

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE 20 AOÛT 1955 SKIKDA

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DÉPARTEMENT DE GÉNIE DES PROCÉDÉS



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie Chimique

**ETUDE DE PERFORMANCE DE L'UNITE
D'ISOMERISATION 700/701 AU NIVEAU DE LA
RAFFINERIE DE SKIKDA RA1/K**

Soutenu le : 20/06/2023

Réalisé par : BOUZIDI Selsabil

Encadré par : Dr. RAHAL Hassiba

BENLOUCIF Souhila

Année Universitaire 2022- 2023

في هذا العمل، نقدم دراسة على مستوى مصفاة سكيكدة ، وتحديدًا في قسم الأزمرة 701 الذي يهدف إلى تحديد معلمات العمل التي يمكن أن تحسن رقم الأوكتان ومقارنتها بمعايير التصميم.

تنتج هذه الوحدة وقود البنزين للمحركات من الناфта الخفيفة الذي يتكون من المركبات العضوية (البانثان\الهكسان) وإعادة ترتيب بنية المركبات إلى بنى أكثر تشبعا (الأيزوبنتان، 2،2 ثنائي ميثيل البوتان، 2،3 ثنائي ميثيل البوتان)، مع احترام مواصفات السوق.

الكلمات المفتاحية : الأزمرة، رقم الأوكتان، المركبات العضوية.

Résumé

Dans ce travail, nous présentons une étude au niveau de la raffinerie de Skikda RA1/K, plus précisément la section d'isomérisation 701 dont l'objectif d'identifier les paramètres de fonctionnement qui peuvent améliorer le RON et les comparant aux paramètres de design.

Cette unité produise l'essence automobile à partir de naphta léger qui dépend les composants organiques (n-Pentane/ n-Hexane) et réorganiser la structure des composants en structures plus ramifiées (iso pentane, 2,2 Dimethylbutane, 2,3 Dimethylbutane), tout en respectant les spécifications du marché.

Mots clés : Isomérisation, RON, naphta léger, ramifiées.

Abstract

In this work, we present a study at the Skikda RA1/K refinery, specifically the isomerization section 701 with the objective of identifying operating parameters that can improve the RON and comparing them to the design parameters.

This unit produces automotive gasoline from light naphtha that relies on organic components (n-Pentane/ n-Hexane) and reorganizes the structure of the components into more branched structures (iso pentane, 2.2 Dimethylbutane, 2.3 Dimethylbutane), while meeting market specifications.

Key words : Isomerization, RON, light naphtha.

DEDICACE

À l'homme de ma vie, mon force, mon soutien moral et source de joie, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir, que dieu te garde toujours pour moi : à toi mon chère père Kamel.

À la lumière de mes jours, mon précieux bijou, la flamme de mon cœur, ma vie et mon bonheur : maman Amel que j'adore.

Aucune dédicace ne peut vous exprimer ma gratitude. Que Dieu vous accorde la santé et la prospérité.

À mes sœurs, mon soutien et ma sécurité, et tout ce que j'ai : Bouchra, Soulef et Amani.

À mes chères neveux : Tadj, Iyad, Almas et notre nouveau-né Oussayed.

À celle qui a accompli ce modeste travail avec moi dans une ambiance mémorable, mon binôme et chère amie Souhila.

À mes amies les plus chères, Amira, Hadjar, Ouafa, Ibtissem et à toute personne qui m'est chère.

BOUZIDI Selsabil

DEDICACE

J'ai l'immense honneur de dédier ce travail à ma famille qui m'a doté d'une éducation digne, son amour a fait de moi que je suis aujourd'hui :

A l'être le plus chère de ma vie ma mère Houria et mon très chère père Salah qui mes soutenus durant tous mes études en meconsacrant leur temps et leur moyens.

A ma belle sœur Merieme et mes chères frères Sami, Hamza, Amer, Billel et notre petit Mouhamed.

A la joie de ma famille : Youcef, Rassim, Ilène, Bassem, Yazen, Younes.

A mon binôme SELSABIL pour son soutien moral et sa patience tout au long de ce projet.

A tous mes amies et collègues ceux qui m'aiment et que j'aime.

A tous ceux qui m'ont aidé de près ou loin.

BENLOUCIF Souhila

Remerciements

Nous remercions tout d'abord Allah qui nous adonné la force et la puissance pour terminer ce modeste travail.

*Nous tenons particulièrement à exprimer notre gratitude à notre directrice de mémoire, Madame **Hassiba Rahal**, Maitre de conférences classe « A » à l'Université 20 Août 1955 Skikda, pour avoir proposé et dirigé ce travail. on soutien, sa disponibilité, ses précieux conseils pédagogiques, et ses connaissances scientifiques et techniques indispensables, tout au long de cette mémoire, nous ont permis d'acquérir une grande confiance et de mener à terme ce travail.*

Nous remercions très sincèrement, les membres de jury d'avoir bien accepté de juger ce travail.

Nos remerciements pour l'ensemble des enseignants du département de Génie des procédés qui ont toujours donné de leur meilleur pour les étudiants.

On tient à remercier sincèrement l'ensemble du personnel de la raffinerie de Skikda RA1/K en particulier l'ingénieur de l'unité D'isomérisation M. Hadiby Yassine pour sa patience et ses précieux conseils suivis tout la durée de stage.

Enfin, nous tenons à remercier nos familles, nos amis et toutes les personnes de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail.

Table des matières

<i>Liste des Figures</i>	i
<i>Liste des tableaux</i>	ii
<i>Liste des abréviations</i>	iii
<i>Introduction générale</i>	1

Chapitre I

Présentation de la raffinerie de Skikda (RA1/K)

I.1. Introduction.....	4
I.2. Vue historique sur l'organisation de l'activité du raffinage.....	4
I.3. Différentes raffineries en Algérie	4
I.3.1. Raffinerie d'Alger (RA1/G).....	5
I.3.2. Raffinerie d'Arzew (RA1/Z).....	5
I.3.3. Raffinerie de Hassi Messaoud.....	5
I.3.4. Raffinerie de Skikda (RA1/K).....	6
I.3.5. Raffinerie d'Ain Amenas.....	6
I.3.6. Raffinerie d'Adrar.....	7
I.4. Description de la raffinerie de Skikda RA1/K.....	7
I.4.1. Situation géographique.....	7
I.4.2. Construction de la raffinerie.....	8
I.4.3. Mission de la raffinerie.....	9
I.4.4. Structure hiérarchique de la raffinerie.....	10
I.4.4. Différentes unités de production de la raffinerie.....	10
I.5. Projet de réhabilitation et adaptation de la raffinerie de Skikda.....	14
I.6. Capacité de traitement et de production avant et après la réhabilitation de la raffinerie de Skikda.....	15
I.7. Conclusion.....	16

Chapitre II

Généralités sur les essences et le procédé d'isomérisation

II.1. Introduction.....	18
II.2. Description générale des essences.....	18
II.2.1. Caractérisation des essences.....	18
II.2.1.1. Propriétés physiques.....	18
II.2.1.1. Propriétés chimiques.....	20
II.2.2. Formulation des essences.....	22
II.2.3. Additifs pour les essences.....	23
II.2.3.1. Additifs détergents.....	24
II.2.3.2. Additifs améliorant l'indice d'octane.....	24
II.2.3.3. Additifs biocides.....	25
II.2.3.4. Additifs antistatiques.....	25
II.3. Procédés d'isomérisation.....	25
II.3.1. Conditions opératoires et performances.....	27
II.3.2. Schémas simplifiés de procédé.....	29
II.3.3. Procédé avec recyclage.....	31
II.3.3.1. Recyclage basé sur la distillation.....	31
II.3.3.2. Recyclage basé sur l'absorption sur tamis moléculaires.....	32
II.4. Conclusion.....	35

Chapitre III

Description de l'unité d'isomérisation (Unité 701)

III.1. Introduction.....	37
III.2. Unité hydrotraitement (700/702) et isomérisation (701/703) du naphta léger.....	37
III.2.1. Unités hydrotraitement du naphta léger.....	37
III.2.2. Unité d'isomérisation du naphta légère (700/701).....	41

III.2.2.1. Description de l'unité (U700/701).....	42
III.2.2.2. Réactions chimiques.....	45
III.4. Catalyseur ATIS-2L.....	49
III.4.1. Caractéristiques de catalyseur.....	49
III.4.2. Composition du catalyseur de l'isomérisation ATIS-2L.....	49
III.4.3. Mécanisme du catalyseur.....	51
III.4.4. Contamination du catalyseur.....	52
III.5. Paramètres du procédé.....	55
III.5.1. Température du réacteur.....	56
III.5.2. Vitesse spatiale.....	57
III.5.3. Rapport hydrogène à hydrocarbure.....	58
III.5.4. Composition de l'alimentation.....	58
III.5.5. Pression à la sortie du réacteur.....	59
III.5.6. Injection du chlorure.....	59
III.6. Conclusion.....	59

Chapitre IV

Résultats et discussion

IV.1. Introduction.....	61
IV.2. Suivi des paramètres de fonctionnement de la section d'isomérisation.....	61
IV.2.1. Variation de la température dans R1 et R2.....	61
IV.2.2. X Factor.....	63
IV.2.3. Variation de perte de charge dans R1 et R2.....	64
IV.2.4. Vitesse spatiale.....	65
IV.2.5. Injection de l'agent de chloration C ₂ Cl ₄	67
IV.2.6. Rapport moléculaire Hydrogène /Hydrocarbures (H ₂ /HC).....	68
IV.3. Calcul de performance de l'unité d'isomérisation.....	70

IV.3.1. Indice d'octane.....	70
IV.3.2. Nombre d'isomérisation des paraffines (PIN).....	72
IV.4. Conclusion.....	73
<i>Conclusion générale</i>	74
<i>Références bibliographiques</i>	76

Liste des figures

Figure	Titre	Page
Figure I.1	Situation géographique de la RA1K dans la zone industrielle de Skikda.	8
Figure I.2	Organigramme de la raffinerie de Skikda RA1/K.	10
Figure I.3	Configuration avant réhabilitation de la raffinerie.	14
Figure I.4	Configuration finale de la raffinerie.	15
Figure II.1	Diagramme de combustion dans des conditions de cliquetis.	21
Figure II.2	Schéma de l'intégration de l'isomérisation dans le raffinage.	26
Figure II.3	Schéma du procédé pour l'isomérisation sur catalyseur Pt/Al ₂ O ₃ chlorée.	30
Figure II.4	Schéma du procédé pour l'isomérisation sur catalyseur zéolitiques.	30
Figure II.5	Equilibre thermique avec et sans recyclage des paraffines.	31
Figure II.6	Schéma du procédé avec recyclage par distillation.	32
Figure II.7	Schéma simplifié du procédé TIP.	33
Figure II.8	Procédé d'isomérisation IPSORB.	34
Figure II.9	Procédé d'isomérisation HEXORB.	35
Figure III.1	Schéma simplifié pour la section hydrotraitement.	38
Figure III.2	Schéma simplifiée de la section d'isomérisation (Section réactionnelle).	42
Figure III.3	Structure de catalyseur.	50
Figure IV.1	Profil de variation de la température le long de lit catalytique.	62
Figure IV.2	Profil de X Factor.	63
Figure IV.3	Profil de variation de part de charge le long de lit catalytique.	65
Figure IV.4	Vitesse spatiale LHSV enregistrée au cours de l'espace-temps objet de l'étude.	66
Figure IV.5	Suivi de l'injection de l'agent de chloration dans la charge.	68
Figure IV.6	Rapports H ₂ /HC.	70

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
Tableau I.1	Dates des démarrages progressifs des unités de production au niveau de la raffinerie de Skikda.	9
Tableau I.2	Caractéristiques des produits des unités U10-11.	11
Tableau I.3	Capacités de traitement et de production avant et après la réhabilitation de la RA1/K.	15
Tableau II.1	Conditions d'essai pour la détermination du RON et du MON pour moteur CFR.	22
Tableau II.2	Impact de ratio n-Pt /n-A sur le rendement catalytique.	26
Tableau II.3	Conditions opératoires et performances des catalyseurs Pt sur alumine.	27
Tableau II.4	Performances typiques obtenues avec le catalyseur Pt sur alumine chlorée.	28
Tableau II.5	Performances typiques obtenues avec le catalyseur zéolitique.	29
Tableau II.6	Procédé TIP charge et effluent (% masse).	33
Tableau II.7	NOR obtenus avec les procédés IPSORB et HEXORB.	34
Tableau III.1	Niveaux maximum admissible d'impuretés dans l'alimentation.	55
Tableau III.2	Niveaux maximum admissible de contaminants dans l'appoint d'hydrogène.	55
Tableau IV.1	Variation de température le long du lit catalytique.	62
Tableau IV.2	X Factor.	63
Tableau IV.3	Variation de perte de charge le long du lit catalytique.	64
Tableau IV.4	Suivi de la vitesse spatiale de la section réactionnelle de l'unité 700/701.	66
Tableau IV.5	Débits du C ₂ Cl ₄ injectés par les exploitants de la raffinerie.	67
Tableau IV.6	Suivi du rapport H ₂ /HC.	69
Tableau IV.7	Indice d'octanes enregistrés (RON).	71
Tableau IV.8	Valeurs du nombre des paraffines (PIN).	72

Liste des abréviations

Symbole	Désignation	Unité
2 MP	Méthyl 2 pentane	
2,2 DMB	Diméthyl 2,2 pentane	
2,3 DMB	Diméthyl 2,3 pentane	
3MP	Méthyl 3 pentane	
BRI	Brut Réduit Importé	
C5, C6	Hydrocarbures légers	
C7	Hydrocarbure lourd	
CFR	Cooperative Fuel Research	
CO	Monoxyde de carbone	
CO₂	Dioxyde de carbone	
CTE	Centrale thermique électrique	
DIP	Déisopentaneur	
DIH	Déisohexaneur	
dch	Densité de la charge ISOM (1102)	
ERDP	Entreprise Nationale de Raffinage et de Distribution de Produits Pétroliers	
GPL	Gaz de Pétrole Liquéfié	
H₂	Dihydrogène	
H₂O	Molécule d'eau	
HDT	Hydrotraitement	
HCL	Acide chlorhydrique	
HBNS	Hassi Berkine South	
LHSV	Vitesse spatiale horaire de liquide	
Mch	Masse moléculaire de la charge ISOM	g/mole
NAFTEC	Société National de Production des produits pétroliers	
NJE	Nombre de jours effectifs d'exploitation	
NAFTAL	Société National de distribution et de commercialisation des produits pétroliers	

n-C+, i-C+	Ion carbonium	
NOM/ MON	Nombre d'octane moteur	
NOR /RON	Nombre d'octane recherché	
N₂	Azote	
P1s et P1e	Pressions à la sortie et à l'entrée du premier réacteur successivement	Kg/cm ²
P2s et P2e	Pressions à la sortie et à l'entrée du deuxième réacteur successivement	Kg/cm ²
ΔP R1	Variation de pression dans R1	Kg/cm ²
ΔP R2	Variation de pression dans R2	Kg/cm ²
PCI	Pouvoir Calorifique Inférieur	
PIN	Paraffins Isomerisation number	
Pt	Platine	
QV	Débit volumique de gaz tête scrubber	m ³ /h
RA1/K	Raffinerie de Skikda	
RAI/Z	Raffinerie D'Arzew	
RHM	Raffinerie de Hassi Massaoud	
RAI/G	Raffinerie de brute d'Alger	
SONATRACH	Société Nationale pour la Recherche, la Production, le Transport, la Transformation et la Commercialisation des Hydrocarbures	
SONATRO	Société National de grands travaux routiers. GTC : Global licensor of process technologies	
SONATIBA	Société nationale des travaux et infrastructures du batimen	
ΔT R1	Variation de la température du premier réacteur	°C
ΔT R2	Variation de la température du deuxième réacteur	°C
TIP	Total Isomerisation Process	
Vch	Débit volumique de la charge ISOM	m ³ /h
WHSV	Weight hourly space velocity	

Introduction générale

Introduction générale

Les besoins en énergie augmentent constamment dans différents domaines, ce qui nous rend dépendants de plus en plus de cette énergie sous ses diverses formes. Le pétrole joue un rôle important dans le développement de l'industrie et il est à la base de nombreux équipements qui sont devenus nécessaires chaque jour.

Le pétrole brut est un mélange de différents produits d'hydrocarbures, qui peuvent être utilisés dans diverses branches de l'industrie.

L'industrie du raffinage utilise des techniques de séparation et de traitement pour produire une gamme complète de produits commerciaux à partir du pétrole brut.

La protection de l'environnement est devenue ces dernières années un sujet brûlant, en raison de détérioration du milieu naturel par une pollution sans cesse croissante.

Cependant, les raffineries algériennes doivent s'adapter aux marchés des hydrocarbures et répondre aux exigences internationales, parmi ces exigences, celle qui domine cette évolution est la nécessité de produire des essences à haute performance et notamment d'indice d'octane de plus en plus élevé et en minimisant les effets nuisibles sur la faune, la flore et la santé humaine.

Notre pays participe à la préservation de l'environnement en reformulant des mélanges de carburants nécessitant une adaptation stratégique plus fiable en installant une nouvelle unité de production d'isomères. Nos travaux s'inscrivent dans ce contexte et portent sur l'évaluation des performances de l'unité d'isomérisation de la raffinerie de Skikda RA1/K.

L'isomérisation est un processus essentiel du raffinage; l'objectif principal de ce processus de conversion est de contribuer à l'amélioration de l'indice d'octane du pool essence en générant des isomères à très haut indice d'octane. La raffinerie de Skikda est l'une des plus grandes raffineries du continent africain et dispose de deux unités identiques (701 et 703). Chaque unité est liée en amont d'une section de prétraitement 700 et 702 respectivement. Ces deux unités font partie du projet réhabilitation de 2013 et depuis cette date, ces deux structures sont licenciées par AXENS, utilisant des catalyseurs ATIS-2L d'AXENS dans les

réacteurs d'isomérisation (Deux réacteurs en série). Ce service d'interaction est le maillon essentiel de notre processus [1].

Notre mémoire est organisé en quatre chapitres comme suit :

- ✚ Chapitre I : Présentation de la raffinerie de Skikda RA1/K.
- ✚ Chapitre II : Généralités sur les essences et le procédé d'isomérisation.
- ✚ Chapitre III : Description de l'unité d'isomérisation (Unité 701).
- ✚ Chapitre IV : Résultats et discussion concernant le suivi des paramètres opératoires et calcul de performance unité d'isomérisation 701.

Enfin, nous terminerons ce mémoire par une conclusion générale qui résume l'ensemble des résultats de cette étude avec une recommandation.

Chapitre I

*Présentation de la raffinerie de Skikda
(RA1/K)*

I.1. Introduction

Le raffinage du pétrole désigne l'ensemble des traitements et transformations visant à tirer du pétrole le maximum de produits à haute valeur commerciale. Selon l'objectif visé, en général, ces procédés sont réunis dans une raffinerie. La raffinerie est l'endroit où l'on traite le pétrole pour extraire les fractions commercialisables.

I.2. Vue historique sur l'organisation de l'activité raffinage

A l'origine, le raffinage a été une activité intégrée dans la société SONATRACH. En Janvier 1982, le raffinage et la distribution des produits pétroliers sont séparés et érigés en entreprise nationale de raffinage et distribution des produits pétroliers ERDP. L'ERDP créée par le décret 80-101 du 06 Avril 1980 dans le cadre de la restructuration de la SONATRACH, mise en place le 02 Janvier 1982, l'ERDP est placée sous tutelle du ministère de l'énergie et des industries pétrochimiques. À partir du 02 Février 1985, l'ERDP a été transformée sous le nom commercial qui est la NAFTAL, cette dernière est subdivisée en quatre unités à savoir :

- ✚ Unité NAFTAL de raffinage.
- ✚ Unité NAFTAL de distribution.
- ✚ Unité NAFTAL de maintenance.
- ✚ Unité NAFTAL portuaire.

A compter du 25 Août 1987 et par le décret 87 fut créée l'entreprise nationale NAFTEC de l'entreprise nationale NAFTAL et mise en place le 02 Janvier 1988. Elle est pour mission de promouvoir, développer, gérer et organiser l'industrie de raffinage : Traitement du pétrole brut et du condensât ainsi que du brut réduit importé en vue d'obtenir des produits raffinés destinés à la consommation nationale et à l'exportation. Le nombre total des travailleurs est environ 4500 travailleurs présentés sur l'ensemble de trois raffineries avec la direction générale [2].

I.3. Différentes raffineries en Algérie

Actuellement, l'entreprise nationale du raffinage de pétrole « NAFTEC » gère l'ensemble des six raffineries.

I.3.1. Raffinerie d'Alger (RA1/G)

La raffinerie d'Alger est située à 5 km d'El Harrach et à 20 km d'Alger, mise en service le 15 Février 1964 avec une capacité de traitement du pétrole brut de 2,7 millions T/an. Elle est orientée vers la production des carburants et des GPL et dessert la région centre du pays. La raffinerie d'Alger comporte deux unités :

I.3.1.1. Unité de distillation atmosphérique

- ✚ Une unité Gas-plant pour la séparation et traitement de GPL.
- ✚ Une unité de reforming catalytique.

I.3.1.2. Une unité de mélange (Ethylation) pour la fabrication des essences

- ✚ Une pompe d'expédition des produits par pipes line aux dépôts d'Alger, Blida, au port pétrolier et à l'aéroport houari Boumediene.
- ✚ Un central thermo-électrique pour les besoins énergétiques de la raffinerie (Vapeur d'eau, électricité, air instrument).
- ✚ Port pétrolier équipé de trois postes de chargement pour les exportations, les cabotages et une station de déballastage [3].

I.3.2. Raffinerie d'Arzew (RA1/Z)

La raffinerie d'Arzew est considérée comme un important complexe industriel réalisé dans le cadre du premier plan dans les années 70. Elle occupe une superficie de 150 jusqu'à 170 hectares dans la zone industrielle d'Arzew, sur le plateau d'El Mohgoun à environ 40 kilomètres d'Oran et 5 km de la mer méditerranée. La raffinerie a été construite dans le cadre du premier plan quinquennal 1970-1973 par un groupe japonais (Société Japonaise JAPAN GASOLINE CORPORATION). En 1984, d'autres unités ont été rajoutées [4].

I.3.3. Raffinerie de Hassi Messaoud

La nouvelle raffinerie située à quatre kilomètres au sud est de la ville de Hassi Messaoud. Elle transforme le brut stabilisé provenant de l'unité de traitement en produits finis commerciaux (Gasol, kérosène, essence normale, essence super). Elle a été étudiée pour traiter 1 236 500 t/an du brut de Hassi Messaoud [5].

Cette raffinerie est constituée de deux unités :

- ✚ Une première unité (RHM1) : Mise en service en 1960 et assurant une production de 120.000 tonnes/an de carburants et de butane.
- ✚ Une deuxième raffinerie (RHM2) d'une capacité de traitement de pétrole brut de 1,1 million de tonnes/an, mise en service en 1979. Elle approvisionne une grande partie du Sud Algérien en gasoil, en kérosène et en essences [6].

I.3.4. Raffinerie de Skikda (RA1/K)

Le complexe du raffinage du pétrole de Skikda est le plus grand site du raffinage au niveau continental, baptisé RA1/K. Il est implanté depuis 1980 dans la zone industrielle à 7 Km à l'est de la ville de Skikda et à 2 Km de la mer. Il est aménagé sur une superficie de 230 hectares (Projet de réhabilitation inclus) et il emploie actuellement un effectif de plus de 1500 travailleurs. Cette raffinerie a pour mission de transformer le pétrole brut provenant d'Hassi Messaoud à travers un pipeline de 760 km et de 34 pouces de diamètre. Sa capacité de traitement est de 15 millions de tonnes par année de pétrole et de 279 000 tonnes par an de Brut Réduit Importé (BRI) [7].

I.3.5. Raffinerie d'Ain Amenas

La raffinerie d'Ain Amenas est implantée à l'ouest de la ville dans la zone industrielle. Elle est située à proximité du parc des réservoirs de stockage de brut de SONATRACH. Elle est constituée des principaux ensembles suivants :

- ✚ Une unité de distillation atmosphérique.
- ✚ Une unité de traitement de kérosène.
- ✚ Des utilités (Gaz, énergie électrique, air, vapeur...).
- ✚ Une unité de stockage, transfert et chargement de produits finis.
- ✚ Des bâtiments annexes aux installations (Salle de contrôle, laboratoires, maintenance, sécurité).

La construction de la raffinerie s'est déroulée durant la période septembre 1976 et Février 1980. Au stade de la construction, le gonflement ne s'était pas manifesté avec acuité. On avait quand même relevé l'apparition de quelques fissures sur les fondations des bacs de

stockage (Les galettes). L'exploitation de la raffinerie a été commencée en mars 1980. Ces unités sont maintenues en service, à une cadence de quatre mois par an, jusqu'à Mai 1986. A cette cadence la raffinerie devait répondre aux besoins de consommation locale [8].

I.3.6. Raffinerie d'Adrar

La raffinerie d'Adrar est implantée sur une surface totale de 84 hectares dont 37 hectares seront occupés par le procès (Soit un rectangle d'une longueur de 740 m et une largeur 500 m). Elle est sise sur la commune de SBAA, à quelques 44 km au Nord de la ville d'Adrar. Les coordonnées sont : longitude 00° 11' Ouest, latitude 27° 49' Nord. Le site du projet est situé en plein désert du Gebi, à quelques 900 m d'une zone agricole rattachée au village de SBAA, situé à l'Ouest du site. Hormis cette zone agricole, le paysage est un no man's land, dépourvu de toute végétation, d'habitations ou d'activités. Les conditions physiques témoignent de cette situation : Pluviométrie 16 mm/an, humidité moyenne annuelle 24,5%, température moyenne annuelle 28,6%, etc [9].

I.4. Description de la raffinerie de Skikda RA1/K

Le complexe de raffinerie de pétrole de Skikda, baptisé RA1/K, a pour mission de transformer le pétrole brut provenant de Hassi Messaoud brut en produits pétroliers répondants à des spécifications requises (Normes nationales et internationales). Il a une capacité de traitement actuelle égale à 16,8 millions t/an, ainsi que le brut réduit importé (277.000 t/an) [2].

I.4.1. 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 (Voir la figure I.1), elle est aménagée sur une superficie actuelle égale à 250 hectares avec un effectif à l'heure actuelle de 1550 travailleurs environ. Elle est alimentée en brut algérien par l'unité de transport-Est (ETU) de Skikda, qui est une station intermédiaire de Hassi Messaoud. Le complexe est alimenté par un pipe-line de longueur de 760 km [2].

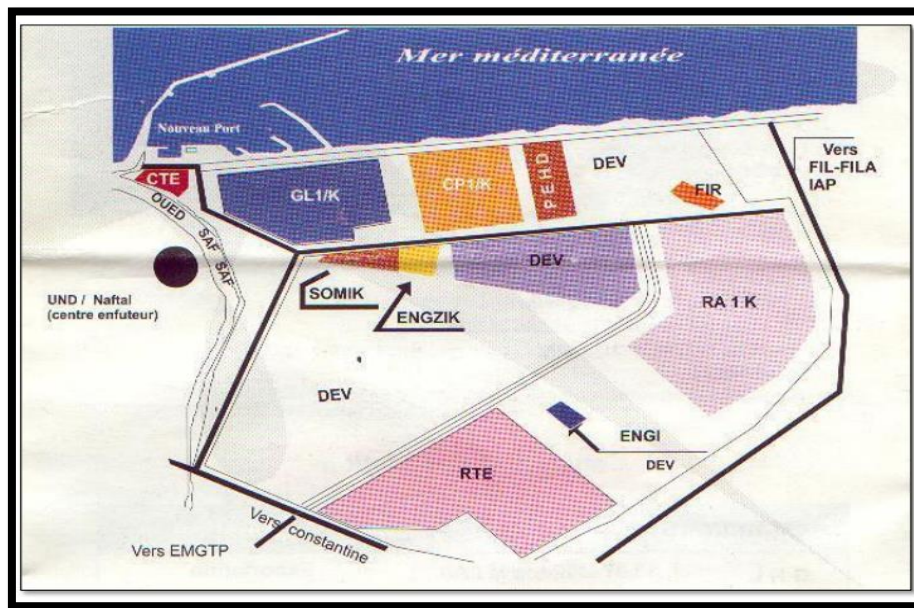


Figure I.1 : Situation géographique de la RA1/K dans la zone industrielle de Skikda [2].

I.4.2. Construction de la raffinerie

La raffinerie de Skikda 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 SNAMPROGETTI et SAIPEM, la mise en vigueur du contrat a été effectuée un an après : le 11 Mars 1975, assisté par la sous-traitance de trois (03) principales sociétés nationales à savoir : SONATRO pour le traçage des routes et SONATIBA pour la construction des immeubles et de la tour de refroidissement, ainsi que la SNMETAL pour la construction des réservoirs.

Le démarrage du chantier a commencé le 02 Janvier 1976, pris fin Mars 1980. Le coût total de cette réalisation étant de 3.402.872.000 DZD.

Il faut noter qu'il y a deux unités, construites par la société japonaise J.G.C Corporation. C'est deux unités sont :

- ✚ L'unité de prétraitement et de reforming catalytique -II- (PLATFORMING U101/103).
- ✚ L'unité de traitement et séparation des gaz (U104).

Ces unités ont démarré en octobre 1993, ainsi que d'autres utilités [10]. Le démarrage progressif de production s'est succédé comme suit (Voir tableau I.1) :

Tableau I.1 : Dates des démarrages progressifs des unités de production au niveau de la raffinerie de Skikda [2].

Unité	Capacité (t/an)	Date
Unité 10 : Distillation atmosphérique « Topping »	7 500 000	1980
Unité 11 : Distillation atmosphérique « Topping »	7 500 000	1980
Unité 30 : Séparation du GPL	306 500	1980
Unité 31 : Séparation du GPL	283 000	1980
Unité 100 : reformage catalytique « Magnaforming »	1 165 000	1980
Unité 200 : extraction des aromatiques	285 000	1980
Unité 400 : cristallisation et séparation du paraxylène	430 000	1980
Unité 70 : Distillation sous vide	227 000	1980
Unité 103 : Reforming catalytique « Platforming »	1 165 000	1993
Unité 104 : séparation du GPL	96 000	1993
Unité 600 : Parc de stockage	2 700 000 (m ³)	1980-1993
Centrale thermoélectrique	/	1980-1993

I.4.3. Mission de la raffinerie

Les missions principales de cette raffinerie sont :

- Continuer à assurer la couverture des besoins du marché national en produits raffinés, sur le plan quantitatif et qualitatif.
- Continuer à offrir des produits raffinés, destinés à l'exportation répondants aux normes en vigueur sur les marchés internationaux.

I.4.4. Structure hiérarchique de la raffinerie

La structure de gestion de la raffinerie de Skikda prévoit à son sommet un Directeur, duquel dépendent cinq services techniques de ligne, plus deux services de staff comme le montre dans la figure I.2 [11].

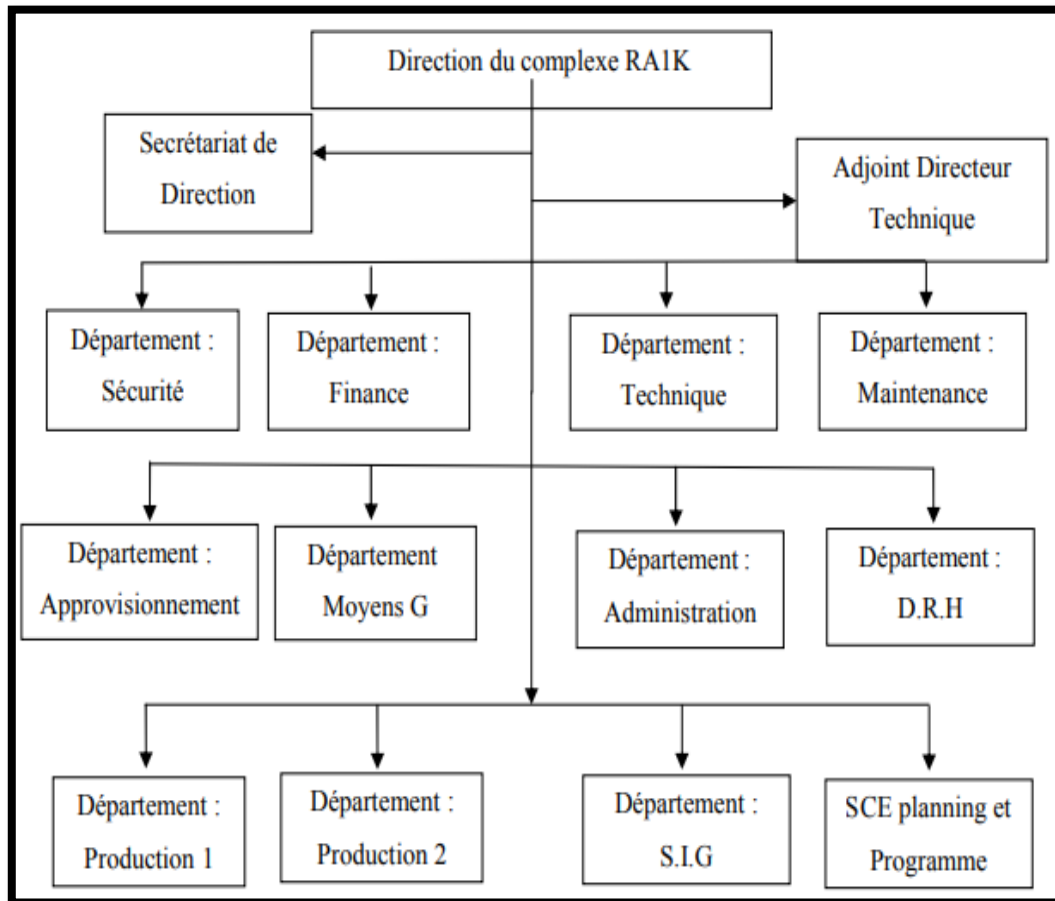


Figure I.2 : Organigramme de la raffinerie de Skikda RA1/K.

I.4.5. Différentes unités de production de la raffinerie

I.4.5.1. Unité 10-11 (Topping ou distillation atmosphérique)

Le Topping ou la distillation atmosphérique a pour but de fractionner le brut en différentes coupes pouvant être utilisées pour l'obtention de produits finis (Naphta, gas-oil, jet). Elle traite le brut de Hassi Messaoud pour avoir les produits suivants (Voir le tableau I.2) [2].

Tableau I.2 : Caractéristiques des produits des unités U10-11 [12].

GPL	Naphta A	Naphta B	Naphta C	Kérosène	Gasoil léger	Gasoil lourd	Résidu
< 28 (°C)	28 - 65 (°C)	65 -150 (°C)	150-180 (°C)	180 -225 (°C)	225 -360 (°C)	320 -380 (°C)	> 380 (°C)

I.4.5.2. Unités 100, 101 et 103 (Unités Magnaforming, Platforming)

L'unité 100 appelée 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). Ces deux unités ont pour but de transformer le naphta moyen obtenu du Topping en réformât utilisé comme charge pour les unités d'aromatiques (Unité 200 et 400). Cette transformation a pour conséquence d'une augmentation de l'indice d'octane de 45 à 99 qui permet ainsi d'utiliser le réformât obtenu pour la fabrication des essences [2].

I.4.5.3. Unités 30-31-104 (Séparation et Traitement des Gaz)

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

- ✚ **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 [13].

I.4.5.4. Unité 200 (Extraction des aromatiques)

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 [2].

I.4.5.5. Unité 400 (Séparation du paraxylène)

Cette unité est conçue pour récupérer le paraxylène, un produit très recherché sur le marché. La charge venant de l'unité de magnaforming (Avant réhabilitation), permet par cristallisation de séparer le paraxylène des autres xylènes (Méta-ortho) et éthyl-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. [2]

I.4.5.6. Unité 500 (Isomérisation des xylènes (méta-ortho))

L'installation d'isomérisation des aromatiques a été projetée pour récupérer le filtrat des cristalliseurs de l'Unité 400 (Unité de cristallisation du p-xylène) et l'isomérisation, après l'isomérisation obtenu sera séparé en deux fractions essentielles :

- ✚ Une fraction riche en benzène envoyée vers l'Unité 200.
- ✚ L'autre riche en p-xylène envoyée vers l'Unité 400.

Le but principal de cette unité est d'augmenter la production en p-xylène [14].

I.4.5.7. Unités 700/701 et 702/703 (Isomérisation des paraffines)

L'objet des unités d'Hydrotraitement du Naphta Léger (Unités 700/702) est de produire des charges hydrotraitées propres pour alimenter les unités 701/703 d'isomérisation. Ces charges doivent avoir des teneurs suffisamment basses en contaminants tels que le soufre, l'azote, l'eau, les oléfines, les métaux afin de ne pas affecter les unités en aval. L'objectif des unités d'isomérisation du Naphta (U701/U703) est d'améliorer l'indice d'octane recherche et l'indice d'octane moteur de la charge naphta léger (Principalement C5/C6) avant le mélange dans le pool des essences (Gazoline pool) [14].

I.4.5.8. Unité 70 (Production de bitume)

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 :

- ✚ 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 [2].

I.4.5.9. Unité 600 (Melex)

Cette unité est composée d'une section de mélange et d'expédition des produits pétroliers et d'une section de stockage du brut et des produits pétroliers. Elle 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 d'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 du 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 [14].

I.4.5.10. Unité 1050 (Centrale thermoélectrique)

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

- ✚ La section 62 pour la production d'eau déminéralisée.
- ✚ La section 1020 pour le 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 au 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 [2].

I.4.5.11. Unité 900 (Purification d'hydrogène)

Elle a pour but d'augmenter la pureté de l'hydrogène issu de l'unité 100, afin de l'envoyer vers les autres unités consommatrices de l'hydrogène [15].

I.5. Projet de réhabilitation et adaptation de la raffinerie de Skikda

Le Projet de réhabilitation comprend :

- ✚ Réhabilitation des deux unités de distillation atmosphérique avec augmentation de capacité de 10% pour le traitement du pétrole brut de qualité HASSI MESSAOUD.
- ✚ Réhabilitation des deux unités de séparation des GPL.
- ✚ Réhabilitation des utilités et des off-sites.
- ✚ Modernisation de l'instrumentation par l'installation d'un système numérique de contrôle commande et la construction d'une nouvelle salle de contrôle centralisée.
- ✚ Moderniser le système de réception et de distribution de l'électricité.
- ✚ Remise à niveau de l'unité de reforming catalytique (reforming 1) et reconfiguration de la chaîne de production des aromatiques par le revamping de l'unité de récupération du benzène et du toluène, la construction d'une unité de cristallisation du para-xylène et d'une unité d'isomérisation des xylènes.
- ✚ Construction de deux unités d'isomérisation des naphtas permettant de disposer d'une base à haut indice d'octane (2 x 347.000 TM/AN).

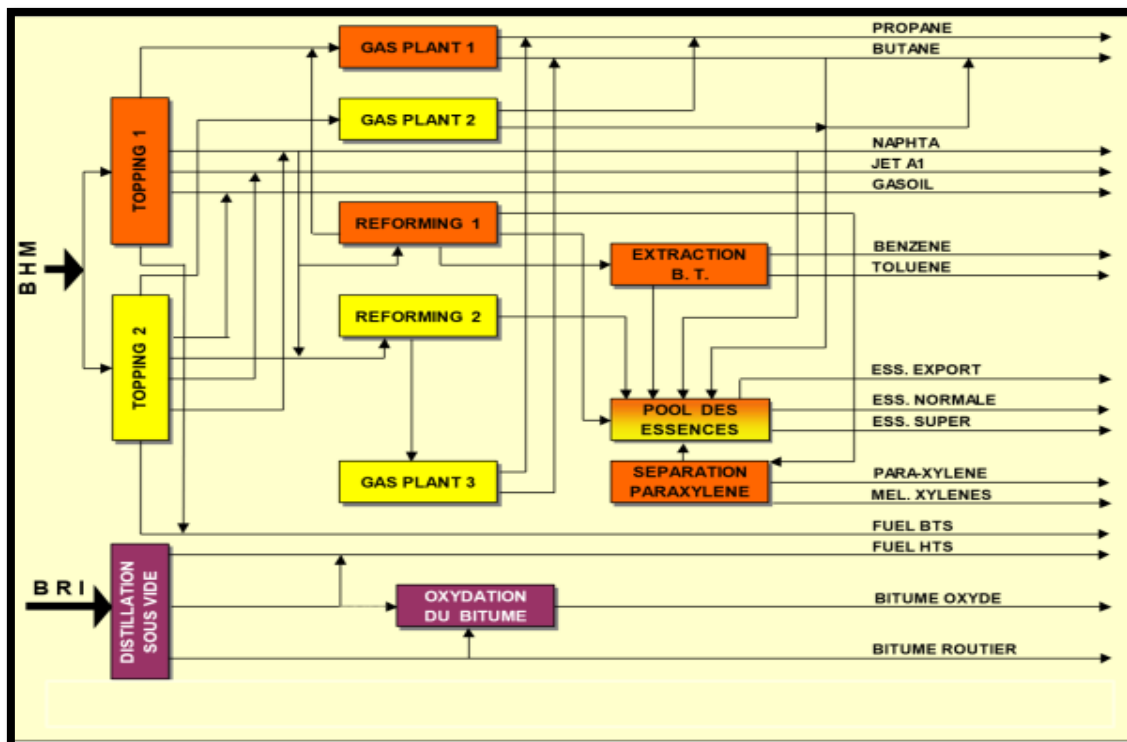


Figure I.3 : Configuration avant réhabilitation de la raffinerie.

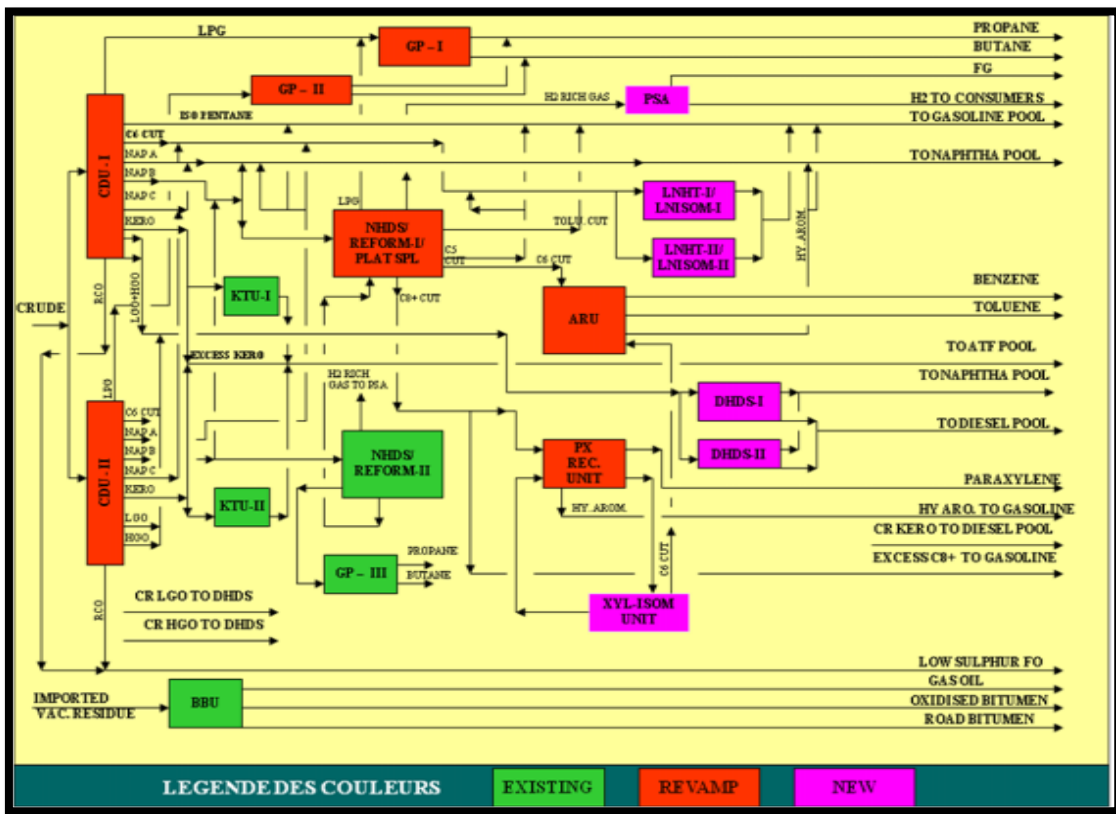


Figure I.4 : Configuration finale de la raffinerie.

I.6. Capacités de traitement et de production avant et après la réhabilitation de la raffinerie de Skikda

Le tableau I.3 donne la relation de tonnages entre les matières premières utilisées et les différents produits finis.

Tableau I.3 : Capacités de traitement et de production avant et après la réhabilitation de la RA1/K.

Unité : (Tonne/an)	Avant réhabilitation	Post réhabilitation	Quantités Additionnelles	
Capacité de traitement				
Pétrole brut	15 000 000	16 500 000	1 500 000	10%
Brut réduit importé	277 000	277 000	-	-
Capacité de Production				

GPL	608 000	747 768	139 768	23%
Essences	1 718 000	2 135 400	417 400	24%
Naphta	1 943 000	2 009 120	66 120	3%
Kérosène	1 500 000	1 500 000	-	-
Gasoil	3 622 000	4 713 968	1 091 968	30%
Fuels	5 038 000	4 777 664	-290 336	-6%
Benzène	90 000	197 100	107 100	119%
Toluène	5 000	16 900	11 900	238%
Paraxylène	38 000	220 100	182 100	479%
Bitume	145 000	145 000	-	-

I.7. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté la raffinerie de Skikda RA1/K avec ces unités, qui considérée comme la plus grande au niveau du territoire nationale. La RA1/K produit plusieurs produits finis et semi finis de valeur très importante dans le marché.

Dans le chapitre qui suit, nous présenterons des généralités sur les essences et le procédé d'isomérisation.

Chapitre II

*Généralités des essences et le procédé
d'isomérisation*

II.1. Introduction

Le raffinage du pétrole se caractérise, ces dernières années par l'introduction de nouvelles techniques qui vise à satisfaire aux exigences sans cesse croissantes de la qualité des produits raffinés. Parmi ces exigences, celle qui domine cette évolution est la nécessité de produire des essences à hautes performances et notamment d'indice d'octane de plus en plus élevé.

L'évolution de la demande mondiale en indice d'octane nécessite d'utiliser des procédés de traitement complémentaires. Parmi ceux-ci, les plus importants sont ceux qui visent à la production des iso paraffines, essentiellement l'isomérisation [16].

II.2. Description générale des essences

II.2.1. Caractérisation des essences

L'obtention de performances satisfaisantes d'un véhicule dépend évidemment de facteurs technologiques, mais aussi de critères de qualité du carburant dont on distingue d'une part les propriétés physiques qui conditionnent l'alimentation correcte du véhicule 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 [17].

II.2.1.1. Propriétés physiques

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 [18].

II.2.1.1.1. 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 [18].

En pratique, l'utilisateur préfère le carburant le plus dense possible, compatible avec les spécifications, car il lui offre le meilleur pouvoir calorifique inférieur (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%.

II.2.1.1.2. 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 de la pression de vapeur Reid (PVR) de 50 mbar. L'incorporation de certains alcools (Ethanol, 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. 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, d'optimisation en raffinage et de protection de l'environnement.

II.2.1.1.3. 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 font 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 usure prématurée du moteur. En pratique le point final de distillation des essences situe entre 170 et 200 °C.

II.2.1.1.4. Indice de volatilité des essences

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

$$FYI = PVR + 7 \times E70 \quad (\text{II.1})$$

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.2.1.2. Propriété chimique

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.

II.2.1.2.1. 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 le mouvement du piston et par le dégagement d'énergie, causée par la propagation du front de flamme (Voir la figure II.1). 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.

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 [18].

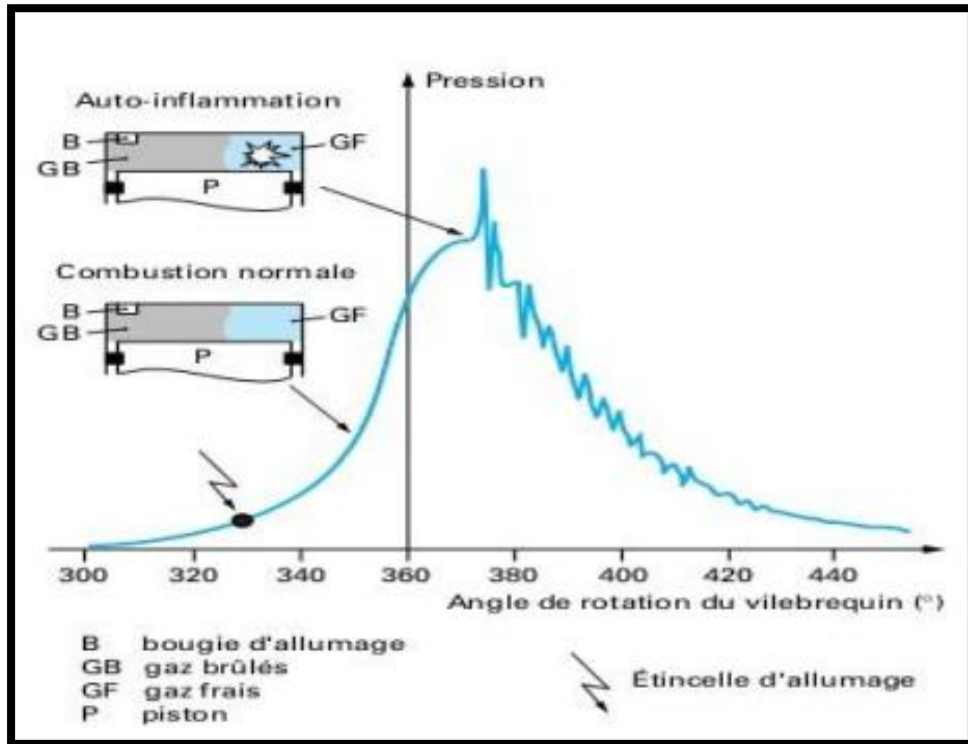


Figure II.1 : Diagramme de combustion dans des conditions de cliquetis [19].

II.2.1.2.2. 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.

Pour caractériser le comportement des carburants ou de leurs constituants vis à vis de la résistance au cliquetis, sans faire appel à des critères de composition chimique dont l'emploi révélerait complexe et difficilement quantifiable, la méthode traditionnelle et universellement employée depuis plus de 50 ans consiste à introduire la notion classique d'indice d'octane.

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. Les Conditions d'essai pour la détermination du RON et du MON pour le moteur CFR sont regroupés dans le tableau II.1.

Tableau II.1 : Conditions d'essai pour la détermination du RON et du MON pour le moteur CFR.

Paramètres de fonctionnement	RON	MON
Régime (tr/min)	600	900
Avance à l'allumage (dégré d'angle du vilebrequin)	13	14 à 26
Température de l'air admise (°C)	48	-

La plupart des essences et supercarburants classiques se rangent dans un domaine de nombre d'octane recherchée (RON) compris entre 90 et 100, tandis que nombre d'octane moteur (MON) se situe entre 80 et 90.

En conclusion, nous retiendrons ici que l'accroissement des indices d'octane constitue toujours un facteur d'amélioration du rendement, donc de réduction de consommation de carburant des véhicules. Cette constatation justifie tous les procédés mis en œuvre par le raffinage pour obtenir des essences à haut indice d'octane [18].

II.2.2. Formulation des essences

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 [18].

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 [18] :

$$RON_{AB} = X M_A + (1 - X) RON_B \quad (II.2)$$

Avec : RON_B RON_{AB} représentent respectivement le RON du constituant B et du mélange AB; 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...).

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

$$10 = \sum_i^n (10_{ppi} + K_i) \cdot C_i \quad (II.3)$$

Où, 10 est l'indice d'octane (RON ou MON) de l'essence , 10_{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 [18].

II.2.3. Additifs pour les essences

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.

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.

Les carburants sont soumis à une réglementation stricte en ce qui concerne les propriétés physiques et les propriétés de combustion, dont l'indice d'octane est la caractéristique la plus représentative.

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.

II.2.3.1. 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 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 [18].

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.

L'introduction de tension active en faible quantité (50 à 125 ppm) permet de résoudre ces deux problèmes. Ces tensions actives sont constituées 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 sué les dépôts organiques.

II.2.3.2. Additifs améliorant l'indice d'octane

Ce volet a été largement discuté et examiné dans la partie précédente. 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 ou l'indice d'octane sera apporté par des alkyles ou des

composés oxygénés. Il a, en effet, été montré depuis longtemps que les composés : oxygènes, alcools, éthers et cétones améliorent l'indice d'octane des mélanges à base d'hydrocarbures.

II.2.3.3. 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.

II.2.3.4. Additifs antistatiques

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 soudes explosions. Ce problème se rencontre avec les essences et le kérosène.

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. En outre, certains polymères à caractère filmogène ayant des groupements polaires ont été revendiqués pour cette application [18].

II.3. Procédés d'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.

La figure II.2 illustre le schéma d'intégration du procédé d'isomérisation dans le raffinage.

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 [20].

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 comprend environ 50% de C5 et 50% d'autres composants cités dans le tableau II.2.

Tableau II.2 : Impact de ratio n-Pt /n-A sur le rendement catalytique [20].

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
Méthyl cyclopentane	1,5
Cyclohexane	2
Benzène C ₇ +1,5	1

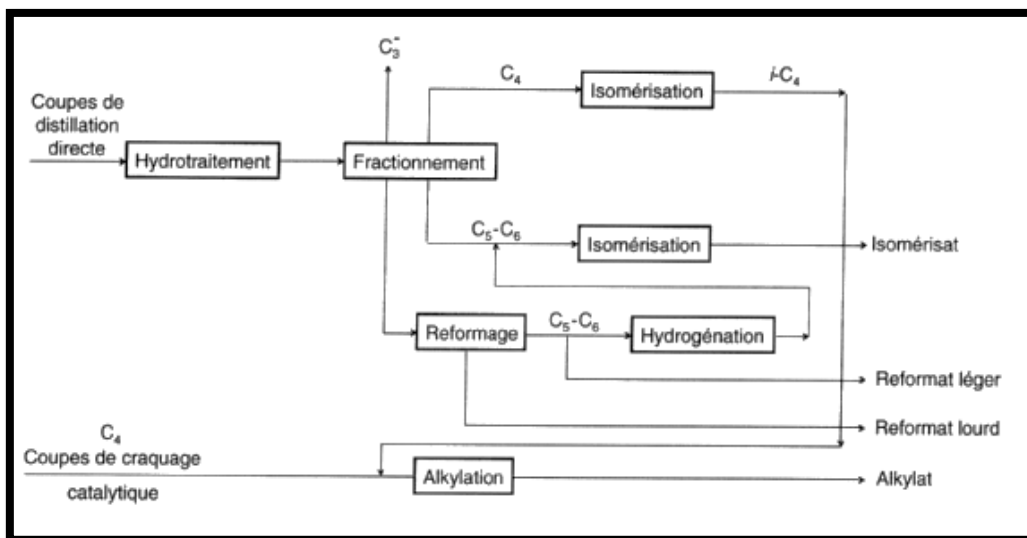


Figure II.2 : Schéma de l'intégration de l'isomérisation dans le raffinage.

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

- ✚ Procatalyse, propose quatre types de catalyseurs différents :
 - ✓ IS 632 développé par IFP : catalyseur zéolitique constitué de platine déposé sur mordenite;
 - ✓ IS612 développé par IFP : catalyseur Pt déposé sur alumine, dont la chloration est effectuée dans unité industrielle;
 - ✓ IS612A 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.

II.3.1. Conditions 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 II.3 résume et donne les performances obtenues, en matière de NOR du produit [20].

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

	Pt sur alumine chlorée	Pt sur zéolithe
Température (C)	120-180	250-270
Pression	20-30	15-30
VVH (h^{-1})	1-2	1-2
H_2/HC (mol/mol)	0,1-2	2-4
NOR du produit	83-84	78-80

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 [20].

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 II.4 et II.5.

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

Constituants	Charge (% masse)	Isomérat (% 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 Méthyle pentane	13,1	13,7
3 Méthyle pentane	10,2	7,8
n-C6	1,6	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 II.5 : Performances typiques obtenues avec le catalyseur zéolitique.

Constituants	Charge (% masse)	Isomérisat (% masse)
C4-	0,7	1,8
i-C5	24,6	40
n-C5	39,6	23,1
Cyclopentane	2,4	2,1
2,2 Diméthyle butane	1,3	6,6
2,3 Diméthyle butane	2,0	2,7
2 Méthyle pentane	13,1	11,0
3 Méthyle pentane	7,5	7,2
n-C6	7,8	4,9
Méthyle cyclopentane	0,9	0,6
Cyclohexane	0,2	-
Benzène	0,4	-
C7+	-	-
d_4^{15}	0,643	0,640
NOR	73	81

II.3.2. Schémas simplifiés de procédé

A chaque type de catalyseurs correspond un schéma de procédé (Voir les figures II.3 et II.4). Avec les catalyseurs Pt sur alumine chlorée, le procédé doit notamment comporter des sècheurs 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 utilisés sont le tétrachlorure de carbone (CCl_4) ou le perchlorethylène (C_2Cl_4), moins toxique. Un ballon laveur est également nécessaire pour éliminer l'acide chlorhydrique présent dans les gaz [20].

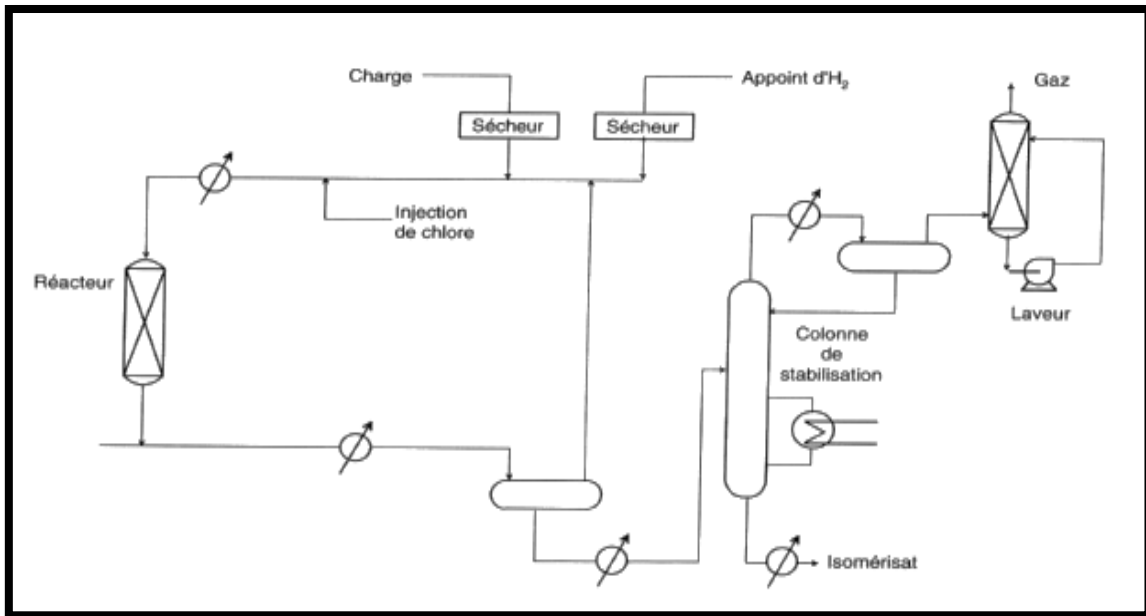


Figure II.3 : Schéma du procédé pour l'isomérisation sur catalyseur Pt/Al₂O₃ chlorée.

Dans le cas des catalyseurs zéolitiques, le procédé doit comporter un compresseur permettant le recyclage de l'hydrogène [20].

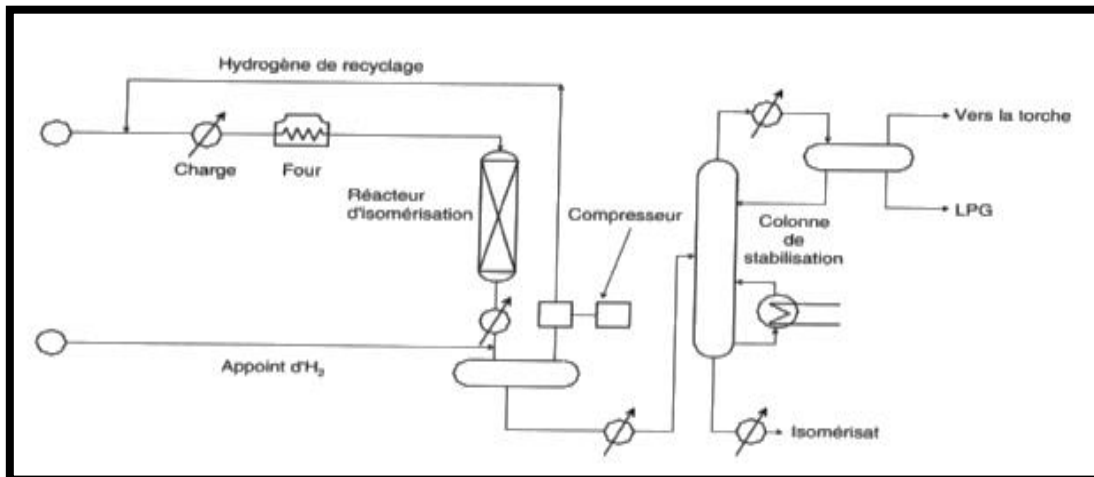


Figure II.4 : Schéma du procédé pour l'isomérisation sur catalyseur zéolitiques.

Si ce procédé donne once-through (Une passe), des performances plus faibles que le procédé mettant en œuvre 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 dans la figure II.5 [20].

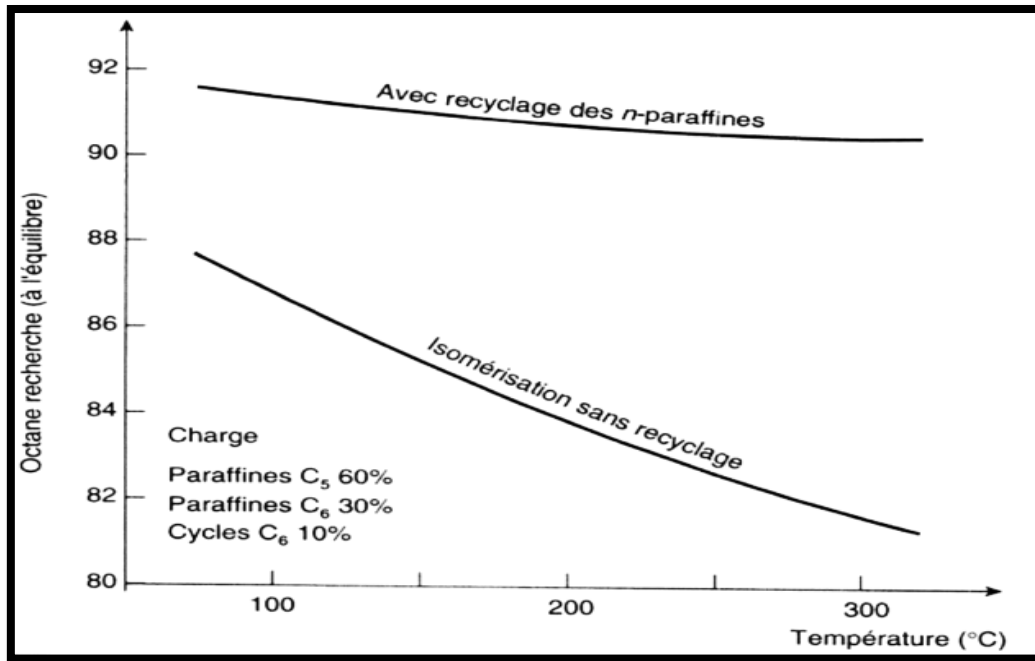


Figure II.5 : Equilibre thermique avec et sans recyclage des paraffines.

II.3.3. Procédé avec recyclage

Afin de pouvoir recycler les n-paraffines non transformées et éventuellement les isomères monobranchés, il faut séparer ces composées débranchées. La séparation peut être effectuée soit par distillation, avec des colonnes de taille importante, grandes consommatrices (Dépentaniseur, désohexaniseur) ou par adsorption sur tamis moléculaires [20].

II.3.3.1. 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.

Le schéma permettant d'obtenir le meilleur compromis NOR/cout est présenté dans la figure II.6, Il inclut un désohexaniseur 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.

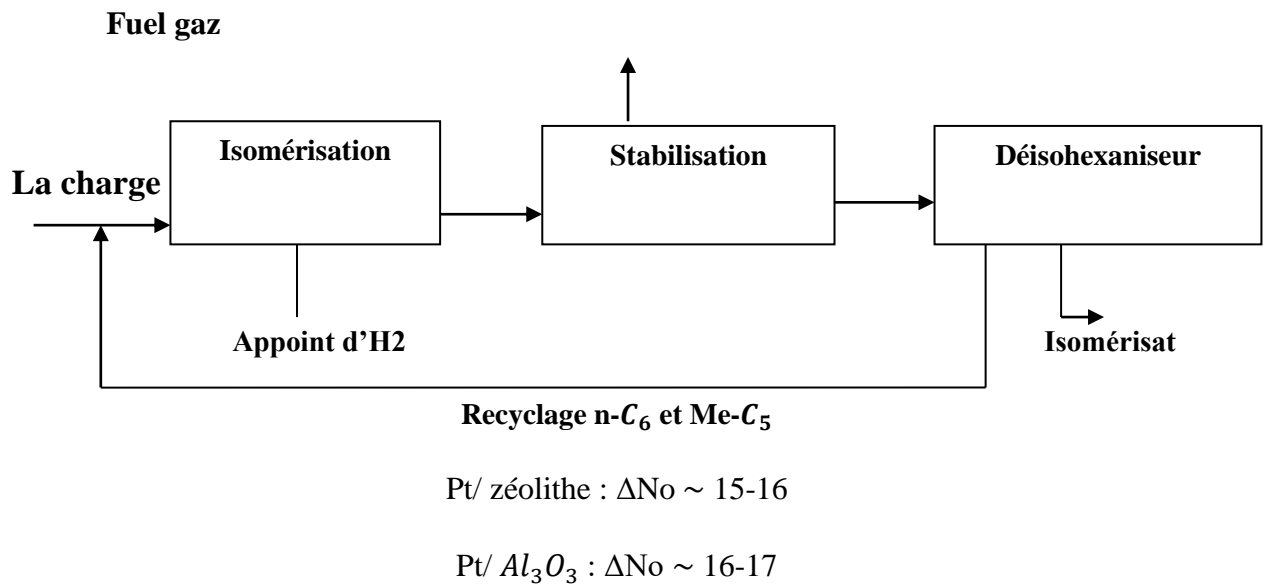


Figure II.6 : Schéma du procédé avec recyclage par distillation.

II.3.3.2. Recyclage basé sur l'absorption sur tamis moléculaires

Depuis de nombreuses années, UOP propose le procédé TIP (Total Isomérisation Process), illustré dans la figure II.7, 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 (Voir la figure II.7). Les performances obtenues avec ce procédé sont présentées dans le tableau II.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 [20].

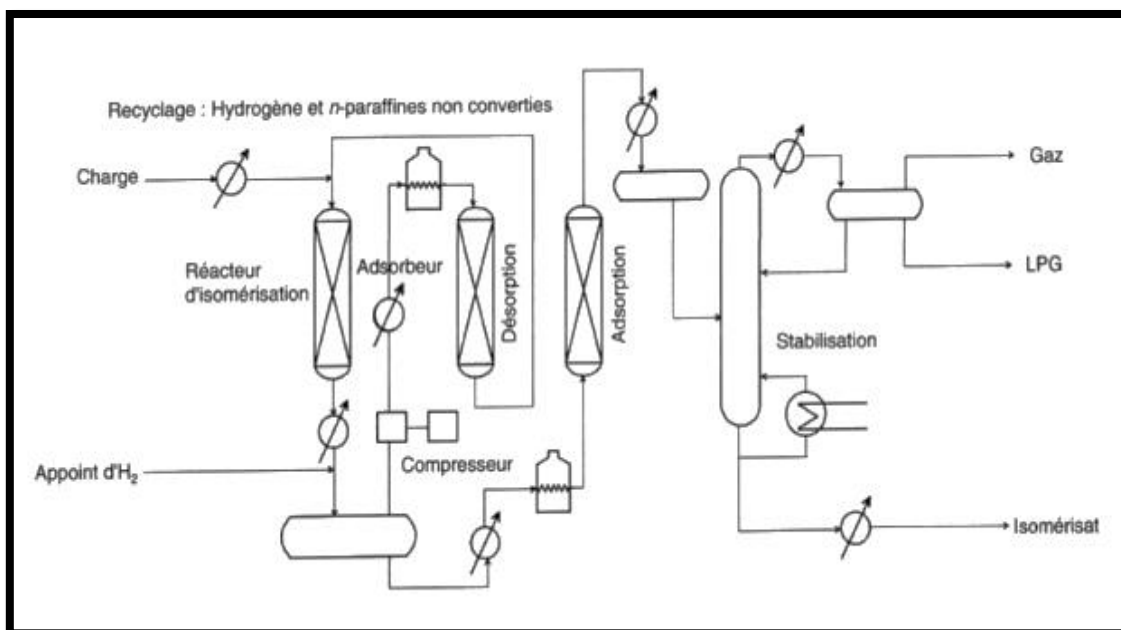


Figure II.7 : Schéma simplifié du procédé TIP.

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

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 Méthyle pentane	12,3	15,5
3 Méthyl pentane	8,0	10,2
n-C6	13,7	0,1
Méthyl cyclopentane	3,9	2,4
Cyclohexane	0,4	0,7
Benzène	1,0	0
C7+	1,1	0,5
d_4^{15}	72	89
NOR	69	86

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 les méthyl pentanes pour HEXORB (Voir les figures II.8 et II.9 respectivement).

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 [20].

De plus, les températures des sections réaction et séparation étant indépendantes, les deux types de catalyseurs peuvent être indifféremment utilisés dans la section réaction (Voir le tableau II.7).

Tableau II.7 : NOR obtenus avec les procédés IPSORB et HEXORB.

Catalyseur	Alumine chlorée	Zéolitique
Procédé		
Une passe	84	79
IPSORB	90	88
HEORB	92	90

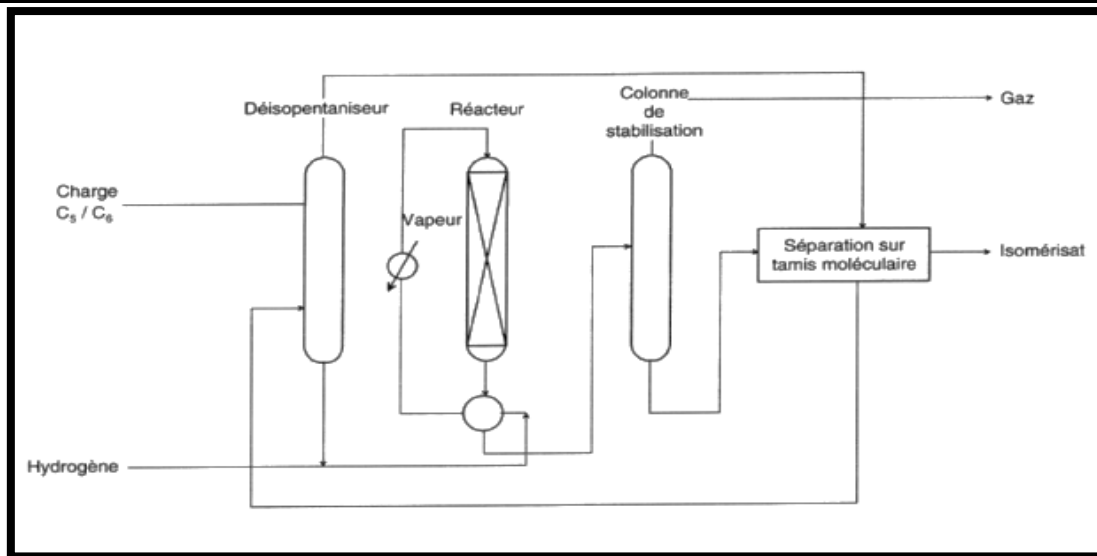


Figure II.8 : Procédé d'isomérisation IPSORB.

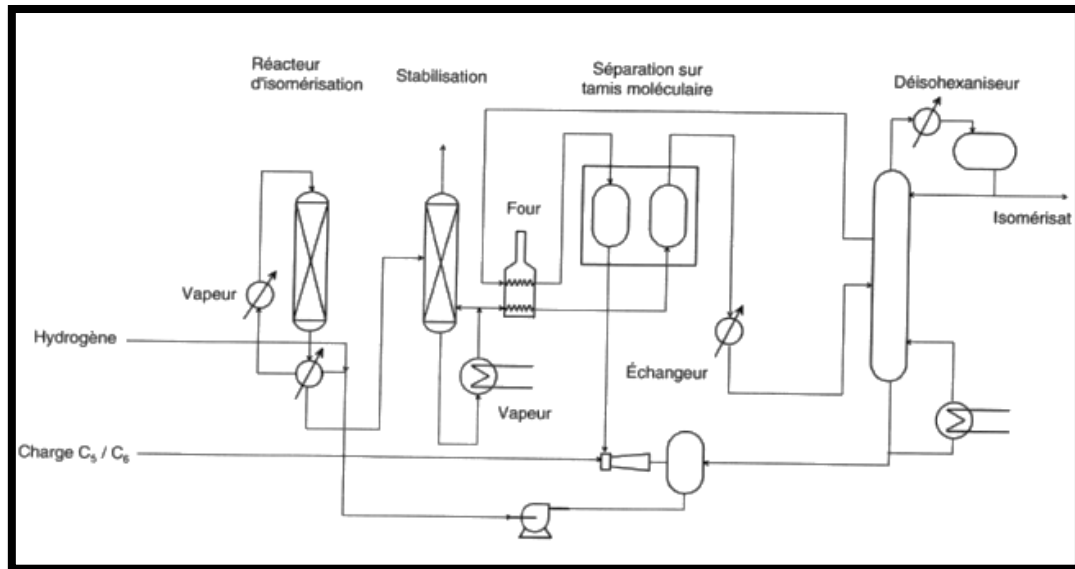


Figure II.9 : Procédé d'isomérisation HEXORB [20].

II.4. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté la qualité des essences qui dépend rigoureusement des formulations de ces derniers, des additifs ainsi que le procédé par lequel nous avons obtenu la base d'essence.

Plusieurs procédés et schémas ont été autorisés pour l'isomérisation pour le but d'améliorer les rendements en isomères.

Dans le chapitre qui suit, nous présenterons l'unité d'isomérisation (Unité 701) de la raffinerie de Skikda RA1/K.

Chapitre III

*Description de l'unité d'isomérisation
(Unité 701)*

III.1. Introduction

Sonatrach a procédé à la réhabilitation et la modernisation de la raffinerie existante de 15 MMTPA (Million Metric Tonnes per Annum) de Skikda, Algérie dans le cadre du « Projet Réhabilitation et Adaptation de la raffinerie de Skikda RA1/K ». Au cours de ce projet, une partie des unités existantes a été réhabilitée et de nouvelles unités ont été rajoutées.

Sous le projet Réhabilitation, la capacité de traitement de pétrole brut de la raffinerie a été augmentée, et une partie des unités déjà existantes ainsi que les utilités associées et les installations annexes ont été améliorées ou modifiées. Le programme consiste à la réalisation des nouvelles unités de production dont l'objectif est d'adapter la qualité des produits finis selon les normes actuelles, par exemple la norme euro 2009 pour les essences, et le revamping de certaines unités existantes en vue d'augmenter leurs capacités de traitement et de production annuelle, avec l'incorporation de la possibilité de traitement d'une autre charge de brut qui est HBNS (Hassi Berkine South) avec l'ancienne charge BHM (Brut Hassi Messaoud) [21].

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

III.2. Unité 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 (Méthyle Tert-Butyl Ether) récemment introduits sur la nouvelle formulation des essences. Dans ce qui suit nous allons détailler les unités hydrotraitement et isomérisation du naphta léger [21].

III.2.1. Unités hydrotraitement du naphta léger

L'objet de l'unité 700 d'hydrotraitement du naphta léger est de produire des charges d'alimentation hydro traitées 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 stripper pour protéger les unités en aval du H₂S dissous pouvant être transporté en cas de désordres du stripper. Une section de désisopentaniseur 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 (Voir la figure III.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 RA1/K et de HBNS dans la raffinerie. Ces naphas contiennent les niveaux des contaminants qui seront préjudiciables aux catalyseurs d'isomérisation et le prétraitement est donc nécessaire [22].

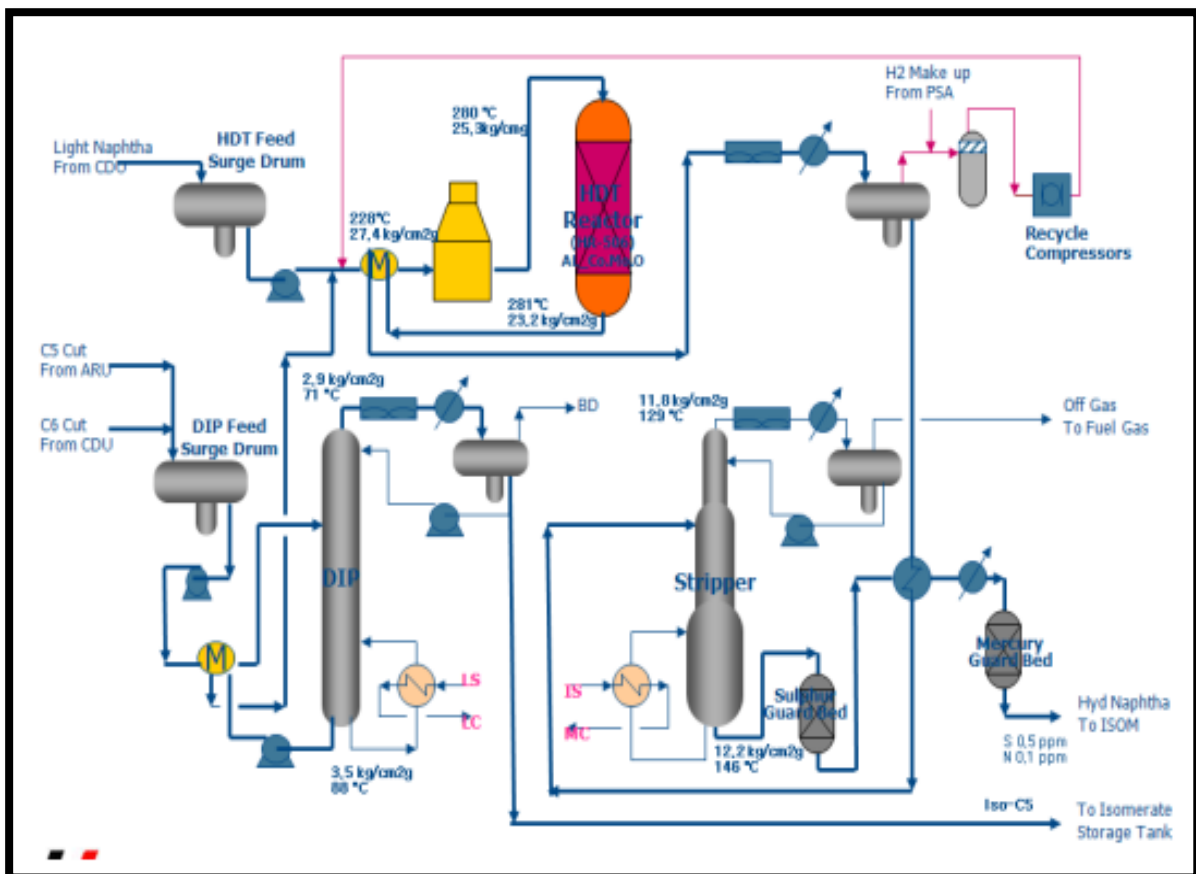


Figure III.1 : Schéma simplifié pour la section hydrotraitement [22].

Ce procédé développé sous licence d'Axens et comprend les trois opérations suivantes:

- ✚ Séparation par distillation à partir de la coupe C5-65 et de la coupe C5 du plateformat, d'une coupe riche en iso-C5 envoyée pour le mélange avec le produit d'isomérat (Section DIP).
- ✚ Traitement du naphta dans un réacteur adiabatique sur un lit fixe de catalyseur bimétallique dans un environnement d'hydrogène. Une température modérément élevée dans l'intervalle de 290-310 °C est nécessaire pour accélérer les réactions chimiques (Section de réaction).
- ✚ Stripping du produit hydro traité brut pour éliminer les fractions légères, les produits gazeux y compris le H₂S et l'eau (Section du stripper).

Les hautes performances de l'unité d'isomérisation dépendent largement de l'efficacité de l'unité d'hydrotraitement du naphta.

III.2.1.1. Réaction chimique

Il y a principalement deux réactions fondamentales qui se produisent :

- ✚ Hydroraffinage (C'est-à-dire : hydrotraitement, dénitrification, désoxygénation).
- ✚ Hydrogénation [22].

III.2.1.1.1. Réactions d'hydroraffinage

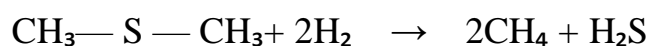
Il s'agit du remplacement de la molécule contaminant par l'hydrogène [22].

a) Hydrotraitement



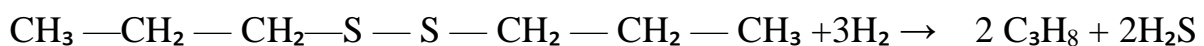
Amyl Mercaptan

n- pentane



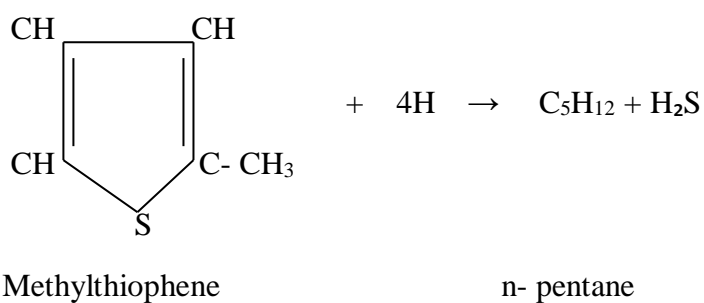
Diméthylsulfure

Méthane



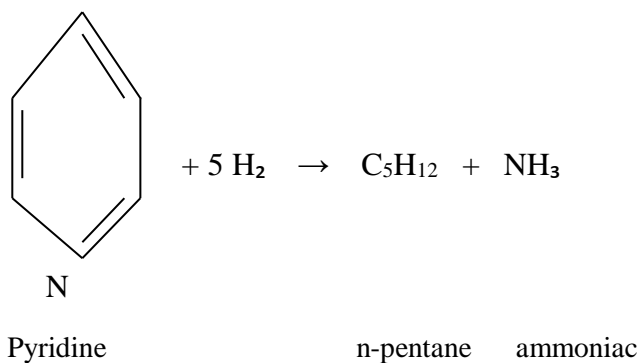
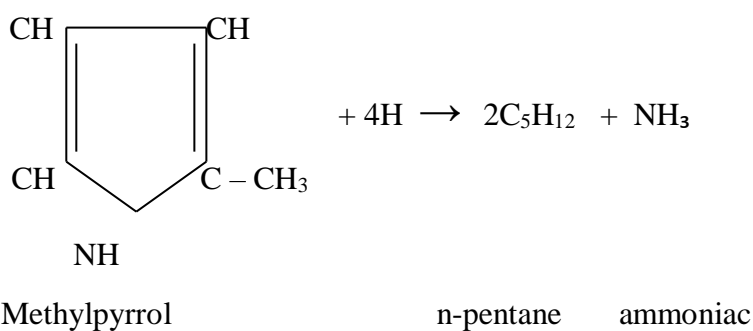
Dipropyldisulfure

Propane

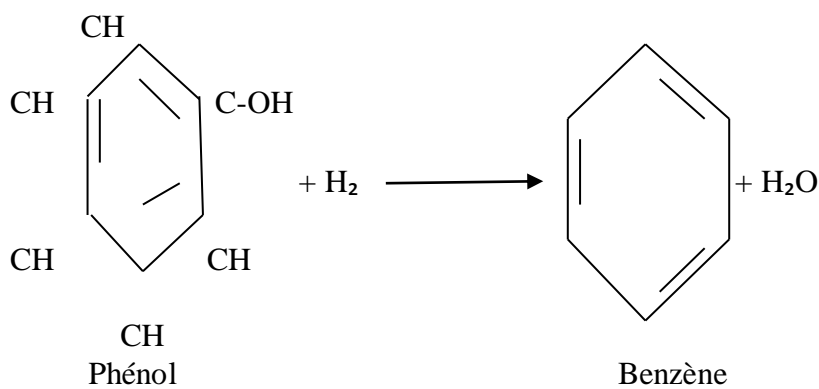


b) Dénitration (ou dénitrogénéation)

La réaction de dénitration est comme suit [22] :

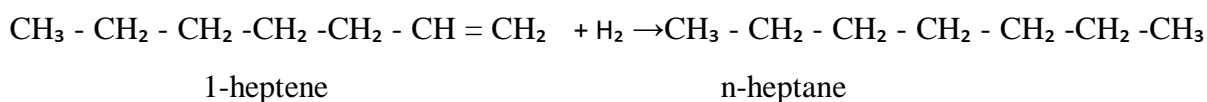
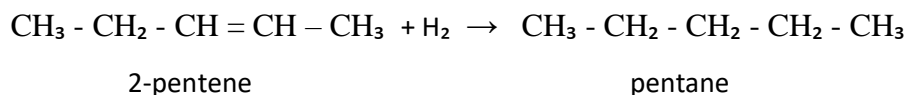


c) Désoxygénation



III.2.1.1.2. Réactions d'hydrogénation

Les réactions typiques d'hydrogénation des oléfines sont [22] :

**III.2.2. Unité d'isomérisation du naphta légère (700/701)**

L'objectif de ce procédé est d'améliorer l'indice d'octane recherché et l'indice d'octane moteur de la charge naphta léger (Principalement C5/C6) avant le mélange dans le pool des essences (Gasoline pool). La fraction de naphta léger est en général riche en isomère à chaîne normale résultant en un indice d'octane bas (En général < 68). Le procédé d'isomérisation convertit une proportion d'équilibre de ces isomères normaux à bas indice d'octane en leurs isomères à chaînes ramifiées possédant un indice d'octane plus élevé.

Ce procédé, développé et sous licence AXENS se compose de deux réacteurs à lit adiabatique. Des réactions d'isomérisation C5/C6 sont réalisées dans les deux réacteurs. Elles sont effectuées sur un lit fixe de catalyseur chloré dans un environnement d'hydrogène. Les conditions de fonctionnement ne sont pas sévères étant reflétées par une pression de service modérée, une température basse, une basse pression partielle d'hydrogène et une haute vitesse spatiale du catalyseur. Ces conditions opératoires favorisent la réaction d'isomérisation, minimisent l'hydrocraquage et les coûts d'investissement [3].

La figure III.2 illustre un schéma du procédé d'isomérisation installé au niveau de la raffinerie de Skikda RA1/K (Section isomérisation du Naphta léger) [23] :

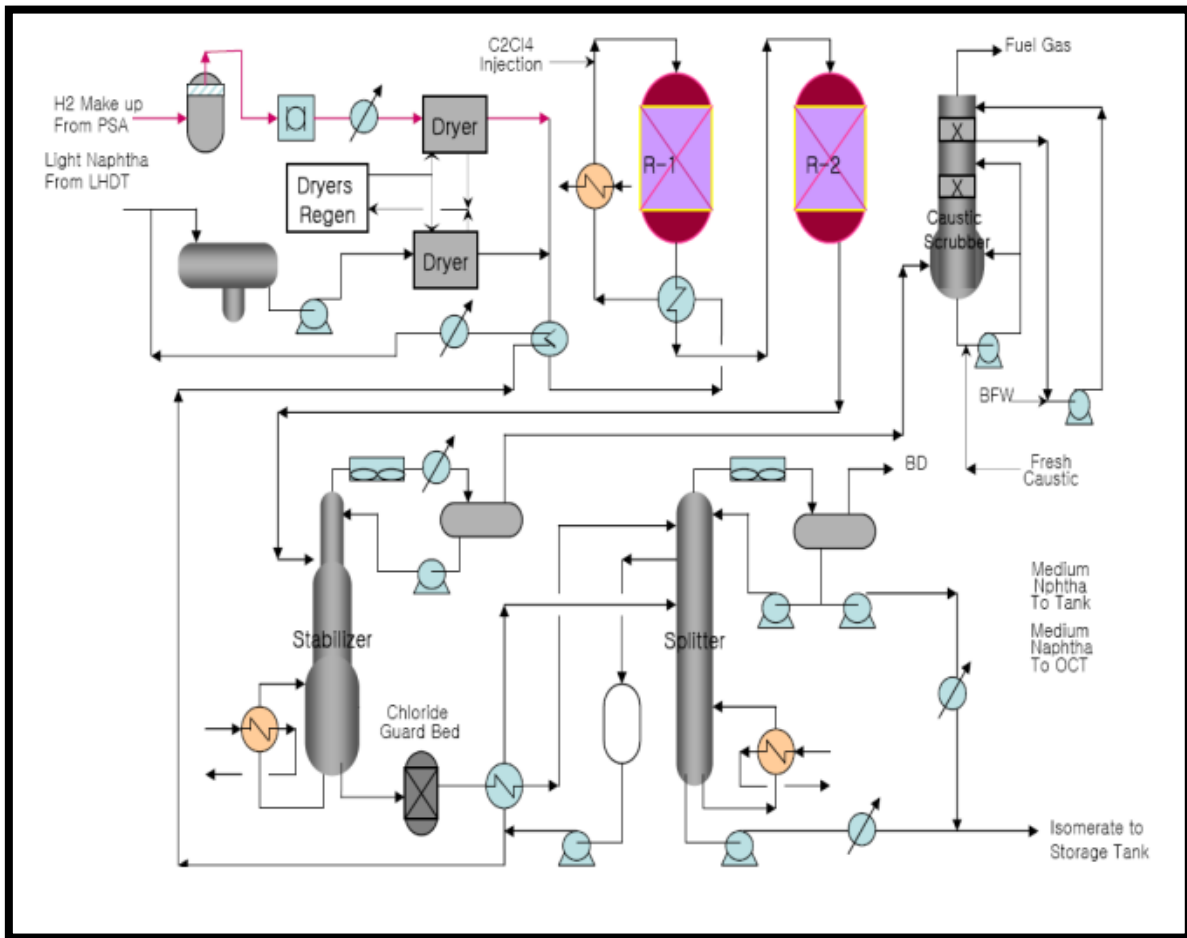


Figure III.2 : Schéma simplifiée de la section d'isomérisation (Section réactionnelle) [23]

III.2.2.1. Description de l'unité (U700/701)

III.2.2.1.1. 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 ballon de charge.

Le Naphta est pompé vers les deux sécheurs de charge (En série) pour éviter d'éventuels dommages des catalyseurs de l'isomérisation par la présence d'eau. L'H₂ d'appoint provenant de la PSA (Unité qui traite l'hydrogène avant expédition vers les autres unités) doit aussi être séché afin d'éliminer le H₂O et CO/CO₂, qui sont considérés comme des poisons très nocifs pour le catalyseur du Réacteur.

De la limite batterie, l'H₂ est dirigé vers le ballon d'appoint d'H₂. Il est ensuite comprimé par le compresseur et refroidi dans l'échangeur. Puis envoyé vers les deux sécheurs d'H₂ en série. L'H₂ séché est mélangé avec la Naphta séché et envoyé vers la section d'isomérisation [23].

III.2.2.1.2. 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 d'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).

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 où 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 [21].

III.2.2.1.3. Section de stabilisation

L'effluent du réacteur d'isomérisation R2 alimente la colonne stabilisatrice au niveau du 22^{ème} plateau. Le but de cette dernière est de réduire la contenance en C4-, dans l'effluent de réacteur d'isomérisation. Le GPL, l'H₂ et le HCl, sont strippés et envoyés vers la colonne Scrubber. La pression de marche de la colonne stabilisatrice est optimisée pour permettre le stripping des composons de l'effluent du réacteur.

Les produits de tête de la colonne stabilisatrice sont condensés dans l'aéroréfrigérant puis dans un échangeur. Ensuite, ils sont collectés dans un ballon de reflux, où la vapeur est envoyée vers la section du scrubber, et la phase liquide est pompée via une pompe, comme reflux vers le stabilisateur. Le fluide réchauffeur utilisé dans le rebouilleur (Thermosiphon) est l'ISI (Vapeur désurchauffée).

Le fond de la colonne de Stabilisation est acheminé vers le désohexaniseur à travers un lit (Chlore Guardbed), 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 d'un dysfonctionnement de la colonne stabilisatrice. Les vapeurs intermédiaires IPI (Première pression intermédiaire), IPII (deuxième pression intermédiaire) sont générées dans l'unité par les désurchauffeurs. La vapeur MP est désurchauffée par BFW (Eau d'alimentation des chaudières) (Boiler feed water) [23].

III.2.2.1.4. Deisohehexaniseur

Le désohehexaniseur (DIH) est alimenté avec le fond du Stabilisateur. Le DIH récupère l'isomérat et recycle le méthyle-pentanes et n-hexane (octane bas) vers le réacteur. Le recyclage de l'isomérisation est soutiré dans ballon de recyclage DIH.

Le liquide de recyclage de l'isomérisation est divisé en deux parties, une partie est recyclée à la section réacteurs après refroidissement successifs contre la charge réacteur (Refroidisseur a eau). L'autre partie du soutirage latéral du DIH est chauffée et vaporisée contre la charge DIH dans l'échangeur.

Les vapeurs de tête de la colonne désohehexaniseur sont totalement condensées dans un aéroréfrigérant, puis collectées dans un ballon de reflux. De ce dernier, une partie de l'isomérat léger est pompé vers ladite colonne (Désohehexaniseur) via les pompes de reflux du DIH, et l'autre partie sera acheminée vers stockage.

Le produit d'isomérat léger est déplacé vers le un condenseur d'isomérat léger via des pompes d'isomérat léger. Une petite quantité est utilisée comme régénérant pour les Sécheurs. L'isomérat léger est mélangé avec l'isomérat provenant du désopentaniseur de l'unité 700 en amont du condenseur isomérat.

Le fluide réchauffeur utilisé dans le rebouilleur de cette colonne (thermosiphon) est l'IS2. Le produit de fond est pompé par les pompes de fond désohehexaniseur. Cette charge est concentrée en C7+ et C6 Naphtènes, elle est refroidie dans le refroidisseur isomérat lourd, mélangée avec l'isomérat léger (Distillat DIH et Distillat DIP) avant d'être envoyé au stockage [23].

III.2.2.1.5. Section scrubber

Le gaz d'échappement de l'Epurateur 701-C-3 est soutiré sous contrôle de pression 701-PIC-2201. Le contrôle de température de la circulation de soude caustique est sous contrôle de débit de la vapeur BP701-FIC-2202 à travers le réchauffeur du recyclage de la soude caustique [21].

III.2.2.1.6. Régénération des sécheurs

Les tamis moléculaires seaturent 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-5A/B et il est complètement vaporisé par la vapeur intermédiaire IS2 au niveau de vaporisateur (701-E-12) qui est constitué d'une calandre verticale et des tubes à baïonnettes.

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) [21].

III.2.2.2. Réactions chimiques

III.2.2.2.1. Isomérisation

Il y a principalement deux réactions fondamentales qui se produisent :

- ✚ Hydrogénation du benzène.
- ✚ Isomérisation.

La première réaction est hautement exothermique. Afin de surveiller la température d'isomérisation, l'hydrogénation du benzène s'effectue dans le premier réacteur.

La deuxième réaction est la réaction d'isomérisation même et elle s'effectue dans les deux réacteurs [24].

a) Hydrogénation du benzène

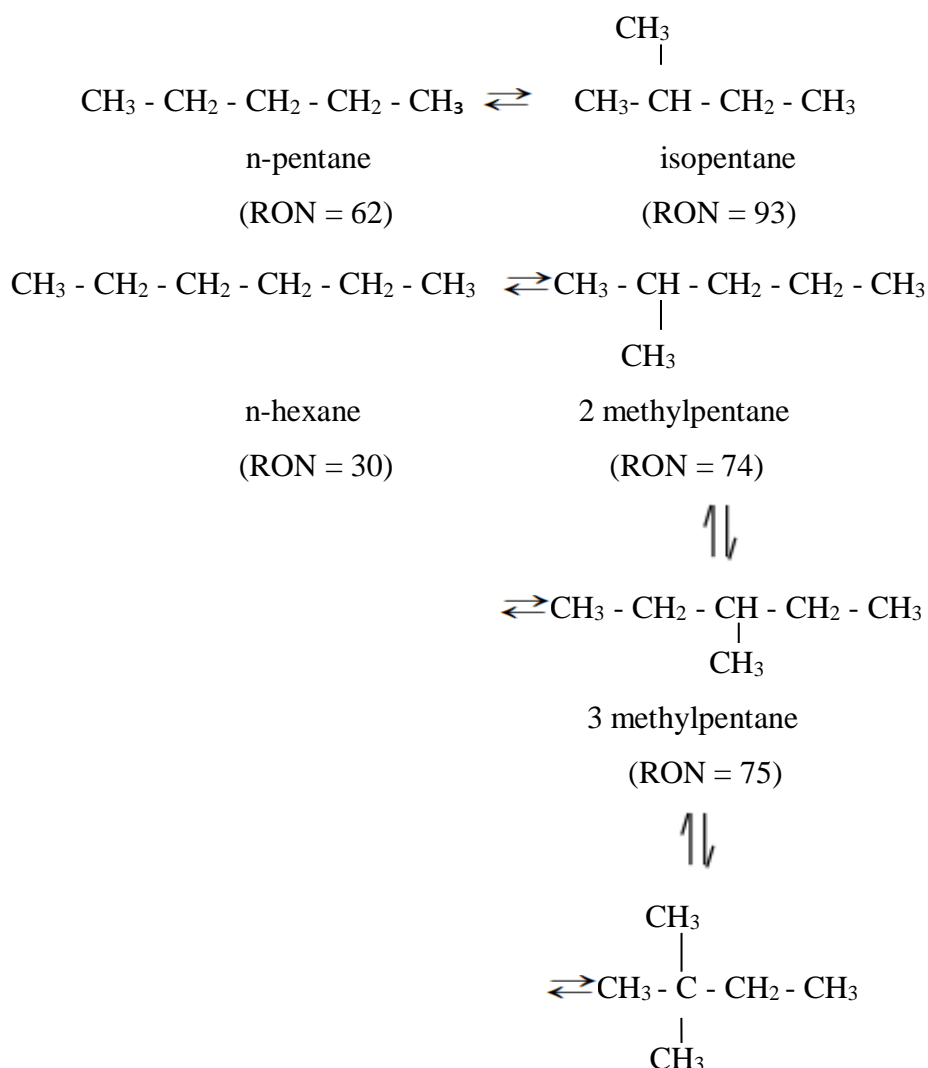
Le benzène et l'hydrogène réagissent pour former le cyclohexane.

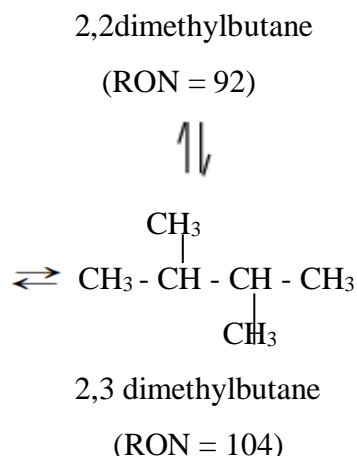


Cette réaction se produit dans la première partie du premier réacteur (Lead reactor) 701-R-1 (ou 701-R-2). L'hydrogénation du benzène est une réaction exothermique (16800 kcal/kmol d'hydrogène consommé).

b) Isomérisation

L'isomérisation est la conversion ou le réarrangement de la structure d'un composant à sa structure plus ramifiée, à indice d'octane plus élevé. Ces réarrangements sont décrits par la formule suivante :



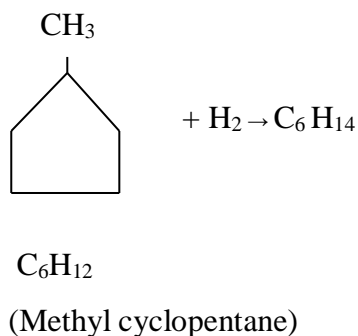
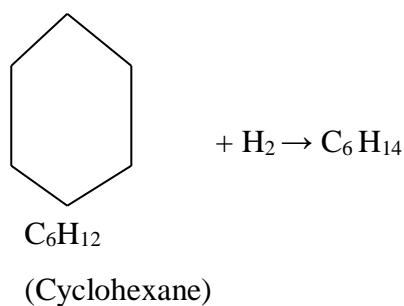
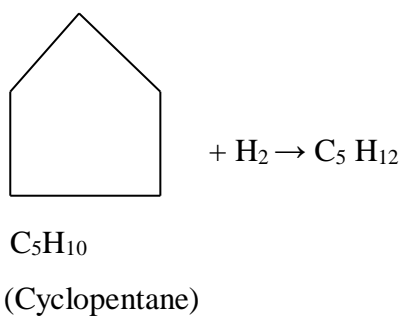


Ces réactions sont réversibles et la distribution finale des isomères est fondée sur la composition d'équilibre qui est imposée par les conditions de process du réacteur et la cinétique.

En plus des réactions d'isomérisation, il y a d'autres réactions secondaires qui se produisent également, dont certaines ne sont pas souhaitables [24].

III.2.2.2.2. Ouverture de l'anneau des naphènes

Les trois naphènes qui sont en général présents dans une charge d'isomérisation sont le cyclopentane (CP), le méthyl cyclopentane (MCP) et le cyclohexane (CH). Ces anneaux naphéniques se brisent et s'hydrogènent pour former des paraffines. Les réactions d'ouverture des anneaux augmentent avec l'augmentation de la température et sont déterminées par la composition d'équilibre aux conditions de process du réacteur. Dans les conditions habituelles du réacteur d'isomérisation, la conversion des anneaux de naphène en paraffines sera approximativement de 20-30%.

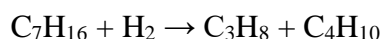


Les composants naphténiques ou cycliques ont tendance à inhibiter les réactions d'isomérisation et sont par conséquent non-souhaitables en grandes quantités. Les composants cycliques sont absorbés par le catalyseur et réduisent les sites actifs disponibles pour isomérisation des paraffines. Ils consomment également de l'hydrogène, et produisent de la chaleur (Exothermique) qui est indésirable du point de vue de l'équilibre de l'isomérisation. Bien qu'ils soient indésirables, ils sont une fraction naturelle de naphta de la coupe C5/C6 et sont difficiles à éliminer sans éliminer également d'autres composants souhaitables [24].

III.2.2.2.3. Hydrocraquage

Le fonctionnement aux conditions de basse sévérité du réacteur, l'hydrocraquage des C5/C6 se produit très peu dans les réacteurs d'isomérisation. Les paraffines C7 sont hydrocraqués facilement pour produire des C3 et C4. 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 C7+ dans la charge de l'isomérisation [24].



III.3. 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.

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 [25].

III.4. 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 [21].

III.4.1. Caractéristiques du catalyseur

La référence du catalyseur d'isomérisation est ATIS-2L. Il s'agit de platine sur un catalyseur à base d'alumine chlorée utilisé dans les raffineries pour l'isomérisation des coupes C5-C6 paraffiniques produisant une amélioration du RON et du MON de l'essence légère envoyée au blender des essences automobile (Motor gasoline pool). Une haute conversion des n-paraffines est obtenue à basse température avec de hauts rendements [24].

III.4.2. 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. Il possède deux fonctions :

- ✚ Une fonction métal due au platine responsable de réactions d'hydrogénation.
- ✚ Une fonction acide due au support (Al_2O_3) assurant les réactions isomérisation, cyclisation, polymérisation, craquage.

III.4.2.1. 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 :

- ✚ 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 ».

III.4.2.2. Support acide (Al_2O_3)

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 (Voir la figure III.3) [21].

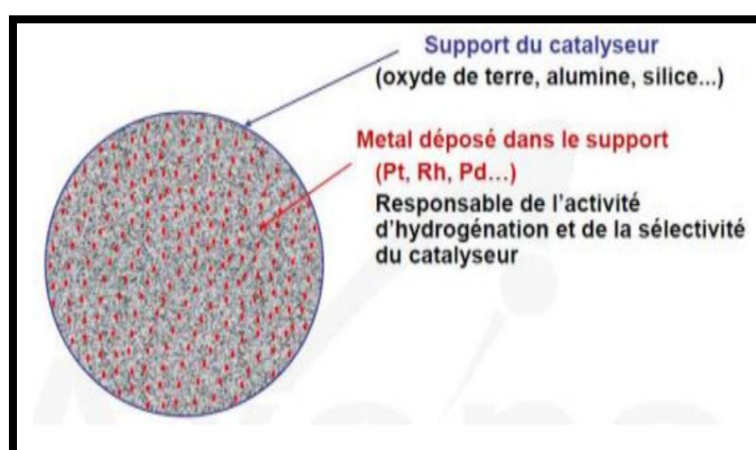
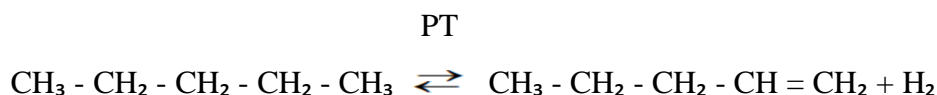


Figure III.3 : Structure de catalyseur [21].

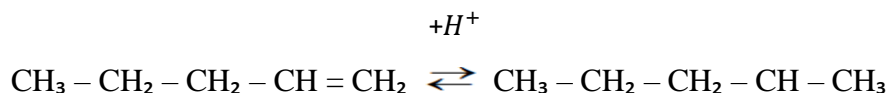
III.4.3. Mécanisme du catalyseur

Il y a plusieurs théories sur le mécanisme de la réaction présentées sur la base du type de catalyseur utilisé, c'est-à-dire : 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 ion carbonium ou carbocation.

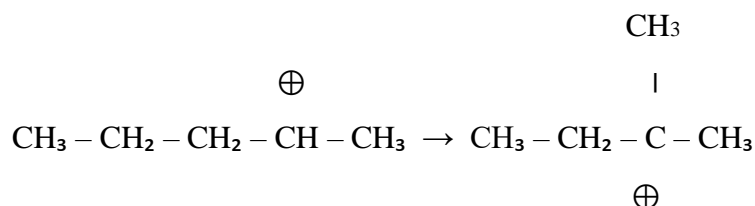
L'isomérisation sur un catalyseur à double-fonction dans une atmosphère d'hydrogène est généralement décrite par le schéma de réaction suivant :



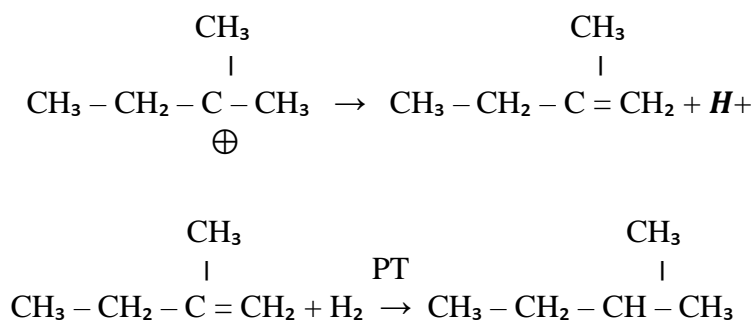
La fonction métallique du catalyseur, dans ce cas le platine, catalyse la formation d'une oléfine intermédiaire par une déshydrogénation de la paraffine. Les oléfines sont ensuite converties en ions carbonium par l'addition d'un proton durant l'adsorption sur la surface acide du catalyseur.



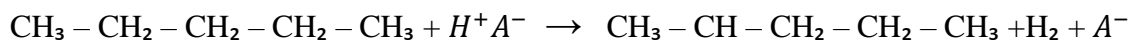
Le réarrangement de squelette se produit ensuite :



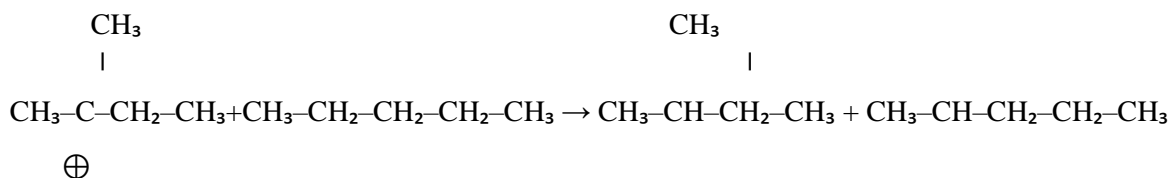
L'ion carbonium réarrangé est ensuite désorbé comme une iso-oléfine qui est ensuite hydrogénée par le fonctionnement métallique de catalyseur à l'iso-paraffine :



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.

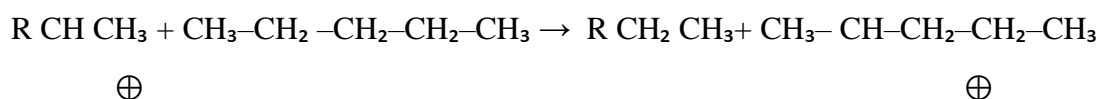


Après le réarrangement, l'isopentane est formé et la chaîne est propagée par la génération d'un nouveau site acide.



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 carbanion avec la paraffine qui va être isomérisé.



Après le réarrangement de squelette, l'isopentane est formé et la chaîne est propagée par la génération d'un nouvel ion carbonium normal [21].

III.4.4. Contamination du catalyseur

L'alimentation de l'unité d'isomérisation est séchée et hydro traitée avant d'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.

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 [21].

III.4.4.1. Formation de coke

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

III.4.4.2. Poisons des catalyseurs

Les catalyseurs au platine sont particulièrement sensibles à l'empoisonnement, qui peut être provoqué:

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

Il est donc nécessaire d'effectuer une purification préalable de la charge [21].

III.4.4.2.1. Soufre

La présence de soufre dans l'alimentation ou dans l'appoint d'hydrogène diminuera immédiatement l'activité du catalyseur. Le soufre réagit avec le platine pour former le sulfure de platine, et cela réduit la fonction métallique du catalyseur qui affecte le mécanisme de transfert d'hydrogène. Cette diminution de l'activité est temporaire et la récupération est normalement rapide une fois que le soufre a été enlevé. Cependant, une augmentation de la

température du réacteur et un taux plus élevé en appoint d'hydrogène aidera la purge du soufre à partir du catalyseur plus rapidement. Lorsque le soufre est présent dans l'alimentation, une augmentation de la température peut aider pour compenser partiellement de la réduction de l'activité du catalyseur [24].

III.4.4.2.2. Composés 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 chlore 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 du catalyseur, une perte de chlorure et éventuellement une inactivité due à une mauvaise distribution des dépôts de sel [24].

III.4.4.2.3. Eau / Oxydes

La désactivation par l'eau ou par d'autres percements de composés oxygénés est permanente. Les composants oxygénés réagissent chimiquement avec le chlorure actif sur le catalyseur, qui est chimiquement lié à la structure d'alumine pendant la 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 1kgd'oxygène, sous toutes les formes, désactivera 100 kg de catalyseur. Si un percement se produit, la désactivation du catalyseur se produira en forme de piston se déplaçant vers le bas du premier lit de catalyseur. En plus de la perte de qualité du produit, un signe clair est le manque de température du 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 du platine et remplacé par du catalyseur frais [24].

III.4.4.2.4. Métaux

La contamination de l'unité d'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.

Les tableaux III.1 et III.2 illustrent les niveaux maximum admissibles d'impuretés dans l'alimentation et dans l'appoint d'hydrogène.

Tableau III.1 : Niveaux maximum admissible d'impuretés dans l'alimentation [24].

Soufre	0,5 wt ppm max
Azote	0,1 wt ppm max
Eau+Oxygénés	0,1 wt ppm max *
Métaux	5 wt ppm max
Arsenic	1,0 wtppb max
Plomb	1,0 wtppb max
Cuivre	1,0 wtppb max
Nickel	1,0 wtppb max
Chlorure	1,0 wt ppm max
Oléfines	1,0 wt% max

Tableau III.2 : Niveaux maximum admissible de contaminants dans l'appoint d'hydrogène [24].

soufre	1,0 wt ppm max
Azote	1,0 wt ppm max
Eau	0,5 wt ppm max *
CO+CO₂	10 wtppb max *
Chlorure	10 wt ppm max
Oléfines	5 wt % max

III.5. Paramètres du procédé

Il y a cinq paramètres fondamentaux du procédé qui ont un effet direct sur les performances du réacteur d'isomérisation [26].

III.5.1. Température du réacteur

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

Les quantités d'équilibre des iso paraffines C5 et C6 par rapport à la température, pour les phases vapeur et liquide. Etant donné que l'alimentation des réacteurs d'isomérisation se trouve dans la phase mixte, les valeurs d'équilibre se trouvent comprises entre les courbes de vapeur et de liquide. Nous pouvons voir à partir les courbes d'équilibres que les quantités d'équilibre des isomères à indice d'octane plus élevé, à savoir iso-C5 et de 22 DMB (2,2 diméthylbutane), diminuent significativement avec l'augmentation de température. Cet équilibre est imposé par la thermodynamique et cela ne peut être atteint qu'après une période de temps illimité. L'équilibre optimal est établi pendant le design entre la composition de l'alimentation, la température du réacteur et le volume du catalyseur, pour produire un indice d'octane le plus élevé possible avec une perte minimale de rendement, à des coûts minimums.

Il y a deux réacteurs raccordés en série, avec l'exigence totale de catalyseur distribué en quantités égales entre les deux équipements. Les vannes et tuyauteries aux alentours des deux réacteurs permettent l'inversion des positions du procession et l'isolation de chaque réacteur pour effectuer le changement du catalyseur. Dans le réacteur de la première étape, une portion majeure de C7+ sera hydro craquée, en produisant un dégagement de chaleur qui fera augmenter la température moyenne pondérée du lit. Le premier réacteur fonctionne donc à une température plus élevée et par conséquent à un taux de réaction plus élevé. La plupart des réactions d'isomérisation se produisent, par nature, dans le premier réacteur au moment du décalage initial vers l'équilibre et du taux de réaction plus élevé.

Le deuxième réacteur peut alors fonctionner à une température plus basse pour la partie finale des réactions d'isomérisation afin de profiter des rapports d'équilibre plus élevés à une température plus basse. Les effluents du réacteur de la première étape qui alimentent le réacteur de la 2^{ème} étape sont refroidis à la température requise, à l'entrée de la 2^{ème} étape en préchauffant l'alimentation froide.

L'ouverture de l'anneau du cyclohexane et du méthyl cyclohexane en hexane se produit dans les deux réacteurs, mais encore plus prédominante dans le premier réacteur à cause d'une température de fonctionnement plus élevée. L'opérateur, par conséquent, dispose de deux points de contrôle de la température. La température à l'entrée du premier réacteur qui est déterminée par la quantité de C7+ dans l'alimentation, et la température à l'entrée du deuxième réacteur qui contrôle le degré d'isomérisation et compense tout déclin de l'activité du catalyseur. Ainsi, une alimentation riche en hydrocarbures cycliques devrait fonctionner avec une température plus élevée dans le premier réacteur, afin de contrôler la quantité d'hydrocarbures cycliques qui entre dans le deuxième réacteur, car les hydrocarbures cycliques tendent à inhiber les réactions d'isomérisation.

Les températures optimales de fonctionnement du réacteur sont définies par le design, mais étant donné que, la charge et l'âge du catalyseur varient, la combinaison de températures de fonctionnement sera mieux définie par l'expérience pratique.

Les mesures du contrôle du fonctionnement sont la quantité d'iso-C5 et de 22 DMB (2,2 diméthylbutane) contenus dans les effluents du réacteur et la quantité de composants hydro craqués (C1-C4). Le fonctionnement optimal implique un effluent du réacteur le plus riche possible en iso-C5 et 22 DMB, sans aucune augmentation excessive de l'hydrocraquage. Cela signifie un fonctionnement à basse température dans les deux réacteurs. Le point de consigne pour la température à l'entrée du réacteur dépendra fortement de la composition de l'alimentation [26].

III.5.2. Vitesse spatiale

La vitesse spatiale horaire massique (WHSV) est définie comme le rapport du débit horaire de l'alimentation liquide en kg/h sur le poids du catalyseur, à savoir :

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

Ce paramètre est fixé par le taux d'alimentation.

La vitesse spatiale horaire pondérée de design pour les réacteurs d'isomérisation est de $1,3 \text{ h}^{-1}$ (Globale pour les deux réacteurs) [26].

La quantité du catalyseur étant une constante, la vitesse spatiale peut être changée uniquement en variant le taux d'alimentation liquide. Une diminution du taux d'alimentation

entraîne une diminution de la vitesse spatiale. A température constante, cela fait augmenter l'activité et par conséquent une approche vers l'équilibre. L'opérateur peut par conséquent réduire la température à l'entrée du réacteur tout en maintenant une performance optimale du catalyseur.

III.5.3. Rapport hydrogène à hydrocarbure

Ce rapport est défini comme le nombre de moles d'hydrogène à la sortie du réacteur par mole d'alimentation liquide de C5 + passant sur le catalyseur. Le rapport de design pour cette 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. Cela évite, aussi, les dépôts de coke sur le catalyseur avec suffisamment d'hydrogène pour saturer les composants hydro craqués.

Ce rapport doit toujours rester au-dessus de 0,06. L'opérateur devrait vérifier ceci régulièrement et faire attention, particulièrement, pendant les changements d'alimentation et dans les conditions de fin de la vie du catalyseur dans les unités PSA (Adsorption à Modulation de Pression). Si nécessaire, réduire le taux d'alimentation du réacteur afin de maintenir ce rapport [26].

III.5.4. Composition de l'alimentation

La composition de l'alimentation est une variable indirecte, une variable à laquelle l'opérateur doit réagir, plutôt qu'ajuster pour le contrôle des performances. Dans la mesure où la composition de la charge change à partir de pétroles bruts différents, l'opérateur doit effectuer les ajustements nécessaires de la température, afin de maintenir les performances de l'unité. Par exemple, lorsque la teneur en hydrocarbures cycliques est élevée dans l'alimentation, la température à l'entrée du réacteur d'isomérisation de la première étape, est augmentée pour faire augmenter la température moyenne pondérée du lit. Cela, entraîne une augmente de l'ouverture de l'anneau dans le premier réacteur et réduit l'effet d'inhibition par les hydrocarbures cycliques, sur les réactions d'isomérisation dans le réacteur de la deuxième étape [26].

III.5.5. Pression à la sortie du réacteur

La sortie du deuxième réacteur, la pression doit être au-dessus du minimum de 30 kg/cm²g [24].

III.5.6. Injection du chlorure

Le catalyseur de platine chloré perd une petite quantité de chlore d'une façon continue à travers l'effluent du réacteur, et cela, est compensé par une injection continue d'un composé de chlore dans les réacteurs d'isomérisation. Le tétrachloroéthylène (C₂Cl₄), non-stabilisé, est l'agent de chloration recommandé. Les réacteurs d'isomérisation ne devraient pas fonctionner pendant plus de six heures sans injection de chlorure, car les réactions d'isomérisation ralentissent significativement, à cause d'une déficience de chlorure [26].

III.6. Conclusion

Pour s'assurer du bon fonctionnement du procédé d'isomérisation, nous devons suivre de près les paramètres opératoires ainsi que les indices de performance du procédé.

Dans le chapitre qui suit nous présenterons les différents résultats et discussion de notre étude qui consiste le suivi des paramètres opératoires et le calcul des performances de l'unité d'isomérisation de la raffinerie de Skikda RA1/K.

Chapitre IV

Résultats et discussion

IV.1. Introduction

Notre étude est basée sur le suivi des paramètres opératoires et le calcul des performances de l'unité d'isomérisation de la raffinerie de Skikda, selon la méthodologie suivante, en se basant sur le calcul des différents paramètres :

- + Variation de la température dans R1 et R2.
- + X Factor.
- + Variation de perte de charge dans R1 et R2.
- + Vitesse spatiale horaire du liquide LHSV.
- + Injection de l'agent de chloration C_2Cl_4 .
- + Rapport moléculaire Hydrogène / Hydrocarbures (H_2/HC).
- + Evaluation de l'indice d'octane en fonction du temps.
- + Nombre d'isomérisation des paraffines.

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 01/06/2022 au 31/12/2022.

IV.2. Suivi des paramètres de fonctionnement de la section d'isomérisation

IV.2.1. Variation de la température dans R1 et R2

La variation de température est déterminée par la formule suivante :

$$\Delta T1 = T1s - T1e \quad (IV.1)$$

$$\Delta T2 = T2s - T2e \quad (IV.2)$$

Avec :

T1e : Température à l'entrée du premier réacteur.

T1s : Température à la sortie du premier réacteur.

T2e : Température à l'entrée du deuxième réacteur.

T2s : Température à la sortie du deuxième réacteur.

Les résultats de la variation de la température sont récapitulés dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Variation de la température le long du lit catalytique.

	Jun	Juillet	Août	Septembre	Octobre	Novembre	Décembre	Design
NJE	24	29	27	20	22	30	31	-
$\Delta T R1$ (°C)	29,8	32,45	29,02	31,42	25,90	31,53	32,72	39
$\Delta T R2$ (°C)	7,31	8,64	4,89	6,46	4,31	4,79	5,34	5

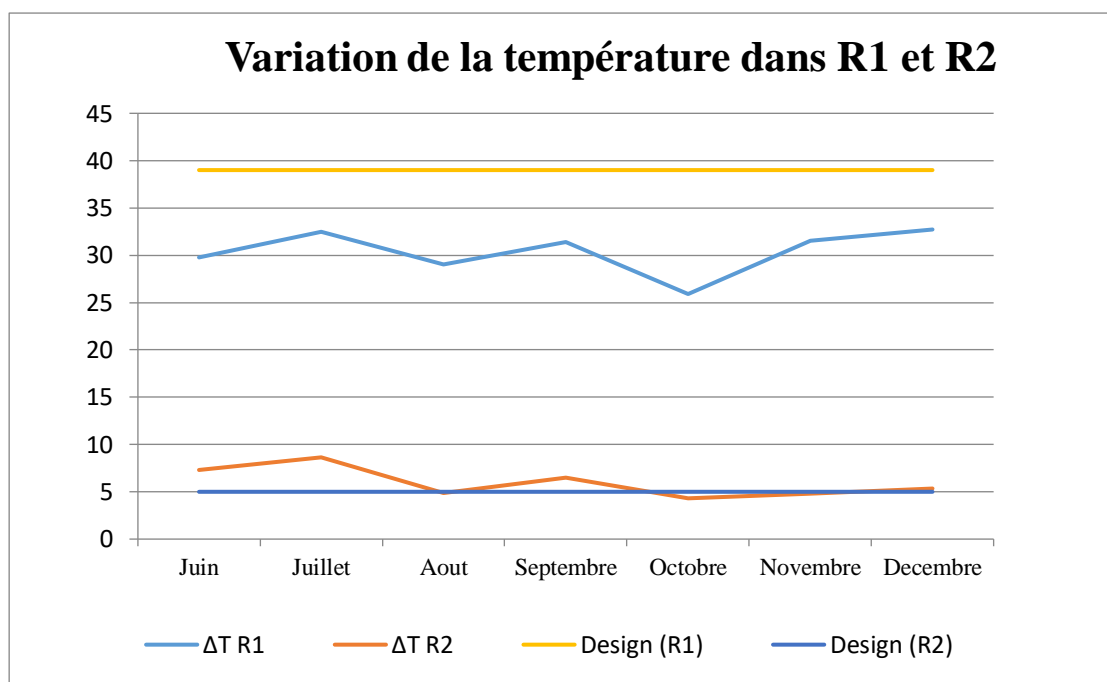
Avec :

NJE : Nombre de jours effectifs d'exploitation.

$\Delta T R1$: Variation de la température du premier réacteur.

$\Delta T R2$: Variation de la température du deuxième réacteur.

Le profil de la variation de la température le long du lit catalytique est montré dans la figure IV.1.

**Figure IV.1** : Profil de variation de la température le long du lit catalytique.

✚ Interprétation des résultats

D'après les résultats obtenus, on remarque que la variation de la température dans les deux réacteurs (R1, R2) est près au design. La variation de la température le long du premier réacteur est inférieure par rapport au design ($\Delta T = 39\text{ °C}$).

D'autre part, nous constatons que presque toutes les valeurs de température dans le deuxième réacteur sont supérieures au design ($\Delta T = 5\text{ °C}$), cela s'explique par le fait que certaines réactions démarrent dans le premier réacteur et s'écoulent dans le deuxième réacteur.

IV.2.2. X Factor

La variation du X Factor est déterminée par la somme des pourcentages des composés lourds dans la charge d'isomérisation. La proportion des composés lourds cycliques (Cyclohexane, methyl-cyclopentane et benzène) représente l'inhibition des réactions d'isomérisation. Ils sont inertes dans les réacteurs et donc prennent de la place pour les réactions souhaitées. Plus faible est le X Factor, meilleur sera le RON [1].

Tableau IV.2 : X Factor.

	Juin	Juillet	Aout	Septembre	Octobre	Novembre	Décembre	Design
NJE	09	06	10	11	08	11	13	-
X Factor (%)	8,43	9,21	6,43	18,02	3,84	7,52	7,85	8,75

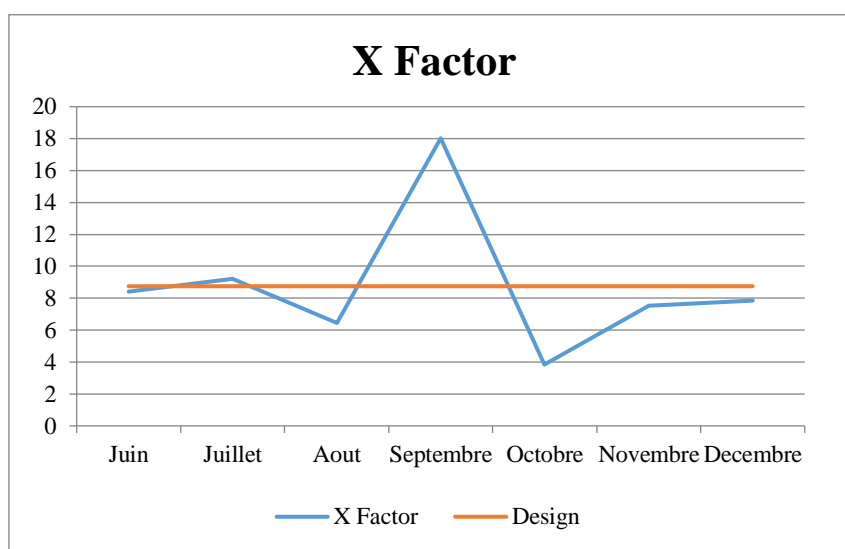


Figure IV.2 : Profil de X Factor.

✚ Interprétation des résultats

Selon les résultats obtenus, on voit que les valeurs du x factor sont proches du design (8,75) sauf pour le mois de septembre, presque deux fois plus que le design et cela due au lourd du charge entrant dans le premier réacteur qui contient des grandes quantités des benzène, cyclohexane, C7 et C7+ provenant de Topping.

Dans le Topping on retrouve des condenseurs de colonne avec des fuites internes isolées qui ne fonctionnent pas, ce qui signifie que la tête de colonne ne refroidit pas bien, donc les lourds ne baisse pas vers le bas et restent dans le naphta.

IV.2.3. Variation de perte de charge dans R1 et R2

La variation de perte de charge dans les deux réacteurs R1 et R1 est déterminée par la formule suivante :

$$\Delta P1 = P1e - P2e \quad (IV.3)$$

$$\Delta P2 = P2e - P2s \quad (IV.4)$$

Avec :

P1s et P1e : Pressions à la sortie et à l'entrée du premier réacteur successivement.

P2s et P2e : Pressions à la sortie et à l'entrée du deuxième réacteur successivement.

Les résultats de la variation de perte de charge dans les deux réacteurs R1 et R1 sont regroupés dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3 : Variation de perte de charge le long du lit catalytique.

	Juin	Juillet	Août	Septembre	Octobre	Novembre	Décembre	Design
NJE	24	29	27	21	20	30	31	-
ΔP R1 (Kg/cm²)	1,03	0,82	1,03	0,98	1,13	0,99	0,95	2
ΔP R2 (Kg/cm²)	0,87	0,77	0,98	0,84	1,07	0,94	0,90	2

Avec :

$\Delta P R1$: Variation de pression dans R1.

$\Delta P R2$: Variation de pression dans R2.

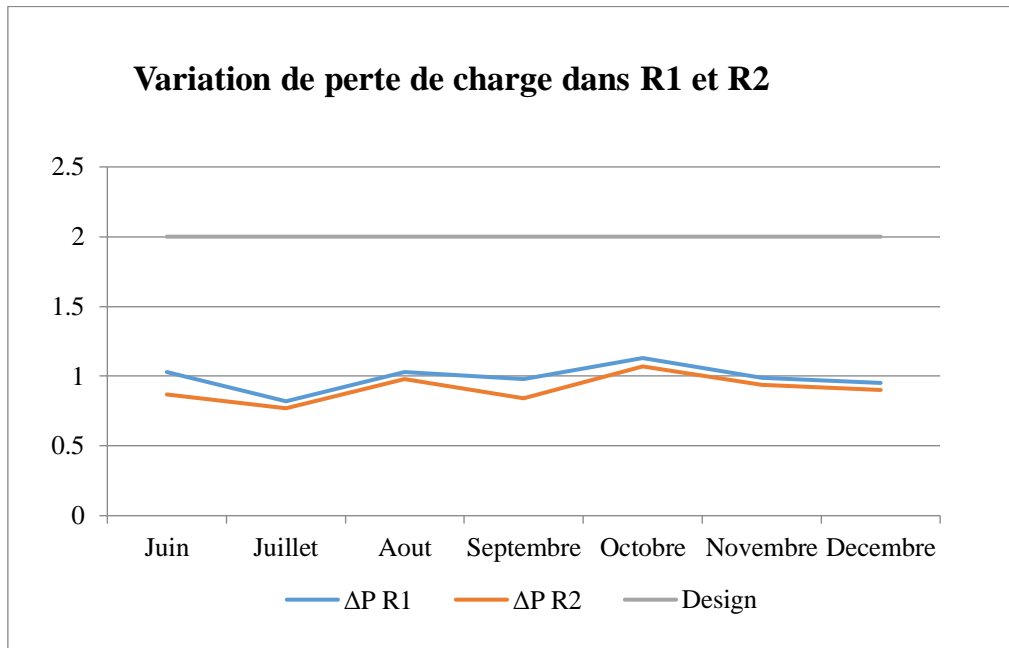


Figure IV.3 : Profil de variation de perte de charge le long du lit catalytique.

✚ Interprétation des résultats

Les cas étudiés précédemment montrent que la perte de charge ne dépasse pas le design le long du lit catalytique, et cela montre le bon déroulement de la réaction d'isomérisation et aussi un signe que le catalyseur n'est pas bouché par la formation de coke ou le phénomène de frittage.

IV.2.4. Vitesse spatiale

La vitesse spatiale est le rapport entre le débit volumique de la charge et le volume du catalyseur. Elle est définie par la relation suivante :

$$\text{LHSV} = \frac{\text{volume par heure d'alimentation traversant le réacteur} \left(\frac{\text{m}^3}{\text{h}} \right)}{\text{volume du catalyseur dans le réacteur} (\text{m}^3)} \quad (\text{IV.5})$$

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.

Le volume de la composante catalytique dans les deux réacteurs est estimé à 29,93 m³ pour chaque réacteur (59,86 m³ pour les deux).

Le tableau IV.4 représente la variation de la vitesse spatiale enregistrée durant la durée objet de notre stage.

Tableau IV.4 : Suivi de la vitesse spatiale de la section réactionnelle de l'unité 700/701.

	Jun	Juillet	Août	Septembre	Octobre	Novembre	Décembre	Design
NDJ	22	21	26	14	17	30	21	-
Charge								
ISOM (m³/h) (débit	70,64	70,59	70,51	70,39	70,57	70,63	70,62	-
volumique)								
LHSV (h⁻¹)	1,18	1,179	1,178	1,170	1,179	1,180	1,179	1,47

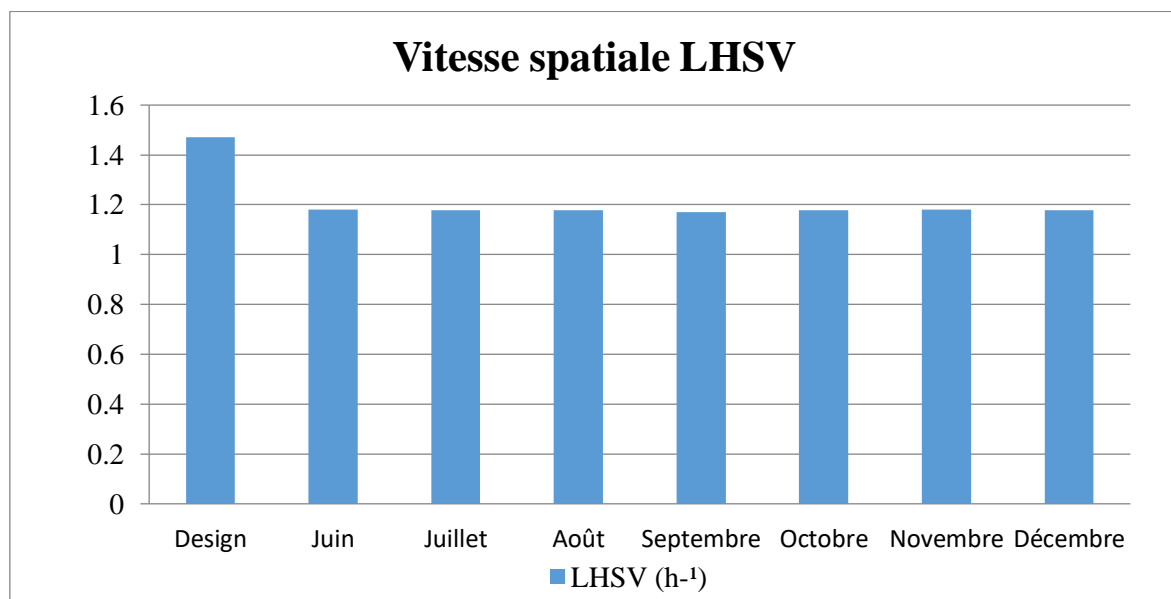


Figure IV.4 : Vitesse spatiale LHSV enregistrée au cours de l'espace-temps objet de l'étude.

✚ Interprétation des résultats

D'après les résultats obtenus, on remarque que les valeurs de la vitesse spatiale est légèrement inférieur à la valeur dictée par le design.

Cet écart s'explique par la durée de vie du catalyseur contribuant à une certaine perte d'activité catalytique qui peut être compensée par une diminution de la vitesse spatiale telle que le taux de marche est de 80% au lieu de 100%.

IV.2.5. Injection de l'agent de chloration C_2Cl_4

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 (C_2Cl_4), non stabilisé, est l'agent chlorurant recommandé.

Le suivi a permis d'avoir l'injection de chlore durant les mois objet de l'étude figurant dans le tableau IV.5.

Tableau IV.5 : Débits du C_2Cl_4 injectés par les exploitants de la raffinerie.

	Juin	Juillet	Aout	Septembre	Octobre	Novembre	Décembre	Design
NDJ	23	22	27	23	20	30	31	-
Taux C_2Cl_4 injecté (l/h) FI1502	5,27	5,15	5,21	5,10	5,23	5,26	5,27	5,3

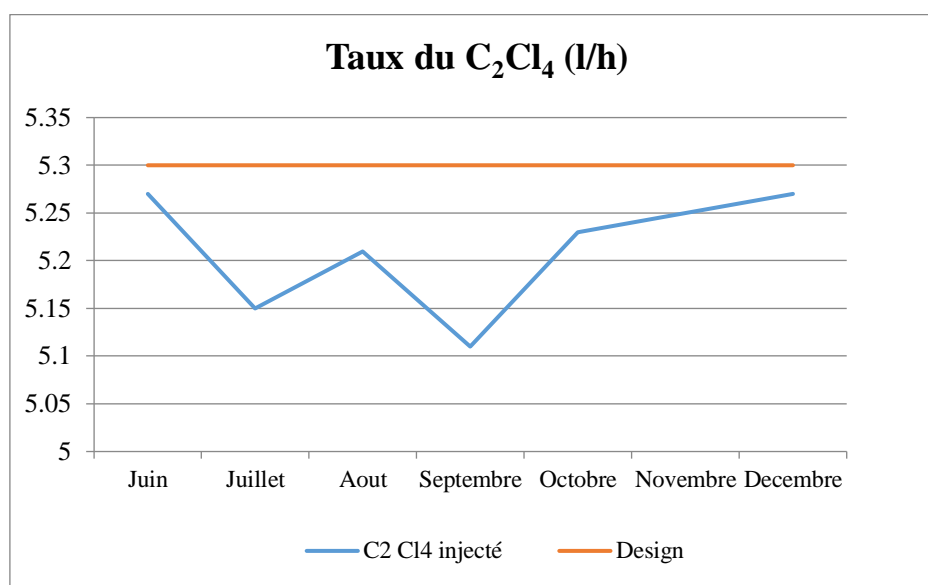


Figure IV.5 : Suivi de l'injection de l'agent de chloration dans la charge.

✚ Interprétation des résultats

Les débits injectés pour l'agent de chlorant (C₂Cl₄) varient entre 5,10 (l/h) et 5,27 (l/h) et sont légèrement inférieurs aux valeurs exigées par AXENS (5,3 l/h), Cet écart s'explique par la pompe doseuse qui pompe un débit instable de C₂Cl₄.

IV.2.6. Rapport moléculaire Hydrogène /Hydrocarbures (H₂/HC)

Ce rapport est défini comme le nombre de moles d'hydrogène à la sortie du réacteur par mole d'alimentation liquide de C5 + passant sur le catalyseur. Le rapport de calcul pour cette unité est de 0,06. Il est calculé par la formule suivante :

$$H_2/HC = \frac{Q_v \times H_2\% \times M_{ch}}{22,4 \times d_{ch} \times V_{ch}} \quad (IV.6)$$

Où :

Q_v : Débit volumique de gaz tête scrubber (m³/h).

V_{ch} : Débit volumique de la charge ISOM (m³/h).

M_{ch} : Masse moléculaire de la charge ISOM (g/mole).

d_{ch} : Densité de la charge ISOM (1102).

H₂% : Pourcentage volumique d'H₂ dans le gaz tête scrubber.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau IV.6.

Tableau IV.6 : Suivi du rapport H₂/HC.

	Jun	Juillet	Août	Septembre	Design
NDJ	03	05	03	03	-
Débit de gaz tête stable (Nm³/h) (2201)	1000	930,62	1126,17	1076,78	-
%H₂pourcentage volumique (2201)	62,1	59,598	54,78	50,13	83,14
M (la masse moléculaire1102)	81,35	81,91	80,94	82,16	-
La densité de la charge (1102)	0,659	0,648	0,657	0,669	-
Débit de charge (off gaz scrubber) m³/h 2201	70	70	70	68,73	-
Rapport H₂/HC	0,0489	0,0449	0,0476	0,0434	0,06

	Octobre	Novembre	Décembre	Design
NDJ	03	05	04	-
Débit de gaz tête stable (Nm³/h) (2201)	1144,40	1123,80	1118,60	-
% H₂ off gaz scrubber (2201)	70,86	57,93	53,41	83,14
M (la masse de la charge d'isomérait 1102)	80,45	80,91	81,15	-
La densité de la charge (1102)	0,654	0,659	0,659	-
Débit de charge (off gaz scrubber) m³/h 2201	70	70	70	-
Rapport H₂/HC	0,0629	0,0515	0,0469	0,06

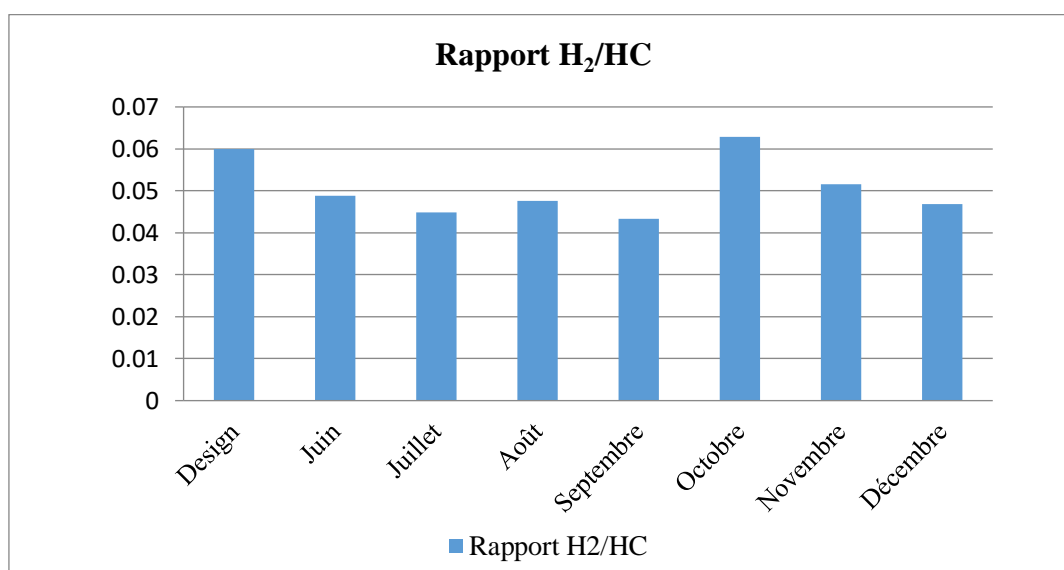


Figure IV.6 : Rapports H₂/HC.

Interprétation des résultats

La figure IV.6 montre que les valeurs obtenues du rapport H₂/HC sont plus bas par rapport au design, sauf pour le mois d'octobre la valeur est plus proche car la charge est légère et ne consomme pas beaucoup d'hydrogène.

Cette diminution est due à un problème mécanique du compresseur d'H₂ qui se traduit par un manque de débit volumique d'H₂.

La quantité d'H₂ injectée doit être augmentée jusqu'à ce qu'elle atteigne la valeur souhaitée, notamment avec l'âge du catalyseur et le danger imminent de cokage.

IV.3. Calcul de performance de l'unité d'isomérisation

IV.3.1. Indice d'octane

Un suivi du nombre d'Indice d'octane recherche (RON : Research Octane Number) de l'isomérisat léger et le mélange (Isomérisat léger + l'effluent en tête de la section DIP (Déisopentaniseur) riche en IC5) a été établi selon les bulletins d'analyse de l'indice d'octane effectué au niveau du laboratoire de la raffinerie de Skikda avec un moteur CFR (Coopératif

Fuel Recherche). Les deux isomérats sont représentés par les échantillons portant les codes SC. B 2002 et SC. B 2003 respectivement.

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 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 (91, 92 et 100 respectivement) [3].

Le tableau IV.7 récapitule les RON enregistrées au niveau de l'unité d'isomérisation 700/701.

Tableau IV.7 : Indice d'octanes enregistrés (RON).

	RON mesurée Isomérat léger SC.B 2002	RON mesurée Isomérat léger + tête DIP SC.B 2003
Juin	86,63	87,63
Juillet	85,22	86,22
Août	87,04	88,04
Septembre	83,84	84,84
Octobre	86,35	87,35
Novembre	86,90	87,90
Décembre	87,22	88,22
Design	88,2	89

✚ Interprétation des résultats

Les valeurs d'indice d'octane enregistrées durant notre période d'étude font partie des normes qui indiquent le bon fonctionnement de l'unité. Excepté le mois de septembre, il y a un écart de 4,36 par rapport à la valeur RON du design, ce qui nous confirme que la charge d'isomérate est très lourde qui contient des grandes quantités des benzènes, cyclohexane, C7 et C7+ provenant de topping.

IV.3.2. Nombre d'isomérisation des paraffines (PIN)

La performance d'isomérisation est aussi mesurée par un autre paramètre PIN (Paraffins isomerisation Number). Ce paramètre a été calculé à la sortie de la section réactionnelle (Isomérate stabilisé) en se reposant sur l'analyse chromatographique des échantillons récupérés de la prise des échantillons portant le code SC.1602. Le facteur PIN est calculé selon la relation suivante :

$$\text{PIN} = \frac{iC5}{iC5+nC5} + \frac{2,2 \text{ DMB}+2,3 \text{ DMB}}{2,2 \text{ DMB}+2,3 \text{ DMB}+2\text{MP}+3\text{MP}+nC6} \quad (\text{IV.7})$$

Les résultats trouvés sont regroupés dans le tableau IV.8.

Tableau IV.8 : Valeurs du nombre des paraffines (PIN).

	Jun	Juillet	Août	Septembre	Octobre	Novembre	Décembre	Design
PIN	108,24	102,92	117,29	95,30	117,54	115,47	115,92	118%

✚ Interprétation des résultats

Le facteur PIN est proche au design, ce qui peut nous assurer le bon fonctionnement du catalyseur, mais au mois du septembre parce la charge est lourde. Donc les cycles occupaient les sites actifs du catalyseur, et pour cette raison la réaction d'isomérisation ne survient pas ce qui provoque la diminution du PIN.

IV.4. Conclusion

Durant notre période de stage, nous avons pu suivre le processus d'isomérisation et identifier des normes opératoires au sein du service de production des isomères.

L'unité produit actuellement de l'essence automobile de qualité à partir de charge d'alimentation à forte teneur en paraffine.

Conclusion générale

Conclusion général

Notre étude visait à suivre les paramètres de fonctionnement de l'unité d'isomérisation 700/701 et à évaluer les performances de la section réactionnelle du procédé. L'essence est produite à l'aide de l'unité d'isomérisation catalytique.

En raison d'une mauvaise utilisation du procédé (Mauvaise utilisation des paramètres), l'appareil risque toujours de perdre ses performances. À cette fin, nous avons soigneusement surveillé tous ces paramètres, comme nous les avons mentionnés précédemment. Notre travail a abordé aux conclusions suivantes :

- ✚ Les bonnes valeurs d'octane de notre période de stage sont dues à la qualité de la charge de naphta venant du Topping. Le calcul du PIN nous à permis de confirmer les résultats de RON, qui prédisent la bonne qualité de la charge d'isomérisation.
- ✚ Nous disposons actuellement d'une marge de manœuvre qui nous permet d'augmenter progressivement la température. Cette augmentation va compenser la perte d'activité du catalyseur, mais en contre partie elle peut diminuer la sélectivité du catalyseur en privilégiant la cinétique à l'aspect thermodynamique (Isomérisation légèrement exothermique). La température est un seuil à ne pas dépasser afin de ne pas provoquer des réactions secondaires indésirables, une température élevée contribue à la perte rapide de catalyseur en direct.
- ✚ Les paramètres de fonctionnement de l'unité (La perte de charge, injection de chlore) sont les mêmes veuillez commander en tant que le design.
- ✚ La vitesse spatiale est basse par rapport au design. L'option de réduire davantage la vitesse spatiale (LHSV) pour augmenter le temps de séjour et donc l'intensité n'est pas économiquement justifiée, car une telle option limiterait la disponibilité de l'essence sur le marché.
- ✚ Les valeurs H_2/HC sont faibles, cependant, il faut souligner l'importance de s'assurer qu'elles sont supérieures à la valeur requise (Fixée à 0,06).
- ✚ **Recommandation :** Il y a un problème d'hydrogène, donc il nécessite un entretien fréquent du compresseur afin qu'il puisse augmenter l'hydrogène nécessaire pour maintenir les performances de l'unité. Chaque arrêt qui se produit dans l'unité de reforming correspond à un autre arrêt dans l'unité d'isomérisation. Nous proposons donc de construire une nouvelle unité de production d'hydrogène.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] M. Zighed, Etude et suivi de performance de l'unité d'isomérisation 700/701, Mémoire de fin de formation de professionnalisation en Raffinage et Pétrochimie, Mars 2019.
- [2] P. Wuithier, Raffinage et génie chimique tome 2, édition Technip, Paris, 1972.
- [3] S. Chettouh, Modèles statistiques pour l'évaluation des incertitudes associées aux effets du risque incendie, Thèse de Doctorat, Université de Batna 2, 2016.
- [4] L. B. O. Mohamed, Extraction des aromatiques : Calcul de vérification de la colonne de Benzène de l'unité 200/RA1/K, Mémoire d'ingénieur d'état, Université M'hamed Bogara de Boumerdes, 2007.
- [5] L. Chadli, H. Chouarfia, Etude de la qualité du bitume routier 40/50 issu de la raffinerie d'Arzew (RA1Z), Mémoire de Mastere, Université de Mostaganem, 2019.
- [6] Manuel Opérateur, Nouvelle Raffinerie Hassi Messaoud, 1979.
- [7] https://www.euro-petrole.com/docs/260709_143700_cDSEKQyr_document.pdf
- [8] <https://www.geotech-fr.org/sites/default/files/rfg/article/89-6.pdf>
- [9] Ficher de la région de SBAA, 2007.
- [10] A. Moussaoui, Adaptation de la qualité du kérosène produit de l'unité 10 de RA1/K pour la production LAB, Projet professionnel de fin de formation IAP, 2017.
- [11] M. Boulfefel, Etude préventive sur la corrosion des chaudières au niveau du complexe RA1/K, Mémoire de master, Université 8 Mai 1945 Guelma, 2022.
- [12] F. Z. Gharbi, A. Chalabi, Optimisation des paramètres de fonctionnement de la colonne de distillation atmosphérique 10-C-1 au niveau du complexe RA1/K pour maximiser le rendement en gasoil, Mémoire de fin de formation de professionnalisation en Raffinage et Pétrochimie, 2019.
- [13] Manuel opératoire de l'unité de séparation et traitement des gaz (Skikda).
- [14] B. Boulahjal, Profile de température dans la chaudière, Projet professionnel de fin de formation pour l'obtention du Diplôme Ingénieur spécialisé en Raffinage, Institut Algérien du pétrole-Boumerdes, 2017.
- [15] Aval Naftec spa Raffinerie de Skikda « Présentation de la Raffinerie de Skikda », 2008.
- [16] P. Wuithier, Isomérisation des paraffines, Raffinage et génie chimique, Edition technip, 2^{ème} édition, Tome 1, 1972, p 852.

- [17] Lahmaza, Etude vérificative des performances de catalyseur ATIS-2L de l'unité d'isomérisation de Skikda (RA1/K), Mémoire de master, Université Badji Mokhtar-Annaba, 2017.
- [18] J. P. Wauquier, Pétrole brut, produits pétroliers, schémas de fabrication, TECHNIP. Paris : Publication de l'institut Français du pétrole, 1994.
- [19] J. C. Guibet, Carburants liquides, Techniques de l'Ingénieur, traité Génie énergétique référence: BE 8 545.
- [20] P. Leprince, Procédés de transformation, TECHNIP. Paris: Publication de l'institut Français de pétrole, 1998.
- [21] Documentation d'interne RA1/K, Manuel operating, 2014.
- [22] Documentation d'interne RA1/K, Manuel opératoire pour Unité-I hydro traitement du naphta léger (UNIT NO : 700).
- [23] « Process Description For Light Naphta Isomerisation Unit (701 /703) », 2013, doi: DOC No: 6648-0701-5-ps-dt-0001-F.
- [24] Documentation d'interne RA1/K, Manuel opératoire pour Unité d'isomérisation du naphta léger (UNIT NO : 701).
- [25] B. S. Greensfelder, The Mecanism of Catalytic Cracking, Advances in chemistry, Progress in petroleum technology, Chapter 2pp 3-12, 1951.
- [26] « Manuel Operatoire pour unites d'isomerisation 701 et 703 », Samsung Engineering, Skikda, 2013, doi : DOC No : 6648-0701-5-PS-OM-0001-1.