



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
People's Democratic Republic of Algeria

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministry of Higher Education and Scientific Research

جامعة أمحمد بوقرة ببومرداس
University M'hamed Bougara of Boumerdes
كلية المحروقات والكيمياء
Faculty of Hydrocarbons and Chemistry



Département : Génie des procédés chimiques et pharmaceutiques

MÉMOIRE DE FIN D'ÉTUDES

En vue de l'obtention du diplôme de Master

Spécialité : Génie des procédés - Raffinage

Thème

**Diminution du taux de formation de coke au niveau de l'unité
de reforming catalytique CCR de la raffinerie d'Alger par
ajustement des paramètres opératoires**

Présenté par :

**CHEKIREB Rania
ZINEDDAR Racha**

Devant le jury composé de :

| | | | |
|-----------------------|-----|------|------------|
| Mme BOUCHEMEL Hassiba | MCB | UMBB | Présidente |
| M. DEKKOUCHE Seghir | MCB | UMBB | Examineur |
| M. CHABANI Oussama | MCB | UMBB | Examineur |
| Mme BEDDA Kahina | MCA | UMBB | Encadrante |

Année universitaire : 2024/2025

Dédicace

*À ma chère mère, pour son amour inconditionnel, sa patience infinie et son soutien sans faille
tout au long de ces années d'études ;*

*À mon cher père, pour ses conseils avisés, son exemple de détermination et la confiance qu'il
n'a jamais cessé d'accorder ;*

*À ma chère sœur Yasmine, pour sa complicité et ses encouragements durant les moments de
doute ;*

À mon cher frère Younes, pour sa présence réconfortante et son soutien constant ;

*À mon cher fiancé Nazim, pour son soutien quotidien, sa compréhension et la joie qu'il
apporte à ma vie ;*

*À ma chère belle-famille, pour leur accueil chaleureux et leur bienveillance tout au long de
cette aventure ;*

À ma chère amie intime Maya, pour sa disponibilité, ses conseils précieux et sa fidélité ;

*À mes chères chattes Cookie et Luna, pour leur présence affectueuse et les pauses tendres
qu'elles m'ont offertes lors des longues heures de travail ;*

*Et enfin, à ma chère binôme Racha, sans qui ce travail n'aurait jamais vu le jour : merci pour
son professionnalisme, sa motivation inépuisable et sa collaboration exemplaire.*

À vous toutes et tous, je dédie ce mémoire, en témoignage de ma profonde gratitude.

Rania

Avec un immense plaisir, un cœur ouvert et une joie profonde, je dédie ce modeste travail :

À mes très chers parents, pour leur amour inconditionnel, leur patience, leurs sacrifices, et leur soutien indéfectible tout au long de mon parcours ;

À mes sœurs adorées, Sara et Hadjer, pour leur tendresse, leur écoute et leur aide précieuse ;

À mes frères, Said et Ramzi, pour leur présence rassurante et leurs encouragements chaleureux ;

À ma belle-sœur Khadidja, pour sa bienveillance, sa douceur et ses mots réconfortants qu'elle a toujours su m'offrir dans les moments difficiles ;

À mes nièces : Farah, Manar et Dîna, et à mes neveux : Anis, Islam, Amir et Assil — leurs sourires, leur innocence et leur lumière ont été pour moi une source de joie et de motivation ;

À ma meilleure amie Amel, qui a été plus qu'une amie : une sœur de cœur. Pour sa fidélité, sa compréhension et son soutien ;

À mon binôme, Rania, avec qui j'ai partagé les efforts, les doutes, les réussites, et les moments forts de ce travail. Merci pour son engagement, sa rigueur et sa complicité, qui ont été essentiels pour mener à bien ce projet.

Ce travail est le fruit de vos prières, de votre amour et de votre confiance. Merci, du fond du cœur.

Racha

Remerciements

Nous tenons tout d'abord à remercier infiniment Allah, Le Très Miséricordieux, pour Ses bienfaits et Sa guidance qui nous ont soutenus tout au long de ce parcours académique.

Nous exprimons notre profonde gratitude à nos familles, dont le soutien moral, l'amour et les encouragements constants ont été pour nous une source de force et de motivation dans la réalisation de ce mémoire.

Nous remercions chaleureusement Madame BEDDA Kahina, notre professeur encadrant, pour sa disponibilité, ses conseils avisés et sa rigueur scientifique, qui ont largement contribué à structurer et enrichir nos travaux. Nous sommes également reconnaissantes à Monsieur BOUDJELIDA Medrar, notre ingénieur encadrant, pour son expertise technique, son sens du détail et son accompagnement toujours bienveillant.

Nos remerciements s'adressent tout particulièrement à l'équipe de l'unité CCR de la raffinerie d'Alger, techniciens et ingénieurs, pour leur accueil, leur disponibilité et l'accès privilégié aux installations, sans lesquels ce stage n'aurait pu se réaliser dans des conditions optimales.

Nous exprimons également notre reconnaissance aux membres du jury pour l'attention portée à notre travail et pour leur contribution à son évaluation.

Enfin, nous tenons à exprimer notre reconnaissance à Monsieur BELLALA Hocine, grâce à qui nous avons eu l'opportunité d'effectuer notre stage au sein de la raffinerie d'Alger. Son appui et son engagement ont été déterminants pour la mise en place de notre étude.

À tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à l'aboutissement de ce travail, nous adressons nos plus sincères remerciements.

Table des matieres

| | |
|---|------|
| Dédicace..... | I |
| Remerciement..... | III |
| Liste des figures..... | VI |
| Liste des tableaux..... | VIII |
| Liste des abréviations..... | IX |
| Introduction générale..... | 1 |
| Chapitre I : Procédé de reforming catalytique..... | 3 |
| I. 1. Objectif du procédé..... | 4 |
| I. 2. Charge du procédé..... | 4 |
| I. 3. Produits du procédé..... | 5 |
| I. 4. Chimisme du procédé..... | 6 |
| I. 4. 1. Réactions principales..... | 6 |
| I. 4. 2. Réactions secondaires..... | 9 |
| I. 5. Catalyseurs du procédé..... | 10 |
| I. 5. 1. Définition..... | 10 |
| I. 5. 2. Composition..... | 11 |
| I. 5. 3. Caractéristiques..... | 11 |
| I. 5. 4. Fonctions catalytiques..... | 12 |
| I. 5. 5. Poisons catalytiques..... | 13 |
| I. 6. Paramètres influençant le procédé..... | 13 |
| I. 6. 1. Pression partielle de H ₂ | 13 |
| I. 6. 2. Température..... | 14 |
| I. 6. 3. Vitesse spatiale horaire..... | 15 |
| I. 6. 4. Nature de la charge..... | 16 |
| I. 7. Principaux procédés de reforming catalytique..... | 17 |
| I. 7. 1. UOP Platforming..... | 17 |
| I. 7. 2. Technologie de reformage d'Axens – Procédés Octanizing et Aromizing..... | 18 |
| Chapitre II : Présentation de l'unité de reforming catalytique U520 de la raffinerie d'Alger... | 20 |
| II. 1. Présentation de la raffinerie d'Alger..... | 21 |
| II. 1. 1. Situation géographique..... | 21 |
| II. 1. 2. Historique..... | 21 |

| | |
|--|----|
| II. 1. 3. Présentation des principales unités..... | 22 |
| II. 2. Description de l'unité de reforming catalytique U520..... | 25 |
| II. 2. 1. Rôle de l'unité..... | 25 |
| II. 2. 2. Charge de l'unité..... | 26 |
| II. 2. 3. Produits de l'unité..... | 26 |
| II. 2. 4. Sections de l'unité..... | 26 |
| Chapitre III : Étude du phénomène de cokage dans le reforming catalytique..... | 45 |
| III. 1. Problèmes rencontrés en reforming catalytique continu..... | 46 |
| III. 1. 1. Frittage du catalyseur..... | 46 |
| III. 1. 2. Attrition du catalyseur..... | 46 |
| III. 1. 3. Diminution de la dispersion du platine dans le catalyseur..... | 47 |
| III. 1. 4. Dépôt de coke sur le catalyseur..... | 48 |
| III. 2. Approche de la formation de coke..... | 49 |
| III. 2. 1. Description d'un dépôt de coke..... | 49 |
| III. 2. 2. Facteurs influençant les mécanismes de formation de coke..... | 51 |
| III. 2. 3. Effet du cokage sur l'activité et la sélectivité du catalyseur..... | 56 |
| Chapitre IV : Suivi et réduction du taux de formation de coke sur le catalyseur CR-401 de l'unité de reforming catalytique U520..... | 57 |
| IV. 1. Diagnostic du problème..... | 58 |
| IV. 1. 1. Identification de la cause du dysfonctionnement..... | 58 |
| IV. 1. 2. Conséquences liées à la cause identifiée..... | 59 |
| IV. 2. Solution proposée et stratégie d'intervention..... | 59 |
| IV. 2. 1. Description détaillée de la solution technique..... | 59 |
| IV. 2. 2. Modalités de mise en œuvre de l'intervention..... | 60 |
| IV. 3. Bilan matière de l'unité durant la période étudiée..... | 63 |
| IV. 4. Suivi du fonctionnement de l'unité et des conditions opératoires ajustées..... | 64 |
| IV. 4. 1. Paramètres clés suivis..... | 64 |
| IV. 4. 2. Présentation et interprétation des résultats..... | 65 |
| Conclusion générale..... | 80 |
| Références bibliographiques | |
| Annexes | |

Liste des figures

| | | |
|--------------|---|----|
| Figure I-1 | Charge principale d'alimentation et conditions opératoires du procédé de reforming catalytique..... | 5 |
| Figure I-2 | Taux relatif de la réaction par rapport à la pression partielle de H ₂ | 14 |
| Figure I-3 | Taux relatif de la réaction par rapport à la température..... | 15 |
| Figure I-4 | Influence de la vitesse spatiale VVH sur la température nécessaire entre les réacteurs du reforming catalytique..... | 16 |
| Figure I-5 | Taux relatif de la réaction par rapport au nombre de carbone..... | 17 |
| Figure I-6 | Procédé de UOP CCR Platforming..... | 18 |
| Figure I-7 | Procédé de reforming catalytique semi-régénératif..... | 19 |
| Figure I-8 | Procédé de reforming catalytique régénératif Axens..... | 19 |
| Figure II-1 | Vue aérienne de la raffinerie d'Alger..... | 21 |
| Figure II-2 | Répartition des zones et unités de production dans la raffinerie d'Alger..... | 25 |
| Figure II-3 | Schéma du procédé – Reforming du naphta U520 CCR – Section de réaction..... | 28 |
| Figure II-4 | Schéma du procédé – Reforming du naphta U520 CCR – Section de réaction – Adsorption..... | 30 |
| Figure II-5 | Schéma du procédé – Reforming du naphta U520 CCR – Section de réaction – Stabilisation..... | 32 |
| Figure II-6 | Schéma du procédé – Reforming du naphta U520 CCR – Section de réaction – Circuit du catalyseur..... | 34 |
| Figure II-7 | Schéma du procédé – Reforming du naphta U520 CCR – Section de régénération – Circuit du catalyseur..... | 39 |
| Figure II-8 | Schéma du procédé – Reforming du naphta U520 CCR – Section de régénération – Régénération du catalyseur 2/2..... | 42 |
| Figure II-9 | Schéma du procédé – Reforming du naphta U520 CCR – Section de régénération – Régénération du catalyseur 1/2..... | 44 |
| Figure III-1 | Stabilité du catalyseur de reforming continu commercial..... | 46 |
| Figure III-2 | Comparaison des résistances à l'écrasement des particules d'un catalyseur de reforming continu commercial avant et après une excursion thermique..... | 47 |
| Figure III-3 | Perte de dispersion du Pt due à l'obstruction des tamis..... | 48 |

| | | |
|---------------|--|----|
| Figure III-4 | Impact du dépôt de coke sur le rendement en benzène lors de la déshydrogénation du cyclohexane sur Pt/Al ₂ O ₃ | 49 |
| Figure III-5 | Encrassement, encapsulation des cristallites et obstruction des pores d'un catalyseur métallique supporté due au dépôt de coke..... | 50 |
| Figure III-6 | Effets des additifs du second métal sur la formation de coke..... | 52 |
| Figure III-7 | Effet de la pression de fonctionnement et du nombre d'octane sur la désactivation du catalyseur..... | 53 |
| Figure III-8 | Taux de désactivation en fonction de la teneur en soufre de l'alimentation sur le catalyseur Pt/Al ₂ O ₃ à environ 50°C..... | 54 |
| Figure III-9 | Effet de la basicité des hydrocarbures sur la formation de coke..... | 55 |
| Figure III-10 | Influence du dépôt de coke sur la vitesse de déshydrocyclisation du n-heptane en toluène..... | 56 |
| Figure IV-1 | Commande DCS de la vanne de régulation pour la réduction du débit de naphta lourd..... | 61 |
| Figure IV-2 | Commande DCS des vannes de régulation du fuel gaz pour l'ajustement des températures d'entrée des réacteurs..... | 62 |
| Figure IV-3 | Données journalières des différences de pression du levage principal « Master lift » par tranche de 2 heures..... | 66 |
| Figure IV-4 | Évolution journalière du débit massique du catalyseur circulant dans l'unité..... | 67 |
| Figure IV-5 | Évolution journalière du taux de coke sur le catalyseur avant et après sa régénération..... | 69 |
| Figure IV-6 | Hétérogénéité du dépôt de coke sur les billes de catalyseur régénéré..... | 70 |
| Figure IV-7 | Évolution journalière du débit massique de la charge « naphta lourd » de l'unité..... | 71 |
| Figure IV-8 | Évolution journalière du taux de marche de l'unité..... | 72 |
| Figure IV-9 | Évolution journalière des températures d'entrée et de sortie des réacteurs..... | 74 |
| Figure IV-10 | Évolution journalière des débits massiques des produits de l'unité..... | 75 |
| Figure IV-11 | Évolution journalière du débit massique du gaz envoyé vers la torche « OFF GAZ »..... | 77 |
| Figure IV-12 | Évolution journalière de l'indice d'octane RON du reformat..... | 78 |

Liste des tableaux

| | | |
|--------------|---|----|
| Tableau I-1 | Indice d'octane Recherche RON et Moteur MON des différents réactifs et produits de la déshydrogénation des naphènes..... | 6 |
| Tableau I-2 | Indice d'octane Recherche RON et Moteur MON des différents réactifs et produits de la déshydroisomérisation des naphènes..... | 8 |
| Tableau I-3 | Equilibre thermodynamique des isoparaffines par rapport aux paraffines à 500°C..... | 9 |
| Tableau IV-1 | Bilan des flux de l'unité de reforming catalytique..... | 63 |
| Tableau IV-2 | Bilan matière journalier des flux massiques d'entrée, de sortie et de coke de l'unité de reforming catalytique..... | 64 |

Liste des abréviations

| | |
|-----------------|--|
| ADU | : Atmospheric D istillation U nit (Unité de Distillation Atmosphérique) |
| BP | : B asse P ression |
| BTX | : B enzène, T oluène, X ylènes |
| CCR | : Continuous C atalyst R egeneration (Régénération Continue du Catalyseur) |
| CPECC | : China P etroleum E ngineering and C onstruction C orporation |
| CPP | : Central P ower P lant (Centrale de Production d'Énergie) |
| DCS | : D istributed C ontrol S ystem (Système de Contrôle Distribué) |
| ERDP | : Entreprise Nationale de R affinage et de D istribution des P roduits P étroliers |
| ETP | : E ffluent T reatment P lant (Station de Traitement des Effluents) |
| EURO V | : Norme E uropéenne sur les É missions des V éhicules |
| GPL | : G az de P étrole L iquéfié |
| HC | : H ydrocarbures |
| HP | : H aute P ression |
| IFP | : Institut F rançais du P étrole |
| ISOM | : I somérisation |
| LHSV | : L iquid H ourly S pace V elocity (Vitesse Spatiale Horaire en Phase Liquide) |
| MON | : M otor O ctane N umber (Indice d'octane moteur) |
| MS BLOCK | : M otor S pirit B LOCK (Bloc de Production d'Essence) |
| MTBE | : M éthyl T ert- B utyl É ther |
| NHT | : N aphtha H ydrotreating (Hydrotraitement du naphta) |
| NO | : N ombre d' O ctane |
| PDIC | : P ressure D ifferential I ndication and C ontrol (Indication et Régulation de la Différence de Pression) |
| PFD | : P rocess F low D igram (Schéma de procédé) |
| PNA | : P araffines, N aphtènes, A romatiques |
| PPB | : P arts P er B illion (Parties Par Milliard) |
| PPH | : P ression P artielle d' H ydrogène (H_2) |
| PPM | : P arts P er M illion (Parties Par Million) |

| | |
|-------------|---|
| RFCC | : R esidue F luid C atalytic C racking (Craquage Catalytique en Lit Fluidisé des Résidus) |
| RON | : R esearch O ctane N umber (Indice d'octane recherche) |
| RS | : R elative S everity (Sévérité Relative) |
| SPA | : S ociété p ar A ctions |
| SR | : S traight R un (Essence issue de la distillation atmosphérique) |
| SRU | : S ulfur R ecovery U nit (Unité de Récupération du Soufre) |
| UOP | : U niversal O il P roducts |
| VVH | : V itesse V olumique (Spatiale) H oraire |
| WAIT | : W eighted A verage I nlet T emperature (Température d'Entrée Moyenne Pondérée) |
| WHSV | : W eight H ourly S pace V elocity (Vitesse Spatiale Pondérale Horaire) |

Introduction générale

Face aux exigences croissantes en matière de qualité des carburants et à la nécessité d'optimiser les rendements en produits à forte valeur ajoutée, le reforming catalytique s'impose comme un procédé stratégique au sein des raffineries modernes. Cette opération permet non seulement d'améliorer l'indice d'octane des essences, mais aussi de produire de l'hydrogène, indispensable à d'autres procédés de transformation. Dans ce contexte, l'efficacité du catalyseur utilisé dans l'unité de reforming joue un rôle déterminant dans la stabilité et la performance globale du procédé.

La motivation principale qui a conduit au choix de ce sujet repose sur une anomalie observée dans l'unité 520 de reforming catalytique de la raffinerie d'Alger : une augmentation du taux de coke déposé sur le catalyseur CR-401. Entre le 9 et le 18 février 2025, ce phénomène — bien que connu dans le reforming — a atteint des niveaux inhabituels lors de la phase du problème, avant que l'unité ne traverse une phase d'intervention puis une phase de stabilisation, retrouvant ainsi un fonctionnement régulier. Comprendre les origines de cette augmentation et proposer une réponse technique adaptée constitue un enjeu à la fois technique, économique et opérationnel.

L'objectif principal de ce travail est donc de diagnostiquer les causes de l'augmentation anormale du taux de formation de coke, d'en évaluer les conséquences sur les performances du catalyseur et de mettre en œuvre une stratégie corrective visant à rétablir la stabilité de l'unité. À travers une approche méthodique, il s'agit aussi de suivre l'évolution des paramètres clés avant, pendant et après l'intervention, afin de valider l'efficacité des actions entreprises.

La problématique à laquelle ce mémoire tente de répondre est la suivante :

Quelles sont les causes principales de l'augmentation du taux de formation de coke sur le catalyseur CR-401 de l'unité 520, et comment peut-on y remédier efficacement pour assurer une stabilité durable du procédé de reforming catalytique ?

Pour répondre à cette problématique, une démarche structurée a été adoptée, reposant sur les étapes suivantes :

- Une revue théorique approfondie du procédé de reforming catalytique et des phénomènes liés à la formation de coke sur les catalyseurs ;
- Une identification claire des causes probables à l'origine du dysfonctionnement constaté ;
- La proposition et la mise en œuvre d'une solution technique ciblée, visant à corriger les dérives observées ;
- Un suivi précis des paramètres opératoires et des performances de l'unité, réalisé sur la période du 9 au 18 février 2025, couvrant les trois phases déjà observées (problème, intervention, stabilisation), permettant d'évaluer l'efficacité de la stratégie mise en place.

Ce mémoire s'articule autour de quatre chapitres :

- **Chapitre I** : il présente le procédé de reforming catalytique, ses objectifs, les réactions impliquées, les catalyseurs utilisés ainsi que les paramètres influents.
- **Chapitre II** : il est consacré à la présentation générale de la raffinerie d'Alger et de ses principales unités, ainsi qu'à une description détaillée de l'unité 520, en particulier de sa configuration, de ses sections principales et de son mode de fonctionnement.
- **Chapitre III** : il est dédié à l'étude du phénomène de cokage, ses mécanismes, ses effets sur les propriétés du catalyseur et les facteurs qui y contribuent.
- **Chapitre IV** : il présente le diagnostic du problème rencontré, la solution technique mise en œuvre, les résultats obtenus ainsi que le suivi des performances de l'unité avant et après intervention.

Chapitre I :

Procédé de reforming

catalytique

I. 1. Objectif du procédé

Le reforming catalytique est un procédé d'amélioration [1] permettant la transformation efficace de toute essence de première distillation en une base de carburant à indice d'octane élevé [2]. Ce processus transforme les fractions légères du brut, riches en paraffines et naphènes, en composés aromatiques. En plus du reformat, il génère un sous-produit essentiel : l'hydrogène, ainsi qu'une faible quantité de gaz et de GPL [1].

L'indice d'octane, que le reforming catalytique vise à augmenter, est un critère essentiel dans la formulation des essences, influençant directement les performances, l'efficacité énergétique et la durabilité des moteurs thermiques. Un indice d'octane plus élevé indique une meilleure résistance à l'auto-inflammation sous haute compression, ce qui optimise l'efficacité thermique, réduit l'usure et améliore la combustion.

Il existe deux types d'indice d'octane : le RON (Recherche) pour les bas régimes et les accélérations, et le MON (Moteur) pour les hauts régimes et les charges élevées [3].

I. 2. Charge du procédé

Le reforming catalytique est un procédé fortement endothermique qui transforme les hydrocarbures C_7 à C_{10} à faible indice d'octane en composés aromatiques et iso-paraffines à fort indice d'octane. Ce procédé utilise principalement comme charge du naphta lourd hydrotraité, auquel peut s'ajouter du naphta de cokéfaction hydrotraité. La nature de la charge influence fortement le rendement : les charges riches en naphènes offrent une meilleure productivité que celles dominées par les paraffines.

Le reforming peut fonctionner selon deux modes : un mode à haute sévérité, destiné à maximiser la production d'aromatiques (80 à 90 % en volume), et un mode à sévérité moyenne, visant à produire une essence à haut indice d'octane contenant environ 70 % d'aromatiques [4].

Une présentation schématique de la charge principale et des conditions de procédé est donnée à la figure I-1.

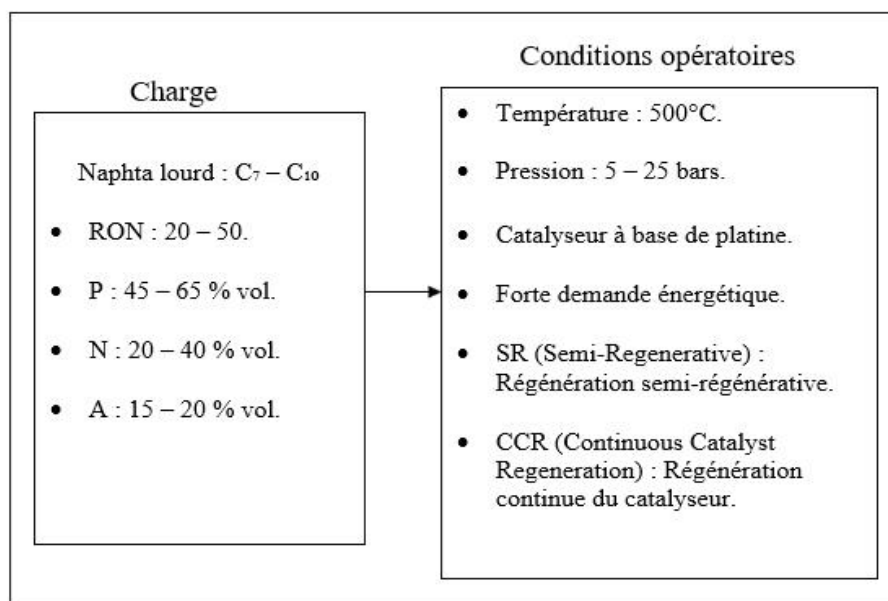


Figure I-1 : Charge principale d'alimentation et conditions opératoires du procédé de reforming catalytique [4].

I. 3. Produits du procédé

Les produits issus du procédé de reforming catalytique sont :

- Gaz sec (C₁ - C₂).
- Gaz de pétrole liquéfié GPL (C₃ - C₄).
- Gaz riche en hydrogène (hydrogène technique).
- Essence de bonne qualité (reformat) avec NO = 95 ÷ 98.

Une fraction du reformat peut être employée comme matière première pour l'unité d'extraction des aromatiques. L'essence de haute qualité est obtenue grâce à diverses réactions chimiques se produisant au sein des réacteurs de l'unité de reforming catalytique [5].

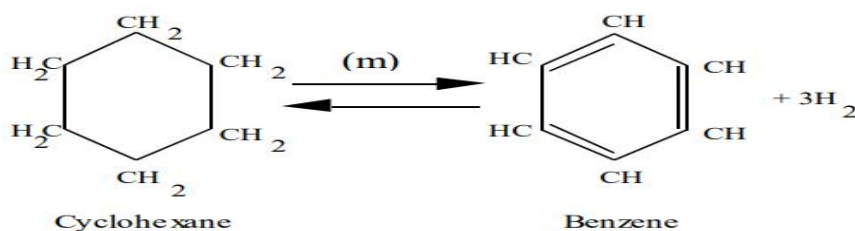
I. 4. Chimisme du procédé

I. 4. 1. Réactions principales

I. 4. 1. 1. Déshydrogénation des naphènes

Les naphéniques C₆ à C₁₀ (cyclohexane, méthylcyclohexane, diméthylcyclohexane, etc.) sont déshydrogénés en aromatiques correspondants (benzène, toluène, xylènes, aromatiques C₉ et C₁₀) avec libération de 3 moles d'hydrogène par mole de naphène.

La réaction du cyclohexane, par exemple, s'écrit comme suit :



Cette réaction, très endothermique ($\Delta H = 210$ kJ/mol [7]), présente néanmoins une cinétique rapide et quasi complète dans les conditions opératoires retenues. Elle est fortement favorisée par la fonction métallique du catalyseur et conduit à un produit à indice d'octane élevé, ce qui la rend particulièrement souhaitable pour le reforming (voir tableau I-1) [6].

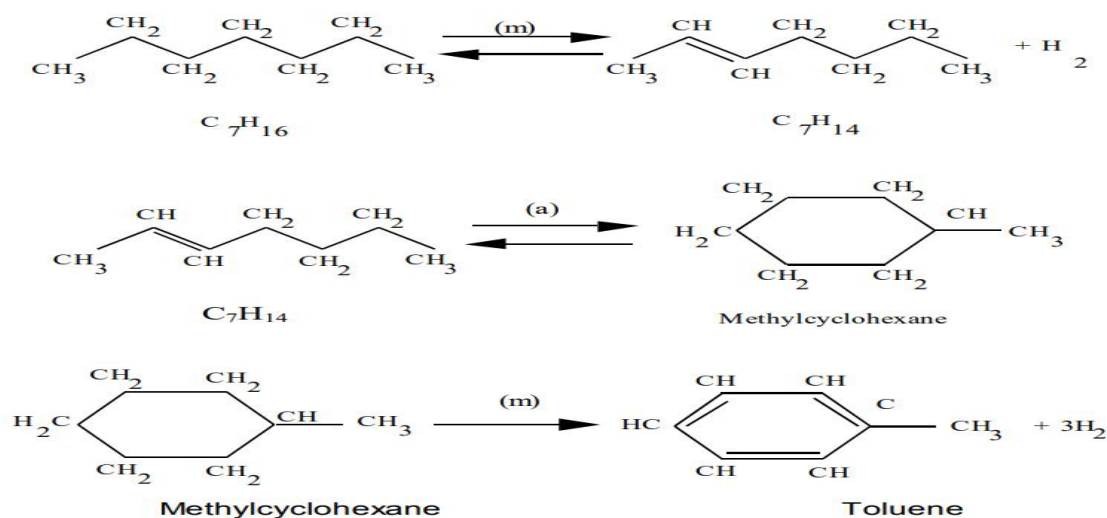
Tableau I-1 : Indice d'octane Recherche RON et Moteur MON des différents réactifs et produits de la déshydrogénation des naphènes [6].

| | RON | MON |
|--------------------------------|------------|------------|
| Cyclohexane | 83 | 77,2 |
| Méthylcyclohexane | 74,8 | 71,1 |
| 1,3 diméthylcyclohexane | 71,7 | 71,0 |
| Benzène | 114,8 | > 100 |
| Toluène | 120 | 103,5 |
| m-Xylène | 117,5 | 115,0 |

I. 4. 1. 2. Déshydrocyclisation des paraffines

Le procédé concerne à la fois les paraffines normales et les isoparaffines et comprend trois étapes successives : une première déshydrogénation libérant une mole d'hydrogène, un réarrangement moléculaire pour former un naphène, puis la déshydrogénation de ce naphène, cette dernière aromatisation renforçant fortement l'indice d'octane. Le réarrangement vers le naphène constitue l'étape cinétiquement la plus difficile.

La réaction peut être résumée comme suit :

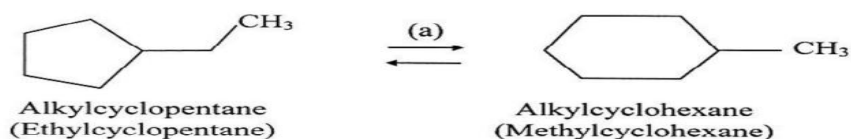


La réaction globale est très endothermique ($\Delta H = 250$ kJ/mol [7]) et s'accompagne d'une augmentation du nombre de moles. Dans les conditions opératoires choisies, cette réaction reste nettement plus lente que la déshydrogénation des naphènes et nécessite la coopération des fonctions catalytiques métallique et acide pour être efficace [6].

I. 4. 1. 3. Déshydroisomérisation des naphènes

La déshydroisomérisation d'un alkylcyclopentane en un alkylcyclohexane implique un réarrangement de l'anneau et la déshydrogénation subséquente de l'alkylcyclohexane en une aromatique, ce qui la rend souhaitable. En raison de la difficulté du réarrangement de l'anneau, le risque d'ouverture de l'anneau entraînant une paraffine est élevé.

La réaction est légèrement exothermique. Elle peut être résumée comme suit :



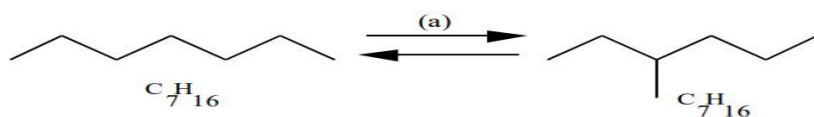
Bien que la formation d'alkylcyclohexane soit thermodynamiquement limitée à environ 500°C, la déshydrogénation immédiate de cet intermédiaire attire la réaction vers les aromatiques [6]. Le gain d'indice d'octane est notable pour le produit final aromatique (voir tableau I-2) .

Tableau I-2 : Indice d'octane Recherche RON et Moteur MON des différents réactifs et produits de la déshydroisomérisation des naphènes [6].

| | RON | MON |
|--------------------------|------|-------|
| Ethylcyclopentane | 67,2 | 61,2 |
| Methylcyclohexane | 74,8 | 71,8 |
| Toluène | 120 | 103,5 |

I. 4. 1. 4. Isomérisation des paraffines

La réaction est la suivante :



Cette réaction est rapide, légèrement exothermique ($\Delta H = -10$ à -20 kJ/mol [7]), et n'affectent pas le nombre d'atomes de carbone. L'équilibre thermodynamique entre isoparaffines et paraffines, illustré au tableau I-3, dépend essentiellement de la température et fixe la composition maximale que l'on peut atteindre dans des conditions idéales. L'isomérisation des paraffines entraîne une légère augmentation de l'indice d'octane, elle est favorisée par la fonction acide du support catalytique [6].

Tableau I-3 : Equilibre thermodynamique des isoparaffines par rapport aux paraffines à 500°C [6].

| Atome de carbone | C ₄ | C ₅ | C ₆ | C ₇ | C ₈ |
|------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| % isoparaffine à 500°C | 44 | 58 | 72 | 80 | 88 |

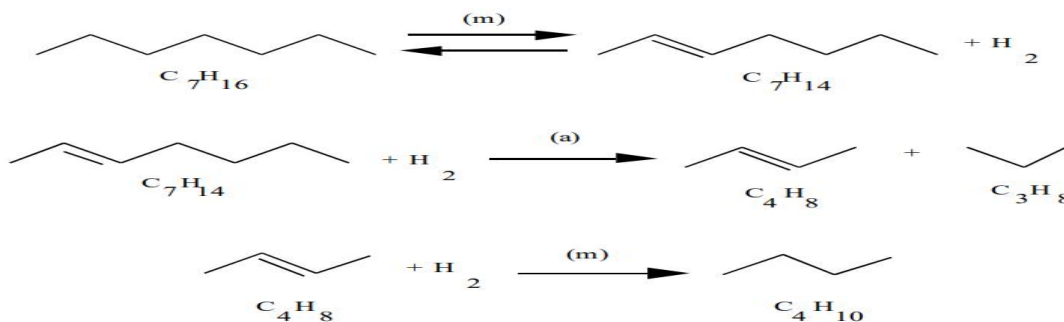
I. 4. 2. Réactions secondaires

I. 4. 2. 1. Craquage des paraffines et naphènes

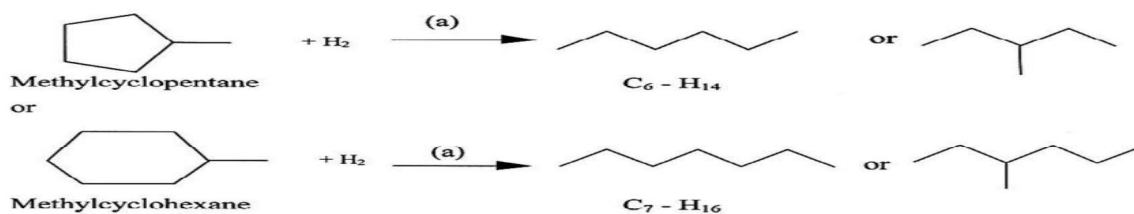
I. 4. 2. 1. 1. Hydrocraquage des paraffines et naphènes

Les réactions de craquage comprennent les réactions d'hydrocraquage et d'hydrogénolyse qui sont des réactions exothermiques ($\Delta H = -40$ kJ/mol [7]).

L'hydrocraquage s'applique aux paraffines (linéaires ou ramifiées) et aux naphènes en tant que voie parallèle à la déshydrocyclisation. Pour les paraffines, la première étape repose sur la déshydrogénation via la fonction métallique, suivie par la rupture de l'oléfine formée, favorisée par la fonction acide, et son hydrogénation à nouveau (fonction métallique) [6].

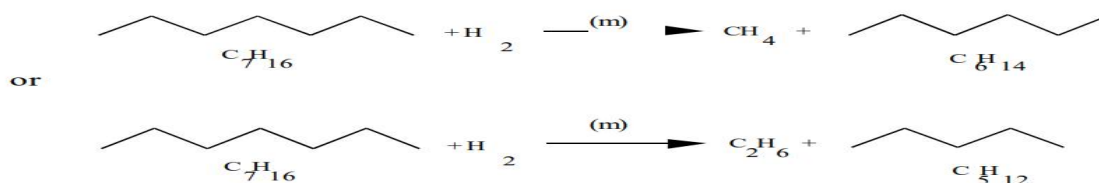


L'hydrocraquage affecte également les naphènes ; la réaction globale peut être résumée comme suit :



I. 4. 2. 1. 2. Hydrogénolyse des paraffines et naphènes

La réaction d'hydrogénolyse, proche de l'hydrocraquage, consomme de l'hydrogène tout en rompant les molécules et est particulièrement favorisée par la fonction métallique du catalyseur. Elle génère des hydrocarbures très légers (C_1 et C_2), de moindre valeur que le GPL (C_3 et C_4) [6]. Elle peut être schématisée comme suit :



I. 4. 2. 2. Formation de coke

La formation de coke provient des composés lourds insaturés tels que les aromatiques polycycliques issus de l'alimentation ou de réactions de reforming et de traces d'oléfines lourdes favorisant la polymérisation. Un point d'ébullition élevé et des températures locales élevées conduisent à l'accumulation de coke sur le support, ce qui diminue la surface active et l'efficacité du catalyseur. Le fonctionnement à basse pression accroît la formation de coke mais la régénération continue du catalyseur en boucle CCR permet de maintenir un taux de coke maîtrisé tout en bénéficiant des avantages de la basse pression [6].

I. 5. Catalyseurs du procédé

I. 5. 1. Définition

Un catalyseur en chimie est une substance qui accélère ou facilite une réaction chimique sans être consommée au cours du processus. Il réduit l'énergie d'activation requise pour initier la réaction, favorisant ainsi la conversion des réactifs en produits. N'étant pas altéré chimiquement pendant la réaction, il peut être réutilisé [8].

I. 5. 2. Composition

Le catalyseur de reforming catalytique se compose de 0,3 à 0,6 % de platine, promu par germanium, rhénium ou iridium pour améliorer sa sélectivité et sa stabilité, et déposé sur une alumine de très haute pureté activée par 0,8 à 1,4 % de chlorure. Des impuretés d'oxyde ferrique (Fe_2O_3), de dioxyde de silicium (SiO_2), d'oxyde de sodium (Na_2O) et d'oxyde de calcium (CaO) peuvent être présentes en quantités inférieures à 300 ppm [5].

I. 5. 3. Caractéristiques

Les principales caractéristiques des catalyseurs utilisés sont :

Activité

Elle correspond à la température requise pour obtenir un reformat d'indice d'octane donné sous un flux et des conditions fixes et traduit la capacité du catalyseur à accélérer les réactions.

Sélectivité

Elle se mesure par les rendements en reformat C_5^+ et en hydrogène pour un flux et un indice d'octane donnés et reflète la capacité du catalyseur à favoriser les réactions désirables.

Stabilité

Elle concerne l'évolution de l'activité et de la sélectivité au fil du temps sous conditions stables, impactée principalement par les dépôts de coke et les traces métalliques, et s'évalue par le volume de flux traité m^3 par kg de catalyseur ainsi que par le rendement en reformat C_5^+ en régime établi [6].

I. 5. 4. Fonctions catalytiques

I. 5. 4. 1. Fonction métallique « m »

Le catalyseur influence les vitesses de réaction grâce à ses deux fonctions distinctes : métallique et acide, qui favorisent différents types de réactions.

En raison de sa grande activité dans l'hydrogénation et la déshydrocyclisation, le platine a été choisi comme métal catalytique de base.

Pour garantir une activité optimale, le platine doit être très dispersé sur l'alumine, avec des particules de l'ordre de 1,10 à 6 μm , et cette dispersion doit être préservée tout au long de la vie du catalyseur par des conditions de fonctionnement adéquates.

Les réactions catalysées par la fonction métallique sont :

- La réaction de déshydrogénation.
- La réaction de déshydrocyclisation (en plus de la fonction acide).
- La réaction de déshydroisomérisation (en plus de la fonction acide).
- La réaction d'hydrocraquage (en plus de la fonction acide)
- La réaction d'hydrogénolyse [6].

I. 5. 4. 2. Fonction acide « a »

Les réarrangements structuraux (passage de paraffines linéaires à cycles aromatiques) sont catalysés par la fonction acide de l'alumine, qui contrôle la réorganisation des liaisons carbone et la vitesse des réactions catalysées, maximisant ainsi la production de reformat, le rendement en hydrogène et l'indice d'octane

L'acidité du catalyseur, déterminée par la teneur en chlore (à maintenir entre 0,9 % et 1,1 % en poids), varie avec l'humidité du gaz de recyclage et l'eau formée lors de la combustion du coke et doit être ajustée par oxychloruration pour préserver des performances stables et optimales.

Les réactions catalysées par la fonction acide sont :

- La réaction de déshydrocyclisation (en plus de la fonction métallique).
- La réaction de déshydroisomérisation (en plus de la fonction métallique).
- La réaction d'isomérisation.
- La réaction d'hydrocraquage (en plus de la fonction métallique) [6].

I. 5. 5. Poisons catalytiques

Les contaminants du catalyseur se répartissent en poisons temporaires et poisons permanents.

Les poisons temporaires, parfois appelés inhibiteurs, peuvent être éliminés sans arrêt d'unité ; une fois le contaminant disparu, l'activité et la sélectivité du catalyseur sont pleinement retrouvées. Leur impact se traduit par une baisse provisoire des performances si les conditions opératoires restent inchangées. Les plus fréquents sont le soufre, l'azote organique, l'eau, les composés oxygénés et les halogènes. Le coke, bien qu'il puisse entrer dans cette catégorie, relève d'un traitement spécifique dans les unités régénératives.

Les poisons permanents provoquent une perte d'activité irréversible malgré toute régénération et imposent le remplacement du catalyseur. Parmi eux figurent l'arsenic, le plomb, le cuivre, le fer, le nickel, le chrome, le mercure, le sodium et le potassium, pour les catalyseurs à lit fixe comme pour ceux à régénération continue [6].

I. 6. Paramètres influençant le procédé

I. 6. 1. Pression partielle de H₂

La figure I-2 utilise une échelle logarithmique pour montrer que la déshydrogénation du naphène, prise comme référence à 100, reste à 10 kg/cm² 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).

À haute pression, la formation de coke reste limitée, mais elle augmente sensiblement à basse pression, comme dans les unités CCR. Toutefois, une pression réduite permet de diminuer le craquage tout en favorisant thermodynamiquement la déshydrocyclisation et la déshydrogénation. L'augmentation du taux de coke est alors compensée par la régénération continue du catalyseur [6].

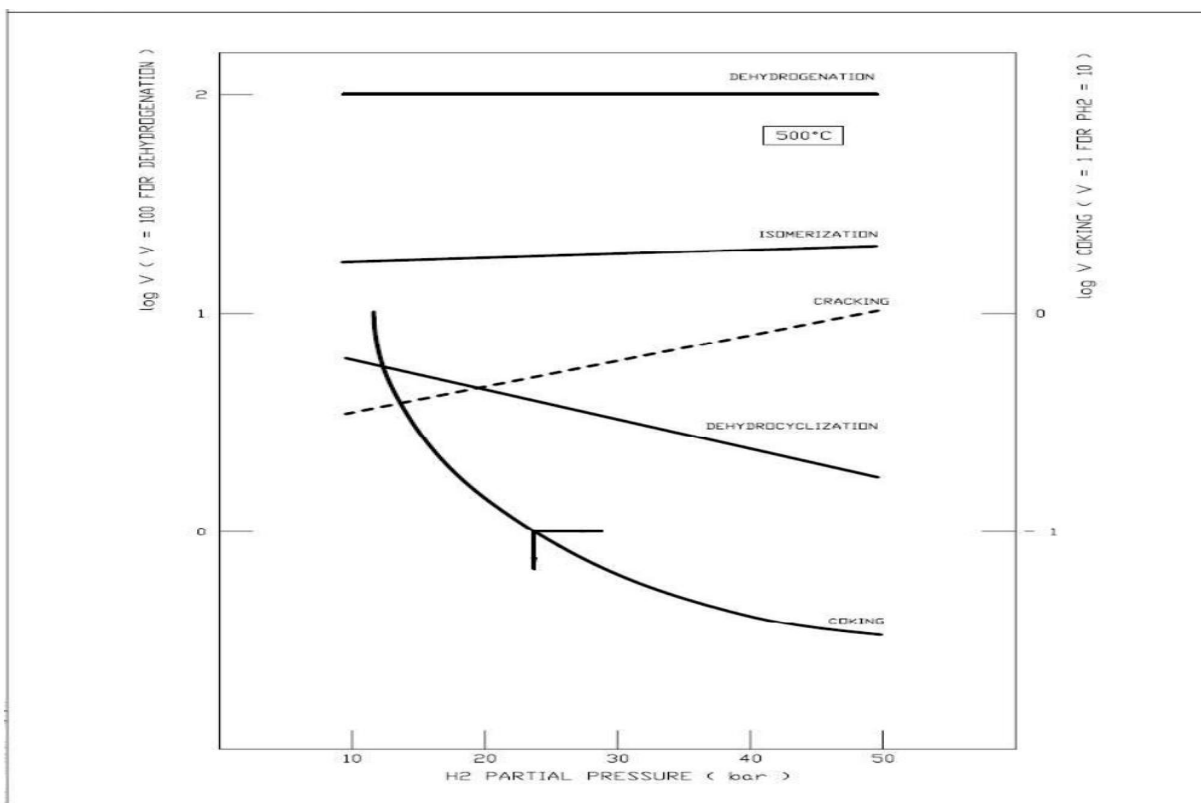


Figure I-2 : Taux relatif de la réaction par rapport à la pression partielle de H_2 [6].

I. 6. 2. Température

La figure I-3 met en évidence l'influence de la température sur les vitesses réactionnelles via l'énergie d'activation, qui se traduit par la pente des courbes. La déshydrogénation et l'isomérisation présentent des énergies d'activation modérées (20 et 25 Kcal. mol⁻¹), tandis que la déshydrocyclisation (35 Kcal. mol⁻¹), le craquage et la formation de

coke (45 et 35 Kcal. mol^{-1}) sont plus sensibles à l'élévation thermique. En conséquence, l'augmentation de la température favorise davantage les réactions indésirables que les réactions souhaitées. Toutefois, une hausse modérée de la température au cours de la vie du catalyseur demeure nécessaire pour préserver son activité et maintenir l'indice d'octane du produit [6].

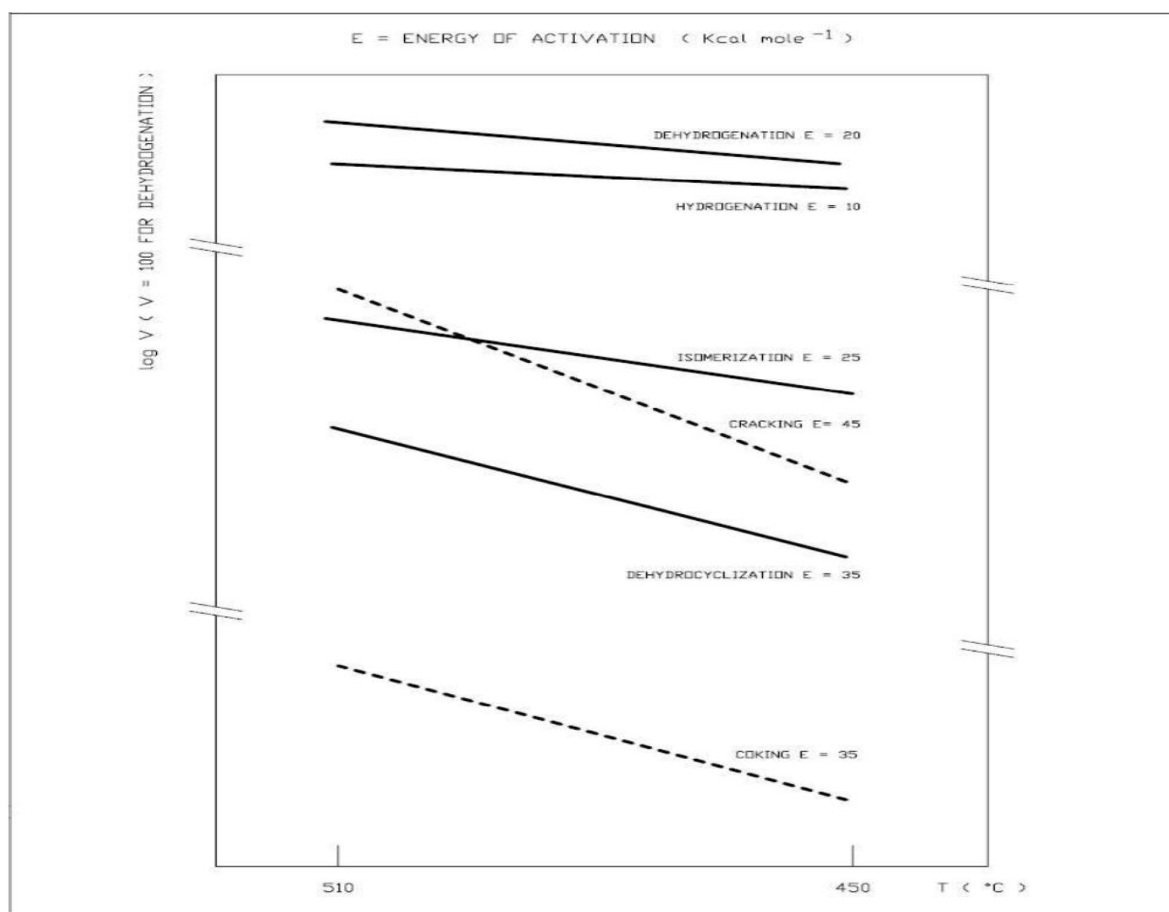


Figure I-3 : Taux relatif de la réaction par rapport à la température [6].

I. 6. 3. Vitesse spatiale horaire

La variation de la vitesse spatiale horaire VVH permet de s'adapter aux besoins ponctuels en reformat ou de compenser un défaut d'approvisionnement. D'après la figure I-4,

passer d'une VVH de 2 à 3 nécessite une augmentation de 8 °C de la température entre réacteurs pour conserver l'indice d'octane du reformat. En revanche, abaisser la VVH à 1,5 permet de réduire cette température de 6 °C à l'entrée des réacteurs. Ces données peuvent légèrement différer selon les conditions opératoires et le catalyseur employé [9].

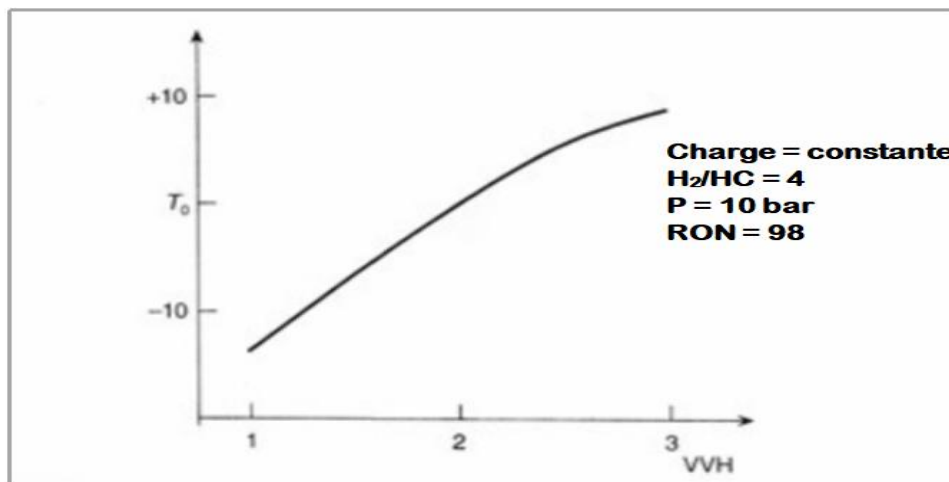


Figure I-4 : Influence de la vitesse spatiale VVH sur la température nécessaire entre les réacteurs du reforming catalytique [9].

I. 6. 4. Nature de la charge

La complexité cinétique s'accroît du fait de la diversité des longueurs de chaîne carbonée influençant les vitesses de réaction. Sur la figure I-5, les vitesses de déshydrocyclisation et de craquage des paraffines C_6 à C_{10} sont comparées à celle du n-heptane en fonction du nombre d'atomes de carbone. Le craquage, englobant hydrocraquage et hydrogénolyse, augmente de façon régulière avec la longueur de la chaîne. La déshydrocyclisation connaît en revanche deux sauts importants entre l'hexane et l'heptane puis entre l'heptane et l'octane avant de rester quasi constante pour les homologues supérieurs. Il en résulte que la fraction C_7 - C_{10} constitue l'alimentation la plus adéquate pour un procédé de reforming aromatique [6].

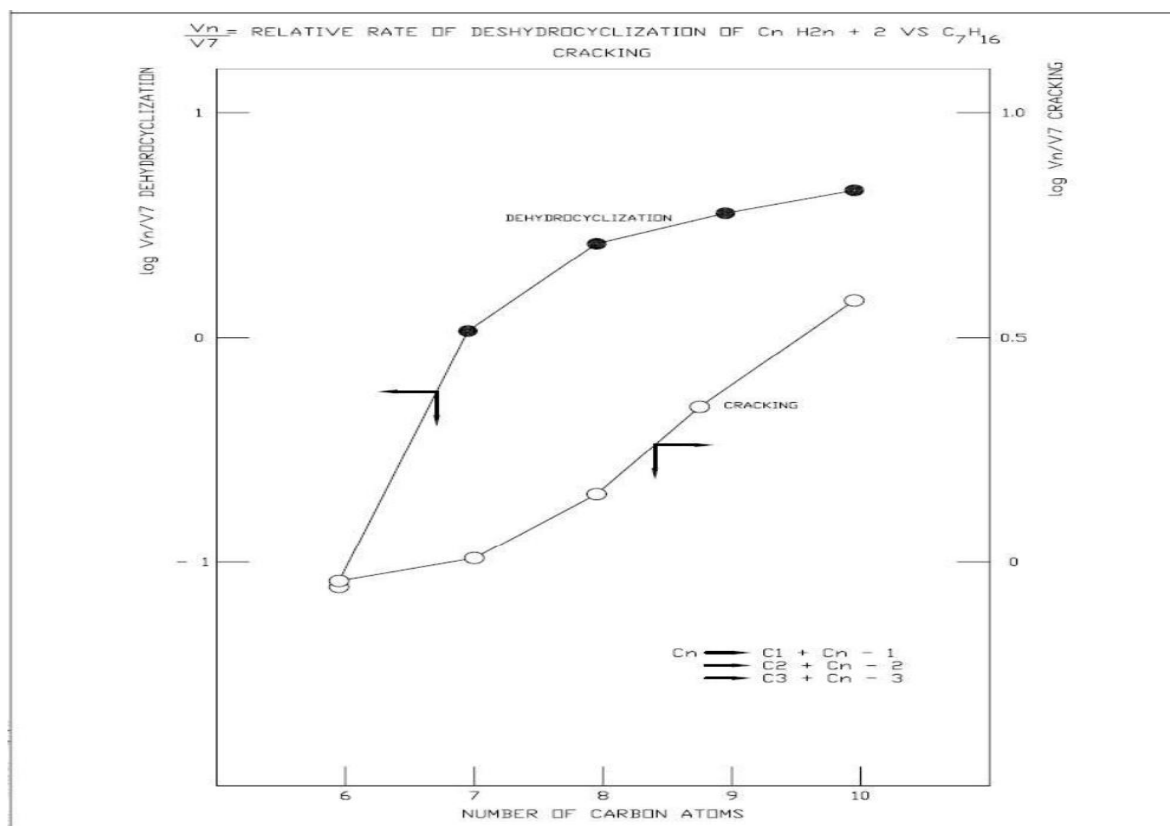


Figure I-5 : Taux relatif de la réaction par rapport au nombre de carbone [6].

I. 7. Principaux procédés de reforming catalytique

I. 7. 1. UOP Platforming

Le Platforming a été le premier procédé utilisant un catalyseur au platine sur alumine, avec une première unité semi-régénérative UOP mise en service en 1949. Il a ensuite évolué vers des catalyseurs bimétalliques et en régénération continue [10].

CCR Platforming

Pour augmenter la sévérité, UOP a développé le CCR Platforming, intégrant un système de régénération continue (figure I-6) avec des réacteurs à écoulement radial empilés. Cela permet un fonctionnement stable en basse pression et avec un minimum de gaz recyclés [10].

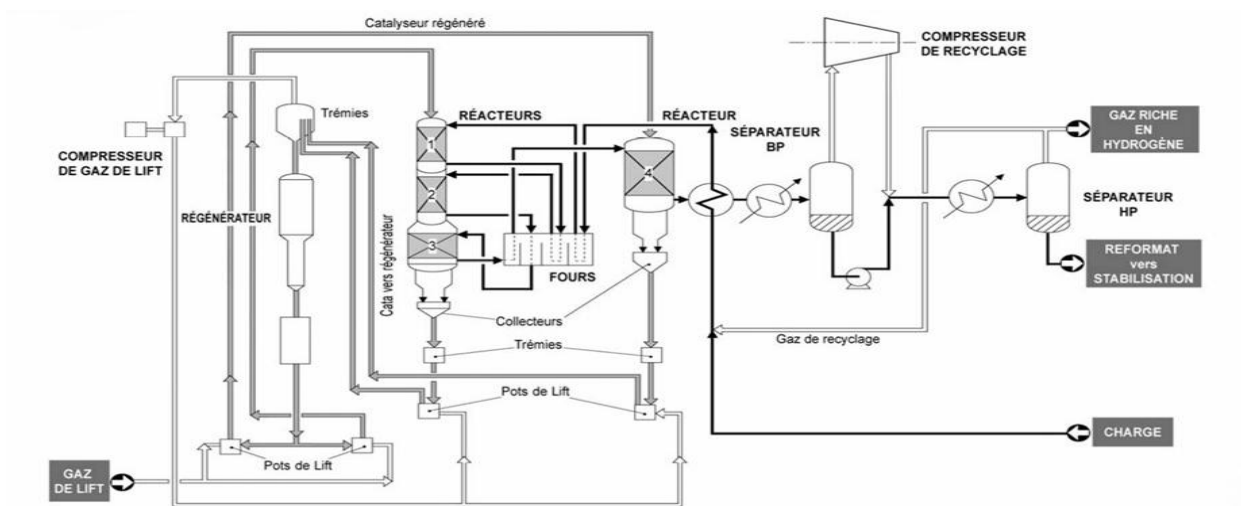


Figure I-6 : Procédé de UOP CCR Platforming [11].

RZ Platforming

Le RZ Platforming, conçu pour améliorer la conversion des C6–C7, utilise le catalyseur RZ-100, très sélectif (> 80 %) pour la production des aromatiques légers (benzène, toluène). Il repose sur des réacteurs adiabatiques radiaux côte à côte, avec réchauffage intermédiaire [10].

I. 7. 2. Technologie de reformage d'Axens – Procédés Octanizing et Aromizing

La technologie de reformage catalytique d'Axens, issue de l'expertise d'IFP et de Procatalyse, permet la valorisation de différents naphthas en reformat à haut indice d'octane, BTX et GPL. Deux modes sont proposés : semi-régénératif ou continu [10].

Procédé semi-régénératif

Le procédé de reforming catalytique semi-régénératif est la plus ancienne technologie développée dans ce domaine. Il repose sur une configuration où la charge totale de catalyseur est répartie de manière inégale dans trois réacteurs de taille croissante, alimentés via des fours pour compenser l'endothermicité (figure I-7). À la fin du cycle, le catalyseur est régénéré in situ ou ex situ [12].

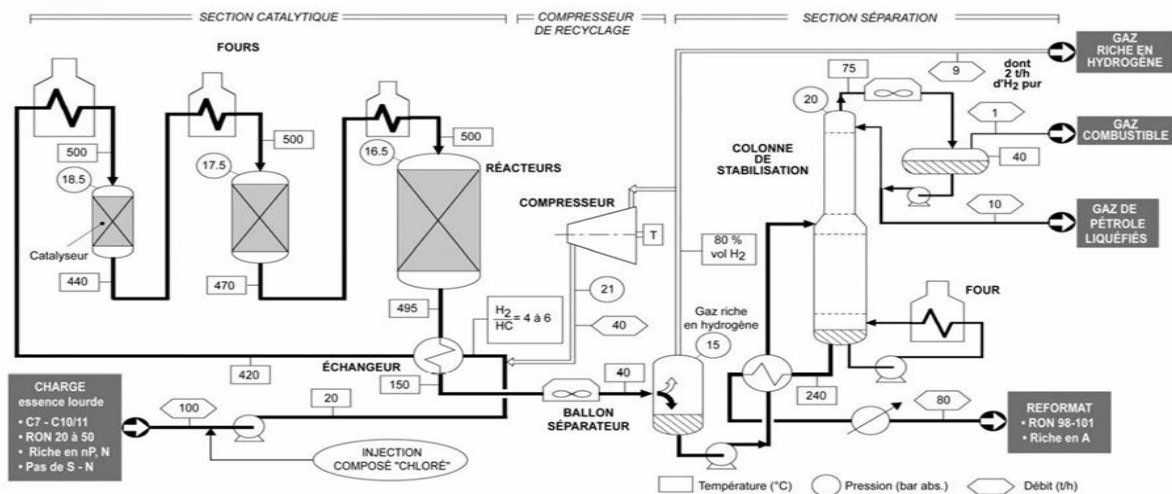


Figure I-7 : Procédé de reforming catalytique semi-régénératif [11].

Procédé régénératif

Le procédé de reforming catalytique à régénération continue a été conçu pour permettre un fonctionnement sans arrêt et à basse pression, améliorant ainsi le rendement en essence et la production d'hydrogène [12]. Il repose sur un soutirage et une régénération continue du catalyseur, qui est ensuite réintroduit dans les réacteurs (voir figure I-8) [7].

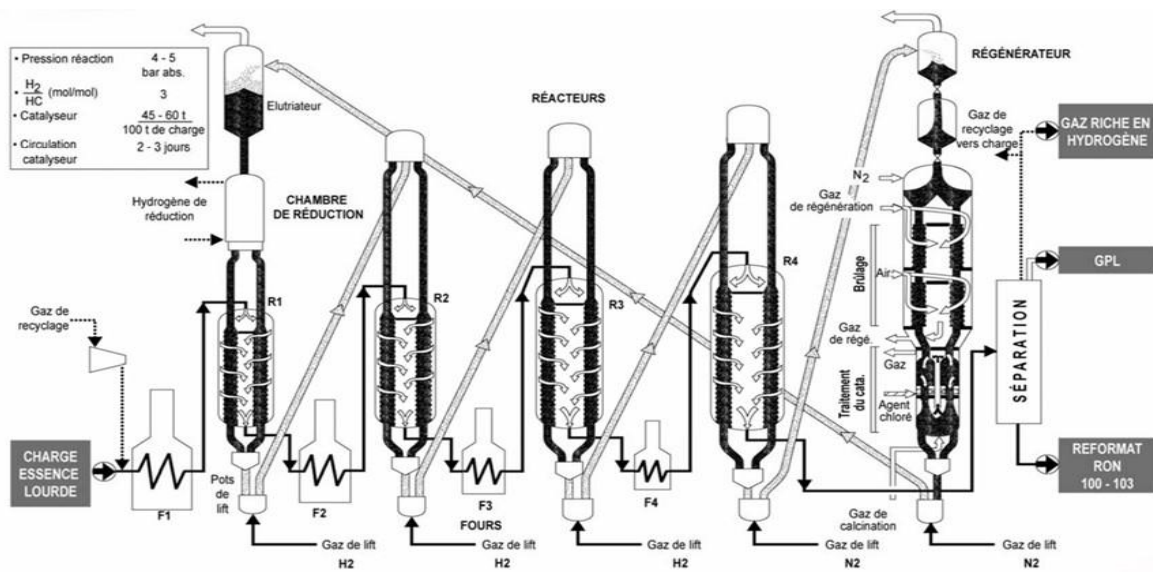


Figure I-8 : Procédé de reforming catalytique régénératif Axens [11].

Chapitre II :

**Présentation de l'unité de
reforming catalytique U520
de la raffinerie d'Alger**

II. 1. Présentation de la raffinerie d'Alger

II. 1. 1. Situation géographique

La raffinerie d'Alger (RA1G), mise en service en 1964, est située dans la zone industrielle de Sidi Arcine (Baraki), à 20 km au sud-est d'Alger. Elle s'étend sur 182 ha, dont 96 ha occupés par des installations industrielles. Son emplacement stratégique permet de répondre aux besoins énergétiques du centre et du nord du pays [13].

RA1G est alimentée en brut saharien (Hassi Messaoud) via le réseau d'oléoducs et le terminal de Haoud El Hamra. Elle est bien desservie par les axes routiers (rocade sud, RN11, autoroute A1) et connectée au port pétrolier d'Alger (14 km), facilitant la distribution nationale et l'exportation maritime des produits raffinés [14].

La figure II-1 représente la vue aérienne de la raffinerie d'Alger.



Figure II-1 : Vue aérienne de la raffinerie d'Alger [15].

II. 1. 2. Historique

Fondation et Evolution : la raffinerie d'Alger, mise en service en 1964 et inaugurée par Ahmed Ben Bella, a une capacité de 2,5 millions de tonnes de pétrole brut par an [16].

Initialement connue sous le nom de NAFTEC, elle est aujourd'hui une filiale de SONATRACH. À l'origine intégrées à SONATRACH, les activités de raffinage et de distribution sont séparées en 1982 avec la création de l'ERDP-NAFTAL. En 1988, une nouvelle réorganisation donne naissance à NAFTEC Algérie [17].

Reconfiguration et Capitalisation : après plusieurs restructurations, NAFTEC devient en 1998 NAFTEC Spa, avec un capital de 12 milliards DA [17].

Approvisionnement et Infrastructure : initialement alimentée par tankers depuis Béjaïa, la raffinerie est raccordée en 1971 au pipeline Beni-Mansour – Hassi Messaoud, d'un diamètre de 24 pouces, ce qui permet d'étendre son parc de stockage [17].

Réhabilitation : après l'annulation d'un premier contrat avec Technip, la réhabilitation est confiée à CPECC en 2016. Les travaux visent une hausse de capacité de 35 %. L'unité rénovée est inaugurée en février 2019 par les ministres algériens de l'Énergie et de l'Intérieur en présence du PDG de Sonatrach [16].

II. 1. 3. Présentation des principales unités

II. 1. 3. 1. Unité de distillation atmosphérique du brut « U100 : Topping / ADU »

L'unité 100 a pour objectif de fractionner le pétrole brut en différentes coupes ou fractions, classées en fonction des températures d'ébullition des hydrocarbures. Elle permet ainsi de produire de l'essence SR (Straight Run), des gas-oils lourds et légers, du kérosène, des solvants lourds et légers, des gaz liquéfiés, ainsi qu'un résidu atmosphérique. Cette unité est structurée en plusieurs circuits : préchauffage, chauffage et distillation fractionnée [18].

II. 1. 3. 2. Unité de reforming catalytique « U200 : Platforming »

L'unité 200 a pour objectif d'augmenter l'indice d'octane des solvants lourds et légers produits par l'unité 100, constituant ainsi une base essentielle pour la fabrication des

carburants automobiles. Elle est composée de plusieurs circuits : catalytique, stabilisateur et générateur de vapeur. Suite à la réhabilitation de la raffinerie, l'exploitation de cette unité a été interrompue [18].

II. 1. 3. 3. Unité de traitement du gaz « U300 : Gaz Plant »

Les vapeurs de GPL récupérées des unités de topping et de reforming catalytique sont principalement composées de butane et de propane. Leur traitement dans l'unité Gaz Plant permet de séparer et de récupérer le propane et le butane commerciaux. Cette unité se distingue par l'utilisation de tamis moléculaires [18].

II. 1. 3. 4. Unité d'hydrotraitement du naphta « U500 : NHT »

L'unité d'hydrotraitement du naphta a pour objectif de fournir des matières premières hydrotraitées de haute pureté, destinées à alimenter l'unité d'isomérisation (U510) et l'unité de reformage CCR (U520). Ces charges doivent présenter une teneur en contaminants suffisamment faible. L'unité NHT est alimentée en naphta issu de la distillation du brut en amont. Le processus de traitement consiste à faire passer le naphta sur un catalyseur bimétallique à lit fixe, dans un réacteur adiabatique, en présence d'hydrogène [18].

II. 1. 3. 5. Unité d'isomérisation du naphta léger « U510 : ISOM »

Ce procédé vise à améliorer l'indice d'octane recherche (RON) et l'indice d'octane moteur (MON) du naphta léger (principalement C₅/C₆) avant son intégration dans le pool carburant. L'isomérisation permet, à l'équilibre, de convertir une fraction des isomères normaux à faible indice d'octane en isomères ramifiés à indice d'octane plus élevé.

Les conditions d'exploitation, peu contraignantes, favorisent la réaction d'isomérisation tout en minimisant l'hydrocraquage et en réduisant les coûts d'investissement [18].

II. 1. 3. 6. Unité de reforming catalytique du naphta lourd « U520 : CCR »

Ce procédé a pour objectif de produire un reformat à haut indice d'octane, constituant un paramètre clé du stock d'essence, ainsi qu'un gaz riche en hydrogène. La charge utilisée est du naphta de distillation directe.

L'unité est structurée en deux sections principales : le reforming catalytique du naphta et la circulation du catalyseur, incluant sa régénération en continu [18].

II. 1. 3. 7. Unité de craquage catalytique en lit fluidisé des résidus « U530 : RFCC »

L'unité RFCC a pour objectif de convertir les fractions de pétrole brut lourd issues de l'unité ADU en hydrocarbures plus légers et à plus forte valeur ajoutée, sous l'effet de hautes températures et d'une pression moyenne.

Le procédé RFCC se divise principalement en trois sections : la section réacteur-régénérateur, la section de fractionnement et la section de concentration des gaz [18].

II. 1. 3. 8. Autres installations

La raffinerie d'Alger est dotée des différentes installations suivantes :

- Laboratoire de contrôle qualité des produits.
- Centrale thermoélectrique.
- Chaudières à vapeur (2).
- Stations de traitement des eaux (2).
- Zones de stockages des produits finis et autres produits liquides.
- Atelier de maintenance [18].

La capacité de traitement de la raffinerie d'Alger s'élève à 3,645 millions de tonnes de pétrole brut par an. L'ensemble des unités permet la production de divers produits finis, parmi lesquels : fuel gaz, propane, butane, essence, naphta, gasoil, kérosène et fuel lourd.

La répartition des zones et unités de production dans la raffinerie d'Alger est représentée sur la figure II-2.

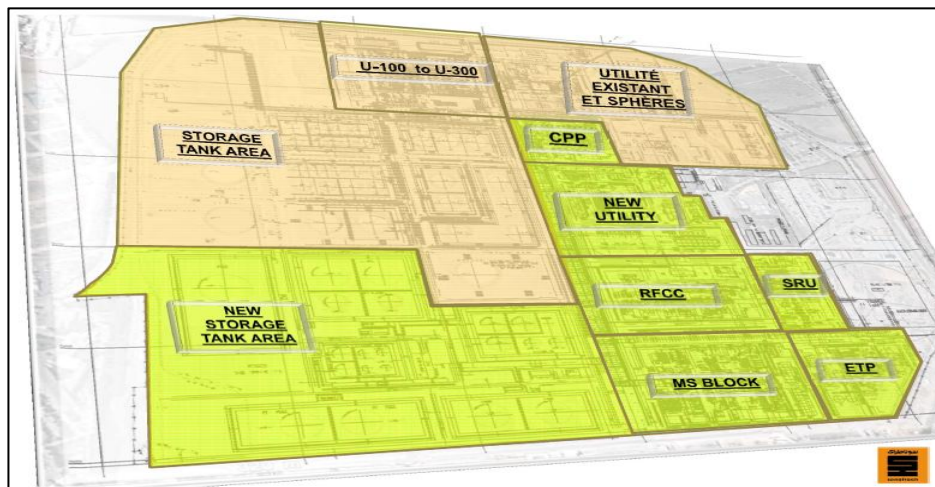


Figure II-2 : Répartition des zones et unités de production dans la raffinerie d'Alger [18].

II. 2. Description de l'unité de reforming catalytique U520

II. 2. 1. Rôle de l'unité

L'unité de reforming CCR (U520) a été mise en place pour remplacer l'ancienne unité de reforming catalytique (U200), offrant ainsi un meilleur rendement et un produit doté d'un indice d'octane supérieur. Grâce à l'utilisation d'un catalyseur, cette unité permet de produire un reformat à haut indice d'octane, avoisinant 102 RON, destiné à être mélangé afin d'obtenir des essences commerciales conformes aux exigences des normes européennes Euro V [19].

II. 2. 2. Charge de l'unité

L'alimentation en naphta lourd de cette unité est constituée de naphta lourd hydrotraité provenant du stripping de l'Unité d'Hydrotraitement du Naphta (U500). L'alimentation est principalement composée de paraffines, naphènes et aromatiques de C₇ à C₁₁ [20].

II. 2. 3. Produits de l'unité

Il y a trois principaux produits dans la section de réaction de l'unité de reforming CCR :

- Flux de reformat : ce produit provient du bas du stabilisateur (520-C-001) et est envoyé au pool d'essence.
- Flux de GPL : ce produit provient du réservoir de reflux du stabilisateur (520-D-008) et est envoyé à l'unité de traitement des gaz (U300) pour un traitement ultérieur.
- Flux de gaz riche en hydrogène : il est utilisé dans les unités d'isomérisation (U510), d'hydrotraitement du naphta (U500) et de régénération.

Deux flux secondaires supplémentaires de gaz de purge sont dirigés vers le collecteur de gaz combustible :

- Gaz combustible provenant du réservoir d'absorption du GPL (520-D-005).
- Gaz combustible provenant du système de purification de l'hydrogène (520-M-053) [20].

II. 2. 4. Sections de l'unité

II. 2. 4. 1. Section de réaction de reforming catalytique

II. 2. 4. 1. 1. Préchauffage de la charge et réaction

Avant son introduction dans la section de réaction, la charge constituée de naphta lourd hydrotraité, issue de l'unité 500, est traitée par injection d'eau et d'un agent chlorurant afin d'optimiser le fonctionnement du catalyseur dans les réacteurs. Un agent sulfurant est également ajouté pour limiter le dépôt de coke sur les parois métalliques.

La charge est ensuite filtrée dans les filtres (520-ST-001 A/B) afin d'éliminer les impuretés susceptibles d'obstruer l'échangeur (520-E-001), avant d'être mélangée à un gaz riche en hydrogène recyclé, injecté via le compresseur (520-KT-001). Les injections d'eau et d'agent sulfurant sont effectuées de manière occasionnelle.

Le mélange ainsi préparé est préchauffé dans l'échangeur (520-E-001) grâce à l'effluent sortant du réacteur (520-R-004), puis porté à la température de réaction dans le four (520-F-001). Une fois chauffé, il est dirigé vers les quatre réacteurs (520-R-001 à 520-R-004) où il subit une transformation en reformat non stabilisé, encore chargé en hydrogène. Les réactions étant endothermiques, la charge doit être réchauffée entre chaque réacteur, ce qui est assuré par les fours (520-F-002, 520-F-003 et 520-F-004).

Le reformat non stabilisé est ensuite refroidi successivement par l'aéroréfrigérant (520-EA-001) et le condenseur à eau (520-E-002), puis séparé de l'hydrogène de réaction dans le ballon séparateur (520-D-001). Il est enfin envoyé vers la section d'adsorption de l'unité via la pompe (520-MP-001 A/B).

L'hydrogène récupéré est en partie réaspiré par le compresseur (520-KT-001) pour être réinjecté en début d'unité, tandis que l'autre partie est dirigée vers la section d'adsorption afin d'être de nouveau mélangée au reformat dans la suite du procédé (voir figure II-3) [19].

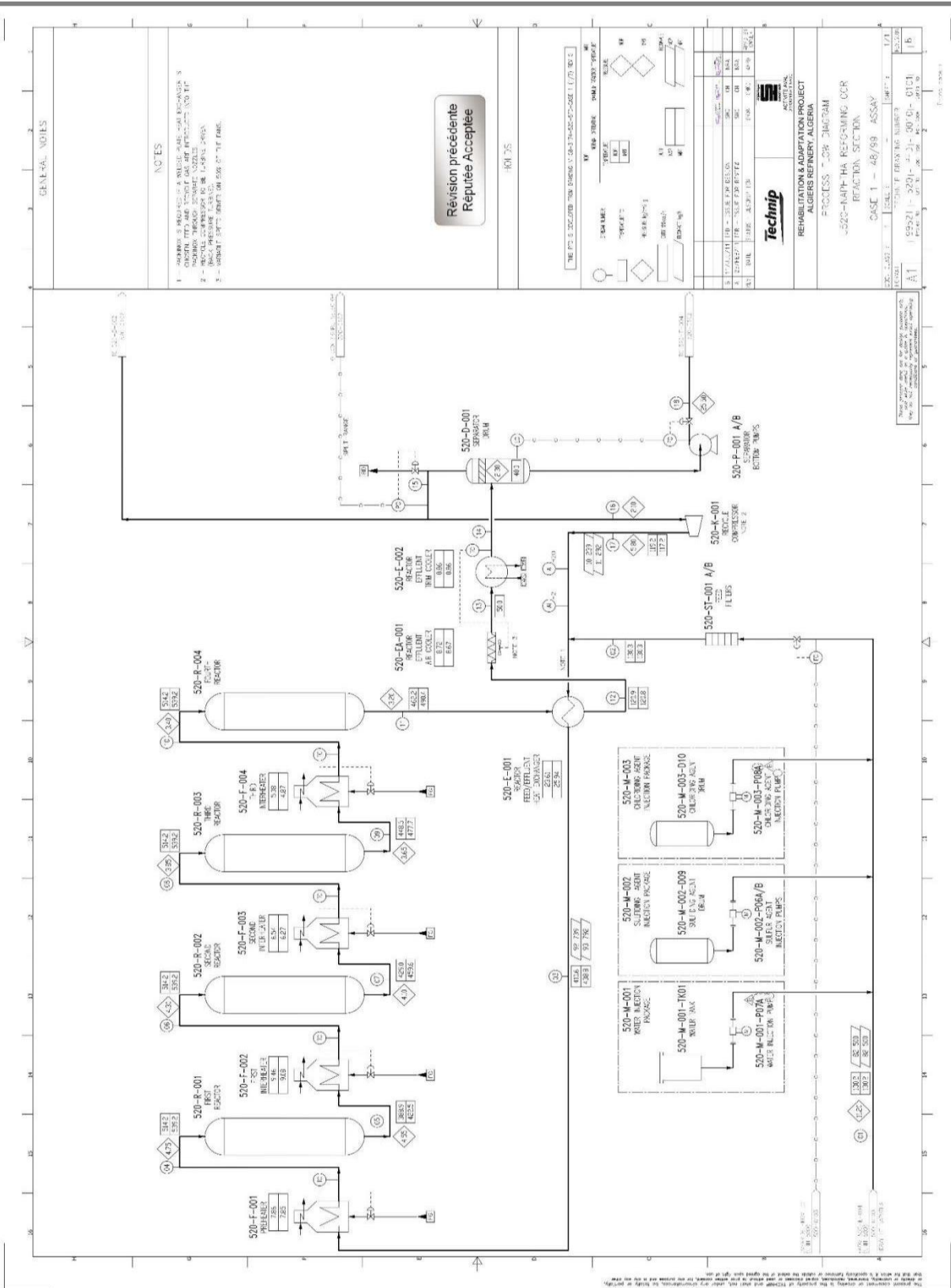


Figure II-3 : Schéma du procédé – Reforming du naphta U520 CCR – Section de réaction [19].

II. 2. 4. 1. 2. Adsorption

La section d'adsorption a pour rôle d'éliminer les traces d'HCl et les composés lourds du gaz d'hydrogène produit. Le reformat est combiné au gaz riche en hydrogène récupéré à la fois de la section réaction et de la section de régénération du catalyseur. L'hydrogène est ensuite comprimé en deux étapes à l'aide du compresseur (520-KM-002 A/B). Deux ballons tampons (520-D-002 et 520-D-003) permettent d'éliminer les traces d'hydrocarbures lourds avant la compression.

Le mélange reformat + hydrogène est refroidi successivement dans le refroidisseur haute pression à eau (520-E-004), puis dans les échangeurs (520-E-005) et (520-E-006). Il passe ensuite dans un chiller (520-E-007) pour atteindre une température proche de 0°C, optimisant ainsi la récupération du GPL et permettant d'obtenir un gaz riche en hydrogène de haute pureté.

Ce mélange est dirigé vers le ballon (520-D-004), où le flux de gaz riche en hydrogène contenant des traces de HCl est évacué en tête et acheminé vers un adsorbent (520-D-006 A/B). Cet adsorbent capte les traces de HCl et laisse s'échapper un gaz riche en hydrogène, qui est réinjecté dans le réseau de gaz riche en hydrogène des unités de la raffinerie.

Une fois purifié de ses chlorures, le gaz riche en hydrogène est utilisé pour alimenter plusieurs unités de la raffinerie (U500, 510 et 520). Les GPL condensés avec le reformat, collectés en pied du ballon (520-D-004), sont directement envoyés vers la section de stabilisation de l'unité (voir figure II-4) [19].

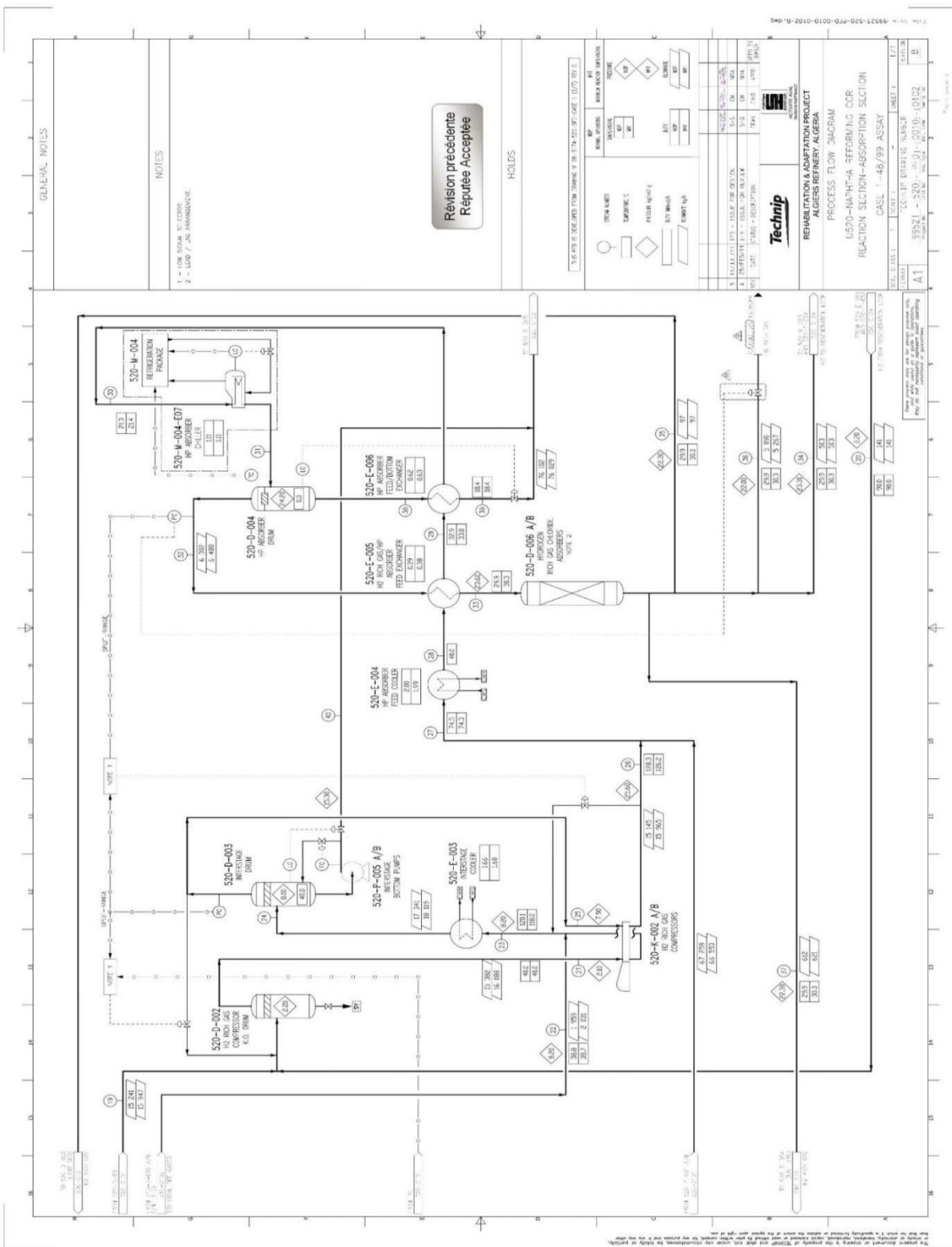


Figure II-4 : Schéma du procédé – Reforming du naphta U520 CCR – Section de réaction – Adsorption [19].

II. 2. 4. 1. 3. Stabilisation et récupération des GPL

Le mélange de reformat et de GPL issu de la section d'adsorption est combiné aux GPL provenant de la tête du ballon accumulateur (520-D-008) avant d'être aspiré par la pompe (520-MP-002 A/B). Les incondensables, majoritairement constitués de C_1 et C_2 , sont évacués en tête du ballon, tandis que la phase liquide est réchauffée en traversant trois échangeurs (520-E-008 A, B et C). Elle est ensuite débarrassée des dernières traces de chlorures dans le ballon adsorbeur (520-D-007 A/B) avant d'être dirigée vers le stabilisateur (520-C-001).

Le courant de tête du stabilisateur (520-C-001) est constitué de GPL sous forme vapeur, qui est acheminé et condensé dans le ballon accumulateur (520-D-008). Les vapeurs condensées issues du pied du ballon sont soit envoyées vers l'unité Gaz Plant (U300), soit réinjectées en tête du stabilisateur comme reflux.

Le reformat stabilisé, récupéré en pied du stabilisateur, est refroidi successivement à travers les échangeurs (520-E-008 A, B et C), l'aéroréfrigérant (520-EA-003) et le condenseur à eau (520-E-010). Il est ensuite dirigé vers la section de mélange afin de produire les essences commerciales. Le rebouillage du stabilisateur (520-C-001) est assuré par le four (520-F-005) via la pompe (520-MP-004 A/B), garantissant ainsi l'équilibre thermique du procédé (voir figure II-5) [19].

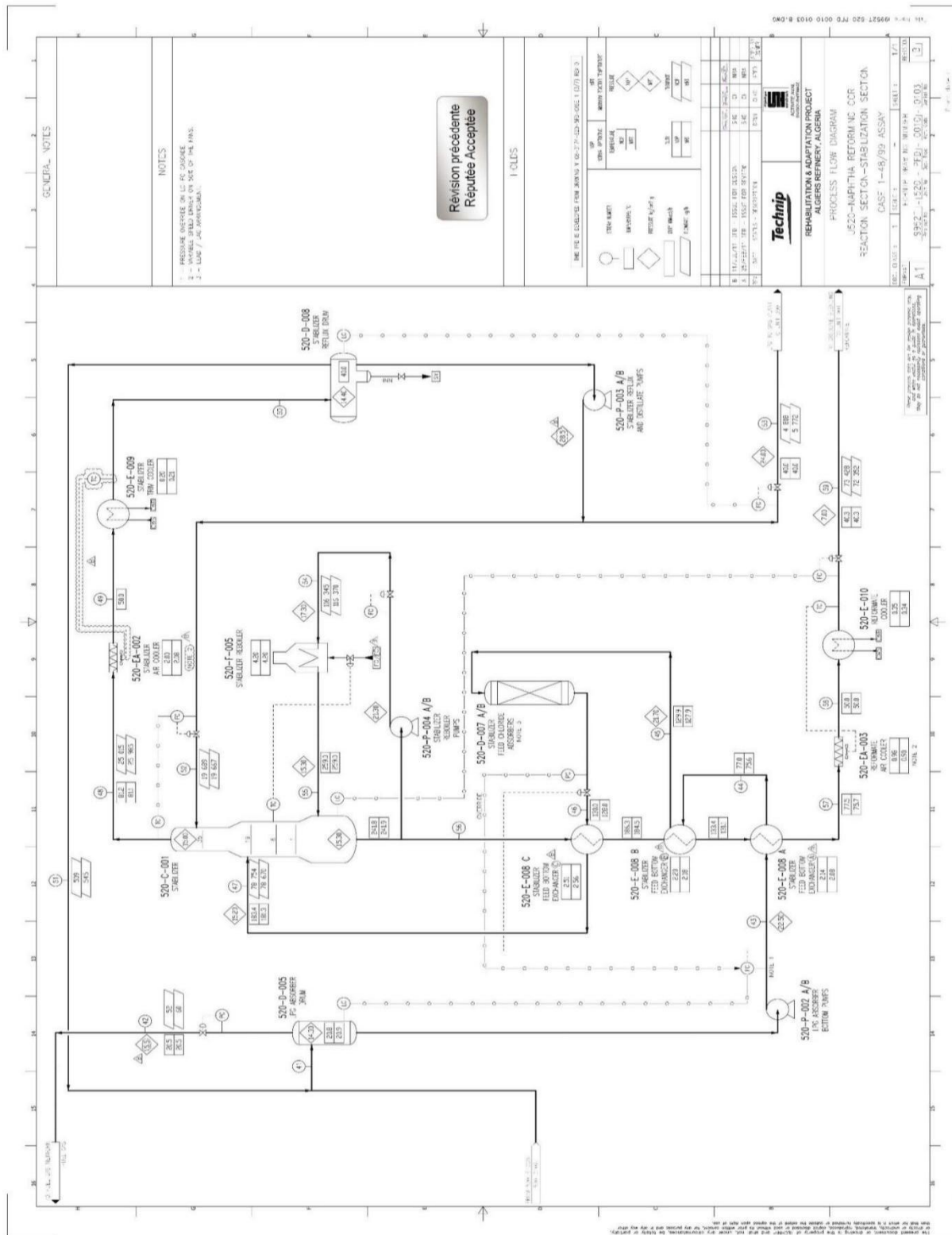


Figure II-5 : Schéma du procédé – Reforming du naphta U520 CCR – Section de réaction – Stabilisation [19].

II. 2. 4. 1. 4. Circuit du catalyseur

La circulation du catalyseur s'effectue par gravité lors de son transfert depuis les trémies supérieures des réacteurs (520-D-062, 063 et 064) vers les trémies situées en pied des réacteurs (520-D-081, 082, 083 et 084).

En revanche, pour le déplacement du catalyseur depuis le pied des réacteurs vers leur sommet, une injection d'hydrogène ou de nitrogène est nécessaire afin de compenser la perte de charge et d'assurer son élévation. L'hydrogène est utilisé entre les réacteurs (520-R-002, R-003 et R-004), car il participe également aux réactions catalytiques. Le nitrogène, quant à lui, est employé pour transférer le catalyseur du régénérateur vers le premier réacteur (520-R-001) ainsi que du dernier réacteur (520-R-004) vers le régénérateur. En tête de la trémie (520-D-055), le nitrogène est récupéré et recyclé via un système d'élutriation (voir figure II-6) [19].

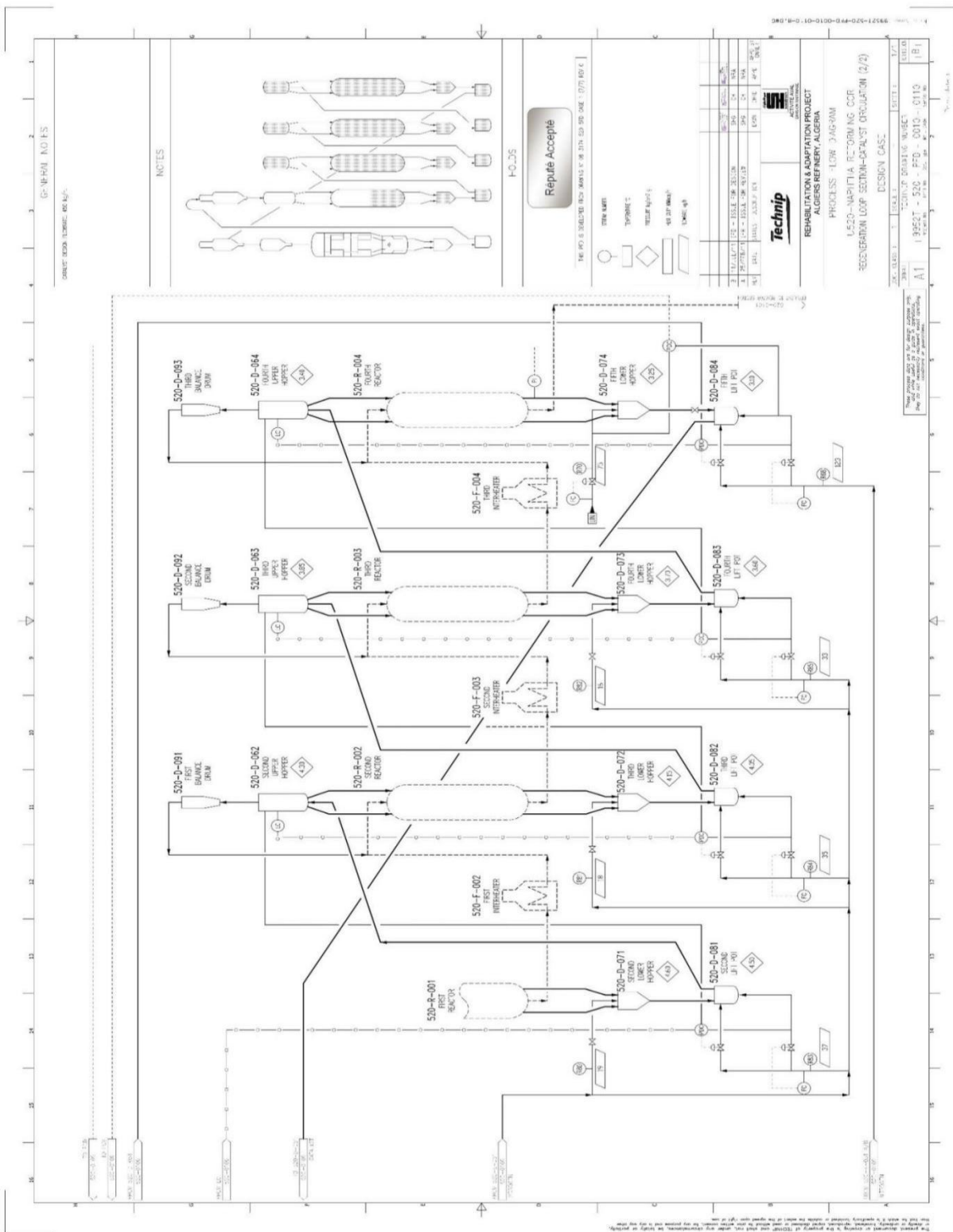


Figure II-6 : Schéma du procédé – Reforming du naphta U520 CCR – Section de réaction – Circuit du catalyseur [19].

II. 2. 4. 2. Section de régénération du catalyseur

II. 2. 4. 2. 1. Circuit du catalyseur

Afin d'assurer une bonne régénération du reformeur catalytique, les opérations suivantes sont effectuées en continu dans le CCR :

- Combustion du coke.
- Oxychloruration du catalyseur.
- Calcination du catalyseur.
- Refroidissement du catalyseur.
- Réduction du catalyseur.

Les trois premières étapes sont réalisées dans le Régénérateur (520-R-051), la quatrième étape dans la Première Trémie Inférieure (520-D-053) et la dernière étape dans la Chambre de Réduction (520-D-061) [20].

II. 2. 4. 2. 1. 1. Régénérateur (520-R-051)

Stockage

Le catalyseur usé, provenant de la trémie de verrouillage (520-D-052), est stocké au sommet du régénérateur (520-R-051) pendant une durée équivalente à 1 ou 2 heures de circulation du catalyseur. Durant cette période, il est préchauffé en douceur grâce à une partie de la chaleur dégagée par le gaz de régénération dans le premier lit de combustion.

Cependant, la zone de stockage est légèrement surpressurisée par un faible flux continu d'azote afin d'empêcher le gaz de combustion, contenant une concentration élevée d'oxygène, d'y pénétrer. Cela permet d'éviter toute combustion incontrôlée et indésirable du coke.

Le catalyseur usé s'écoule de cette zone vers la zone de combustion à travers huit conduites descendantes [20].

Combustion

La zone de combustion est composée de deux lits radiaux, reliés physiquement par huit conduites descendantes. Ces lits sont traversés par le gaz de combustion, dont la température et la teneur en oxygène augmentent au fur et à mesure que la réaction progresse d'un lit à l'autre. Les paramètres de contrôle sont la température du gaz de combustion et la teneur en oxygène à l'entrée des lits de combustion.

Une conduite d'injection (quench line) permet d'introduire une petite quantité de gaz de refroidissement entre les deux lits de combustion, en complément de l'apport d'air. Cette injection diminue la température d'entrée du deuxième lit de combustion et permet un contrôle précis de la température.

Le catalyseur est considéré comme débarrassé du coke au bas du deuxième lit de combustion si la consommation d'oxygène est complète et qu'aucune augmentation de température ne se produit [20].

Oxychloruration et calcination

Après la combustion du coke, le catalyseur s'écoule à travers un autre ensemble de huit conduites vers un lit axial où ont lieu les réactions d'oxychloruration et de calcination.

Dans la zone d'oxychloruration, le gaz circule vers le haut et est composé de :

- Gaz de calcination, ayant traversé la zone de calcination (environ 50 % du débit total).
- Gaz d'oxychloruration, introduit dans le lit d'oxychloruration, contenant une petite quantité d'agent chlorant et d'eau (environ 50 % du débit total).

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

Une faible chute de pression est maintenue entre la zone de combustion et la zone d'oxychloruration / calcination afin d'empêcher le mélange du gaz d'oxychloruration, riche en oxygène, avec le gaz de combustion [20].

Combustion incomplète (Blackburning)

Si la totalité du coke n'est pas brûlée au bas du deuxième lit (en cas d'accumulation excessive de coke sur le catalyseur, par exemple), le régénérateur (520-R-051) passe automatiquement en mode de combustion incomplète (blackburning).

Dans ce mode, le catalyseur, bien qu'encore partiellement chargé en coke, traverse les zones d'oxychloruration et de calcination où l'injection d'air, d'agent chlorant et d'eau a été préalablement totalement arrêtée (l'injection d'air dans la zone de combustion est maintenue via la blackburning line).

Ainsi, le catalyseur retourne aux réacteurs avec un certain niveau de coke résiduel. La section de réaction du reforming peut fonctionner dans ces conditions pendant une courte période (quelques heures), permettant ainsi de maintenir la circulation du catalyseur tout en ajustant les conditions de fonctionnement pour rétablir un niveau de coke acceptable [20].

II. 2. 4. 2. 1. 2. Première trémie inférieure (520-D-053)

Le catalyseur situé au bas du Régénérateur (520-R-051) est collecté par 8 conduites descendantes et s'écoule dans la Première Trémie Inférieure (520-D-053), qui est maintenue sous une légère surpression d'azote afin d'empêcher l'oxygène de pénétrer dans le système de gaz de lift à l'azote.

Les 8 conduites ne sont pas isolées, ce qui permet un refroidissement naturel du catalyseur par convection. Ensuite, le catalyseur s'écoule de la Première Trémie Inférieure (520-D-053) vers le Premier Pot de lift (520-D-054), où il est transporté par un flux de gaz d'azote jusqu'à la Première Trémie Supérieure (520-D-055), avant d'être introduit dans la Chambre de Réduction (520-D-061) [20].

II. 2. 4. 2. 1. 3. Chambre de réduction (520-D-061)

La réduction du catalyseur fraîchement régénéré est réalisée dans la chambre de réduction (520-D-061). Cette opération peut être légèrement exothermique (en raison des réactions d'hydrocraquage des composants C_2^+), et la température d'entrée est ajustée de manière à atteindre environ 480 °C à la sortie de la chambre de réduction.

Le gaz de réduction est un gaz riche en hydrogène, produit dans la section de réaction et purifié dans le module de purification (520-M-053) à membranes. Il est ensuite préchauffé dans l'échangeur de réduction (520-E-052). Le réchauffeur électrique de réduction (520-E-061) permet un réglage précis de la température d'entrée de réduction.

Après la réduction, l'effluent de réduction est divisé en deux flux :

- Le premier flux préchauffe le gaz de réduction alimentant la chambre de réduction (520-D-061) via l'échangeur de réduction (520-E-052).
- Le second flux préchauffe le gaz destiné au système de lift dans l'échangeur de gaz de lift à l'hydrogène (520-E-051).

Les deux flux sont ensuite mélangés et renvoyés vers la section de réaction, à l'entrée du ballon de décantation du compresseur de gaz riche en H_2 (520-D-002).

Enfin, le catalyseur est introduit dans le premier réacteur (520-R-001) par 12 conduites descendantes (voir figure II-7) [20].

II. 2. 4. 2. 2. Circuit des effluents gazeux

II. 2. 4. 2. 2. 1. Régénérateur (520-R-051)

Gaz de combustion

Ce flux principal, avec une teneur en oxygène de 0,8 % mol., est préchauffé dans l'échangeur alimentation/effluent de combustion (520-E-055). Le réchauffeur électrique de combustion (520-E-062) complète le chauffage et permet un ajustement précis de la température du gaz avant son entrée dans la zone de combustion du régénérateur.

Le gaz de combustion entre dans le régénérateur (520-R-051) au niveau le plus élevé des conduites descendantes (entre la zone de stockage et la zone de combustion) afin de préchauffer le catalyseur. Ensuite, ce gaz traverse le premier lit radial, est collecté dans le tube central et est mélangé, à la sortie du premier lit de combustion, avec de l'air et un gaz de trempe (quench gas) pour ajuster à la fois la teneur en oxygène et la température à l'entrée du deuxième lit radial de combustion. Le gaz circule finalement à travers le deuxième lit de combustion, de la même manière que dans le premier lit, puis quitte le régénérateur (520-R-051). L'effluent de combustion est envoyé vers l'échangeur alimentation/effluent de combustion (520-E-055) afin de récupérer la majeure partie de la chaleur produite par la réaction de combustion. Cet effluent contient de l'eau, produite par la réaction de combustion, ainsi que des traces de composés chlorés (provenant de l'élution du catalyseur). Pour éviter tout problème de corrosion à basse température, ce gaz, mélangé avec l'effluent d'oxychloruration, est envoyé vers la section de lavage des gaz.

Le débit de gaz de combustion vers le premier lit de combustion est maintenu constant, quel que soit le niveau de coke sur le catalyseur. Cela est réalisé grâce au recyclage du compresseur de boucle de régénération (520-K-052-A/B) [20].

Gaz de trempe (Quench Gas)

Ce gaz froid est mélangé avec le gaz quittant le premier lit de combustion. Il est utilisé pour ajuster la température d'entrée du deuxième lit de combustion [20].

Gaz d'oxychloruration / calcination (Oxychlorination / Calcination Gas)

Ce flux est préchauffé dans l'échangeur alimentation/effluent d'oxychloruration (520-E-056), en récupérant la chaleur de l'effluent d'oxychloruration.

Ce gaz est ensuite divisé en deux flux :

- Le gaz de calcination : Il est mélangé avec de l'air sec afin d'atteindre une teneur en oxygène de 8 à 12 % vol. Il est ensuite chauffé à travers le réchauffeur électrique de calcination (520-E-064), qui permet de contrôler la température d'entrée du gaz de calcination, avant d'être envoyé dans la partie inférieure du régénérateur (520-R-051), où il circule vers le haut dans un lit axial.
- Le gaz d'oxychloruration, avec une teneur en oxygène de 0,8 % mol. De l'eau est injectée dans ce gaz avant son entrée dans le réchauffeur électrique d'oxychloruration (520-E-063), qui permet le contrôle de la température. L'agent de chloration est injecté juste après ce réchauffeur, et le mélange est réalisé via le mélangeur statique d'agent de chloration (520-MX-052), immédiatement après le point d'injection. Le gaz d'oxychloruration pénètre ensuite dans le régénérateur (520-R-051), où il circule vers le haut à travers un autre lit axial.

Dans le lit d'oxychloruration, les gaz d'oxychloruration et de calcination sont mélangés. L'effluent combiné est envoyé vers l'échangeur alimentation/effluent de calcination (520-E-056) pour récupérer la chaleur, puis est mélangé avec l'effluent de combustion avant d'être dirigé vers la section de lavage des gaz afin d'éliminer les composés chlorés.

L'air injecté dans la boucle de régénération est prélevé depuis le collecteur d'air de l'usine et séché dans le sécheur d'air (520-M-052). Il doit contenir moins de 50 ppm vol. d'eau.

La pression de la boucle de régénération est contrôlée grâce à un éventail de régulation entre la purge de gaz et l'injection d'azote au sommet du ballon de lavage (520-D-056). Elle est ajustée en fonction de la pression du premier réacteur (520-R-001), via un PDIC qui maintient la pression du bas du régénérateur environ 0,60 kg/cm² au-dessus de la pression d'entrée du premier réacteur (voir figure II-8) [20].

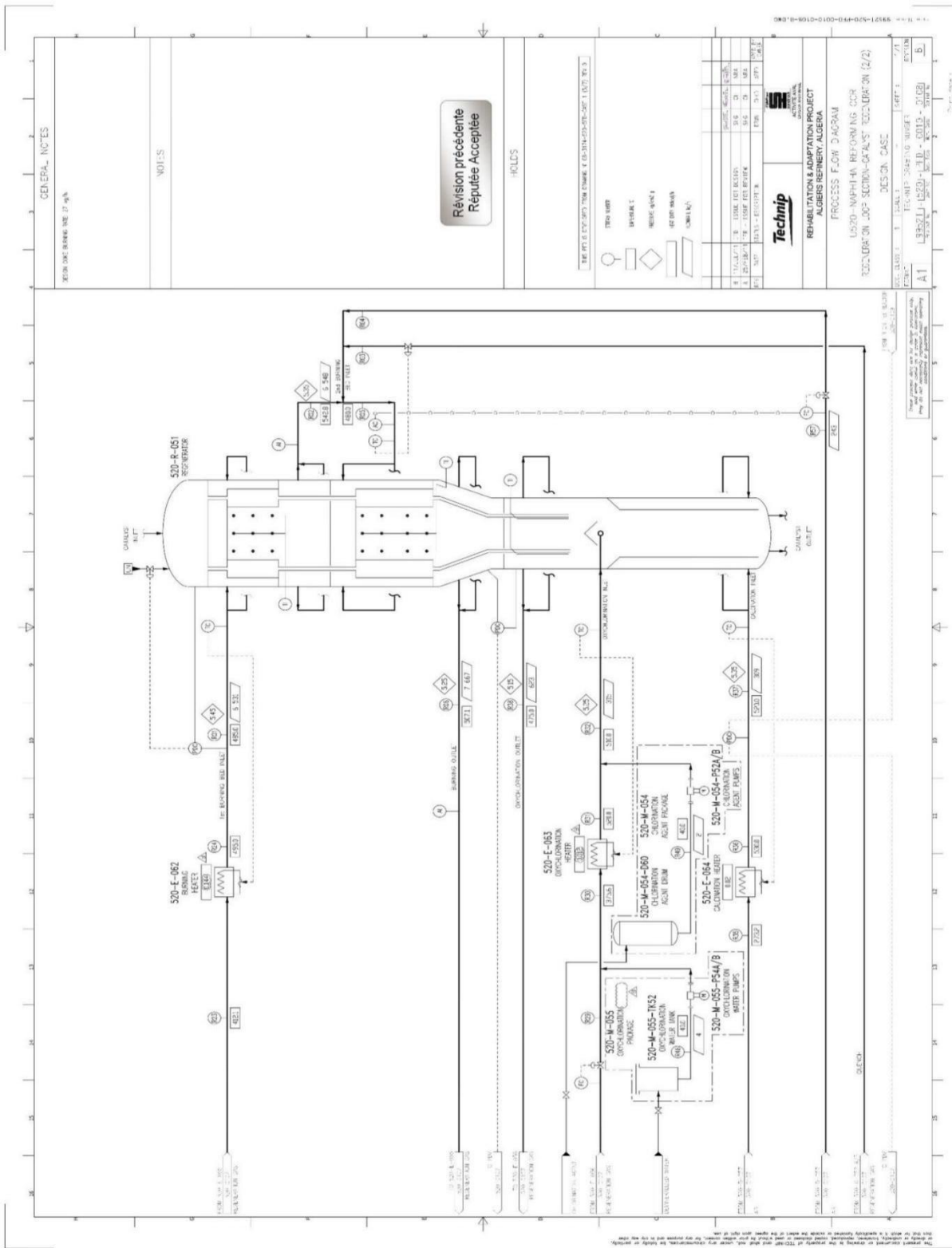


Figure II-8 : Schéma du procédé – Reforming du naphta U520 CCR – Section de régénération – Régénération du catalyseur 2/2 [19].

II. 2. 4. 2. 2. 2. Ballon de lavage (520-D-056)

Les effluents de combustion, d'oxychloruration et de calcination sont lavés par contact avec une solution caustique. Cette solution caustique est recyclée depuis la partie inférieure du ballon de lavage (520-D-056), et sa qualité est maintenue par une injection constante de soude caustique fraîche, tout en purgeant une petite quantité de solution usée.

L'injection de la solution caustique est réalisée via la buse d'injection en ligne de pulvérisation de soude caustique (520-X-051). Le contact entre les gaz et la solution caustique s'effectue dans le mélangeur statique de soude caustique (520-MX-051), immédiatement après le point d'injection.

Le mélange est ensuite refroidi à 40 °C dans le refroidisseur de réglage de la boucle de régénération (520-E-057) avant d'être envoyé vers le ballon de lavage. Là, le gaz est en contact avec de l'eau à travers un lit d'anneaux de Raschig, ce qui permet son lavage final et son refroidissement.

Le gaz quittant le ballon de lavage passe ensuite à travers le sécheur de la boucle de régénération (520-M-051) pour éliminer l'eau, puis à travers le filtre de la boucle de régénération (520-ST-053), où d'éventuelles particules, en particulier des particules d'alumine, sont piégées.

Enfin, le gaz est envoyé à l'aspiration du compresseur de la boucle de régénération (520-K-052-A/B) (voir figure II-9).

À la sortie du compresseur, le gaz est réparti en trois flux, comme décrit précédemment :

- Gaz de combustion (Burning gas).
- Gaz de trempe (Quench gas).
- Gaz d'oxychloruration / calcination (Oxychlorination / Calcination gas) [20].

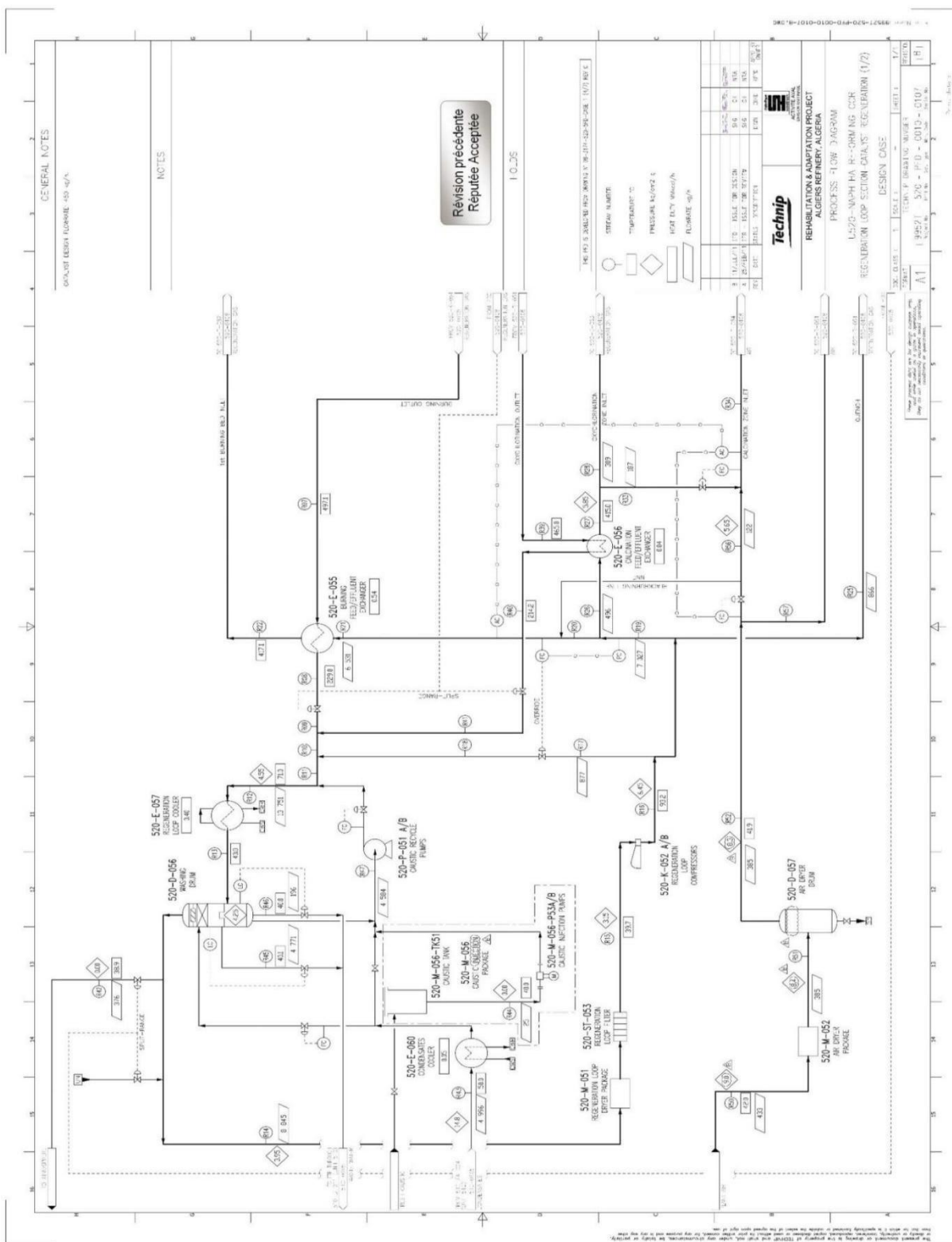


Figure II-9 : Schéma du procédé – Reforming du naphta U520 CCR – Section de régénération – Régénération du catalyseur 1/2 [19].

Chapitre III :

**Étude du phénomène de
cokage dans le reforming
catalytique**

III. 1. Problèmes rencontrés en reforming catalytique continu

III. 1. 1. Frittage du catalyseur

La résistance au frittage du catalyseur de reforming dépend de la fabrication de l'alumine. Le frittage, favorisé par les contacts internes et les impuretés, réduit progressivement la surface spécifique et le volume poreux du catalyseur au fil des régénérations. Comme le montre la figure III-1, cette perte est marquée lors des premiers cycles, puis se stabilise [10].

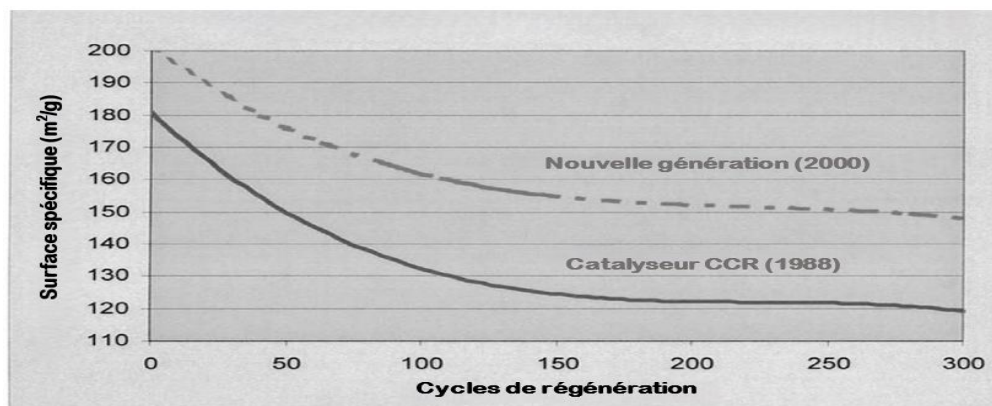


Figure III-1 : Stabilité du catalyseur de reforming continu commercial [10].

Les progrès dans la formulation de l'alumine ont permis d'augmenter la surface spécifique de 20 à 30 m²/g par rapport aux anciens catalyseurs utilisés il y a 20 ans, prolongeant ainsi la durée des cycles tout en maintenant de bons rendements [10].

III. 1. 2. Attrition du catalyseur

Le principal défi du catalyseur de reforming continu est de préserver l'intégrité des particules sphériques, essentielles à l'écoulement entre réacteur et régénérateur, tout en résistant à l'usure et aux chocs. Elles subissent des contraintes mécaniques et thermiques,

notamment lors des cycles oxydation–réduction, pouvant entraîner des fissures et une fragilisation.

L'attrition du catalyseur, causée par le frottement, se manifeste sous deux formes :

- Fracture : rupture des sphères en éclats de tailles variables.
- Broyage : réduction légère des sphères avec production de fines.

La figure III-2 montre qu'une excursion thermique du régénérateur peut fortement endommager l'alumine et multiplier par dix la quantité de fines produites [10].

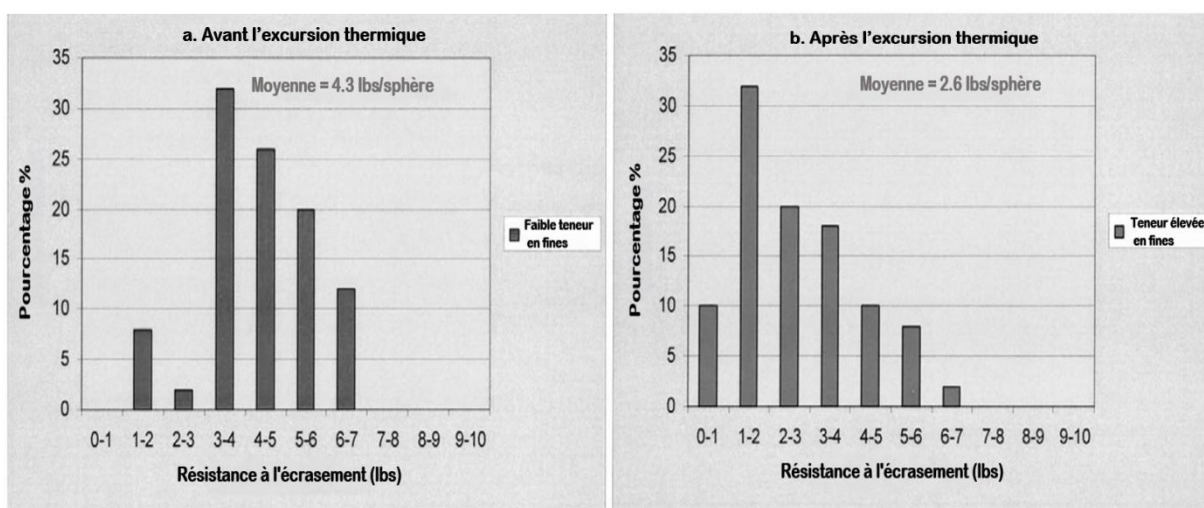


Figure III-2 : Comparaison des résistances à l'écrasement des particules d'un catalyseur de reforming continu commercial avant et après une excursion thermique [10].

III. 1. 3. Diminution de la dispersion du platine dans le catalyseur

L'efficacité du régénérateur continu correspond au gain de dispersion du platine après régénération. Des obstructions peuvent limiter l'air ou le chlorure injectés, réduisant ainsi la redispersion du platine. Un apport adéquat en oxygène et dichlorure d'éthylène est crucial.

La figure III-3 illustre qu'en un an, l'encrassement des grilles du régénérateur a déséquilibré ces apports, faisant chuter la dispersion du platine à 30 % de sa valeur initiale [10].

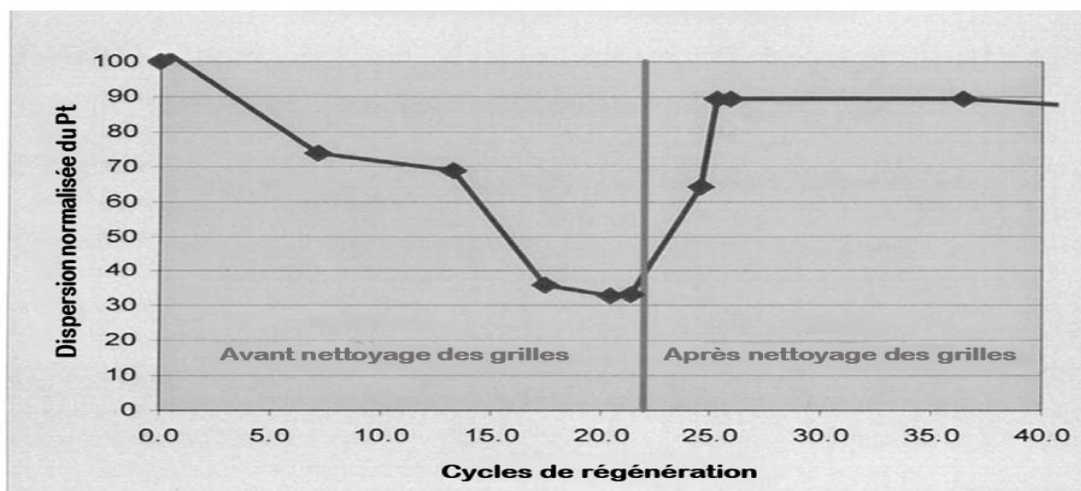


Figure III-3 : Perte de dispersion du Pt due à l'obstruction des tamis [10].

III. 1. 4. Dépôt de coke sur le catalyseur

Le reforming catalytique du naphta génère du coke, qui se dépose sur les sites actifs du catalyseur, causant sa désactivation. On distingue trois types de carbone : résiduel, réversible et irréversible (évoluant vers des structures graphitiques) [10].

Le coke provient des composés oléfiniques et dioléfiniques, favorisés par une température élevée, une pression basse et un faible rapport H_2/HC . Sa formation dépend aussi de la nature de la charge (teneur en hydrocarbures polycycliques et en molécules à longues chaînes) [7].

Ces dépôts altèrent l'activité, la sélectivité et la durée de vie du catalyseur. Une combustion contrôlée permet une régénération partielle ou totale.

La figure III-4 illustre un exemple de la dégradation des performances du catalyseur lors de la production de benzène par déshydrogénation, due à un dépôt de coke [10].

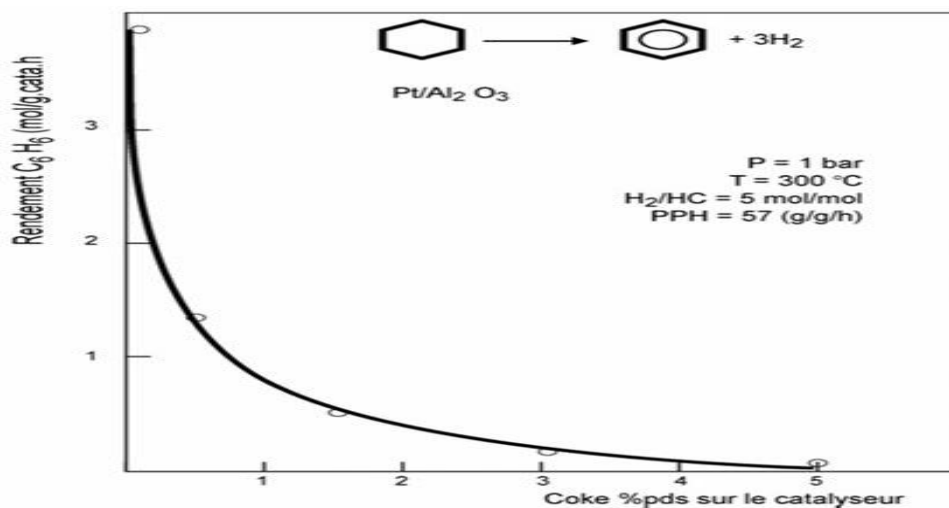


Figure III-4 : Impact du dépôt de coke sur le rendement en benzène lors de la déshydrogénation du cyclohexane sur Pt/Al₂O₃ [10].

III. 2. Approche de la formation de coke

III. 2. 1. Description d'un dépôt de coke

III. 2. 1. 1. Définition de coke

Le coke, formé par polymérisation d'hydrocarbures sur la surface catalytique, varie de structures lourdes à des phases graphitiques selon les conditions de formation. Sa structure dépend du type de réaction, du catalyseur et des conditions opératoires.

On distingue deux types de réactions catalytiques selon leur sensibilité au coke :

- Réactions sensibles au coke : le coke, peu réactif, se dépose sur les sites actifs et réduit l'activité catalytique (ex. : craquage catalytique).
- Réactions insensibles au coke : les précurseurs de coke, plus réactifs, sont éliminés par l'hydrogène ou un autre agent de gazéification (ex. : reforming catalytique).

L'activité catalytique dépend plus de la nature et de la localisation du coke que de sa quantité [21]. La figure III-5 illustre ces effets sur un catalyseur métallique supporté.

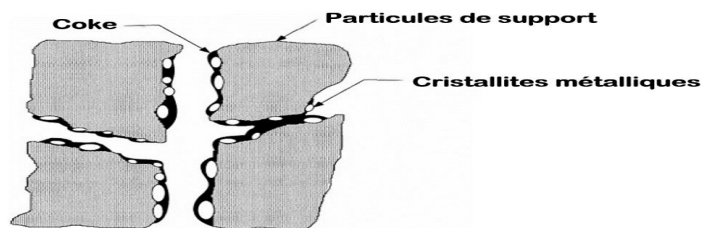


Figure III-5 : Encrassement, encapsulation des cristallites et obstruction des pores d'un catalyseur métallique supporté due au dépôt de coke [21].

III. 2. 1. 2. Mécanismes de formation de coke

Plusieurs mécanismes peuvent conduire à la désactivation d'un catalyseur, notamment :

- Forte chimisorption en monocouche ou adsorption physique en multicouches, bloquant l'accès des réactifs aux sites métalliques de surface.
- Encapsulation complète d'une particule métallique, entraînant sa désactivation totale.
- Obstruction des micro- et mésopores, limitant l'accès aux cristallites internes [21].

III. 2. 1. 3. Prévention de l'accumulation de coke

Les principales stratégies pour prévenir l'accumulation de coke incluent :

- Opération dans des conditions minimisant la formation de coke.
- Optimisation de la conception du catalyseur.
- Purification de l'alimentation afin d'éliminer les précurseurs favorisant la formation de carbone ou de coke.

Dans les cas où la formation de coke est difficilement évitable (par exemple dans le craquage catalytique et le reforming), la désactivation peut être relativement facilement inversée par une régénération contrôlée, impliquant une combustion du coke déposé en présence d'air [21].

III. 2. 2. Facteurs influençant les mécanismes de formation de coke

III. 2. 2. 1. Composition du catalyseur

III. 2. 2. 1. 1. Métaux actifs

La teneur en platine influence la quantité et la nature du coke. À dispersion métallique égale, une teneur plus élevée favorise la formation de précurseurs de coke. Les catalyseurs à faible dispersion sont plus sensibles au cokage, car le coke se forme surtout sur les plans des cristallites, moins réactifs que les coins ou arêtes. Les petites cristallites, riches en sites déficients en électrons du fait de l'interaction métal-support, adsorbent moins les précurseurs.

Le coke formé sur les sites métalliques peut être divisé en deux types :

- Coke réversible ($H/C \approx 1,5-2,0$), éliminé rapidement par l'hydrogène.
- Coke irréversible ($H/C \approx 0,2$), de type graphitique, difficile à éliminer [10].

III. 2. 2. 1. 2. Promoteurs additionnels

L'ajout d'un métal promoteur (Sn, Re, Ir, In, Ge, etc.) améliore la stabilité des catalyseurs Pt et augmente la sélectivité vers des produits à haut indice d'octane. La formation de carbone sur Pt, Pt-Sn, Pt-Ir, Pt-Re et Pt-Ge supportés sur alumine augmente avec le temps de contact, mais sa quantité varie selon le catalyseur lors du reforming du n-heptane.

Au cours des 2 premières heures, le dépôt de carbone suit l'ordre suivant (figure III-6) :

$$\text{Pt-Sn} < \text{Pt-Re} < \text{Pt-Ge} < \text{Pt-Ir} < \text{Pt} \text{ [10]}$$

La figure III-6 montre que les catalyseurs bimétalliques résistent mieux au cokage.

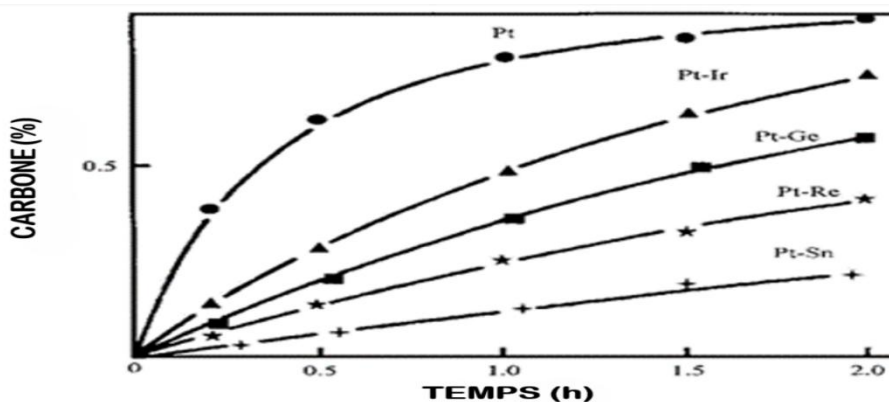
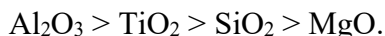


Figure III-6 : Effets des additifs du second métal sur la formation de coke [10].

L'ajout d'étain (Sn) au catalyseur Pt-Sn limite la formation de coke lors du reforming du n-C6. Il inhibe la conversion du méthylcyclopentène en précurseurs de coke, favorise leur gazéification et leur migration vers l'alumine, réduisant ainsi l'encrassement des sites Pt et maintenant leur activité [10].

III. 2. 2. 1. 3. Support catalytique

L'acidité des supports catalytiques suit l'ordre décroissant suivant :



Comme la formation de coke est liée à l'acidité, la quantité de coke diminue également selon cet ordre.

La modification de l'alumine par des promoteurs tels que le chlorure, le phosphore, l'acide borique ou l'hydroxyde de potassium modifie son acidité, ce qui influence la nature et la quantité de coke formé. Par exemple, le catalyseur Pt/Nb₂O₅ génère un coke plus léger et plus hydrogéné que le Pt/Al₂O₃, en raison de la plus faible acidité du support Nb₂O₅ (nobiium) [10].

III. 2. 2. 2. Conditions de fonctionnement

L'augmentation de la sévérité opératoire (augmentation de la température d'entrée du réacteur WAIT, réduction de la vitesse d'espace LHSV, baisse de pression) améliore le RON et la concentration en BTX des reformats, mais accélère la formation de coke, principalement sur le support. Ce coke réduit les rendements en C_5^+ et H_2 , tout en augmentant le RON [2]. La figure III-7 montre qu'un doublement de la sévérité (SR 2 à 4) élève le RON de 92,2 à 96,5, mais réduit la durée du cycle de 12 à 6 mois [10].

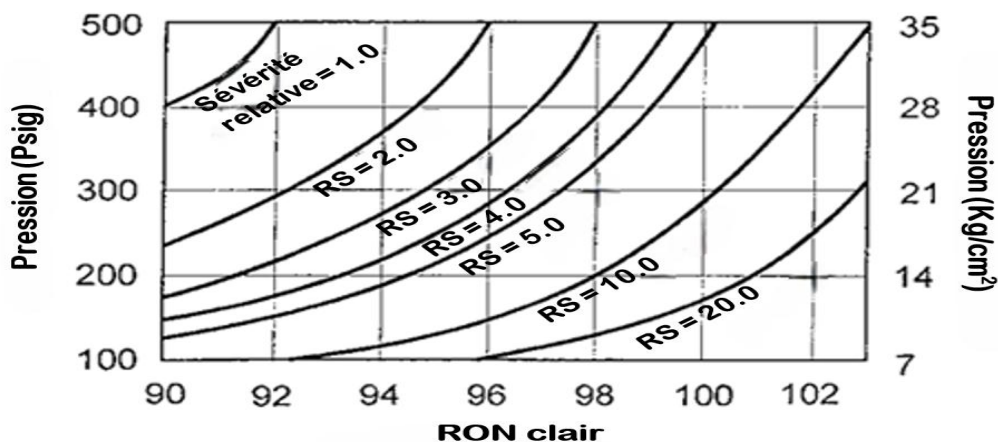


Figure III-7 : Effet de la pression de fonctionnement et du nombre d'octane sur la désactivation du catalyseur [10].

III. 2. 2. 3. Environnement réactionnel

III. 2. 2. 3. 1. Hydrogène circulant

Les réactions principales du reforming produisent de l'hydrogène, essentiel pour limiter la formation de coke et préserver le catalyseur. Un ratio H_2/HC élevé favorise l'élimination des précurseurs du coke. Réduire ce ratio de 8 à 4 augmente le coke de 75 %, et

le passer de 4 à 2 multiplie le coke par 3,6, réduisant ainsi fortement la durée de vie du catalyseur [10].

III. 2. 2. 3. 2. Soufre et sulfurisation

Les composés soufrés empoisonnent les catalyseurs de reforming, augmentant la température de réaction nécessaire pour maintenir le RON et la formation de coke (figure III-8). Les catalyseurs Pt-Sn résistent mieux au coke mais sont sensibles au soufre, tandis que les Pt-Re sont sensibles aux deux. La teneur en soufre doit rester ≤ 20 ppm pour Pt/Al₂O₃ et ≤ 1 ppm pour Pt-Re. Un environnement trop pauvre en soufre ($< 0,05$ ppm) peut induire un cokage filamentaire ; un ajout contrôlé (0,5 ppm) permet de rétablir l'équilibre H₂-H₂S et de protéger les surfaces métalliques [10].

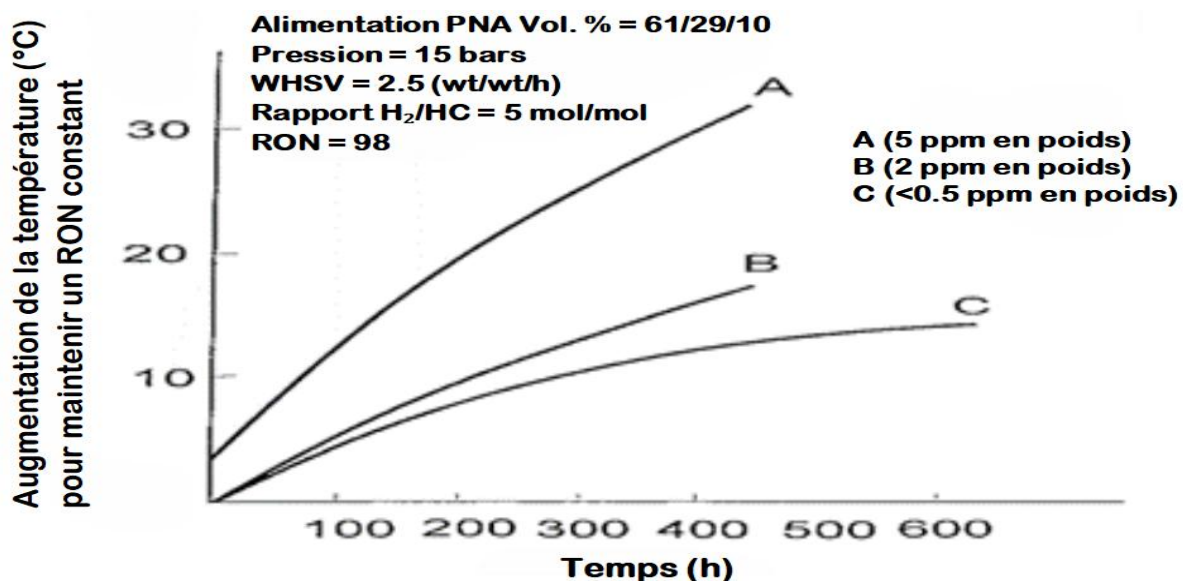


Figure III-8 : Taux de désactivation en fonction de la teneur en soufre de l'alimentation sur le catalyseur Pt/Al₂O₃ à environ 50°C [10].

III. 2. 2. 3. 3. Chlore et contenu en eau

Le catalyseur bifonctionnel du reforming utilise du chlore pour ajuster l'acidité du support et améliorer la dispersion métallique. Sur les catalyseurs Pt-Sn, le chlore favorise l'alliage Pt-Sn et limite la désactivation par coke. Une faible quantité d'eau est nécessaire pour maintenir une répartition homogène du chlorure, mais un excès le lessive. La teneur optimale en chlorure (0,9–1,2 %) nécessite 1–5 ppm de HCl et 10–20 ppm d'eau. Un excès de chlore augmente la sévérité et le cokage, réduisant la durée de vie catalytique [10].

III. 2. 2. 4. Composition de l'alimentation

La formation de coke dépend de la structure, du point d'ébullition et de la basicité des charges. Le naphta lourd contient 45–70 % de paraffines, 20–50 % de naphtènes, 5–15 % d'aromatiques et <2 % d'oléfines. Après reforming, les aromatiques atteignent 60–75 %, les paraffines 20–45 %, les naphtènes 1–10 % et les oléfines disparaissent. Les hydrocarbures lourds, notamment les paraffines longues, génèrent davantage de coke, souvent via des composés indéniques. La basicité des charges, liée aux réactions acido-basiques, influence directement le taux de cokage [10]. La figure III-9 illustre cette corrélation.

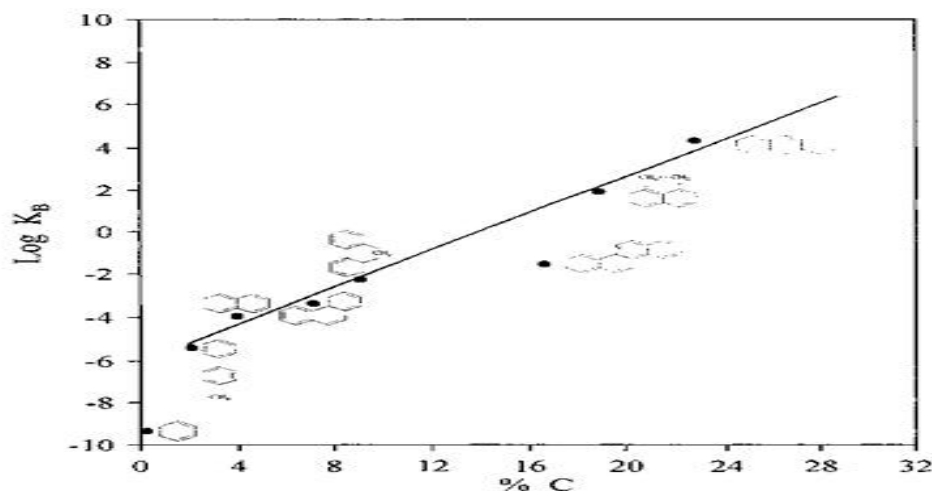


Figure III-9 : Effet de la basicité des hydrocarbures sur la formation de coke [10].

III. 2. 3. Effet du cokage sur l'activité et la sélectivité du catalyseur

Le reforming catalytique implique deux fonctions du catalyseur, métallique et acide, toutes deux affectées par le dépôt de coke, modifiant la sélectivité et l'activité des réactions.

La déshydrocyclisation subit une inhibition initiale des sites métalliques suivie d'une décroissance linéaire liée au cokage de la fonction acide, comme le montre la figure III-10. L'isomérisation présente une désactivation progressive qui correspond à l'accumulation de carbone sur le support. L'hydrocraquage est particulièrement sensible à de faibles quantités de coke, sa désactivation débute avec la perte de la fonction métallique, puis se poursuit de manière linéaire sous l'effet du cokage de la fonction acide.

Le coke agit également comme réservoir d'hydrogène et favorise le phénomène de déversement d'hydrogène, influençant les mécanismes réactionnels. Son effet électronique, lié au transfert de charge vers le platine, modifie la réactivité vis-à-vis des liaisons C-H secondaires. Son effet géométrique, en obstruant les sites de faible coordination, limite la sélectivité en aromatisation [10].

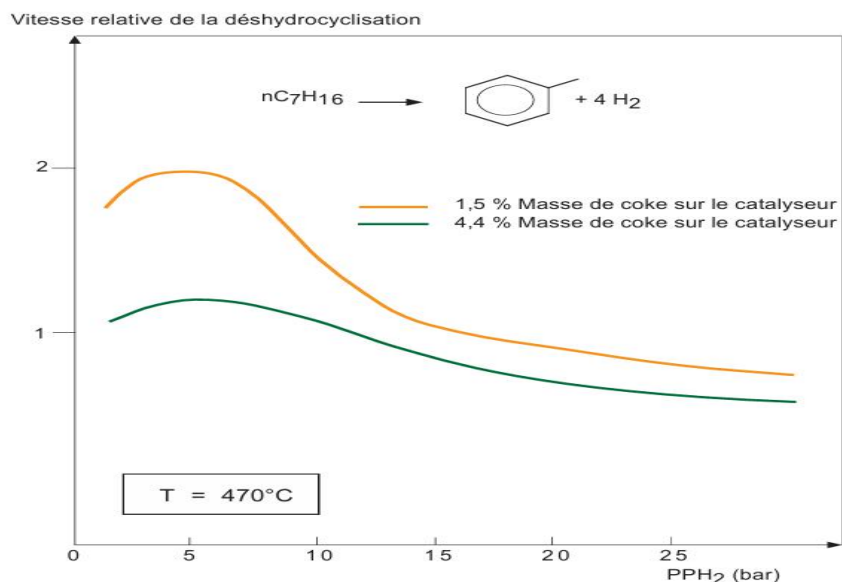


Figure III-10 : Influence du dépôt de coke sur la vitesse de déshydrocyclisation du n-heptane en toluène [11].

Chapitre IV :

**Suivi et réduction du taux de
formation de coke sur le
catalyseur CR-401 de l'unité
de reforming catalytique
U520**

IV. 1. Diagnostic du problème

IV. 1. 1. Identification de la cause du dysfonctionnement

Au fil du temps, le catalyseur utilisé dans le procédé de reforming catalytique subit une double dégradation. D'une part, l'accumulation progressive de dépôts de coke réduit l'accessibilité de ses sites actifs, limitant ainsi son activité. D'autre part, sa fonction acide, essentielle pour certaines réactions clés du reforming, se désactive, entraînant une baisse de la sélectivité et des performances globales. Afin de restaurer son activité, le catalyseur suit un cycle de régénération continue, passant successivement par différentes étapes de traitement.

Le catalyseur circule entre les réacteurs et le régénérateur grâce à un réseau de levages pneumatiques alimentés en azote et en hydrogène, appelés lifts. Le débit est ajusté pour garantir le bon fonctionnement du « Master lift », situé entre le régénérateur et le premier réacteur, qui utilise l'azote pour ses propriétés inertes et sa compatibilité avec le procédé.

Cependant, une instabilité est survenue sur ce Master lift en raison d'un bouchage des lignes de transfert du catalyseur. Ce blocage a perturbé l'écoulement normal et impacte directement tous les levages suivants, y compris celui ramenant le catalyseur vers le régénérateur.

En conséquence, le bouchage a modifié le temps de séjour du catalyseur dans le régénérateur, entraînant une combustion inégale du coke. Cette variation des conditions de température et de durée de résidence peut empêcher l'élimination complète du coke, laissant des dépôts résiduels sur les sites actifs.

Ce catalyseur insuffisamment régénéré et encore chargé en coke poursuit son cycle vers l'oxychloruration et la calcination, étapes clés pour redisperser les sites métalliques, réactiver la fonction acide et sécher le matériau, le tout en présence d'une forte teneur en oxygène. Un excès de coke augmente le risque de réaction incontrôlée. Lorsque la quantité de coke dépasse la capacité du régénérateur à l'éliminer de manière maîtrisée, un arrêt d'urgence (emergency shutdown) est déclenché dans la zone d'oxychloruration et de calcination pour prévenir toute combustion accidentelle et protéger les équipements.

Cette interruption brutale et ces arrêts successifs perturbent la régénération complète du catalyseur, affectant l'élimination du coke, la réactivation de la fonction acide du catalyseur et la redispersion de ses sites métalliques, cela réduit l'activité et la sélectivité du catalyseur, modifie la production et fait diminuer l'indice d'octane du reformat de 102 à 94,8 RON.

IV. 1. 2. Conséquences liées à la cause identifiée

L'augmentation du taux de formation de coke affectant le catalyseur de l'unité de reforming a conduit à une variation significative des propriétés du reformat, notamment une modification de son indice d'octane. Cette détérioration a inévitablement impacté l'ensemble du processus de pooling, c'est-à-dire le mélange final destiné à la production d'essence commerciale. Concrètement, le reformat, élément central de la formulation, doit désormais être compensé par des ajustements précis dans les proportions des autres bases – isomérat, essence RFCC, naphta léger hydrotraité, naphta lourd hydrotraité, butane – ainsi que dans l'utilisation de l'additif MTBE afin de rétablir les paramètres de qualité définis, particulièrement l'indice d'octane.

IV. 2. Solution proposée et stratégie d'intervention

IV. 2. 1. Description détaillée de la solution technique

Une approche corrective a consisté à ajuster les paramètres d'exploitation du reforming afin de limiter la formation excessive de coke. Après analyse des variables opérationnelles, une stratégie ciblée a été mise en œuvre pour stabiliser le fonctionnement et garantir une régénération efficace du catalyseur.

Une réduction progressive de la température de réaction et du débit de charge a été effectuée les 11 et 12 février 2025 puis maintenue jusqu'au 18 février 2025 afin de limiter l'accumulation de coke, réduire les perturbations liées à son élimination et garantir la production minimale.

Une température élevée favorise la polymérisation et la condensation des hydrocarbures lourds, provoquant un dépôt excessif de coke. À l'inverse, une température réduite diminue l'activité du catalyseur. Pour compenser cette perte, le débit de charge est diminué afin d'allonger le temps de séjour des hydrocarbures dans le réacteur. En adoucissant les conditions opératoires, la conversion est modérée et les réactions de cokage sont réduites.

L'approche visait à limiter l'encrassement du catalyseur en réduisant les réactions de cokage tout en stabilisant les conditions de régénération pour fiabiliser et prolonger le procédé. Appliquée de façon progressive sur deux jours, elle a permis une transition en douceur vers des conditions plus stables, un meilleur contrôle du taux de formation de coke et une amélioration des performances globales de l'unité .

Cette adaptation a amélioré la qualité du reformat grâce à une régénération plus efficace du catalyseur et une meilleure conversion des charges, mais a réduit la production globale en raison du débit de charge diminué. Ainsi, la stabilité et la qualité du produit final ont été optimisées au prix d'une production inférieure durant la période étudiée .

IV. 2. 2. Modalités de mise en œuvre de l'intervention

IV. 2. 2. 1. Ajustement du débit de la charge « naphta lourd »

Dans le cadre de l'intervention visant à réduire le débit de la charge « naphta lourd », une procédure opérationnelle rigoureusement planifiée a été mise en œuvre sur deux jours, les 11 et 12 février 2025, afin d'assurer la maîtrise du procédé. Tout d'abord, une nouvelle consigne inférieure a été progressivement programmée dans le système de contrôle distribué (DCS), après vérification des paramètres opérationnels et des conditions de sécurité, pour correspondre aux exigences de réduction du débit. Le DCS convertit cette consigne en un signal de commande analogique, qui est transmis via le réseau de contrôle à l'actionneur associé à la vanne de régulation du débit de charge, identifiée sous le code FC520 FV-0001 (voir figure IV-1). Cette vanne, dotée d'un système de positionnement précis, ajuste

progressivement son ouverture en fonction de la valeur de consigne reçue, permettant ainsi une diminution progressive et contrôlée du flux.

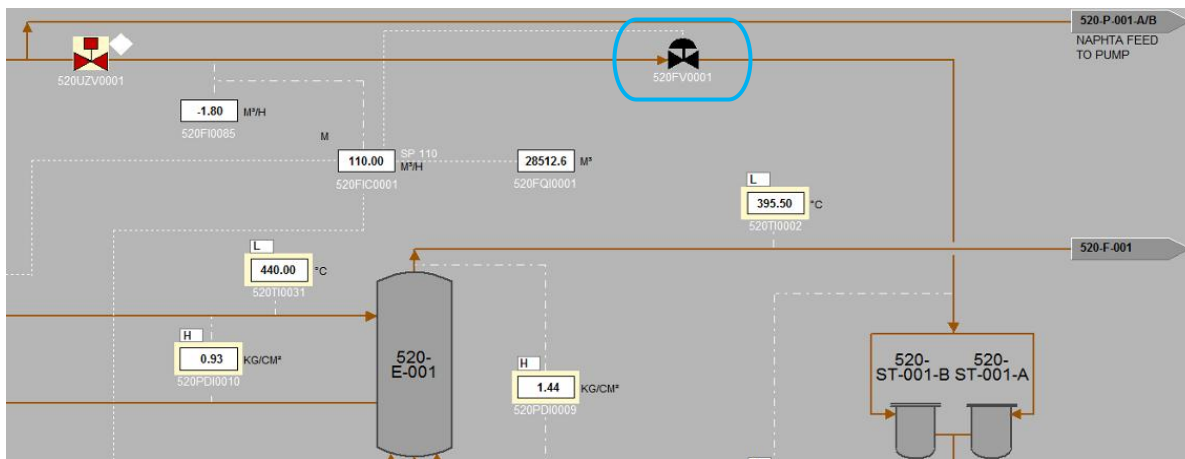


Figure IV-1 : Commande DCS de la vanne de régulation pour la réduction du débit de naphta lourd.

IV. 2. 2. 2. Ajustement de la température à l'entrée des réacteurs

Dans le cadre de l'intervention visant à diminuer les températures d'entrée de chacun des réacteurs, une procédure opérationnelle rigoureusement planifiée a été mise en œuvre sur deux jours, les 11 et 12 février 2025. Pour ce faire, une nouvelle consigne de température inférieure a été progressivement programmée dans le système de contrôle distribué (DCS) pour chaque réacteur, en tenant compte des exigences spécifiques du procédé. Les consignes sont ensuite converties en signaux de commande analogiques qui sont transmis aux actionneurs des vannes correspondantes ; PV-1601, PV-1626, PV-1651 et PV-1676, correspondant respectivement aux fours des réacteurs 1, 2, 3 et 4 (voir figure IV-2). Ces vannes, équipées de systèmes de positionnement précis et associées à la régulation du débit du fluide combustible des réacteurs (fuel gaz), ajustent progressivement leur ouverture afin de réduire de manière contrôlée la température d'entrée des fluides de process, assurant ainsi une transition en douceur qui prévient toute perturbation du procédé.

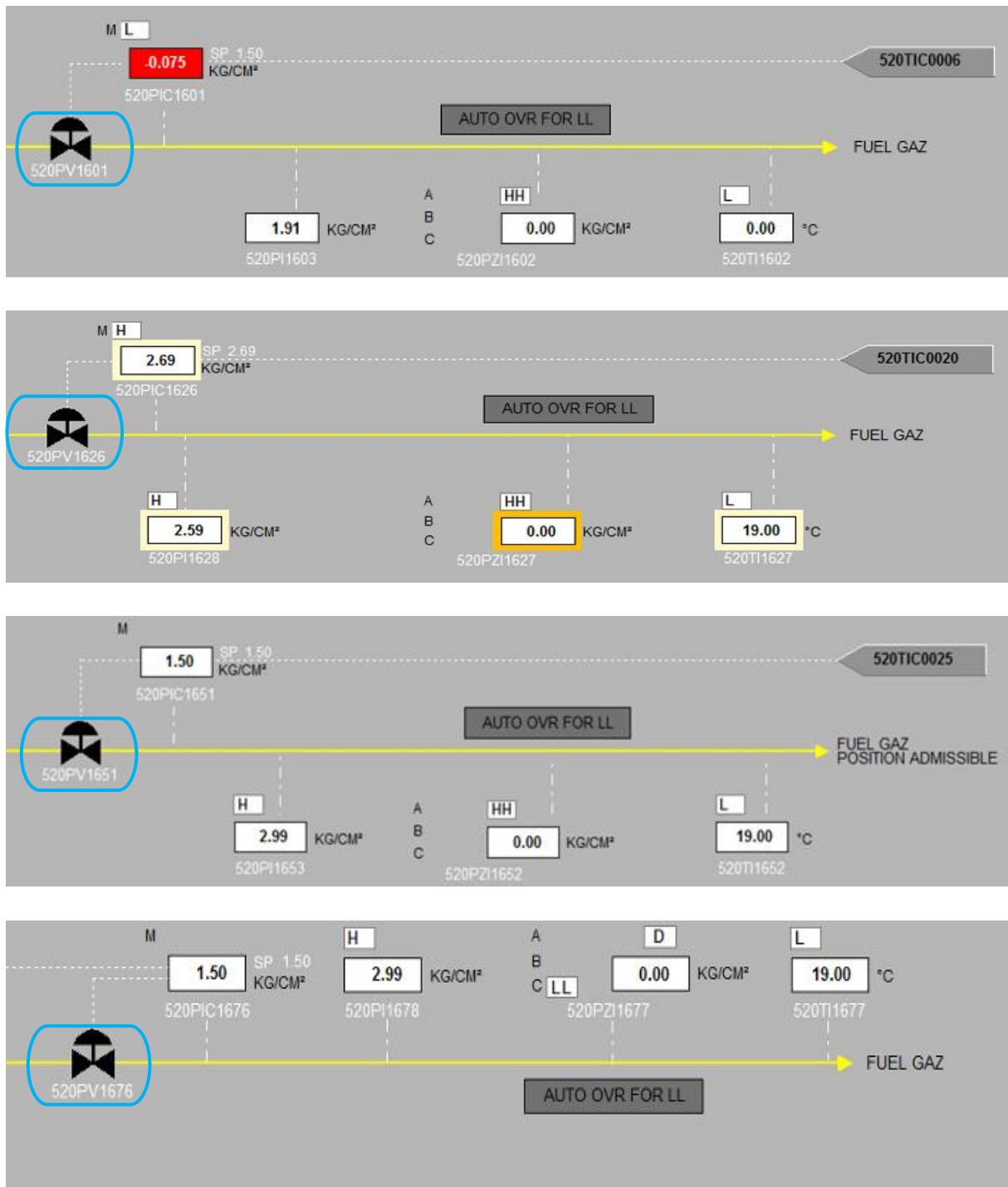


Figure IV-2 : Commande DCS des vannes de régulation du fuel gaz pour l'ajustement des températures d'entrée des réacteurs.

IV. 3. Bilan matière de l'unité durant la période étudiée

Le bilan matière en reforming catalytique s'établit généralement sur la base de la conservation de la masse, en commençant par la description des flux d'entrée du procédé, ainsi que des flux de sortie, comprenant les produits finis et les sous-produits, tout en intégrant les pertes. Il est essentiel pour optimiser les conditions opératoires et permettre de contrôler les flux de matière en entrée et en sortie du procédé, afin de vérifier que les quantités sont correctement équilibrées. Ce suivi permet d'identifier d'éventuelles pertes ou l'accumulation de coke, facteurs pouvant impacter la stabilité du réacteur. Ainsi, le bilan matière constitue un outil clé pour assurer le bon fonctionnement du procédé.

Le principe de conservation de la masse, sur lequel repose le bilan matière, s'énonce comme suit :

$$\sum (\text{Débits massiques entrants}) - \sum (\text{Débits massiques sortants}) = \text{Taux d'accumulation}$$

Cette expression est utilisée pour établir le tableau IV-2, permettant de quantifier quotidiennement les flux massiques d'entrée et de sortie ainsi que l'accumulation de coke au sein de l'unité de reforming catalytique.

Le tableau IV-1 regroupe les différents flux d'entrée et de sortie ainsi que l'accumulation de l'unité.

Tableau IV-1 : Bilan des flux de l'unité de reforming catalytique.

| Catégorie | Flux |
|-----------------------|---|
| Flux d'entrée | - Naphta lourd. |
| Flux de sortie | - Reformat ; - GPL ; - H ₂ ; - Gaz vers torche. |
| Accumulation | - Coke. |

Tableau IV-2 : Bilan matière journalier des flux massiques d'entrée, de sortie et de coke de
l'unité de reforming catalytique.

| | Date | Débits des flux d'entrée (kg/s) | Total entrant | Débits des flux de sortie (kg/s) | | | | Total sortant | Accum. |
|------------|-----------------|--|------------------|----------------------------------|-------|----------------|------------|------------------|--------|
| | | Naphta lourd | | Reform. | GPL | H ₂ | OFF GAZ | | Coke |
| I | 09/02/25 | 20,804 | 20,804 | 18,623 | 0,616 | 0,431 | 1,125 | 20,795 | 0,009 |
| | 10/02/25 | 20,832 | 20,832 | 18,600 | 0,608 | 0,455 | 1,161 | 20,824 | 0,008 |
| II | 11/02/25 | 19,586 | 19,586 | 17,574 | 0,529 | 0,428 | 1,049 | 19,580 | 0,006 |
| | 12/02/25 | 18,575 | 18,575 | 16,727 | 0,459 | 0,394 | 0,990 | 18,570 | 0,005 |
| III | 13/02/25 | 18,575 | 18,575 | 16,638 | 0,462 | 0,396 | 1,074 | 18,570 | 0,006 |
| | 14/02/25 | 18,575 | 18,575 | 16,651 | 0,490 | 0,397 | 1,032 | 18,570 | 0,005 |
| | 15/02/25 | 18,600 | 18,600 | 16,650 | 0,491 | 0,397 | 1,058 | 18,596 | 0,005 |
| | 16/02/25 | 18,575 | 18,575 | 16,669 | 0,496 | 0,365 | 1,040 | 18,570 | 0,006 |
| | 17/02/25 | 18,600 | 18,600 | 16,689 | 0,500 | 0,421 | 0,984 | 18,594 | 0,006 |
| | 18/02/25 | 18,600 | 18,600 | 16,734 | 0,488 | 0,406 | 0,966 | 18,594 | 0,006 |

I. Problème**II. Intervention****III. Stabilisation**

Le bilan de matière journalier de l'unité de reforming catalytique, couvrant la période du 9 au 18 février 2025, met en évidence trois phases distinctes. Durant la phase du problème (9–10 février), une légère accumulation (0,008–0,009 kg/s) est observée malgré des débits massiques élevés, indiquant un déséquilibre ou un dysfonctionnement du procédé. Pendant la phase d'intervention (11–12 février), une réduction volontaire des débits massiques suggère une action corrective visant à rétablir l'équilibre. Enfin, la phase de stabilisation (13–18 février) montre des débits stabilisés et une accumulation minimale (0,005–0,006 kg/s), preuve d'un fonctionnement maîtrisé et stable de l'unité.

IV. 4. Suivi du fonctionnement de l'unité et des conditions opératoires ajustées

IV. 4. 1. Paramètres clés surveillés

Lors de la résolution du problème d'augmentation du taux de formation du coke précédemment identifié, plusieurs paramètres critiques sont surveillés en continu afin d'analyser l'évolution du phénomène et d'ajuster les conditions opératoires en conséquence.

Les principaux paramètres suivis sont :

- Différence de pression du levage principal « Master lift » ;
- Débit massique du catalyseur circulant dans l'unité ;
- Taux de coke sur le catalyseur ;
- Débit massique de la charge de l'unité ;
- Taux de marche de l'unité ;
- Températures d'entrée et de sortie des réacteurs ;
- Débits massiques des produits de l'unité ;
- Débit massique du gaz envoyé vers la torche ;
- Indice d'octane du reformat.

IV. 4. 2. Présentation et interprétation des résultats

IV. 4. 2. 1. Différence de pression du levage principal « Master lift »

Les données journalières des différences de pression du levage principal sont mentionnées dans l'annexe 1 et représentées graphiquement dans la figure IV-3.

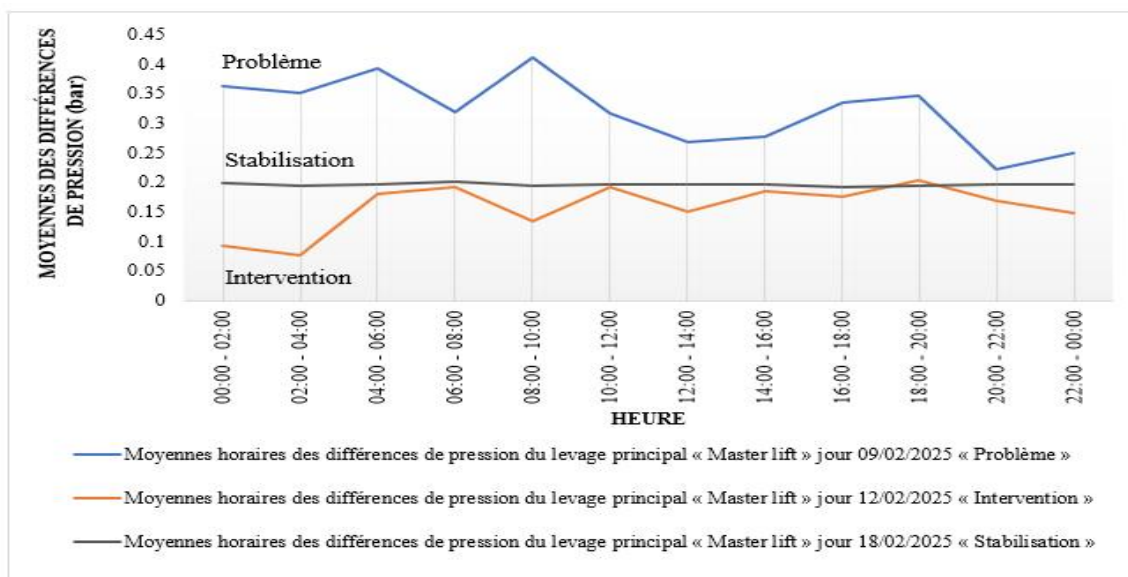


Figure IV-3 : Évolution journalière des différences de pression du levage principal « Master lift » par tranche de 2 heures.

D'après le graphique, il a été observé que :

- Le 9 février 2025, les différences de pression étaient globalement plus élevées que pour les deux autres journées, atteignant un pic de 0,41223 bar entre 08h00 et 10h00. Cela indique une instabilité opérationnelle à ce moment-là, due à une perturbation dans le fonctionnement du levage principal.
- Le 12 février 2025, les valeurs étaient plus stables et inférieures, oscillant autour de 0,09321 à 0,19192 bar. Un léger pic de 0,20476 bar est visible entre 18h00 et 20h00, mais l'amplitude des variations est restée faible. Cela traduit une intervention corrective ayant réduit les instabilités.
- Le 18 février 2025, l'évolution des données était très stable, avec peu de variations tout au long de la journée. Les valeurs sont restées proches de 0,2 bar, la valeur cible. Cela montre un retour à un fonctionnement optimal et maîtrisé du système de levage, sous les conditions initiales.

L'évolution vers une pression plus stable confirme que les actions correctives mises en œuvre les 11 et 12 février 2025 ont permis de rétablir des conditions opératoires optimales.

IV. 4. 2. 2. Débit massique du catalyseur circulant dans l'unité

Les données journalières du débit massique du catalyseur circulant dans l'unité sont mentionnées dans l'annexe 2 et représentées graphiquement dans la figure IV-4.

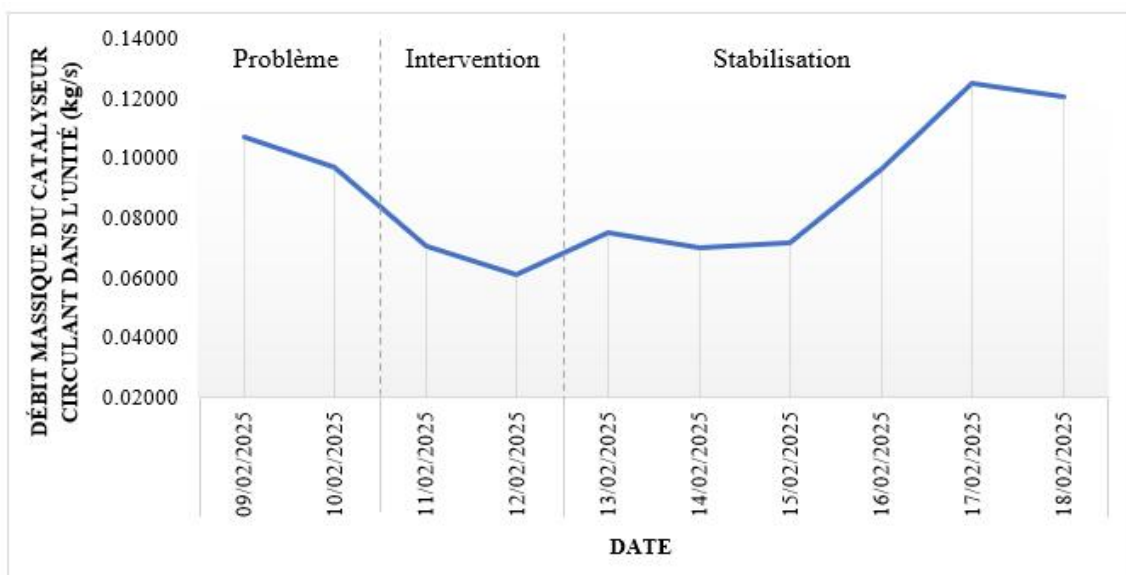


Figure IV-4 : Évolution journalière du débit massique du catalyseur circulant dans l'unité.

D'après le graphique, il a été observé que :

- Du 9 au 10 février 2025, le débit massique du catalyseur est passé de 0,10730 à 0,09694 kg/s. Durant cette phase initiale, des tests directs sur le débit ont été conduits pour compenser l'instabilité du Master lift, sans toutefois rétablir immédiatement un flux stable.

-
- Du 11 au 12 février 2025, le débit a continué de décroître, passant de 0,07100 à 0,06144 kg/s. Malgré la mise en œuvre des ajustements opératoires, dont l'effet n'a pas été immédiat, les tests poursuivis en parallèle n'ont pas non plus permis d'obtenir des résultats concluants.
 - Du 13 au 18 février 2025, une remontée progressive du débit a été observée, avec une augmentation significative le 17 février (0,12530 kg/s). Cette hausse ciblée vise à renforcer l'efficacité de l'intervention en réduisant le temps de séjour du catalyseur dans la section réactionnelle, paramètre déterminant dans la limitation de l'encrassement par le coke.

Les résultats illustrent l'impact positif de la stratégie de renforcement, mise en œuvre le 17 février 2025, en complément des mesures correctives engagées le 11 février 2025, permettant de maintenir un débit élevé tout en stabilisant les performances catalytiques de l'unité.

IV. 4. 2. 3. Taux de coke sur le catalyseur

Les données journalières du taux de coke sur le catalyseur sont mentionnées dans l'annexe 3 et représentées graphiquement dans la figure IV-5.

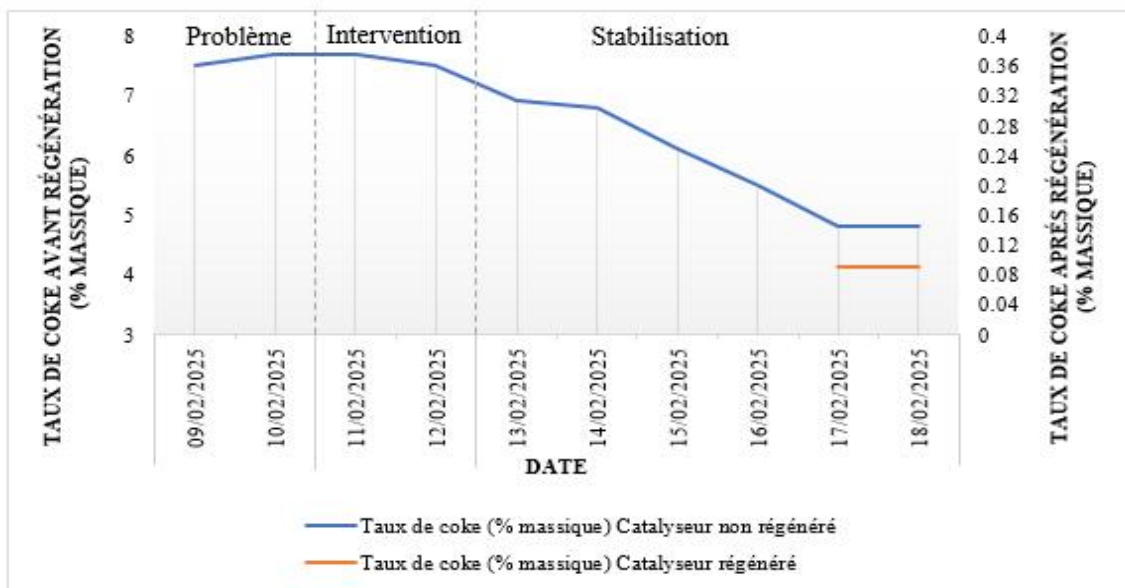


Figure IV-5 : Évolution journalière du taux de coke sur le catalyseur avant et après sa régénération.

D'après le graphique, il a été observé que :

- Du 9 au 10 février 2025, le taux de coke sur le catalyseur non régénéré était élevé et en légère augmentation, passant de 7,5 % à 7,7 %. Cette évolution indique une accumulation rapide de coke sur le catalyseur avant régénération suite au dysfonctionnement observé au niveau du levage principal.
Le taux de coke sur le catalyseur régénéré n'a pas pu être déterminé de manière fiable en raison de l'hétérogénéité du dépôt sur les billes du catalyseur (encrassement variable d'une bille à l'autre), comme le montre la figure IV-6. Cette variabilité a rendu les analyses non reproductibles, et souligne la nécessité d'une meilleure homogénéisation du catalyseur.
- Du 11 au 12 février 2025, suite à l'intervention du 11 février, le taux de coke sur le catalyseur non régénéré a diminué légèrement, passant de 7,7 % à 7,5 %. Malgré le faible effet, mais il amorce un ralentissement de l'accumulation de coke.

Le taux de coke sur le catalyseur régénéré ne peut encore être quantifié de manière fiable, en raison de l'hétérogénéité persistante du dépôt sur les billes, introduisant une incertitude dans les premières analyses.

- Du 13 au 18 février 2025, le taux de coke sur le catalyseur non régénéré décroît de manière continue, passant de 6,9 % à 4,8 %, ce qui témoigne d'une réduction significative de l'accumulation de coke, prouvant l'efficacité de l'intervention.

Le taux de coke du catalyseur régénéré, rendu fiable le 17 février grâce à l'homogénéisation du dépôt obtenue après intervention, est stabilisé à 0,09 %, attestant du retour à un fonctionnement normal et conforme aux spécifications ($<0,2\%$).

Le retour à une stabilité fonctionnelle du taux de coke sur le catalyseur affirme que les actions correctives prises après les déséquilibres du 9 février 2025 ont rétabli des conditions opératoires optimales.

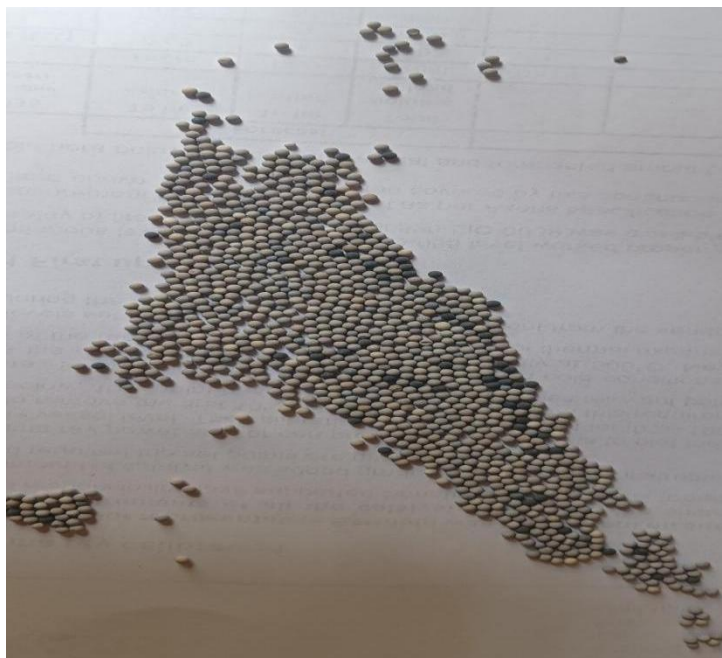


Figure IV-6 : Hétérogénéité du dépôt de coke sur les billes de catalyseur régénéré.

IV. 4. 2. 4. Débit massique de la charge « naphta lourd » de l'unité

Les données journalières du débit massique de la charge de l'unité sont mentionnées dans l'annexe 4 et représentées graphiquement dans la figure IV-7.

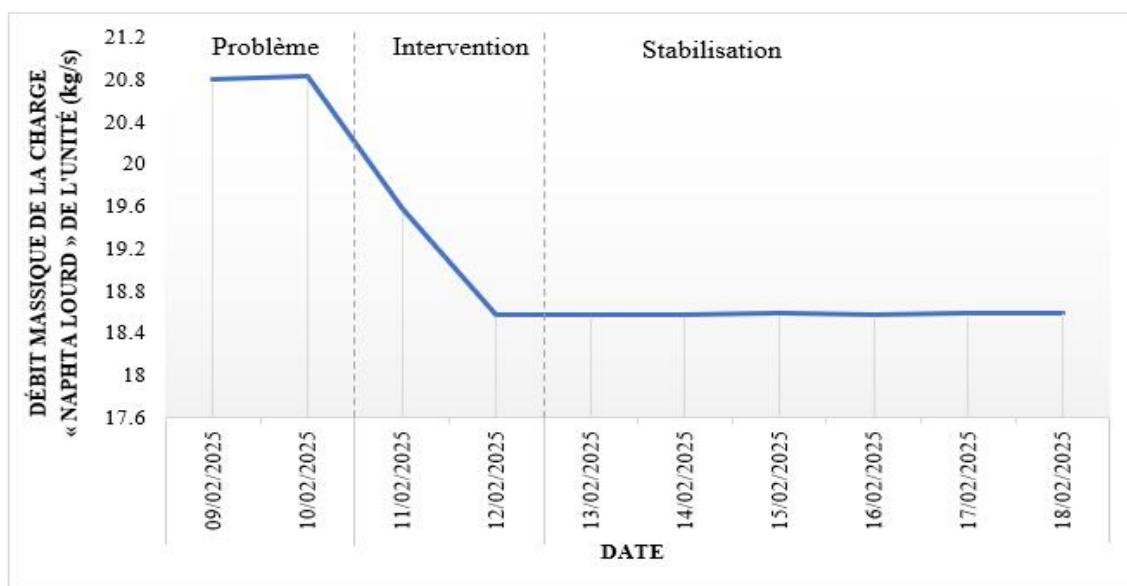


Figure IV-7 : Évolution journalière du débit massique de la charge « naphta lourd » de l'unité.

D'après le graphique, il a été observé que :

- Du 9 au 10 février 2025, le débit massique de la charge est resté stable à environ 20,8 kg/s, ce qui indique un fonctionnement régulier et sans variation significative.
- Du 11 au 12 février 2025, le débit a diminué progressivement atteignant 18,57540 kg/s, ce qui montre l'impact direct des ajustements opérés sur l'unité.
- Du 13 au 18 février 2025, le débit de la charge est resté relativement stable. Cette stabilité témoigne de l'efficacité des ajustements techniques et de la fiabilité de l'instrumentation pour maintenir le procédé dans la nouvelle plage opératoire.

L'évolution vers une stabilité plus marquée dans le débit massique de la charge « naphta lourd » valide que les mesures correctives prises les 11 et 12 février 2025 ont permis de restaurer un fonctionnement plus maîtrisé, bien qu'à un niveau de performance inférieur.

IV. 4. 2. 5. Taux de marche de l'unité

Les données journalières du taux de marche de l'unité sont mentionnées dans l'annexe 5 et représentées graphiquement dans la figure IV-8.

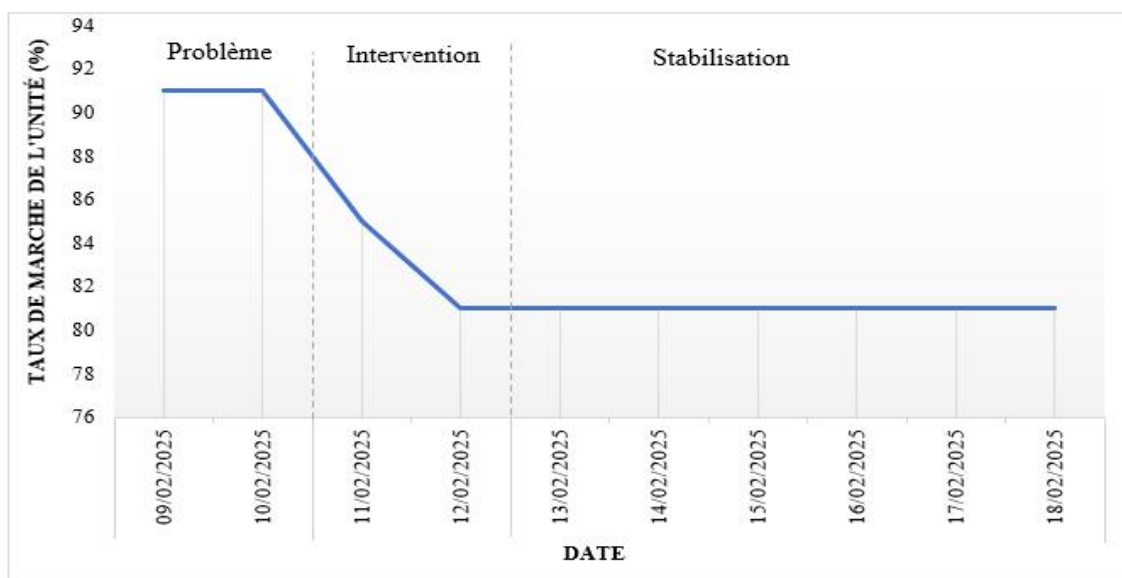


Figure IV-8 : Évolution journalière du taux de marche de l'unité.

D'après le graphique, il a été observé que :

- Du 9 au 10 février 2025, le taux de marche était élevé et stable, se maintenant à 91 %. Cela indique que le procédé fonctionnait à un niveau de performance élevé, sans interruption ni ralentissement notable.

-
- Du 11 au 12 février 2025, suite à l'intervention, une baisse nette du taux de marche a été enregistrée, tombant progressivement à 81 %. Cette baisse, directement liée à la réduction du débit de charge, traduit la diminution du rapport débit réel / débit design, témoignant de l'impact direct des ajustements opératoires.
 - Du 13 au 18 février 2025, le taux de marche s'est stabilisé à 81 %, valeur atteinte lors de l'intervention. Cela s'explique par une phase de reprise progressive, liée aux ajustements techniques appliqués. Cette période de performance réduite démontre que l'intervention, bien que nécessaire, a eu un impact sur la continuité du procédé.

L'amélioration de la stabilité générale du taux de marche indique que les actions correctives mises en œuvre les 11 et 12 février 2025 après les déséquilibres du 9 février 2025 ont permis de restaurer un fonctionnement plus maîtrisé, bien qu'à un niveau de performance inférieur.

IV. 4. 2. 6. Températures d'entrée et de sortie des réacteurs

Les données journalières des températures d'entrée et de sortie des réacteurs sont mentionnées dans l'annexe 6 et représentées graphiquement dans la figure IV-9.

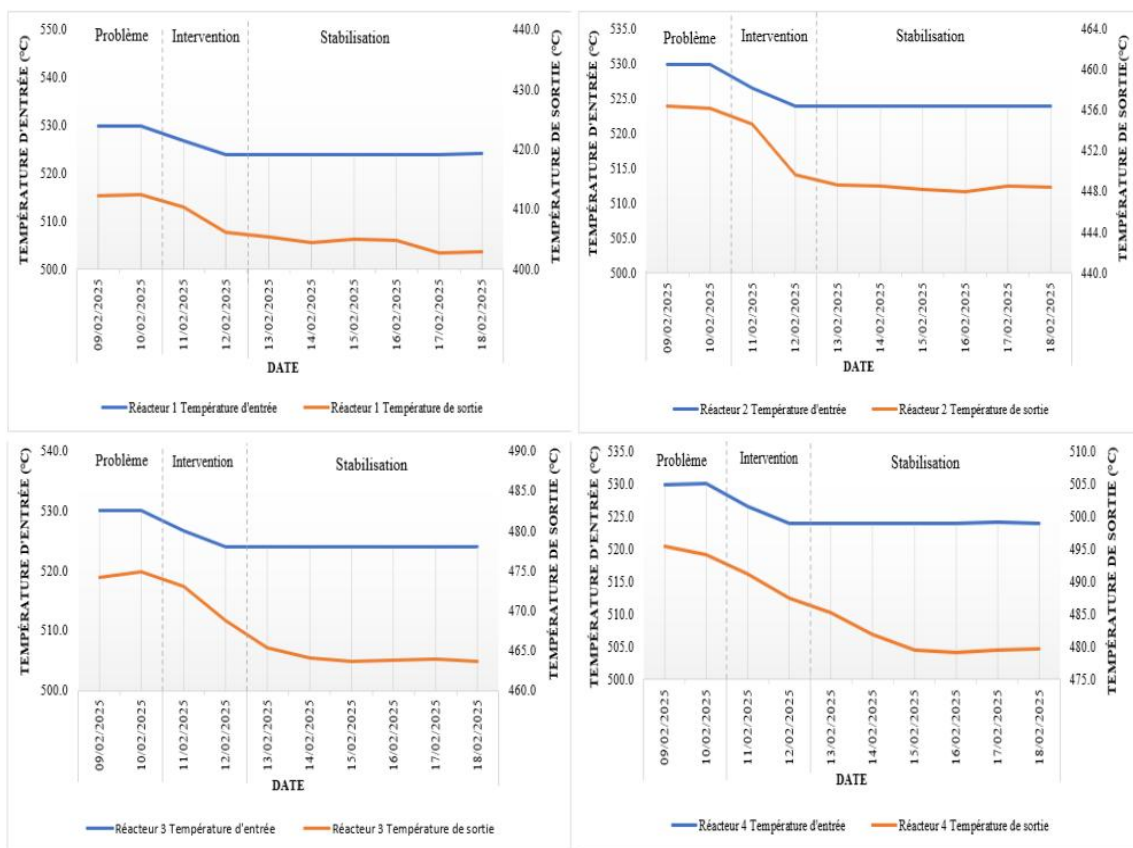


Figure IV-9 : Évolution journalière des températures d'entrée et de sortie des réacteurs.

D'après le graphique, il a été observé que :

- Du 9 au 10 février 2025, la température d'entrée est restée relativement stable, oscillant autour de 530 °C pour les quatre réacteurs. Cela confirme que le fonctionnement du système est régulier et bien contrôlé. La température de sortie est également constante, se maintenant aux alentours de 412 °C, 456 °C, 475 °C et 494 °C, correspondant respectivement aux réacteurs 1, 2, 3 et 4.
- Du 11 au 12 février 2025, la température d'entrée a baissé progressivement atteignant environ 524 °C pour les quatre réacteurs, suite à l'ajustement thermique réalisé durant cette période. La température de sortie a diminué également de quelques degrés,

approchant les 406 °C pour le 1^{er} réacteur, 450 °C pour le 2^{ème}, 469 °C pour le 3^{ème} et 488 °C pour le 4^{ème}.

- Du 13 au 18 février 2025, les températures d'entrée se sont stabilisées aux nouvelles valeurs atteintes après intervention, se maintenant autour de 524 °C pour l'ensemble des réacteurs. Les températures de sortie ont poursuivi une légère décroissance progressive, atteignant environ 404 °C, 448 °C, 464 °C et 480 °C pour les réacteurs 1, 2, 3 et 4 respectivement. Cette stabilisation progressive, accompagnée d'une baisse continue des températures de sortie, traduit un meilleur équilibre thermique du procédé.

La stabilisation progressive des températures d'entrée des réacteurs valide l'efficacité des mesures correctives appliquées les 11 et 12 février 2025, pour un fonctionnement optimisé.

IV. 4. 2. 7. Débits massiques des produits de l'unité

Les données journalières des débits massiques des produits de l'unité sont mentionnées dans l'annexe 7 et représentées graphiquement dans la figure IV-10.

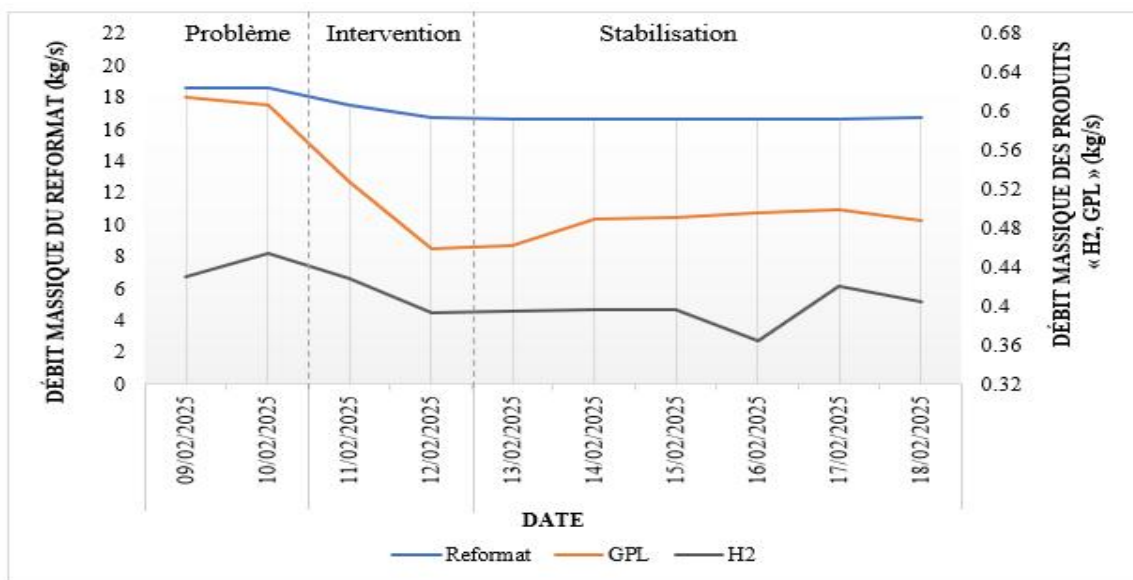


Figure IV-10 : Évolution journalière des débits massiques des produits de l'unité.

D'après le graphique, il a été observé que :

- Du 9 au 10 février 2025, les débits des produits de l'unité étaient stables et conformes aux attentes, avec un débit massique de reformat à environ 18,6 kg/s, un débit de GPL à 0,61 kg/s et un débit d'H₂ à 0,43 kg/s, attestant d'un fonctionnement optimal.
- Du 11 au 12 février 2025, lors de l'intervention, une baisse marquée des rendements a été enregistrée : le reformat est passé à 17,57371 kg/s puis 16,72688 kg/s, le GPL de 0,52898 kg/s à 0,45961 kg/s et l'H₂ de 0,42833 kg/s à 0,39392 kg/s. Cette diminution, conséquence directe de la réduction du débit de charge, met en évidence l'inconvénient majeur de la solution déployée.
- Du 13 au 18 février 2025, les débits des produits se sont stabilisés à ces niveaux réduits, autour de 16,7 kg/s pour le reformat, d'environ 0,49 kg/s pour le GPL et de près de 0,40 kg/s pour l'hydrogène, traduisant une exploitation maîtrisée mais durablement inférieure à la production initiale.

La stratégie adoptée a permis de stabiliser le procédé, mais au prix d'un recul marqué des rendements de reformat, de GPL et d'hydrogène, révélant l'inconvénient majeur de la solution mise en œuvre les 11 et 12 février 2025.

IV. 4. 2. 8. Débit massique du gaz envoyé vers la torche « OFF GAZ »

Les données journalières du débit massique du gaz envoyé vers la torche sont mentionnées dans l'annexe 8 et représentées graphiquement dans la figure IV-11.

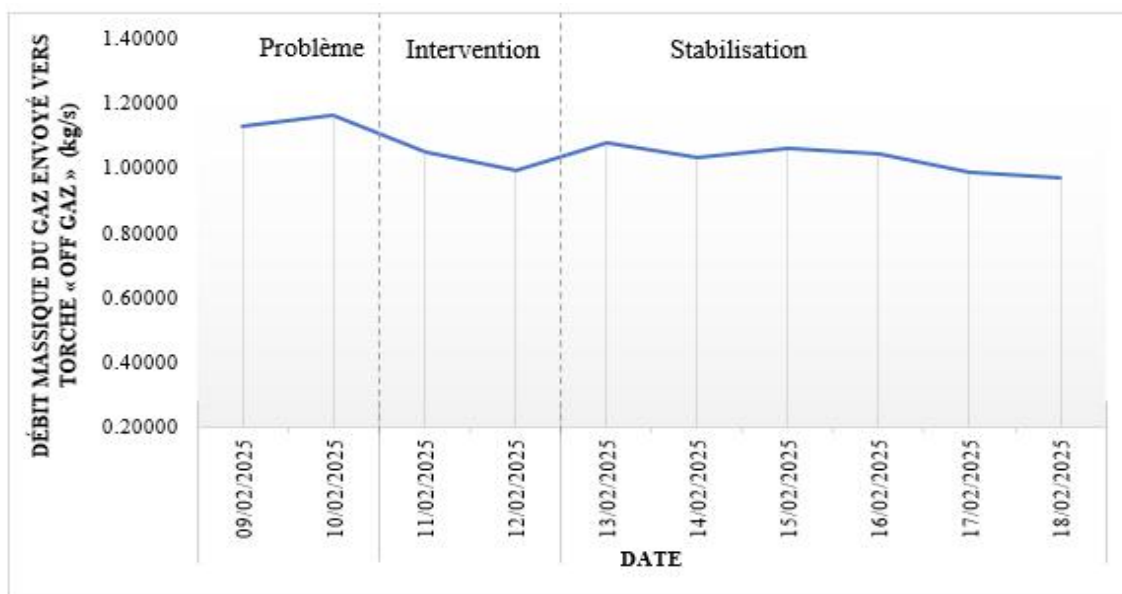


Figure IV-11 : Évolution journalière du débit massique du gaz envoyé vers la torche « OFF GAZ ».

D'après le graphique, il a été observé que :

- Du 9 au 10 février 2025, le débit massique du gaz « OFF GAZ » est passé de 1,12540 kg/s à 1,16163 kg/s, reflétant une instabilité liée à l'accumulation progressive de coke et la favorisation des réactions secondaires de craquage catalytique, intensifiant la production de gaz légers dont l'excédent est torché.
- Du 11 au 12 février 2025, le débit torché a chuté de 1,04925 kg/s à 0,99007 kg/s, suite à la réduction du débit de naphta et donc de la matière première disponible pour produire du gaz léger, dans le cadre de la mise en œuvre de l'intervention.
- Du 13 au 18 février 2025, le débit massique du gaz envoyé vers la torche s'est maintenu dans une fourchette de 1,07434 kg/s à 0,96608 kg/s. Cette légère variabilité, sans augmentation notable, témoigne de la stabilité du procédé et d'une réduction des pertes, avec une instrumentation fiable maintenant le gaz torché à un niveau contrôlé.

La stratégie de réduction du débit de charge adoptée les 11 et 12 février 2025 s'est avérée doublement bénéfique. L'évolution vers une stabilité plus marquée de la performance catalytique valide l'efficacité des mesures correctives appliquées, tout en limitant l'impact environnemental de la torchère et l'émission des polluants atmosphériques.

IV. 4. 2. 9. Indice d'octane du reformat

Les données journalières de l'indice d'octane RON du reformat sont mentionnées dans l'annexe 9 et représentées graphiquement dans la figure IV-12.

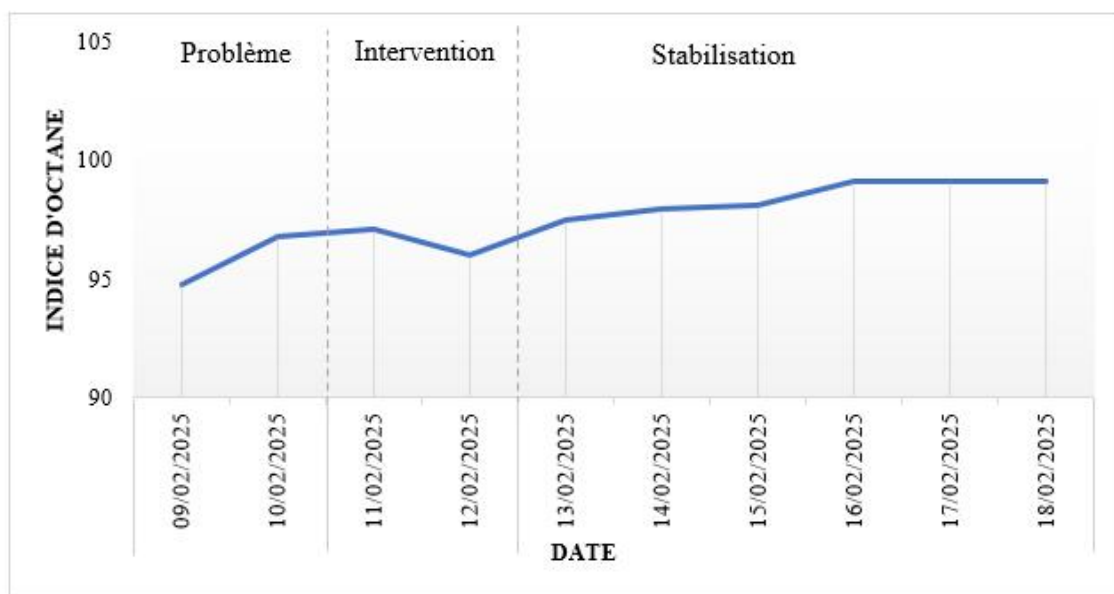


Figure IV-12 : Évolution journalière de l'indice d'octane RON du reformat.

D'après le graphique, il a été observé que :

- Du 9 au 10 février 2025, l'indice d'octane (RON) a présenté des valeurs relativement faibles autour de 95-96, indiquant une dégradation des performances de l'unité.
- Du 11 au 12 février 2025, au cœur de l'intervention, le RON a atteint 97,1 le 11 février puis a légèrement reculé à 96,0 le 12 février, traduisant à la fois l'effet initial des ajustements et un rééquilibrage nécessaire du procédé.
- Du 13 au 24 février 2025, l'indice d'octane a augmenté régulièrement, atteignant progressivement la valeur cible de 99,1 RON, et marquant ensuite une phase de stabilité. Cela montre une réponse positive suite aux changements apportés, confirmant l'efficacité des modifications réalisées pendant l'intervention.

L'amélioration observée à partir du 13 février confirme l'efficacité des actions correctives engagées suite aux déséquilibres survenus le 9 février 2025. Ces mesures ont permis de rétablir des conditions opératoires optimales, favorisant une remontée progressive de l'indice d'octane.

Conclusion générale

Ce travail de fin d'études a porté sur la diminution du taux de formation de coke au niveau de l'unité de reforming catalytique CCR de la raffinerie d'Alger par ajustement des paramètres opératoires, durant la période comprise entre le 9 et le 18 février 2025. Il a permis de conjuguer des apports théoriques solides sur le procédé de reforming catalytique avec une étude pratique centrée sur un problème réel et significatif de production.

La première étape a détaillé le procédé de reforming catalytique à travers ses objectifs, ses mécanismes réactionnels, les catalyseurs utilisés et les paramètres influents. En complément, la présentation de la raffinerie et de ses unités principales, ainsi que la description approfondie de l'unité 520 ont constitué une base essentielle pour l'analyse du problème rencontré. Le cœur de l'étude s'est ensuite concentré sur l'étude du phénomène de cokage dans le reforming catalytique, permettant d'identifier les conditions de fonctionnement critiques ayant contribué à l'anomalie observée. Enfin, une démarche d'analyse structurée a été menée, intégrant le diagnostic du problème, la proposition d'ajustements opératoires (notamment du débit de la charge et de la température d'entrée des réacteurs), ainsi qu'un suivi précis des paramètres. L'évolution constatée à l'issue de cette intervention a mis en évidence un retour à la stabilité de l'unité, accompagné d'une réduction significative du taux de coke.

Cette étude a démontré que l'optimisation ciblée des conditions opératoires peut efficacement limiter la formation de coke et améliorer la maîtrise du procédé. Ainsi, la problématique posée – *Quelles sont les causes principales de l'augmentation du taux de formation de coke sur le catalyseur CR-401 de l'unité 520, et comment peut-on y remédier efficacement pour assurer une stabilité durable du procédé de reforming catalytique ?* – a trouvé une réponse technique concrète et validée sur le terrain, mais présentant des limites : la solution mise en œuvre a entraîné une diminution de la production.

À plus long terme, il conviendrait de mener un diagnostic précis du bouchage, de concevoir des solutions définitives, et d'explorer de nouvelles alternatives catalytiques en vue d'optimiser la performance et la durabilité du procédé.

Références bibliographiques

- [1] *Wauquier J.-P. Le raffinage du pétrole. Tome 1 : Pétrole brut, produits pétroliers, schémas de fabrication. Paris : Éditions Technip ; 1998.*
- [2] *Le pétrole. Raffinage et génie chimique. Tome 1, 2e éd. Paris : Éditions Technip ; 1972.*
- [3] *Paddock GP. Mais qu'est-ce que l'indice d'octane ? Paddock GP [En ligne]. [cité le 2025 avr 14]. Disponible sur : <https://www.paddock-gp.com>*
- [4] *Fahim M.A., Al-Sahhaf T.A., Elkilani A.S. Fundamentals of petroleum refining. Amsterdam : Elsevier ; 2010.*
- [5] *ATEK. Procédés de transformation catalytique. Boumerdès : Faculté des hydrocarbures et de la chimie, Université M'HAMED BOUGARA BOUMERDES ; s.d.*
- [6] *Algiers Refinery Rehabilitation and Adaptation Project. Operating manual U520 Naphtha reforming CCR unit. Technip/Sonatrach ; s.d.*
- [7] *Fournier G., Joly J.-F. Reformage catalytique. Techniques de l'Ingénieur ; s.d.*
- [8] *Futura-Sciences. Catalyseur [En ligne]. Futura-Sciences ; [cité le 2025 fév 23]. Disponible sur : <https://www.futura-sciences.com>*
- [9] *Leprince P. (Coord.). Procédés de transformation. Vol. 3, Dans : Le raffinage du pétrole. Paris : Éditions Technip ; 1998.*
- [10] *Antos G.J., Aitani A.M. (Éds.). Catalytic naphtha reforming. 2e éd., révisée et augmentée. Boca Raton : CRC Press ; 2004.*
- [11] *Dumas M. Traitement des coupes légères et des distillats moyens (Formation Professionnalisante PRO/RCPI – Groupe 1). Rueil-Malmaison : IFP Training ; 2015.*
- [12] *Travers C., Clause O. Le raffinage du pétrole brut : Reformage catalytique [PDF]. Société Chimique de France. 1998 [cité le 2025 fév 26]. Disponible sur : <https://new.societechimiquedefrance.fr/wp-content/uploads/2019/12/2002-mai-253-254-Traver-p12.pdf>*

- [13] *Sonatrach. Exercice de simulation au niveau de la raffinerie d'Alger (RAIG). Communiqué de presse officiel. 2021.*
- [14] *Ministère de l'Énergie. Fiche technique : Produits pétroliers. Direction générale de l'énergie, République Algérienne Démocratique et Populaire ; 2020.*
- [15] *Google. Vue aérienne de la raffinerie d'Alger. Google Earth [En ligne]. [cité le 2025 fév 19].*
- [16] *Wikipédia. Raffinerie d'Alger [En ligne]. [cité le 2025 fév 19]. Disponible sur : https://fr.wikipedia.org/wiki/Raffinerie_d%27Alger*
- [17] *Sonatrach. Présentation / Organisation / Raffinage et pétrochimie. [En ligne]. [cité le 2025 fév 16]. Disponible sur : <https://www.sonatrach.dz>*
- [18] *Raffinerie d'Alger RAIG. Organigramme de la raffinerie d'Alger « RAIG » (Classement : 2,30,1, Réf. AVL.A-297 R2). Sonatrach ; s.d.*
- [19] *Sonatrach. Projet d'adaptation de la Raffinerie d'Alger – Section MS-Block. Division Raffinage, Activité Aval. Alger : Sonatrach ; s.d.*
- [20] *Technip, Sonatrach. Process description : Continuous catalytic regeneration unit (Unit 520). Algiers Refinery Rehabilitation and Adaptation Project. Paris : Technip ; 2011.*
- [21] *Bartholomew C.H. Mechanisms of catalyst deactivation. Appl. Catal. A Gen. 2001 ; 212(1-2) : 17–60.*

Annexe 1

**Données journalières des différences de pression du levage principal « Master lift » par
tranche de 2 heures**

| Moyennes horaires des différences de pression du levage principal « Master lift » (bar) | | | |
|--|---------------------|-------------------------|--------------------------|
| Jour | 09/02/2025 | 12/02/2025 | 18/02/2025 |
| Heure | « Problème » | « Intervention » | « Stabilisation » |
| 00:00 - 02:00 | 0,36209 | 0,09321 | 0,19841 |
| 02:00 - 04:00 | 0,35097 | 0,07729 | 0,19379 |
| 04:00 - 06:00 | 0,39316 | 0,18040 | 0,19638 |
| 06:00 - 08:00 | 0,32000 | 0,19192 | 0,20155 |
| 08:00 - 10:00 | 0,41223 | 0,13480 | 0,19480 |
| 10:00 - 12:00 | 0,31600 | 0,19220 | 0,19637 |
| 12:00 - 14:00 | 0,26935 | 0,15014 | 0,19674 |
| 14:00 - 16:00 | 0,27864 | 0,18626 | 0,19587 |
| 16:00 - 18:00 | 0,33446 | 0,17568 | 0,19166 |
| 18:00 - 20:00 | 0,34625 | 0,20476 | 0,19381 |
| 20:00 - 22:00 | 0,22228 | 0,16975 | 0,19719 |
| 22:00 - 00:00 | 0,25093 | 0,14797 | 0,19747 |

Annexe 2

Données journalières du débit massique du catalyseur circulant dans l'unité

| | Date | Débit massique du catalyseur circulant dans l'unité (kg/s) |
|----------------------|-------------------|--|
| Problème | 09/02/2025 | 0,10730 |
| | 10/02/2025 | 0,09694 |
| Intervention | 11/02/2025 | 0,07100 |
| | 12/02/2025 | 0,06144 |
| Stabilisation | 13/02/2025 | 0,07536 |
| | 14/02/2025 | 0,07019 |
| | 15/02/2025 | 0,07158 |
| | 16/02/2025 | 0,09677 |
| | 17/02/2025 | 0,12530 |
| | 18/02/2025 | 0,12100 |

Annexe 3

Données journalières du taux de coke sur le catalyseur avant et après sa régénération

| | Date | Taux de coke (% massique) | |
|----------------------|-------------------|---------------------------|---------------------|
| | | Catalyseur non régénéré | Catalyseur régénéré |
| Problème | 09/02/2025 | 7,5 | / |
| | 10/02/2025 | 7,7 | / |
| Intervention | 11/02/2025 | 7,7 | / |
| | 12/02/2025 | 7,5 | / |
| Stabilisation | 13/02/2025 | 6,9 | / |
| | 14/02/2025 | 6,8 | / |
| | 15/02/2025 | 6,1 | / |
| | 16/02/2025 | 5,5 | / |
| | 17/02/2025 | 4,8 | 0,09 |
| | 18/02/2025 | 4,8 | 0,09 |

Annexe 4

Données journalières du débit massique de la charge « naphta lourd » de l'unité

| | Date | Débit massique de la charge « naphta lourd » de l'unité (kg/s) |
|----------------------|-------------------|---|
| Problème | 09/02/2025 | 20,80445 |
| | 10/02/2025 | 20,83234 |
| Intervention | 11/02/2025 | 19,58612 |
| | 12/02/2025 | 18,57540 |
| Stabilisation | 13/02/2025 | 18,57540 |
| | 14/02/2025 | 18,57540 |
| | 15/02/2025 | 18,60030 |
| | 16/02/2025 | 18,57540 |
| | 17/02/2025 | 18,60030 |
| | 18/02/2025 | 18,60030 |

Annexe 5

Données journalières du taux de marche de l'unité

| | Date | Taux de marche de l'unité (%) |
|----------------------|-------------------|-------------------------------|
| Problème | 09/02/2025 | 91 |
| | 10/02/2025 | 91 |
| Intervention | 11/02/2025 | 85 |
| | 12/02/2025 | 81 |
| Stabilisation | 13/02/2025 | 81 |
| | 14/02/2025 | 81 |
| | 15/02/2025 | 81 |
| | 16/02/2025 | 81 |
| | 17/02/2025 | 81 |
| | 18/02/2025 | 81 |

Annexe 6

Données journalières des températures d'entrée et de sortie des réacteurs

| | Date | Réacteur 1 | | Réacteur 2 | | Réacteur 3 | | Réacteur 4 | |
|----------------------|-----------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| | | T° _{entr.} (°C) | T° _{sort.} (°C) | T° _{entr.} (°C) | T° _{sort.} (°C) | T° _{entr.} (°C) | T° _{sort.} (°C) | T° _{entr.} (°C) | T° _{sort.} (°C) |
| Problème | 09/02/25 | 530,0 | 412,2 | 530,0 | 456,4 | 530,0 | 474,1 | 530,0 | 495,4 |
| | 10/02/25 | 530,0 | 412,4 | 530,0 | 456,2 | 530,0 | 474,9 | 530,1 | 494,2 |
| Intervention | 11/02/25 | 526,7 | 410,4 | 526,6 | 454,6 | 526,7 | 473,0 | 526,6 | 491,1 |
| | 12/02/25 | 524,0 | 406,2 | 524,0 | 449,7 | 524,0 | 468,8 | 524,0 | 487,5 |
| Stabilisation | 13/02/25 | 524,0 | 405,4 | 524,0 | 448,7 | 524,1 | 465,4 | 524,0 | 485,2 |
| | 14/02/25 | 524,0 | 404,4 | 524,0 | 448,5 | 524,0 | 464,0 | 524,0 | 481,8 |
| | 15/02/25 | 524,0 | 405,0 | 524,0 | 448,2 | 524,1 | 463,6 | 524,0 | 479,5 |
| | 16/02/25 | 524,0 | 404,8 | 524,0 | 448,0 | 524,0 | 463,8 | 524,0 | 479,1 |
| | 17/02/25 | 524,0 | 402,8 | 524,0 | 448,5 | 524,0 | 463,9 | 524,1 | 479,4 |
| | 18/02/25 | 524,1 | 403,0 | 524,0 | 448,4 | 524,1 | 463,6 | 524,0 | 479,6 |

Annexe 7

Données journalières des débits massiques des produits de l'unité

| | Date | Débits massiques des produits de l'unité (kg/s) | | |
|----------------------|-------------------|---|---------|----------------|
| | | Reformat | GPL | H ₂ |
| Problème | 09/02/2025 | 18,62322 | 0,61598 | 0,43125 |
| | 10/02/2025 | 18,60029 | 0,60762 | 0,45480 |
| Intervention | 11/02/2025 | 17,57371 | 0,52898 | 0,42833 |
| | 12/02/2025 | 16,72688 | 0,45961 | 0,39392 |
| Stabilisation | 13/02/2025 | 16,63767 | 0,46207 | 0,39581 |
| | 14/02/2025 | 16,65048 | 0,49010 | 0,39734 |
| | 15/02/2025 | 16,65048 | 0,49089 | 0,39657 |
| | 16/02/2025 | 16,66880 | 0,49574 | 0,36544 |
| | 17/02/2025 | 16,68917 | 0,49967 | 0,42105 |
| | 18/02/2025 | 16,73422 | 0,48840 | 0,40562 |

Annexe 8

Données journalières du débit massique du gaz envoyé vers la torche « OFF GAZ »

| | Date | Débit massique du gaz envoyé vers la torche « OFF GAZ » (kg/s) |
|----------------------|-------------------|--|
| Problème | 09/02/2025 | 1,12540 |
| | 10/02/2025 | 1,16163 |
| Intervention | 11/02/2025 | 1,04925 |
| | 12/02/2025 | 0,99007 |
| Stabilisation | 13/02/2025 | 1,07434 |
| | 14/02/2025 | 1,03244 |
| | 15/02/2025 | 1,05777 |
| | 16/02/2025 | 1,03988 |
| | 17/02/2025 | 0,98420 |
| | 18/02/2025 | 0,96608 |

Annexe 9

Données journalières de l'indice d'octane RON du reformat

| | Date | RON |
|----------------------|------------|------|
| Problème | 09/02/2025 | 94,8 |
| | 10/02/2025 | 96,8 |
| Intervention | 11/02/2025 | 97,1 |
| | 12/02/2025 | 96,0 |
| Stabilisation | 13/02/2025 | 97,5 |
| | 14/02/2025 | 98,0 |
| | 15/02/2025 | 98,1 |
| | 16/02/2025 | 99,1 |
| | 17/02/2025 | 99,1 |
| | 18/02/2025 | 99,1 |