

N° Ordre...../Faculté/UMBB/2022

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE MINISTERE DE
L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES



**Faculté des Hydrocarbures et de la Chimie
Mémoire de Fin d'Etudes**

En vue de l'obtention du diplôme :

MASTER

Présenté par :

BENSOUGH I Ahmed abdelrahmen

Filière : génie des procédés chimiques et pharmaceutique.

Option : raffinage

Thème :

**Etude et suivi de performance de l'unité
d'isomérisation 700/701**

Devant le jury :

Mr. BEN TAHAR	Nourredine	Prof	UMBB	Président
Mme. BEDDA	Kahina	MCA	UMBB	Examineur
Mr. SAOUD	Abdesselam	MCA	UMBB	Examineur
Mr. MIMOUN	Hadj	Prof	UMBB	Encadreur

Année Universitaire : 2021/2022

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE MINISTRE DE
L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES



Faculté des Hydrocarbures et de la Chimie
Département : génie des procédés chimiques et pharmaceutiques.
Filière : génie des procédés.
Option : raffinage

Mémoire de Fin d'Etudes

En vue de l'obtention du diplôme master

Thème :

Etude et suivi de performance de l'unité d'isomérisation 700/701

Présenté par : **Avis favorable de l'encadrant :** **signature :**

BENSOUGHI Ahmed abdelrahmen

Avis favorable du président du jury :

Nom et Prénom

Signature

Cachet et signature

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier avant tout Allah le tout-puissant de m'avoir donné le courage et les moyens nécessaires d'accomplir ce modeste travail en vue d'obtenir notre diplôme.

En tout premier lieu je tiens à remercier **Pr. Mimoun HADJ** pour l'effort fourni en acceptant de m'encadrer ainsi pour sa disponibilité à toute épreuve et pour les conseils judicieux qui m'ont dirigé et qui ont été à la hauteur de sa noble tâche.

Par la même occasion, nous tenons à remercier tous ceux qui nous étaient chers et qui ont participé de près ou de loin à l'élaboration de ce travail à savoir :

- ❖ Tous les membres de jury qui je ferais l'honneur d'examiner et de juger mon travail
- ❖ Tous les enseignants de la faculté des hydrocarbures et de la chimie qui ont participé à notre formation
- ❖ Je remercie très vivement le personnel du département de l'isomérisation de la raffinerie RA1K, et spécialement **Mr Oussama** et **Mr chouaib**, pour leurs encouragements et leurs aides;
- ❖ J'ai le bonheur aussi pour le remercie **Mr DAHMANI Bachir** « le directeur de la sureté interne » le père de ma collègue **ines (elle aussi)** pour tout l'aide qu'ils m'ont apporté durant la réalisation de ce travaille
- ❖ Je remercie Mr Fathi le chef département sureté interne qui m'accueillit au sein du RA1K
- ❖ Je remercie les parents du **ALMA Oussama** pour leur hospitalité durant période de RAMADHAN
- ❖ Tous nos chers amis(e)s et collègues, qui nous toujours aidés et soutenus
- ❖ Tous les membres de nos familles qui nos tant encouragés et soutenus tout au long de nos cursus scolaires et universitaires, particulièrement à nos chers parents, qui sans eux nous n'aurons pas eu l'énergie nécessaire pour parvenir à la fin de nos cycles

DÉDICACE

Je dédie ce modeste travail aux êtres les plus chers de ma vie;

A mon très cher père BENSUGHI Omar

Grace à toi papa j'ai appris le sens du travail et de la responsabilité ou vous êtes toujours été mon idole

Je voudrais remercier pour ton soutien fut une lumière dans tout mon parcours

A ma très chère maman

qui n'a pas cessé de m'encourager pour donner le meilleur de moi-même.

*Je vous remercie pour vos sacrifices, pour l'amour et le soutien que vous me portez depuis mon enfance, pour votre aide et vos conseils, j'espère que votre bénédiction m'accompagne pour toujours, car vous êtes l'étoile qui illumine mon chemin sans vous maman je ne serais pas parvenu à grand-chose. Que ce modeste travail soit l'exaucement de vos vœux tant formulés, le fruit de vos innombrables sacrifices. **J'adore Mama***

Ces dédicaces ne seront jamais suffisantes pour exprimer l'amour, l'estime et le respect que je porte pour vous mes chers, que dieu vous procure bonne santé et longue vie

*A la pensée de mes grands-parents paternels « **Abdelkader et KHELADI safia** » qui ont une place particulière dans mon cœur.*

*A ma grand-mère maternelle « **Djelale mokhtaria** » à qui je dois tout l'amour et le respect du monde*

Ma chère sœur HIBA

*Je tiens à remercier **ma sœur HIBA** adorée qui a un grand cœur, je te remercie pour ton grand amour pour ton soutien pour ton aide et ta compréhension que ce soit dans la joie où la tristesse tu étais toujours à mes cotés.*

Que Dieu te garde à mes cotés et te protège.

A mes très chers frères: Abdelmoughith, Mounib, Walid

Dans tous les moments d'enfance que j'ai passés avec vous mes frères, comme un symbole de ma profonde appréciation pour l'aide que vous m'avez donnée. Vous m'avez soutenu et encouragé. Je souhaite que nos liens fraternels soient encore renforcés et soutenus.

A mon fils : abdelbassire ... je t'aime mon petite

A mes chers : soufyane et slimen

Vous êtes toujours offert soutien et réconfort, j'exprime envers vous une profonde admiration, reconnaissance et attachement inconditionnels.

C'est plus que des frères. Merci pour les 5 ans

A la meilleur promo dans le monde « H17 » et spécialement mon groupe MARA17, je vous aime tous

A mes chers amis

*Tarek, didouh, fadel, houcine, kader, oussama, amine, kacimo, bachir, yacine, karim, okba, chemssou, bourada, malek, et abdelrahmen et spécialement **Cherreri soheib** et **Timido***

*Sans oublier les amis d'enfance et mes collègues de lycée spécialement **said abdelamed***

A mes chères amies

Souada, Wissal, Ghania, Rayene, Céline, Sara et spécialement Dahmani ines, Gassis besma, Cheballah sadia.

Je ne peux trouver les mots justes et sincères pour vous exprimer mon affection et mes pensées, vous êtes pour moi des frères et des sœurs sur qui je peux compter. En témoignage de l'amitié qui nous unit et des souvenirs de tous les moments que nous avons passés ensemble, je vous dédie ce travail et je vous souhaite une vie pleine de santé et de bonheur.

A Mohamed nablav (rabi yarhmo)

Abdelrahmen

Résumé

Ce travail consiste à suivre les paramètres opératoires et évaluer la performance de la section réactionnelle de l'unité d'isomérisation 700/701. Une étude comparative a été réalisée pour estimer le fonctionnement de cette section ainsi qu'évaluer l'âge et le rendement du catalyseur ATIS-2L de AXENS dédié pour les réacteurs d'isomérisation.

En effet, le calcul de performance a révélé une stabilité du rendement catalytique avec un taux de marche qui avoisine 80%. L'indice d'octane est très proches du test initial de performance.

Ce travail a permis également de suivre les paramètres opératoires du procédé (Injection H₂ ; vitesse spatiale, Températures à l'entrée des réacteurs, chloration, pression à la sortie du lit catalytique et la composition de la charge) et constater les écarts avec le cas design recommandé par le bailleur de licence

Des recommandations économiques ont été élaborés en se basant sur notre étude pour améliorer la performance de l'unité isomérisation 700/701 qui se traduit essentiellement par un bon indice d'octane.

Abstract

This work consists in monitoring the operating parameters and evaluating the performance of the reaction section of the 700/701 isomerization unit. A comparative study was performed to estimate the operation of this section and to evaluate the age and performance of the AXENS ATIS-2L catalyst dedicated for isomerization reactors.

. Indeed, the performance calculation revealed a stable catalytic efficiency with a run rate close to 80%. The octane number and the is very close to the initial performance test.

This work also made it possible to follow the operating parameters of the process (H₂ injection; space velocity, temperatures at the entrance of the reactors, chlorination, pressure at the exit of the catalytic bed and the composition of the charge) and to note the deviations with the design case recommended by the licensor.

Economic recommendations have been developed based on our study to improve the performance of the 700/701 isomerization unit which essentially results in a good octane rating.

Table des matières

Liste du tableau

Liste des figures

Liste des abréviations

Introduction générale	1
Problématique.....	3

Chapitre I : présentation de la raffinerie du Skikda RA1k

Introduction	4
I.1-Situation géographique.....	4
I.2- historique de construction	5
I.3- Organisation de la raffinerie	6
I.4- présentation de différentes unités de production	7
I.4.1- Unité de distillation atmosphérique U10-11	7
I.4.2-Unité de platforming U100 et 113	7
I.4.3-Unité d'extraction des aromatiques U200	7
I.4.4-Unité de séparation du para-xylène U400.....	7
I.4.5-Unité de production de bitume U70	8
I.4.6-Unités de séparation et traitement des gaz U30-31-104	8
I.4.7-Unité d'isomérisation du naphta léger A U700/701/702/703.....	8
I.4.8-Unité d'isomérisation des xylènes U500	8
I.5-Présentation des utilités	8
I.5.1-Unité melexe U600.....	8
I.5.2-Centrale thermoélectrique.....	9
I.6-Bilant de production de la raffinerie RA1K.....	9
Conclusion.....	10

Chapitre II: généralité sur les essences

Introduction	11
II.1- Propriétés physiques des essences	11
II.1.1-la masse volumique.....	11
II.1.2-Pression de vapeur des essences	12
II.1.3-courbe de distillation des essences	12

Sommaire

II.1.4- Indice de volatilité des essences	13
II.1.5-le rapport V/L	13
II.2- Propriétés chimiques des essences	14
II.2.1- Phénomène de cliquetis	14
II.2.2-l'indice d'octane	15
II.3- Compositions recherchées pour les essences caractéristiques des bases disponibles en raffinerie	16
II.3.1 -formulation des essences-indice de mélange.....	19
II.4-spécification des essences	20
II.5-procédés d'obtention des essences	21
II.5.1-distillation du pétrole	21
II.5.2-reformage catalytique	22
II.5.3- craquage catalytique	22
II.5.4-alkylation.....	23
II.5.5-isomérisation.....	23
II.5.6-oligomérisation	24
II.6-les additifs pour essence	24
II.6.1-additifs détergents	24
II.6.2-additifs améliorant l'indice d'octane.....	25
II.6.3-additifs biocides	25
II.6.4-additifs antistatique	25
II.7-essences et environnement	26

Chapitre III : procédés d'isomérisation

Introduction	26
III.1 Intérêt d'un procédé d'isomérisation.....	26
III.2-thermodynamique	27
III.3 les catalyseurs	28
III.4-mécanisme de la réaction	29
III.4.1- Pour les catalyseurs très acides.....	29
III.4.2- Pour les catalyseurs zéolithiques	29
III.5- aspect cinétique	30
III.6-procédés isomérisation	31
III.6.1- condition opératoires et performances	33

Sommaire

III.6.2 : schémas simplifié de procédés	35
III.6.3-procédé avec recyclage	37
III.6.3.1-Recyclage basé sur la distillation	37
III.6.3.2-Recyclage basé sur l'absorption sur tamis moléculaires.....	38
Conclusion.....	41

chapitre IV : description des unités 700/701, les réactions chimiques et les paramètres opératoires

IV.1 -Unités hydrotraitement (700/702) et isomérisation (701/703) du naphta Léger	42
IV.1.1-Unité Hydrotraitement Du Naphta Léger.....	42
IV.1.1.1-Réactions chimiques	44
IV.1.1.2 Catalyseur HR-506.....	47
IV.1.2-Isomérisation du naphta prétraité (U 702/703).....	49
IV.1.2.1 Description de l'unité.....	49
IV.1.2.2 Réactions chimiques	53
IV.1.2.3 Variables de procédé.....	57
IV.2 -Incorporation du MTBE dans la formulation	58
Conclusion.....	59

Chapitre V: catalyse et mécanisme

Introduction	60
V.1 Catalyse.....	60
V.1.1 Catalyse hétérogène dans l'industrie	61
V.1.2 Mécanisme catalytique	61
V.1.3 Cinétique de la réaction catalytique.....	62
V.2 Catalyseur	63
V.3 Caractéristiques et propriétés des catalyseurs industriels	63
V.4 Développement des catalyseurs d'isomérisation.....	65
V.4.1 Catalyseurs de première génération	65
V.4.2 Catalyseurs de deuxième génération	66
V.4.3 Catalyseurs de troisième génération.....	66
V.4.4 Catalyseurs de quatrième génération	67
V.5 Catalyseur ATIS-2L.....	67
V.5.1 Caractéristiques de catalyseur	67

Sommaire

V.5.2 Composition du catalyseur de l'isomérisation ATIS-2L	68
V.5.2.1 Platine	68
V.5.2.2 Support acide (Al ₂ O ₃)	68
V.5.3 Mécanisme du catalyseur.....	68
V.5.4 Contamination du catalyseur	70
V.5.4.1 Formation de coke	70
V.5.4.2 Poisons des catalyseurs	71
chapitre VI : Suivi des paramètres opératoires et calcul de performance	
Introduction	73
VI.1-Différence de température dans R1	73
VI.2-Perte de charge le long du lit catalytique	75
VI.3-Calcul du bilan matière et rendements des produits	77
VI.3.1- Débits massiques des constituants liquides	77
VI.3.2-Débits massiques des constituants gazeux	77
VI.3.3- Rendements des produits	78
VI.4-Taux de conversions à la sortie V-7 1602	79
VI.4.1-La conversion de C5 en IC5	79
VI.4.2-La conversion de C6 en IC6	80
VI.4.3-La conversion de C6 en DMB	80
VI.5-Vitesse spatiale	81
VI.6-Le rapporte H ₂ /HC.....	82
VI.7-Injection du chlorure.....	83
VI.8-L'indice d'octane.....	85
Conclusion générale	88
RECOMMANDATION	89
Bibliographique	91
ANNEXE A : les densités	42
ANNEXE B : composition de la charge ISOM (entré R1 SC.B 1102)	43
ANNEXE C : La composition de l'isomérat léger SC. B 2002.....	44
ANNEXE D : La composition de l'effluent à la sortie de la section réactionnelle (Isomérat stabilisé) SC. B 1602	45
ANNEXE E : La composition à l'entrée et à la sortie de la section réactionnelle- Cas design-	46

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau I.1 : dates des démarrages progressifs des unités de production à la raffinerie de Skikda

Tableau I.2: Bilan de production de la RA1K avant et après la réhabilitation

Tableau II.1 : Spécification de masse volumique des essences

Tableau II.2 : conditions d'essai pour la détermination du RON et du MON pour moteur CFR

Tableau II.3 : Indices d'octane (RON et MON) de quelques bases de raffinerie classiques (ordre de grandeur)

Tableau II.4 : Indices de mélange de quelques alcools et éthers

Tableau II.5: Spécifications des carburants automobiles (essences)

Tableau III.1: indices d'octane de certains hydrocarbures purs

Tableau III.2 : l'impact du ratio n-Pt /n-A sur le rendement catalytique

Tableau III.3 : Conditions opératoires et performances des catalyseurs Pt sur alumine

Tableau III.4 : Performances typiques obtenues avec le catalyseur Pt sur alumine chlorée

Tableau III.5 Performances typiques obtenues avec le catalyseur zéolitique:

Tableau III.6 : Procédé TIP charge et effluent (% masse)

Tableau IV.1 : Niveau moyen maximum des contaminants dans l'alimentation pour Naphta

Tableau IV.2 :fiche technique du MTBE importé

Tableau V.1 : Catalyseurs de première génération

Tableau V.2 : Catalyseurs de deuxième génération

Tableau V.3 : Catalyseur de troisième génération

Tableau V.4 : Catalyseur de quatrième génération

Tableau V.5 : Niveaux d'impureté maximum admissibles à la sortie des séchoirs d'alimentation

Tableau V.6 : Niveaux de contaminants maximum admissibles dans l'appoint d'hydrogène

Liste des tableaux

Tableau VI.1 : les résultats des différences températures dans le 1^{er} réacteur

Tableau VI.2 : les résultats des différences pression dans les deux réacteurs

Tableau VI.3 : Bilan matière de la section réactionnelle

Tableau VI.4 : Calcul du taux de conversion en IC5

Tableau VI.5 : calcul du taux de conversion en IC6

Tableau VI.6 : calcul du taux de conversion en DMB

Tableau VI.7 :calcul la vitesse spatiale

Tableau VI.8:calcul le rapport H2/HC

Tableau VI.9 : Taux de l'agent d'acidité C2Cl4 à injecter selon les consignes du bailleur de licence

Tableau VI.10 : Les débits du C2Cl4 injectés par les exploitants de la raffinerie

Tableau VI.11:Performance Design -Unité isomérisation

Tableau VI.12 : RON enregistrés.

Liste des figures

Liste des figures

Figure I.1 Situation géographique de la RA1/K dans la zone industrielle de Skikda

Figure I.2: Organigramme de la raffinerie de Skikda RA1/K

Figure II.1 Diagramme de combustion dans des conditions de cliquetis

Figure II.2 : Indices d'octane de différentes familles d'hydrocarbures

Figure III.1 : Répartition thermodynamique des isomères en fonction de la température

Figure III.2 : Schéma réactionnelle de l'isomérisation

Figure III.3 : Schéma de l'intégration de l'isomérisation dans le raffinage

Figure III.4 : Schéma du procédé pour l'isomérisation sur catalyseur Pt/Al₂O₃ chlorée

Figure III.5 : Schéma du procédé pour l'isomérisation sur catalyseur zéolitiques

Figure III.6 : Equilibre thermique avec et sans recyclage des paraffines

Figure III.7: Schéma du procédé avec recyclage par distillation

Figure III.8: Schéma simplifié du procédé TIP

Figure III.9: Procédé d'isomérisation IPSORB[©]

Figure III.10: Procédé d'isomérisation HEXORB[©]

Figure IV.1 : Schéma simplifié pour la section hydrotraitement

Figure IV.2 : schéma de l'unité d'isomérisation U 701

Figure V. 1 : Schéma du mécanisme réactionnel.

Figure VI.3 : Evolution des rendements des produits

Figure VI.4 : taux de conversion en IC5

Figure VI.5 : taux de conversion en IC6

Figure VI.6 : taux de conversion en DMP

Figure VI.7 : Evolution de la vitesse spatiale

Figure VI.8 : Evolution de rapport H₂/HC

Figure VI.9 Suivi du débit de l'agent de chlorant injecté dans la charge

Figure VI.10 : Evolution de l'indice d'octane de tête DIH en fonction du temps

Liste des abréviations

Liste des abréviations

2 MP : méthyle 2 pentane

2,2 DMB : Diméthyle 2,2 pentane.

2,3 DMB : Diméthyle 2,3 pentane.

3MP : méthyle 3 pentane.

B : isomères multi branchés

C : Produits de craquage.

CH : cyclohexane.

EOR : End of run -fin de cycle du catalyseur dans les différents réacteurs-.

FI: Flow indicator.

FIC: Flow indicator Controller.

i-O: iso-olefine

i-P: isoparaffines

M : isomères monobranches

MCP : Méthyle cyclopentane

n-C⁺ et i-C⁺ : ion carbonium.

n-O : n-oléfine

NOM/ MON : nombre d'octane moteur

NOR /RON : nombre d'octane recherchée

n-P : normal paraffine

SC : Sampling code (code d'échantillonnage).

SOR : Start of run -début de cycle du catalyseur dans les différents réacteurs-

SP: Set Point

TAP: tonne par annee

TIP: Total Isomerisation Process

WHSV: weight hourly space velocity

DIP: colonne déisopentaniseur.

DIH : colonne déisohexaniseur.

AXENS IFP Groupe Technologies.

BHM Brut Hassi Messaoud.

BTS Basse Teneur en Soufre.

BTX Benzène, Toluène, Xylène.

BRI Brut Réduit Importé.

Liste des abréviations

CFR: Cooperative Fuel Research.

DCS: Distributed Control System

ERL: Essence Reformat Léger.

ETBE: Ethyl Tertio Butyl Ether.

HBNS: Hassi Berkine South

HGO: Heavy Gas-Oil.

ISOM : Isomérisation.

GPL : Gaz de Pétrole Liquéfié.

LGO: Light Gas-Oil.

LNHT: Light Naphta Hydro Treatm

MTBE: Methyl Tertio Butyl Ether.

MELEX : mélange et expédition

NA Normes Algérienne.

PTE : Plomb Tétra Ethyl.

PTM : Plomb Tétra Métyl.

RA1K : Raffinerie de brut de Skikda

Introduction générale

Introduction générale

Introduction générale

La combustion des produits issus de matières d'origines fossiles (charbon, gaz naturel, pétrole) fournit du dioxyde de carbone CO₂ et d'autres substances telles que le monoxyde de carbone CO, l'oxyde d'azote NO, les hydrocarbures imbrulés HC, plomb, dioxydes de soufre SO₂, qui contribuent directement ou indirectement à accroître l'effet de serre dont on redoute à moyen terme les conséquences, en particulier sur le plan climatique.

Après qu'une grande diversité de carburants utilisés au commencement du développement des transports, le pétrole s'est rapidement imposé comme source d'énergie indispensable.

En matière de carburant, les raffineries algériennes doivent s'adapter aux marchés des hydrocarbures et répondre aux exigences internationales. L'industrie du raffinage met en œuvre des techniques de séparation et de transformation permettant de produire, à partir de pétrole brut, un éventail complet de produits commerciaux.

Confronté en premier lieu à des problèmes de pollution, les industries pétrolières guidées par des normes internationales, procèdent toujours à des modifications permanentes de leurs produits.

L'élimination progressive de l'essence au plomb et la demande accrue d'essence à indice d'octane élevé ont un impact significatif sur l'industrie du raffinage. La qualité de l'essence n'a cessé de s'améliorer au fil des ans depuis l'introduction de l'automobile sur le marché.

Le plomb utilisé dans l'essence a une capacité particulière à augmenter son indice d'octane. D'une part, c'est un métal connu pour être un polluant de l'air et de l'eau, et d'autre part, il est toxique et nocif pour la santé, car responsable de plusieurs pathologies chez l'homme et l'animal.

Notre pays participe à la protection de l'environnement, en refusant d'ajouter du plomb dans l'essence, il vise à compenser la perte d'octane en ajoutant d'autres composés oxygénés comme le méthyl tertiobutyl éther (MTBE). Cette évolution des mélanges de carburants a nécessité l'adaptation d'une stratégie plus robuste en installant une nouvelle usine d'isomérats. L'isomérisation est un procédé clé dans le raffinage ; ce procédé de conversion a pour but essentiel de contribuer dans l'amélioration de l'indice d'octane du pool essence en générant des isomères ayant des indices d'octane très élevés.

La raffinerie de Skikda l'une des plus grandes raffineries dans le continent africain est dotée de deux unités semblables d'isomérisation (701 et 703) ; chaque unité est liée en amont d'une section de prétraitements 700 et 702 respectivement.

Introduction générale

Le catalyseur bi fonctionnel utilisé dans ce procédé (Platine sur Alumine chlorée) est un catalyseur avec une durée de vie d'un seul cycle ; ce qui revient à dire que ce catalyseur doit être déchargé et remplacé sans subir de régénération à la fin de vie. La durée de vie est estimée à 4 ans équivalents à 1 388000 MT de quantité traitée cumulée pour le premier réacteur, et 8 ans équivalent à 2 776 000 MT de quantité traitée cumulée pour le deuxième réacteur, selon le contrat d'approvisionnement ratifié par Sonatrach et son homologue AXENS.

Notre présent travail comprend deux volets ; le premier consiste à effectuer un suivi des paramètres opératoires de la section réactionnelle du procédé d'isomérisation de l'unité 700-701, avec une comparaison par rapport aux paramètres design ou consignes du bailleur du procédé, en étudiant les écarts et leurs impact potentiel sur le rendement et la performance de l'unité.

Le deuxième volet consiste à évaluer la performance de la section réactionnelle de l'unité, objet de l'étude, interpréter les résultats obtenus et analyser les écarts qui peuvent se manifester

A la fin de cette étude, à l'issue de nos évaluations et constatations, nous allons établir les recommandations propices pour améliorer la performance de la section réactionnelle et nous pouvons se prononcer concernant l'activité, la stabilité, l'âge du catalyseurs et changement du catalyseur.

Problématique

Problématique

Ce travail consiste à suivre les paramètres opératoires et évaluer la performance de la section réactionnelle de l'unité d'isomérisation 700/701. Une étude comparative a été réalisée pour estimer le fonctionnement de cette section ainsi qu'évaluer l'âge et le rendement du catalyseur ATIS-2L de AXENS dédié pour les réacteurs d'isomérisation

Deux préoccupations se manifestent à cet égard en ce modeste travail et qui sont censées d'être abordées.

La première préoccupation est de répondre à la question, sommes-nous dans l'obligation d'augmenter la température pour booster l'activité du catalyseur et compenser la perte causée par le vieillissement du catalyseur ?

Tandis que la deuxième, est liée au déchargement du catalyseur et de sa substitution par un catalyseur neuf.

*

Chapitre I :
Présentation de raffinerie de
Skikda RA1K

Introduction

Le complexe de raffinerie de pétrole de Skikda baptisé RA1/K, a pour mission de traiter le pétrole brut provenant de Hassi Messaoud avec une capacité de traitement (18 millions t/an), ainsi que le brut réduit importé (277.000 t/an). [1]

Dans ce chapitre nous allons présenter les différentes unités ainsi que les capacités de production de la raffinerie.

I.1-Situation géographique

Cette raffinerie est située dans la zone industrielle à 7 Km à l'est de Skikda et à 2 Km de la mer, elle est aménagée sur une superficie de 190 hectares avec un effectif à l'heure actuelle de 1280 travailleurs environ. Elle est alimentée en brut algérien par le brut venant de Hassi Messaoud [1]

Le transport du pétrole brut est réalisé à l'aide d'un Pipe-line à une distance de champs Pétroliers jusqu'à le complexe de 760 Km. [1]

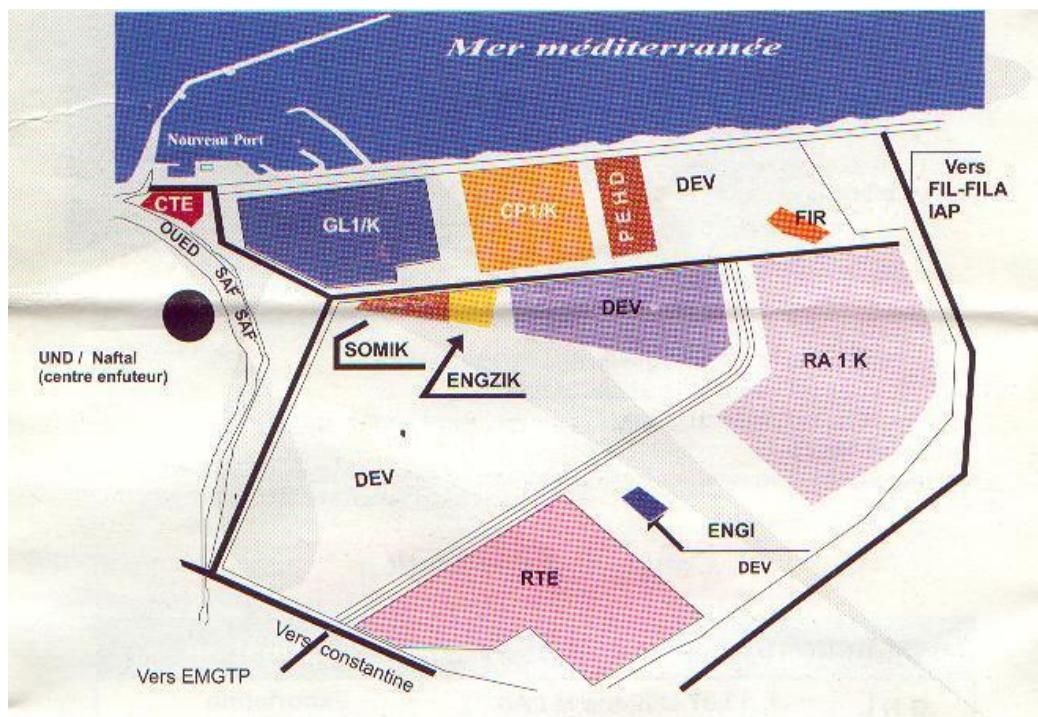


Figure I.1 Situation géographique de la RA1/K dans la zone industrielle de Skikda

I.2- historique de construction

La raffinerie a été construite en janvier 1976 à la suite d'un contrat signé le 30 avril 1974 entre le gouvernement algérien et le constructeur italien SNAM PROGETTI et SAIPEM. [1]

Le démarrage du chantier a commencé le 02 janvier 1976, jusqu'au mars 1980, le démarrage progressif des unités de production est comme suit :

Unité	Capacité (tn/an)	Date
Topping (U10)	7500000	1980
Topping (U11)	7500000	1980
Séparation GPL (U30)	3065000	1980
Séparation GPL (U31)	283000	1980
Reforming catalytique (U-100)	1165000	1980
Extraction et fractionnement des aromatiques (U200)	285000	1980
Cristallisation du para xylène(U400)	430000	1980
Distillation sous vide et oxydation de bitume(U70)	277000	1980
Reforming catalytique (U103)	1165000	1993
Séparation GPL (U104)	96000	1993
Parc de stockage(U600)		1980et 1993
Centrale thermoélectrique		1980 et 1993

Tableau I.1 : dates des démarrages progressifs des unités de production à la raffinerie de Skikda [1].

I.3- Organisation de la raffinerie

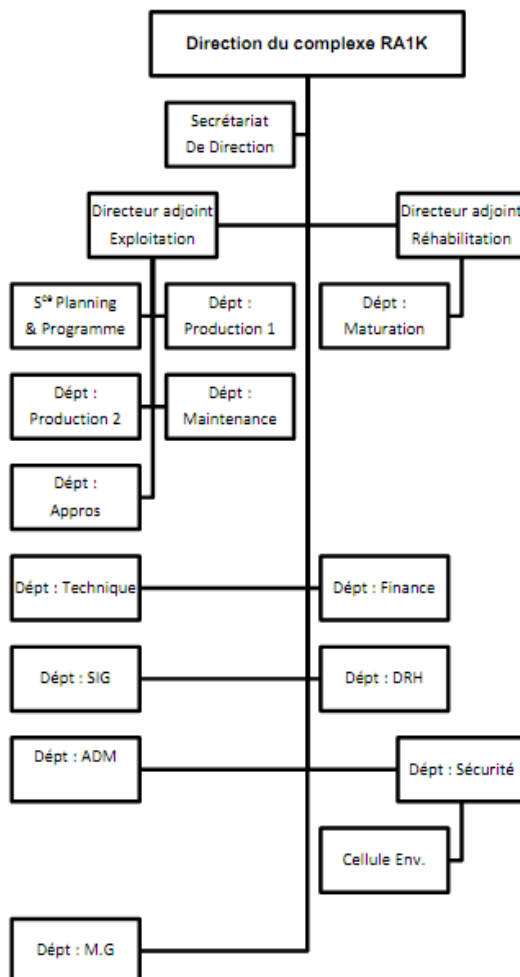


Figure1.2:Organigramme de la raffinerie de Skikda RA1/K [1].

La raffinerie est équipée des installations suivantes :

- Unité 10/11: distillation atmosphérique (TOPPING);
- Unité 100: prétraitement et de reforming catalytique (MAGNAFORMING); (avant réhabilitations)
- Unité101/103: prétraitement et de reforming catalytique (PLATFORMING);
- Unité 30/31 et 104: traitement et séparation des gaz (GPL);
- Unité 200: extraction des aromatiques;
- Unité 400: cristallisation et séparation du para xylène;
- Unité 500: isomérisation de m, ortho xylène en para xylène;
- Unité 700/701/702/703: isomérisation du naphta léger A;
- Unité 70: distillation sous vide (Production des bitumes);

Les utilités sont:

- Unité 600: stockage, mélange et expédition (MELEX);
- Unité 62: déminéralisation des eaux;
- Unité 1050: centrale thermique électrique et utilités (C. T. E);
- Unité 900: purification de l'hydrogène.

I.4- présentation de différentes unités de production

I.4.1- Unité de distillation atmosphérique U10-11

Le Topping ou la distillation atmosphérique a pour but de fractionner le brut en différentes coupes stabilisées pouvant être utilisées pour l'obtention de produits finis (naphta, gas-oil, jet). Elles traitent le brut de Hassi Messaoud pour avoir les produits suivants : G.P.L, Iso pentane, Naphta A, Naphta B (65°-150°) Naphta C (150°- 180°) Kérosène (180° -225°) Gasoil léger (225°-320°) Gasoil lourd (320°-360°) Résidu (>360°). [1]

I.4.2-Unité de platforming U100 et 113

L'unité 100 appelé auparavant Magnaforming, elle utilisait un catalyseur à base de magnésium. Actuellement et après revamping les deux unités ont le même type de catalyseur à base de platine (platforming), les deux unités ont pour but de transformer la Naphta moyenne obtenue du Topping (réformât) utilisé comme charge pour les unités d'aromatiques (unité 200 et 400). Cette transformation a pour conséquence une augmentation de l'indice d'octane de 45 à 99 permet ainsi d'utiliser le réformât obtenu pour la fabrication des essences. [1]

I.4.3-Unité d'extraction des aromatiques U200

L'installation d'extraction des aromatiques a été projeté pour extraire de l'essence réformée des aromatiques qui seront fractionnées par la suite en benzène et toluène très pures .La charge est constituée par la coupe de réformât léger provenant directement de la colonne C5 splitter du réformât de l'unité 100. [1]

I.4.4-Unité de séparation du para-xylène U400

Cette unité est conçue pour récupérer le para-xylène un produit très recherché sur le marché. La charge venant de l'unité de magnaforming (avant réhabilitation), elle permet par cristallisation de séparer le paraxylène des autres xylènes (métha-ortho) et éthyle-benzène. Le

paraxylène est commercialisé comme telle, le reste peut être utilisé comme base pour l'obtention des essences ou commercialisé sous forme de mélange xylènes pouvant être utilisé comme solvant pour la fabrication des peintures, etc. [1]

I.4.5-Unité de production de bitume U70

L'unité 70 a été conçue pour traiter 271 100 t/an de brut réduit importé (BRI). Elle se compose principalement d'une colonne de distillation sous vide et d'un réacteur d'oxydation des bitumes. Le produit de fond de colonne est le bitume routier ordinaire qui est envoyé [1] :

-Une partie vers le stockage.

- L'autre partie comme charge à la section d'oxydation où elle sera oxydée au moyen de l'air en bitume oxydé.

I.4.6-Unités de séparation et traitement des gaz U30-31-104

Ces unités sont destinées à traiter les gaz liquides venant des unités 10, 11,100 et 103 dans L'ordre suivant [1] :

* Unité 30 : Traite le gaz liquide qui vient de l'unité 100 en particulier ceux de tête de la colonne C7 où les GPL sont séparés du pentane.

* Unité 31 : Reçoit les gaz provenant de la tête des colonnes de stabilisation de l'essence des deux unités de Topping.

* Unité 104 : Elle a été conçue dernièrement avec la nouvelle unité de Platforming 103 afin de traiter les GPL venant de cette unité.

I.4.7-Unité d'isomérisation du naphta léger A U700/701/702/703

Le détail de cette unité est donné dans le chapitre 3.

I.4.8-Unité d'isomérisation des xylènes U500

I.5-Présentation des utilités

I.5.1-Unité melexe U600

La raffinerie possède une capacité de stockage de 2.500.000 m environ. L'unité comprend les équipements nécessaires au mouvement blending et exportation des produits finis. L'évacuation des produits finis se fait par un réseau de canalisation vers les deux ports de Skikda, Les dépôts G.P.L. et carburants de Skikda ainsi que le centre installation intégrée de distribution du Khroub (Constantine). L'évacuation du bitume routier se fait quant à elle par

camions et par pipeline vers le port. La majorité des produits finis sont obtenues à partir de mélange de plusieurs produits de base, car il serait difficile d'obtenir directement (tout en restant dans les limites de la rentabilité) des produits répondant aux spécifications. [1]

I.5.2-Centrale thermoélectrique

C'est le système nerveux de la raffinerie, la CTE se compose de 11 sections à savoir [1] :

- La section 62 pour la production d'eau déminéralisée;
- La section 1020 ou tours de refroidissement de l'eau;
- La section 1030 pour le stockage et le pompage de l'eau de barrage ou de l'eau potable ;
- La section 1040 pour le stockage et le pompage de l'eau anti-incendie;
- La section 1050 pour la génération de la vapeur « chaudières »;
- La section 1060 pour la récupération et le traitement du condensât;
- La section 1070 ou système Fuel-gas
- La section 1080 pour la production de l'air instrument et l'air service;
- La section 1100 pour le traitement des effluents;
- La section 1110 de production de l'azote (N₂);
- La section de production de l'électricité

I.6-Bilant de production de la raffinerie RA1K

Le tableau ci-dessous illustre le bilan de production de la RA1K avant et après sa Réhabilitation [1]

Chapitre I:présentation de raffinerie de Skikda RA1K

Charge	Avant réhabilitation	Après réhabilitation
Pétrole brut, TPA	15000000	18000000
Produits		
GPL	365000	644200
Naphta	1700000	3753800
Essence	218000	2135400
Jet A1	1500000	1500000
Diesel	4250000	5913800
Fuel oil	4300000	4270800
Benzène	90000	197300
Toluène	11000	16900
Paraxylène	38000	220100

Tableau I.2: Bilan de production de la RA1K avant et après la réhabilitation [1].

Conclusion

La raffinerie de Skikda avec une production allant jusqu'à 18 million tonnes par ans est considérée comme la raffinerie la plus grande au niveau du territoire national ; après réhabilitation, les interactions entre les différents unités et procédés ont permis à la raffinerie de Skikda d'avoir une certaine synergie des raffineries modernes.

CHAPITRE II :
Généralité sur les essences

Chapitre II : généralité sur les essences

Introduction

Nous distinguons les propriétés physiques qui conditionnent l'alimentation correcte du véhicule (démarrage, mise en action, fonctionnement à froid et à chaud) et d'autre part les propriétés chimiques liées essentiellement aux indices d'octane, permettant d'obtenir un rendement optimal du moteur sans risque de combustion anormale. Les premières sont très largement tributaires des conditions climatiques de chaque région ; en revanche elles seront identiques pour chaque catégorie d'essence (ordinaire, supercarburant avec ou sans plomb). Les secondes déterminent le classement des essences par types (ordinaire, super) ; elles dépendent essentiellement de compromis entre les capacités de raffinage, les options prises par les constructeurs automobiles, les conditions de circulation, etc. [2]

II.1- Propriétés physiques des essences

La masse volumique et la volatilité exprimées par la courbe de distillation et la pression de vapeur constituent les caractéristiques physiques des carburants les plus importants, pour obtenir un fonctionnement satisfaisant du véhicule en toutes circonstances [2].

II.1.1-la masse volumique

Elle est généralement mesurée à 15 °C, au moyen d'un aéromètre ; elle s'exprime en kg/l, cette caractéristique varie avec la température

Plusieurs paramètres interviennent dans la relation entre masse volumique et richesse. Généralement, les variations s'exercent dans le sens suivant : un carburant trop dense entraîne un mélange plus pauvre avec des risques d'instabilité de fonctionnement ; un carburant trop léger provoque un mélange plus riche, générateur d'une pollution plus importante par des produits imbrulés. Ces difficultés seront désormais minimisées avec la généralisation du contrôle de la richesse en boucle fermée équipant les nouveaux véhicules munis de pots catalytiques [2]

Un exemple des spécifications de masse volumique des essences, illustré dans le tableau II.1

Chapitre II : généralité sur les essences

Masse volumique à 15°C		
	Mini	Max
Essence ordinaire	0.7	0.75
Supercarburant plombé	0.72	0.77
Supercarburant sans plomb	0.725	0.78

Tableau II.1 : Spécification de masse volumique des essences [2]

En pratique, l'utilisateur préfère le carburant le plus dense possible, compatible avec les spécifications, car il lui offre le meilleur PCI volumique et la plus basse consommation spécifique en litres par 100 km. On estime à ce sujet qu'un accroissement de la masse volumique de 4 à 5% entraîne une réduction de consommation de 3 à 5 % [2]

II.1.2-Pression de vapeur des essences

La tendance actuelle va, de plus en plus vers une réduction de la pression de vapeur des essences. Ceci ne satisfait pourtant pas les raffineurs qui se voient contraints de limiter l'adjonction de fractions légères dans le pool essence. Notons à ce sujet que chaque addition de 1% en masse d'une coupe C4 (butane, butène) entraîne en moyenne un accroissement PVR de 50mbar. L'incorporation de certains alcools (éthanol, méthanol) provoque également une augmentation notable de PVR. On conçoit donc que, pour respecter les spécifications de volatilité, les carburants alcoolisés doivent présenter une teneur limitée en hydrocarbures légers [2]

Nous pensons avoir montré ici que la PVR des essences constitue une caractéristique déterminante de qualité, résultant d'un compromis délicat entre des exigences de performances des véhicules

II.1.3-courbe de distillation des essences

Sur cette courbe on définit quelques repères : point initial, point final, fractions distillés à 70, 100, 180,210 °C. En pratique, ce sont les valeurs E70 et E100 qui fait l'objet d'une attention particulière Le point final des essences ne doit pas dépasser une valeur limitée. En effet, la présence de fractions trop lourdes conduirait à une combustion incomplète et à un certains d'inconvénients concomitants : consommation de carburant plus élevés, encrassement de la chambre de combustion, accroissement de l'exigence en octane, dilution du lubrifiant et

Chapitre II : généralité sur les essences

usure prématurée du moteur. En pratique le point final de distillation des essences situe entre 170 et 200°C [2].

II.1.4- Indice de volatilité des essences

Cette grandeur, souvent appelée Fuel volatility Index (FVI), s'exprime par la relation [2] :

$$FYI=PVR+17*E49$$

Dans laquelle la pression de vapeur Reid, PVR, est en mbar et E70 en pourcentage volume distillé à 70 °C

Des essais réalisés sur véhicules ont montré que l'indice de volatilité, ainsi défini, exprime de façon satisfaisante le rôle du carburant dans le comportement à chaud du moteur. Les spécifications stipulent que sa valeur soit limitée respectivement à 900,1000 et 1150 selon les saisons. Les constructeurs automobiles, plus exigeants encore, demandent dans leur cahier de charges 850 en été.

II.1.5-le rapport V/L

Le rapport V/L est un critère de volatilité, à température et pression fixées, le rapport V/L représente le volume de vapeur formé par unité de volume de liquide pris initialement à 0°C [3]

La volatilité du carburant s'exprime alors par les niveaux de température pour lesquelles le rapport V/L est égal à certaines valeurs particulières telles que [3] :

$$V/L=12 \quad V/L=20 \quad V/L=36$$

Il existe des corrélations entre les températures correspondantes à ces taux de vaporisation et les paramètres classiques de volatilité (TVR, courbe de distillation) [3].

$$T_{\left(\frac{V}{L}\right)_{12}} = 88.5 - 0.19E70 - 42.5PVR$$

$$T_{\left(\frac{V}{L}\right)_{20}} = 90.6 - 0.25E70 - 39.2PVR$$

$$T_{\left(\frac{V}{L}\right)_{36}} = 94.7 - 0.36E70 - 32.3PVR$$

Avec $T_{\left(\frac{V}{L}\right)_x}$: a température (°C) pour laquelle V/L = x.

Chapitre II : généralité sur les essences

E70 : pourcentage Evaporé à 70°C.

PVR : pression de vapeur Reid [bar].

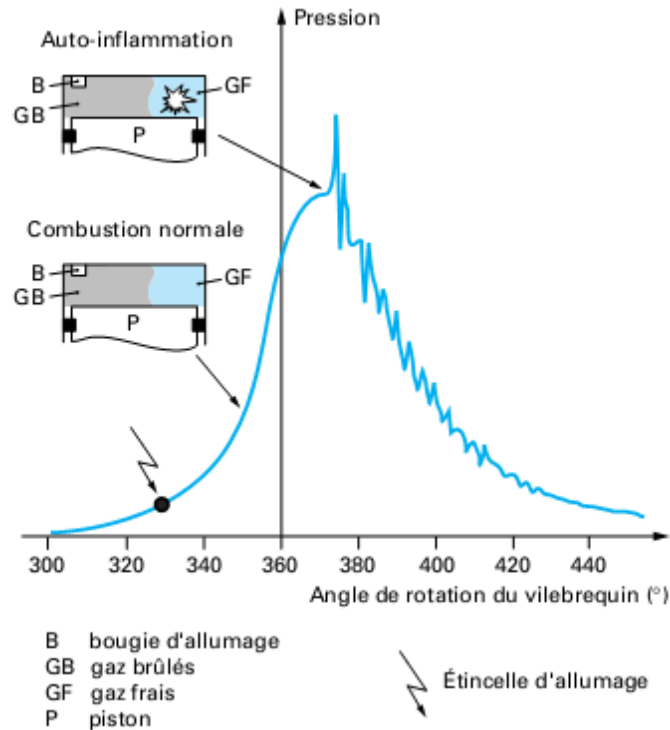


Figure II.1 Diagramme de combustion dans des conditions de cliquetis [4].

II.2- Propriétés chimiques des essences

C'est autour de ces critères d'indices d'octane que s'est articulées depuis plusieurs dizaines d'années toute l'activité de développement de procédés de raffinage et de formulation d'essences [2]

II.2.1- Phénomène de cliquetis

Dans les moteurs à allumage commandé (dite aussi à explosion), plusieurs types possibles de combustion peuvent se manifester. Le processus normal consiste en une combustion rapide mais progressive du mélange air-carburant, grâce à la propagation d'un front de flamme issu de l'étincelle jaillissant entre les électrodes de la bougie d'allumage. Le phénomène parasite est le cliquetis ; il s'agit d'une auto inflammation instantanée et en masse d'une partie de la charge non encore brûlée et portée à une température et pression élevée par

Chapitre II : généralité sur les essences

le mouvement du piston et par le dégagement d'énergie, causée par la propagation du front de flamme. Il en résulte une augmentation locale de la pression suivie de vibrations de la masse gazeuse qui s'atténue progressivement jusqu'à égalisation de la pression en tout point de la chambre de combustion et qui crée un bruit caractéristique évoquant un tintement métallique, d'où l'origine du terme : Cliquetis. La fréquence fondamentale correspondante est de l'ordre de 50000 à 8000 Hz [2]

Il faut absolument éviter le phénomène de cliquetis, car son existence permanente entrainerait des contraintes mécaniques et thermiques trop sévères, génératrices en brève échéance d'incidents destructifs très graves : rupture du joint de culasse, grippage ou fusion partielle du piston, détérioration de la culasse et les soupapes [2]

II.2.2-l'indice d'octane

Les considérations précédentes montrent que la formulation des carburants doit s'orienter vers la sélection de produits présentant une très bonne résistance à l'auto inflammation. On sait que de façon qualitative, quelles seront sur ce point les structures hydrocarbonées les plus favorables ; il s'agit des paraffines et oléfines fortement ramifiées et des composés aromatiques : benzène, toluène, xylènes. Inversement, les paraffines et oléfines à chaînes droites (plus de 4 atomes de carbone) se montrent très propices au cliquetis [2]

La mesure des indices d'octane s'effectue au moyen d'un moteur de référence appelé CFR (Coopérative Fuel Research). Le principe de la méthode consiste à augmenter progressivement le taux de compression du moteur CFR jusqu'à l'obtention d'une intensité standard de cliquetis repéré par un détecteur de pression implanté dans la chambre de combustion. Le taux de compression critique ainsi enregistré est encadré par deux valeurs relevées avec deux systèmes binaires heptane-isooctane de composition voisines. Pour chaque opération, la richesse adoptée est celle qui correspond à la plus forte tendance au cliquetis. L'indice d'octane est calculé par interpolation linéaire en déterminant le mélange primaire de référence présentant exactement le même comportement que le carburant testé [2]

Le tableau II.2 illustre les conditions d'essais pour la détermination du RON et MON [2].

Chapitre II : généralité sur les essences

Paramètres de fonctionnement	RON	MON
Régime (tr/min)	600	900
Avance à l'allumage (dégré d'angle du vilebrequin)	13	14 à 16
Température de l'air admise (C)	48	

Tableau II.2 : conditions d'essai pour la détermination du RON et du MON pour moteur CFR

La plupart des essences et supercarburants classiques se rangent dans un domaine de RON compris entre 90 et 100, tandis que MON se situe entre 80 et 90 [2].

II.3- Compositions recherchées pour les essences caractéristiques des bases disponibles en raffinerie

Les indices d'octane RON et MON des hydrocarbures dépendent étroitement de leur structure chimique. La figure 2.2 fournit une vue d'ensemble des particularités de chaque famille, en ce qui concerne RON [2]

Pour les n-paraffines, le RON est élevé pour les constituants les plus légers, décroît régulièrement lorsque la longueur de la chaîne augmente et s'annule par définition pour le nheptane. Le RON augmente toujours avec les ramifications, c'est à dire avec le nombre de la complexité des chaînes latérales. Le MON des paraffines est généralement inférieur de 2 à 3 points au RON. Il existe cependant des exceptions de taille : par exemple pour l'éthyle 3 hexane, le MON (52,4) est beaucoup plus élevé que RON (33,5). Comme pour le RON, la ramification est un facteur favorable d'accroissement du MON [2]

Les indices d'octane des oléfines, comme ceux des paraffines, dépendent étroitement de la longueur de la chaîne et les ramifications des chaînes. Le RON des oléfines est généralement supérieur à celui des paraffines de même squelette carbone. Le déplacement de la double liaison vers le centre de la molécule tend à améliorer le RON, tout au moins pour les premiers termes de la série. Le MON des oléfines est toujours plus faible que leur RON en moyenne de 10 à 15 points, traduisant ainsi une forte énergie d'activation dans le processus de cinétique chimique conduisant à l'auto inflammation. En pratique, dans les carburants commerciaux, le MON est toujours fortement corrélé avec la teneur en oléfines [2]

Chapitre II : généralité sur les essences

Les naphènes présentent toujours des indices d'octane supérieurs à leurs homologues non cycliques. Ainsi, le RON du n-hexane est de 24,8 et du cyclohexane atteint 83[2]

Les aromatiques présentent tous des RON largement supérieur à 100 ; il s'agit là uniquement d'ordres de grandeur, compte tenu de la précision médiocre de la procédure de mesure dans cette zone d'indice d'octane. Le MON des aromatiques est également élevé, supérieur à 100, d'environ 10 points en moins que le RON. Il n'est guère possible de discerner les différences majeures d'indices d'octane entre les différents constituants aromatiques possibles des essences : benzène, toluène, xylène, éthylbenzène, cumène ..., a vrai dire, tous présentent un comportement excellent dans ce domaine [2]

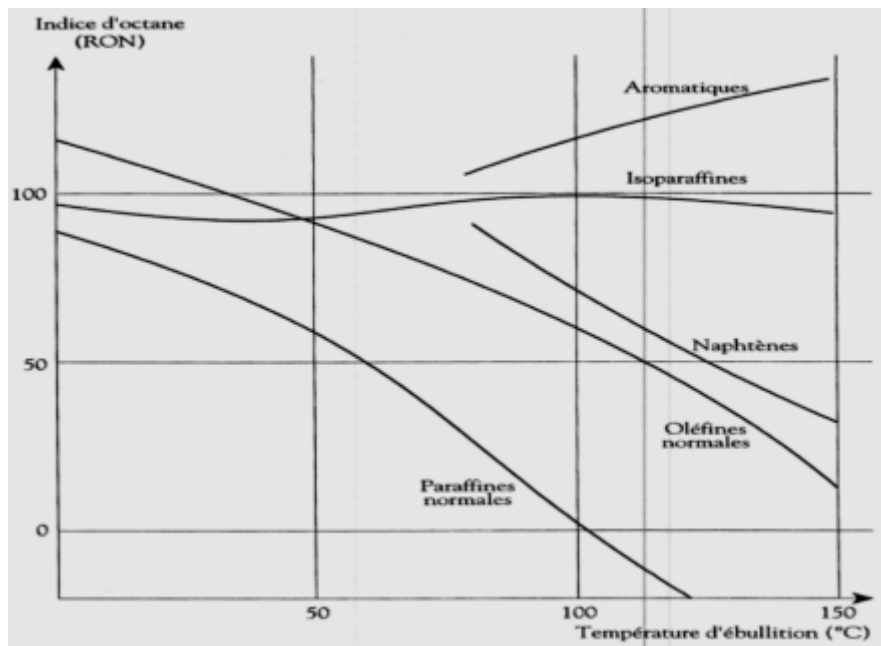


Figure II.2 : Indices d'octane de différentes familles d'hydrocarbures

Le tableau ci-dessus illustre l'indice d'octane de quelques bases d'une raffinerie classique [2]

Chapitre II : généralité sur les essences

Type de base	RON	MON
Butane	95	92
Iso-pentane	92	89
Essence léger	68	67
Reformat moyen pression	94	85
Reformat base pression	99	88
Reformat lourd	113	102
Essence totale FCC	91	80
Essence légère FCC	93	82
Essence lourde FCC	95	85
Alkylat	95	92
Isomérat	85	82
Dimersol	97	82
MTBE	115	99
ETBE	114	98

Tableau II.3 : Indices d'octane (RON et MON) de quelques bases de raffinerie classiques (ordre de grandeur)

En dehors des hydrocarbures, certains produits organiques oxygénés comme les alcools et les éthers sont désormais utilisés dans la formulation des essences. Il s'agit principalement du méthanol, de l'éthanol, des propanols et butanols, ainsi que des éthers méthyliques ou éthyliques obtenus à partir d'oléfines en C4 et C5 : methyltertiobutylether (MTBE), ethyltertiobutylether (ETBE) et tertioamylméthyléther (TAME). Tous ces produits se caractérisent par des RON très élevés, jusqu'à 120-130 pour le méthanol et l'éthanol ; les MON sont également largement supérieur mais la sensibilité (RON-MON) est importante, de l'ordre de 15 à 20 points [2]

Chapitre II : généralité sur les essences

	Indice de mélange M	
	RON	MON
Méthanol	125-135	100-105
MTBE	113-117	95-101
Ethanol	120-130	98-103
ETBE	118-122	100-102
Alcool tertiobutylique	105-110	95-100
TAME	110-114	96-100

Tableau II.4 : Indices de mélange de quelques alcools et éthers

II.3.1 -formulation des essences-indice de mélange

La formulation consiste à mélanger les effluents provenant de différentes unités de la raffinerie afin d'obtenir des produits conformes aux spécifications. C'est à ce stade également que peuvent être ajoutées des additifs dont l'intérêt et le mode d'action seront décrits ultérieurement. On conçoit aisément qu'en matière d'indices, ou d'ailleurs de tout autre paramètre, les caractéristiques d'un mélange ne sont pas toujours identiques à celles que fournirait une loi d'additivité linéaire. Pour tenir compte de ces écarts par rapport à l'idéalité, on introduit fréquemment la notion d'indice de mélange M, défini ci-après [2].

Dans un système constitué de deux base A et B, l'indice de mélange M_a de l'un des deux constituants, A par exemple se calcule à partir de la relation suivante [2]

$$RON_{AB} = xM_a + (1 - x)RON_B$$

Ou RON_{AB} et RON_B représentent respectivement le RON du mélange AB et Constituant B

x est la fraction volumique du constituant A dans le mélange.

Généralement, l'indice de mélange s'applique au constituant minoritaire. Cette définition s'étend à d'autres caractéristiques, comme le MON, la pression de vapeur et les caractéristiques de volatilité (E70, E100...) [2]

Pour prévoir les indices d'octane de mélanges plus complexes, il faut faire appel à des modactiviteles non linéaires, dans lesquels le comportement en mélange d'un constituant dépend du milieu hydrocarboné dont il se trouve. L'indice d'octane de l'essence s'exprime alors par l'équation :

Chapitre II : généralité sur les essences

$$IO = \sum_i^n (IO_{ppi} + K_i) * C_i$$

Ou, IO est l'indice d'octane (RON ou MON) de l'essence , IO_{ppi} l'indice d'octane du produit i pur, C_i sa concentration massique et K_i un coefficient représentant un écart à l'idéalité – bonus ou malus- tenant compte de son comportement particulier en mélange [2].

II.4-spécification des essences

Chaque pays ou groupe de pays a des spécifications sur les carburants automobiles. Ces spécifications varient d'un pays à l'autre sur divers aspects allant du nombre d'octane, points de distillation, TVR, et même de composition.

Les modifications les plus importantes introduites pour l'essence sont :

- Elimination du plomb;
- Réduction de la teneur en benzène;
- Réduction de la teneur en aromatiques;
- Réduction de la teneur en oléfines;
- Réduction de la TVR

Chapitre II : généralité sur les essences

Caractéristiques	Les limites	
	01/01/2000	01/01/2005
La densité (kg/mol)	Entre 0.735 et 0.785	
RON	95 Min	95 Min
MON	85 Min	85 Min
Teneur en plomb	0.005 Max	0.005 Max
Volatilité à 70°C – été (%vol)	Entre 15 et 42	Entre 15 et 42
Volatilité a 70 °C –hiver (%vol)	Entre 20 et 47	Entre 20 et 47
Volatilité a 100 °C - été (% vol)	Entre 46 et 65	Entre 46 et 65
Volatilité a 100°C- hiver (% vol)	Entre 42 et 70	Entre 42 et 70
Volatilité a 125 °C – été (%vol)	60 Min	60 Min
Volatilité a 125 °C- hiver (%vol)	63 Min	63 Min
Volatilité a 150 °C (%vol)	75 Min	75 Min
Volatilité a 180 °C (%vol)	85 Min	85 Min
Point final (°C)	215 Max	215 Max
Résidu (% vol)	2 Max	2 Max
TVR – été (K Pa)	60 Max	60 Max
TVR-hiver (Kpa)	Entre 60 et 90	Entre 60 et 90
Teneur en soufre (% poids)	0.015 Max	0.005 max
Teneur en hydrocarbures (%vol)	Oléfines 18 Max	18 Max
	Aromatiques 42 Max	35 Max
	Benzène 1 Max	1 Max
Composés oxygénés	Méthanol 3 Max	3 Max
	Ethanol 5 Max	5 Max
	Ether 15 Max	A déterminer
	Autres 10 Max	10 Max
Teneur en oxygène (%poids)	2.7 Max	2.7 Max

Tableau II.5: Spécifications des carburants automobiles (essences) [1].

II.5-procédés d'obtention des essences

II.5.1-distillation du pétrole

Ce procédé est effectué après dégazage et le dessalage qui ont lieu sur les sites d'extraction. L'unité de distillation initiale ou le Topping a pour but de fractionner le pétrole

Chapitre II : généralité sur les essences

brut en un certain nombre de groupes ou fractions classées en fonction des températures d'ébullition des hydrocarbures. Le procédé de distillation atmosphérique est effectué selon la densité du pétrole brute. La distillation initiale s'effectue entre 30°C et 380°C en obtenant les produits principaux suivant [3] :

- Les gaz de pétrole liquéfiés (GPL) constitué de propane et de butane.
- Les essences légères et lourdes.
- La coupe kérosène.
- Les gazoles et fuels domestiques
- Le résidu atmosphérique

II.5.2-reformage catalytique

Le reformage catalytique constitue le trait dominant du développement de l'industrie du raffinage. Il sert à produire des bases pour carburant à haut indice d'octane ; cette amélioration de l'indice d'octane résulte essentiellement d'une forte augmentation de la teneur en aromatique. En plus du réformât, il fournit un sous-produit important l'hydrogène.

La charge principale du reformage catalytique est l'essence lourde (80 – 180°C) de la distillation primaire, il traite également, si nécessaire, les essences issues des procédés de viscoréduction, de cokéfaction, d'hydroconversion.

Le procédé de reformage est hautement endothermique et les réactions chimiques qui interviennent sont déshydrocyclisation et la déshydrogénation. [3]

Les catalyseurs utilisés sont généralement composés d'alumine chlorée imprégnée de platine. Dans les technologies récentes ce procédé opère en régénération continue des catalyseurs, à basse pression (2 à 5 bar) et à haute température (510 – 530 °C). [3]

II.5.3- craquage catalytique

Le procédé de craquage catalytique est un élément clé du raffinage dans la chaîne de production des essences. Il est effectué à une température de 440°C et sous une pression légèrement supérieure à la pression atmosphérique, ou bien sous l'action combinée de température élevée et d'un catalyseur. [3]

Chapitre II : généralité sur les essences

Les réactions impliquées dans le craquage sont très complexes, de longues molécules se décomposent en fragments, qui peuvent subir spontanément une modification ou se combiner avec d'autres fragments.

Dans les conditions normales, les principaux produits du craquage des huiles pétrolières sont des hydrocarbures de faible masse moléculaire dont la plus grande partie est constituée par une coupe essence allant de C5 + présentant un indice d'octane élevé, principalement les composés insaturés.

Le craquage a acquis une grande importance dans l'industrie du raffinage du pétrole, c'est un moyen d'augmenter la production d'essence au prix des produits plus lourds et de moindre valeur tels que le kérosène et le fioul. [3]

II.5.4-alkylation

L'alkylation est un procédé qui permet de produire, à partir d'oléfines légères (C3, C4, C5) par addition d'isoparaffines (essentiellement l'isobutane) des paraffines ramifiées qui sont d'excellents composants des carburants de fait de leurs indices d'octane élevé. La réaction la plus typique est l'addition de l'isobutanes sur les butènes pour l'obtention de l'isooctane.

L'alkylation utilise comme charges les paraffines possédant un carbone tertiaire dont la plus utilisée industriellement est l'isobutane issu généralement des coupes C4 de distillation directe du pétrole brut et de reformage catalytique et des oléfines qui proviennent le plus souvent du craquage catalytique [3]

L'alkylation est une réaction exothermique, elle se déroule en phase liquide, à basse température et à haute pression en présence des catalyseurs acides forts. Industriellement les catalyseurs utilisés sont l'acide sulfurique (H₂SO₄) et l'acide fluorhydrique (HF) selon un mécanisme cationique. [3]

II.5.5-isomérisation

L'isomérisation des alcanes connaît un nouvel intérêt, depuis que la législation a prévu, par souci de protection de l'environnement, la suppression des alkyles de plomb dans les essences a depuis 2005. Cette réaction catalytique permet, en partant de n-paraffines de faible indice d'octane, issues du reformage catalytique ou de la distillation directe du pétrole brut, d'obtenir des iso paraffines présentant un indice d'octane beaucoup plus élevé. Elle est thermodynamiquement favorisée à basse température et nécessite par conséquent l'utilisation

Chapitre II : généralité sur les essences

des catalyseurs développant une acidité importante. Deux types de catalyseurs sont actuellement utilisés industriellement : les catalyseurs à base de platine sur alumine chlorée et les catalyseurs zéolythiques à base de platine sur mordenite. [3]

II.5.6-oligomérisation

La réaction d'oligomérisation a un certain intérêt en raffinage dans deux directions principales [3]:

- La valorisation des coupes C2 et C3 de craquage catalytique dans lesquelles l'éthylène et le propylène sont transformés en essence oléfinique.
- La production de distillat moyen de haute qualité à partir d'oléfines légères. La dimérisation du propène en isohéxène se déroule à une température d'environ 50°C et à basse pression en utilisant des catalyseurs complexes dont l'effluent constitue une base intéressante pour la fabrication des essences (RON proche de 100).

II.6-les additifs pour essence

Si l'on parle désormais de la nécessité de l'adéquation entre moteur et carburant, l'exigence de qualité pour les carburants n'a cependant jamais cessé d'être une préoccupation des raffineurs depuis que les essences sont devenues un bien de grande consommation ; Deux grandes classes de produits sont ajoutées aux essences issues du raffinage : Les améliorants d'indices d'octane et les détergents [2]

Le nettoyage en continu du circuit d'admission par un additif contenu dans l'essence contribuera à maintenir le réglage à sa valeur optimale et empêchera une dérive de fonctionnement du moteur

Le développement des pots catalytiques pour la combustion des hydrocarbures imbrûlés impose d'éviter le recours aux dérivés du plomb et désormais les raffineurs se tournent vers des composés oxygénés que l'on doit utiliser comme composant de l'essence, donc à des doses bien supérieures à celles des dérivés du plomb[2]

II.6.1-additifs détergents

Les premières utilisations de détergents pour essence avaient pour fonction principale d'éviter le calage du moteur lors des démarrages par temps humide et froid. L'évaporation de

Chapitre II : généralité sur les essences

l'essence dans le circuit d'admission provoquait en effet, la condensation et la cristallisation de l'eau sur les parois encore froides pendant la période du démarrage [2]

Cependant, ce bouchage, dû à la glace, provoquant des pertes de puissance ou même le calage, était réversible, alors que le développement du recyclage des gaz de carter provoque des dépôts organiques solides permanents sur les parois du circuit en particulier du carburateur [2].

L'introduction de tension active en faible quantité (50 à 125 ppm) permet de résoudre ces deux problèmes. Ces tensions actifs sont constitués d'une partie organique lipophile et d'une tête polaire qui s'adsorbe sur la partie métallique des conduits d'admission agissant d'un pouvoir solvant sur les dépôts organiques

II.6.2-additifs améliorant l'indice d'octane

Une chose à ajouter est que la dimension environnementale implique l'élimination des dérivés du plomb, tout d'abord en raison de leur toxicité et ensuite parce que ces dérivés ou leurs produits de décomposition empoisonnent les catalyseurs des pots catalytiques. Les raffineurs vont se tourner vers des carburants reformulés où l'indice d'octane sera apporté par des alkylats ou des composés oxygénés. Il a, en effet, été montré depuis longtemps que les composés : oxygénés, alcools, éthers et cétones améliorent l'indice d'octane des mélanges à base d'hydrocarbures [2]

II.6.3-additifs biocides

En plus de leurs propriétés antidétonantes, les dérivés organiques du plomb possèdent des propriétés bactéricides et l'on a constaté que les carburants avec plomb pouvaient inhiber des croissances de bactéries pendant le stockage, au contact de l'eau. Avec la disparition des dérivés à base de plomb, on doit incorporer des agents biocides de la famille des imines cycliques (pipéridine, pyrrolidine, hexaméthylène imine), des alkyl propylène diamines ou des imidazoles [2]

II.6.4-additifs antistatique

Les hydrocarbures ont en général de très faibles conductibilités électriques et la manipulation de ces fluides crée des charges électrostatiques, qui peuvent provoquer des inflammations ou des explosions. Ce problème se rencontre avec les essences et le kérosène.

Chapitre II : généralité sur les essences

Un grand nombre de composés permettent d'augmenter la conductibilité des hydrocarbures. Parmi ceux-ci, on compte les composés organosels tels que les sels diamines organiques, les sels métalliques d'acides carboxyliques mais aussi les dérivés amines, qui ont par ailleurs, des propriétés tensioactives détergentes, tels que les amides d'acides gras et de polyamides [2]

En outre, certains polymères à caractère filmogène ayant des groupements polaires ont été revendiqués pour cette application

II.7-essences et environnement

Les réglementations antipollution appliquées dans le monde depuis les années 1970 concernent le monoxyde de carbone, les hydrocarbures, les oxydes d'azote et les particules. Ces produits sont appelés polluants classiques et regroupent chacun (sauf CO) un ensemble plus au moins complexes de constituants.

Il existe d'autre type de polluant appelés polluants spécifiques tels que benzène, formaldéhyde...etc.

En fin, d'autres produits particuliers comme l'anhydride sulfureux (SO₂), les composés du plomb, participent également à la pollution.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les aspects globaux de la caractérisation, de la formulation et des spécifications des essences. Ainsi, une essence dite de bonne qualité doit satisfaire un compromis entre un bon fonctionnement du moteur et un respect de l'environnement. Les contraintes de plus en plus sévères sur leur qualité poussent à l'amélioration des schémas de raffinage pour avoir des bases à haut indice d'octane.

La qualité des essences dépend étroitement des formulations de ces derniers, les additifs ainsi que le procédé par lequel nous avons obtenu la base d'essence.

Chapitre III :
Procèdes d'isomérisation

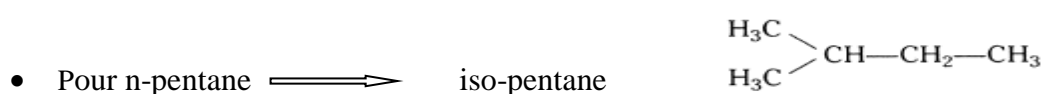
Chapitre III : procédés d'isomérisation

Introduction

Le présent chapitre illustre les différents procédés de l'isomérisation ainsi que les types de catalyseurs et leurs rendements ; la philosophie de l'isomérisation est abordée également dans ce chapitre.

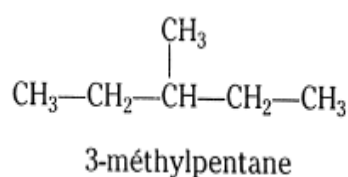
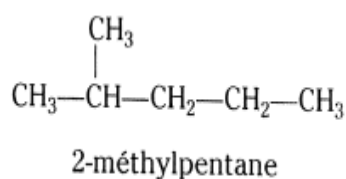
III.1 Intérêt d'un procédé d'isomérisation

La réaction d'isomérisation permet de transformer les paraffines normales à 5 ou 6 atomes de carbones, présentant de faibles indices d'octane en isoparaffines présentant des indices d'octane plus élevés. Les différents isomères obtenus sont les suivants [5]

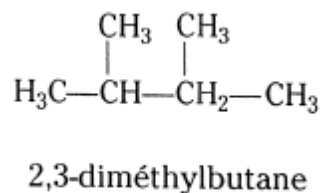
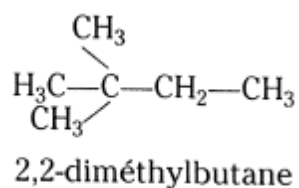


- Pour n-hexane

- Les isomères monobranchiés d'indice octane modeste de l'ordre de 75 :



- Les isomères débranchés d'indice d'octane élevé supérieur à 90 :



Chapitre III : procédés d'isomérisation

	RON	MON
Iso pentane	92.3	90.3
n-pentane	61.7	61.9
Diméthyle-2.3 butane	91.8	93.4
Diméthyle-2.3 butane	100.5	94.3
Méthyle-2 pentane	73.4	73.5
Méthyle-3 pentane	74.5	74.3
n-hexane	24.8	26
Diméthyle-2.2 pentane	92.8	93
Diméthyle-2.3 pentane	91.1	89
Diméthyle-2.4 pentane	83.1	82
Diméthyle-3.3 pentane	80.8	84
Méthyle-2 hexane	42.4	45
Méthyle-3 hexane	52	55.8
Ethyle-3 pentane	65	69.3
Tr méthyle-2..2.3 butane	112.1	101
n-heptane 0	0	0

Tableau III.1: indices d'octane de certains hydrocarbures purs

III.2-thermodynamique

La réaction d'isomérisation est une réaction très faiblement exothermique ($\Delta H = -4$ à -20 kJ/mole). C'est une réaction équilibrée, qui s'effectue sans variation de nombre de moles et n'est pas influencée par la variation de pression. Les courbes d'équilibres thermodynamiques montrent que les isomères les plus intéressants d'un point de vue de l'indice d'octane sont favorisés à basse température (Figure III.1) [5]. Industriellement, il faudra travailler à la plus basse température afin d'obtenir le maximum d'isomères d'indice d'octane élevé [5].

Chapitre III : procédés d'isomérisation

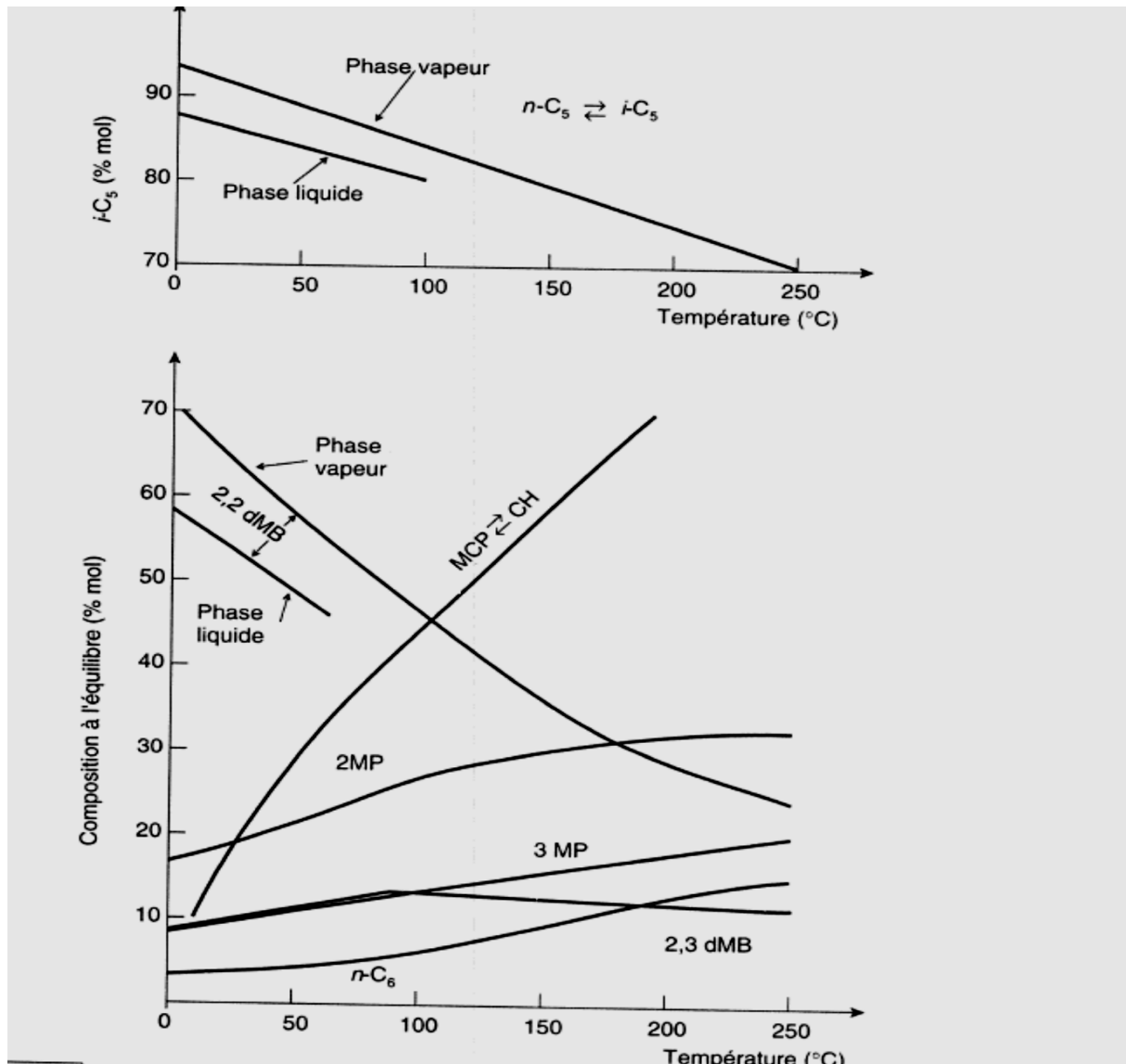


Figure III.1 : Répartition thermodynamique des isomères en fonction de la température

Ces considérations thermodynamiques impliquent que les catalyseurs les plus adaptés pour cette réaction doivent être suffisamment actifs, pour pouvoir travailler à la plus basse température [5]

III.3 les catalyseurs

Les catalyseurs d'isomérisation doivent être intrinsèquement très acides pour promouvoir la formation et l'isomérisation d'un carbocation. [Bien définit sur chapitre IV]

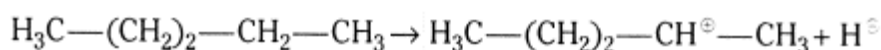
Chapitre III : procédés d'isomérisation

III.4-mécanisme de la réaction

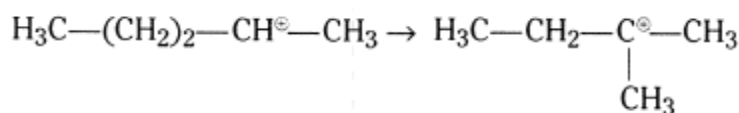
Quel que soit le type de catalyseur utilisé, l'intermédiaire réactionnel est un carbocation. Cependant, le mécanisme de la réaction est différent selon que l'on travaille avec des catalyseurs très acides, tel que Pt sur alumine chlorée ou avec des catalyseurs zéolitique [5].

III.4.1- Pour les catalyseurs très acides

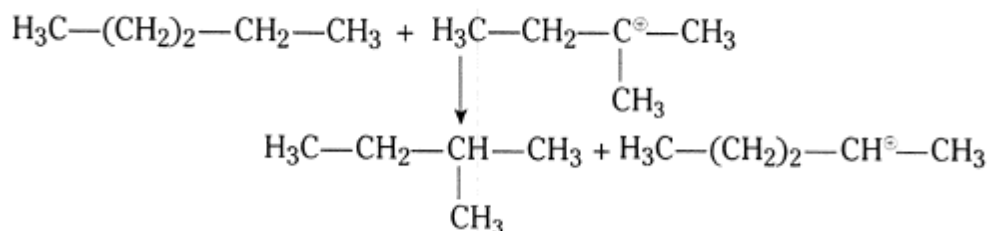
Il est admis que le mécanisme est monofonctionnel acide et que dans ce cas la formation du carbocation se fait par arrachement d'hydrure à la paraffine, suivant le schéma ci-dessous :



- Réarrangement du carbocation secondaire en un carbocation tertiaire plus stable



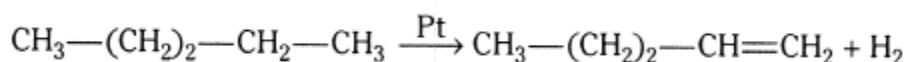
- Formation d'isoparaffines par transfert d'hydrure H⁺ :



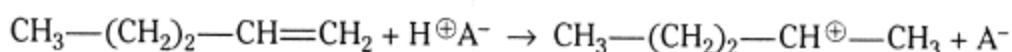
III.4.2- Pour les catalyseurs zéolithiques

Moins acides, on est en présence d'un mécanisme bi fonctionnel métal/acide. Dans un premier temps, l'oléfine provient de la déshydrogénation de la paraffine sur le platine. Le carbocation est ensuite formé par protonation de l'oléfine sur les sites acides suivant le schéma réactionnel (figure III.2) ci-dessous :

- Formation de n-oléfine :

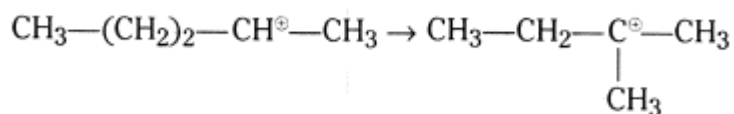


- Formation carbocations :

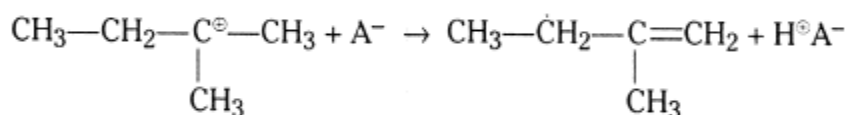


Chapitre III : procédés d'isomérisation

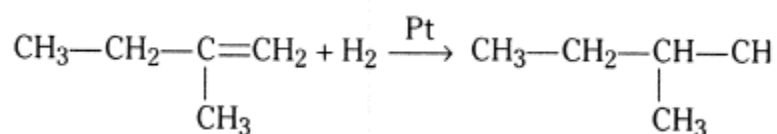
- Réarrangement des carbocations secondaires en carbocations tertiaire :



- Formation iso-oléfine :



- Formation iso-paraffine :



Sur ce dernier type de catalyseurs le schéma réactionnel met en jeu également des étapes de diffusion entre sites métalliques et sites acides. Ce qui nécessite que ces sites soient suffisamment proches les uns des autres. Ceci a des conséquences importantes au niveau de la préparation du catalyseur [5]

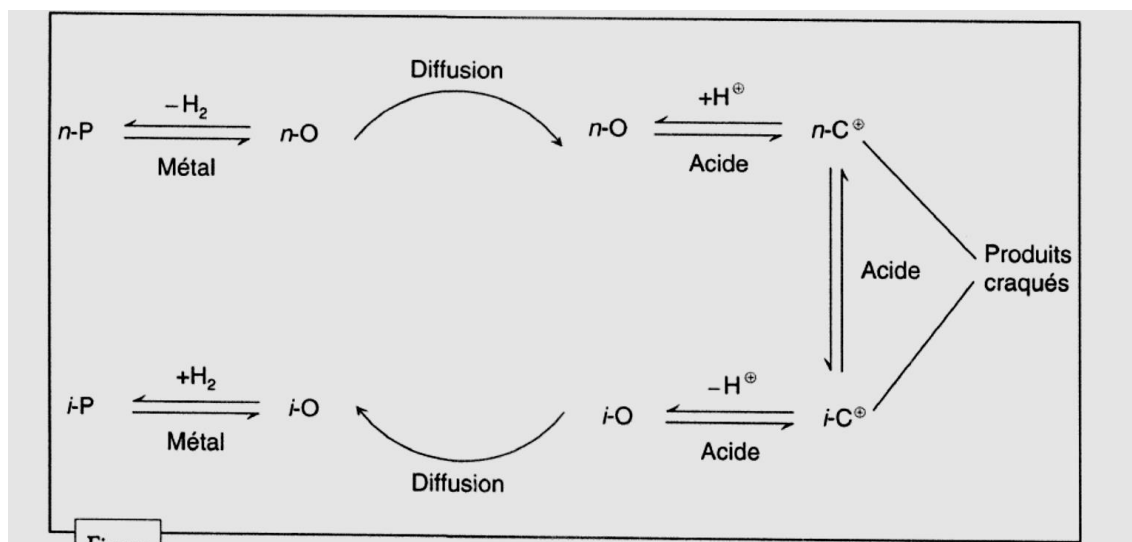


Figure III.2 : Schéma réactionnelle de l'isomérisation

III.5- aspect cinétique

L'étude cinétique de la réaction d'isomérisation des alcanes a fait l'objet de nombreuses études. Sans rentrer dans les détails nous pouvons dire que [5] :

Chapitre III : procédés d'isomérisation

- Le mécanisme monofonctionnel acide est caractérisé par des valeurs d'énergie d'activation de l'ordre de 40 à 50 KJ par mole, par un ordre d'hydrogène d'hydrocarbures égale à 1 et par un ordre apparent d'hydrogène nul.
- Le mécanisme bi fonctionnel est caractérisé par des valeurs d'énergie d'activation de l'ordre de 105 à 135 KJ par mole, par un ordre d'hydrogène compris entre 0 et -1.

III.6-procédés isomérisation

Les procédés d'isomérisation sont relativement flexibles vis-à-vis des charges utilisées. Les charges C5/C6 utilisées sont issues, soit de la distillation directe du pétrole brut, soit du reformage catalytique. Dans ce dernier cas, le reformat est séparé en deux fractions : le reformat lourd contenant les C7+ et le reformat léger dans lequel tout le benzène est concentré. C'est ce reformat léger qui, après hydrogénation, peut être envoyé seul ou mélangé avec C5/C6 issu de la distillation directe, à l'unité d'isomérisation [5]

Dans le cas général, le point de coupe de distillation de la charge est maintenu autour de 70-80 °C pour éviter la présence de quantité importante benzène, de cyclohexane et d'hydrocarbures comprenant plus de 7 atomes carbone [5]

En effet, la présence de ces composés dans la charge de l'unité d'isomérisation entraîne des pertes en rendement ou en octane de l'isomérisat. C'est pourquoi les teneurs généralement admises dans les charges d'isomérisation sont de 2% pour le benzène, de 1 à 2% pour cyclohexane et inférieur à 1% pour les hydrocarbures en C7+. Une charge typique d'isomérisation comprennent environ 50% de C5 et 50% d'autres composants cités dans le tableau suivant [5]

(Rapport fonction hydrogénant notée n-Pt sur fonction acide notée n-A)

Chapitre III : procédés d'isomérisation

Composants	%masse
Iso pentane	20
n-pentane	29
Cyclopentane	1
2,2-diméthyle butane	0.3
2,3-diméthyle butane	11
2-methylpentane	8.2
3-methylpentane	19.5
n-hexane	5
Méthyle cyclopentane	1.5
Cyclohexane	2
Benzène C7 +1.5	1

Tableau III.2 : l'impact du ratio n-Pt /n-A sur le rendement catalytique

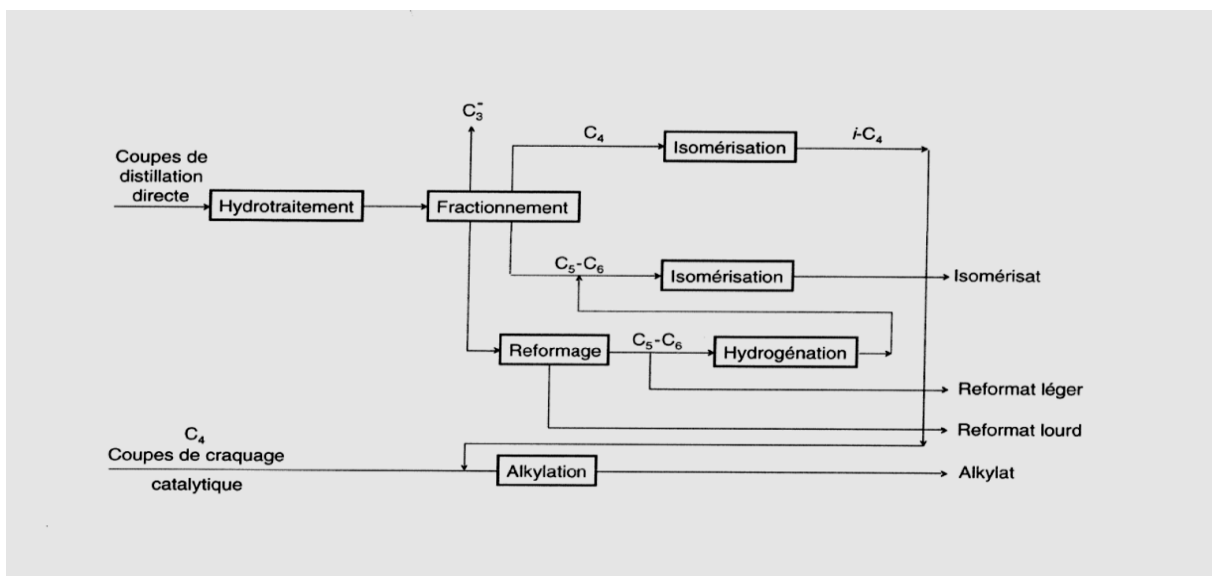


Figure III.3 : Schéma de l'intégration de l'isomérisation dans le raffinage

Chapitre III : procédés d'isomérisation

On trouve actuellement sur le marché deux fournisseurs de catalyseurs d'isomérisation [5]:

- Pro catalyse, propose quatre types de catalyseurs différents :
 - IS 632 développé par IFP : catalyseur zéolitique constitué de platine déposé sur mordenite
 - IS 612 développé par IFP : catalyseur Pt déposé sur alumine, dont la chloration est effectuée dans unité industrielle
 - IS 612A développé par IFP : catalyseur Pt déposé sur alumine chlore prêt à l'emploi, la chloration ayant été effectué hors de l'unité industrielle
 - Le catalyseur RD 291 d'Engelhard : Pt sur alumine dont la chloration doit être effectuée dans l'unité industrielle.
- UOP qui propose deux types de catalyseurs :
 - L-7 : catalyseurs zéolitique
 - Catalyseur Pt sur alumine chlorée, prêt à l'emploi, la chloration étant effectuée hors site.

Les catalyseurs se présentent sous forme de billes ou extrudés et contiennent généralement entre 0,25 et 0,40% de platine, quel que soit le support. La teneur en chlore des catalyseurs Pt sur alumine est comprise entre 5 et 12% masse.

Les catalyseurs se présentent sous forme de billes ou extrudés et contiennent généralement entre 0,25 et 0,40% de platine, quel que soit le support. La teneur en chlore des catalyseurs Pt sur alumine est comprise entre 5 et 12% masse.

III.6.1- condition opératoires et performances

Les deux types de catalyseurs étant intrinsèquement différents, notamment du point de vue de l'acidité, ils sont employés dans des conditions opératoires bien distinctes. Le tableau les résume et donne les performances obtenues, en matière de NOR du produit [5].

	Pt sur alumine chloré	Pt sur zéolithe
Température (C)	120-180	250-270
Pression (bar)	20-30	15-30
VVH (h^{-1})	1-2	1-2
H2/HC	0.1-2	2-4
NOR du produit	83-84	78-80

Tableau III.3 : Conditions opératoires et performances des catalyseurs Pt sur alumine

Chapitre III : procédés d'isomérisation

Le catalyseur Pt sur alumine chlorée peut être opéré soit en phase gazeuse ($H_2/HC > 0,5$; $P=20$ bar), soit en phase mixte ($H_2/HC < 0,1$; $P= 30$ bar). Ces dernières conditions ne nécessitent pas de compresseur de recyclage sur hydrogène et conduisent à une meilleure économie de procédé [5].

Le catalyseur Pt sur alumine chlorée, travaillant à des températures plus faibles, conduit à des indices d'octane plus élevés d'environ 5 points que le catalyseur zéolitique, en particulier parce qu'il produit des quantités plus importantes d'isomères à haute indice d'octane tels que l'iso pentane et le 2,2 diméthylbutane. Des effluents typiques obtenus avec les deux types de catalyseurs sont données dans les tableaux qui suivent

Constituants	Charge (%masse)	Isomérisat (%masse)
C4	0.4	1.8
i-C5	21.6	34.9
n-C5	26.5	14
Cyclopentane	1.40	1.4
2.2 Diméthyle butane	0.9	13.4
2.3 Diméthyle butane	2.2	4.6
2 méthyle pentane	13.1	13.7
3-méthyle pentane	10.2	7.8
n-C6	18.6	5.1
Méthyle cyclopentane	2.8	0.6
Cyclohexane	0.4	1.4
Benzène	1.9	0
C7+	0	0.3
d_4^{15}	0.652	0.646
NOR	80	70

Tableau III.4 : Performances typiques obtenues avec le catalyseur Pt sur alumine chlorée

Chapitre III : procédés d'isomérisation

Constituants	Charge (%masse)	Isomérisat (%masse)
C4	0.4	1.8
i-C5	21.6	34.9
n-C5	26.5	14
Cyclopentane	1.4	1.4
2.2 Diméthyle butane	0.9	13.4
2.3 Diméthyle butane	2.2	4.6
2 méthyles pentane	13.1	13.7
3-méthyle pentane	10.2	7.8
n-C6	18.6	5.1
Méthyle cyclopentane	2.8	0.6
Cyclohexane	0.4	1.4
Benzène	1.9	0
C7+	0	0.3
d_4^{15}	0.652	0.646
NOR	70	87

Tableau III.5 Performances typiques obtenues avec le catalyseur zéolitique:

III.6.2 : schémas simplifié de procédés

A chaque type de catalyseurs correspond un schéma de procédé (Figures III-4 et III-5). Avec les catalyseurs Pt sur alumine chlorée, le procédé doit notamment comporter des sécheurs sur la charge et sur l'hydrogène et une injection de chlore en continu, pour maintenir la teneur en chlore du catalyseur. Les composés chlorés les plus couramment utilisées sont le tétrachlorure de carbone (CCl₄) ou le perchlorethylene (C₂Cl₄), moins toxique. Un ballon laveur est également nécessaire pour éliminer l'acide chlorhydrique présent dans les gaz [5]

Chapitre III : procédés d'isomérisation

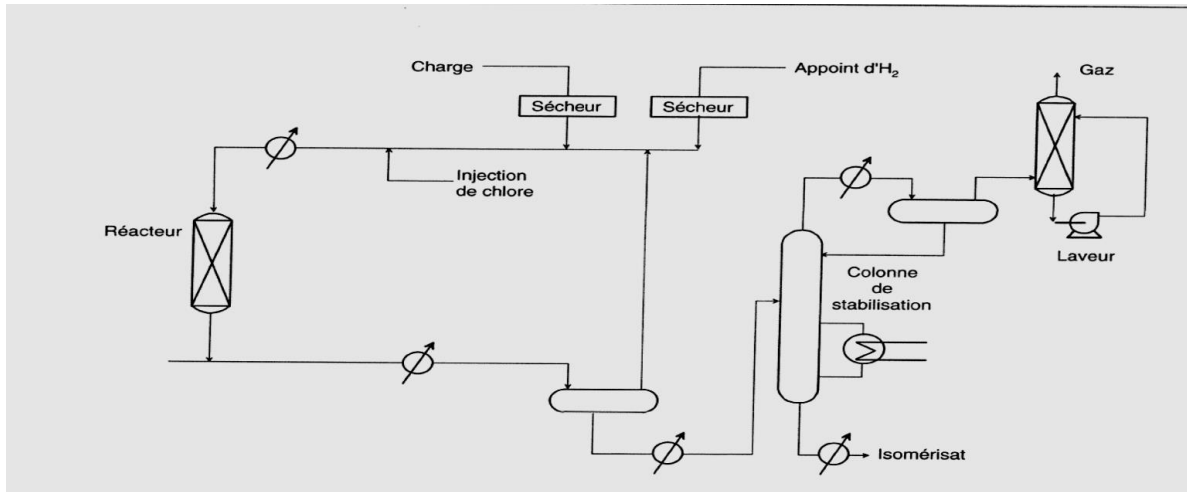


Figure III.4 : Schéma du procédé pour l'isomérisation sur catalyseur Pt/Al₂O₃ chlorée

Dans le cas des catalyseurs zéolitiques, le procédé doit comporter un compresseur permettant le recyclage de l'hydrogène [5].

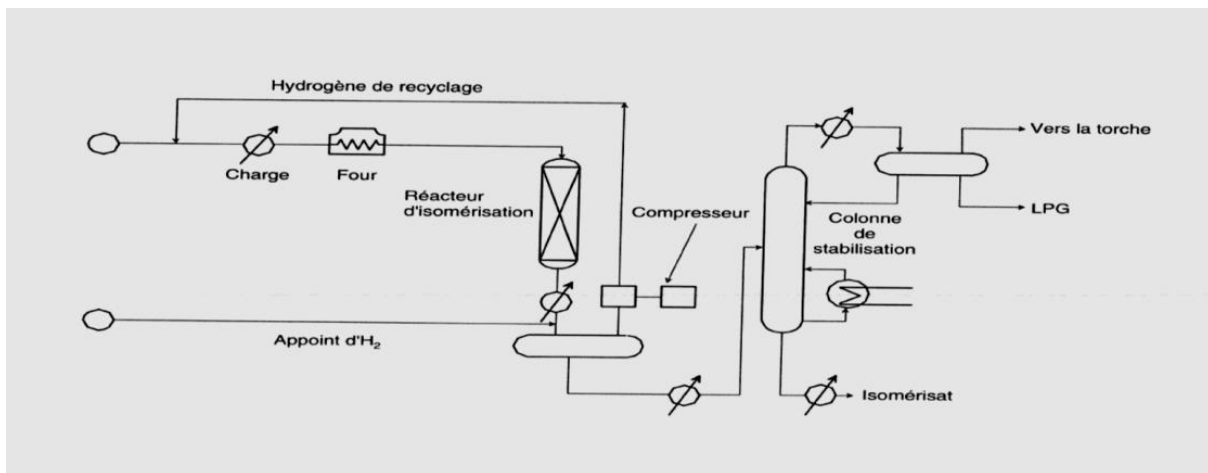


Figure III.5 : Schéma du procédé pour l'isomérisation sur catalyseur zéolitiques

Si ce procédé donne once-through (une passe), des performances plus faibles que le procédé mettant en oeuvre les catalyseurs Pt sur alumine chlorée. Il est possible d'obtenir le maximum d'octane, de recycler les n-paraffines non converties, voir même les isomères monobranchiées de plus faible indice octane. Dans ce cas, la différence de performances entre les deux types de catalyseurs s'amenuise, la réaction devient moins sensible à la température, comme le montre la figure suivante [5]

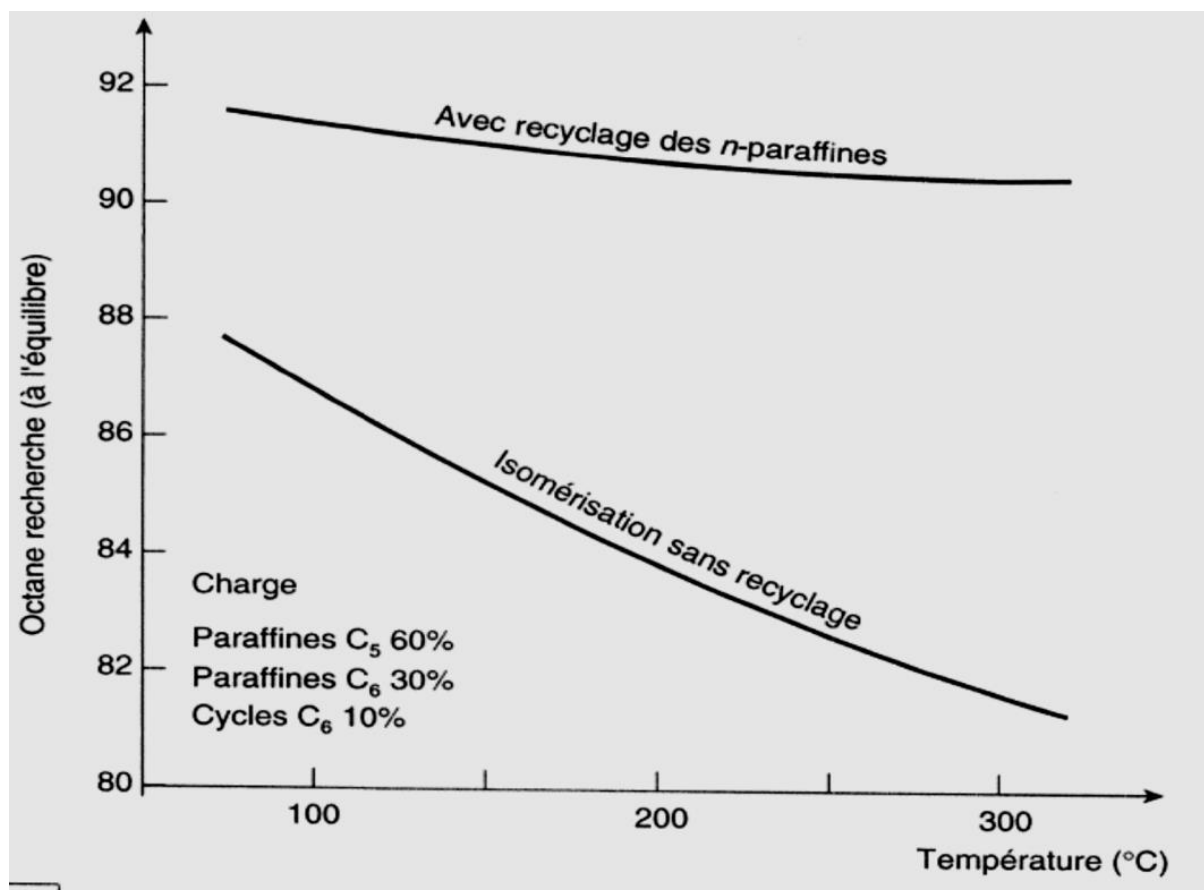


Figure III.6 : Equilibre thermique avec et sans recyclage des paraffines

III.6.3-procédé avec recyclage

Afin de pouvoir recycler les n-paraffines non transformées et éventuellement les isomères monobranchiées, il faut séparer ces composées débranchées. La séparation peut être effectuée soit par distillation, avec des colonnes de taille importante, grandes consommatrices (dépentaniseur, déisohexaniseur) ou par adsorption sur tamis moléculaires [5]

III.6.3.1-Recyclage basé sur la distillation

Différents schémas de recyclage peuvent être proposés. Des indices d'octane élevés pouvant aller jusqu'à 91 peuvent être atteints, même avec des catalyseurs zéolitiques, grâce à des schémas de procédés complexes, mettant en jeu plusieurs colonnes de distillation mais aux dépens bien sûr de l'économie du procédé [5]

Le schéma permettant d'obtenir le meilleur compromis NOR /cout est présenté dans 3.7. Il inclut un déisohexaniseur et conduit à un indice d'octane de 88 quel que soit le catalyseur utilisé. Ce schéma est d'autant plus intéressant que la charge est plus riche en C₆

Chapitre III : procédés d'isomérisation

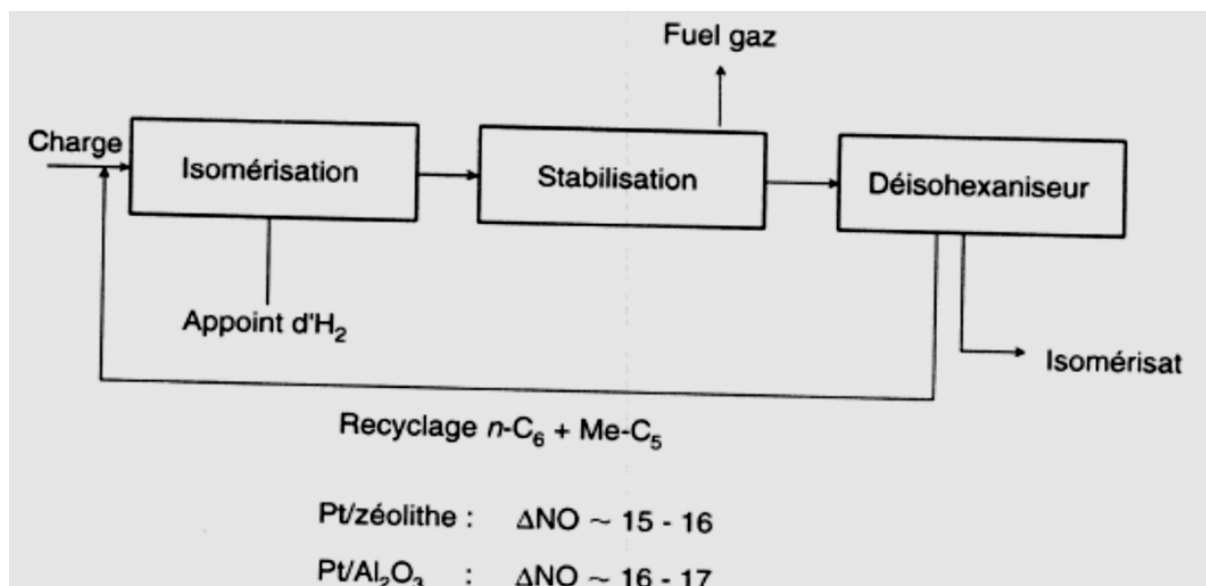


Figure III.7:Schéma du procédé avec recyclage par distillation

III.6.3.2-Recyclage basé sur l'absorption sur tamis moléculaires

Depuis de nombreuses années, UOP propose le procédé TIP (Total Isomérisation Process), illustré dans la figure 3.8, intégrant une section d'isomérisation sur catalyseur zéolitique et une section séparation n/iso paraffines sur tamis moléculaires. La désorption des n-paraffines adsorbés sur tamis est réalisée à l'aide d'hydrogène chaud. Le procédé TIP opère en phase vapeur à des pressions relativement faibles de l'ordre de 15 à 35 bars et à des températures comprises entre 200 et 340°C. Les performances obtenues avec ce procédé sont présentées dans le tableau III.6. L'intégration des sections de réaction et séparation, notamment d'un point de vue thermique, impose que le catalyseur utilisé dans la section réaction soit le catalyseur zéolitique, et que la section séparation travaille à 250 °C [5].

Chapitre III : procédés d'isomérisation

Constituants	Charge (%masse)	Isomère (% masse)
C4	3.2	1.6
i-C5	22.6	51.8
n-C5	29.5	1.5
Cyclopentane	2.5	2.2
2,2 Diméthyle butane	0.5	9.1
2,3 Diméthyle butane	1.8	4.4
2 méthyles pentane	12.3	15.5
3 méthyle pentane	8.0	10.2
n-C6	13.7	0.1
Méthyle cyclopentane	3.9	2.4
Cyclohexane	0.4	0.7
Benzène	1	0
C7+	1.1	0.5
d_4^{15}	72	89
NOR	69	86

Tableau III.6 : Procédé TIP charge et effluent (% masse)

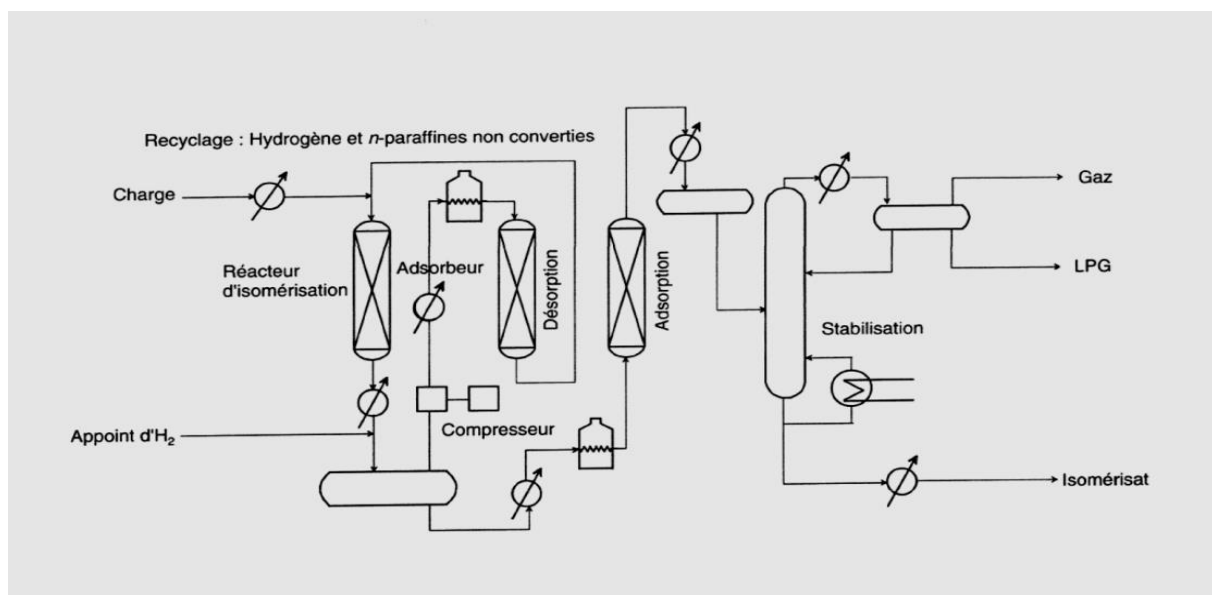


Figure III.8: Schéma simplifié du procédé TIP

Chapitre III : procédés d'isomérisation

Récemment IFP a mis au point deux procédés de séparation sur tamis moléculaire : IPSORB et HEXORB, dont l'originalité est d'intégrer une section distillation et une section adsorption sur tamis moléculaire. Un déisopentaneur et désorption du tamis moléculaire avec l'isopentane pour IPSORB, un déisohexaneur et désorption avec le méthyle pentanes pour HEXORB (figure 2.9 et 2.10 respectivement) [5]

Le but de ces combinaisons de procédés est de :

- Diminuer la teneur en n-paraffines de l'isomérisat par adsorption sur tamis moléculaire
- Accroître la teneur en n-paraffines de la charge par ajout d'une colonne de séparation (déisopentaneur pour IPSORB, déisohexaneur pour HEXORB) avant la section réactionnelle.

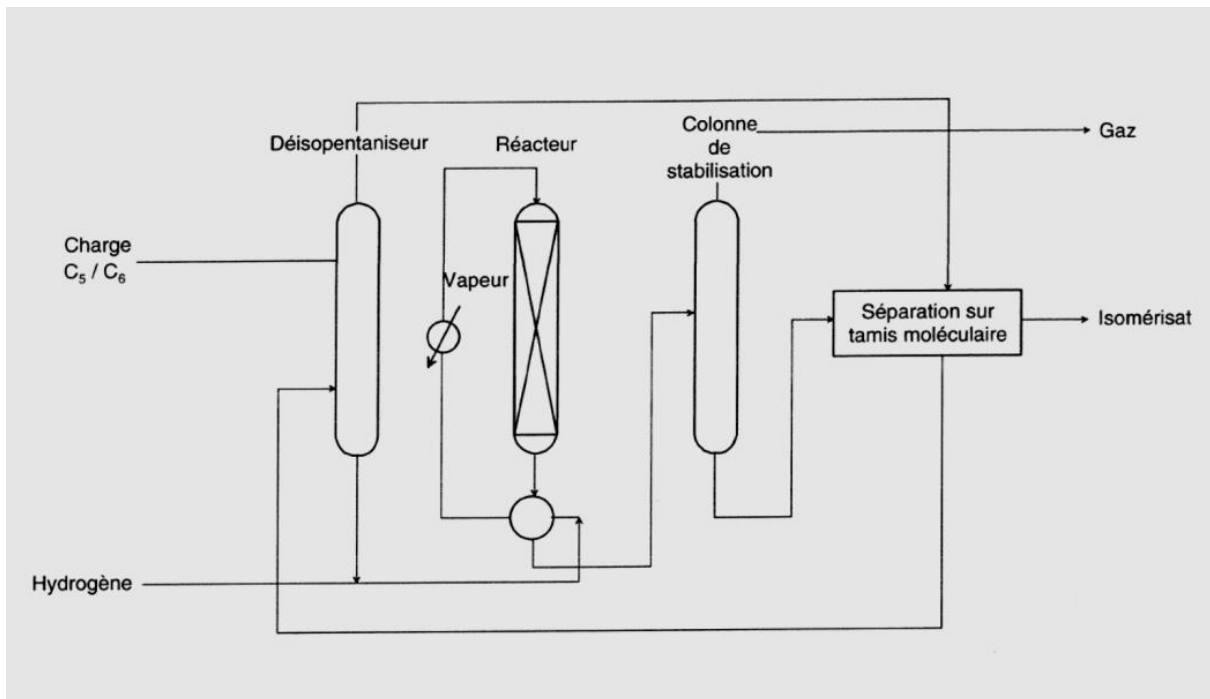


Figure III.9: Procédé d'isomérisation IPSORB©

Chapitre III : procédés d'isomérisation

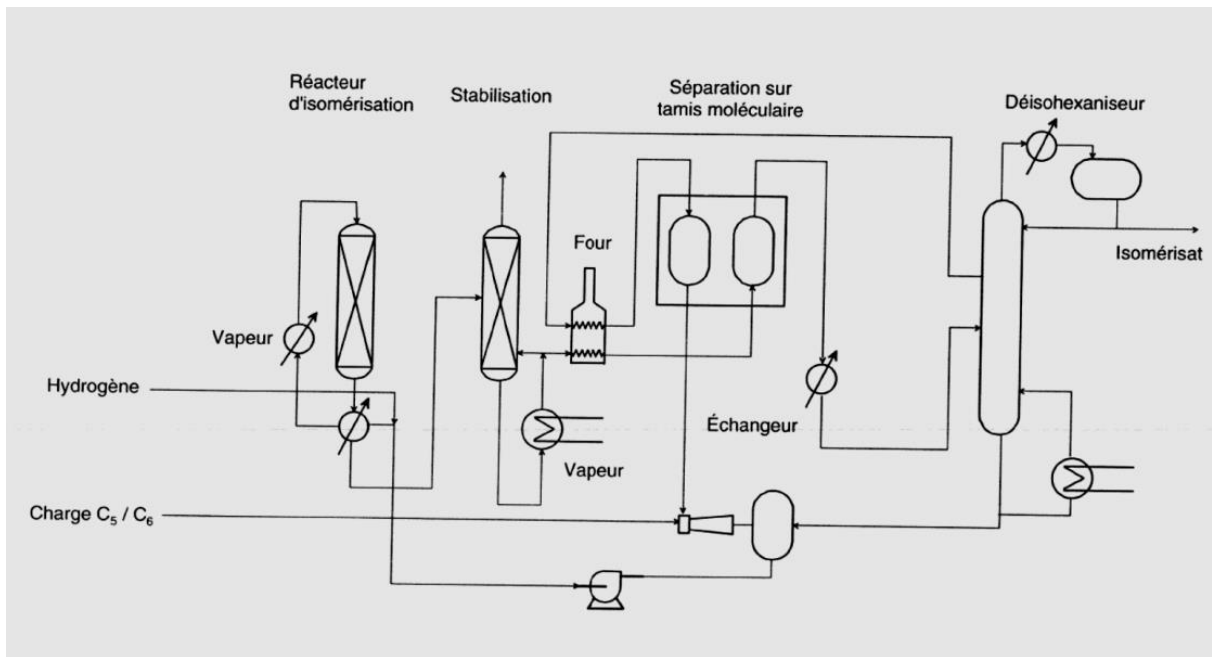


Figure III.10: Procédé d'isomérisation HEXORB©

Conclusion

Plusieurs schémas et procédés ont été adoptés pour l'isomérisation ; Ce progrès dans ces procédés a pour but d'améliorer les rendements en isomères ; l'unité de Skikda a un procédé avec du recyclage basé sur distillation similaire à celui présenté dans §7.4.1.

Chapitre IV :
Description des unités 700/701,
les réactions chimiques et les
paramètres opératoires

Chapitre IV : description des unités 700/701, les réactions chimiques et les paramètres opératoires

Introduction

Sonatrach a réhabilité et modernisé la raffinerie existante à 15 MMTPA à Skikda, Algérie, sous le "Projet Réhabilitation et Adaptation de la Raffinerie de Skikda". Dans le cadre du "Projet Réhabilitation et Adaptation" de la Raffinerie de Skikda, une partie des unités ont été réhabilitées et quelques nouvelles unités ont été rajoutées.

Le programme consiste à des projets de réhabilitation et d'adaptation, que nous allons détailler dans ce qui suit.

IV.1 -Unités hydrotraitement (700/702) et isomérisation (701/703) du naphta Léger

Dans le cadre de notre travail nous allons considérer l'étude de l'impact de l'isomérisation et l'usage du MTBE récemment introduits sur la nouvelle formulation des essences. Dans ce qui suit nous allons détailler les unités hydrotraitement et isomérisation du naphta léger. [1]

IV.1.1-Unité Hydrotraitement Du Naphta Léger

L'objet de l'Unité 700 Hydrotraitement du Naphta Léger est de produire de charges d'alimentation hydrotraitées propres pour alimenter l'Unité 701 d'Isomérisation. Ces charges d'alimentation doivent être suffisamment basses en contaminants tels que le soufre, l'azote, l'eau, les halogènes, les dioléfines, les oléfines, l'arsenic, le mercure et d'autres métaux afin de ne pas affecter les unités en aval. Un lit de protection du soufre est installé sur le courant de fond du strippeur pour protéger les unités en aval du H₂S dissous pouvant être transporté en cas de désordres du strippeur. Une section de déisopentaneur est incluse dans cette unité. La coupe Iso-pentane de l'alimentation est séparée et envoyée à l'unité d'isomérisation (Unité 701), tandis que la coupe plus lourde est envoyée à la section de réaction HDT pour l'élimination du soufre. De la même manière, un lit de protection du mercure est installé sur le naphta désulfuré refroidi pour éliminer toute trace du mercure présent dans le naphta envoyé à l'unité d'isomérisation. [1]

La charge d'alimentation de l'unité est un mélange du Naphta direct de la coupe C5-65, du Naphta direct de la coupe C6 et de la coupe C5 du Plateformat qui sont venus du traitement Des pétroles bruts de RA1K et de HBNS5 dans la raffinerie.

Chapitre IV : description des unités 700/701, les réactions chimiques et les paramètres opératoires

Ces naphthas contiennent les niveaux des contaminants qui seront préjudiciables aux catalyseurs d'isomérisation et le prétraitement est donc nécessaire.

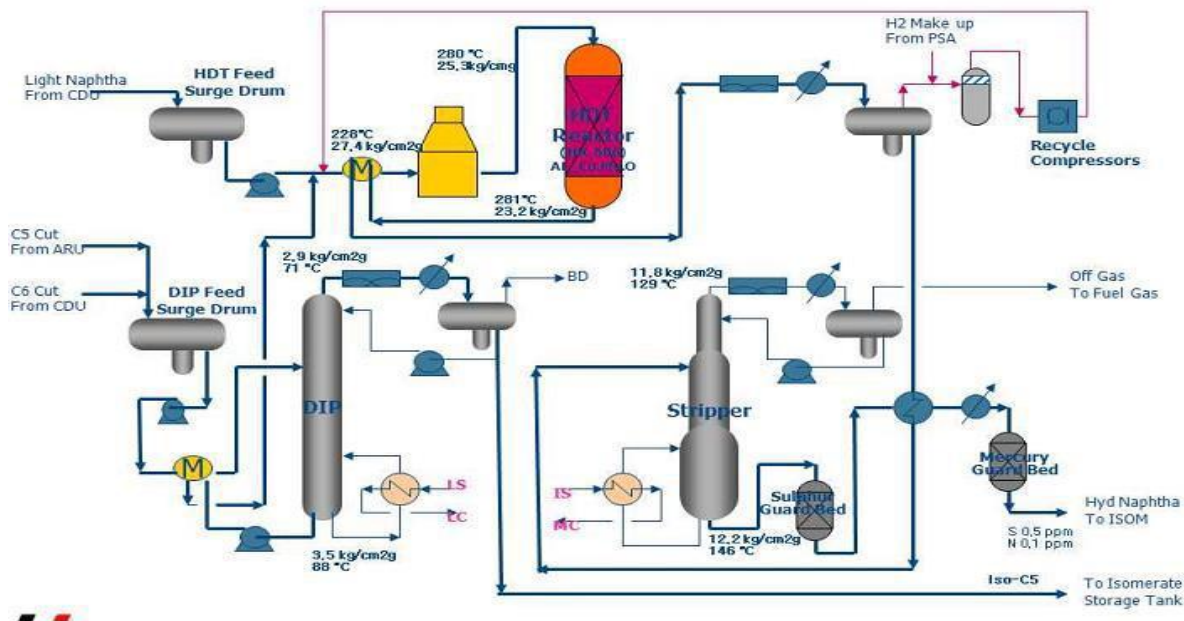


Figure IV.1 : Schéma simplifié pour la section hydrotraitement [1]

Ce procédé développé sous licence D'AXENS comprend les trois opérations subséquentes [1]:

- Séparation par distillation de la coupe C5-C6 et de la coupe C5 du Plateformat d'une coupe Riche d'iso-C5 envoyée pour le mélange avec le produit d'isomérisat (Section de DIP).
- Traitement du naphtha dans un réacteur adiabatique sur un lit fixe de catalyseur bimétallique dans un environnement d'hydrogène. Une température modérément élevée dans la gamme de 290-310°C est nécessaire pour accélérer les réactions chimiques (Section de réaction).
- Stripping du produit hydrotraitées brut pour éliminer des fractions légères, des produits gazeux y compris l'H₂S et de l'eau (Section de stripper).

Les hautes performances de l'unité d'Isomérisation dépendent largement de l'efficacité de L'unité d'hydrotraitement du naphtha. La table suivante montre les niveaux maximums des Contaminants dans le naphtha hydrotraité.

Chapitre IV : description des unités 700/701, les réactions chimiques et les paramètres opératoires

Oxygène dissous	5 poids ppm
Gommes existantes	5 mg/100 ml 500mg/100ml
Chlore total	1 poids ppm
Caustique (NaOH)	1 poids ppm
As	10 poids ppb
P	300 poids ppb
Pb	4 poids ppd
Cu	5 poids ppd
Hg	1.5 poids ppb (1)
Si	2 poids ppm

Tableau IV.1 : Niveau moyen maximum des contaminants dans l'alimentation pour Naphta [1]

(1) L'Hg n'est pas piégé sur le catalyseur d'hydrotraitement du naphta. Par conséquent, la teneur maximum en Hg dans l'alimentation d'hydrotraiteur est fixée par des contraintes des unités en aval. (1.5 wt ppb max. pour l'alimentation à l'unité d'Isomérisation.)

IV.1.1.1-Réactions chimiques

Le prétraitement catalytique accomplit plusieurs réactions afin de préparer le changement du naphta pour l'unité d'isomérisation en aval. L'objectif principal est d'éliminer le soufre, mais les réactions de dénitrogénéation, de désoxygénation et de saturation des oléfines se produisent simultanément avec l'hydrotraitement.

Il y a principalement deux réactions fondamentales qui se produisent [1]:

-Hydroraffinage (soit, hydrotraitement, dénitrification, désoxygénation).

-Hydrogénation.

IV.1.1.1.1- Réactions d'hydroraffinage

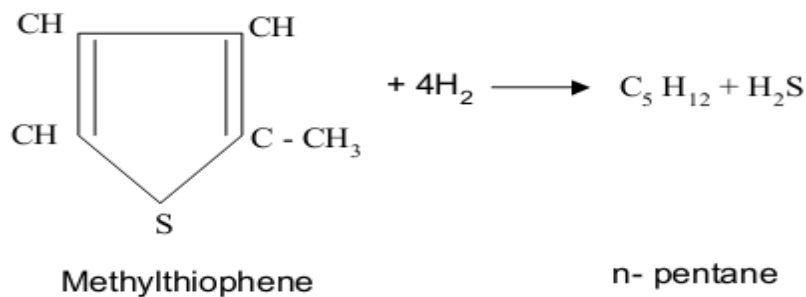
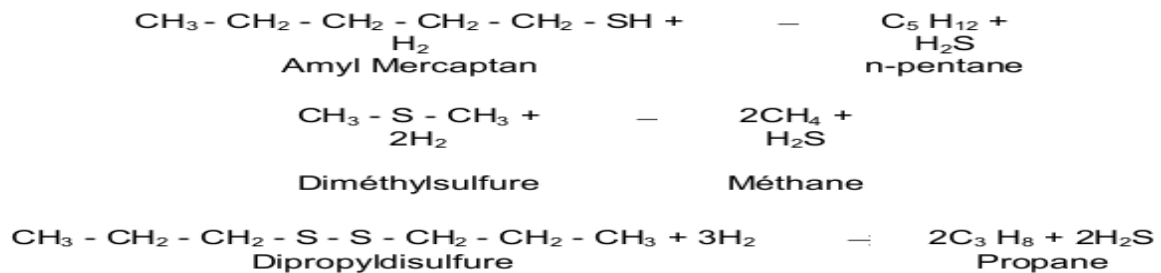
Il s'agit du remplacement de la molécule poison avec l'hydrogène.

IV.1.1.1.1.1-Hydrotraitement

Dans les naphtas, les principaux composés du soufre comprennent les mercaptans, les Sulfures aliphatiques, les disulfures aliphatiques et les sulfures cycliques d'anneau à cinq et six membres. Les thiophènes se trouvent typiquement dans les naphtas craqués plus lourds, mais ne sont pas généralement présents dans les naphtas directs. Sous les conditions du

Chapitre IV : description des unités 700/701, les réactions chimiques et les paramètres opératoires

réacteur de prétraitement, ces composés du soufre réagissent facilement pour produire le composé saturé correspondant, en libérant le H₂S. [1]



Toutes les réactions d'hydrotraitement mentionnées sont exothermiques mais, étant donné la quantité limitée du réactif concernée, ils ne conduisent pas à une augmentation perceptible de température. [1]

La vitesse des réactions d'hydrotraitement d'un simple composé du soufre est très élevée selon la cinétique de premier ordre. Cependant, lors de la présence dans des combinaisons, ils présentent des ordres apparentes de réaction de jusqu'à 1,6. [1]

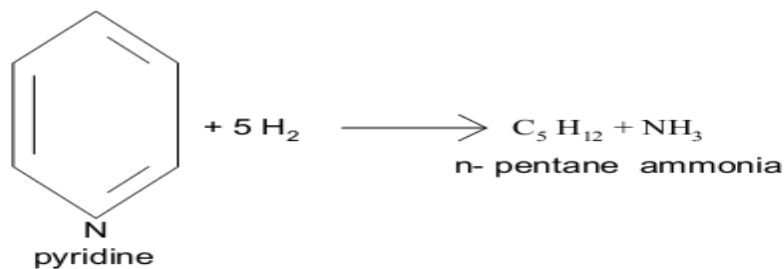
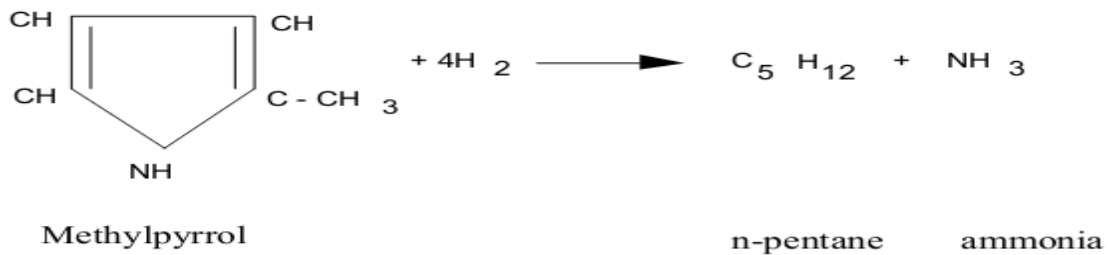
IV.1.1.1.1.2-Dénitrification

L'azote est éliminé dans l'hydrotraitement catalytique par la rupture du lien C-N qui produit l'aliphatique et l'ammoniac sans azote. La rupture du lien C-N est beaucoup plus difficile d'achever que le lien C-S dans l'hydrotraitement. Par conséquent, la dénitrification se produit dans une mesure beaucoup moins que l'hydrotraitement. L'azote n'est généralement pas un problème important dans le naphta de première distillation. Si c'était le cas, un catalyseur nickel-molybdène aux conditions d'hydrotraitement de haute sévérité serait nécessaire. Les composés de l'azote généralement trouvés dans les naphthas directs sont le methylpyrrol et la pyridine. [1]

La chaleur libérée par les réactions de dénitrification est également négligeable étant

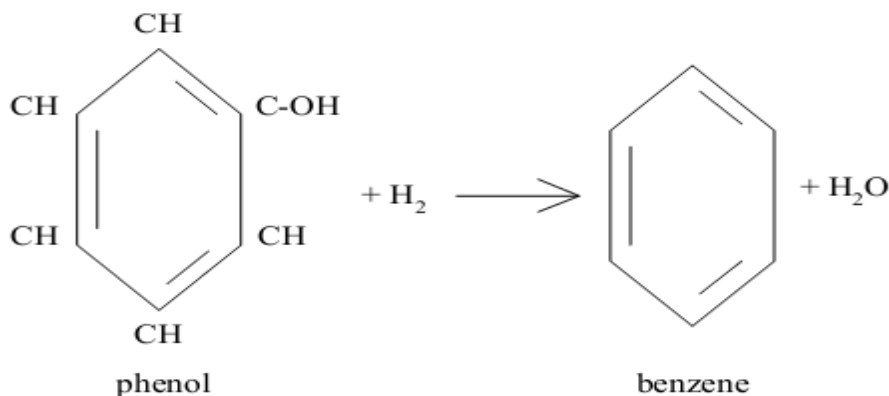
Chapitre IV : description des unités 700/701, les réactions chimiques et les paramètres opératoires

Donné la petite quantité du composé de l'azote concerné.



IV.1.1.1.1.3-Désoxygénation

D'une manière similaire à la dénitrification, les réactions de désoxygénation sont beaucoup plus difficiles que l'hydrotraitement. Les contaminants oxygénés ne sont pas un problème important dans le naphta de première distillation, mais plus dominant dans les naphas Craqués et synthétiques. Dans les réactions de désoxygénation, le lien C-O est cassé et l'aliphatique ou l'aromatique saturé correspondant est formé ensemble avec de l'eau. [1]

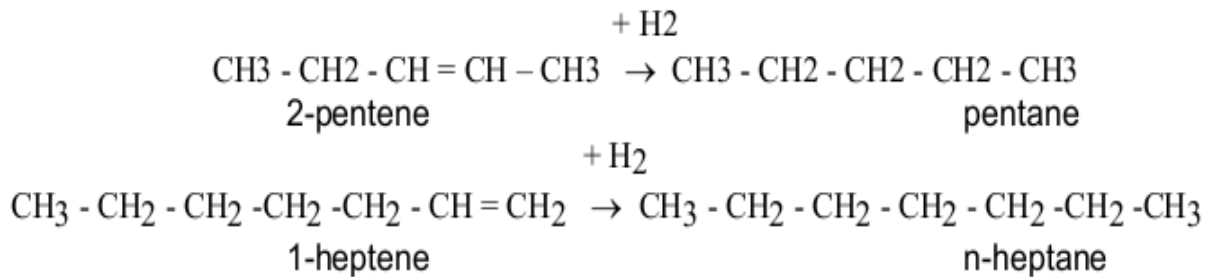


IV.1.1.1.2- Réactions d'hydrogénation

L'hydrogénation ou la saturation d'oléfine est l'addition d'hydrogène à un hydrocarbure non- saturé afin de fabriquer un produit saturé. Des hydrocarbures oléfiniques ne sont pas Normalement présents dans les naphas directs, mais ils peuvent se trouver en concentrations élevées dans les naphas craqués. La réaction de saturation d'oléfine est hautement

Chapitre IV : description des unités 700/701, les réactions chimiques et les paramètres opératoires

exothermique et continue relativement facilement et rapidement (dans la partie supérieure du lit de catalyseur). Les mono-oléfines à chaîne droite sont faciles à hydrogéner, tandis que les dioléfines cycliques ramifiées, comme méthylcyclopentadiène, sont un peu plus difficiles. Les anneaux aromatiques ne sont pas hydrogénés sauf dans les conditions d'hydrotraitement les plus sévères, lorsque l'hydrogénation mineure peut se produire. Les réactions typiques d'hydrogénation des oléfines sont [1]:



Les réactions d'hydrogénation des oléfines sont exothermiques. La chaleur de réaction est Autour de 30 kcal/mole.

IV.1.1.2 Catalyseur HR-506

IV.1.1.2.1- Caractéristiques de catalyseur

Axens HR-506 est un catalyseur bimétallique composé de nickel et de molybdène (Ni/Mo) Dispersé sur une grande surface de support d'alumine.

Les caractéristiques principales de tous les catalyseurs d'hydrotraitement sont [1]:

- Support d'alumine de haute pureté qui a une forte résistance à l'attrition
- Haute stabilité et sélectivité envers les réactions souhaitables d'hydrotraitement.

L'association des qualités ci-dessus donne les avantages suivants [1]:

- Hydrotraitement efficace
- Perte minimale de rendement
- Longue vie de catalyseur

IV.1.1.2.2- Variables du procédé

Il y a quatre variables principales du procédé qui ont un effet direct sur la performance du Réacteur [1]:

- Température de réacteur,

Chapitre IV : description des unités 700/701, les réactions chimiques et les paramètres opératoires

- Vitesse spatiale,
- Pression partielle d'hydrogène,
- Composition d'alimentation

IV.1.1.2.2.1- Température de réacteur

La température d'entrée au lit de réacteur est la variable la plus directe pour l'opérateur Afin de contrôler la qualité du produit. La haute température améliorera les réactions de Prétraitement, mais augmentera également le craquage et les dépôts de coke sur le Catalyseur. Par conséquent, une température optimale est déterminée pour équilibrer L'efficacité du prétraitement avec la vie de catalyseur. Cette température optimale se varie Avec les variations de charge d'alimentation, les niveaux d'activité de catalyseur et les vitesses spatiales. L'unité HDT est conçue pour le différentiel maximal de la température d'entrée de 30°C entre le démarrage d'alimentation et la fin. [1]

IV.1.1.2.2.2- Vitesse spatiale

La vitesse spatiale est définie comme le ratio du débit horaire d'alimentation liquide au volume de catalyseur, à savoir [1]:

$$\text{Vitesse spatiale horaire en liquide (LHSV)} = \frac{\text{Volume of feed per hour (m}^3\text{/h)}}{\text{Volume of catalyst (m}^3\text{)}}$$

ou

$$\text{Vitesse spatiale horaire en poids (WHSV)} = \frac{\text{Weight of feed per hour (kg / h)}}{\text{Weight of catalyst (kg)}}$$

L'inverse de la vitesse spatiale est proportionnel au temps de séjour de l'alimentation Dans le réacteur.

La vitesse spatiale est une mesure de la sévérité des opérations à la température constante de réacteur, plus haute la vitesse spatiale, plus basse la sévérité et vice-versa. Lorsque la quantité de catalyseur est un constant, la vitesse spatiale peut seulement être changée par varier le ratio d'alimentation en liquide. La diminution de la vitesse l'alimentation diminue la vitesse spatiale. À la température constante, cela augmente l'activité et par conséquent améliore l'efficacité d'hydrotraitement. Pour des changements mineurs dans la vitesse d'alimentation, aucune action n'est demandée par l'opérateur, pour de larges réductions cependant, il est recommandé que l'opérateur opère à une basse température afin de préserver la longueur de cycle. [1]

Chapitre IV : description des unités 700/701, les réactions chimiques et les paramètres opératoires

IV.1.1.2.2.3- Pression partielle d'hydrogène

Celle-ci est définie comme le ratio des moles d'hydrogène aux moles totales d'hydrogène et d'hydrocarbures dans le réacteur multiplié par la pression absolue de réacteur. La pression partielle dépend de la qualité d'alimentation et de la présence des hydrocarbures non-saturés. Une augmentation dans cette variable améliore les réactions d'hydrotraitement et diminue les dépôts de coke sur le catalyseur et vice-versa. Tout changement significatif à la pression partielle d'hydrogène est accompli par varier la vitesse d'alimentation, le débit de gaz de recyclage ou la quantité du gaz d'appoint. [1]

IV.1.1.2.2.4- Composition d'alimentation

La composition d'alimentation est une variable indirecte, à laquelle l'opérateur réagit pour le contrôle de performance. Lorsque les compositions de charge d'alimentation changent des ajustements doivent être faits. Une teneur en impuretés plus élevée ou bien un point d'ébullition final plus haut doit être harmonisé avec une plus grande sévérité, à savoir, un débit plus bas ou bien une température plus haute. C'est au détriment d'un cycle plus court de catalyseur. [1]

IV.1.2-Isomérisation du naphta prétraité (U 702/703)

L'objectif de ce procédé est d'améliorer l'indice d'octane de recherche et de moteur de l'alimentation du naphta léger (principalement C5/C6) avant de mélanger dans l'essence. La fraction de naphta léger a un bas indice d'octane (en général < 68). Le procédé d'isomérisation convertit une proportion d'équilibre de ces isomères normaux à bas indice d'octane en leurs isomères branchés à plus haut indice d'octane.

Ce procédé développé et licencié par Axens se compose de deux réacteurs à lit adiabatique, de réactions d'isomérisation C5/C6 achevées dans les deux réacteurs. Les réactions d'isomérisation sont effectuées sur un lit fixe de catalyseur chloré dans un environnement d'hydrogène. Les conditions opératoires ne sont pas sévères étant reflétées par pression de service modérée, basse température, basse pression partielle d'hydrogène et haute vitesse spatiale de catalyseur. Ces conditions opératoires favorisent la réaction d'isomérisation, minimisent l'hydrocraquage et les coûts d'équipements.

IV.1.2.1 Description de l'unité

L'unité de l'isomérisation du Naphta léger, illustré par le schéma 4.2, comparant six sections :

Chapitre IV : description des unités 700/701, les réactions chimiques et les paramètres opératoires

IV.1.2.1.1- Section Sécheurs

Le Naphta léger provenant de l'unité 700 (unité d'hydrotraitement du naphta léger) et le produit recyclé du Déisohexaniseur sont mélangés dans le **701 V1** (Ballon de charge).

Le Naphta est pompé par la **701-P-1 A/B** vers les 02 sécheurs de charge (en série) **701-V2 A/B** pour éviter d'éventuels dommages des catalyseurs de l'isomérisation par la présence d'eau. L'H₂ d'appoint provenant de la PSA doit aussi d'être séché par l'élimination de H₂O et CO/CO₂ qui sont considérés comme des poisons très nocifs pour le catalyseur du Réacteur.

De la limité batterie, l'H₂ est dirigé vers le ballon d'appoint d'H₂ (**701-V-3**), il est ensuite comprimé par le Compresseur (**701-K-1 A/B**) est refroidi dans l'échangeur (**701-E-1**) puis Envoyé vers les deux sécheurs d'H₂ en série (**701-V-4 A/B**), il est mélangé après avec la Naphta séché et envoyé vers la Section Isomérisation. [1]

4.1.2.1.2- Section Isomérisation

Les deux phases combinées prévenantes de la section sécheur sont préchauffés dans l'échangeur **701-E-2** (recyclage Déisohexaniseur/Charge réacteur) ensuite dans le **701-E-3** (Effluent Réacteur/la charge de l'échangeur) enfin la charge du réacteur va être chauffée par la vapeur intermédiaire dans l'échangeur **701-E-4** (Réchauffeur de charge Isomérisation).

Une petite quantité d'agent de chloration est injectée par la pompe d'une façon continue dans le réacteur d'isomérisation pour maintenir l'équilibre d'acidité sur le catalyseur (l'agent de chloration est stocké dans le ballon **701-V-5**). [1]

Le mélange est envoyé vers le premier réacteur d'isomérisation **701-R-1** ou la réaction D'isomérisation va être effectuée (cette réaction est légèrement exothermique), l'effluent du Réacteur est refroidi dans l'échangeur **701-E-3** coté tube avant d'entrer dans le second réacteur

R2 ou se passe la continuité de la réaction d'isomérisation. L'effluent est envoyé vers la colonne de stabilisation **701-C-1** sous control de pression. [1]

IV.1.2.1.3- Section De Stabilisation

L'effluent du réacteur d'isomérisation R2 alimente la colonne stabilisatrice **701-C-1** au niveau du 22ème plateau, le but de ce dernier est de réduire la contenance en C₄- dans l'effluent de réacteur d'isomérisation. GPL, H₂ et HCL, sont strippés et envoyés ver la colonne SKRABER **701-C-3**, La pression de marche de la colonne stabilisatrice **701-C-1** est optimisée pour permettre le stripping des composons de l'effluent de réacteur.

Chapitre IV : description des unités 700/701, les réactions chimiques et les paramètres opératoires

Les produits de tête de la colonne stabilisatrice C1 sont condensés dans l'Aéroréfrigérant **701-EA-1** puis dans le **701-E-5**, ensuite ils sont collectés dans le ballon de reflux **701-V-6**, ou la vapeur est envoyée vers la section du scrubber et la phase liquide est pompée par **701-P-3** Comme reflux vers le stabilisateur. Le fluide réchauffeur utilisé dans le Rebouilleur **701-E-6** (Thermosiphon) est l'IS I (vapeur désurchauffée).

Le fond de la colonne de Stabilisation est acheminé vers le désohexaniseur **701-C-2** à travers le Lit (Chlore Guard bed) **701-V-7**, pour prévenir la présence du Chlore dans le reste de l'unité et pour éviter le risque du dommage d'adsorbant ou la pollution du produit dans le cas de mal fonctionnement de la colonne stabilisatrice.[1]

La vapeur intermédiaire IPI, IPII sont générées dans l'unité par les désurchauffeurs **701-X-1** & **701-X-2**. La vapeur MP est désurchauffée par BFW (Eau d'alimentation des chaudières).

IV.1.2.1.4- Désohexaniseur

Le Désohexaniseur (DIH) **701-C-2** est alimenté avec le fond du Stabilisateur. Le DIH récupère l'Isomérat et il recycle méthyle-pentanes et n-hexane (octane bas) au réacteur. Le recyclage de l'isomérisation est soutiré dans **701-V-9** Ballon de recyclage DIH.

Le liquide est pompé par la **701-P-6 A/B** (Pompe de recyclage), une partie est recyclée au Section Réacteurs après refroidissement successifs contre la charge Réacteur (**701 E2**) et **701 E8** (Refroidisseur a eau).L'autre partie du soutirage latéral du DIH est chauffée et vaporisée contre la charge DIH dans le **701-E-7**. [1]

Les vapeurs de tête de la colonne sont totalement condensées dans l'Aéroréfrigérant **701-EA-2** puis collectées dans le Ballon de Reflux **701-V-8**. De ce dernier l'Isomérat léger est pompé vers la **701 C-2** par Les **701-P-4 A/B** (pompes de reflux du DIH).

Le produit d'Isomérat léger est envoyé vers le **701 E10** (condenseur d'Isomérat léger par les **701-P-5 A/B** (Pompes d'Isomérat léger).Une petite quantité est utilisé comme régénérant pour Les Sécheurs.

L'Isomérat léger du **701-P-5 A/B** est mélangé avec l'Isomérat provenant du Désoisomérisateur de l'unité 700 en amont du **701-E-10** (Condenseur Isomérat).

Le fluide réchauffeur utilisé dans le Rebouilleur **701-E-9** (thermosiphon) est l'IS 2.Le produit de fond est pompé par **701-P-7 A/B** (Pompes de fond désohexaniseur).Cette charge est concentrée en C7+ et C6 Naphtènes, elle est refroidit dans le **701-E-13** (Refroidisseur Isomérat lourd), mélangée avec l'Isomérat Léger (Distillat DIH et Distillat DIP) avant d'être envoyé au stockage. [1]

Chapitre IV : description des unités 700/701, les réactions chimiques et les paramètres opératoires

Pour Réduire la consommation en vapeur au niveau du Rebouilleur du DIH, un Pump around est installé. On récupère la chaleur de la charge chaude vers DIH venant du fond Stabilisateur pour produire rebouillage interne au niveau du DIH. La charge est refroidit coté tube/Pump around **701 E7** avant d'entrer le DIH, Pump –around est vaporisé avant d'entrer en DIH.

IV.1.2.1.5- Section Scrubber

Comme le gaz provenant du ballon de reflux contient du HCL, un traitement à la soude Et un lavage à l'eau est conçu avant de l'envoyer au réseau Fuel Gas. Le gaz sortant de la Section lavage à la soude, saturé par cette dernière est lavé une deuxième avec l'eau déminéralisée dans la section supérieure du Scrubber (Section à garnissage) pour prévenir d'éventuels entraînement. Après les off-gas de la section lavage à l'eau sont dirigés vers le Collecteur du Fuel Gas ou à la torche. Pour caustique, la composition varie de 10% pds à 2% pds comme il réagit avec HCL pour produire Na Cl. La Caustique est circulée avec la pompe 701 P 8, elle est maintenue à une température à 50°C à travers l'échangeur **701-E11** (the caustic recycle Heater) pour garder la température de la caustique élevée de quelques degrés à celle de la charge gaz et pour éviter les risques de moussage qui sont dû à la condensation des hydrocarbures.[1]

Les deux sections sont à garnissage avec (Anneaux à charbon). Le besoin en caustique est stocké dans la section inférieure de la colonne et la charge (gaz) barbotte à travers cette caustique. Une partie de la caustique circulante est pulvérisé sur les parois internes en dessous du garnissage (lavage à la soude) pour éviter tout risque de corrosion humide par le HCL au niveau de cette partie du Scrubber. [1]

La soude est drainée par les **701-P-8 A/B** (ligne de Refoulement) une fois la concentration de la soude circulante diminue aux environs de 2% pds. Quand la caustique est éliminée, le fond de la colonne est rempli avec de la Soude fraîche. La fréquence de remplacement de la NAOH est de 10 jours. La soude utilisée est envoyée au ballon de dégazage **701-V13**, puis vers la limite batterie par les **701-P-11 A/B** (Soude pauvre).

Comme la Soude fraîche est disponible à 40%, une solution à une concentration de 10% Doit être préparée par dilution avec de l'eau Déminéralisée. La soude fraîche est mélangée Avec l'eau Déminéralisée en ligne à travers **701-MX-1** (Mixeur caustique fraîche) et stockée Dans **701-S-1** (Bac caustique fraîche).

La solution caustique à la concentration de 10% est injectée au niveau du Scrubber chaque 10 Jours par les pompes **701-P-10 A/B**. [1]

Chapitre IV : description des unités 700/701, les réactions chimiques et les paramètres opératoires

IV.1.2.1.6- Régénération Des Sécheurs

Les tamis moléculaires se saturent après une certaine période, par conséquent une régénération s'avère obligatoire. Un analyseur en ligne (Multi cellule) est utilisé pour mesurer le taux d'humidité contenu dans les flux sortant de chaque sécheur.

Les deux sécheurs (de charge et d'hydrogène) sont régénérés en utilisant le distillat vaporisé Du la régénération est isolé tandis que le deuxième reste en état de marche.

Le régénérant est fournie par les **701-P-5 A/B** et il est complètement vaporisé par la vapeur Intermédiaire IS 2 au niveau de vaporisateur (**701-E-12**) qui est constitué d'une calandre Verticale et des tubes à baïonnettes. [1]

La vapeur est ensuite surchauffée jusqu'à 310°C dans surchauffeur électrique **701-EH-1**. La vapeur chaude quittant le sécheur est condensée au niveau du **701-EA-3** (Aéroréfrigérant du régénérant).

Après le passage à travers le dégazer (**701-V-11**), le flux de régénération est mélangé sous contrôle de pression avec l'Isomérat qui va être envoyé au stockage après avoir passé à travers les 701 E10 (condenseur à eau). [1]

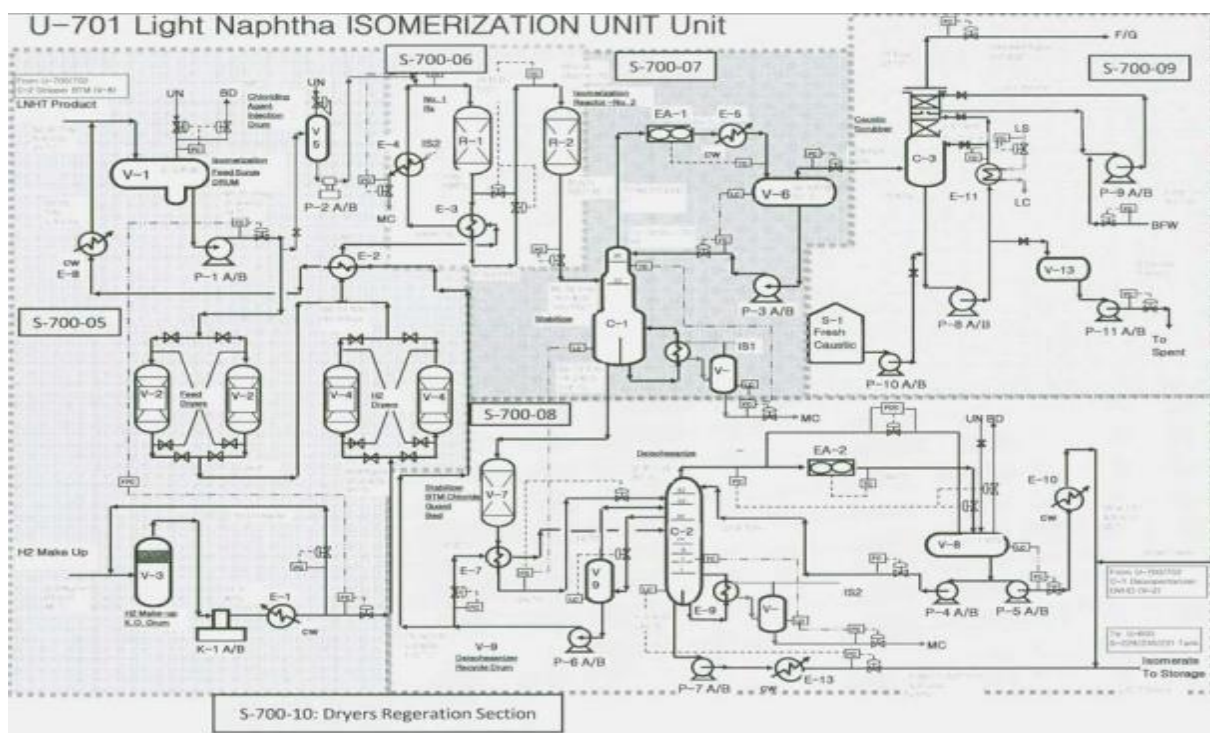


Figure IV.2 : schéma de l'unité d'isomérisation U 701 [1].

IV.1.2.2 Réactions chimiques

Il y a principalement deux réactions fondamentales produisant :

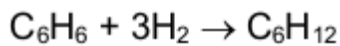
Chapitre IV : description des unités 700/701, les réactions chimiques et les paramètres opératoires

- Hydrogénation de benzène
- Isomérisation

La première réaction est hautement exothermique. Afin de surveiller la température d'isomérisation, l'hydrogénation de benzène se produit dans le premier réacteur. La deuxième réaction est la réaction d'isomérisation même et cela se produit dans les deux réacteurs. [1]

IV.1.2.2.1- Hydrogénation de benzène

Le benzène et l'hydrogène réagissent pour former le cyclohexane [1]

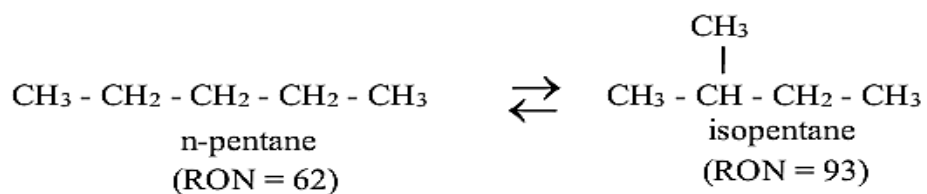


Cette réaction se produit dans la première partie du Réacteur avancé (lead reactor) **701 -R- 1** (O u **701 - R- 2**).

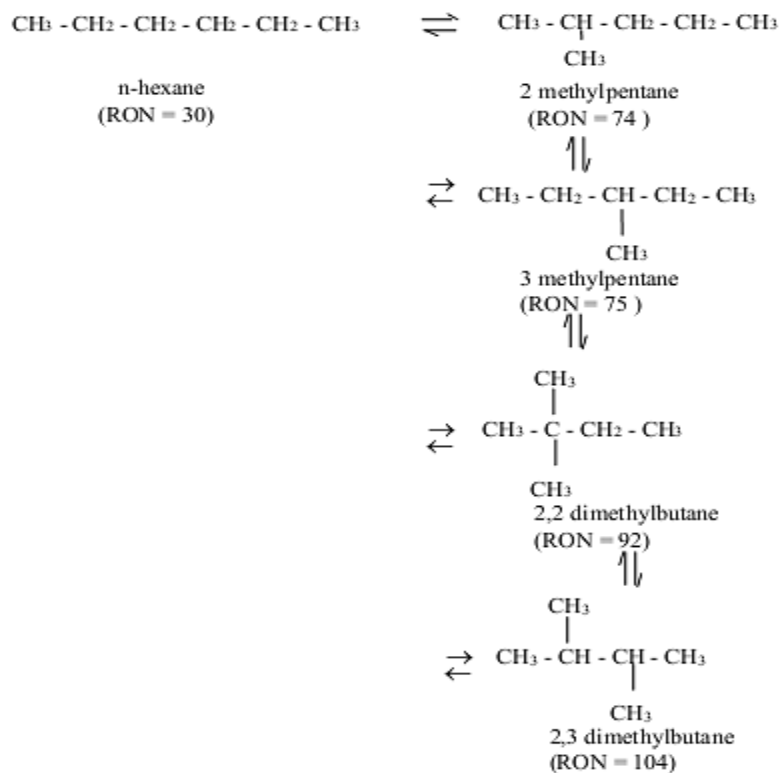
L'hydrogénation de benzène est une réaction exothermique (16800 kcal / kmol d'hydrogène consommé).

IV.1.2.2.2- Isomérisation

L'isomérisation est la conversion ou le réarrangement de la structure d'un composant à sa Structure plus branchée, à indice d'octane plus élevé. Ces réarrangements sont décrits par la Formule suivante [1]



Chapitre IV : description des unités 700/701, les réactions chimiques et les paramètres opératoires



Ces réactions, comme montrées, sont réversibles et la distribution finale des isomères est Basée sur la composition d'équilibre qui est imposée par les conditions et la cinétique du Procédé de réacteur. [1]

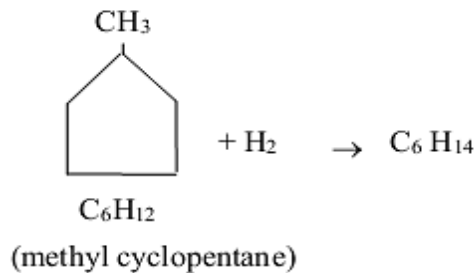
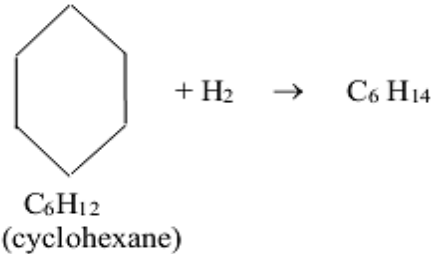
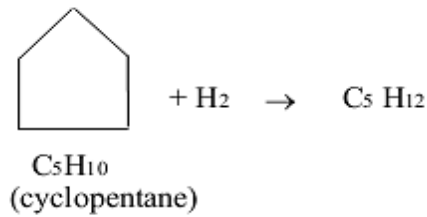
En plus des réactions d'isomérisation, il y a d'autres réactions secondaires qui se produisent Également, dont quelques-unes ne sont pas souhaitables.

IV.1.2.2.3- Ouverture d'anneaux de naphènes

Les trois naphènes qui sont en général présents dans une alimentation d'isomérisation Sont cyclopentane (CP), méthyle cyclopentane (MCP) et cyclohexane (CH). Ces anneaux Naphténiques se brisent et s'hydrogènent pour former des paraffines. Les réactions d'ouverture d'anneaux augmentent avec augmentation de température et à nouveau sont gouvernées par compositions d'équilibre aux conditions du procédé de réacteur.

A conditions générales de réacteur d'isomérisation, la conversion des anneaux de naphène en Paraffines sera approximativement de 20- 30 pourcent. [1]

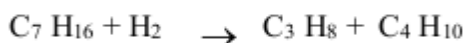
Chapitre IV : description des unités 700/701, les réactions chimiques et les paramètres opératoires



Les composants naphténiques ou cycliques ont tendance d'inhiber les réactions d'isomérisation et sont par conséquent non - souhaitables en larges quantités. Les composants cycliques sont absorbés sur le catalyseur et réduisent les sites actifs disponibles pour isomérisation de paraffine. Ils consomment également de l'hydrogène, produisent la chaleur exothermique qui est non- souhaitable de la position d'équilibre d'isomérisation. Bien qu'ils soient non-souhaitables, ils sont une fraction naturelle de naphta de la coupe C5/C6 et sont difficiles à éliminer sans éliminer également d'autres composants souhaitables. [1]

IV.1.2.2.4- Hydrocraquage

Lors d'opération aux conditions de réacteur à basse sévérité, très peu d'hydrocraquage de C5/C6 se produit dans les réacteurs d'isomérisation. Les paraffines de C_7 cependant s'hydrocraquent facilement pour produire des composants de C_3 et de C_4 . Beaucoup d'hydrocraquage se produit dans le premier réacteur qui fonctionne en général à une température plus élevée. Les réactions d'hydrocraquage consomment de l'hydrogène, et par conséquent il est recommandé de limiter la teneur en C_{7+} de la charge d'alimentation d'isomérisation. [1]



Chapitre IV : description des unités 700/701, les réactions chimiques et les paramètres opératoires

IV.1.2.3 Variables de procédé

Il y a cinq variables primaires de procédé qui ont un effet direct sur les performances de Réacteur d'isomérisation:

- Température de réacteur;
- Vitesse spatiale;
- Rapport Hydrogène / Hydrocarbure;
- Composition d'alimentation;
- Pression de sortie de réacteur;
- Injection de chlorure.

IV.1.2.3.1- Température de réacteur

La température d'entrée des réacteurs est la variable la plus directe disponible d'opérateur afin de contrôler la qualité de produit. Les températures plus élevées améliorent l'activité de catalyseur et l'approche à l'équilibre, mais cela diminue la quantité d'équilibre d'isomères dans les effluents de réacteur. Les températures plus élevées augmentent également des réactions d'hydrocraquage, et par conséquent les dépôts de coke sur le catalyseur. [1]

IV.1.2.3.2- Vitesse spatiale

La Vitesse spatiale horaire pondérale (WHSV) est définie comme le rapport du débit Horaire d'alimentation liquide en kg/h au poids de catalyseur, à savoir:

$$\text{WHSV} = \frac{\text{Taux d'alimentation horaire (kg/h)}}{\text{Poids total de catalyseur (kg)}}$$

Ce paramètre est fixé par le taux d'alimentation.

La vitesse spatiale horaire pondérale de calcul pour les réacteurs d'isomérisation est de 1.1 h^{-1} (global e pour les deux réacteurs).

La quantité de catalyseur étant une constante, la vitesse spatiale peut être changée uniquement en variant le taux d'alimentation liquide. La diminution du taux d'alimentation Diminue la vitesse spatiale. A température constante, cela augmente l'activité et par conséquent l'approche à l'équilibre. La température d'entrée du réacteur peut être réduite tout en maintenant la performance optimale de catalyseur. [1]

IV.1.2.3.3- Rapport hydrogène charge

Ce rapport est défini comme le nombre de moles d'hydrogène à la sortie de réacteur par mole d'alimentation liquide de C_{5+} passant sur le catalyseur. Le rapport de calcul pour cette

Chapitre IV : description des unités 700/701, les réactions chimiques et les paramètres opératoires

unité est de 0.06, pour fournir suffisamment d'hydrogènes aux sites actifs pour les réactions d'isomérisation afin de traiter et de saturer le benzène. Aussi, cela évite le dépôt de carbone sur le catalyseur avec suffisamment d'hydrogène pour saturer les composants hydrocraqués. Ce rapport doit toujours rester au-dessus de 0.06. Si nécessaire, réduire le taux d'alimentation de réacteur afin de maintenir le rapport. [1]

IV.1.2.3.4 Injection de chlorure

Le catalyseur de platine chloré perd une petite quantité de chlorure d'une façon continue jusqu'à l'effluent de réacteur, et cela est constitué par l'injection continue d'un agent de chlorure aux réacteurs d'isomérisation. Le Tétrachloroéthylène (C₂Cl₄), non-stabilisé, est l'agent chlorurant recommandé. Les réacteurs d'isomérisation ne devraient pas être en service pour plus de six heures sans injection de chlorure, car les réactions d'isomérisation ralentissent significativement avec déficience de chlorure. [1]

IV.1.2.3.5- Pression de sortie de réacteur

La sortie du deuxième réacteur, la pression doit être au-dessus du minimum de 30 kg/cm²g.

IV.2 -Incorporation du MTBE dans la formulation

Dans une première essai, la raffinerie de Skikda a importé, le 14 février 2014, une cargaison du MTBE d'environ 20000 Tonnes consacré principalement à la production de l'essence super sans plomb. Le certificat d'analyse illustrant la qualité du MTBE importé est donnée par le tableau ci-dessous.

Chapitre IV : description des unités 700/701, les réactions chimiques et les paramètres opératoires

Test	Méthode	Unit	Résulta
MTBE	ASTM D 5441	%m/m	0.873
Density	ASTM D 4052	Kg/l	0.7462
Vapour pressure	ASTM D 5191	Kg/cm2	0.561
Water	ASTM E 1084	Mg/kg	250
C4 – C6	ASTM D 5441 (mod)	% v/v	0.9
Benzene	ASTM D 5441 (mod)	% v/v	Not detected
Aromaticls	ASTM D 5441 (mod)	% v/v	Not detected
Olefins	ASTM D 5441 (mod)	% v/v	Not detected
Total oxygen	ASTM D 5441 (mod)	% m/m	18.18
Total sulphur	EN 20846	Mg/kg	Not detected
Research octane number	ASTM D 2609 (mod)		126
Motor octane number	ASTM D 2700 (mod)		114

Tableau IV.2 : fiche technique du MTBE importé [1]

Conclusion

Par l'installation de l'unité d'isomérisation et l'importation du MTBE, la raffinerie de Skikda est actuellement dotée d'outils permettant non seulement de produire plus d'essences mais aussi d'aller vers de carburants plus respectueux de l'environnement, et ceci par l'élimination totale du plomb.

Chapitre V :
Catalyse et mécanisme

Chapitre V : catalyse et mécanisme

Introduction

La catalyse est une science pluridisciplinaire née au début du siècle. En **1835**, J.J. Berzelius (**1779-1848**) a introduit le nom «catalyse», issu des noms grecs lysein (casser) et Kata (vers le bas).

La compréhension des phénomènes catalytiques a par la suite nettement progressé avec le développement de méthodes de mesure des vitesses des réactions et avec les travaux de S.Arrhenius.

La catalyse a connu des développements considérables, la première application industrielle de la catalyse fut la synthèse de l'ammoniac en **1910** (**F.Haber, 1868- 1934** prix Nobel en **1919**).

Dans leur ensemble, les catalyseurs industriels constituent le cœur des procédés de raffinage, et ils conditionnent leur évolution future. De plus en plus les procédés catalytiques se développent aux dépens des procédés thermiques et la découverte de nouveaux procédés.

V.1 Catalyse

La catalyse est l'action par laquelle une substance accélère une réaction chimique par sa seule présence, en se retrouvant intacte à l'issue de celle-ci. Cette substance, appelé catalyseur, est de plus utilisée en très petite quantité par rapport aux réactifs en présence.

Il existe trois types de catalyse [6] :

- **Catalyse homogène:** lorsque le catalyseur et les réactifs ne forment qu'une seule phase.
- **Catalyse hétérogène:** lorsque le catalyseur n'appartient pas à la même phase que les réactifs et les produits. Le plus souvent, il est solide alors que les réactifs sont gazeux ou liquides. Cette situation entraîne certains avantages propres à la catalyse hétérogène :
 - Le catalyseur est aisément séparable du milieu réactionnel, donc le plus souvent recyclable s'il n'a pas subi d'empoisonnement. De ce fait, il permet de limiter les rejets polluants.
 - Le catalyseur solide est moins corrosif que certains catalyseurs homogènes (acide minéraux concentrés,...etc.)

Chapitre V : catalyse et mécanisme

- **Catalyse enzymatique** : si le catalyseur est une enzyme, c'est-à-dire une protéine de nombreux caractères de la catalyse enzymatique (influence de la concentration du catalyseur, types de succession d'étapes, etc.) sont les mêmes que ceux de la catalyse homogène

V.1.1 Catalyse hétérogène dans l'industrie

Les procédés industriels font largement appel à la catalyse afin d'accélérer les vitesses des réactions au détriment de la température. Elle permet d'augmenter la rentabilité des procédés Grâce à des économies de temps et d'énergie.

Dans cette catalyse les réactifs réagissant à la surface du catalyseur solide (grains fins ou solides poreux) en s'adsorbant à la paroi catalytique. Les produits de la réaction ainsi formés, se désorbent dans la phase fluide qui sert de réservoir pour les réactifs et les produits. [6]

V.1.2 Mécanisme catalytique

Le mécanisme catalytique comporte cinq étapes consécutives [7]:

- Diffusion des réactifs sur le catalyseur
- Adsorption des réactifs
- Interaction des réactifs adsorbés
- Désorption des produits de la surface du catalyseur
- Diffusion des produits quittant la surface vers le milieu entourant le catalyseur.

Les étapes une et cinq sont des processus physiques de transfert de masse qui sont régis par les différentes lois de diffusion de **FICK**, alors que les étapes deux, trois et quatre sont des processus régis par la cinétique chimique.

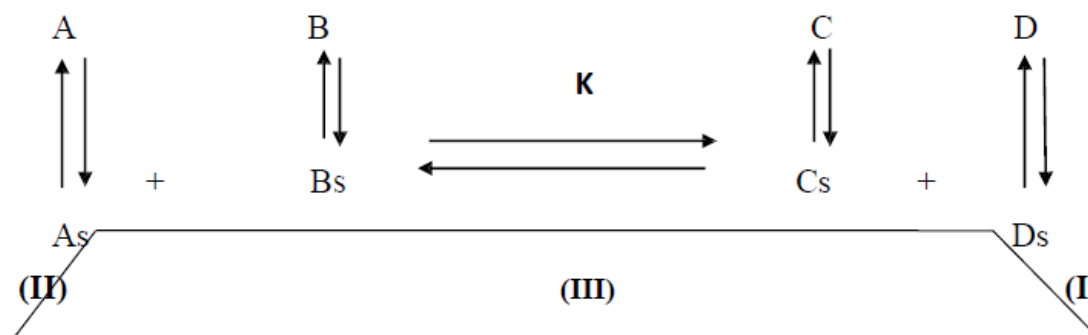


Figure V. 1 : Schéma du mécanisme réactionnel. [7]

(I) : Est la surface d'un pore du catalyseur;

(II) : Est l'équilibre d'adsorption et de désorption des réactifs ;

Chapitre V : catalyse et mécanisme

(III) : Est la réaction chimique en phase adsorbée.

V.1.3 Cinétique de la réaction catalytique

En catalyse hétérogène, les cinq étapes se succèdent et forment un processus bien ordonné. Prise séparément, chaque étape est caractérisée par sa propre vitesse qui peut être différente des autres, mais mises ensembles, ces étapes forment un mécanisme réactionnel ayant une seule vitesse, celle de l'étape la plus lente. [8]

C'est le phénomène de limitation lorsque, par exemple, la vitesse de la réaction observée est inférieure à celle qui serait atteinte si le flux de réactif vers la surface active était suffisant, on dit qu'il y a limitation diffusionnelle. [9]

On définit ainsi un facteur d'efficacité η qui représente le rapport de la vitesse de la réaction et celle en absence de limitation diffusionnelle :

$$\eta = \frac{\mathbf{r}}{\mathbf{r}^*}$$

Où : \mathbf{r} est la vitesse réelle de la réaction.

\mathbf{r}^* Est la vitesse sans limitation diffusionnelle.

Le module **THIELE** [10], qui est un nombre adimensionnel, est une mesure de grandeur relative entre la vitesse de la réaction et la vitesse de la diffusion.

Les faibles valeurs de ce module de **THIELE** définissent le domaine chimique alors que les valeurs élevées définissent le domaine diffusionnelle ou physique [11].

$$\Phi = \frac{d_p}{2} \sqrt{\frac{v_i l g}{D_e}}$$

d_p : est le diamètre de la particule solide;

v_i : est la constante de vitesse intrinsèque;

$l g$: est la masse spécifique du solide;

D_e : est coefficient de diffusion effectif dans les pores.

Chapitre V : catalyse et mécanisme

V.2 Catalyseur

Un catalyseur est une substance susceptible d'accélérer par sa présence la transformation chimique d'une masse importante de matière sans qu'il soit, quant à lui, consommé au cours de la réaction. Il ne modifie en aucune façon les possibilités réactionnelles qui sont fixées par la thermodynamique, de telle sorte à favoriser la production des produits désirés, au détriment des sous produits, un tel catalyseur est dit sélectif. [12]

En présence d'un catalyseur, la réaction est caractérisée par une augmentation de la vitesse de la transformation des réactifs et la réduction de l'énergie d'activation.

V.3 Caractéristiques et propriétés des catalyseurs industriels

Pour qu'un catalyseur soit industriellement efficace, il faut qu'il présente certaines propriétés intrinsèques qui doivent répondre aux exigences de l'utilisateur. Nous distinguons les propriétés fondamentales qui résultent de la définition même du catalyseur, à savoir : l'activité, la sélectivité, la stabilité et les propriétés dites secondaires ou industrielles qui sont : la morphologie, la régénérabilité, la résistance mécanique et thermique et le prix. [11]

❖ **Activité du catalyseur**

L'activité est la capacité d'un catalyseur à activer la transformation d'une charge en produits. Elle exprime la vitesse de transformation des réactifs dans les conditions opératoires données.

Une bonne activité se traduit par une vitesse de réaction élevée permettant soit d'utiliser peu de catalyseur, soit d'opérer dans les conditions opératoires peu sévères et notamment à une température relativement basse.

L'activité est réduite par le dépôt de coke, de poison que l'on enlève partiellement par un prétraitement. L'effet de coke est de diminuer la surface active de catalyseur, ce qui entraîne une diminution progressive de la conversion.

❖ **Sélectivité du catalyseur**

La sélectivité caractérise la capacité du catalyseur à augmenter la vitesse des réactions désirables tout en maintenant inchangées les réactions indésirables.

Une sélectivité élevée permet d'obtenir un bon rendement dans le produit désiré et un rendement minimum des réactions parasites. Elle s'exprime en pourcentage par rapport à la fraction de réactif transformé (ou aux produits formés).

❖ **Stabilité du catalyseur**

Chapitre V : catalyse et mécanisme

La stabilité d'un catalyseur est liée à l'état des fonctions acide et métallique. Cet état doit être maintenu le plus longtemps possible. La fonction acide peut être modulée par l'adjonction soit d'oxydes métalliques qui peuvent la neutraliser partiellement, soit par l'injection de chlore au cours d'opération qui permet de l'augmenter.

Elle est définie par le temps pendant lequel l'activité et la sélectivité du catalyseur restent inchangées. Une bonne stabilité caractérise le fait que le catalyseur n'évolue que l'entement au cours du temps.

❖ Morphologie du catalyseur

La morphologie externe des grains catalytiques doit être adaptée au procédé catalytique correspondant.

- Pour les lits mobiles, ces catalyseurs sont sous forme de poudre sphérique pour limiter les problèmes d'attrition et d'abrasion.
- Pour les lits fluidisés, nous utiliserons une poudre sous forme sphéroïdale si possible pour éviter l'attrition.
- Pour les lits fixes, nous utiliserons des catalyseurs sous forme de billes, d'anneaux, des extrudés de pastille. La forme et les dimensions des grains influenceront sur les pertes de charges, pour un diamètre équivalent donné, les catalyseurs ayant les formes précitées, se classeront en fonction des pertes de charges qu'ils provoquent, comme suit :

Anneaux < billes < pastilles < extrudés < concassés.

❖ Résistance mécanique du catalyseur

Une bonne résistance mécanique évite au catalyseur l'encrassement dû à son poids et aux différentes contraintes mécaniques résultant du déplacement entre réacteur et régénérateur. Elle évite aussi l'abrasion des grains, qui par frottement les uns contre les autres, produisent des fines particules qui peuvent créer une augmentation des pertes de charges dans le lit catalytique.

❖ Résistance thermique du catalyseur

Les réactions catalytiques sont exothermiques, ainsi un catalyseur doit avoir une activité thermique et une capacité thermique appropriées, afin de maintenir un gradient de température en facilitant le transfert de chaleur à l'intérieur et à l'extérieur du grain catalytique.

❖ Régénération du catalyseur

Chapitre V : catalyse et mécanisme

Après un certain temps d'activité, les catalyseurs perdent leur activité par vieillissement. Quand leur activité et leur sélectivité sont devenues insuffisantes, nous procédons à leur régénération pour leur permettre de retrouver leurs propriétés initiales.

❖ **Reproductibilité du catalyseur**

Cette propriété est très importante du point de vue approvisionnement du réacteur. Pour éviter la fluctuation des propriétés du catalyseur lors de sa formulation, il faut s'assurer que la Préparation des catalyseurs à l'échelle laboratoire doit être reproduite à l'échelle industrielle, dans des conditions économiquement acceptables.

❖ **Prix**

Même si le catalyseur possède toutes les caractéristiques qui viennent d'être citées, il doit supporter à performances égales, la comparaison avec les catalyseurs ou procédés concurrents du point de vue prix.

V.4 Développement des catalyseurs d'isomérisation

Les catalyseurs d'isomérisation doivent être intrinsèquement très acides pour promouvoir la formation et l'isomérisation d'un carbocation, dont l'existence en tant qu'un intermédiaire réactionnel est maintenant reconnue. Quatre générations de catalyseurs se sont succédé depuis **1933**, l'année où des chercheurs ont montré que l'hexane et l'heptane pouvaient être isomérisés par le chlorure d'aluminium, premier né des catalyseurs d'isomérisation [13].

V.4.1 Catalyseurs de première génération

NENITZESCU et **DRAGAN**, en 1933, ont été les premiers à montrer que l'hexane et l'heptane pouvaient être isomérisés par le chlorure d'aluminium.

En 1936, **IPATIEFF** décrivait une action identique sur le n-butane. C'est ainsi que naît la première génération des catalyseurs d'isomérisation, qui étaient de type « **FRIEDEL et CRAFTS** ». Depuis, une masse énorme d'articles ont été publiés à propos de ces catalyseurs, qui sont tous des halogénures, utilisés en phase homogène, où supporté sur des solides poreux (Alumine, bauxite, silice).

Chapitre V : catalyse et mécanisme

procédés	Charge	Phase	T (°C)	Catalyseur
Shell	C4	Gaz	95-150	$AlCl_3$ /bauxite/Cl
UOP isomate	C4	Liquide	80-100	$AlCl_3$ /HCl
shell	C5/C6	Liquide	---	$AlCl_3$ /HCl

Tableau V.1 : Catalyseurs de première génération [14]

V.4.2 Catalyseurs de deuxième génération

Une deuxième génération de catalyseurs d'isomérisation apparaît vers les années cinquante, avec les catalyseurs bifonctionnels. Ces catalyseurs sont constitués d'un composant hydrogénant, généralement un métal noble, supporté sur un solide poreux acide, de grande surface : alumine, silice alumine, alumine bore, aluminosilicate cristallisé ou pas. Utilisés sous pression d'hydrogène moyenne, ils sont d'emploi aisé, et profitent d'une technique éprouvée.

La température d'utilisation de ces catalyseurs a progressivement évolué de **200°C** à **250°C** au fur et à mesure qu'étaient mis au point des supports de plus en plus acides [15]

Procédés	Charge	P(Bar)	T (°C)	Catalyseur
Butamer	n-C4	---	375	Pt/support
Pentafining isomérait	C5/C6	49	450	Pt/silisoalumine
Iso-kel	C5/C6	20	420	Métal /support
Penex haute température	C5/C6	24-42	400	

Tableau V.2 : Catalyseurs de deuxième génération [15]

V.4.3 Catalyseurs de troisième génération

Pour bénéficier de conditions thermodynamiques plus satisfaisantes, il fallait donc, rechercher des catalyseurs fonctionnant à plus basse température. C'est ainsi que fut mise au point la troisième génération de catalyseurs, alliant à la fois les avantages de la première génération (fonctionnement à basse température, activité élevée) et de la deuxième génération (sélectivité, facilité d'utilisation), il s'agit de systèmes catalytiques à base de platine déposé sur alumine chlorée. [16]

Chapitre V : catalyse et mécanisme

procédés	Charge	P(Bar)	T (°C)	Catalyseur
Penex (BT)	C4/C5/C6	20-70	110-180	Pt/Al ₂ O ₃ chlorée par AlCl ₃
C5/C6 Isomérisation (BP)	C4/C5/C6	10-25	110-180	Pt/Al ₂ O ₃ chlorée par CCl ₄

Tableau V.3 : Catalyseur de troisième génération [16]

V.4.4 Catalyseurs de quatrième génération

Cette génération est représentée par des catalyseurs zéolythiques bifonctionnels, permettant de travailler à des températures moyennes (**250°C à 270°C**), mais qui présentent de plus, l'avantage d'être très faciles à mettre en oeuvre et d'être résistants aux poisons tels que le soufre et l'eau, ce qui évite le prétraitement de la charge.[17]

procédés	Charge	pression	Température	catalyseur	Phase
Shell Hysomer	C5/C6	30	230-300	Pt/H-modernité	Gaz
UOP	C6	21	150	H-modernité + PtRe/Al ₂ O ₃	Gaz
Sun- oil/norton	C5/C6	30	325	PtHY Pd /modernité	Gaz
IFP		30	250	Pt/modernité	

Tableau V.4 : Catalyseur de quatrième génération [17]

V.5 Catalyseur ATIS-2L

Le choix du catalyseur est important pour optimiser les rendements, le choix est possible puisqu'il existe sur le marché international des catalyseurs de différentes formules de base à savoir le niveau de chlorure, le niveau de platine, et différents agents d'activation.

V.5.1 Caractéristiques de catalyseur

La référence de catalyseur d'isomérisation est ATIS- 2L. Il s'agit d'une platine sur le catalyseur basé sur alumine chlorée utilisé dans la raffinerie pour l'isomérisation de coupes C5- C6 paraffiniques produisant une amélioration de RON et de MON de l'essence légère envoyée pool essence. Une haute conversion de n- paraffines est obtenue à basse température avec hauts rendements. [1]

Chapitre V : catalyse et mécanisme

V.5.2 Composition du catalyseur de l'isomérisation ATIS-2L

Le catalyseur **ATIS-2L** de l'unité de l'isomérisation de la raffinerie de Skikda est un catalyseur monométallique (**Pt**) sur un support d'alumine.

- **Une fonction métal** due au platine responsable de réactions d'hydrogénation.
- **Une fonction acide** due au support (**Al₂O₃**) assurant les réactions isomérisation, cyclisation, polymérisation, craquage.

V.5.2.1 Platine

Le platine (0.23 % pds) dispersé sur l'alumine qui en présence d'**hydrogène**, limite la formation d'hydrocarbures lourds assimilables au coke sur la surface du catalyseur.

Ils présentent un certain nombre de servitudes [1]:

- Ils sont très sensibles aux **poisons** que sont en particulier l'**eau** et le **soufre**. Cela nécessite une purification préalable et séchage rigoureux de la charge.
- Ils imposent l'injection continue d'un **composé chloré** pour maintenir le taux de chlore sur le catalyseur. Le chlore est en effet en partie élu sous forme HCl par les effluents gazeux et liquides de l'unité qui doivent subir un traitement de neutralisation.
- Ils doivent travailler en présence d'hydrogène pour préserver l'activité catalytique en empêchant le « coke ».

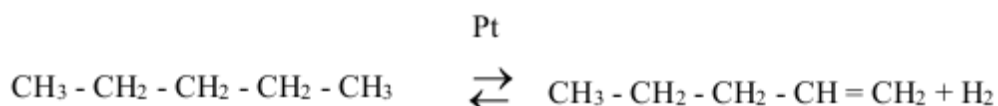
V.5.2.2 Support acide (Al₂O₃)

C'est une alumine avec une grande surface spécifique et une teneur de (**8 à 10% pds**) en chlore afin de maintenir cette acidité optimale du catalyseur. [1]

V.5.3 Mécanisme du catalyseur

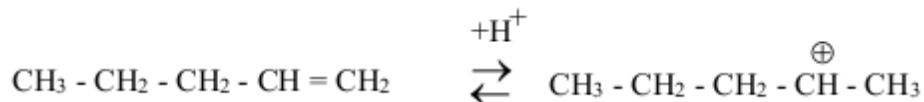
Il y a plusieurs théories de mécanisme de réaction présentées selon la base de type de catalyseur utilisé, à savoir, soit il s'agit d'un catalyseur à double fonction qui se compose d'un métal et d'un support, soit son acidité est améliorée par un halogène. Quel que soit le type de catalyseur utilisé, l'étape intermédiaire est identique, à savoir, la formation d'un ioncarbonium ou carbocation. [1]

L'isomérisation sur catalyseurs à double -fonction dans une atmosphère d'hydrogène est généralement décrite par le schéma de réaction suivante :

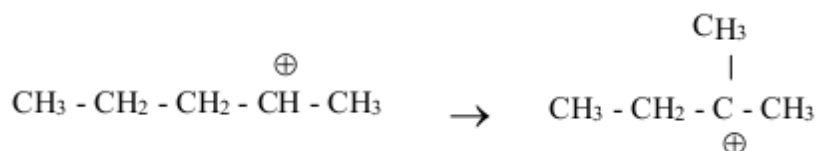


Chapitre V : catalyse et mécanisme

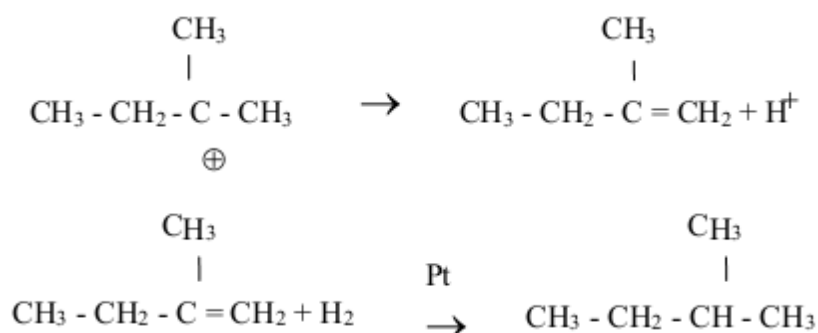
Le fonctionnement métallique de catalyseur, dans ce cas la platine, catalyse la formation d'un intermédiaire d'oléfine par déshydrogénation de la paraffine. Les oléfines sont ensuite converties en ions carbonium par l'addition d'un proton durant adsorption sur la surface acide du catalyseur.



Le réarrangement de squelette se produit ensuite :



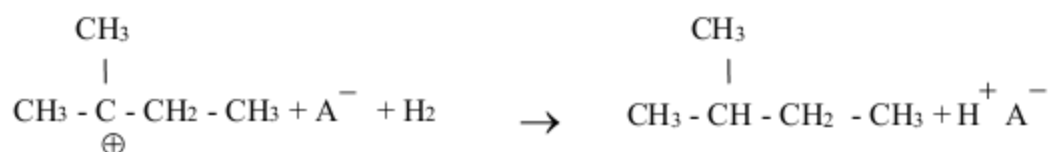
L'ion carbonium réarrangé est en suite désorbé comme une iso oléfine qui est ensuite hydrogénée par le fonctionnement métallique de catalyseur à l'iso - paraffine :



Les catalyseurs d'hydro - isomérisation à double fonction qui fonctionnent à très basse température ont des sites acides plus forts que ceux qui demandent plus hautes températures. Dans ce cas, la théorie suppose que l'ion carbonium est formé par abstraction directe d'ion d'hydrure à partir des paraffines par le fonctionnement acide du catalyseur.

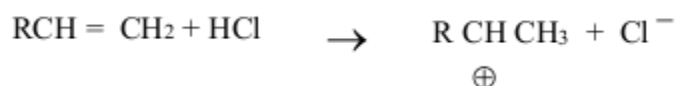


Après le réarrangement, l'isopentane est formé et la chaîne est propagée par la génération d'un nouveau site acide.

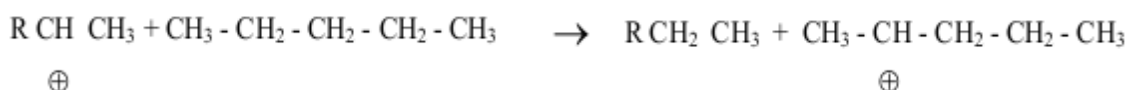


Chapitre V : catalyse et mécanisme

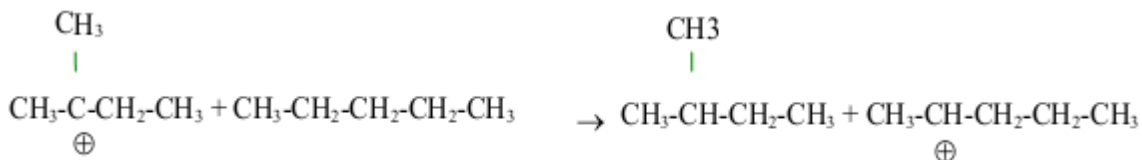
Une autre théorie principale d'initiation et de propagation est celle basée sur la théorie Friedel- Crafts. L'isomérisation Friedel- Crafts est considérée de demander la présence des traces d'oléfines ou d'halogénures d'alkyle comme initiateurs d'ion carbonium avec la Réaction par la suite, procédant à travers la propagation en chaîne. L'ion initiateur, qui doit être présent seulement en petites quantités peut être formé par l'addition de HCl à une oléfine qui est présente comme une impureté dans la paraffine ou est formé par hydrocraquage de paraffine.



L'initiateur forme en suite un ion carbonium avec la paraffine qui va être isomérisés.



Après le réarrangement de squelette, l'isopentane est formé et la chaîne est propagée par la Génération d'un nouvel ion carbonium normal.



V.5.4 Contamination du catalyseur

L'alimentation de l'unité d'isomérisation est séchée et hydrotraitées avant de entrer en contact avec le catalyseur d'isomérisation ATIS- 2L. Ces opérations éliminent ou réduisent jusqu'à un niveau acceptable les contaminants naturellement présents dans les charges d'alimentation. Cependant, il est possible que les désordres d'unité en amont ou le mauvais fonctionnement puissent entraîner un percement de contaminant. Ce qui suit traite leur impact sur le procédé. Tableau V.5 et Tableau V.6 montrent la limite maximum admissible d'impuretés pour alimentation et appoint d'hydrogène. [1]

La désactivation de catalyseur se fait par deux phénomènes essentiels qui sont :

- La formation d'un dépôt de coke au cours du traitement ; ce dépôt est éliminé lors de la régénération.
- La présence de poisons dans la charge qui sont en partie retirés par un prétraitement.

V.5.4.1 Formation de coke

Elle résulte d'un craquage poussé des hydrocarbures, favorisé par une haute température

Chapitre V : catalyse et mécanisme

et une basse pression, elle constitue l'une des réactions parasites les plus gênantes puisqu'elle entraîne une diminution de l'activité des catalyseurs, l'effet du coke est de diminuer la surface active du catalyseur, ce qui entraîne une baisse progressive de la conversion. Afin de pallier cet inconvénient, on commence par accroître lentement la température, lorsque la température que peut supporter le catalyseur est atteinte, il est nécessaire d'arrêter l'opération pour effectuer une régénération du catalyseur. [1]

V.5.4.2 Poisons des catalyseurs

Les catalyseurs au platine sont particulièrement sensibles à l'empoisonnement, qui peut être Provoqué [1]:

- De façons permanentes, par les métaux (arsenic, plomb, cuivre et mercure).
- De façon réversible, par le soufre, l'azote, l'eau et les halogénures.

Il est donc nécessaire d'effectuer une purification préalable de la charge.

a) Soufre

La présence de soufre dans l'alimentation ou l'appoint d'hydrogène diminuera immédiatement l'activité de catalyseur. Le soufre réagit avec la platine pour former le sulfure de platine, et cela réduit le fonctionnement métallique de catalyseur qui affecte le mécanisme de transfert d'hydrogène. Cette diminution dans l'activité est temporaire et la récupération est normalement rapide une fois que le soufre a été enlevé. Cependant, une augmentation dans la température de réacteur et un taux plus élevé d'appoint d'hydrogène aidera la purge de soufre à partir du catalyseur plus rapidement. Lorsque le soufre est présent dans l'alimentation, une augmentation dans la température peut aider la compensation partielle pour l'activité réduite de catalyseur.

b) Composants d'Azote

Cela concerne l'azote organique ou l'ammoniac, pas l'azote moléculaire N_2 . Les composants d'azote réagissent pour former l'ammoniac qui à son tour réagit avec le chlorure dans le catalyseur ou le HCl pour former du sel de chlorure d'ammonium. Cela entraîne une désactivation permanente du catalyseur par un revêtement des sites actifs de catalyseur, une perte de chlorure et éventuellement une inactivité à cause d'une mauvaise distribution des dépôts de sel.

c) Eau / Oxygénés

La désactivation qui vient d'eau ou d'autre percement d'oxygénés est en permanence. Les composants oxygénés réagissent chimiquement avec le chlorure actif sur le catalyseur, qui est

Chapitre V : catalyse et mécanisme

chimiquement lié à la structure d'alumine durant fabrication. L'eau, une fois qu'elle réagit avec le catalyseur, est chimiquement liée comme hydroxyle à l'alumine et le chlorure est enlevé comme HCl. Approximativement un kilogramme d'oxygène dans toute forme désactivera 100 kg de catalyseur. Si un percement se produit, la désactivation de catalyseur se produira en forme de piston se déplaçant vers le bas du premier lit de catalyseur. En plus de la perte de qualité de produit, un signe clair est le manque de ΔT de réacteur dans la portion supérieure de lit et cette inactivité se déplaçant lentement vers le bas du lit. Une fois que le catalyseur est désactivé, il doit être enlevé pour la récupération de platine et remplacé par le catalyseur frais.

e) Les métaux

La contamination de l'unité de l'isomérisation par les métaux réduit l'activité de la fonction métal du catalyseur ; Les métaux empoisonnent complètement le catalyseur, les effets observables sont une baisse importante de température, baisse de l'activité globale du catalyseur et de la sélectivité.

Totale soufre	0.5 wt ppm max
Totale composants d'azote	0.1 wt ppm max
Eau + Oxygénés	0.1 wt ppm max
Métaux	5 wt ppb max
Arsenic	1.0 wt ppb max
Plomb	1.0 wt ppb max
Cuivre	1.0 wt ppb max
Nickel	1.0 wt ppb max
Chlorure	1 wt ppm max
Oléfines	1 wt % max

Tableau V.5 : Niveaux d'impureté maximum admissibles à la sortie des séchoirs d'alimentation [1]

Chapitre V : catalyse et mécanisme

Totale soufre	1.0 wt ppm max
Totale composants d'azote	1.0 wt ppm max
Eau	0.5 wt ppm max
CO+CO2	10 wt ppm max
Oléfines	10 wt ppm max
Chlorure	5 wt ppm max

Tableau V.6 : Niveaux de contaminants maximum admissibles dans l'appoint d'hydrogène

[1].

Chapitre VI :
Suivi des paramètres
opérateurs et calcul de
performance

Introduction

Notre étude est axée sur le calcul des performances de l'unité isomérisation de la raffinerie de SKIKDA.

Selon la méthodologie suivante

- Nous suivant la différence de la température (entré et sortie)
- Perte de charge le long du lit catalytique

Après nous déterminons

- Le bilan matière ainsi que les rendements des produits (les débits massiques des produits et calcul de leurs rendements).
- Les taux de conversion des hydrocarbures dans
- Les paramètres de fonctionnement de l'unité (rapport H2/HC, VVH).
- taux d'injection du chlorure

Le calcul des différents paramètres de fonctionnement a été effectué à l'aide des paramètres de marche actuels relevés sur une période de suivi allant du mois mars

VI.1-Différence du température dans R1

On utilise la formule suivante :

$$\Delta T_1 = T_1^s - T_1^e$$

Les résultats seront enregistrés dans le tableau suivant

Chapitre VI : Suivi des paramètres opératoires et calcul de performance

R1		R1	
Les jours	ΔT_1	Les jours	ΔT_1
4-mars	11,39	17-mars	13.39
5-mars	12,99	18-mars	12.34
6-mars	13,77	19-mars	12.30
09-mars	13,10	28-mars	12.61
10-mars	12,95	29-mars	13.36
11-mars	12,43	Design	37

Tableau VI.1 : les résultats des différences températures dans le 1^{er} réacteur

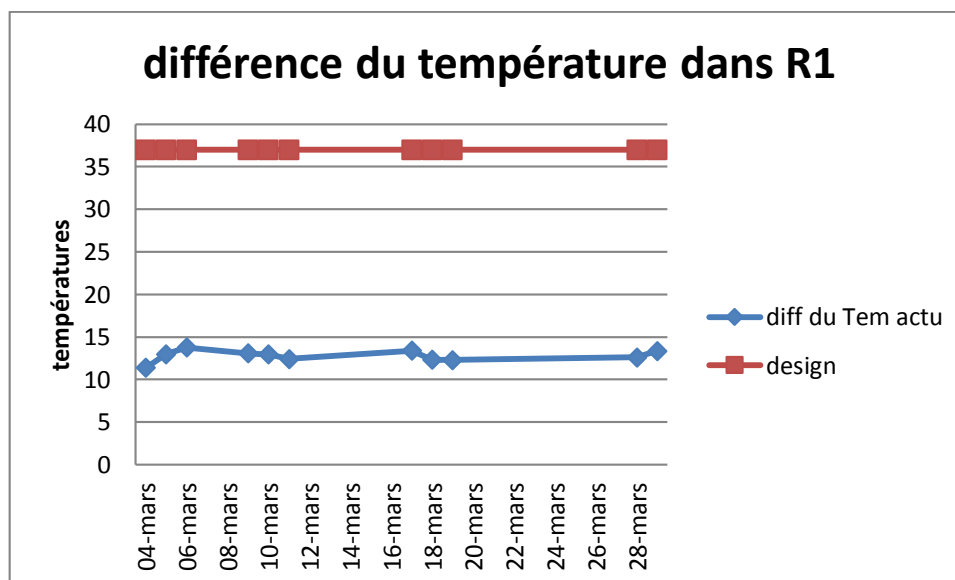


Figure VI.1:La chute du température dans le 1^{er} réacteur

Interprétation des résultats :

On remarque qu'il n'y a pas de grande chute de la température dans le premier réacteur, elle est inférieure par rapport le design

La chute totale n'a pas dépassé le design et cela montre que le bon déroulement de la réaction d'isomérisation à ces conditions.

La température à l'entrée des deux réacteurs est la variable la plus manipulable et considérée comme un facteur très important impactant l'orientation des réactions. Généralement le gradient température au long du deuxième réacteur est inférieur par rapport au gradient de température dans le lit catalytique du premier réacteur (R1 : 107- 146 °C ; R2 : 120-125°C) ; ceci est expliqué par le fait que la partie finale des réactions d'isomérisations survenant au niveau du deuxième réacteur sont favorisées à des températures légèrement basses où les rapports d'équilibres sont plus élevés [16]

Leprince [5] stipule que dans la catalyse industrielle et d'après des constatations empiriques ; une augmentation de 10 °C peut compenser une perte d'activité de 25%.

Cependant, cette augmentation peut aussi réduire le taux de conversion vue que les rapports d'équilibre entre les iso et leurs homologues du normal diminuent avec l'augmentation de la température. Elle peut aussi donner naissance à des réactions d'hydrocraquage et par conséquent la formation des composants hydro craqués (C1- C4).

VI.2-Perte de charge le long du lit catalytique

D'après les exigences du bailleur de licence mentionnées dans le manuel opératoire, la pression doit être au-dessus de 30 kg/cm² minimum ; cette indication de pression est subordonnée directement à la perte de charge au niveau des lits catalytiques.

Est déterminé par la formule suivante

$$\Delta P_{totale} = \Delta P_1(1er\ réacteur) - \Delta P_2(2ème\ réacteur)$$

$$\Delta P_1 = P_1^S - P_1^e$$

$$\Delta P_2 = P_2^S - P_2^e$$

Les résultats seront enregistrés dans le tableau suivant

Chapitre VI : Suivi des paramètres opératoires et calcul de performance

R1				R2			
Les jours	ΔP_1	jours	ΔP_1	Les jours	ΔP_2	Les jours	ΔP_2
04-mars	1.31	17-mars	1.30	04-mars	1.20	17-mars	1.25
05-mars	1.40	18-mars	1.41	05-mars	1.30	18-mars	1.31
06-mars	1.36	19-mars	1.40	06-mars	1.26	19-mars	1.32
09-mars	1.39	28-mars	1.39	09-mars	1.29	28-mars	1.25
10-mars	1.41	29-mars	1.33	10-mars	1.29	29-mars	1.21
11-mars	1.46	Design	2	11-mars	1.33	Design	2

Tableau VI.2 : les résultats des différences pression dans les deux réacteurs

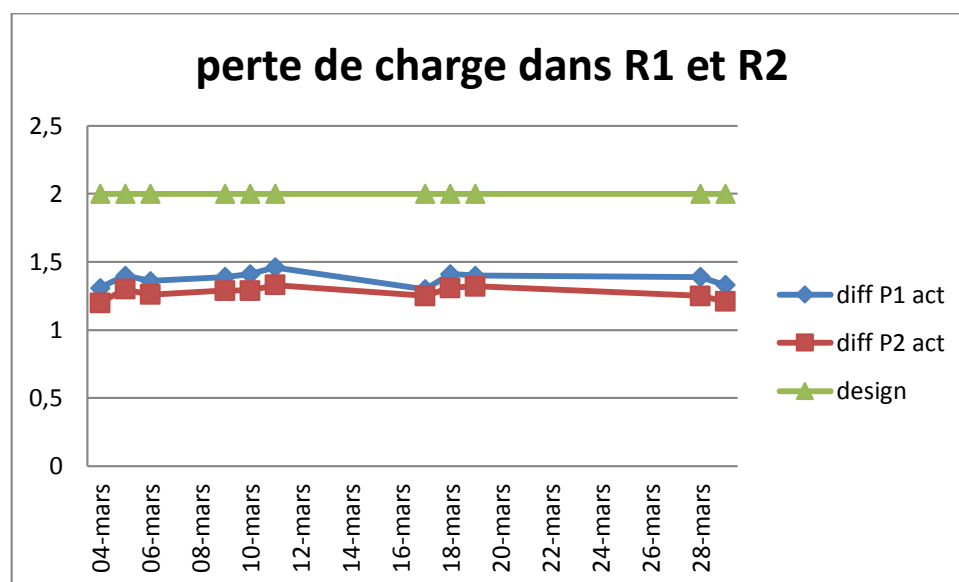


Figure VI.2 : Perte de charge le long du lit catalytique

Interprétation des résultats :

- La perte de charge le long du lit catalytique ne dépasse pas le design
- Les pressions sont au-dessus de la valeur inférieure limite (30 bar) qui est considérée comme une limite inférieure à ne pas franchir ; cette valeur reflète que même s'il y'a des pertes de

charges, ces pertes n'ont pas atteint la limite pour laquelle le procédé ainsi que la performance de la section réactionnelle seront impactés.

VI.3-Calcul du bilan matière et rendements des produits

VI.3.1- Débits massiques des constituants liquides

A partir des débits volumiques relevés, les débits massiques sont calculés en prenant les densités de produits corrigés aux températures réelles

$$Q_v\left(\frac{t}{h}\right) = Q_{v,corr} * d_{corr}$$

$$Q_{v,corr} = Q_v * F_c$$

$$F_c = spg_{serv} - \left(\frac{spg_{design} - d_{design}}{(15 - T_{design})(15 - T_{serv})} \right)$$

Q_m : Débit massique réelle du liquide à la température du service en t/h.

$Q_{v,corr}$: Débit volumique réelle du liquide à la température du service en m³ /h.

Q_v : Débit volumique réel du liquide aux conditions normales en m³ /h.

F_c : facteur de correction

d_{corr} = densité réelle du liquide à la température du service.

d_{design} = densité design du liquide à la température du design.

spg_{serv} = specific gravity du liquide à la température du service.

spg_{design} = specific gravity du liquide à la température du design.

VI.3.2-Débits massiques des constituants gazeux

$$Q_m = Q_{v,nor} * \frac{M_g}{22400}$$

Q_m : Débit massique réelle du gaz à la température du service en t/h.

$Q_{v,nor}$: Débit volumique réel du liquide aux conditions normales en Nm³ /h

$M_g =$: la masse molaire du gaz

VI.3.3- Rendements des produits

A la suite de calcul des débits massiques charge et soutirage, le rendement est déterminé comme suit :

$$\eta = \left(\frac{Q_{m,produit}}{Q_{m,charge}} \right) * 100$$

Résultats des calculs :

Le tableau suivant représente le calcul à partir des débits massiques de la section réactionnelle les rendements des produits pendant une période du stage (mois mars)

La charge (t/mois)		Produits (t/mois)				Rendement (%)		
Entré	H2	Coupe	Isomérat	Ic5 DIP	Spec +	Isomérat	Ic5	Spec+gaz
DIP		C6			gaz		DIP	torché
					torché			
26696.60	114.81	3359.62	22432.17	5512.27	2069.50	74.35	18.27	7.38
	30171.22			30013.94			100	

Tableau VI.3 : Bilan matière de la section réactionnelle

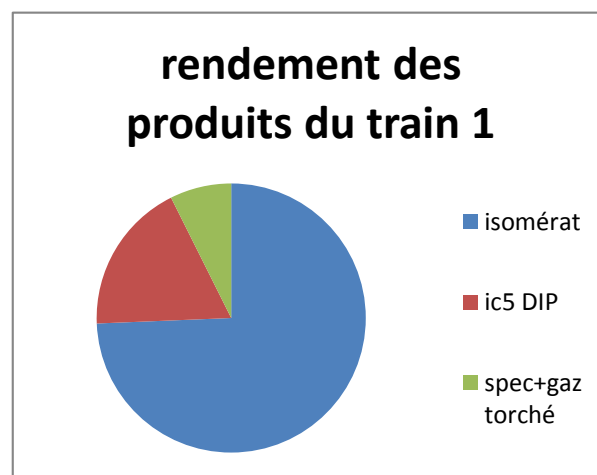


Figure VI.3 : Evolution des rendements des produits

Chapitre VI : Suivi des paramètres opératoires et calcul de performance

Le rendement en isomérat d'après l'AXENS pour un indice d'octane NO=89 est de 98%, pour notre cas le rendement pour un indice d'octane NO=87-88 est de 74-78%. Le principal raison de la baisse de rendement est la grande quantité qu'on a perdue vers le naphtha pétrochimique

VI.4-Taux de conversions a la sortie V-7 1602

$$IC_5\% = \frac{iso\ C5 * 100}{(iso + normal)C5}$$

$$IC_6\% = \frac{iso\ C6 * 100}{(iso + normal)C6}$$

$$DMB\% = \frac{DMB\ C6 * 100}{(iso + normal)C6}$$

VI.4.1-La conversion de C5 en IC5

Les dates	Taux de conversion	Design
06-mars	72	76
13-mars	74	76
20-mars	74	76
27-mars	74	76

Tableau VI.4 : Calcul du taux de conversion en IC5

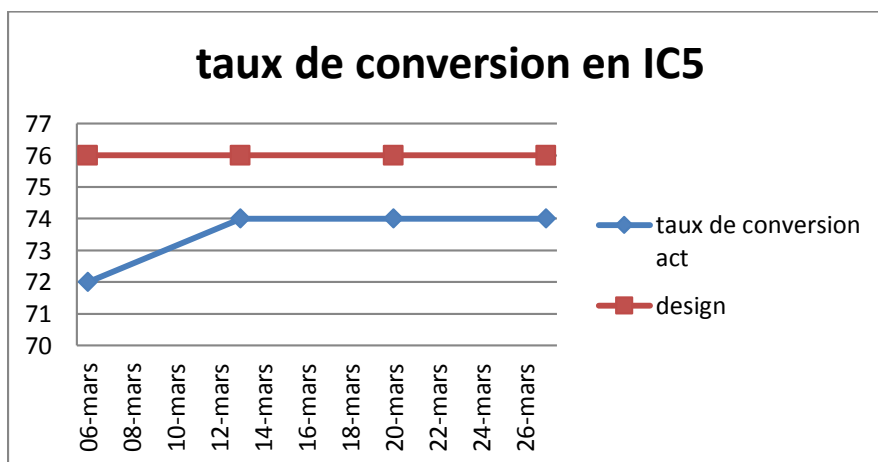


Figure VI.4 : taux de conversion en IC5

VI.4.2-La conversion de C₆ en IC₆

Les jours	Taux de conversion	Design
06-mars	52	46
13-mars	55	46
20-mars	55	46
27-mars	52	46

Tableau VI.5 : calcul du taux de conversion en IC₆

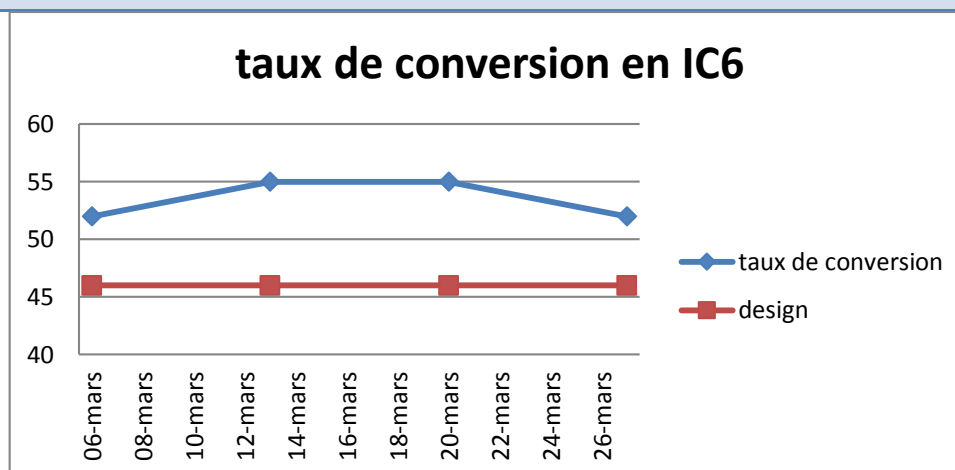


Figure VI.5 : taux de conversion en IC₆

VI.4.3-La conversion de C₆ en DMB

Les jours	Taux de conversion	Design
06-mars	35	43
13-mars	31	43
20-mars	31	43
27-mars	36	43

Tableau VI.6 : calcul du taux de conversion en DMB

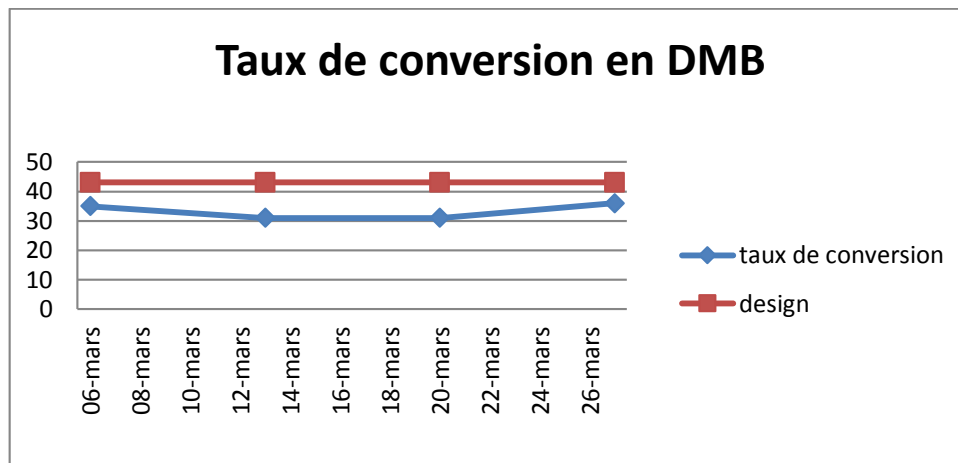


Figure VI.6 : taux de conversion en DMP

Interprétation :

On remarque que chaque taux de conversion est proche à celle réel et cela est un prouve du bon fonctionnement de catalyseur.

VI.5-Vitesse spatiale

La vitesse spatiale est définie par la relation suivante :

$$WHSV = \text{Taux d'alimentation horaire (kg/h)} / \text{Poids total du catalyseur (kg)}$$

Le catalyseur utilisé dans la section réactionnelle est fabriqué par la société AXENS sous l'acronyme d'ATIS -2L ; c'est un catalyseur à base de platine sur un support d'alumine.

La masse de la composante catalytique dans les deux recteurs est estimée à 21,25 tonne (21250 kg) pour chaque réacteur ; dans le design la masse sensée être traitée est de 56705 kg/h à cet effet

$$WHSV_{design} = \frac{56705}{42500} = 1.33h^{-1}$$

Les jours	06-mars	13-mars	20-mars	24-mars	27-mars	29-mars
La charge (kg/h)	57843,05	58165,452	57759,24	57449,98	56515,62	55916,84
Qnt de CAT (kg)	56705	56705	56705	56705	56705	56705
WHSV (h^{-1})	1.36101	1.35904	1.35904	1.35176	1.32977	1.31569

Tableau VI.7 :calcul la vitesse spatiale

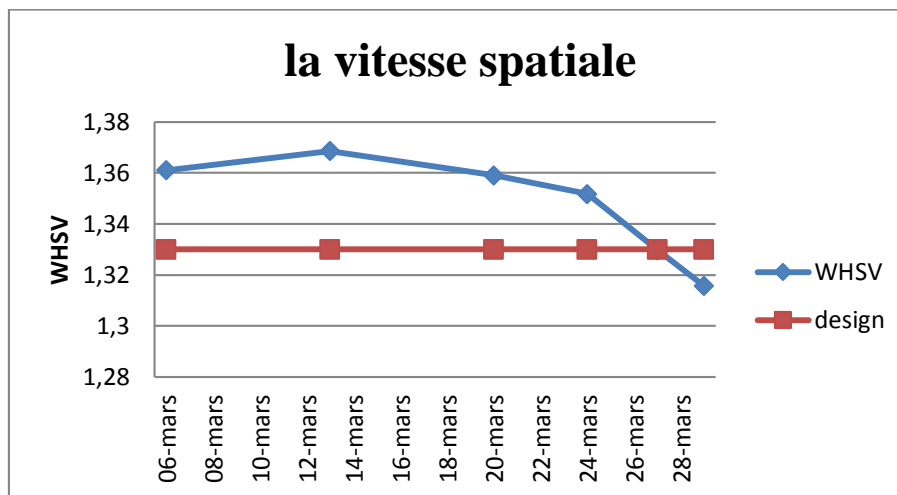


Figure VI.7 : Evolution de la vitesse spatiale

Interpritation :

La vitesse spatiale est supérieure au design veut dire que le débit de charge est grande en plus que le rapport entre le débit de charge et la quantité de catalyseur est plus grand que le rapport design

VI.6-Le rapporte H2/HC

C'est le rapport entre le nombre de moles d'hydrogène recyclé et le nombre de moles d'hydrocarbures de la charge, et donnée par la formule suivante:

$$\frac{H_2}{HC} = (Q_{vg} * H_2\% * M_{ch}) / (22.4 * d_{ch} * V_{ch})$$

Qv gaz : débit volumique du gaz recyclage

Mch : la masse moléculaire de la charge

Chapitre VI : Suivi des paramètres opératoires et calcul de performance

Dch : la densité

Vch : débit volumique de la charge

Les jours	06-mars	13-mars	20-mars	27-mars
Qv gaz	1200	1200	1200	1200
H2 %	53.93	54.69	63.14	60.69
Vch	89	88.7	88	85
d_{ch}	655	658.8	658	0.658
Mch	81.47	81.10	81.30	81.05
H_2/HC	0.0404	0.0407	0.0475	0.0470
Design	0.06			

Tableau VI.8:calcul le rapport H2/HC

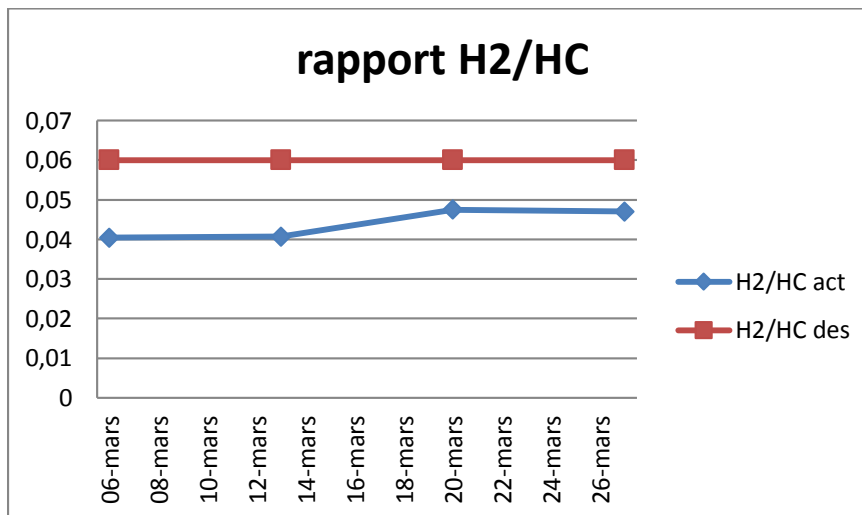


Figure VI.8 : Evolution de rapport H2/HC

Interprétation :

Le rapport H2 par apport a la charge est plus faible au design veut dire que la concentration d'hydrogène est faible par apport a celle design

VI.7-Injection du chlorure

Le Tétrachloroéthylène (C2Cl4), non-stabilisé, est l'agent de chloration recommandé. Les réactions d'isomérisation se ralentissent significativement à cause d'une déficience de

Chapitre VI : Suivi des paramètres opératoires et calcul de performance

chlorure, un suivi de la quantité de cet agent considéré comme promoteur d'acidité a été établi et les débits obtenus ont été tabulés ci-dessous.

D'après les exigences du AXENS, le C2 Cl 4 doit être injecté de manière à avoir 160 ppm du chlore ; ce qui revient à 187 ppm wt de l'agent d'acidité C2 Cl4 dans la charge (charge fraîche + recycle), le niveau de chloration doit être contrôlé en continue et ne doit pas en aucun cas être réduit.

Calculons le débit volumique à injecter en fonction de la charge selon la relation suivante :

$$DC = \frac{187}{1000} * D_{ch}/\rho$$

D_c : débit volumique C2Cl4 a injecté (l/h)

D_{ch} : Débit massique de la charge (kg/h)

ρ : Densité du C2Cl4 (1628 Kg/m³)

Le tableau VI.9 montre les débits de C₂Cl₄ qui doivent être injectés en fonction de la charge traitée durant mois de mars.

Les jours	06-mars	13-mars	20-mars	24-mars	27-mars	29-mars
Débit massique de la charge (Kg/h)	75844.76	58165.452	57759.24	57449.98	56515.62	55916.84
Taux chlore à injecter recommandé par AXENS (l/h)	5.70	6.68	6.63	6.59	6.49	6.42

Tableau VI.9 : Taux de l'agent d'acidité C₂Cl₄ à injecter selon les consignes du bailleur de licence

Le suivi a permis d'avoir les débits de l'agent chlorant injectés durant les jours objet de l'étude figurant dans le tableau VI.10 (Indicateur du débit FI 1502) ; Ce suivi a permis également d'établir une étude comparative entre les quantités de l'agent de chloration à injecter selon les exigences du bailleur de License et celles injectées par les exploitants de l'unité d'isomérisation.

Les jours	06-mars	13- mars	20- mars	24- mars	27- mars	29- mars
Taux du C2Cl2 recommandé par AXENS	5.70	6.68	6.63	6.59	6.49	6.42
Taux du C2Cl2 injecté (l/h) FI1502	6.59	6.55	6.59	6.56	6.57	6.55

Tableau VI.10 : Les débits du C₂Cl₄ injectés par les exploitants de la raffinerie

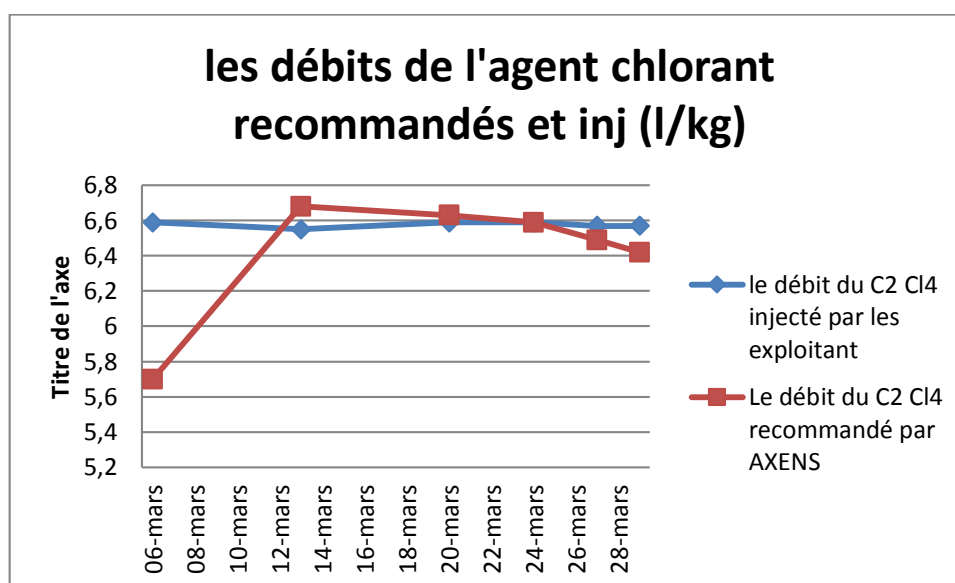


Figure VI.9 Suivi du débit de l'agent de chlorant injecté dans la charge :

Interprétation :

Les débits injectés du promoteur d'acidité (C₂Cl₄) varient entre 6.54, 83 l/h et 6.59 l/h et sont très proches des valeurs exigées par AXENS ; cette acidité est un facteur essentiel pour les réactions d'isomérisation

VI.8-L'indice d'octane

La performance de la section réactionnelle est liée étroitement à l'indice d'octane des isomérats légers et lourds qui reflètent le niveau de la conversion des composés

Chapitre VI : Suivi des paramètres opératoires et calcul de performance

majoritairement paraffiniques en isomères ayant des indices d'octane élevés ; le tableau ci-dessous montre les performances design de l'unité Isomérisation de Skikda établi par le bailleur de procédé

RON design	
RON isomérat léger	88.2
RON (léger + tête DIP)	89.05

Tableau VI.11: Performance Design -Unité isomérisation

Les jours	06-mars	07-mars	08-mars	13-mars	20-mars	24-mars	27-mars	29-mars
RON réel	87.5	86.1	86	87.5	87.4	88.2	87.5	86.4
RON labo	87.3	87.4	87	88	87.2	87.41	87.3	87.1

Tableau VI.12 : RON enregistrés.

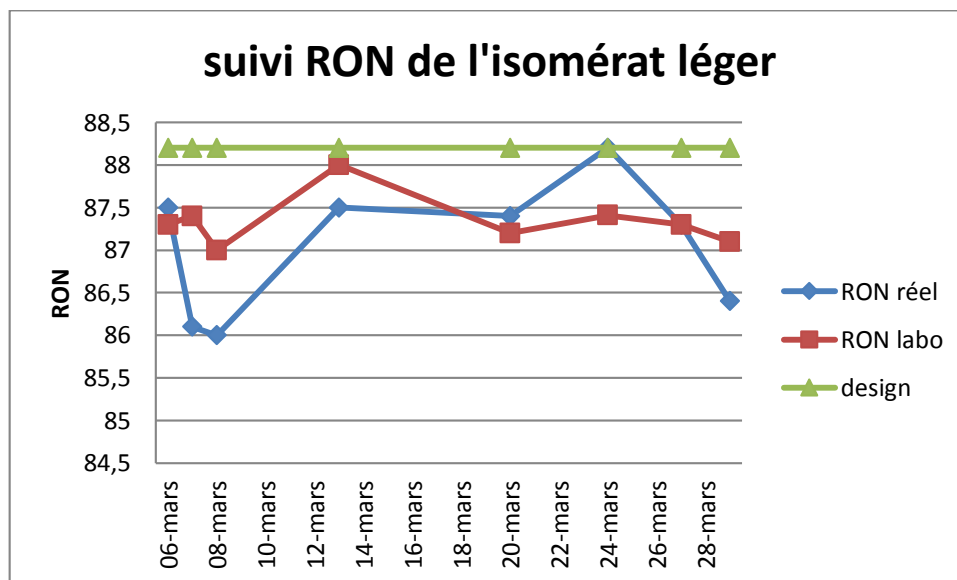


Figure VI.10 : Evolution de l'indice d'octane de tête DIH en fonction du temps

Interprétation :

Le nombre d'octane de l'isomérat léger reflète pertinemment la performance de la section réactionnelle car cet effluent contient essentiellement les IC5 et les isomères di-branchés de

Chapitre VI : Suivi des paramètres opératoires et calcul de performance

C6 (2,2 DMB et 2,3 DMB) qui sont les composés les plus convoités dans l'isomérisation vu leurs indices d'octane relativement très élevés (92, 91 et 100 respectivement).

D'après les nombre d'octane de l'isomérat léger on remarque un écart de 0.2 jusqu'à 1.1 point par rapport au RON Design (SOR, EOR) ce qui nous confirme que le catalyseur a perdu légèrement de son d'activité (ce catalyseur a un seul cycle de vie) car ces nombres d'octane sont obtenus avec un taux de marche avoisinant les 80% alors que RON design est conçue pour un taux de marche de 100%.

A cet effet on constate que si on booste le taux de marche au seuil design en gardant la même température ; une chute d'indice d'octane plus considérable sera enregistrée suite à l'augmentation de la vitesse spatiale et par conséquent la diminution du temps de séjour.

Pour l'indice d'octane du mélange léger et effluent issu de la tête de la colonne 700-C1 ; ces valeurs sont supérieures par rapport à celles de l'isomérat léger avec un gain allant de 1 à 1.4 ; Cette augmentation est liée à la nature de l'effluent tête 700-C1 riche en IC5.

*Conclusion générale et
recommandations*

Conclusion générale et recommandations

Conclusion générale

Depuis la création de l'unité d'isomérisation, la fabrication des essences à la raffinerie de Skikda s'effectuait en ayant recours à cette unité. L'amélioration d'indice d'octane est accomplie par l'incorporation du MTBE en quantité relative avoisinante à des valeurs limitées par les contraintes environnementales nationales.

L'unité risque de perdre sa performance et ceci peut être dû à une mauvaise exploitation du procédé (paramètres très mal exploités). Pour cela nous avons fait un suivi attentif des paramètres afin d'étudier les performances du catalyseur. Ces paramètres sont comme mentionnés précédemment, le débit de la charge à traiter, le rapport H₂/HC, les températures et les pressions des réacteurs, les taux de conversion...etc.

Le présent travail est consacré au calcul des performances de l'unité d'isomérisation catalytique de la raffinerie de SKIKDA RA1K, et qui a mené aux conclusions suivantes :

- Avec un taux de marche de 80% nous avons constaté une chute de RON (chute de performance) par rapport à celle du design. Cela confirme que le catalyseur a pris un peu de l'âge, sachant qu'il n'a pas encore dépassé la quantité à traiter stipulée dans le contrat d'approvisionnement.
- Actuellement nous avons une marge de manœuvre qui peut nous permettre d'augmenter la température graduellement jusqu'à T EOR estimée à 130 °C à l'entrée du réacteur R1 et à 140 °C à l'entrée du réacteur R2 (disposition en série). Cette augmentation va compenser la perte d'activité du catalyseur mais en contrepartie elle peut réduire la sélectivité de ce dernier en privilégiant la cinétique sur la thermodynamique (l'isomérisation est une réaction légèrement exothermique).
- Les températures (T EOR) sont des seuils à ne pas dépasser pour ne pas donner naissance aux réactions secondaires indésirables (réactions d'hydrocraquage et formation de coke) qui emporte sur les autres réactions diminuant le rendement ; Les hautes températures contribuent à une désactivation rapide du catalyseur.
- Concernant la pression, les réactions d'isomérisation ne sont pas influencées par ce facteur ; ce qui revient à écarter tout ajustement de ce paramètre pour augmenter la performance des lits catalytiques.
- Les paramètres de fonctionnement de l'unité sont du même ordre que le design. Sauf H₂/HC et VVH (vue que la basse concentration d'h₂ et le grand débit de charge)
- La fonction métal du catalyseur est en bon état, ceci est démontré par l'hydrogénation totale du benzène.

Conclusion générale et recommandations

- Il n'y a pas de craquage à cause de la baisse de la température d'entrée de réacteur R2.
- Le catalyseur ATIS-2L se désactive lentement donc une longue durée de vie, est cette avantage est expliqué par:
 - Une baisse de température à la sortie de réacteur R2 à cause de la faible teneur en benzène.
 - La faible teneur en eau dans la charge et dans l'hydrogène entrant aux réacteurs
 - La température actuelle d'entrée du réacteur R1 est acceptable

RECOMMANDATION

Actuellement et en se basant sur nos travaux ; le catalyseur est en bon état ce qui est traduit par une bonne fonctionnalité qui peut perdurer pour des prochaines années ; si la performance chute nous recommandons de procéder à un changement de la position des réacteurs 1 et 2 en rendant le 1 comme étant un Lag reactor (en deuxième position) et le réacteur 2 en première position (Lead reactor). Cette option est basée sur le fait que le deuxième réacteur est celui qui abrite la plupart des réactions et par conséquent qui sera plus vulnérable au perte d'activité.

Une évaluation et un suivi doivent être effectués dans un cas de permutation de la disposition des réacteurs pour statuer la performance de la section réactionnelle avant de procéder au dernier refuge qui consiste à remplacer le catalyseur dans les deux lits catalytiques (les deux réacteurs).

Il y a un problème d'hydrogène car elle dépend complètement de l'unité de reforming. Tout arrêt qui se passe dans l'unité de reforming il s'agit autre arrêt dans l'unité d'isomérisation. Il est donc conseillé de création une nouvelle unité de production d'hydrogène (Reformage à la vapeur du gaz naturel).

Bibliographique

Bibliographique

Bibliographique

[1] document interne de la raffinerie RA1K

[2] : Jean-Pierre WAUQUIER, Pétrole brut, produits pétroliers, schémas de fabrication, TECHNIP. Paris: Publication de l'institut Français du pétrole, 1994

[3] : Pierre Wuithier, Le pétrole : Raffinage et Génie chimique Tome 1; Edition TECHNIP 1972

[4] : Jean-Claude Guibet, Carburants liquides ; Techniques de l'Ingénieur, traité Génie énergétique référence : BE 8 545

[5] : Pierre LEPRINCE, *procédés de Transformation*, TECHNIP. Paris: Publication de l'institut Français de pétrole, 1998

[6] Technique de l'ingénieur. J5915 (1972).

[7] J.M. COULSON, J.F. RICHARDSON Chemical Engineering Volume 11. Edition London 1976.

[8] C.E. CHITOUR : Chimie des Surfaces ; Introduction à la Catalyse. Edition O.P.U.ALGER 1981.

[9] B. FERMAUX : Eléments de Cinétique et de Catalyse. Edition Lavoisier. Paris 1989.

[10] J. VILLERMAUX : Génie de la réaction Chimique; Conception et fonctionnement des réacteurs. Édition Lavoisier. Paris 1982.

[11] J.f. LEPAGE : Catalyse de Contact. Edition TECHNIP. Paris 1971

[12] The Mecanism of Catalytic Cracking advances in chemistry series.

[13] CHRISTINE TRAVERS : Isomérisation des paraffines légères. Le Raffinage du Pétrole. Edition TECHNIP. Paris 1994.

[14] NENITZESCU D.S et DRAGAN A : Chem. Ber 1932.

[15] CIAPETTA F.G, HUNTER J.B: Ind. Eng. Chem 1953

[16] "Process Description For Light Naphta Isomerisation Unit (701 /703) .," 2013, doi: DOC No: 6648-0701-5-ps-dt-0001-F.

Annexe

Annexe

ANNEXE A : les densités

Les jours	Densité (charge ISOM)
06-03-2022	655
13-03-2022	658.8
20-03-2022	658
24-03-2022	658
27-03-2022	658
29-03-2022	658

Les jours	Densité (isomérat légère)
06-03-2022	637.6
08-03-2022	635.6
09-03-2022	638
10-03-2022	637.2
13-03-2022	635.2
14-03-2022	635.8
15-03-2022	634.6

Annexe

ANNEXE B : composition de la charge ISOM (entré R1 SC.B 1102)

	06-03-2022	13-03-2022	20-03-2022	24-03-2022	27-03-2022	29-03-2022
Ic4						
nc4				0,03		
Ic5	3,95	11,83	5,83	3,7	12,8	1,8
nc5	27,1	21,68	25,62	27,7	21,68	25,11
22DMB	0,76	0,84	0,9	0,78	0,71	0,69
23DMB	3,79	3,86	3,61	3,86	3,59	2,72
2MP	24,09	23,94	25,05	23,35	22,79	22,5
3MP	14,48	14,31	14,35	14,18	14,23	15,22
nc6	15,43	14,25	15,22	15,06	15,35	20,22
Ic7	1,89	1,51	1,24	1,52	1,12	0,8
nc7	0,89	0,87	0,74	1,1	0,53	0,55
C5	0,1	0,1	0,21	2,18	0,12	0,21
Ch	5,12	4,3	4,91	4,84	5,32	8,18
C7	1,07	1,28	1,09	0	0,7	0,5
MCP				0,87		
C8				0,06		
C9						
Benzène	1.22	1.12	1.23	1.51	1.06	1.5
Toluène	0.11	0.11				

Annexe

ANNEXE C : La composition de l'isomérat léger SC. B 2002

	06- mars	08-mars	09-mars	10-mars	13-mars	14-mars	15-mars
Ic4	0,15	0,32	0,15	0,32	0,12	0,09	0,03
nc4	0,06	0,1	0,05	0,08	0	0	46,12
Ic5	42,14	36,71	42,51	38,2	46,62	44,39	15,92
nc5	14,76	13,52	15,74	16,59	15,41	15,16	33,06
22DMB	34,27	30,97	34,87	32,66	33,98	34,88	1,56
23DMB	3,4	4,56	2,05	4,76	1,26	2,04	1,23
2MP	3,24	11,94	4,09	5,25	0,92	1,56	0,06
3MP	0,18	1,58	0,24	0,28	0	0,08	0,03
nc6	-	-	-	-			
Ic7	-	-	-	-		-	-
nc7	-	-	-	-	-	-	-
C5	1.28	0.3	0.3	1.86	1.69	1.8	1.94
Ch	-	-	-	-	-	-	-
C7	-	-	-	-	-	-	-
MCP	-	-	-	-	-	-	-
C8	-	-	-	-	-	-	-
C9	-	-	-	-	-	-	-
Benzène	-	-	-	-	-	-	-

Annexe

ANNEXE D : La composition de l'effluent à la sortie de la section réactionnelle (Isomérat stabilisé) SC. B 1602

	06-mars	13-mars	20-mars	27-mars
iC₄	0,03	-	-	-
nC₄	0,01	-	0,04	-
iC₅	16,53	20,2	21,77	21
nC₅	6,58	7,05	7,78	7,54
22DMB	18,04	17,82	17,38	18,05
23DMB	4,8	0	0	4,69
2MP	21,3	19,89	19,47	19,77
3MP	12,82	11,5	11,07	11,78
nC₆	8,95	7,79	7,44	8,08
iC₇	1,86	1,59	1,08	1,17
nC₇⁺	0,18	0,14	0,11	0,12
C₅	0,05	0,12	7,03	0,1
CH	6,84	6,98	5,46	6,32
C₇	1,98	5,2	1,37	1,38
MCP	0,02	1,66	-	-
C₈	-	0,06	-	-

Annexe

ANNEXE E : La composition à l'entrée et à la sortie de la section réactionnelle- Cas design-

<i>Pourcentage massique %</i>	<i>Entrée réacteur 1</i>	<i>Sortie réacteur 2</i>
	SC.B 1102	SC.B 1602
H₂	0	0
C1	0	0
C2	00	0
C3	0	0
IC4	0	0.19
C4	0	0.05
IC5	2.82	27.78
NC5	33.16	8.94
2,2 MB	2.82	17.40
2,3 MB	5.09	5.56
2 MP	20.17	15.85
3 MP	11.63	9.01
NC6	13.90	6.12
CP	1.51	1.27
MCP	4.04	2.51
CH	2.24	3.71
Benzène	2.22	0
NC7	0.15	0.13
IC7 Paraffiniques	-	1.20
MCH	0.13	0.61
11 MCH	0.14	0.89