sortie de la chambre de réduction, il est recommandé de fixer la température à l'entrée à 400°C et le débit d'hydrogène à 316kg/h pour une pression d'hydrogène fixée à $1,05$ bar.

III.7. Analyses du catalyseur avant et après régénération

Ces analyses ont pour objectif de contrôler les teneurs en carbone et en chlore dans le catalyseur avant d'entrer au régénérateur et après la régénération. Le contrôle de chlore sert à savoir la quantité nécessaire qui doit être injectée dans l'étape d'oxychloration. Les résultats de cette analyse sont résumés dans le Tableau III-23.

Tableau III-23: Résultats d'analyse de la teneur en chlore et la teneur en carbone dans le catalyseur après et avant la régénération [32].

Teneur en chlore (%)		Teneur en coke (%)	
Catalyseur régénéré	Catalyseur cokéfié	Catalyseur régénéré	Catalyseur cokéfié
1,13	0,97	0,0022	3,23
1,11	0,95	0,0255	3,3791
1,12	0,89	0,00710	4,942
1,056	0,82	0,0338	3,928
1,07	0,91	0,0308	5,5572
1,06	0,88	0,023	3,9407
1,027	0,93	0,0338	3,9045
1,015	0,84	0,0305	4,1244
1,019	0,87	0,01524	3,1758
1,012	0,96	0,0248	3,6839
1,106	0,90	0,0265	3,0690
1,124	0,98	0,0286	3,0718
1,095	0,92	0,0235	3,0704
1,132	0,905	0,00545	3,7225
1,013	0,851	0,01089	3,0590
1,105	0,841	0,01127	3,3334
1,070	0,868	0,01108	5,6073
1,16	0,988	0,00470	5,5413
1,17	0,877	0,00488	5,5743
1,020	0,86	0,0354	4,1054
1,024	0,811	0,00541	3,3031
1,027	0,804	0,03545	3,3655
1,022	0,965	0,03575	3,3978
1,038	0,985	0,03560	3,3852
1,119	0,905	0,03654	3,1432
1,073	0,944	0,03951	4,5271
1,019	0,938	0,03753	4,1211
1,029	0,942	0,03258	3,5871
1,055	0,987	0,03147	3,9872
1,18	0,896	0,03789	3,1101
1,134	0,899	0,03123	3,2203

Les résultats du Tableau III-23 révèlent que le catalyseur CR 401 après sa régénération présente des teneurs en coke et en chlore pratiquement inférieures aux normes exigées ; soit 0,03 % pour le coke et entre 0,9% et 1,1% en masse pour le chlore. En effet, la connaissance de la teneur en chlore dans le catalyseur régénéré permet de fixer sa quantité injectée dans la zone d'oxychloration. Le manque de la quantité adéquate en chlore affecte la fonction acide du catalyseur. De même, la connaissance de la teneur en coke dans le catalyseur cokéfié permet de vérifier le pouvoir de combustion de l'unité de régénération.



Conclusion générale

Ce travail effectué au niveau de l'unité de reformage catalytique CCR 520 de la raffinerie d'Alger RA1G a pour objectifs le suivi de l'évolution du procédé de reformage catalytique et l'application d'une nouvelle stratégie de régénération en continu dans le but d'améliorer et corriger les imperfections que présente le mode discontinu appliqué auparavant.

Pour vérifier que ce nouveau mode adapté pour la régénération du catalyseur CR 401 fonctionne selon les normes exigées, nous avons modélisé et optimisé le procédé de régénération de ce dernier dans les trois zones du régénérateur 520 R 51 à savoir la chambre de combustion, la zone d'oxychloration et la zone de calcination ainsi que la chambre de réduction 520 D 061 dans le but de trouver des relations qui lient les paramètres d'entrée aux variables de sortie de chaque zone.

De ce fait, nous avons utilisé le plan composite centré qui nous a permis d'élaborer des modèles mathématiques de second degré de chaque dispositif traduisant l'évolution de la réponse mesurée en fonction des paramètres étudiés à savoir :

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

L'étude des effets principaux des différents modèles prédits permet de distinguer l'influence des différents paramètres opératoires sur la réponse modélisée. En effet, l'augmentation de la température dans la zone de combustion favorise la consommation d'oxygène. De même, l'évolution d'oxygène et de l'eau dans la zone d'oxychloration permet respectivement la formation de $PtOCl$ et un léger refroidissement ce qui traduit la diminution de température à la sortie. Par ailleurs, la variation de la température à l'entrée des zones de calcination et de réduction entraîne une diminution de cette dernière à leur sortie, ce qui est dû à la nature endothermique des réactions qui se déroulent à leur niveau.

L'étude de la variation des paramètres opératoires de la section régénération nous a permis de déterminer les combinaisons des paramètres qui nous donnent l'optimum de chaque zone modélisée. Il a été conclu que :

- une température de 495°C et une teneur en oxygène comprise entre 0,6 et 0,8 % donnent une meilleure combustion de coke ;
- une température de 505°C et une teneur en oxygène comprise entre 4 et 6%, pour un débit d'eau de 0,65l/h et une teneur de 1% de chlore garantissent une meilleur oxychloration du catalyseur ;
- une température de 510°C et une variation de la teneur d'oxygène de 8 à 12% favorisent le séchage de catalyseur dans la zone de calcination ;
- une température de 400°C avec un débit d'hydrogène de 316 kg/h à pression 1,05 bar engendre une réduction préférentielle du catalyseur.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] M. Robret, Petroleum refinery process economic, Edition 2 : PennWell book, Tulsa 2011.
- [2] A. Kilian, Les dix premiers producteurs de pétrole en 2020, US Energy Information Administration (EIA), 2021.
- [3] Bilan énergétique national, Produits pétroliers, SONATRACH, 2019
- [4] J.-P. Wauquier, Raffinage de pétrole, Tom1, Edition : TECHNIP, Paris, 1994.
- [5] Plan de construction de la raffinerie d'Alger RA1G, Fooster Wheeler, 1964.
- [6] Rapport annuel, SONATRACH ,2017.
- [7] Réhabilitation de la raffinerie d'Alger: les travaux avancent bien, l'effectif renforcé, Algérie presse service, 2017.
- [8] Rapport annuel, Projet de réhabilité de la raffinerie d'Alger RA1G, SONATRACH, 2019.
- [9] Bilan de la production annuel, Service planinig et prévision, Raffinerie d'Alger, SONATRACH 2015.
- [10] P. Paul, T. Barrachin, B. Zekiri. Operation manual, Atmospheric distillation unit & gas plant unit, Edition: TECHNIP, France, 2015.
- [11] P. Paul, T. Barrachin, B. Zekiri. Operation manual, U 500 - Naphtha hydrotreating NHT Unit, Edition : TECHNIP, France, 2014.
- [12] Documentation de la raffinerie d'Alger, Manuel d'exploitation, 1964.
- [13] P. Paul, T. Barrachin, B. Zekiri. Operation manual, U 510 - Light naphtha isomerization ISOM Unit, Edition : TECHNIP, France, 2015.
- [14] P. Paul, T. Barrachin, B. Zekiri. Operation manual, U 520 - Naphtha reforming CCR Unit, Edition : TECHNIP, France, 2015.
- [15] P. Paul, T. Barrachin, B. Zekiri. Operation manual, U 530 - Residual fluid catalytic cracking RFCC Unit, Edition : TECHNIP, France, 2015.

- [16] P. Paul, T. Barrachin, B. Zekiri. Operation manual, Sulfure block unit, Edition : TECHNIP, France, 2015.
- [17] Profil d'installation, La direction des autorisations, Irving Oil Refining G.P, Raffinerie de Saint John, Nouveau-Brunswick, Décembre 2019.
- [18] C. Naccache. Catalyse hétérogène dans les procédés industriels, Technique de l'ingénieur, J1255 V1, France, 2005.
- [19] Valentin-Hetier, Synthèse des catalyseurs d'hydrotraitement structurés à l'aide de polymères, Université de Montpellier, France, 2019.
- [20] G. Martino, J.P. Frank, Deactivation and Regeneration of Catalytic-Reforming Catalysts, Edition : TECHNIP, Paris, 1978.
- [21] A Orczysa, Caractérisation de catalyseur métalliques supportés par spectroscopie XANES, Apports de calcul quantique dans l'interprétation des spectres expérimentaux, Université de Grenoble, France, 2014.
- [22] J. François, Méthodologie pour tenir compte de l'impact environnementale d'un procédé lors de sa conception, institut nationale polytechnique de Lorraine, France, 2008.
- [23] G. Fournier, F. joly, Performances moyennes du reformage, Reformage catalytique, Technique de l'ingénieur, J5915 V2, 2016.
- [24] D.V. Quang, J.P.Bournonville, J.Francois, Demande de brevet, 1989.
- [25] G-Lefevre, Grandes réactions de transformation chimiques des hydrocarbures, Edition : TECHNIP, Paris 1978.
- [26] K. Mokoena, Alkyl- transfer (transalkylation) reactions of alkylaromatics on solid acid catalysts , Université de Witwatersrand-Johannesburg, 2008.
- [27] Kaes, G. L, Refinery Process Modeling, Edition: Kaes Enterprises Inc, (Georgia),2000.
- [28] NDHT-Octanizing Training Sonatrach Algiers Refinery, Edition : Axens solution, 2019.
- [29] J. Lynch, Manuel pratique de caractérisation, Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels, Edition : TECHNIP, Paris, 2001.

[30] S. Perusin, Conséquence de l'oxydation haute température sur l'injection de défauts et le comportement mécanique des matériaux aux métallique, Institut national polytechnique, Toulouse, 2004.

[31] D. Wagner, Etude expérimentale et modélisation de la réduction de minéral de fer par l'hydrogène, Institut national polytechnique de Lorraine, 2008.

[32] DJ. Abiza, Rapport journalier unité 520, Activité RPC division raffinage Raffinerie d'Alger, 2021.

ANNEXES

A.1. Description des installations de la section réaction-régénération de la RA1G

A.1.1. Réacteurs 520 R6001/002/003/004

Les réacteurs utilisés dans la section réaction-régénération de l'unité de reformage catalytique CCR 520 de la raffinerie RA1G ont la configuration de réacteur à flux radial. Ils sont fabriqués à base d'acier inoxydable et se composent de (Figure A-1 et A-2) :

- tuyauteries d'entrée et de sortie de catalyseur ;
- scallops installé le long des parois qui vont contenir le catalyseur ;
- diffuseur d'alimentation qui sert à uniformiser la distribution de l'alimentation et le réglage du débit vers le lit radial ;
- chapeau conique de la tuyauterie centrale qui sépare le catalyseur et le réactif à leur entrée ;
- anneaux d'expansion qui sont conçus pour détacher les dentelures à l'intérieur des réacteurs ;
- détecteurs de pression et des thermocouples de température.

Les quatre réacteurs de différentes dimensions sont disposés côte à côte, chose qui permet l'accès facile aux réacteurs lors des inspections, entretien et futures modifications [1].

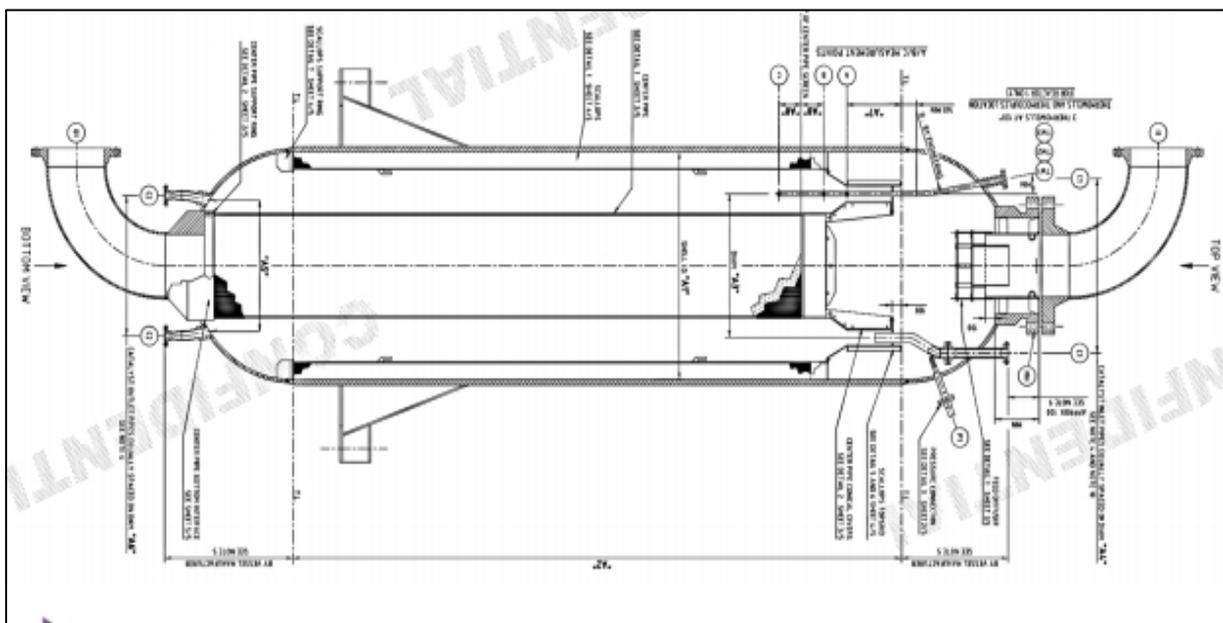


Figure A-1 : Schéma représentatif d'un des réacteurs de la section réaction-régénération [1].

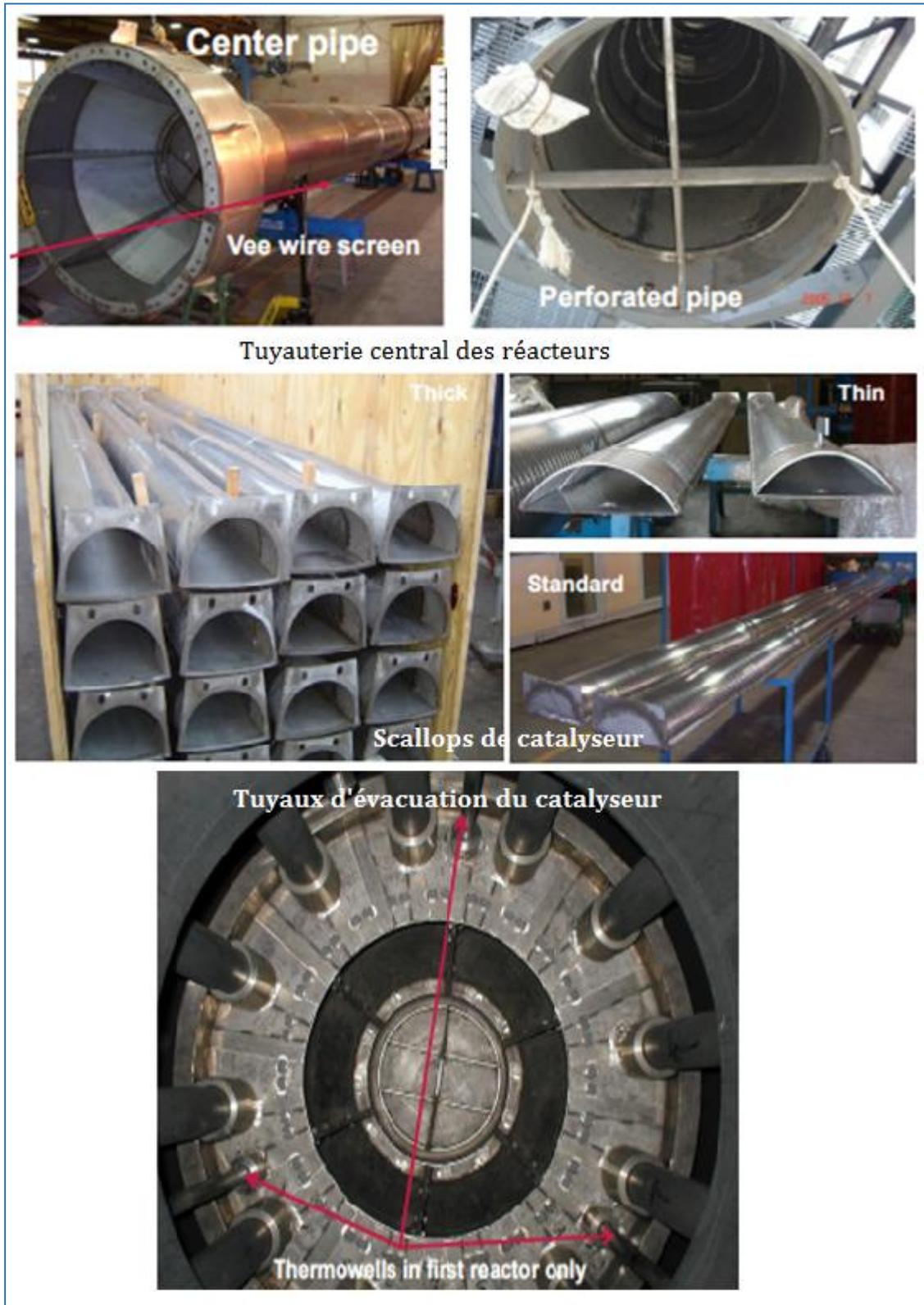


Figure A-2 : Aspect réel de l'un des réacteurs de la section réaction-régénération [2].

A.1.2. 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 électriques pour maintenir la température désirée à l'entrée de chaque zone [1].

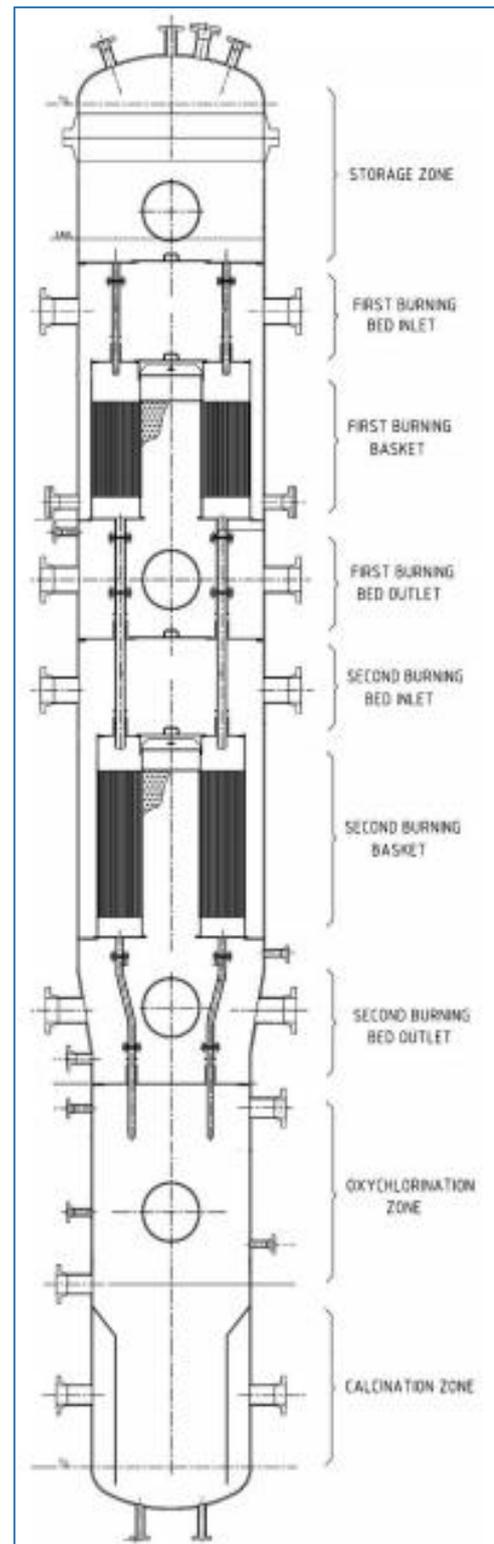


Figure A-3 : Schéma représentatif de régénérateur 520 R 051 [1].

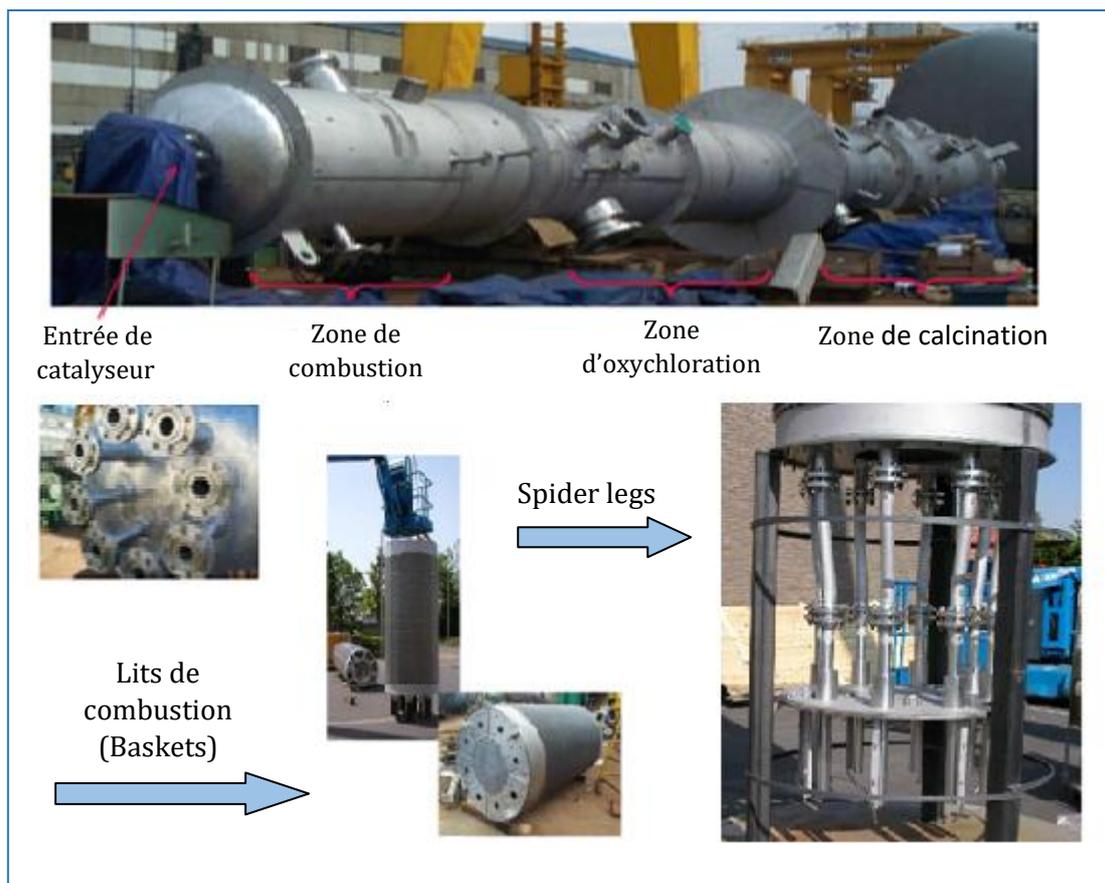
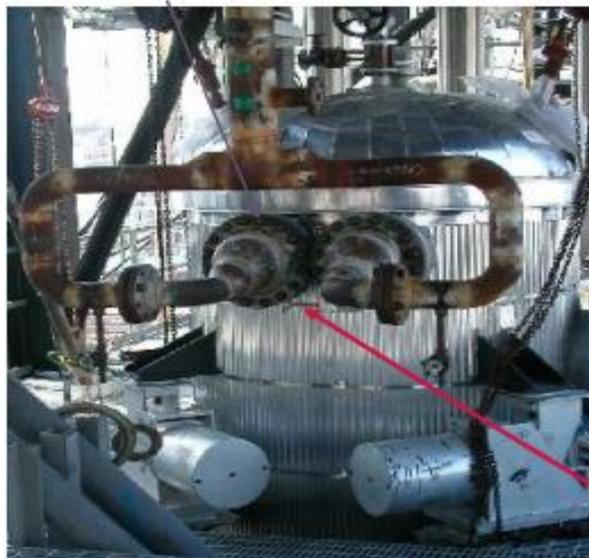


Figure A-4 : Aspect réel du régénérateur 520 R 051 [2].

A.1.3. Chambre de réduction 520 D 61

La chambre de réduction 520 D 61 est un dispositif sous forme cylindrique conçue avec une enveloppe extérieure en acier allié (1,25 Cr-0,5 Mo) et une canalisation à l'intérieur qui sert à la distribution de gaz d'hydrogène (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 [1].



Collète de gaz de réduction

Figure A-5 : Chambre de réduction 520 D 61 [2].

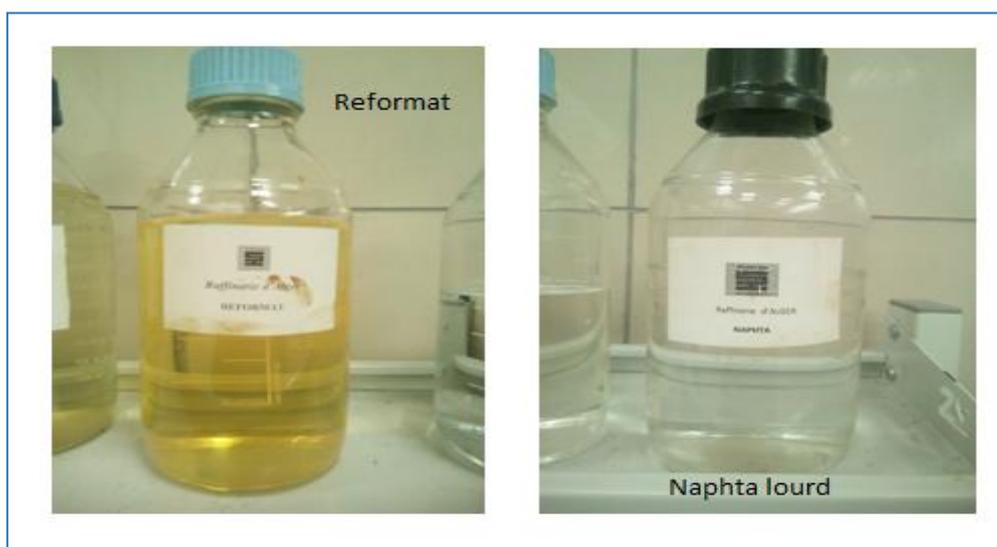


Figure A-6 : Naphta lourd avant et après régénération.

[1] P. Paul, T. Barrachin, B. Zekiri, Operation manual, U 520 - Naphtha reforming CCR Unit, Edition TECHNIP, France, 2015.

[2] NDHT-Octanizing Training Sonatrach Algiers Refinery, Edition: Axxens solution, 2019.

B.1. Plan composite centré

Le plan composite centré (PCC) fait partie des plans pour surface de réponses qui sont utilisés pour la recherche d'optimum dans le domaine expérimental. Il est basé sur un modèle de second degré qui s'écrit sous la forme générale suivante [1]:

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

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

x_j : variables codées (variables centrées réduites) ;

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

b_0 : terme constant ou moyenne ;

b_j : effets linéaires ;

b_{ju} : effets d'interactions doubles ;

b_{jj} : effets quadratiques ;

Le plan composite centré consiste à réaliser les essais d'un plan factoriel ($n_f = 2^k$, k : nombre de facteur étudié), complété par des expériences au centre du domaine d'étude (n_0) et des essais en étoile ($n_\alpha = 2k$). Le nombre total d'essais (N) à réaliser est alors [1] :

$$N = n_f + n_0 + n_\alpha$$

Les valeurs du paramètre α et du nombre n_0 de points au centre sont fonction du nombre de facteurs k du plan factoriel de base et du critère d'optimalité rempli par le plan (Tableau B-11) [1].

Tableau B-1 : Valeurs de α et n_0 selon les propriétés recherchées pour le PCC [2].

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

La déterminer des coefficients de l'équation (**Eq. B – 1**) se fait par un calcul matriciel à partir du produit :

$$B = [X^T X]^{-1} X^T Y \quad (\text{Eq. B – 2})$$

Où : B : vecteur des coefficients du modèle ;
 X^T : transposé de la matrice X des effets ;
 X : matrice des effets (N, M) ;
 Y : vecteur des réponses.

B.2. Analyse statistique

B.2.1. Vérification de la signification des coefficients

La vérification de la signification des coefficients de l'équation (**Eq. B – 1**) se fait par le calcul de t_j en utilisant la relation de Student suivante :

$$t_j = \frac{|b_j|}{s_{b_j}} \quad (\text{Eq. B – 3})$$

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

Pour un niveau de signification α et un nombre de degrés de liberté f (n_0-1), la table de Student relative à un test bilatéral permet d'accéder à la valeur de t_α ($f = n_0-1$). De ce fait, si :

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

Si l'hypothèse H_0 est acceptée, cela veut dire que le coefficient en question n'est pas significativement différent de zéro au risque α et donc que la variable qui lui est associée n'a pas d'influence sur la réponse [1].

B.2.2. Validation de modèle

Avant d'accepter le modèle postulé, nous devons vérifier l'absence de biais, le modèle doit décrire correctement les variations de la réponse en fonction des facteurs. Pour cela, nous faisons appel aux tests de Fisher :

a. Recherche de biais

L'objectif de cette analyse est de vérifier si les effets retenus comme influents sont réellement associés aux facteurs et aux interactions considérées. Pour cela, nous

comparons la variance résiduelle $S_{rés}^2$ à la variance de reproductibilité S_{rep}^2 par le test de Fisher-Snedecor donné par la formule suivante :

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

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

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

ℓ : nombre de coefficients significatifs ;

y_i : réponse mesurée ;

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

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

b. Test de signification de la régression

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

$$F = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2 / (\ell - 1)}{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 / (N - \ell)} \quad (\text{Eq. B - 5})$$

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

Si le rapport de l'équation (Eq. B - 5) est supérieur à la valeur tabulée du test de Fisher $F_{\alpha}(f_1, f_2)$ pour le niveau de signification choisi α et les nombres de degrés de liberté $f_1 = \ell - 1$ et $f_2 = N - \ell$, alors les variables retenues pour la modélisation ont, dans leur ensemble, un effet significatif sur y et l'équation est adéquate [1].

[1] W. Tinsson, Plans d'expérience : Construction et analyse statistiques, Edition : Spring, 2011.

[2] I. Yahiaoui, Les plans d'expériences : Initiation à la construction et l'analyse des plans factoriel complets à deux niveaux et du plan composite centré, Document de cours, Université de Bejaia, Algérie, 2015.

Table de Student

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

Table de Fisher Senedecor pour $p = 0.95$

Valeurs des 95 ièmes centiles (niveaux 0,05)

$F_{0,95}$ pour la distribution F

V_1 : degrés de liberté au numérateur

V_2 : degrés de liberté au dénominateur

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

Résumé

Le naphtha obtenu par distillation atmosphérique à partir de pétrole brut ne coïncide avec le profil des besoins de marché ni en quantité ni en qualité. Pour palier ce problème, le procédé de reformage catalytique est adapté pour effectuer des transformations moléculaires qui accomplissent cette adéquation. Ce procédé dont le but est de produire un reformat à haut indice d'octane, est basé sur un ensemble de réactions chimiques de nature endothermique qui sont activées par la présence d'un catalyseur. Vu le coût élevé de ce dernier et l'importance qu'il présente dans cette chaîne de transformation, sa régénération est devenue une nécessité suprême. Dans cet objectif, nous avons essayé de modéliser et d'optimiser, par le plan composite centré (PCC), les conditions opératoires de régénération en continu du catalyseur CR 401 dans le régénérateur 520 R 51 et dans la chambre de réduction 520 D 061 de l'unité de reformage catalytique CCR 520 de la raffinerie d'Alger RA1G. .

Mots clés : Reformage catalytique, Catalyseur, régénération, Modélisation et optimisation

Abstract

The naphtha obtained by atmospheric distillation from crude oil does not match the profile of market needs, neither in quantity nor in quality. To overcome this problem, the catalytic reforming process is adapted to effect molecular transformations which accomplish this match. This process, the aim of which is to produce a reformat with a high octane number, is based on a set of chemical reactions of an endothermic nature which are activated by the presence of a catalyst. Considering the high cost of the latter and the importance it presents in this chain of transformation, its regeneration has become a supreme necessity. With this objective, we tried to model and optimize, by the centered composite plane (PCC), the operating conditions of continuous regeneration of the catalyst CR 401 in the regenerator 520 R 51 and in the reduction chamber 520 D 061 of the CCR 520 catalytic reforming unit at the Algiers RA1G refinery. .

Keywords: Catalytic reforming, Catalyst, regeneration, Modeling and optimization

ملخص

النفثا التي يتم الحصول عليها عن طريق التقطير الجوي من النفط الخام لا تتطابق مع احتياجات السوق ، لا من حيث الكمية ولا في الجودة. لتغلب على هذه المشكلة ، يتم تكييف عملية إعادة التشكيل التحفيزي لإحداث التحولات الجزيئية التي تحقق هذا التطابق. هذه العملية ، التي تهدف إلى إنتاج معاد تشكيل برقم أوكتان مرتفع ، تعتمد على مجموعة من التفاعلات الكيميائية ذات الطبيعة الماصة للحرارة والتي يتم تنشيطها من خلال وجود محفز. بالنظر إلى التكلفة العالية لهذا الأخير والأهمية التي يمثلها في سلسلة التحول هذه ، أصبح تجديده ضرورة قصوى. مع هذا الهدف ، حاولنا تصميم وتحسين ، من خلال المستوى المركب المركب (PCC) ، ظروف التشغيل للتجديد المستمر للمحفز 401CR في المجدد 520 51R وفي غرفة الاختزال 520 061D من 520CCR الحفاز وحدة إصلاح في مصفاة الجزائر G1RA. .

الكلمات المفتاحية: التحسين الحفاز ، المحفز ، التجديد ، النمذجة والتحسين