



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique
Université de Tissemsilt



Faculté des Sciences et de la Technologie
Département des Sciences et de la
Technologie

Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme
de Master académique en

Filière : Industries Pétrochimiques
Spécialité : Génie du Raffinage

Présenté par : **HENINI MOUNIR ABDELLATIF**

Thème

**Évaluation comparative des procédés SRR et CCR pour la production d'essences à
haut indice d'octane.**

Soutenu le, 27 / 06 / 2026

Devant le Jury:

Dr. R. Chellali	Président	MCA	U. Tissemsilt
Dr. M.A. CHEMRAK.	Examineur	MCA	U. Tissemsilt
Dr. H. BERDAA	Encadrante	MCB	U. Tissemsilt
Mr. M.A. MAALEG	Co-Encadrant	Chef Service	Raffinerie d'Alger

REMERCIEMENT

Avant tout, nous adressons notre gratitude à **Dieu Tout-Puissant**, qui nous a accordé la force, la patience, la santé et les moyens nécessaires pour mener à bien ce travail.

Tout travail, aussi modeste soit-il, est le fruit de rencontres, de partages et d'un accompagnement à différents niveaux. Ce mémoire n'échappe pas à cette règle.

Nous souhaitons tout d'abord saluer l'engagement et l'accompagnement de **Madame BERDAA HANANE**, qui a dirigé ce travail avec patience et exigence. Sa rigueur scientifique, son sens du détail et ses remarques toujours constructives ont guidé notre réflexion à chaque étape.

Qu'elle trouve ici l'expression de notre profonde reconnaissance.

Nous remercions également **Monsieur Chellali Rachid** et **Monsieur Chemrak Mouhamed El Amine**, pour avoir accepté d'évaluer ce mémoire et pour l'attention portée à notre travail.

Leurs retours critiques seront sans aucun doute une source d'enrichissement.

Nos pensées vont aussi à l'ensemble des enseignants du **département de Génie de Raffinage de Tissemsilt**. Chacun d'eux, à travers ses cours, ses conseils ou sa vision du métier, a contribué à notre formation et à faire de nous les futurs ingénieurs que nous aspirons à devenir.

Nous adressons notre gratitude à la **société Sonatrach**, qui nous a permis de plonger dans la réalité industrielle. Ce stage a été bien plus qu'une simple application des connaissances : ce fut une immersion précieuse, rendue possible grâce à l'accueil et à l'accompagnement de **Monsieur Maallegue Mohamed** et toute l'équipe technique. Leur professionnalisme et leur générosité ont marqué notre parcours.

Enfin, derrière chaque page rédigée, chaque doute surmonté, il y a eu le soutien inestimable de nos **familles et proches**. Leur présence, leurs encouragements discrets ou leurs mots réconfortants ont été un moteur invisible mais essentiel. À eux, nous disons un immense merci.

Dédicace

Je dédie ce mémoire à toutes les personnes qui m'ont soutenu dans cette nouvelle étape de mon parcours.

À ma mère et à mon père,

Pour leur amour, leur patience et leur soutien indéfectible, malgré les années et les défis.

À ma sœur et à mes frères,

Pour leur présence, leurs encouragements et leur fierté silencieuse.

À mes amis,

Qui ont su comprendre mes absences et m'encourager avec bienveillance.

Et à toute ma famille,

Pour leur confiance en moi, leur motivation et leur soutien moral.

Merci à vous tous de m'avoir accompagné dans ce deuxième parcours, que je mène avec la

Même détermination que le premier.

Table des matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Résumé

Introduction générale.....	1
Chapitre I Généralité sur l'entreprise.....	3
I.1. Présentation de l'entreprise	4
I.2. Présentation de la raffinerie d'Alger	4
I.2.1. Description des principales installations	5
I.2.1.2. Unité d'hydrotraitement du naphta "U500 : NHT "	5
I.2.1.3. Unité de reformage catalytique "U520 : CCR "	5
I.2.1.4. Unité d'isomérisation "U510 " :.....	5
I.2.1.5. Unité de reformage catalytique "U200 : Platforming "	5
I.2.2. Les autres installations	6
II.1.1. Définition	9
II.1.2. Historique de reformage catalytique	9
II.1.3. Principe de reformage catalytique.....	10
II.1.4. Les réactions mises en jeu.....	10
a. La déshydrogénation des naphènes en aromatique	11
b. Déshydrocyclisation des paraffines.....	11
c. Isomérisation des paraffines linéaires	12
d. Hydrocraquage des parafines et des naphènes	13
II.1.5. Les catalyseurs	15
a. Désactivation des catalyseurs.....	16
b. Régénération des catalyseurs	16
a. Les poisons du catalyseur	17
1. Poisons permanents Arsenic	17
Plomb.....	17
Mercure et Cuivre	17
2. Poisons temporaires Le soufre	17
Monoxyde de carbone et dioxyde de carbone.....	18
Partie 2.....	19
II.2.1. Définition	20
II.2.1. Principe de fonctionnement.....	20
II.2.3. Description de l'unité.....	21

a.	Circuit catalytique	21
2.	Circuit réaction du platforming.....	21
3.	Circuit effluent	21
4.	Circuit gaz de recyclage	22
b.	Circuit de stabilisation "Débutaniseur C-202" (colonne de stabilisation).....	23
1.	Circuit tête du Débutaniseur	23
2.	Circuit fond du Débutaniseur	23
II.2.4.	Variables opératoires de l'unité U200	25
a.	Taux hydrogène / charge (H ₂ /HC).....	26
b.	Température	26
c.	Débit de charge (vitesse spatiale).....	26
d.	Pression de marche	26
e.	Age du catalyseur.....	27
f.	Teneur en eau.....	27
g.	Teneur en chlore	27
h.	Poisons du catalyseur	27
2.	Poisons temporaires	28
II.2.5.	Les étapes de régénération du catalyseur.....	28
a.	Critères opérationnels de régénération du catalyseur.....	28
b.	Les procédés de régénération du catalyseur.....	28
1.	La combustion de carbone	29
2.	Oxychloration du catalyseur	29
3.	Calcination du catalyseur	29
4.	Refroidissement du catalyseur	29
5.	Réduction du catalyseur	29
6.	Sulfuration du catalyseur	30
II.2.6.	Spécifications techniques des charges et produits de l'unité U200	30
a.	Spécification de la charge	30
b.	Spécification de produits (Platformat)	31
II.2.7.	Les avantages et les inconvénients de reformage catalytique semi régénératif	31
a.	Les avantages	31
b.	Les inconvénients.....	32
Partie 3.....		34
II.3.1.	Définition	35
II.3.2.	L'objectif du procédé.....	35

II.3.3.	Le but du procédé	35
II.3.4.	Principe de fonctionnement.....	35
II.3.5.	Spécification de la charge	36
II.3.6.	Description du procédé	38
a.	La section de réaction de l'unité de reformage CCR.....	38
b.	Section de récupération GPL et stabilisateur	41
II.3.7.	Les étapes de la régénération	43
1.	La combustion du coke	43
2.	L'oxychloration du catalyseur	43
3.	La calcination du catalyseur.....	43
4.	Refroidissement du catalyseur	44
5.	Réduction du catalyseur	44
II.3.8.	Spécification des produits	45
a.	Flux de reformat.....	45
b.	Flux de GPL.....	46
c.	Flux de gaz riche en hydrogène	47
II.3.9.	Les avantages et les inconvénients de reformage catalytique en continu	48
a.	Les avantages	48
b.	Les inconvénients.....	49
III.1.	Définition d'un catalyseur.....	51
III.2.	Différents types de catalyseur	51
III.3.	Mode d'action des catalyseurs solides	51
III.4.	Propriétés catalytiques	52
III.4.1.	Activité :	52
III.4.2.	Sélectivité :	53
III.4.3.	Stabilité.....	53
III.4.4.	Régénérabilité :	53
III.5.	Catalyseur CR 401 de reformage catalytique CCR.....	53
III.6.	Caractéristiques du catalyseur du reformage catalytique	54
III.7.	Fonctions du catalyseur CR401	55
III.7.1.	Fonction métallique :	55
III.7.2.	Fonction acide :	55
III.8.	Désactivation du catalyseur CR401 :	55
III.8.1.	Causes physiques :	55
III.8.2.	Empoisonnement par les impuretés :	55

III.8.3. Encrassement par cokage :	56
III.9. Système de circulation de CR 401 dans l'unité CCR 520 :	56
III.10. Circuit réactionnel de catalyseur dans l'unité CCR.....	57
IV.1. Analyses de laboratoire	61
IV.1.1. Teneur en carbone	61
IV.1.2. Teneur en chlore	61
IV.2 . Indice d'octane (ASTM D2699).....	62
IV.2 . 1. Principe.....	62
IV.2 . 2. Mode opératoire	62
IV.3. But de ce travail.....	64
IV.4. Comparaison de la composition de naphta et reformat dans les deux procédés	64
IV.4.1. Caractéristique de la charge.....	64
IV.4.2. Composition de la charge " PNA" (% vol).....	65
IV.4.3. Caractéristique du reformat	66
IV.4.4. Composition du reformat « PONA » (%vol).....	66
Interprétation de la figure III.1 et la figure III.2	68
Interprétation de la figure III.3	69
IV.5.....	70
IV.6. Comparaison des paramètres de marche et l'évolution de l'indice d'octane.....	72
IV.6.1. Paramètres de marche	72
IV.6.2. L'évolution de l'indice d'octane.....	72
IV.7. Comparaison entre l'unité 200 (SRR) et U520 (CCR).....	74
IV.7.1. Au niveau d'installation (unités à l'extérieur)	74
IV.7.2. Au niveau des variables opératoires	75
IV.7.3. Au niveau des analyses de laboratoire.....	76
IV.8. Comparaison des avantages et inconvénients	78
Recommandations :	79
Conclusion générale	81
Référence bibliographique	82

Liste des figures

Figure II.1 : Schéma du procédé semi régénératif	20
Figure II.2 : Section hydrotraitement + Section réactionnelle	22
Figure II.3 : Circuit tête et fond de débutaniseur	25
Figure II.4 : Schéma du procédé CCR.....	36
Figure II.5 : Section réaction de l'unité CCR	40
Figure II.6 : Section absorption HP de l'unité CCR.....	40
Figure II.7 : Section stabilisation et récupération des GPL	42
Figure II.8 : Les zones de régénération dans le régénérateur de l'unité CCR	45
Figure III.1 : L'évolution des différentes fractions de SRR	67
Figure III.2 : Evolution des différentes fractions de CCR.....	67
Figure III.3 : Optimisation de la qualité des produits dans les deux procédés de reformage catalytique.....	69
Figure III.4 : L'évolution de l'indice d'octane dans le SRR.....	73
Figure III.5 : L'évolution de l'indice d'octane dans le CCR.....	74
Figure III.6 : diagramme de différence entre le SRR et le CCR.....	77

Liste des tableaux

Tableau II.1 : Spécifications techniques de solvant léger et solvant lourd.....	30
Tableau II.2 : Spécifications techniques de la charge (solvant total).....	31
Tableau II.3 : Spécifications techniques de Platformat.....	31
Tableau II.4 : Composition et les propriétés de l'alimentation.....	37
Tableau II.5 : Impuretés maximales admissibles dans la charge d'alimentation	37
Tableau II.6 : Les différents composés de reformat de l'unité CCR.....	46
Tableau II.7 : Composition GPL.....	47
Tableau II.8 : Gaz riche en H ₂ , % en masse.....	48
Tableau III.1 : Caractéristique de la charge	64
Tableau III.2 : Composition de la charge " PNA " (% vol).....	65
Tableau III.3 : Caractéristique du reformat.....	66
Tableau III.4 : Composition du reformat « PONA » (%vol).....	66
Tableau III.5 : Corrélations du reforming catalytique (Martini et al. 2001).....	70
Tableau III.6 : Rendements des différents produits des deux unités de reforming	70
Tableau III.7 : Paramètres de marche	72
Tableau III.8 : Comparaison des avantages et inconvénients.....	78

Liste des abréviations

Abréviation

CCR

Ir

MRT

NO

NOP

Ppb

Ppm

Pt

Re

SRR

Sn

UOP

Signification

Reformage catalytique en continu

L'Iridium

Température maximale de réacteur

Indice d'octane

Pression de fonctionnement normale

Partie par milliard

Partie par million

Platine

Rhénium

Reformage catalytique semi
régénératif

L'Etain

Produits Pétroliers Universels

Résumé

Le reformage catalytique est un processus très important dans les raffineries. Il permet de produire de l'essence de haute qualité, qui a un indice d'octane élevé. Cela signifie que le reformage catalytique joue un rôle clé dans la production d'essence à haut indice d'octane. Le reformage catalytique est donc essentiel pour obtenir l'essence dont nous avons besoin. Il en existe deux types selon le mode de régénération du catalyseur : le semi-régénératif (SRR) et le continu (CCR). La principale différence réside dans l'arrêt nécessaire de l'unité pour la régénération dans le SRR. Le système peut utiliser un catalyseur à lit fixe ou mobile. Le CCR permet d'obtenir des reformats à indice d'octane élevé même avec une charge de faible qualité. Il assure une production continue d'hydrogène, avec une haute activité catalytique, un faible taux de recyclage et une pression d'environ 50 psig. Comme le procédé requiert un apport énergétique constant, l'intégration de la chaleur et de la masse peut optimiser la conception du système.

Mots clés : Reformage catalytique, Indice d'octane, Régénération du catalyseur, Régénération en continu et semi régénératif.

Abstract

In refineries, catalytic reforming is a crucial step in the production of high-octane petrol. There are two types, based on the catalyst regeneration method: semi-regenerative (SRR) and continuous (CCR). The main difference lies in the need to shut down the unit for regeneration in the SRR. The system can use either fixed-bed or moving-bed catalysts. The CCR process produces high-octane reformates even with low-quality feedstock. It ensures continuous hydrogen production, with high catalytic activity, a low recycle rate, and an operating pressure around 50 psig. Since the process requires a constant energy supply, integrating heat and mass can help optimize the system design.

Keywords: Catalytic reforming, Octane number, Catalyst regeneration, Continuous and semi-regenerative regeneration.

ملخص

يُعدّ الإصلاح التحفيزي من العمليات الأساسية في المصافي لإنتاج البنزين عالي الأوكتان. ويوجد منه نوعان حسب طريقة تجديد المُحفّز: الإصلاح شبه المتجدد (SRR) والإصلاح المستمر (CCR). يكمن الفرق الرئيسي في أن وحدة SRR تتطلب التوقف من أجل التجديد، بينما لا يحتاج CCR إلى ذلك. يمكن أن يستخدم النظام محفزاً ثابت الطبقة أو متحرك الطبقة. يتميز CCR بإنتاج إصلاحات ذات رقم أوكتان مرتفع حتى مع تغذية منخفضة الجودة، كما يوفر إنتاجاً مستمراً للهيدروجين، بنشاط تحفيزي عالٍ، ومعدل تدوير منخفض، وضغط تشغيل يبلغ حوالي 50 Psig. ونظراً لحاجة العملية إلى إمداد مستمر بالطاقة، فإن دمج الكتلة والحرارة يمكن أن يساهم في تحسين تصميم النظام.

الكلمات المفتاحية: الإصلاح التحفيزي، رقم الأوكتان، تجديد المُحفّز، التجديد المستمر وشبه المتجدد.

Introduction générale

Le catalytic reforming est une technologie importante dans le procédé de raffinement de pétrole. Il est utilisé pour transformer les naphthènes peu valorisables en des produits très recherchés, par exemple en carburants à indice d'octane élevé et en composants aromatiques pour l'industrie chimique du pétrole. Ce procédé repose sur des réactions complexes de réarrangement moléculaire, telles que la déshydrogénation, la cyclisation, l'isomérisation et l'hydrocraquage, qui modifient la structure des hydrocarbures afin d'améliorer leurs propriétés, en particulier l'indice d'octane. Ce dernier est un paramètre fondamental dans l'évaluation de la qualité des carburants automobiles, puisqu'il mesure leur résistance à l'auto-inflammation, un phénomène responsable du cliquetis dans les moteurs à essence.

Au fil des décennies, l'importance du reformage catalytique n'a cessé de croître, notamment sous l'effet de deux grands facteurs : d'une part, l'interdiction progressive du plomb dans les carburants, qui oblige les raffineries à produire des essences à haut indice d'octane par des moyens exclusivement technologiques ; d'autre part, le besoin constant de valoriser au maximum chaque coupe pétrolière tout en réduisant les coûts énergétiques et l'impact environnemental. Dans ce contexte, les unités de reformage sont devenues des outils stratégiques pour les raffineurs, non seulement pour la production de carburants de qualité, mais aussi pour l'approvisionnement en composés aromatiques et en hydrogène, ce dernier étant un sous-produit précieux pour d'autres procédés de raffinage comme l'hydrodésulfuration.

Deux principales configurations industrielles ont vu le jour pour répondre aux différentes contraintes de production : le reformage catalytique semi-régénératif (SRR), qui requiert une interruption périodique pour la régénération du catalyseur, et le reformage catalytique en continu (CCR), qui permet une régénération continue du catalyseur sans interrompre la production. Bien que basés sur les mêmes principes réactionnels, ces deux procédés présentent des différences notables en termes de conception, de rendement, de consommation énergétique, de gestion du catalyseur, de flexibilité opérationnelle et de coûts d'exploitation.

En face du problème de la concurrence dans le secteur des carburants et devant l'obligation de répondre à des normes environnementales qui se sont faites de plus en plus exigeantes, il est important pour les raffineries d'opter pour la technologie adéquate à leur stratégie industrielle.. C'est dans cette optique que s'inscrit ce mémoire, qui propose une étude

comparative entre les procédés SRR Et CCR. À travers une analyse technique, économique et opérationnelle, ce travail vise à évaluer les performances de chaque procédé et à identifier les critères clés permettant d'orienter le choix technologique selon les besoins spécifiques de production, les caractéristiques de la charge, les exigences environnementales et les objectifs de rentabilité.

Ce travail est constitué de quatre chapitres majeurs :

Chapitre premier : Il concerne l'ensemble des informations concernant la raffinerie d'Alger où a été menée cette étude. Il met en évidence son organisation, ses principales activités ainsi que son rôle dans le secteur du raffinage.

Le deuxième chapitre porte sur le procédé de reformage catalytique. Il se compose de trois sections.

- La première partie présente les généralités sur le reformage catalytique, en exposant ses objectifs, ses principes de fonctionnement et ses réactions principales.
- La deuxième partie est dédiée au reformage catalytique semi-régénératif (SRR), avec une description détaillée de son fonctionnement, de sa régénération et de ses spécificités techniques.
- La troisième partie traite du reformage catalytique en continu (CCR), en insistant sur les particularités de ce procédé moderne et sur les différences majeures par rapport au SRR.
- La quatrième étape est l'étape essentielle dans la procédure de reformage catalytique continu (CCR) car elle est responsable des réactions chimiques qui améliorent le niveau d'octane des carburants. Ses performances et sa régénération continue jouent un rôle essentiel dans l'efficacité de l'unité de CCR.

Enfin, la partie expérimentale est consacrée à une étude comparative entre les deux procédés (SRR et CCR), en s'appuyant sur des critères techniques, économiques et opérationnels afin d'évaluer les avantages, les limites et les conditions d'application de chacun.

Une conclusion générale permettra de récapituler les principaux acquis de cette étude et de proposer des perspectives pour une bonne amélioration.

Chapitre I Généralité sur l'entreprise

I.1. Présentation de l'entreprise

La raffinerie d'Alger est localisée à 5 kilomètres au sud d'El Harrach et à 20 kilomètres à l'est d'Alger, s'étendant sur une superficie de 182 hectares. Ce site a été sélectionné suite à une analyse du sol et à la détection d'une nappe aquifère indispensable pour l'approvisionnement en nourriture pour les systèmes de refroidissement. Créée le 31 décembre 1963.

Elle constitue un pilier stratégique de l'économie nationale.

En raison de son rôle dans l'industrie énergétique et de l'importance de ses activités, SONATRACH est couramment reconnue comme la principale compagnie pétrolière d'Afrique, souvent désignée sous l'appellation de « major africaine » [1].

I.2. Présentation de la raffinerie d'Alger

La raffinerie d'Alger, située à Sidi R'cine à l'est de la capitale, a été mise en service en 1964. Avec une capacité de traitement après rénovation d'environ 3,645 millions de tonnes par an, elle représente la deuxième plus grande raffinerie du pays. Elle est actuellement exploitée par la société nationale SONATRACH.

Dans le cadre de cette modernisation, la raffinerie s'est également équipée d'une salle de contrôle centralisée (CCR) assurant la gestion numérique des unités de production ainsi que la Supervision de leur sécurité, et d'un nouveau laboratoire destiné au contrôle de conformité des produits finis.

La raffinerie d'Alger produit des carburants répondant aux exigences de la norme Euro V, permettant ainsi de satisfaire 95 % des besoins en carburants de la région Centre de l'Algérie.

I.2.1. Description des principales installations

I.2.1.1. Unité de distillation atmosphérique du brut "U100 : Topping / ADU"

La mission de l'unité de distillation atmosphérique (ADU) consiste à séparer le pétrole brut dans le but de générer des mélanges directs de distillats (suite à des processus de traitement appropriés en aval) et des produits destinés à d'autres unités de transformation en aval. La matière première pétrolière est préchauffée par rapport au produit et à des reflux en circulation avant d'être fractionnée pour la première fois dans la colonne de prévaporisation. Elle consiste à séparer les différents hydrocarbures contenus dans le pétrole brut en fractions classée selon leur température d'ébullition. Elle produit les gaz légers, le naphta, le kérosène, le gazole et les résidus atmosphériques.

I.2.1.2. Unité d'hydrotraitement du naphta "U500 : NHT "

l'unité de traitement du naphta est cruciale dans le processus de raffinage du pétrole brut. Elle a pour principale fonction d'enlever les contaminants comme le soufre, l'azote et les composés métalliques présents dans le naphta. Cette étape est nécessaire pour protéger les catalyseurs utilisés dans les autres unités. Elle offre des matières premières hydrotraitées pures pour approvisionner l'unité de reformage catalytique (CCR) et l'unité d'isomérisation. Le naphta traité dans l'unité NHT provient généralement de la colonne de distillation atmosphérique.

I.2.1.3. Unité de reformage catalytique "U520 : CCR "

Le reformage catalytique vise à convertir les composés naphténiques, caractérisés par un indice d'octane bas, en substances aromatiques à indice d'octane supérieur,, plus un gaz chargé en hydrogène. Le naphta traité dans cette unité provient de la distillation.

I.2.1.4. Unité d'isomérisation "U510 " :

L'isomérisation est un procédé destiné à convertir les paraffines linéaires en paraffines ramifiées afin d'améliorer leur indice d'octane. Le naphta léger (C5-C6) constitue la charge principale de cette unité. Le produit obtenu, appelé isomérat dans le domaine pétrolier.

I.2.1.5. Unité de reformage catalytique "U200 : Platforming "

Cette unité a le même but que l'unité 520 qu'est l'amélioration de l'indice d'octane des solvants lourds et légers produits par la distillation atmosphérique.

I.2.2. Les autres installations

- Unité de traitement de gaz ;
- Unité catalytique de fluide résiduel ;
- Un laboratoire de vérification de la qualité des produits;
- Deux stations de traitement des eaux ;
- Deux chaudières à vapeur ;
- Des espaces de stockage pour les produits finis et divers liquides..

Chapitre II

Le reformage catalytique

Partie1
Généralité sur le reformage
Catalytique

II.1.1. Définition

Le reformage catalytique est un procédé essentiel dans l'industrie pétrolière, utilisé pour transformer certaines fractions légères du pétrole, comme le naphta, en produits de grande valeur, notamment l'essence à haut indice d'octane et des composés aromatiques indispensables à la pétrochimie. Ce procédé permet d'optimiser la qualité des combustibles tout en produisant de l'hydrogène, un sous-produit crucial pour d'autres étapes du raffinage. Grâce à l'utilisation de catalyseurs spécifiques et à des modalités contrôlées de pression et de température, le reformage catalytique modifie la structure chimique des hydrocarbures pour les rendre plus performants. En plus d'améliorer les propriétés des carburants, ce processus contribue à répondre aux besoins de plus en plus exigeants en matière de performance énergétique et d'impact environnemental.

Ainsi, le reformage catalytique est un outil clé pour les raffineries modernes. Il allie innovation technologique et efficacité économique, tout en jouant une fonction essentielle dans le processus de production des carburants et des produits pétrochimiques.

II.1.2. Historique de reformage catalytique

Le reformage catalytique a changé pour s'adapter à la demande de combustibles de meilleure qualité. Dans les années 1920-1930, on utilisait des procédés thermiques, mais ils étaient peu efficaces et produisaient beaucoup de sous-produits indésirables. Tout a changé en 1949 avec l'arrivée du procédé Platforming, développé par UOP, qui utilisait des catalyseurs à base de platine. Cela a marqué le début du reformage moderne.

Au fil des années, des améliorations comme l'ajout de métaux (rhénium) et la régénération continue des catalyseurs ont rendu le procédé plus efficace et plus fiable. Ces innovations ont permis de créer des combustibles à indice d'octane élevée, de l'hydrogène et des matières premières essentielles à la pétrochimie.

Aujourd'hui, le reformage catalytique est indispensable dans les raffineries. Il a été optimisé pour produire des carburants performants tout en répondant aux exigences environnementales et en réduisant son impact.

II.1.3. Principe de reformage catalytique

Le reformage catalytique du naphta a subi une évolution rapide au cours des quarante dernières années, devenant un des procédés les plus cruciaux de l'industrie du raffinage. Ce processus a pour objectif de convertir une fraction pétrolière à faible indice d'octane, tel que le naphta lourd, en essence à indice d'octane élevé. Pour cela, on transforme les alcanes linéaires en alcanes ramifiés et on élève la concentration en composés aromatiques par la déshydrogénation des cycloalcanes ou par la déhydrocyclisation des alcanes., le tout réalisé de manière catalytique.

Le reformage se déroule à une température élevée, autour de 530 °C, bien supérieure à celle du craquage. Il emploie un catalyseur en platine, ce qui explique son nom "Platforming". Ce processus permet d'obtenir entre 75 % et 80 % d'essence de reformage à élevé indice d'octane, des gaz liquides, et environ 1 % en poids d'hydrogène.. Cet hydrogène, aujourd'hui considéré comme un réactif précieux, est utilisé pour des opérations telles que la désulfuration des produits.

Le mélange final contient une forte proportion de composés aromatiques, notamment le benzène, le toluène et le xylène, qui sont non seulement des composants clés de certaines huiles mais également des matières premières pour le secteur chimique. Le reformage catalytique se réalise à des pressions variant de 10 à 20 atmosphères, en utilisant l'hydrogène généré par la réaction, ce qui prévient la formation de coke. [2].

II.1.4. Les réactions mises en jeu

Le reformage catalytique, c'est un procédé essentiel pour transformer le pétrole en une essence de meilleure qualité. Imagine que nous cherchons à enrichir cette essence en composés aromatiques, ces molécules qui rendent le carburant plus performant. Pour cela, on utilise quatre grandes réactions chimiques :

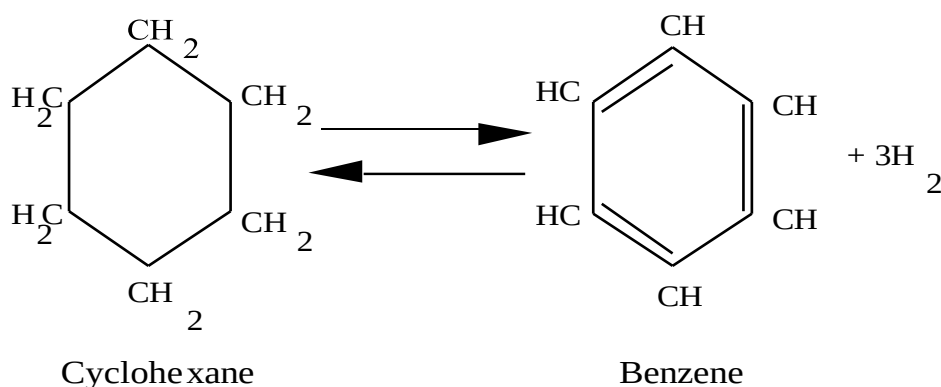
- La déshydrogénation des naphènes en aromatique ;
- L'isomérisation des paraffines;
- La déshydrocyclisation des paraffines;
- Hydrocraquage des paraffines et des naphènes.

a. La déshydrogénation des naphènes en aromatique

Les composés naphéniques tels que cyclohexane, méthylcyclohexane, diméthylcyclohexane jusqu'aux naphènes C10 sont déshydrogénés respectivement en benzène, toluène, xylènes, aromatiques en C9 et C10 avec la production de 3 moles d'hydrogène par mole de naphène.

Exemple déshydrogénation du cyclohexane [2].

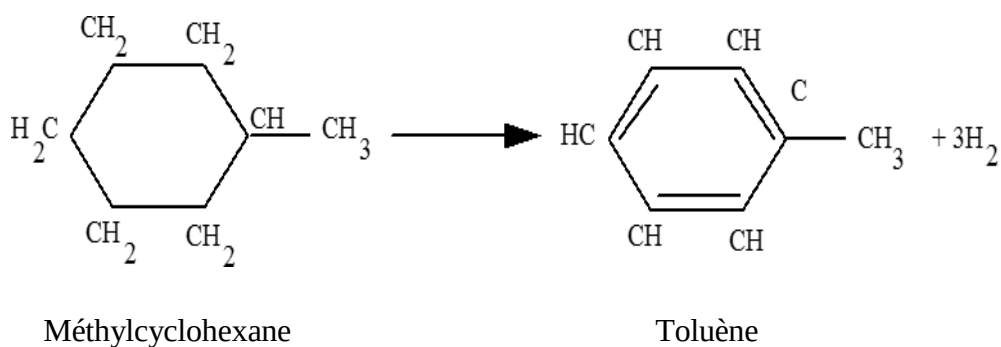
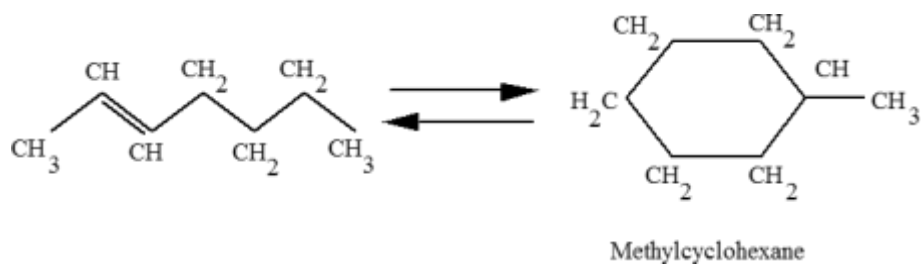
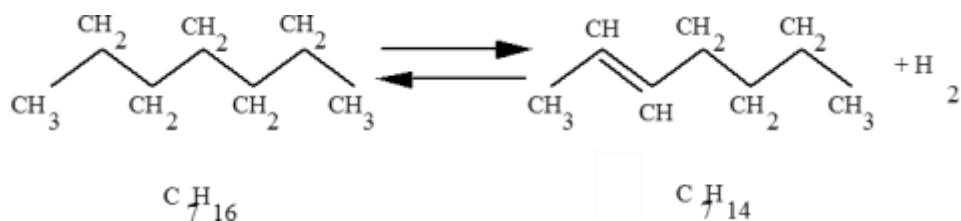
La réaction du cyclohexane, par exemple, s'écrit de la façon suivante :



Cette réaction permet d'obtenir NO très élevés. Elle est fortement endothermique ($\Delta H = 210$ kJ/mol), ce qui signifie qu'elle est favorisée par des températures élevées et des pressions réduites. Sur le plan cinétique, elle se distingue comme la réaction la plus rapide parmi les réactions de reformage catalytique.

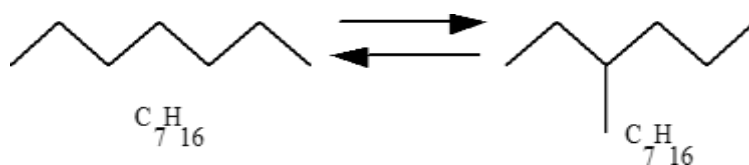
b. Déshydrocyclisation des paraffines

Il s'agit d'un procédé à plusieurs étapes qui s'applique soit aux paraffines normales (linéaires), soit aux isoparaffines (ramifiées). Ce procédé met en jeu une déshydrogénation avec dégagement d'une mole d'hydrogène suivi par un réarrangement moléculaire pour former un naphène et la déshydrogénation du naphène qui s'ensuit. Exemple : déshydrocyclisation de n-Heptane [3].



La déshydrocyclisation des paraffines est une réaction encore plus endothermique que la déshydrogénation, avec une enthalpie de réaction de $\Delta H = 250 \text{ kJ/mol}$. Elle s'accompagne d'une augmentation du nombre de moles, ce qui la rend favorable à des températures très élevées et des pressions faibles [3].

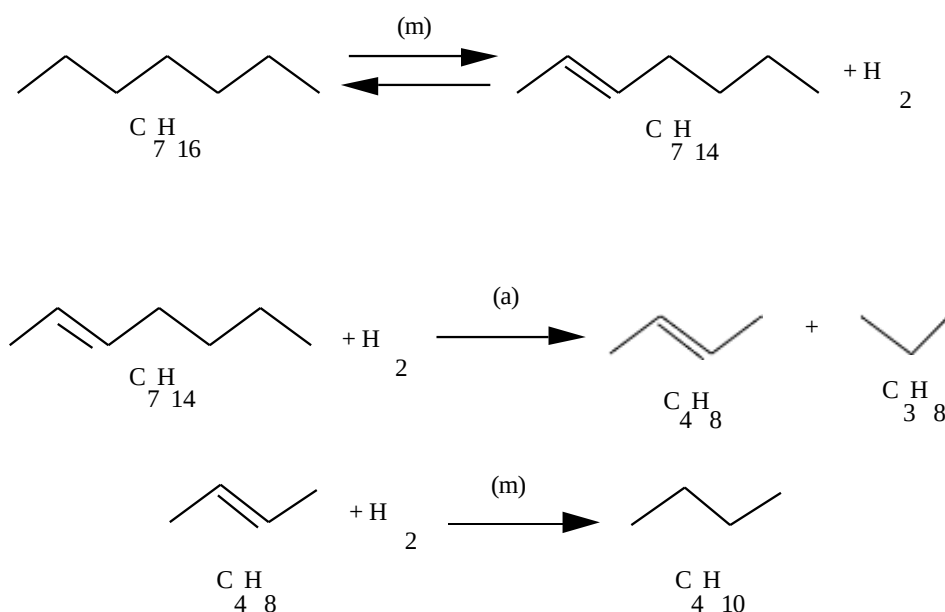
c. Isomérisation des paraffines linéaires



Elle produit une légère augmentation de l'indice d'octane. D'un point de vue cinétique les hautes températures favorisent l'isomérisation mais la pression partielle d'hydrogène est indifférente. Ces réactions sont rapides, légèrement exothermiques et sont sans incidence sur le nombre d'atomes de carbone. Exemple : isomérisation des n-Heptane [3].

d. Hydrocraquage des paraffines et des naphthènes

L'hydrocraquage affecte soit les paraffines (normales ou iso), soit les naphthènes. Il implique à la fois la fonction acide et la fonction métallique du catalyseur. Dans une certaine mesure, il constitue une réaction parallèle à la Deshydrocyclisation des paraffines. Il peut se schématiser en une première étape de déshydrogénation impliquant la fonction métallique du catalyseur, suivie par une rupture de l'oléfine résultante et l'hydrogénation de l'oléfine à chaîne courte qui s'ensuit. La deuxième réaction est favorisée par la fonction acide du catalyseur [3].



Il s'agit d'une réaction de craquage qui entraîne la fragmentation des molécules de solvant en molécules plus petites de type oléfiniques. Toutefois, en présence d'hydrogène, ces oléfines sont rapidement hydrogénées pour former des paraffines saturées [3].

- La réaction de craquage nécessite de la chaleur, alors que la réaction d'hydrogénation libère de la chaleur, ce qui rend la réaction globale exothermique.
- L'Hydrocraquage est une réaction lente, irréversible et nécessite de l'hydrogène.

C'est une réaction exothermique avec chaleur de réaction:

- $\Delta H = + 45 \text{ kJ/mol}$ pour les paraffines et l'hydrogénolyse
- $\Delta H = + 90 \text{ kJ/mol}$ pour les naphènes

II.1.5. Les catalyseurs

Le catalyseur reste l'élément central du procédé de reformage, jouant un rôle clé dans l'activation des réactions souhaitées et assurant la viabilité commerciale du reformage catalytique. Tous les catalyseurs contemporains proviennent du platine sur alumine chlorée, une technologie lancée en 1949 par UOP (Universal Oil Products). Ce catalyseur se trouve sous forme de billes (employées dans les lits fixes et mobiles) ou d'extrudés (utilisés dans les lits fixes), ayant des diamètres d'environ 1,2 à 2,2 mm.

Le catalyseur est constitué d'un support, généralement à base d'alumine (Al_2O_3), associé à des métaux catalytiquement actifs, tels que le platine, qui participent aux réactions de reformage. La concentration de métal dans le catalyseur est restreinte à environ 1 % pour assurer une répartition optimale des particules métalliques sur la surface et au sein des pores du support. L'acidité du substrat est habituellement contrôlée par l'incorporation d'un faible volume de composés chlorés dans la charge d'alimentation.

L'amélioration des catalyseurs à base de platine peut être obtenue par l'ajout d'un second métal, donnant lieu à des catalyseurs bi- ou multimétalliques. Aujourd'hui, les catalyseurs industriels à base de Pt-Re et Pt-Ir sont couramment employés dans les procédés de SRR, alors que les catalyseurs à base de Pt-Sn sont employés dans les procédés de CCR [4-5].

Il est largement reconnu que l'incorporation d'un second métal réduit la vitesse de formation de coke, entraînant ainsi une amélioration de la stabilité et de la sélectivité du catalyseur qui a été réalisée récemment, en revanche, de nombreuses recherches ont essayé d'optimiser l'efficacité des catalyseurs bimétalliques en modifiant le support [6-7] ou bien par ajout d'un troisième ou encore un quatrième métal [8-9].

a. Désactivation des catalyseurs

La dégradation de la stabilité du catalyseur à bifonctionnel est associée à l'évolution de ses deux fonctions. La fonction acide se détériore en raison de la réduction de la taille du support, de la perte de chlore, ou encore de la neutralisation des sites acides par le dépôt de coke. Quant à la fonction métallique, elle peut subir une réduction de surface par recristallisation ou être empoisonnée par des dépôts de coke ou par des impuretés présentes dans la charge. Ainsi, la formation des oléfines ou dioléfines intermédiaires produite in-situ provoque la formation de coke. Par exemple, dans les réactions d'isomérisation, méthylcyclopentane produit méthylcyclopentène comme produit intermédiaire avant de former le cyclohexane. Ce produit intermédiaire peut également former par déshydrogénation le méthylcyclopentadiène, et donc précurseur de la formation de coke. Ainsi, Beltramini et col [10] ont confirmé que le méthylcyclopentadiène peut subir une réaction de type Diels-Alder pour former des espèces aromatiques polynucléaires. Effectivement, il est généralement admis que le coke est composé des espèces insaturées polycycliques formées par les oléfines comme précurseurs.

b. Régénération des catalyseurs

La proportion de coke peut fluctuer de 1 à 14% du poids du catalyseur en fonction des conditions et du réacteur. La régénération est généralement effectuée en présence d'oxygène, elle est conduite d'une façon progressive en augmentant la quantité d'oxygène de 2 à 15% dans un gaz inerte et la température de façon à ne pas dépasser 500°C, pour éviter des surchauffes locales préjudiciables au support et au platine ; le coke est ramené à 0,2%. La régénération peut être réalisée :

- Ainsi de manière cyclique grâce à un réacteur additionnel dans les processus de régénération fréquente, tous les quatre jours par exemple.
- Soit en discontinu en interrompant l'installation, dans les procédés semi-régénératifs, après une période de fonctionnement qui peut varier de 3 à 12 mois.
- Soit en continu sans arrêter l'installation grâce à un régénérateur en continu.

a. Les poisons du catalyseur

Il existe deux types d'empoisonnement du catalyseur :

- L'empoisonnement permanents, dans lequel l'activité du catalyseur est définitivement perdue et peut pas être restaurée.
- L'empoisonnement temporaire, où l'activité peut être récupérée après élimination du poison responsable.

1. Poisons permanents**Arsenic**

Il montre une affinité remarquable pour le platine, avec lequel il crée un alliage Pt-As. Sa concentration dans la charge doit être inférieure à 0,0001 ppm afin d'éviter une désactivation significative du catalyseur.

Plomb

Son effet est moins prononcé que celui de l'arsenic, mais sa concentration dans la charge doit néanmoins rester inférieure à 0,05 ppm.

Mercure et Cuivre

La présence de ces métaux dans la composition de reforming entraîne une désactivation rapide du catalyseur. Dans ce cas, la seule option restante est souvent la récupération du platine contenu dans le catalyseur. Toutefois, Ces deux toxines peuvent être éliminées grâce à un prétraitement approprié. Le mercure et le cuivre, en particulier, doivent être présents à des concentrations inférieures à 0,05 ppm dans la charge.

2. Poisons temporaires**Le soufre**

Le H_2S peut réagir avec le platine pour former des sulfures métalliques, ce qui réduit l'activité de déshydrogénation-hydrogénation du catalyseur. Le rhénium, quant à lui, est encore plus sensible au soufre et ne retrouve pas facilement son activité après un empoisonnement.

La spécification requise est généralement inférieure à 3 ppm de soufre.

L'azote

Les composés azotés présents dans la charge d'alimentation génèrent du NH_3 dans les conditions du reforming. L'ammoniac peut s'adsorber sur les sites acides du catalyseur ou réagir avec le chlore pour former du chlorure d'ammonium, ce qui diminue la fonction acide du catalyseur et réduit son activité en isomérisation. Toutefois, cette perte d'activité reste réversible, à condition que la charge soit exempte d'azote et que le catalyseur soit correctement réactivé par un apport approprié en chlore.

Monoxyde de carbone et dioxyde de carbone

Il peut former des complexes avec le platine, entraînant une intoxication irréversible du catalyseur. De plus, le dioxyde de carbone peut être transformé en monoxyde de carbone, un composé également toxique pour le catalyseur.

Partie 2

Le reformage catalytique semi régénératif

II.2.1. Définition

Le reformage semi-régénératif est un procédé utilisé pour convertir le naphta de raffinerie de pétrole distillé à partir de pétrole brut (possédant un faible indice d'octane) en produits liquides à haut indice d'octane appelées reformés, on désigne ce type de procédé de cette manière car la régénération du catalyseur cause l'arrêt de l'installation à la fin du cycle.

II.2.1. Principe de fonctionnement

C'est le plus ancien procédé de reformage utilisé pour la production d'essence et de composés aromatiques riches, comme illustré dans la **Fig.II.1**. Il comporte généralement trois ou quatre réacteurs en série avec un système de catalyseur à lit fixe, qui nécessitent un arrêt environ une fois tous les six mois à deux ans pour la régénération in situ du catalyseur. L'activité du catalyseur diminue progressivement en raison de la formation de coke et affecte le rendement des aromatiques et du sous-produit hydrogène. Pour garder la conversion de réaction assez stable, la température du réacteur est rehaussée lorsque l'activité du catalyseur diminue. Pour maximiser le temps entre deux intervalles de régénération, ces premières unités fonctionnaient à des pressions élevées (200 à 300 psi) qui aident à réduire le taux de désactivation du catalyseur par cokéfaction. Ce procédé peut atteindre un indice d'octane compris entre 85 et 100, selon la matière première, les qualités de l'essence et les additifs requis. Dans le SRR, le catalyseur Pt-Re est généralement utilisé car il permet une tolérance élevée aux niveaux de coke avec un processus de régénération simple et permet une pression de fonctionnement plus faible [11].

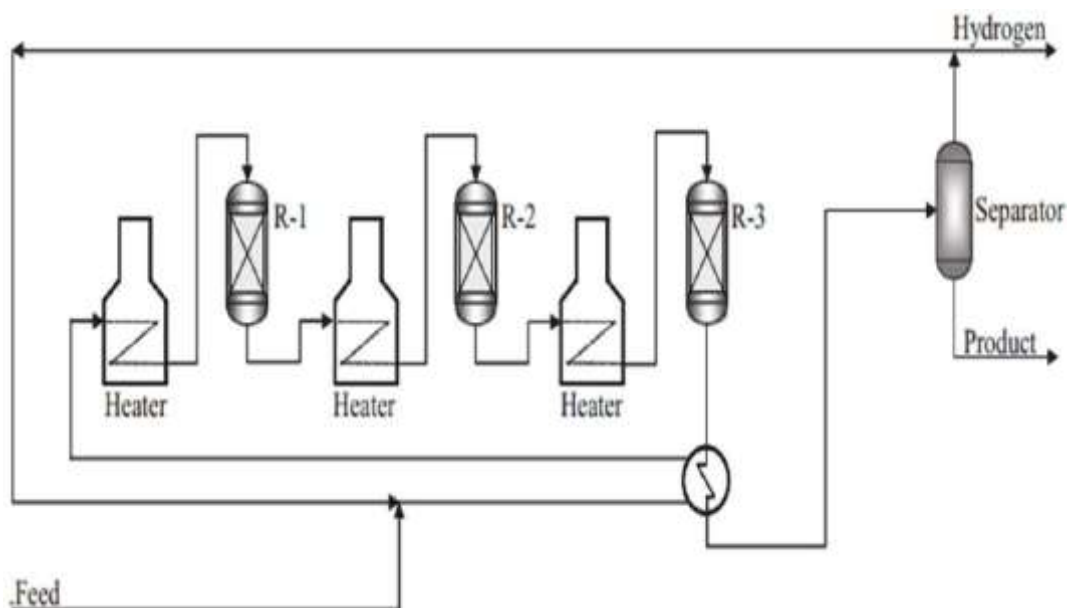


Figure II.1 : Schéma du procédé semi régénératif

II.2.3. Description de l'unité

a. Circuit catalytique

1. Circuit du réacteur de garde R-201

La charge (solvant), provenant soit de l'unité 100, soit des bacs A 102 et A 104, est reprise par la pompe P 204 A/B, puis refoulée vers deux batteries d'échangeurs montées en parallèle : E 208 D, C, B d'un côté, et E 208 F, G, H de l'autre représenté **Fig.II.2**. La répartition entre ces deux batteries est assurée par les régulateurs de débit FRC.214 et FRC.215. En aval des vannes de régulation FRCV, l'hydrogène recyclé, issu du compresseur K.201, est injecté.

Dans les échangeurs E 208, la chaleur récupérée de l'effluent du troisième réacteur R.204 permet de chauffer la charge destinée au réacteur R.201 jusqu'à une température de 357 °C, provoquant ainsi une vaporisation partielle.

Le réacteur R.201, appelé réacteur de garde, est rempli d'un catalyseur de type Hydrobon. Sa fonction est d'assainir la charge en capturant certains polluants tels que le plomb et l'arsenic, qui peuvent empoisonner le catalyseur du reforming catalytique en se liant au platine. Les vapeurs présentent une composition quasi identique à l'entrée et à la sortie du réacteur

R.201. L'effluent en sortie passe ensuite dans les échangeurs E 208 A et E, où il est réchauffé de 357 °C à 443 °C par l'effluent du réacteur R.204. Il pénètre ensuite dans le four F 202, où il est chauffé à la température requise pour la réaction de platforming.

2. Circuit réaction du platforming

Il se compose de trois réacteurs, chacun étant précédé d'un four pour atteindre les températures désirées après que la chaleur ait été utilisée par les réactions.

3. Circuit effluent

L'effluent le réacteur antérieur, à une pression de 31,6 bars et à une température de 527 °C, est utilisé pour réchauffer le solvant de charge à travers les échangeurs E 208 A, B, C, D, E, F, G et H. À la sortie de ces échangeurs, l'effluent du réacteur R 204 affiche une pression de 30 bars et une température de 150 °C.

Il est ensuite refroidi dans un premier temps par l'aéroréfrigérant E 209Ar jusqu'à 49 °C, puis par deux échangeurs à eau, E 209 A et B, jusqu'à 38 °C. L'effluent ainsi refroidi entre dans le ballon D 203, dont l'objectif est de dissocier la plateforme de l'hydrogène généré lors des réactions antérieures.

4. Circuit gaz de recyclage

Les gaz de recyclage provenant du ballon D203, sortant à une température de 38 °C et sous une pression de 28 bars, sont repris par le compresseur K.201. Après compression, Ils sont dirigés vers les deux circuits de charge, placés entre les vannes de régulation FRCV 214 et FRCV 215, puis dirigés vers les échangeurs E 208 H et E 208 D.

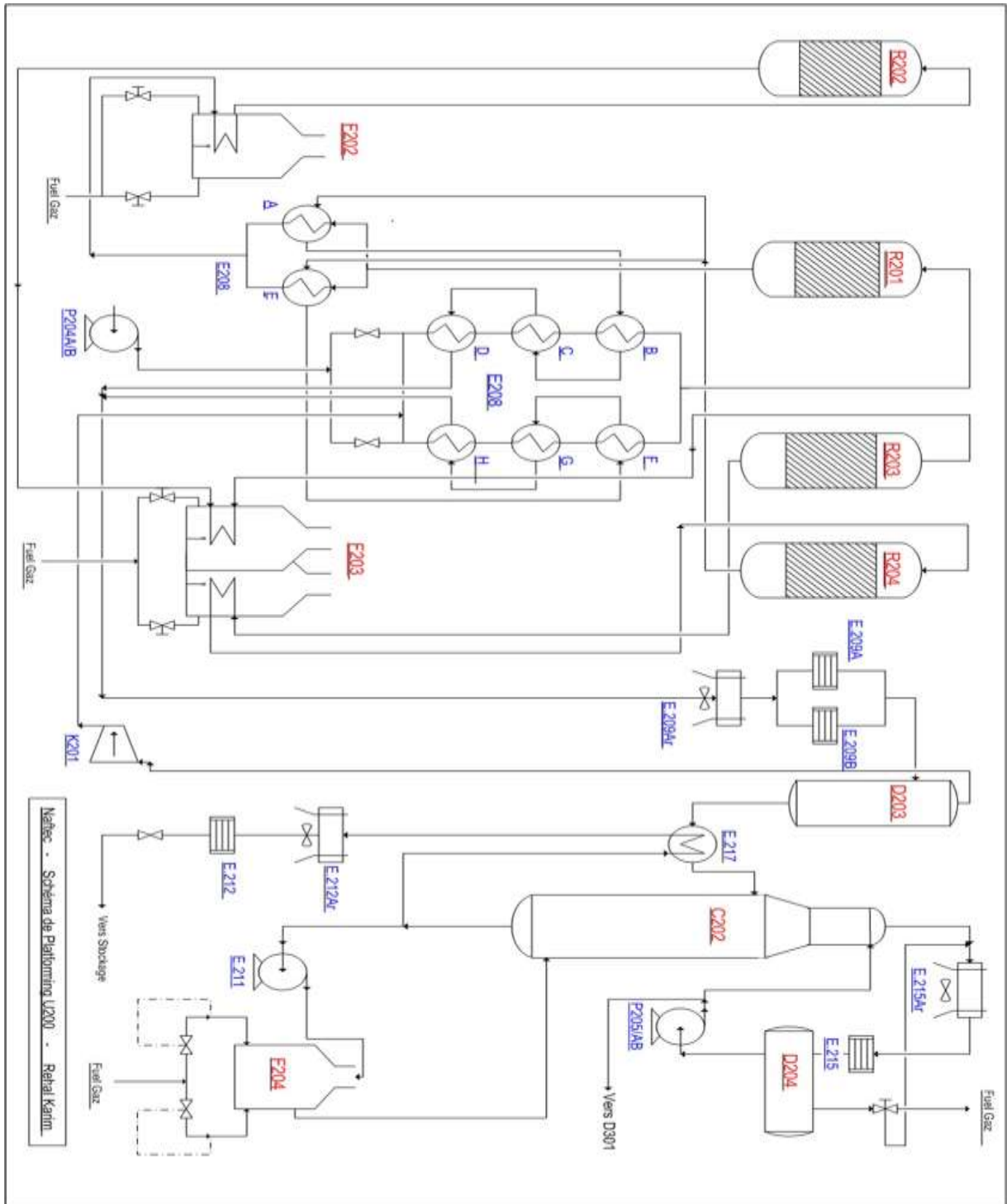


Figure II.2 : Section hydrotraitement + Section réactionnelle [3]

b. Circuit de stabilisation "Débutaniseur C-202" (colonne de stabilisation)

La colonne a pour objectif de stabiliser le platformat, c'est-à-dire d'en éliminer les butanes et les composés plus légers, qui seront ensuite traités dans l'unité de traitement de gaz (Gas Plant).

L'effluent refroidi en sortie du troisième réacteur est recueilli au fond du ballon D 203, ensuite, il traverse l'échangeur E 211, où il est chauffé par le fluide stabilisé provenant de la base de la colonne C 202. Ce mélange entre ensuite dans le Débutaniseur au 15^e plateau, à une pression de 21 bars et à une température de 152 °C, la Fig.II.3 présente un schéma explicatif de cette colonne.

1. Circuit tête du Débutaniseur

Les vapeurs d'hydrocarbures en sortie de la colonne C 202, à une pression de 21 bars et une température de 77 °C, sont partiellement condensées en traversant l'aéroréfrigérant E 215 Air.

Les produits en sortie de l'aéroréfrigérant E 215 Air, à une température de 49 °C, passent ensuite par le condenseur E 215 avant d'atteindre le ballon D 204 à 38 °C. La pression dans ce ballon est régulée de manière constante par la vanne de régulation PRC203 qui relâche la phase gazeuse excédentaire vers le gaz combustible par le biais du FR 211.

La phase liquide recueillie dans le ballon D 204 est reprise par l'une des pompes P 205 A ou P 205 B. Une portion de ce liquide est réintroduite en reflux au sommet du Débutaniseur, au niveau du 30^e plateau. Le débit de ce reflux, enregistré par le débitmètre FR 210, est régulé par la vanne de contrôle TRC 209 afin de maintenir la température de tête de la colonne. L'autre partie, composée principalement de butane et de composés plus légers, est dirigée vers le ballon D 301 de l'unité Gas Plant. Son débit est enregistré par le débitmètre FR 209. Par ailleurs, le régulateur de niveau LRC 201 assure la stabilité du niveau de liquide dans le ballon D 204.

2. Circuit fond du Débutaniseur

Le fond de la colonne C 202 contient du platformat stabilisé, destiné à la production d'essences légères et lourdes. Les conditions opératoires y sont maintenues à 260 °C et 21 bars afin d'éliminer le butane et les fractions plus légères du liquide. Le produit de fond, à une température de 247 °C, traverse l'échangeur de chaleur E 211, où il sert à réchauffer le reformat non stabilisé issu du ballon D 203. Il est ensuite refroidi successivement dans un aéroréfrigérant

à air, puis dans un échangeur de chaleur à eau.

Pour assurer la stabilité des conditions opérationnelles, en particulier la température et la pression, le taux de liquide dans la colonne C 202 est maintenu constant par le régulateur de niveau LC 205, qui agit sur la vanne LCV 205 située en aval de l'échangeur E 212.

Afin d'assurer une séparation efficace des composants, la température à la base de la colonne C 202 est maintenue à 260 °C à l'aide d'un système de rebouilleur. Pour cela, une portion du produit de fonds est aspirée par la pompe P 211, puis envoyée vers le four de rebouilleur F 204. À la sortie du four, le fluide atteint une température de 271 °C et est réinjecté à la base de la colonne C202, juste en dessous du plateau n°1. Cette injection permet la vaporisation des constituants les plus volatils, favorisant ainsi le stripping du platformat.

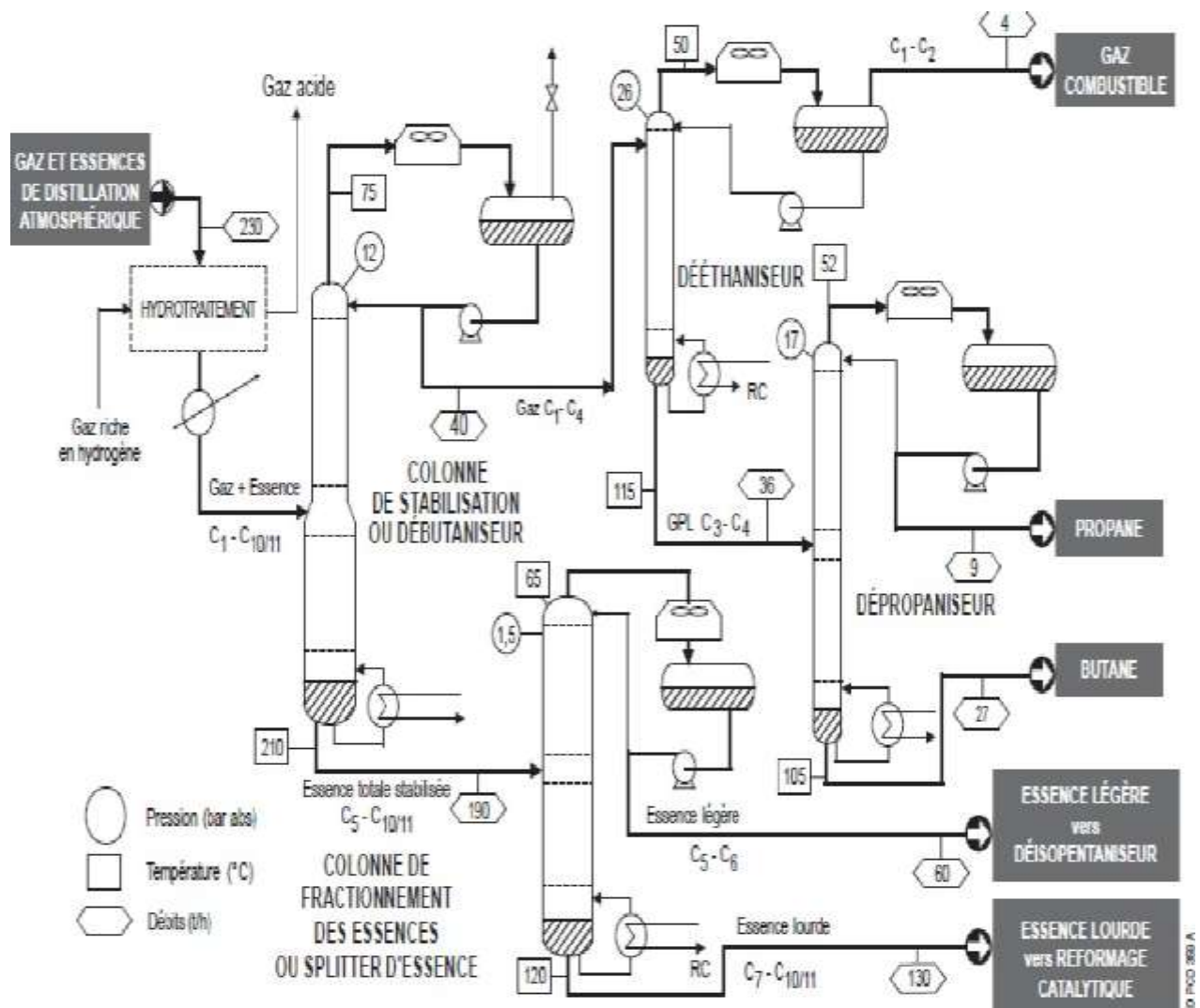


Figure II.3 : Circuit tête et fond de débutaniser [3]

II.2.4. Variables opératoires de l'unité U200

Les variables opératoires influençant le nombre d'octane (NO) à une plus ou moins grande échelle où la vie du catalyseur, sont :

- ❖ Taux H_2/HC ;
- ❖ Température ;
- ❖ Débit de charge (vitesse spatiale) ;
- ❖ Pression de marche ;
- ❖ Age du catalyseur ;
- ❖ Teneur en eau ;

- ❖ Teneur en chlore ;
- ❖ Poisons du catalyseur.

a. Taux hydrogène / charge (H_2/HC)

Les réactions se produisant dans le procédé de platforming peuvent être soit productrices, soit consommatrices d'hydrogène. Par ailleurs, le craquage des molécules paraffiniques génère des dépôts de carbone sur le catalyseur, provoquant une réduction de son efficacité. La présence d'hydrogène joue un rôle essentiel en limitant ces dépôts, notamment par recombinaison avec le carbone formé. Il est donc crucial de maintenir un rapport hydrogène/charge suffisant pour préserver l'efficacité du catalyseur et assurer la stabilité du procédé.

b. Température

C'est la variable qui influence le plus le nombre d'octane (NO). Pour compenser une variation du débit de charge tout en maintenant une même sévérité, donc un NO constant, l'expérience montre qu'il est possible d'intervenir en conservant une densité de charge équivalente.

Pour + 1NO $\pm$ 1,8°C pour NO entre 80 et 85

Pour + 1NO $\pm$ 2,2°C pour NO entre 90 et 95

c. Débit de charge (vitesse spatiale)

Une diminution du débit de charge à température égale provoque une augmentation de la sévérité (NO) et inversement. Il existe une règle impérative :

- ❖ Réduire la température avant de baisser la charge.
- ❖ Augmenter la charge avant de monter la température.

Pour permettre le contrôle de la sévérité d'une marche, on considère le lien entre le flux de charge en (barils). sur le volume de catalyseur (livres). Le rapport varie entre 1 et 1.4.

d. Pression de marche

Une diminution de la pression favorise le dépôt de coke sur le catalyseur, en réduisant la pression partielle d'hydrogène, ce qui abaisse le rapport H_2/HC . En revanche, elle augmente le

taux d'aromatisation. À l'inverse, une élévation de la pression stimule les réactions. d'hydrocracking, tout en protégeant le catalyseur contre le dépôt de coke.

e. Age du catalyseur

La longévité d'un catalyseur n'étant pas illimitée, son âge est évalué en calculant la relation entre le volume global de charge traité (exprimé en barils) et le poids total du catalyseur (exprimé en livres). Plus ce rapport augmente, indiquant un vieillissement du catalyseur, plus il est nécessaire d'élever les températures de réaction afin de maintenir les performances du procédé.

À sévérité constante pour un même nombre d'octane (NO), lorsque le fonctionnement du procédé devient non rentable, le catalyseur est régénéré puis remis en service. Toutefois, sa durée de vie peut être écourtée par des erreurs d'exploitation ou par la présence de poisons permanents qui altèrent irréversiblement son activité.

f. Teneur en eau

L'eau en grande quantité provoque un lavage du chlore donc diminue la fonction acide du catalyseur qui influencerait sur les réactions tel que, une chute de la réaction d'hydrocracking.

La teneur admissible dans la charge est de 20 ppm maximum dans le gaz de recyclage, elle est de 5 à 6 fois la teneur dans la charge.

g. Teneur en chlore

La teneur en chlore du catalyseur est à maintenir au voisinage de 0,8% poids. Avec l'eau injectée dans la charge, une partie du chlore est perdue pour cela, il faut procéder à une injection continue de chlore dans la charge. L'injection se fait sous forme de TCE (tétrachlorure d'éthylène).

Au démarrage avec catalyseur neuf ou après régénération, on procède à une injection massive de chlore pour emmener le catalyseur à sa teneur normale.

h. Poisons du catalyseur

1. Poisons permanents

Arsenic : Provient du brut.

Mercure : Des dispositifs de régulation pour cela, les appareils à mercure sont prohibés dans le platforming.

Plomb : Produits éthyloxy non conformes expédiés aux slops.

2. Poisons temporaires

Azote : Empoisonnement temporaire, il se convertit à chaud en NH_3 et s'attache au catalyseur réduisant sa capacité acide.

Soufre : Empoisonnement temporaire, il s'associe à de l'hydrogène produisant de l' H_2S que l'on rencontre dans les gaz de recyclage.

II.2.5. Les étapes de régénération du catalyseur

a. Critères opérationnels de régénération du catalyseur

L'exigence de la régénération du catalyseur de platforming est établie par l'un des paramètres ou par les perturbations suivantes :

- ❖ La température limite entrée réacteur a été atteinte ;
- ❖ La limite du rendement économique a été atteinte ;
- ❖ La chauffe des fours a atteint sa limite ;
- ❖ Une teneur élevée en soufre. ;
- ❖ Problème d'équilibre eau chlore.

b. Les procédés de régénération du catalyseur

La procédure de régénération du catalyseur de Platforming comprend les étapes suivantes :

- ❖ Phase de combustion de carbone ;
- ❖ Phase d'oxychloration ;
- ❖ Calcination ;
- ❖ Refroidissement ;
- ❖ Réduction ;
- ❖ Sulfuration.

1. La combustion de carbone

L'objectif principal de cette étape est d'éliminer les dépôts de coke accumulés à la surface du catalyseur pendant la réalisation des réactions de reformage catalytique. Le coke bloque les sites actifs du catalyseur et réduit leur efficacité catalytique. La combustion est obtenue grâce à l'injection d'un flux d'air à une température contrôlée.

2. Oxychloration du catalyseur

Cette étape vient juste après la combustion et consiste à faire passer un mélange de gaz contenant du chlore avec l'oxygène sur le catalyseur. Cette étape permet surtout de bien répartir à nouveau les métaux actifs, comme le platine et le rhénium.

3. Calcination du catalyseur

La calcination se fait après l'oxychloration et consiste à chauffer le catalyseur en présence d'air à une température élevée, pour sécher l'humidité du catalyseur.

4. Refroidissement du catalyseur

Dans cette étape le catalyseur doit être refroidi lentement et de manière contrôlée avant de passer aux étapes suivantes. Généralement ce refroidissement se fait sous un flux d'azote ou d'un autre gaz inerte, pour éviter tous les contacts directs avec l'air. L'objectif est de faire baisser la température progressivement, Sans provoquer de chocs thermiques qui fragiliseraient la structure du catalyseur.

5. Réduction du catalyseur

La réduction consiste à faire passer un flux d'hydrogène sur le catalyseur à une température contrôlée. Cette étape permet de transformer les oxydes métalliques formés précédemment en métaux actifs, tels que le platine sous sa forme métallique. Dans ce cas le catalyseur retrouve son efficacité. Donc la réduction sert à réactiver le catalyseur.

6. Sulfuration du catalyseur

La sulfuration aide à équilibrer l'activité et améliorer la sélectivité du catalyseur pour les réactions de reformage catalytique.

II.2.6. Spécifications techniques des charges et produits de l'unité U200

a. Spécification de la charge

Cette unité a été dimensionnée pour assurer le traitement de deux types différents d'alimentation (charge) provenant de la distillation atmosphérique.

Tableau II.1 : Spécifications techniques de solvant léger et solvant lourd

Caractéristiques	Solvant léger	Solvant lourd
Densité à 15°	0,7144	0,7613
Distillation ASTM en °C	Pi = 82 PF = 138	Pi = 82 PF = 177
Nature des hydrocarbures en vol%		
Paraffines	66%	51,3%
Naphtènes	26,4%	35%
Aromatiques	7,6%	13,7%
Soufre total (ppm)	50	50

Dans ce cas l'unité fonctionne avec une charge composée d'un mélange de solvant lourd et léger (solvant total).

Tableau II.2 : Spécifications techniques de la charge (solvant total)

Caractéristiques	Solvant total
Densité à 15°	0,744
Distillation ASTM en °C	Pi = 88 PF = 164
Nature des hydrocarbures % molaire	29,22
- n Paraffines	32,31
- i paraffines	24,86
- Naphtènes	12,03
- Aromatiques	

b. Spécification de produits (Platformat)**Tableau II.3 : Spécifications techniques de Platformat**

Caractéristiques	Limites
À HS « Haute sévérité »	
Densité à 15° kg/l	0,755
Tension de vapeur Reid	350
b	93
ars Nombre d'octane NO	
À BS « Basse sévérité »	
Densité à 15° kg/l	0,760
Tension de vapeur Reid	300
b	84
ars Nombre d'octane NO	

II.2.7. Les avantages et les inconvénients de reformage catalytique semi régénératif**a. Les avantages**

1. Le SRR peut économiser le catalyseur et d'autres matériaux au maximum

2. Le SRR est respectueux de l'environnement
3. L'hydrogène produit comme sous-produit est une source importante d'hydrogène pour les unités d'hydrogénation des raffineries de pétrole [12].

b. Les inconvénients

La régénération dans un procédé de type semi-régénératif, impose un arrêt de l'unité de production durant toute la durée de la régénération, ce qui coûte cher au raffineur, et ce d'autant plus longtemps qu'un dysfonctionnement des zones réactionnelles aura conduit à une teneur en coke plus élevée qu'en fonctionnement normal.

Partie 3

Le reformage catalytique en continu

CCR

II.3.1. Définition

Le reformage catalytique continu (CCR) est un procédé de reforming opérant avec une régénération du catalyseur en continu comparé au procédé semi régénératif.

II.3.2. L'objectif du procédé

L'unité de reforming catalytique à régénération continue (CCR) U-520 sera mise en place pour remplacer l'unité U-200, car elle permet d'améliorer le rendement et de produire un reformat à indice d'octane plus élevé. Grâce à l'utilisation d'un catalyseur, cette nouvelle unité vise à générer un reformat avec un indice d'octane d'environ 102 RON, destiné à être mélangé pour formuler des essences commerciales conformes aux exigences de la norme Euro V.

II.3.3. Le but du procédé

Cette unité de reformage catalytique à régénération continue (CCR) générera un reformat avec un RON de 102 [13]. Ce procédé a pour but de produire :

- ❖ Un reformat à indice d'octane élevé.
- ❖ Un gaz contenant une forte concentration d'hydrogène utilisé dans l'installation de purification d'hydrogène, dans les unités ISOM, NHT et de Régénération.
- ❖ Une décomposition GPL.

II.3.4. Principe de fonctionnement

Le procédé de reformage continu a été mis au point par UOP à la fin des années 1960 afin de générer d'importantes quantités de reformats à indice d'octane élevé et d'hydrogène de grande pureté de manière continue. Le processus se distingue par une grande activité du catalyseur nécessitant moins de catalyseur, un reformat plus homogène, une concentration accrue d'aromatiques et une pureté d'hydrogène élevée. Le processus peut égaler et surpasser les intensités de reformage telles qu'utilisées dans le processus cyclique, tout en évitant les inconvénients de ce dernier. Au cours de ce processus, des petites portions de catalyseur sont prélevées en continu d'un réacteur opérationnel, acheminées vers une unité de régénération, régénérées puis réintroduites dans le système du réacteur. Dans la configuration de lit mobile la plus répandue, tous les réacteurs sont superposés les uns sur les autres, une illustration de ce procédé est représenté dans la **Fig.II.4 [14]**.

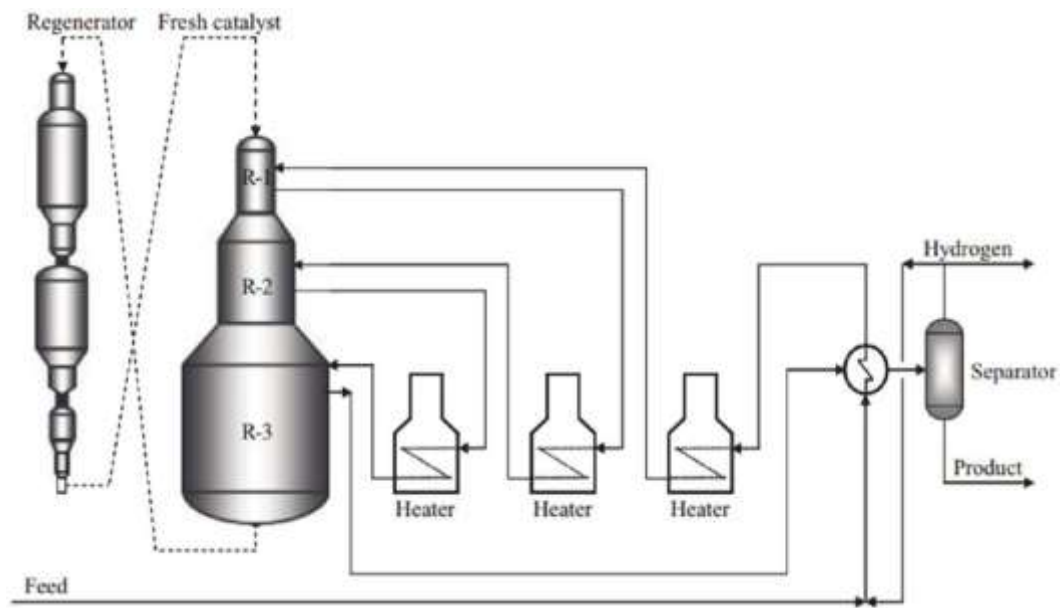


Figure II.4 : Schéma du procédé CCR

II.3.5. Spécification de la charge

La régénération catalytique en continu de l'unité de reformage est fournie par l'unité d'hydrotraitement du naphta (unité 500).

Le catalyseur employé dans l'unité de reformage CCR est un catalyseur de grande pureté, composé essentiellement d'alumine imprégnée de platine et d'additifs. Il présente une grande sensibilité aux impuretés contenues dans la charge d'alimentation, Cette information est résumée dans le **tableau II.5**. Certaines de ces impuretés agissent comme des poisons réversibles, tandis que d'autres provoquent une dégradation irréversible du catalyseur.

L'alimentation en naphta lourd de cette unité provient du naphta lourd hydrotraité issu du stripper (500-C-001) de l'unité d'hydrotraitement (unité 500). Les propriétés et la composition de cette alimentation sont présentées dans le **tableau II.4**.

Tableau II.4 : Composition et les propriétés de l'alimentation

Composants	NAPHTA HYDROTRAITÉ, % en masse		Composants	NAPHTA HYDROTRAI T, % en masse	
HEXANE	0,02	0,02	PARAFFINE C9	18,61	18,61
CYCLOHEXANE	0,36	0,36	NAPHTÈNE C9	6,41	6,41
PARAFFINE C7	18,19	18,19	PARAFFINE C10	1,91	1,91
NAPHTÈNE C7	12,81	12,81	NAPHTÈNE C10	0,95	0,95
TOLUÈNE	3,13	3,13	PARAFFINE C11	0	0
PARAFFINE C8	21,57	21,57	Total Naphtènes C10	30	30
NAPHTÈNE C8	9,83	9,83	Total Paraffine C11	60.28	60.28
XYLÈNE	4,7	4,7	Total Aromatiques	7.83	7.83

Le tableau ci-dessus présente la liste des seuils maximaux autorisés d'impuretés dans la matière. Il est crucial que les performances de l'unité de traitement du naphta (unité 500) soient telles que les concentrations d'impuretés dans l'alimentation de l'unité de reformage CCR ne dépassent pas ces niveaux.

Tableau II.5 : Impuretés maximales admissibles dans la charge d'alimentation

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

II.3.6. Description du procédé

L'unité de reformage CCR se décompose en deux sections principales :

- ❖ Section réaction
- ❖ Section régénération

La section de réaction de l'unité de reformage CCR comprend les sections suivantes :

- Section de réaction (réacteurs).
- Section compression et absorbeur HP
- Section de récupération GPL et stabilisateur

a. La section de réaction de l'unité de reformage CCR

À cette étape, la charge est portée à la température idéale de réaction avant d'être dirigée vers les réacteurs 520-R-001 à 520-R-004.. La structure de l'unité est visible en **Fig.II.5**.

Avant son introduction dans la section de réaction, La charge de naphta lourd hydrotraité provenant de l'unité 500 est soumise à un traitement par injection d'eau et d'un agent chlorant

Afin d'optimiser l'activité catalytique dans les réacteurs. Un agent sulfurant est également ajouté pour réduire le dépôt de charbon sur le catalyseur.

La charge traverse ensuite les filtres 520-ST-001 A/B, qui servent à éliminer les contaminants susceptibles d'obstruer l'échangeur 520-E-001, avant d'être mélangée avec un gaz de recyclage riche en hydrogène, amené par le compresseur 520-KT-001.

Le mélange est d'abord chauffé dans l'échangeur 520-E-001 grâce à la récupération de chaleur de l'effluent sortant du réacteur 520-R-004, puis atteint la température de réaction dans le four 520-F-001.

Une fois cette température atteinte, il est dirigé vers les quatre réacteurs, 520-R-001 à 520-R-004, où se déroule la réaction conduisant à la formation d'un reformat non stabilisé, encore riche en hydrogène.

Les processus qui se déroulent dans les divers réacteurs sont endothermiques, donc il est nécessaire de réchauffer la charge entre chaque phase. Le chauffage est fourni par les fours 520-F-002, 520-F-003 et 520-F-004.

Le reformat non stabilisé est ensuite refroidi progressivement par l'aéroréfrigérant 520-EA-001, ensuite à travers le condenseur à eau 520-E-002. Il est ensuite dirigé vers le ballon séparateur 520-D-001, où il est séparé de l'hydrogène de réaction.

Le reformat est enfin acheminé vers la section d'absorption de l'unité à l'aide des pompes 520-MP-001 A/B.

L'hydrogène récupéré est partiellement recyclé : une partie est aspirée par le compresseur 520-KT-001 pour être réinjectée au niveau de l'alimentation en amont de l'unité, pendant que le reste est dirigé vers la section d'absorption pour être réintégré dans le reformat lors des phases suivantes du processus.

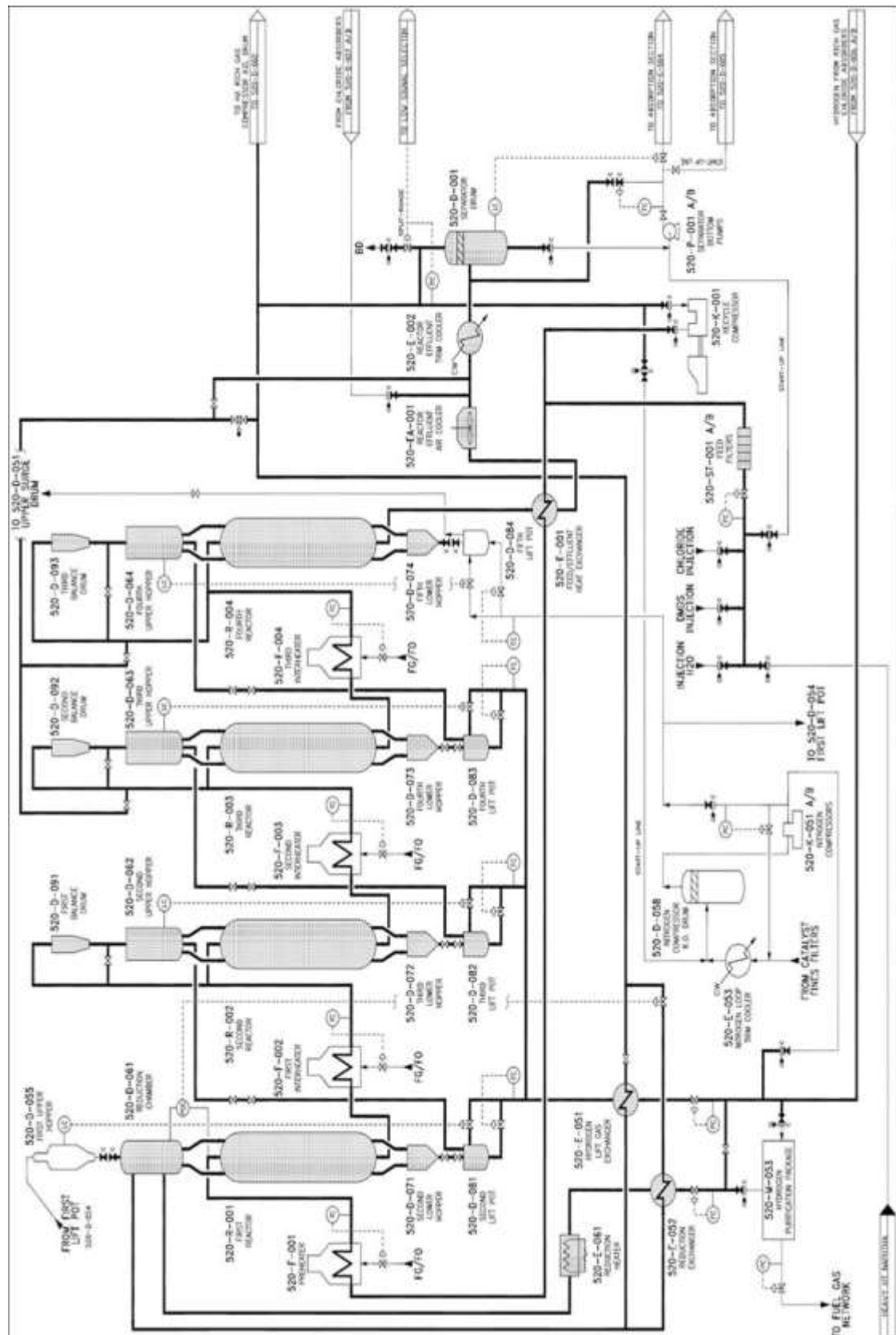


Figure II.5 : Section réaction de l'unité CCR [13]

b. Section de récupération GPL et stabilisateur

Le mélange de reformat et de GPL provenant de la section d'absorption est combiné aux GPL récupérés en tête du ballon accumulateur 520-D-008, puis aspiré par la pompe 520-MP-002 A/B. Les composés incondensables, principalement constitués de méthane (C1) et d'éthane (C2), sont évacués en tête du ballon.

La phase liquide est ensuite réchauffée à travers trois échangeurs (520-E-008 A, B et C), puis dirigée vers le ballon adsorbeur 520-D-007 A/B, où elle est purifiée de ses dernières traces de chlorures. Le flux ainsi traité est ensuite introduit dans le stabilisateur 520-C-001.

En tête de ce stabilisateur, les GPL à l'état vapeur sont récupérés et condensés dans le ballon accumulateur 520-D-008. Le liquide récupéré en fond de ce ballon est soit envoyé vers l'unité de traitement de gaz (Gaz Plant, unité 300), soit recyclé comme reflux vers le stabilisateur pour maintenir son efficacité de séparation.

Le reformat obtenu en fond du stabilisateur est refroidi successivement dans les échangeurs 520-E-008 A, B et C, l'aéroréfrigérant 520-EA-003, puis dans le condenseur à eau 520-E-010, avant d'être transféré vers la section de mélange pour la production d'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, permettant ainsi de maintenir l'équilibre thermique de la colonne. Dans la **Fig.II.7**, on retrouve la représentation de cette section.

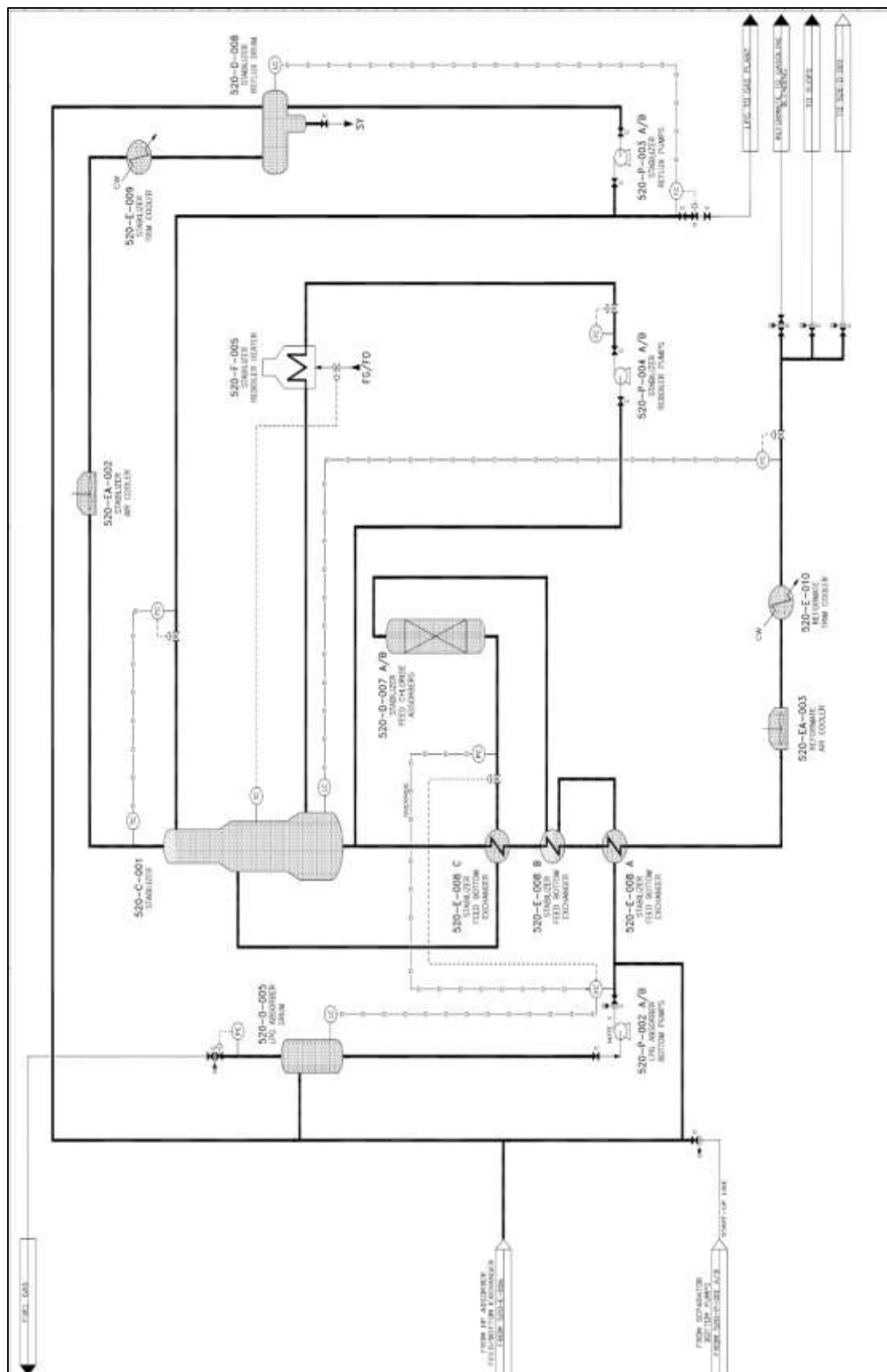


Figure II.7 : Section stabilisation et récupération des GPL [13]

II.3.7. Les étapes de la régénération

Dans le procédé de reformage catalytique en continu, le catalyseur joue un rôle essentiel et doit rester actif et efficace. Avec le temps, le coke s'accumule à sa surface, ce qui diminue ses performances. Pour retrouver ses performances initiales, le catalyseur passe par une régénération continue, on peut visualiser cette unité dans la **Fig.II.8**, qui est organisée en plusieurs étapes. Celles-ci permettent de le nettoyer, de restaurer ses propriétés actives et de le préparer à un nouveau cycle de réaction.

Les étapes de régénération de catalyseurs sont :

- Combustion du coke,
- Oxychloration du catalyseur,
- Calcination du catalyseur,
- Refroidissement du catalyseur,
- Réduction du catalyseur

1. La combustion du coke

La première étape de la régénération consiste à débarrasser le catalyseur des dépôts de coke qui se sont formés à sa surface pendant les réactions. Ces dépôts, essentiellement composés de carbone, bloquent les sites actifs du catalyseur et réduisent son efficacité. Pour les éliminer, on expose le catalyseur à un environnement contrôlé contenant de l'air, ce qui permet de brûler le coke sans endommager le support catalytique.

2. L'oxychloration du catalyseur

Cette étape sert à réorganiser les métaux actifs du catalyseur, qui ont été déplacés au cours des réactions. Elle consiste à exposer le catalyseur à un mélange d'oxygène et de composés chlorés sous chaleur.

3. La calcination du catalyseur

Cette étape consiste à chauffer le catalyseur en présence d'un flux d'air, pour le but de sécher l'humidité du catalyseur.

4. Refroidissement du catalyseur

Dans cette étape le catalyseur doit être refroidi à une température contrôlée avant de passer à l'étape suivante. Généralement ce refroidissement se fait sous un flux d'azote ou d'un autre gaz inerte, pour éviter tous les contacts directs avec l'air. L'objectif est de faire baisser la température progressivement, Sans provoquer de chocs thermiques qui fragiliseraient la structure du catalyseur.

5. Réduction du catalyseur

La réduction consiste à faire passer un flux d'hydrogène sur le catalyseur à une température contrôlée. Cette étape permet de transformer les oxydes métalliques formés précédemment en métaux actifs, tels que le platine sous sa forme métallique. Dans ce cas le catalyseur retrouve son efficacité. Donc la réduction sert à réactiver le catalyseur. Une fois cette opération terminée, le catalyseur est prêt à être réinjecté dans le circuit de réaction, avec toutes ses propriétés catalytiques restaurées.

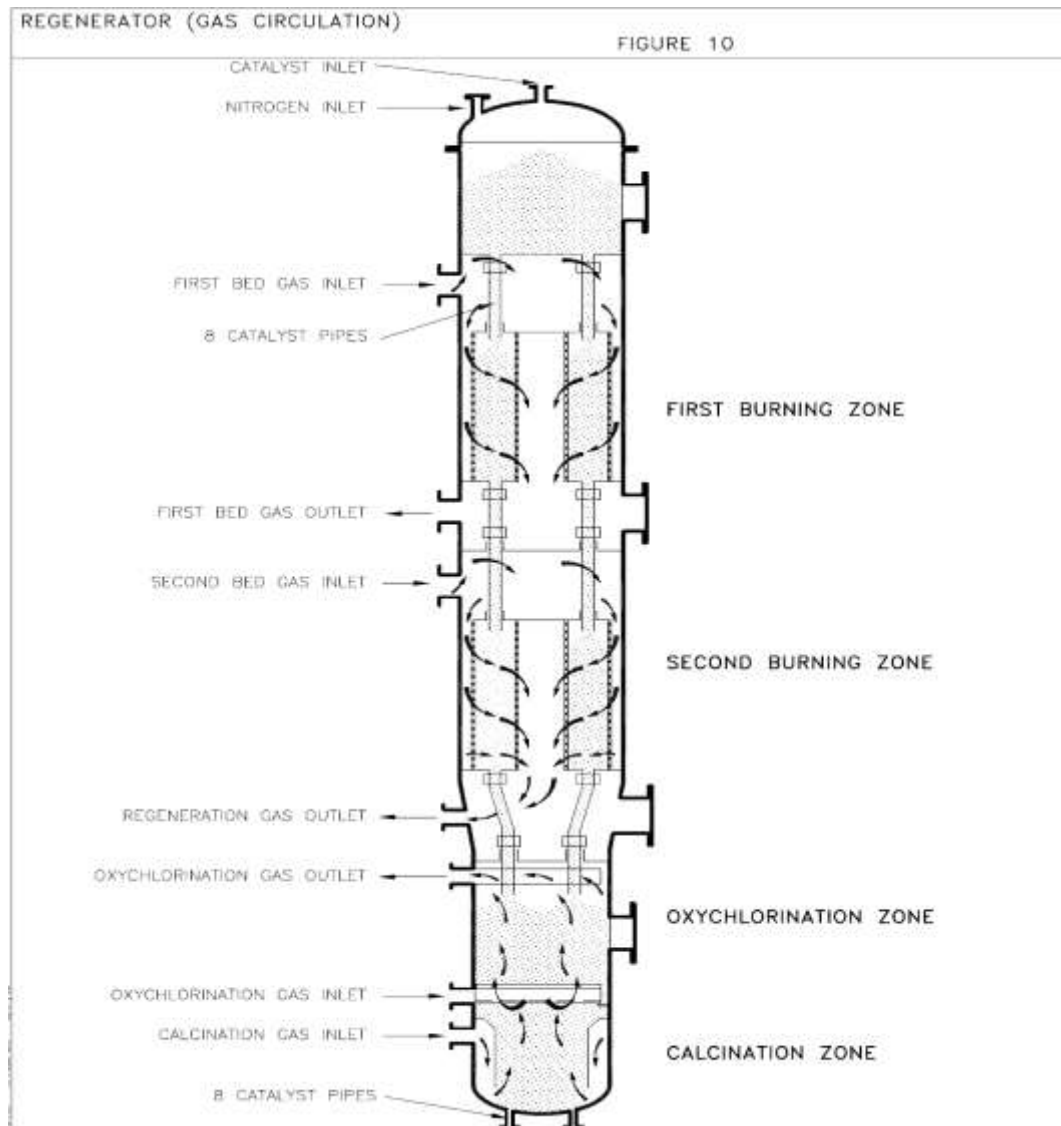


Figure II.8 : Les zones de régénération dans le régénérateur de l'unité CCR [13]

II.3.8. Spécification des produits

L'unité de reformage catalytique en continu (CCR) génère trois produits principaux :

- Un flux de reformat,
- Un flux de GPL,
- Un flux de gaz riche en hydrogène.

a. Flux de reformat

Ce produit vient du fond du stabilisateur 520-C-001 et est envoyé vers le stock d'essence.

Tableau II.6 : Les différents composés de reformat de l'unité CCR

Composants	REFORMAT, % en		Composants	REFORMAT, % en	
	masse MRT	NOP		masse MRT	NOP
BUTANE	0,52	0,52	PARAFFINE C8	6	6
ISOBUTANE	0,18	0,18	NAPHTÈNE C8	0,08	0,08
PENTANE	0,97	0,96	XYLÈNE	29,6	29,6
ISOPENTANE	1,52	1,53	PARAFFINE C9	1,73	1,72
PARAFFINE C6	1,37	1,38	NAPHTÈNE C9	0,02	0,02
NAPHTÈNE C6	0,12	0,12	AROMATIQUE C9	21,92	21,92
BENZÈNE	0,64	0,64	AROMATIQUE C10	1,8	1,81
PARAFFINE C7	11,16	11,16	Total Paraffine	20.26	20.25
NAPHTÈNE C7	0,14	0,14	Total Naphtène	0.36	0.36
TOLUÈNE	22,22	22,23	Total Aromatiques	76.18	76.2

b. Flux de GPL

Ce produit est obtenu au niveau du réservoir de retour du stabilisateur 520-D-008, puis acheminé vers l'unité de production de gaz (GP 300) à l'aide des pompes 520-P-003 A/B.

Tableau II.7 : composition GPL

Composants	Décomposition GP L, % en masse		Composants	Décomposition GPL, % en masse	
	MRT	NOP		MRT	NOP
HYDROGÈNE	0,01	0,01	BUTANE	29,02	26,09
MÉTHANE	0,39	0,35	ISOBUTANE	45,06	48,13
ÉTHANE	6,26	5,96	PENTANE	0,01	0,01
PROPANE	19,15	19,38	ISOPENTANE	0,1	0,07

c. Flux de gaz riche en hydrogène

Ce gaz correspond à la production d'hydrogène purifié au niveau du séparateur de l'absorbeur haute pression (520-D-004). L'hydrogène, d'une grande pureté, est ensuite dirigé vers les absorbeurs de chlorure 520-D-006 A/B afin d'éliminer toute les traces de chlorure. Le gaz propre est utilisé dans :

- d'hydrotraitement du naphta (unité 500) ;
- L'unité d'isomérisation (unité 510).
- L'excès est envoyé dans le circuit de fuel gazs.

Tableau II.8 : Gaz riche en H₂, % en masse

Composants	GAZ RICHE EN H ₂ , % en masse	
	MRT	NOP
HYDROGÈNE	54,72	60,85
MÉTHANE	7,6	6,13
ÉTHANE	13,6	11,01
PROPANE	9,01	7,71
BUTANE	4,1	3,52
ISOBUTANE	7,58	6,96
C5 +	Balance	Balance

II.3.9. Les avantages et les inconvénients de reformage catalytique en continu

a. Les avantages

- **Production continue** : Contrairement à d'autres procédés, le reformage en continu ne nécessite pas d'arrêt pour régénérer le catalyseur. Cela améliore la productivité.
- **Meilleure qualité des produits** : Il produit des carburants avec un indice d'octane élevé, ce qui est essentiel pour les moteurs modernes.
- **Hydrogène en grande quantité** : L'hydrogène produit est réutilisé dans d'autres procédés de raffinage.
- **Durée de vie prolongée du catalyseur** : Le système régénère le catalyseur automatiquement, maintenant son efficacité.

b. Les inconvénients

- **Coût élevé** : Installer une unité de reformage catalytique en continu est très cher à cause de la technologie sophistiquée.
- **Maintenance complexe** : Le système de régénération et les hautes températures de fonctionnement demandent des compétences spécialisées.
- **Sensibilité aux impuretés** : Le catalyseur, souvent à base de platine, est fragile et se détériore en présence de soufre ou de métaux.

Chapitre III
Catalyseur de Reformage
Catalytique

III.1. Définition d'un catalyseur

Un catalyseur est une substance qui a un effet sur la vitesse d'une réaction sans modifier son processus. Un catalyseur modifie généralement la vitesse de réaction par l'introduction d'un nouveau processus moléculaire. Par exemple, l'hydrogène et l'oxygène dans leur état gazeux sont inactifs à la température ambiante, mais ils réagissent facilement lorsque leur environnement contient du platine. Le catalyseur permet aux gaz de franchir cette barrière énergétique afin de produire de H_2O . On peut donc dire qu'un catalyseur modifie la vitesse de réaction mais ne modifie pas l'équilibre [17].

III.2. Différents types de catalyseur

On identifie deux catégories de substances catalytiques en fonction de leur capacité à être distinguées ou non du milieu réactionnel [18] :

- **Les catalyseurs de catalyse homogène** : dans cette situation, le catalyseur est indiscernable du milieu réactionnel liquide. On peut classer dans cette catégorie les catalyseurs Merox ainsi que les acides fluorhydrique HF ou sulfurique H_2SO_4 employés pour l'alkylation [18].
- **Les catalyseurs de catalyse hétérogène** : dans ce cas, le catalyseur est un matériau solide poreux sous forme de billes, de poudre, de bâtonnets, etc., et le milieu de réaction peut être liquide, gazeux ou mixte. Ces catalyseurs possèdent actuellement, et sans doute pour une période prolongée, une importance industrielle significative, car ils sont fondamentaux pour le raffinage et diverses opérations de la chimie lourde (pétrochimie et polymérisation) [18].

III.3. Mode d'action des catalyseurs solides

Avec une réaction chimique impliquant une réaction gazeuse ou liquide et qui se déroule dans l'existence d'un catalyseur solide, il faut que les molécules à transformer se retrouvent au contact du catalyseur.

On peut distinguer plusieurs étapes consécutives dans le mode d'action du catalyseur solide :

- Transport des réactifs.
- Phénomène catalytique
- Evacuation des produits.

Chacune de ces étapes peut avoir une influence plus ou moins grande sur la vitesse globale de la transformation [18].

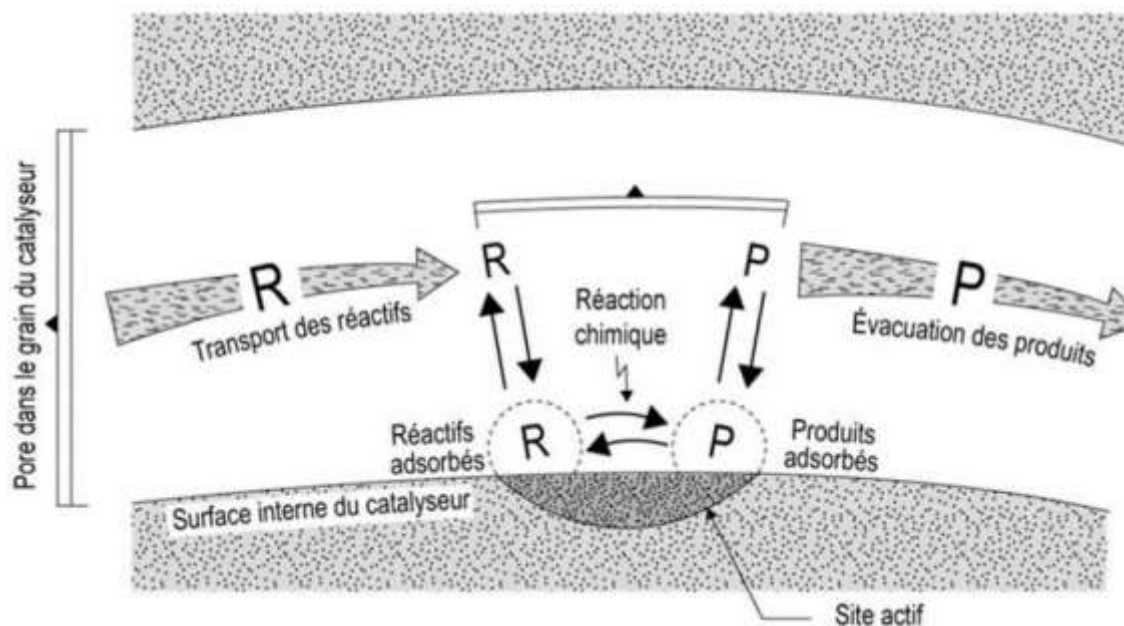


Figure 2-4 : mode d'action des catalyseurs solides [18].

III.4. Propriétés catalytiques

III.4.1. Activité :

C'est la fonction d'un catalyseur qui évalue sa capacité à accélérer la rapidité d'une réaction spécifique. Un catalyseur d'activité intense par rapport à un autre de faible activité autorise.:

- d'assouplir les conditions d'opération afin d'atteindre un résultat spécifique, notamment en réduisant la température de réaction.
- de diminuer la quantité de catalyseur à mettre en contact avec la charge.
- d'accroître le flux de charge pour une masse de catalyseur spécifiée.

L'activité est donc une propriété très importante. Elle est déterminée par la spécificité de la surface du catalyseur, sa porosité et sa densité d'activités, ainsi que la nature même de ces activités. Les catalyseurs contiennent généralement un substrat auquel sont répartis les composants actifs. Il est possible que ce substrat n'intervienne pas dans l'activité catalytique ; dans ce cas, il fonctionne uniquement en tant que « présentoir » des composants actifs. Ce sont par exemple les catalyseurs d'hydrotraitement. Il arrive que le substrat ait également une activité catalytique. Ce sont les catalyseurs de reformage catalytique [18].

III.4.2. Sélectivité :

La sélectivité du catalyseur se définit par sa capacité de favoriser les réactions chimiques désirées produisant les composés cibles et de ne pas favoriser les réactions chimiques non désirées produisant des sous-produits.

La sélectivité est en rapport avec la chimie des sites actifs. Un catalyseur plus sélectif permet :

- une performance améliorée du produit souhaité.
- une dissociation simplifiée des sous-produits [18].

III.4.3.Stabilité :

Les caractéristiques d'activité et de sélectivité d'un catalyseur doivent être maintenues au maximum lors des d'exploitation industrielle. La capacité de maintenir ces caractéristiques représente sa stabilité, qui se caractérise par :

- une excellente résistance aux hautes températures : stabilité thermique
- une sensibilité minimale aux divers agents chimiques avec lesquels il pourrait entrer en contact : stabilité chimique

Un catalyseur plus stable permet :

- une période de cycle ou une durée de vie prolongée.
- des régénérations moins fréquentes, et par conséquent un accroissement de productivité [18].

III.4.4.Régénérabilité :

L'efficacité des catalyseurs dans les unités de transformation d'hydrocarbures peut s'affaiblir en raison de la formation d'une couche de coke sur leur surface. Il s'agit d'une substance poisseuse qui, toutefois, peut être transitoire lorsque le catalyseur est capable de supporter la combustion du coke et être donc régénéré..

- Une régénérabilité améliorée facilite la régénération et permet au catalyseur de résister à un plus grand nombre de régénérations consécutives [18].

III.5. Catalyseur CR 401 de reformage catalytique CCR**Identification de catalyseur CR 401**

Le catalyseur employé dans la technique de reformage catalytique du naphta lourd est un catalyseur métallique qui est composé de deux métaux, le platine et l'étain, en utilisant des sphères d'alumine de haute pureté comme support. Il a été fabriqué par Axens sous le nom commercial de CR 401 (voir **la Figure 2-5**). À part ses propriétés d'extrême dureté, de très faible formation de coke, de régénérabilité et de haute sélectivité, ce catalyseur possède aussi les caractéristiques énoncées [15].

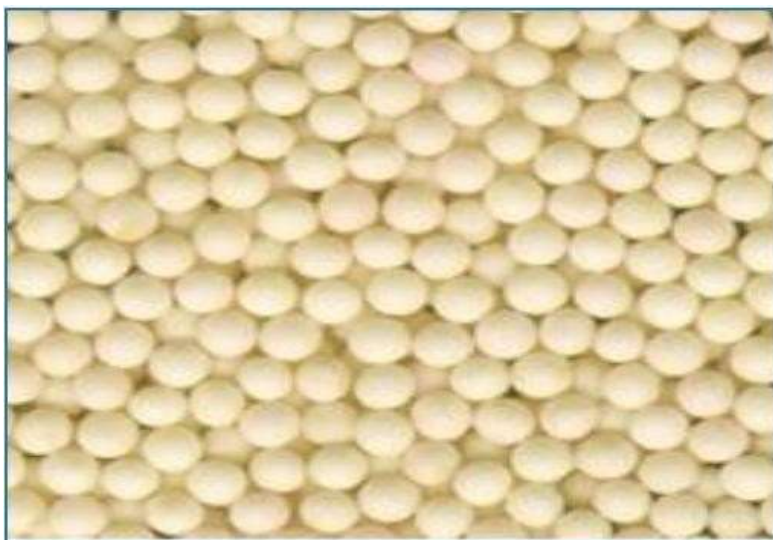


Figure 2-5 : Catalyseur CR 401 vierge [16].

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

Tableau 2-5 : Fiche technique de catalyseur CR 401 [15].

III.6. Caractéristiques du catalyseur du reformage catalytique

La catalyseur CR401 utilisée dans la technologie de reforming catalytique pour la raffinerie RA1G est une catalyseur hétérogène de plusieurs métaux composées de platine et de métaux promoteurs (l'étain qui vise à recouvrir la surface active afin d'éviter la création de coke sur les sites actifs) supportés sur de l'alumine. Ses principales caractéristiques sont :

- Support en alumine de haute pureté offrant une grande résistance à l'usure.
- Haute stabilité, grande sélectivité et forte régénérabilité.
- Rétention élevée des chlorures.

La mise en œuvre de cette sorte de catalyseur a pour avantage d'optimiser les rendements du reformat et de l'hydrogène. Aussi, la durée de vie est élevée et le coût d'utilisation est faible [15].

III.7. Fonctions du catalyseur CR401**III.7.1. Fonction métallique :**

Pour avoir l'activité maximale de catalyse, il faut que le métal soit fortement dispersé sur le support d'alumine et que sa taille soit bien inférieure à la taille maximale de ses particules (sa taille réelle est de l'ordre de $1 \cdot 10^{-6}$ mm). Il est important que ces deux caractéristiques de la particule soient préservées tout au long de la vie du catalyseur. [15].

III.7.2. Fonction acide :

Un certain niveau d'acidité du catalyseur est nécessaire pour stimuler certains des réactions souhaités. Ceci est vrai puisque l'acidité du catalyseur est fonction de la quantité de chlore qui peut être attachée au catalyseur lors de la production et la concentration de chlore dans le catalyseur est une fonction de la humidité du gaz de recyclage et de l'élution du chlore avec l'eau [15].

III.8. Désactivation du catalyseur CR401 :

L'on constate souvent une diminution plus ou moins rapide de l'activité et de la sélectivité du catalyseur, avec la disparition ou le bouchage graduel de ces centres actifs. Le phénomène de perte d'activité peut être expliqué par trois causes essentielles [15] :

III.8.1. Causes physiques :

Dues essentiellement à :

- La fragmentation des particules catalytiques, l'abrasion de ces mêmes particules, ou même leur attrition favorisent le développement d'une perte de charge (lit fixe) ou la formation de poudres fines (lit mobile et lit fluidisé).
- Le remplissage de la macroporosité externe par des contaminants de la matière.
- Le phénomène de frittage provoque une réduction de la surface active et parfois de l'aire totale spécifique.

III.8.2. Empoisonnement par les impuretés :

Les impuretés du catalyseur sont regroupées en deux types :

- Poisons temporaires (inhibiteurs) qui peuvent être supprimés du catalyseur sans arrêter le processus et où l'activité spécifique de ce dernier est restaurée avec la disparition du poison. Parmi les poisons figurent le soufre, l'azote, le chlore, le fluor, l'eau et les composés organiques oxygénés.
- Poisons permanents sont les poisons qui sont caractérisés par leur capacité de contaminer le catalyseur d'une manière définitive. Les poisons permanents comprennent parmi autres le plomb, l'arsenic, le cuivre, le mercure, nickel...etc.

III.8.3. Encrassement par cokage :

Les dépôts de coke peuvent affecter l'activité catalytique en réduisant la surface d'interaction entre le catalyseur et le réactif. C'est un poison temporaire car son effet néfaste peut être éliminé par des procédures de régénération. Les lindanes, les composés polynucléaires aromatiques et les naphthènes sont supposés être les composants qui se transforment en coke.

III.9. Système de circulation de CR 401 dans l'unité CCR 520 :

Le transport du catalyseur se fait par gravité lorsque le catalyseur passe de la partie haute de chaque réacteur à partir des trémies 520-D-062, 063 et 064 jusqu'à leur pied dans les trémies 520 D 081, 082, 083 et 084. Par contre, la délivrance du catalyseur de l'une unité à une autre se fait de façon continue par un système de lift de gaz qui le transporte du bas du régénérateur 520 R 051 à la partie haute du premier réacteur 520 R 001, ensuite du bas de chaque réacteur à la partie haute du réacteur suivant, puis du bas du dernier réacteur à la partie haute du régénérateur comme il est montré dans la Figure III-3. Le catalyseur se déverse sous l'action de deux gaz de lift (vecteurs) dont les conditions de fonctionnement sont données dans le Tableau I2-6 [15].

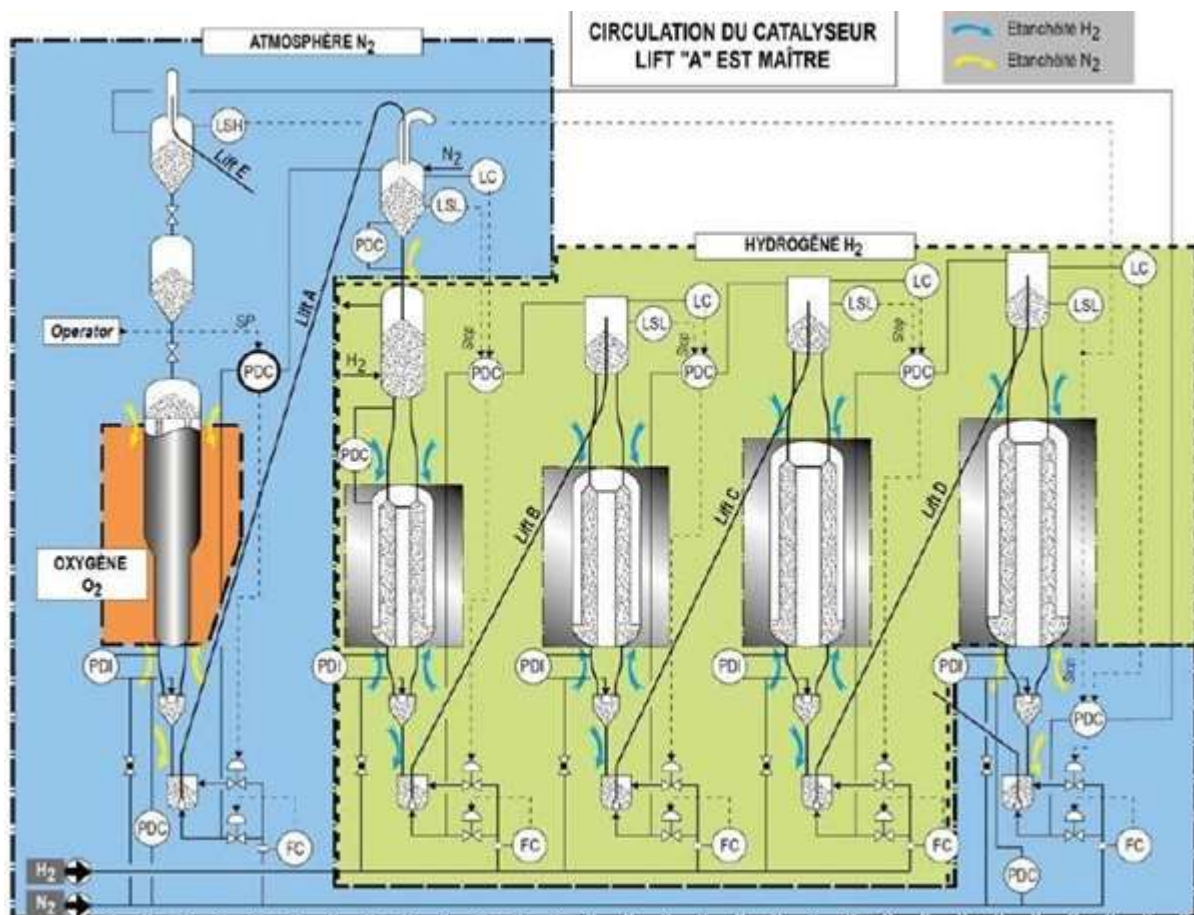


Figure 2-6 : Circulation de catalyseur CR 401 dans l'unité de CCR.

Tableau 2-6 : Conditions opératoires de système de lift [15].

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

Il faut noter que la sortie de catalyseur se fait dans une telle façon que le flux total du gaz de lift soit aussi constant que possible, car toute modification du flux affecte la vitesse du catalyseur dans la ligne de lift. À propos, une trop grande vitesse du flux crée la hausse de la vitesse de friction du catalyseur, ce qui est très mauvais pour lui [15].

En outre, il faut noter qu'avant de sortir du pot de lift, le gaz de lift se divise en deux flux (Figure III -4). Le premier flux est un flux de gaz qui permet le démarrage de l'opération de lift par la fluidisation du catalyseur et le deuxième est un flux qui pilote l'écoulement du catalyseur [15].

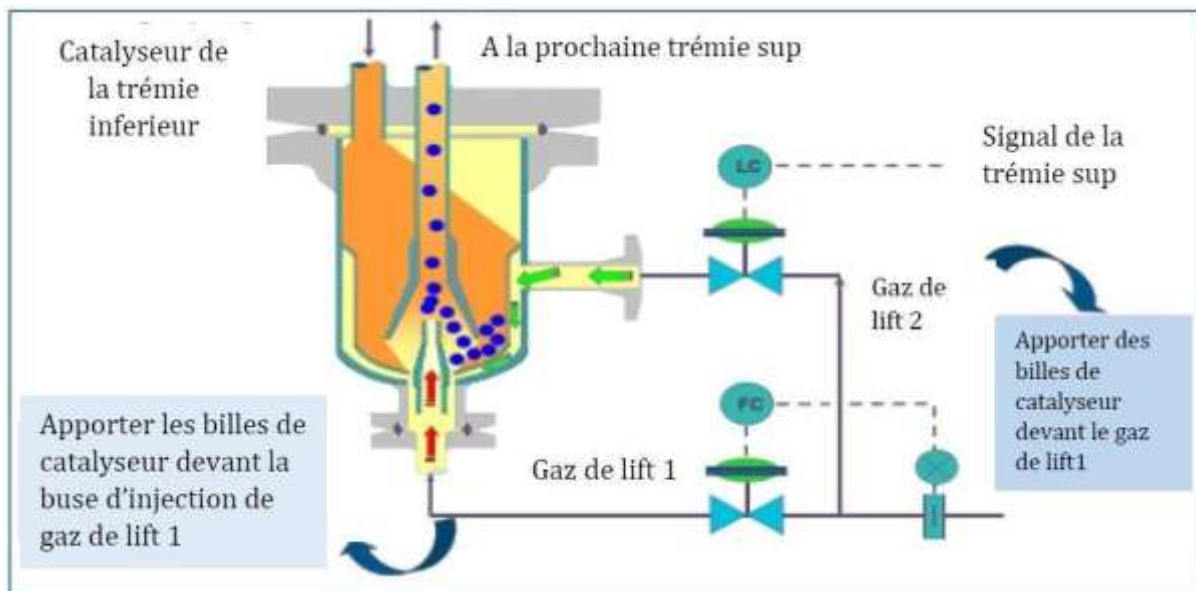


Figure 2-7 : Séparation de gaz de lift au niveau du pot de lift avant son introduction aux réacteurs [16].

III.10. Circuit réactionnel de catalyseur dans l'unité CCR

Les réactions de reforming catalytiques qui se produisent dans l'aire de réaction de la zone de reforming-régénération peuvent se produire seulement sous les conditions de fonctionnement

données dans le **tableau III-3**. À souligner ici que chaque réacteur contient une série de réactions de reforming catalysées par un catalyseur de reforming CR 401 dans des proportions adéquates, notamment :

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

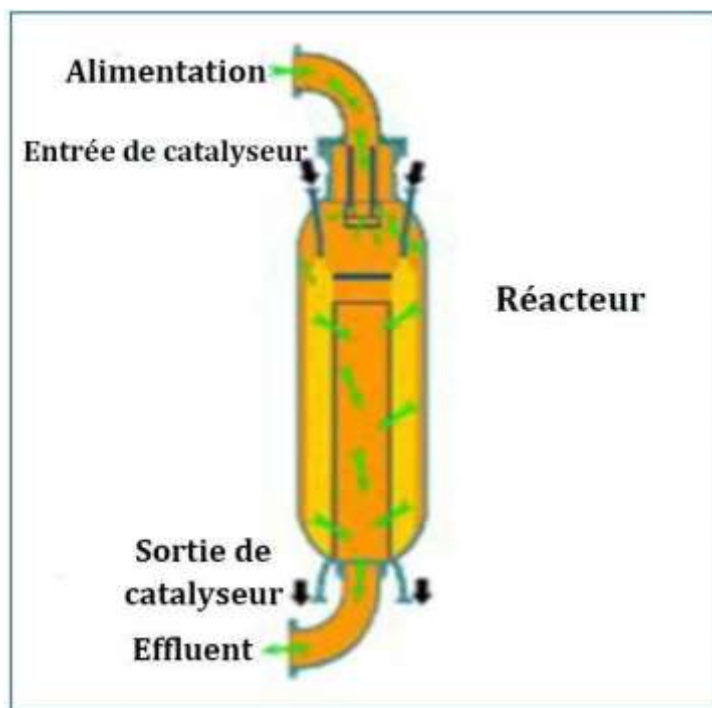
Il y a une injection d'agent sulfurant avant que la charge composée de naphta hydrotraité ne soit mise à la section de réaction pour minimiser le dépôt de coke dans les réchauffeurs et sur les parois des réacteurs. Suite à cela, la charge sera mélangée avec l'hydrogène de recyclage issu du compresseur dans l'échangeur 520 E 001 où ils seront combinés et préchauffés grâce à l'effluent qui sort du quatrième réacteur et chauffera la charge à la température de réaction dans le four 520 F 001.

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

Une fois que le mélange atteint la température désirée, il est dirigé vers le premier

réacteur 520 R 001 selon les paramètres donnés dans le tableau III -3, et il est dispersé dans le réacteur par les diffuseurs jusqu'à la tuyauterie centrale où la mixture se trouvera en co-courant avec le catalyseur CR 401 dans la chambre de réduction aux scallops (12) comme cela est montré dans la figure III -5. Une fois que les réactions ont été menées, le catalyseur CR 401 est séparé de la charge à la fin de la réaction avant d'être dirigé vers le réacteur suivant. La charge, à son tour, compte tenu des réactions endothermiques qui ont lieu dans chaque réacteur, est dirigée vers le four pour atteindre la température de fonctionnement.

Figure 2-8 : Contact entre la charge HC et le catalyseur CR 401 [16].



PARTIE EXPERIMENTALE

Etude comparative entre le reformage catalytique semi régénératif (SRR) et le reformage catalytique en continu (CCR

IV.1. Analyses de laboratoire

L'analyse physico-chimique au niveau de la raffinerie RA1G est un élément indispensable de la caractérisation du catalyseur. Les tests sont utilisés pour déterminer la pureté du catalyseur ainsi que son efficacité lors de l'interaction des réactions chimiques effectuées au cours du processus de reformage catalytique, la performance de régénération du catalyseur. Dans notre étude, nous avons effectué l'analyse de la teneur en carbone et en chlore du catalyseur cokéfié (catalyseur prélevé de la section de réaction du dernier réacteur), régénéré (catalyseur prélevé à la sortie du régénérateur).

IV.1.1. Teneur en carbone

Le catalyseur cokéfié et régénéré CR 401 est alors mis dans la chambre de combustion de l'analyseur de carbone CS 580 ELTREA (**figure IV-4**) à l'aide d'un creuset en céramique. À la présence d'une décharge d'oxygène et sous une température de 1350°C, la fraction carbonée présente sur la surface du catalyseur après la régénération est transformée entièrement en CO₂. Ensuite, la réaction de combustion terminée, les gaz formés sont filtrés par un filtre d'anydrone. La vapeur d'eau est absorbée chimiquement et le gaz de CO₂ déshydraté est ensuite analysé par infrarouge. Enfin, la quantité de carbone total (CT) est calculée par comparaison avec un calibrage effectué dans des conditions précisées [19].

IV.1.2. Teneur en chlore

La mesure de la concentration de chlore dans les échantillons de catalyseur CR 401 régénéré et cokéfié est réalisée grâce à la fluorescence X. Ces échantillons, une fois parfaitement broyés, sont analysés grâce à l'appareil montré dans la **Figure IV-4**. Dans ce dispositif d'analyse, les échantillons sont exposés à des photons générés par un tube à rayons X. Dans ce cas, on observe l'éjection des électrons présents dans la structure interne des atomes, c'est la phase d'absorption du rayonnement primaire. L'atome de matière ionisé de la sorte en raison des « manquants » électrons trouve lui-même dans une position instable, ses couches internes se reformulent dans un but d'atteindre une position plus stable, c'est la phase d'émission. En fait, cette désintégration de l'état électronique conduit à l'émission d'une certaine énergie sous forme de photons caractéristiques pour chaque atome et chaque transition des atomes. [19].



Figure 2-9 : Matériels d'analyse [19].

IV.2 . Indice d'octane (ASTM D2699)

IV.2 . 1. Principe

La valeur octane d'un carburant est évaluée en faisant ressortir sa tendance à détoner par rapport au mélange de référence de valeurs octanes connues, sur un moteur standard qui tourne à une vitesse de 650 tours par minute. On augmente le ratio de compression dans les essais avec le carburant afin de produire la norme de la détonation, et celle-ci est évaluée avec l'aide de l'indicateur de détonation électronique [20].

IV.2 . 2. Mode opératoire

Un moteur CFR « Cooperative Fuel Research » (Figure2-10) a été utilisé pour évaluer la résistance à la détérioration causée par la pré-échauffement et le cliquetis du carburant testé. Il s'agit d'un moteur standardisé développé par la (C.F.R.). Il s'agit d'un moteur monocylindrique en rotation continue afin d'augmenter ou de diminuer le cliquetis il suffit de changer le taux de compression qui varie par le changement de l'ensemble du mouvement relatif de la culasse du cylindre par rapport au châssis du moteur; la mesure de la présence du cliquetis est effectuée avec l'aide du détecteur dont le bout est situé dans la chambre de combustion, le signal est amplifié et transmis à un appareil de mesure le « knockmeter » [20].



Figure 2- 10: Moteur CFR.

On a respecté le protocole expérimental suivant :

- Chauffer le moteur avec un combustible de chauffage .
- Lors du chauffage du moteur, ajuster la température selon la pression atmosphérique.
- Remplir la cuve 3 de l'échantillon.

IV.3. But de ce travail

Dans ce travail, une attention spécifique est accordée à la comparaison entre deux technologies de reformage catalytique fréquemment employées dans les raffineries : le reformage semi-régénératif (SRR) et le reformage catalytique en continu (CCR). Bien qu'elles reposent sur les mêmes réactions fondamentales, ces deux procédés diffèrent sensiblement par leur mode de régénération du catalyseur, leur performance opérationnelle, leur flexibilité et leur impact économique. Cette diversité soulève une problématique centrale : **comment déterminer la technologie la plus adaptée selon les objectifs de production, les contraintes techniques et les exigences environnementales d'une unité de raffinage donnée ?** D'où l'intérêt de comparer ces deux technologies afin de mieux cerner leurs avantages, leurs limites et leurs domaines d'applications privilégiés.

Dans cette optique, ce chapitre a pour but d'effectuer une comparaison approfondie entre le reformage catalytique semi-régénératif (SRR) et le reformage catalytique en continu (CCR), en se basant sur plusieurs critères techniques et opérationnels. Cette analyse porte notamment sur la nature de la charge, la composition des produits obtenus, l'indice d'octane, les avantages et les inconvénients de chaque procédé, les différences au niveau de l'installation, ainsi que les résultats de laboratoire et les variables de marche. Cette étude comparative vise à identifier les performances respectives de chaque technologie et à déterminer celle qui répond le mieux aux exigences de production dans un contexte industriel donné.

IV.4. Comparaison de la composition de naphta et reformat dans les deux procédés

Il s'agit de ce qui combine à la fois les propriétés de charges et produits, ainsi que la composition détaillée (constituants) de la charge et produits provenant des usines de reforming.

IV.4.1. Caractéristique de la charge

Dans le procédé de SRR, l'unité fonctionne avec une charge composée d'un mélange de solvant lourd et léger (solvant total) **tableau III.2**, par contre dans le procédé de CCR l'unité fonctionne avec une charge de naphta lourd.

Tableau III.1 : Caractéristique de la charge

Caractéristique	Valeurs	
	SRR	CCR
Densité à 15°C (kg/L)	0,744	0,747
Distillation ASTM (%vol)	Point initiale "PI" = 75	Point initiale "PI" = 101
	Point final "PF" = 167	Point final "PF" = 176

IV.4.2. Composition de la charge " PNA" (% vol)

La composition de la charge PNA, constituée principalement de paraffines, naphènes et aromatiques, est présentée dans le tableau suivant afin de mieux caractériser les fractions entrant dans le procédé de reformage.

Tableau III.2 : Composition de la charge " PNA" (% vol)

Procédé	% vol		
	Paraffines	Naphènes	Aromatiques
SRR	55,09	35,32	9,59
CCR	74.90	18.86	6.24

IV.4.3. Caractéristique du reformat

Le tableau ci-dessous présente les caractéristiques principales du reformat, notamment la densité, le point initial et le point final ASTM, afin d'évaluer sa qualité et son aptitude à être utilisé comme composant essence.

Tableau III.3 : Caractéristique du reformat

Caractéristique	Valeurs	
	SRR	CCR
Densité à 15°C (kg/L)	0,756	0,818
Distillation ASTM (%vol)	Point initiale "PI" = 43 Point final "PF" = 191	Point initiale "PI" = 45 Point final "PF" = 214

IV.4.4. Composition du reformat « PONA » (%vol)

La composition du reformat en pourcentage volumique, selon les différentes familles d'hydrocarbures PONA, est donnée dans le tableau ci-dessous.

Tableau III.4 : Composition du reformat « PONA » (%vol)

Procédé	%vol			
	Parafines (P)	Oléfines (O)	Naphtènes (N)	Aromatiques (A)
SRR	45,73	0,59	3,63	50,05
CCR	14,63	0,27	19,18	65,93

Dans le cadre de cette étude, une analyse comparative de l'évolution des principales familles d'hydrocarbures «les paraffines, les naphtènes et les aromatiques » a été réalisée pour les deux procédés de reforming catalytique. Les résultats obtenus à partir des données de laboratoire permettent d'observer l'impact du type de procédé sur la transformation des constituants de la charge. Les variations de la composition en paraffines, naphtènes et aromatiques sont présentées dans les figures suivants, afin de mieux évaluer la sélectivité et

l'efficacité de chaque procédé.

Figure III.1 : Evolution des différentes fractions de SRR

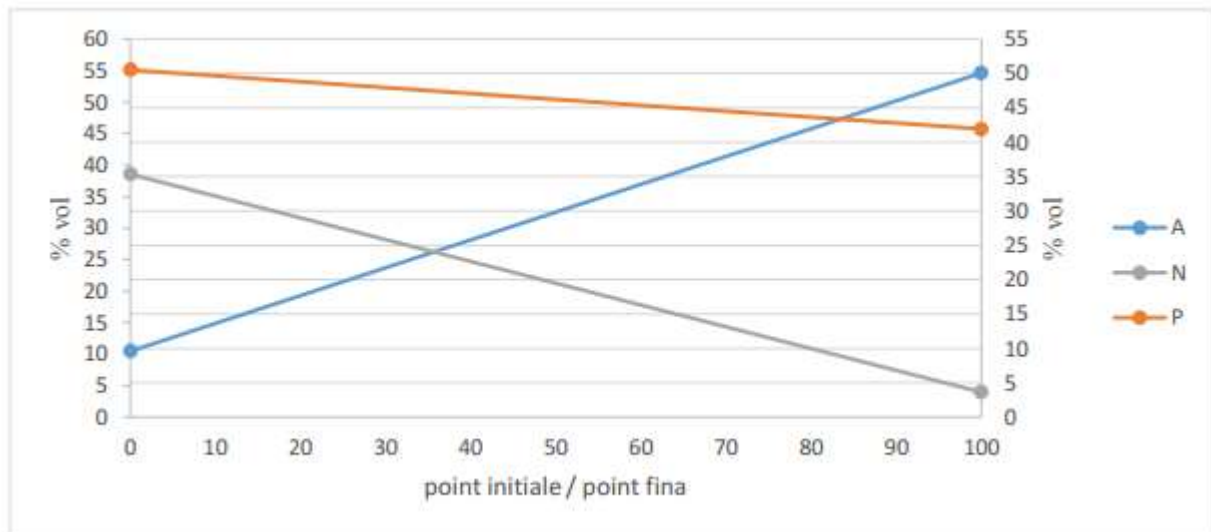
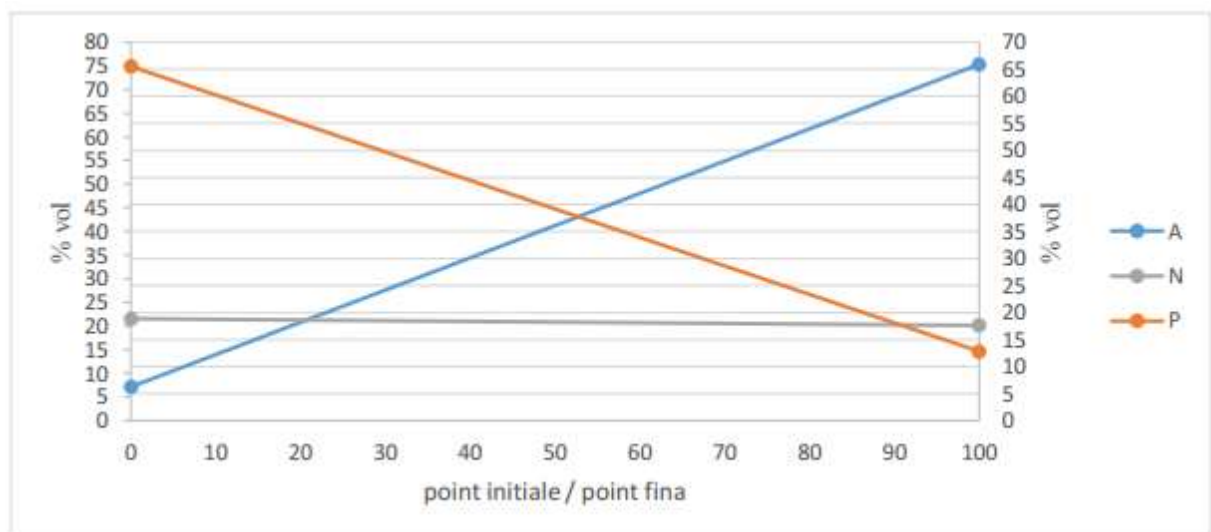


Figure III.2 : Evolution des différentes fractions de CCR



Interprétation de la figure III.1 et la figure III.2

D'après la **Fig.III.1** et la **Fig.III.2** : Les deux figures présentent l'évolution des fractions paraffiniques (P), naphténiqes (N) et aromatiques (A) entre l'alimentation initiale et le produit final pour les procédés de reformage catalytique semi-régénératif (SRR) et à régénération continue (CCR). Dans les deux procédés, on observe une augmentation significative de la fraction aromatique, accompagnée d'une diminution des fractions paraffinique et naphténiqes. Cette évolution s'explique par les réactions de déshydrogénation des naphténes et de déshydrocyclisation des paraffines, favorisées par le catalyseur de reformage. Ces réactions conduisent à la formation de composés aromatiques à indice d'octane élevé.

Pour le procédé **SRR**, la fraction aromatique augmente d'environ 10 % à 50 %, tandis que la fraction naphténiqes diminue de 40 % à 5 % et la fraction paraffinique de 55 % à 45 %. Cette évolution traduit une conversion partielle des hydrocarbures en aromatiques.

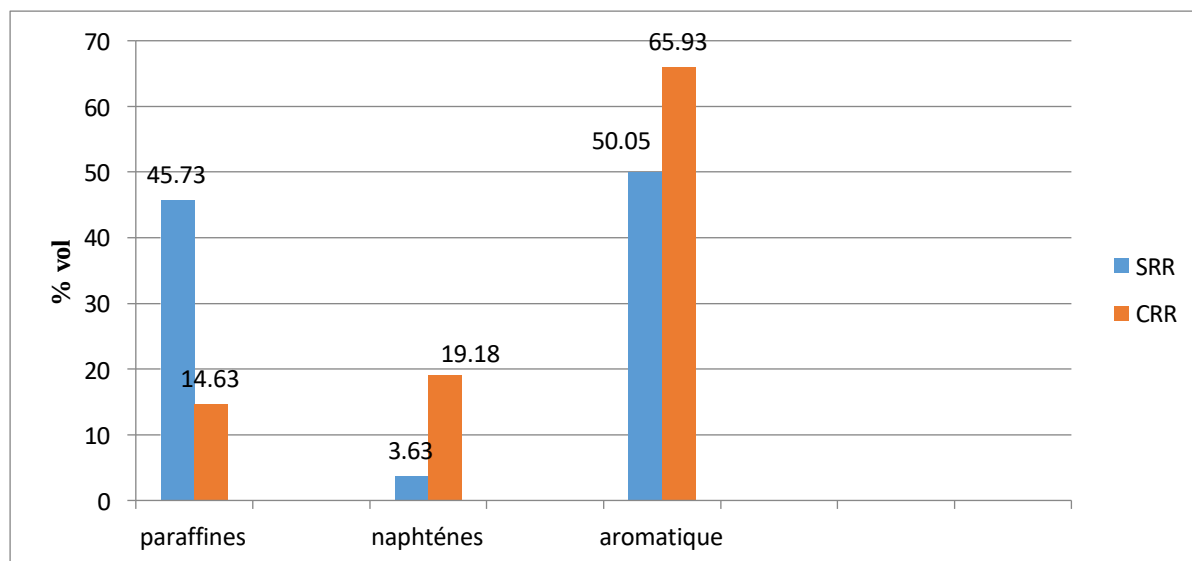


Figure III.3 : Optimisation de la qualité des produits dans les deux procédés de reformage catalytique

Interprétation de la figure III.3

L'analyse compare la composition du reformât obtenu par le reformage catalytique semi-régénératif (SRR) et le reformage catalytique à régénération continue (CCR) en termes de paraffines, naphthènes et composés aromatiques. Les résultats montrent que :

- La teneur en **paraffines** est nettement plus élevée dans le procédé **SRR (45,73 % vol)** que dans le procédé **CCR (14,63 % vol)**. Cette diminution dans le CCR indique une conversion plus importante des paraffines vers des composés à plus forte valeur ajoutée.
- La proportion de **naphthènes** est également plus faible dans le **SRR (3,63 % vol)** que dans le **CCR (19,18 % vol)**. Cette différence peut être liée aux équilibres réactionnels et aux conditions opératoires propres à chaque procédé.
- Les **composés aromatiques** représentent la fraction majoritaire dans les deux procédés, mais leur teneur est significativement plus élevée dans le **CCR (65,99 % vol)** que dans le **SRR (50,05 % vol)**.

IV.5. Calcul et comparaison des rendements des produits des deux unités de reforming catalytique

Le calcul des différents rendements en produits est établi en utilisant les corrélations de Martino et al données par le **tableau III.5**

Tableau III.5 : Corrélations du reforming catalytique (Martini et al. 2001)

Corrélation
$H_2 \text{ wt \%} = -12.1641 + 0.06134 \times C_5^+ \text{ vol\%} + 0.099482 \times RON_R$
$C_1 \text{ wt \%} = 11.509 - 0.125 C_5^+ \text{ vol\%}$
$C_2 \text{ wt \%} = 16.496 - 0.1758 \times C_5^+ \text{ vol\%}$
$C_3 \text{ wt\%} = 24.209 - 0.2565 \times C_5^+ \text{ vol\%}$
$\text{Total } C_4 = 27.024 - 0.2837 \times C_5^+ \text{ vol\%}$
$nC_4 \text{ wt \%} = 0.585 \times \text{total } C_4 \text{ wt\%}$
$iC_4 \text{ wt \%} = 0.415 \times \text{total } C_4 \text{ wt\%}$
$C_5^+ \text{ vol\%} = -0.03806 \times RON_R^2 + 6.292793 \times RON_R - 14.4337 \times K$
$C_5^+ \text{ vol\%} = 132.2483 + 0.66472 \times RON_R + 0.297921 \times RON_F$
$C_5^+ \text{ vol\%} = 142.7914 - 0.77033 \times RON_R + 0.219122 \times (N + 2A)_F$
$SCFB = 0.0002 + 0.48848 H_2 \text{ wt\%}$

Tableau III.6 : Rendements des différents produits des deux unités de reforming

	Reforming catalytique semi régénératif (RON = 89) A = 9,59 N = 35,32 N+2A=54,41	Reforming catalytique continu (RON = 102) A = 6,24 N = 18,86 N+2A=31,04
H ₂ wt %	1.9745	2.3394
C ₁ wt %	0,7397	2.6316
C ₂ wt %	1.3500	4,0108
C ₃ wt%	2.1104	5.9925
Total C ₄	2,5819	6.8758

nC₄ wt %	1.5104	4,0223
iC₄ wt %	1,0715	2.8535
C₅⁺ vol%	86,1545	71,0193
C₅⁺ wt%	91,2435	78,1499
SCFB	0.9647	1.1429

D'après le **tableau III.6** On remarque que la quantité de (H₂ wt %, C₁ wt %, C₂ wt %, C₃ wt%, Total C₄, nC₄ wt %, iC₄ wt %, SCFB) présente dans le reformat de reforming catalytique continu est supérieure à la quantité présente dans le reformat de reforming catalytique semi régénératif.

Cependant la quantité de (C₅⁺ vol%) présente dans le reformat de CCR est inférieure à celle du reformat du reforming catalytique semi régénératif.

Parce que la charge dans le SRR c'est un mix de solvant léger et solvant lourd (naphta léger et naphta lourd) en revanche dans le CCR est de naphta lourd seul.

IV.6. Comparaison des paramètres de marche et l'évolution de l'indice d'octane

IV.6.1. Paramètres de marche

Les paramètres de marche concernant les expériences de reforming catalytique ne se limitent qu'à la température et la pression, leur valeur étant indiquée dans le **tableau III.7**.

Tableau III.7 : Paramètres de marche

	SRR				CCR			
	Température		Pression		Température		Pression	
	Entrée (°C)	Sortie (°C)	Entrée (bars)	Sortie (bars)	Entrée (°C)	Sortie (°C)	Entrée (bars)	Sortie (bars)
~~R20 2~~ R001	507	468	33,8	33,2	533	407	4,34	4,25
~~R20 3~~ R002	496	487	30,2	30	533	453	4,25	4,13
~~R20 4~~ R003	496	505	29,8	29,6	525	469	4,13	4,02
R004	/	/	/	/	429	487	4,02	3,9

Selon le **tableau III.7**, le procédé SRR opère à haute pression pour réduire la formation de coke sur le catalyseur, ce qui prolonge sa durée de vie entre deux régénérations. En revanche, le CCR opère à plus basse pression grâce à une régénération continue du catalyseur. Cela permet un fonctionnement plus stable dans le temps. Les températures sont généralement plus élevées dans le CCR pour compenser la baisse de pression.

IV.6.2.L'évolution de l'indice d'octane

Afin d'évaluer l'effet des paramètres de marche sur la qualité du produit obtenu, l'indice d'octane a été mesuré en fonction de la température d'entrée de plusieurs réacteurs pour les deux procédés étudiés (SRR et CCR). Les résultats de ces analyses sont présentés sous forme de courbes, permettant de comparer l'évolution de l'indice d'octane selon la température pour chaque procédé.

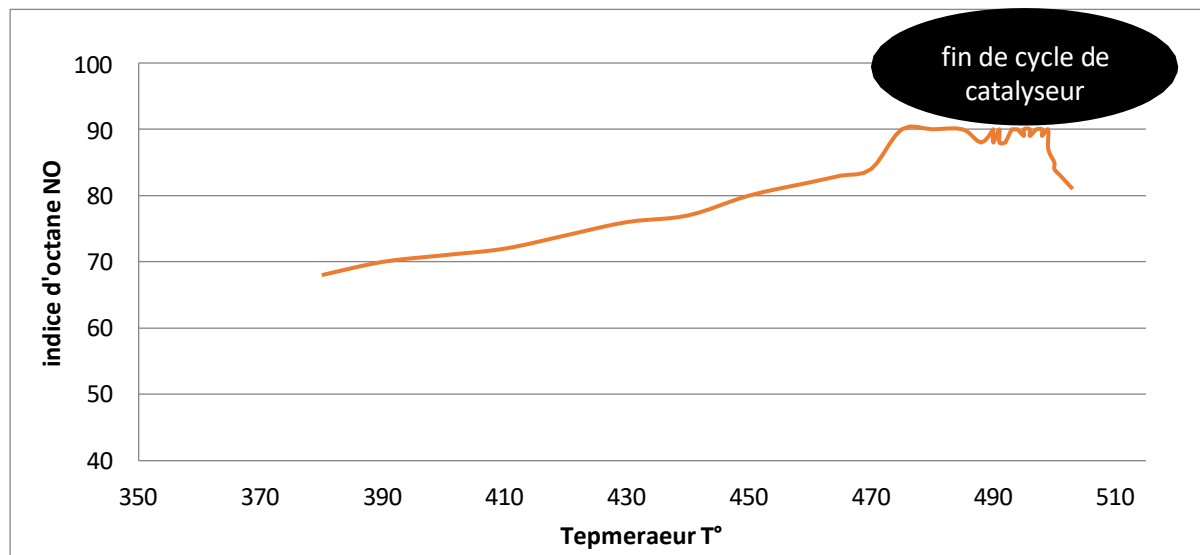


Figure III.4 L'évolution de l'indice d'octane dans le SRR

La **Fig.III.4** représentant l'évolution de l'indice d'octane NO selon la température d'entrée de plusieurs réacteurs pour le procédé SRR (semi-régénératif) montre plusieurs phases caractéristiques du fonctionnement du catalyseur. Dans un premier temps, on observe une augmentation progressive de l'indice d'octane avec la température, traduisant l'activation des réactions de reformage. Cette phase correspond à une bonne efficacité du catalyseur.

À partir d'un certain point, la courbe présente des fluctuations (pics successifs de baisse et de remontée). Ces variations témoignent d'une diminution progressive de l'activité catalytique, probablement liée à l'accumulation de coke sur les sites actifs. Pour compenser cette perte d'efficacité, l'unité ajuste la température à la hausse afin de maintenir les performances du catalyseur. Cette pratique permet temporairement de restaurer l'indice d'octane, mais elle atteint rapidement ses limites.

Finalement, on observe une chute brutale de l'indice d'octane, signe que le catalyseur est désactivé de façon critique et qu'il ne peut plus assurer les réactions de reformage de manière efficace. Ce point marque la fin du cycle catalytique : Il est donc essentiel d'interrompre l'unité pour réaliser une régénération totale du catalyseur.

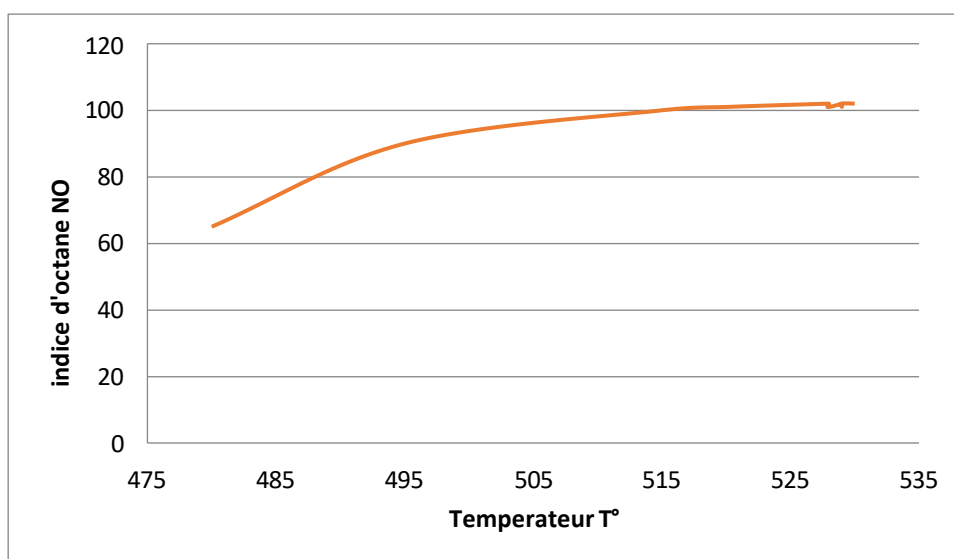


Figure III.5 : L'évolution de l'indice d'octane dans le CCR

Dans le cas du reformage catalytique en continu (CCR), la **Fig.III.5** montre une augmentation progressive de l'indice d'octane NO avec la température, suivie d'une phase de stabilisation autour de 102. Cette stabilité est due au fonctionnement spécifique du procédé CCR, dans lequel le catalyseur est régénéré en continu. Ce mode opératoire empêche l'accumulation de coke sur les sites actifs, préservant ainsi l'activité catalytique sur le long terme. De plus, l'appoint périodique en catalyseur frais permet de compenser l'éventuelle perte de performance, assurant une efficacité constante du procédé. Grâce à ces caractéristiques, l'indice d'octane reste stable même à des températures élevées, ce qui témoigne de la performance soutenue du CCR par rapport au procédé semi-régénératif.

IV.7. Comparaison entre l'unité 200 (SRR) et U520 (CCR)

IV.7.1. Au niveau d'installation (unités à l'extérieur)

Le tableau suivant propose une comparaison approfondie entre les unités SRR (U200) et CCR (U520) du point de vue de l'installation, en mettant en évidence les principales différences au niveau de l'hydrotraitement, de la configuration des réacteurs, des équipements d'échange thermique et du système de régénération du catalyseur.

Unité SRR U200 (semi régénératif)	Unité CCR U520 (régénération en continu)
➤ L'unité 200 contient un réacteur de garde pour l'hydrotraitement de la charge. ➤ Elle contient 3 réacteurs pour la section réactionnelle	➤ L'unité CCR contient une unité d'hydrotraitement de la charge composée de : 1 réacteur + 2 adsorbeur. ➤ Elle contient 4 réacteurs pour la section réactionnelle.
<u>Réacteur de garde</u> Le réacteur de garde de l'unité 200 élimine le soufre qui contient la charge de 50 ppm à 5ppm.	<u>Unité NHT</u> L'unité D'hydrotraitement de naphta élimine le soufre de la charge de 50ppm à 0.5ppm.
Série d'échangeurs tubulaires de préchauffage la charge	Un échangeur PAKINOX (échangeur à plaque) de préchauffage la charge
Régénération semi régénératif à chaque fois on doit arrêter l'unité pour régénérer le catalyseur.	Régénération continu La régénération se fait en continu sans arrêter la production.
Catalyseur mono métallique Platine support alumine (Pt/AL₂O₃)	Catalyseur bi métallique Platine/ étain support alumine (Pt/Sn /AL₂O₃)

IV.7.2. Au niveau des variables opératoires

Ce tableau compare les principales variables de marche des unités SRR et CCR, comme la pression, la température et le débit, afin de souligner les différences de conditions opératoires entre les deux procédés.

Unité SRR U200 (semi régénératif)	Unité CCR U520 (régénération en continu)
1. Pression ➤ L'unité 200 : la pression est entre 34 et 38 kg/cm² pour le réacteur de garde. ➤ Pour la section réactionnelle elle est de 31 à 34 kg/cm²	1. Pression ➤ Elle est de 25.8 kg/cm² pour le réacteur de NHT ➤ Pour la section réactionnelle elle varie de 3.4 à 4.75 kg/cm²
2. Température ➤ Pour le réacteur de garde la température est de 295°C. ➤ Pour la section réactionnelle la température d'entrée dans les réacteurs est de 485°C-510°C	2. Température ➤ Pour l'unité NHT la température dans le réacteur varie de 280-310°C. ➤ Pour la section réactionnelle la température d'entrée dans les réacteurs est de 528°C-530°C.
3. Débit Cette unité a une capacité de traitement de 84 m³/h lorsqu'elle fonctionne à 100% de sa capacité nominale	3. Débit Cette unité a une capacité de traitement de 112 m³/h lorsqu'elle fonctionne à 100% de sa capacité nominale

IV.7.3. Au niveau des analyses de laboratoire

Les résultats d'analyses de laboratoire permettent de comparer la qualité des produits issus des unités SRR et CCR, notamment en termes de pureté de l'hydrogène, d'indice d'octane, de densité et de TVR. Ces paramètres reflètent la performance et l'efficacité des deux procédés.

Unité SRR U200 (semi régénératif)	Unité CCR U520 (régénération en continu)
Hydrogène produit Teneur H ₂ vol % (pureté) : 65-82 %	Hydrogène produit Teneur H ₂ vol % (pureté) : 92 %
Indice d'octane du produit RON = 88-90.	Indice d'octane du produit RON = 102
TVR = 400 (g.cm⁻²)	TVR = 200 (g.cm⁻²)
Densité de la charge 0.739 (kg/l) Densité de platformat 0.765 (kg/l)	Densité de la charge 0.747 (kg/l) Densité de reformate 0.818 (kg/l)

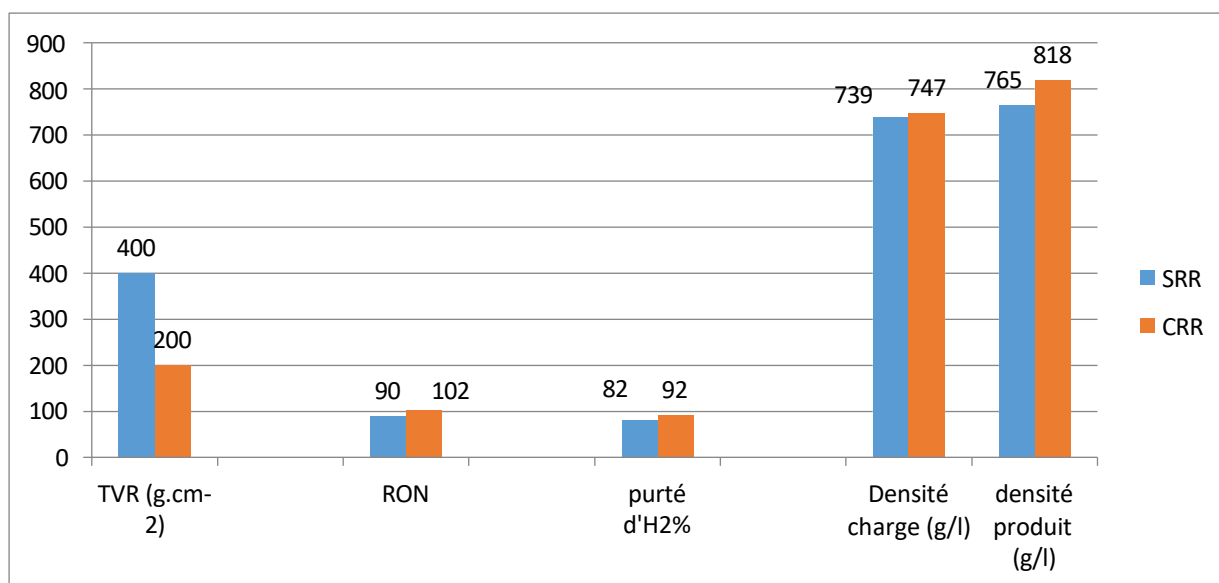


Figure III.6 : diagramme de différence entre le SRR et le CCR

La **Fig.III .6** montre que le procédé **CCR** présente de meilleures performances que le procédé **SRR** sur plusieurs critères importants.

- TVR (pression de fonctionnement) : la valeur diminue de 400 pour le SRR à 200 pour le CCR. Cette baisse de pression favorise les réactions de déshydrogénation et d'aromatization, ce qui améliore la qualité du reformât.
- Indice d'octane (RON) : il augmente de 90 dans le SRR à 102 dans le CCR. Cette amélioration traduit une meilleure qualité de l'essence produite et une plus grande résistance au cliquetis.

- Pureté de l'hydrogène : elle passe de 82 % pour le SRR à 92 % pour le CCR. Le CCR permet donc de produire un hydrogène de meilleure qualité, très utile pour les unités d'hydrodésulfuration de la raffinerie.
- Densité de la charge : elle augmente légèrement de 739 g/L à 747 g/L, indiquant que les deux procédés traitent des charges de caractéristiques proches.
- Densité du produit : elle passe de 765 g/L à 818 g/L. Cette augmentation est liée à une plus forte formation de composés aromatiques dans le CCR, qui possèdent généralement des densités plus élevées.

IV.8. Comparaison des avantages et inconvénients

Le tableau suivant représente les avantages de CCR et les inconvénients de SRR [16] :

Tableau III.8 : Comparaison des avantages et inconvénients

Types de procédé	SRR	CCR
Les avantages	*L'U200 peut économiser le catalyseur *L'hydrogène produit comme sous-produit est une source importante d'hydrogène pour les unités d'hydrogénation des raffineries de pétrole	* Le procédé ne nécessite pas d'arrêt de l'opération pour la régénération du catalyseur, où la régénération du catalyseur se produit en continu dans un régénérateur spécial. * Le procédé produit de l'hydrogène gazeux en continu avec une activité et un rendement du catalyseur plus élevés. * Rendement élevé d'hydrogène avec un taux de recyclage requis plus faible
Les inconvénients	*Le processus doit être arrêté pour la régénération du catalyseur. * Une fois tous les six mois à deux ans pour la régénération du catalyseur	*Une teneur en coke supérieure à la normale oblige soit à ralentir la régénération (baisse de débit et de production, pertes économiques), soit à remplacer le catalyseur, ce qui engendre des coûts supplémentaires. *La combustion du coke pendant la régénération peut être incomplète, affectant l'efficacité globale du procédé.

Recommandations :

- Privilégier l'adoption du procédé de reformage catalytique continu (CCR) dans les raffineries souhaitant améliorer la qualité de l'essence et augmenter l'indice d'octane.
- Renforcer les systèmes de contrôle et d'automatisation afin d'optimiser les performances opérationnelles et de réduire les pertes de production.
- Former continuellement le personnel d'exploitation aux nouvelles technologies et aux outils de simulation des procédés de raffinage.
- Réaliser des études technico-économiques approfondies avant toute conversion d'une unité SRR vers une unité CCR.
- Étudier l'influence des paramètres de fonctionnement (température, pression, rapport H_2 /charge) sur le rendement et la qualité du reformât.
- Réaliser une analyse économique comparative entre les procédés SRR et CCR en tenant compte des coûts d'exploitation, de maintenance et d'investissement.

Conclusion générale

Conclusion générale

Cette étude a montré que le reformage catalytique à régénération continue (CCR) présente de nombreux avantages par rapport au reformage semi-régénératif (SRR), notamment en termes de stabilité opérationnelle, de rendement et de qualité des produits obtenus. Grâce à la régénération continue du catalyseur, le procédé CCR assure une production plus efficace et plus économique. Les résultats obtenus confirment ainsi que le CCR constitue une technologie performante et adaptée aux exigences actuelles des raffineries modernes.

En conclusion, bien que le procédé SRR puisse encore répondre à certains besoins spécifiques, le reformage catalytique en continu (CCR) s'impose comme la solution la plus performante et la plus rentable pour la production moderne d'essence à haut indice d'octane et de composés aromatiques.

Référence bibliographique

- [1] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Sonatrach>
- [2] Blon. Le pétrole (Exposé de chimie). Consulté à l'adresse <https://fr-static.z-dn.net/files/df6/b08f2492eda58626288851b86b42e85e.pdf> (2011).
- [3] Manuel opératoire unité 200 "semi régénération catalytic reforming unité U200"
- [4] V.A. Mazzieri, J.M. Grau, C.R. Vera, J.C. Yori, J.M. Parera, C.L. Pieck, "Pt-Re-Sn/Al₂O₃ trimetallic catalysts for naphtha reforming processes without presulfiding step", Applied Catalysis A: General, Vol 296, 12 December 2005, P.(216-221)
- [5] M.P. Gonzalez-Marcos, B. Inarra, J.M. Guil, M.A. Gutierrez-Qrtiz, "Development of an industrial characterisation method for naphtha reforming bimetallic Pt-Sn/Al₂O₃ catalysts through n-heptane reforming test reactions", Catal. Today 107–108 (2005), P.(685– 692).
- [6] M. Kumar, A.K. Saxena, B.S. Negi, N. Viswanadham, "Role of pore size analysis in development of zeolite reforming catalyst", Catal. Today 130 (2008), P.(501-508).
- [7] S. He, C. Sun, Z. Bai, X. Dai, B. Wang, "Dehydrogenation of long chain paraffin's over supported Pt-Sn-K/Al₂O₃ catalysts: A study of the alumina support effect", Applied Catalysis A: General 356 (2009), Issue 1, 1 March 2009, P.(88-98).
- [8] L.S. Carvalho, C.L. Pieck, M.C. Rangel, N.S. Figoli, J.M. Grau, P. Reyes, J.M. Parera, "Trimetallic naphtha reforming catalysts. I. Properties of the metal function and influence of the order of addition of the metal precursors on Pt-Re-Sn/ γ -Al₂O₃-Cl", Appl. Catal. A: Gen. Vol 269, (2004), P. (91–103).
- [9] L.S. Carvalho, C.L. Pieck, M.C. Rangel, N.S. Figoli, C.R. Vera, J.M. Parera, "Trimetallic naphtha reforming catalysts: II. Properties of the acid function and influence of the order of addition of the metallic precursors on Pt-Re-Sn/ γ -Al₂O₃-Cl", Appl. Catal. A: Gen. Vol 269 (2004), P.(105 –116).

- [10] Jorge N. Beltramini, Timothy J. Wessel, Ravindra Datta, "Kinetics of deactivation of bifunctional Pt/Al₂O₃-Cl catalysts by coking", AIChE J. Volume 37, Issue 6, June 1991, P. (845 –854)
- [11] Travers, C., & Clause, O. (sous presse). Le raffinage du pétrole brut : Produire de l'essence grâce au reformage catalytique. L'actualité chimique.
- [12] <https://fr.peiyangchem.com/modular-refinery/processing-units-of-oil-refinery/srr.html>
- [13] Manuel opératoire "heavy naphtha catalytic reforming unité U520 2015".
- [14] Antos, G. J. Catalytic Naphtha Reforming (Chemical Industries) (1^{re} éd. Vol. 61).
- [15] P. Paul, T. Barrachin, B. Zekiri. Operation manual, U 520 - Naphtha reforming CCRUnit, Edition: TECHNIP, France, 2015.
- [16] NDHT-Octanizing Training Sonatrach Algiers Refinery, Edition: Axens solution, 2019.
- [17] <https://www.techno-science.net/definition/5931.html>.
- [18] FORMATION PROFESSIONNALISANTE PRO/RCP1 ? Groupe 1- Traitement descoupees légères et ? des distillats moyens Hassi Messaoud ? Centre IAP ? 6?11 juin 2015- M. Daniel DUMAS.
- [19] J. Lynch, Manuel pratique de caractérisation, Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels, Edition : TECHNIP, Paris, 2001.
- [20] M. A. Dupuy, Operation Manual : Procèdes en raffinage et pétrochimie hydrocarbure et produit pétrolière, Algérie, 2015.