



RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ DE 20 AOÛT 1955 - SKIKDA

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

DÉPARTEMENT DE GÉNIE DES PROCÉDÉS

## Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de :

### Master

**Filière** : Génie des Procédés

**Spécialité** : Génie Chimique

## Etudes Des Performances Du Catalyseur (ISOXYL-MPH) De L'Unité D'Isomérisation (U-500) De La Raffinerie De SKIKDA RA1K

Réalisé par : -Ameur Zaimeche Fares.  
-Boudekhane Boubeker.

Soutenu le 23/06/2026, devant le jury suivant :

N°	Nom et Prénom	Grade	Établissement d'affiliation	Qualité
1	Chenouf.M	MCB	Université de 20 Août 1955 - Skikda	Encadrant
2	Guendouz.S	MCB	Université de 20 Août 1955 - Skikda	Président
3	Bekouche.K	MCB	Université de 20 Août 1955 - Skikda	Examinateur
4	Khelfaoui.M	MCA	Université de 20 Août 1955 - Skikda	Examinateur

Année Universitaire 2025- 2026.



# Remerciements

*Tout d'abord, louange à Allah le tout puissant qui nous avoir donné la volonté, le courage et la patience pour réaliser ce travail. On adresse toute notre profonde gratitude, nos respects et nos plus vifs remerciements à nos encadreurs au sein de l'université de Skikda Mme. CHENOUF Meriem ainsi que tous ceux qui nous ont offert leur aide Au niveau de la raffinerie de Skikda RA1K, On adresse nos vifs et sincères remerciements à l'ensemble des travailleurs au niveau de la raffinerie de Skikda et particulièrement de l'unité 400 et 500.*

*On ne doit pas oublier l'aide de tous les enseignants du département de génie des procédés qui nous ont aidés par le fruit de leurs connaissances durant notre cursus.*

*Enfin, nos remerciements particuliers vont à nos parents qui nous encouragent toujours, et qui ont toujours été présents auprès de nous dans les bons comme dans les moments difficiles.*

*Merci à tous.*





# DEDICACE

*Je remercie Dieu Tout-Puissant de m'avoir donné la  
capacité d'accomplir ce modeste travail.*

*Je dédie ce modeste travail aux deux êtres qui me sont très  
chers dans cette vie, à savoir mon père et ma mère. Je leur  
dis merci mon père du fond de mon cœur pour ton  
éducation, ton sacrifice, ton assistance et pour ce tu m'as  
fait et qui m'a permis d'avoir cette réussite et ce bonheur.*

*Je te dis merci et mille fois merci maman pour ta patience,  
ton courage et ton sacrifice pour moi.*

*À ma merveilleuse femme épouse, qui m'a toujours soutenu  
dans les bons comme dans les mauvais moments, et à mes  
deux chères filles.*

*Avec toute ma fidélité et tout mon amour pour vous, mes  
parents, je ne pourrai jamais égaler votre mérite.*

*A mes frères.*

AMEUR ZAIMECHE Fares





# DEDICACE



*Je dédie ce mémoire de fin d'étude en  
signe de respect, d'amour et de  
reconnaissance :*

*A mes très chers parents en témoignage de  
mon éternelle reconnaissance*

*A ma femme*

*A mes deux enfants et ma petite fille*

*A mes frères*

*A ma sœur*

*A mes chers amis avec qui j'ai partagé tous  
les bons et mauvais moments*

**B. BOUDOKHANE**



## *Résumé*

### ملخص

أجريت دراستنا في مصفاة سكيكدة، وتحديدًا في وحدة تحويل الإكلزولين (الوحدة 500)، حيث هدفت الزيارة إلى فهم مبدأ تشغيل الوحدة، والتعرف على معداتها، ومخطط تدفق العمليات، ومراحل المعالجة المختلفة، بالإضافة إلى معايير التصميم والتشغيل، والمواد الأولية، والمنتجات النهائية؛ كما يهدف هذا العمل إلى دراسة أداء محفز تحويل الإكلزولين، وحساب موازنة الكتلة والحرارة، وإجراء دراسة تحقق من قسم التفاعل، ثم مقارنة النتائج المتحصل عليها مع معايير التصميم وتفسيرها، مع التركيز على الكلمات المفتاحية التالية: تحويل الزيلين، البنزين، التولوين، المركبات غير العطرية، والزيوليت

الكلمات المفتاحية: تحويل الزيلين، البنزين، التولوين، المركبات غير العطرية، الزيوليت

### Résumé

Notre étude a été menée à la raffinerie de Skikda RA1K, plus précisément au niveau de l'unité d'isomérisation des xylènes (U-500), où notre séjour avait pour objectif de comprendre son principe de fonctionnement, ses équipements, son schéma de procédé, ses différentes sections de traitement, ainsi que les paramètres de conception et les données actuelles relatifs à l'alimentation et aux produits finis. Le présent travail consiste à évaluer les performances du catalyseur d'isomérisation des xylènes (ISOXYL MPH), à calculer les bilans matière, et à réaliser une étude vérificative de la section réactionnelle de l'unité U-500, avant de comparer les résultats obtenus avec les paramètres de conception et de les interpréter.

**Mots clés :** Isomérisation, Xylènes, Benzène, Toluène, Non aromatique, Zéolithes

### Abstract

Our study was carried out at the Skikda RA1K Refinery, specifically in the xylene isomerization unit (U-500), where our stay aimed to understand its operating principle, equipment, process flow diagram, various treatment sections, as well as the design and current parameters related to feedstocks and finished products. The present work focuses on evaluating the performance of the xylene isomerization catalyst (ISOXYL MPH), calculating the material balance, and conducting a verification study of the reaction section of the U-500 unit, after which the obtained results were compared with the design parameters and interpreted accordingly.

**Key words:** Isomerization, Xylenes, Benzene, Toluene, No aromatic, Zeolites



# Sommaire

## Table des matières

### Liste des tableaux

### Liste des figures

### Liste des abréviations

### Introduction générale .....1

### Chapitre I : Présentation et historique de la raffinerie de Skikda.

#### I.1 Vue historique sur l'organisation de l'activité raffinage .....2

#### I.2 La Raffinerie de Skikda (RA1/K).....2

##### I.2.1 Présentation de la Raffinerie de Skikda.....2

###### a) Situation géographique.....3

###### b) Organigramme de la RA1/K.....4

##### I.2.2 L'objectif de la RA1/K.....4

##### I.2.3 Les principales installations de la RA1/K.....5

##### I.2.4 Présentation des différentes unités de production .....5

#### I.3 Programme de réhabilitation - modernisation et adaptation des installations de la raffinerie de Skikda.....8

##### I.3.1 Projet de réhabilitation et adaptation de la raffinerie de Skikda.....8

##### I.3.2 Capacités de traitement et de production après la réhabilitation de la RA1/K.....11

##### I.3.3 Interconnexions de la RA1K au sein du pôle hydrocarbures de Skikda.....12

### Chapitre II : Description de l'unité d'Isomérisation des xylènes.

#### II.1 Les xylènes .....13

##### II.1.1-Généralités .....13

##### II.1.2 Historique .....13

##### II.1.3 Utilisation .....13

##### II.1.4 Propriétés physico-chimique .....15

##### II.1.5 Production des xylènes.....15

###### II.1.5.1 Production des aromatiques C8.....15

###### II.1.5.2 Procédés de séparation des xylènes .....16

###### II.1.5.2.1 Procédé complet de traitements des aromatiques.....16

###### II.1.5.2.2 Production de paraxylène.....17

###### II.1.5.2.3 Différents procédés de séparation de paraxylène .....17

###### II.1.5.2.3.1 Séparation du paraxylène par cristallisation .....17

II.1.5.2.3.1 Séparation du paraxylène par adsorption .....	18
II.1.6 Isomérisation des xylènes.....	18
II.2 Description de l'unité d'Isomérisation U-500.....	18
II.2.1 Procédé d'isomérisation des xylènes.....	18
II.2.1.1. But de procédé .....	18
II.2.1.2. Description du procédé .....	19
II.2.1.2.1 Section de réacteur d'isomérisation .....	19
II.2.1.2.2 Section déheptaniseur .....	20
II.2.1.2.3 Section de débutaniseur .....	20
II.2.2 Spécifications du procédé .....	21
II.2.2.1 Chimie du procédé .....	22
II.2.2.2 Types de réaction .....	23
II.2.2.3 Température .....	26
II.2.2.4 Pression et rapport moléculaire H <sub>2</sub> /HC .....	26
II.2.2.5 Vitesse spatiale horaire .....	27
II.2.2.6 Charge .....	28
II.2.2.7 Poisons de catalyseur .....	28
II.2.2.7.1 Non-aromatiques saturés .....	28
II.2.2.7.2 Halogènes (Chlorures) .....	28
II.2.2.7.3 Eau .....	28
II.2.2.7.4 Oléfines .....	29
II.2.2.7.5 Autres contaminants .....	29
II.2.3 Schéma descriptif de l'unité d'isomérisation (U 500).....	29

### **Chapitre III : Catalyseur industriel d'isomérisation**

III.1 Introduction.....	32
III.2 Evolution des procédés catalytiques.....	32
III.3 Catalyse hétérogène .....	33
III.3.1Notions de catalyse hétérogène.....	33
III.3.2Définition du catalyse hétérogène .....	33
III.3.3Principe du catalyseur hétérogène.....	33
III.4 Différentes étapes d'une réaction catalytique.....	34
III.5Principaux types de catalyseur en raffinage.....	35
III.6Le choix d'un catalyseur.....	37

III.6.1 Mécanisme de catalyse. ....	37
III.6.2 Détermination des propriétés catalytiques .....	38
III.6.3 Structure de catalyseur .....	38
III.7 Historique sur les catalyseurs zéolithiques.....	38
III.7.1 Caractéristiques et applications des Zéolithes .....	39
III.7.2 Présentation du catalyseur ISOXYL MPH .....	40
III.7.3 Structure des zéolithes ZSM .....	41
III.7.4 Spécification du catalyseur de l'unité d'isomérisation .....	42
III.7.5 Sélection de forme des zéolithes .....	42
III.7.6 Propriétés de l'ISOXYL MPH / formation du paraxylène .....	43
III.7.8 Avantages de produit .....	44
III.7.8 Les performances du design de l'unité d'isomérisation U-500 .....	44

## **Chapitre IV : Partie pratique**

IV.1 Problématique.....	45
IV.2 But de l'étude.....	45
IV.3 Méthodologie de l'étude .....	45
IV.4 Evolution des paramètres opérations .....	46
IV.5 Calcul des performances du catalyseur .....	49
IV.6 Applications numérique .....	51
<b>Conclusion générale</b> .....	58

## **BIBLIOGRAPHIE**

## **ANNEXES**

## Liste des tableaux

<i>N° Tableau</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
Tableau I.1	Les capacités de traitement et de production avant et après la réhabilitation de la RA1/K	11
Tableau II.1	Données thermodynamiques des xylènes	15
Tableau II.2	Répartition de la production mondiale de xylène en 1994	16
Tableau III.1	Liste de publication traitent de l'isomérisation sur catalyseur solides	36
Tableau III.2	Spécification du catalyseur de l'unité d'isomérisation	42
Tableau III.3	Les performances et les paramètres de l'unité d'isomérisation	44
Tableau IV.1	Suivi de charge	46
Tableau IV.2	Les données de base pour les constituants liquides	47
Tableau IV.3	Les données du gaz de recyclage	47
Tableau IV.4	Les température entrée et sortie du réacteur	48
Tableau IV.5	Les pressions entrée et sortie du réacteur	48
Tableau IV.6	Données de base pour les constituants liquides et gazeux	51
Tableau IV.7	Données de calcul de la LHSV	51
Tableau IV.8	Données de calcul du rapport (H <sub>2</sub> /HC)	52
Tableau IV.9	Données de calcul des conversions de l'EB	53
Tableau IV.10	Données de calcul des rendements en xylène	54
Tableau IV.11	Données de calcul des pertes en xylène	55
Tableau IV.12	Données de calcul de L'approche d'équilibre	56

## Liste des figures

<i>N° Figure</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
Figure I.1	Situation géographique de la RA1/K	3
Figure I.2	Organigramme de la RA1K	4
Figure I.3	Configuration avant la réhabilitation de la raffinerie	9
Figure I.4	Configuration finale de la raffinerie	10
Figure I.5	Les interconnexions de la RA1K au sein du pôle hydrocarbures	12
Figure II.1	Représentation des molécules OX, MX, PX, et Ethyl-benzène	13
Figure II.2	Principales utilisations des isomères du xylène	14
Figure II.3	Schéma de base des traitements des aromatiques	17
Figure II.4	Schéma simplifié de la boucle aromatique servant à la production de PX	17
Figure II.5	Mécanisme intramoléculaire d'isomérisation des xylènes	23
Figure II.6	Mécanisme intermoléculaire d'isomérisation des xylènes	23
Figure II.7	Détection et quantification de l'isomérisation mon-moléculaire et bimoléculaire	24
Figure II.8	Mécanisme de dismutation des xylènes via le carbocation benzylique intermédiaire	25
Figure II.9	Section réactionnelle	29
Figure II.10	Section de la colonne 500-C-51 DEHEPTANISEUR	30
Figure II.11	Section de la colonne 500-C-52 DEBUTANISEUR	31
Figure III.1	Historique des catalyseurs de raffinage	32
Figure III.2	Principe de catalyseur hétérogène	34
Figure III.3	Différents types d'une réaction catalytique	35
Figure III.4	Mécanisme de catalyse	37
Figure III.5	Structure du catalyseur	38

Figure III.6	Catalyseur d'isomérisation du xylène ISOXYL MPH	40
Figure III.7	Représentation 3D de la zéolithe ZSM-5	40
Figure IV.1	La vitesse spatiale LHSV	52
Figure IV.2	L'évolution du rapport H <sub>2</sub> /HC	53
Figure IV.3	La conversion de l'éthyle benzène	54
Figure IV.4	L'évolution des rendements en xylène	55
Figure IV.5	L'évolution des pertes en xylène	56
Figure IV.6	L'évolution du pourcentage de l'équilibre de paraxylène	57

## Liste des abréviations

**EB** : Ethylbenzène

**OB** : Ortho-benzène

**PX** : Paraxylène

**MX** : Méta-xylène

**BTX** : Benzène ; Toluène ; Xylène

**TMB** : Tri méthylbenzène

**HC** : Hydrocarbure

**X<sub>R</sub>** : Xylène réactif

**RA1K** : Raffinerie aval 1 SKIKDA

**LHSV** : Vitesse spatial horaire de liquide

**ZSM-5** : Zéolite Socony Mobil-5

**HC** : Hydrocarbure

**L** : débit massique de la charge[kg/h]

$\Delta H$  : Enthalpie [Kcal/kg].

$\Delta S$  : L'entropie (j/mol)

$\Delta G_0$  : variation d'enthalpie libre standard.

**MW** : Poids moléculaire (Kg/Kmol)

**M<sub>H2</sub>** = Pourcentage molaire de H<sub>2</sub> dans le gaz de recyclage

**PNA** : Paraffine – Naphtène - Aromatique

**K<sub>uop</sub>** : facteur de caractérisation

**T<sub>eb (moy)</sub>** : température moyenne d'ébullition (k)

**d** : densité

**C<sub>p</sub>** : Chaleur spécifique (Cal/mol.°k)

**PX<sub>ate</sub>** : Approche d'équilibre du paraxylène (%)



# Introduction Générale

## *Introduction générale*

Les procédés chimiques ont très souvent recours à la catalyse, pour augmenter les vitesses de transformation, améliorer la sélectivité de la réaction et accroître la productivité. Les solutions offertes par la catalyse sont pourtant bien plus ambitieuses, elles peuvent contribuer également à des économies d'énergie, de matières premières et d'investissement.[1]

La catalyse en général est la pierre angulaire de l'industrie chimique. En effet près de 80 % des procédés que l'industrie chimique a mis en œuvre font appel à la catalyse. L'industrie du raffinage et de la pétrochimie n'auraient pas connu l'essor actuel sans la découverte de nouveaux catalyseurs. Une meilleure formulation et une meilleure composition des essences (meilleur indice d'octane) ont été rendues possibles à la suite du développement de catalyseurs d'isomérisation et d'aromatization des paraffines.[2]

L'isomérisation des xylènes est une réaction qui a beaucoup suscité l'intérêt des chercheurs et des industriels ces deux dernières décennies, vu la demande sans cesse croissante. Annuellement, elle sera, durant la prochaine décennie de 18 millions de tonnes pour le para xylène. Les recherches sont axées dans la chimie du solide afin de développer de nouveaux matériaux catalytiques actifs, sélectifs et stables, d'une part, économiques et écologiques, d'autre part. Toutes visent une performance accrue, un meilleur respect de l'environnement et une diminution de la facture énergétique.[5]

La présente étude, porte sur l'étude de la section d'isomérisation du xylène et désalkylation de l'éthylbenzène au sein de la raffinerie de Skikda RA1K.

Le manuscrit de ce mémoire est organisé en trois parties :

- La partie théorique, sera consacrée aux procédés d'isomérisation.
- La partie technologique propose un aperçu général comprenant la description du procédé, la section du réacteur d'isomérisation, la section du déhéptaniseur, la section du débutaniseur, ainsi que les propriétés physiques et les performances du catalyseur zéolithe ZSM-5 utilisé pour l'isomérisation.
- La partie pratique, présente l'objectif visé par notre étude, consacré au :
  - ✓ Calcul du bilan matière de l'unité.
  - ✓ Etude vérificative de l'unité.



**Chapitre I :**  
**Présentation Et Historique**  
**De La Raffinerie De Skikda**  
**RAIK**

## **I.1. 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 crée par 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 décret 87 fut créé l'entreprise nationale **NAFTEC** de l'entreprise nationale NAFTAL et mise en place le 02 janvier 1988. Elle a 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 présenté sur l'ensemble de trois raffineries avec la direction générale.

Actuellement l'entreprise nationale de raffinage de pétrole gère l'ensemble des quatre raffineries se trouvant dans les villes de : Skikda, Alger, Arzew, Hassi Messaoud. La capacité totale de transformation de l'entreprise est de 26 491 100 t/ans.[1]

## **I.2. La raffinerie de Skikda (RA1/K)**

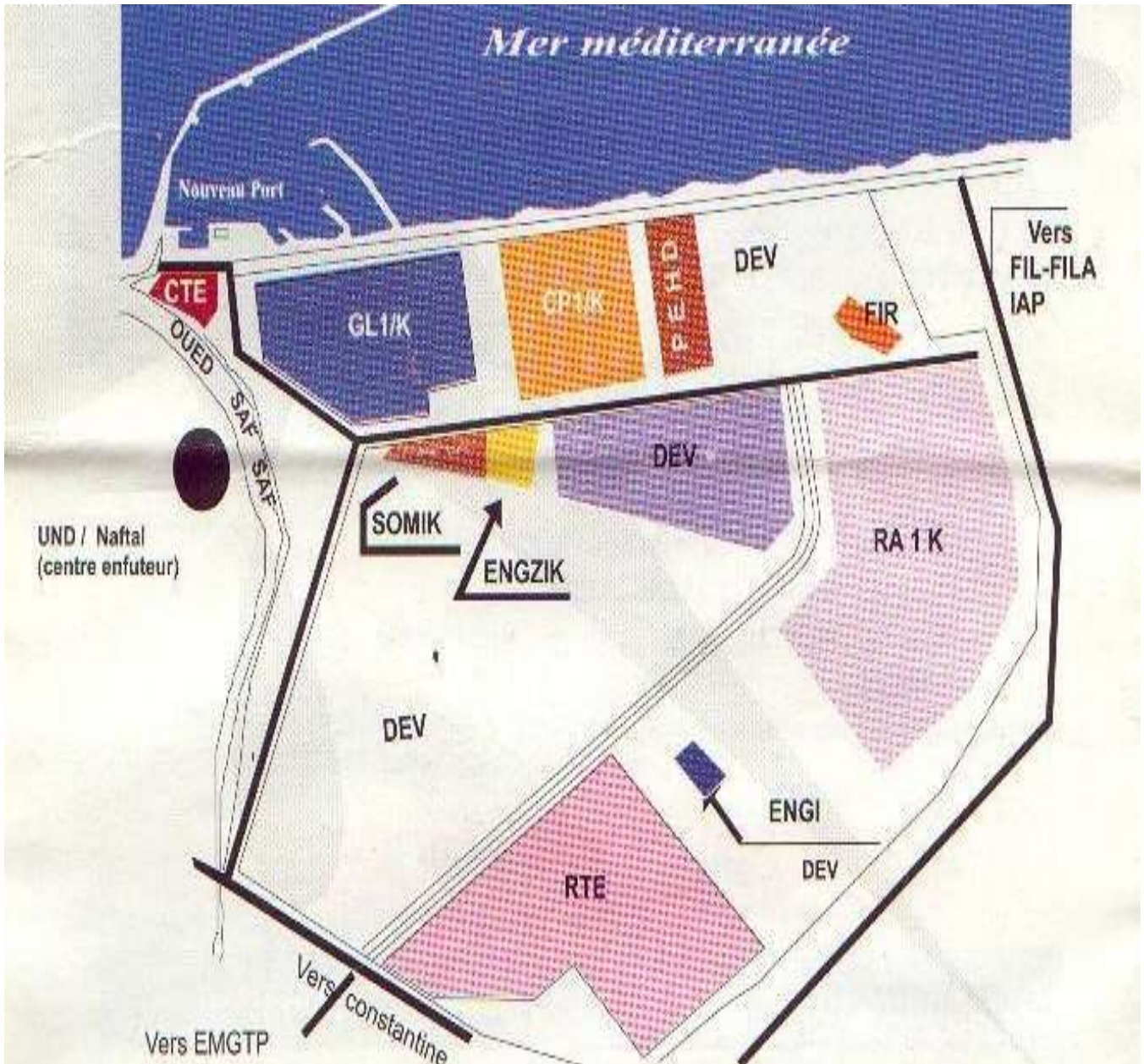
### **I.2.1. Présentation de la raffinerie de Skikda**

Le complexe de raffinerie de pétrole de Skikda, baptisé RA1/K, a pour mission de transformer le pétrole brut provenant de Hassi Messaoud 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).[7]

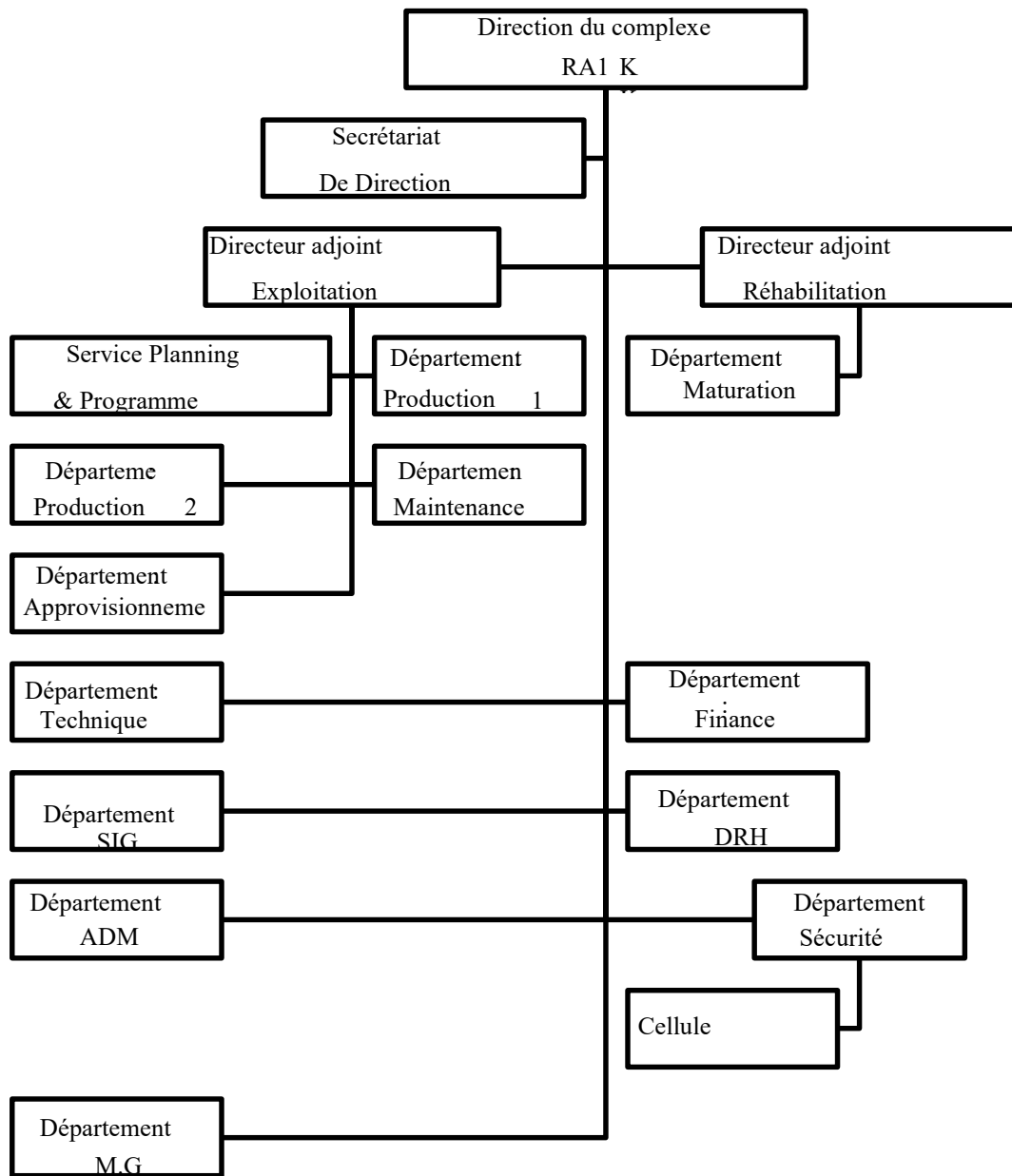
**a) Situation géographique**

Cette raffinerie est située dans la zone industrielle à 7 Km à l'Est de Skikda et à 2 Km de la mer (Figure 1.1), elle est aménagée sur une superficie actuelle égale à 256 hectares avec un effectif à l'heure actuelle de 1550 travailleurs environ. Elle est alimentée en brut algérien par l'unité de transport-Est de Skikda, qui est une station intermédiaire de Hassi Messaoud. Le complexe est alimenté par un pipe-line de longueur de 760 km.[6]



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

**b) Organigramme de la RA1K**



**Figure I.2 : Organigramme de la RA1K**

**I.2.2 L'objectif de la RA1K**

Les deux objectifs principaux de cette raffinerie sont de :

- 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.[1]

### I.2.3 Les principales installations de la RA1K

La raffinerie est divisée en différentes zones et en outre elle comprend 16 unités de production :

- 02 de distillation atmosphérique (TOPPING), Unité 10 et 11.
- Unité 100 de prétraitement et de reforming catalytique (Magnaforming).
- Unité 101/103 de prétraitement et de reforming catalytique (Platforming).
- Unité 30/31 et 104 : gaz plant (traitement et séparation des gaz GPL).
- Unité 200 d'extraction et de fractionnement des aromatiques.
- Unité 400 de cristallisation et séparation du paraxylène.
- Unité 70 de distillation sous vide (production des bitumes).
- Unité 700/701 et 702/703 de l'isomérisation des xylènes.
- Unité C.T.E 1050 : centrale thermique électrique et utilités (C.T.E 1).
- Centrale thermique électrique et utilités (C.T.E 2).
- Unité 900 de la production d'hydrogène.
- Unité 600 de stockage, mélange et expédition (MEL.EX) ; MELEX nord, Est et sud.[8]

### I.2.4 Présentation des différentes unités de production

#### - Unité de distillation atmosphérique U10-11

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). Elles traitent le brut de Hassi Messaoud pour avoir les produits suivants : G.P.L, Iso-pentane, Naphta A, Naphta B (65°-150°) Naphta C (150°- 180°) Kérosène (180° -225°) Gasoil léger (225°-320°) Gasoil lourd (320°-360°) Résidu (>360°).

#### - Unité de Magnaforming U100 et Platforming U101 et 103 :

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), les deux unités ont pour but de transformer le naphta moyen obtenu du Topping en réformât utiliser comme charge pour les unités d'aromatiques (unité200 et 400). Cette transformation a pour conséquence une augmentation de l'indice d'octane de 45 à 99 permet ainsi d'utiliser le réformât obtenu pour la fabrication des essences.[7]

#### - Unité d'extraction des aromatiques U200

L'installation d'extraction des aromatiques a été projeté pour extraire de l'essence réformée des aromatiques qui seront fractionnées par la suite en benzène et toluène très pures.

La charge est constituée par la coupe de réformât léger provenant directement de la colonne C5 splitter du réformât de l'unité 100.

- **Unité de séparation du paraxylène U400**

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), elle 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. [1]

- **Unité d'isomérisation d'xylènes U500**

Cette unité sera détaillée dans le chapitre II.

- **Unité de production de bitume U70**

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

- 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.

- **Unités de séparation et traitement des gaz U30-31-104**

Ces unités sont destinées à traiter les gaz liquides venant des unités 10, 11,100 et 103.

- **Unité 30/31**

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.

- **Unité Melex U600**

La raffinerie possède une capacité de stockage de 2.500.000 T/ans environ. L'unité comprend les équipements nécessaires au mouvement Blending et exportation des produits finis.

L'évacuation des produits finis se fait par un réseau de canalisation vers les deux ports de Skikda, Les dépôts G.P.L. et carburants de Skikda ainsi que le centre installation intégrée de distribution du KHROUB (Constantine).

L'évacuation du bitume routier se fait quant à elle par camions et par pipeline vers le port. La majorité des produits finis est obtenue à partir de mélange de plusieurs produits de base, car il serait difficile d'obtenir directement (tout en restant dans les limites de la rentabilité) des produits répondant aux spécifications.[6]

- **Unité 1050 : centrale thermoélectrique (CTE)**

C'est le système nerveux de la raffinerie, la CTE se compose de 11 sections à savoir : La section 63 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-gaz.

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 (N<sub>2</sub>).

La section de production de l'électricité.[6]

- **Unité 1020 : Tour de refroidissement**

Elle satisfait d'une manière continue les besoins de la raffinerie en eau de refroidissement, en travaillant en circuit fermé. Les eaux polluées et chaudes provenant des unités de production sont traitées chimiquement afin d'éliminer les acides chlorhydriques HCL entraînés dans le circuit puis refroidies à l'aide d'une batterie d'aéroréfrigérant et enfin renvoyées vers les différentes unités aux moyens des pompes.

- **Unité 1110 : l'azote**

L'azote est produit à partir de l'air atmosphérique, ce dernier est aspiré puis comprimé à 7,7 bars par des compresseurs (généralement avec des compresseurs à membrane). L'oxygène est éliminé en deux étapes.

- **Unité 1060 : Circuit vapeur (HP, MP, BP)**

Elle assure les besoins de la raffinerie en vapeur selon trois (03) gammes :

- Vapeur haute pression.
- Vapeur moyenne pression.
- Vapeur basse pression.

La vapeur produite dans les grandes chaudières à partir de l'eau des condenseurs provenant de circuits vapeurs dans l'unité de production.

#### **- Unité 1080 : Air comprimé**

L'air atmosphérique est aspiré à travers deux (02) filtres puis comprimé par deux (02) compresseurs.

Une partie de cet air filtré comprimé est envoyé vers les différentes unités de production et l'autre partie subite un séchage à travers un lit d'alumine peut être utilisé dans le système de régulation pneumatique dans les différentes unités de production.

#### **- Unité 63 de déminéralisation**

L'unité 63 est désignée pour déminéralisation de l'eau dessalée provenant des CP1K ou GNL pour l'alimentation des chaudières et les autres unités.

#### **- Laboratoire de contrôle**

Le service laboratoire dépend du département technique, le laboratoire de la raffinerie est un laboratoire de control des unités et d'analyse des produits finis commercialisés soit vers le marché extérieur, soit vers le marché intérieur.[7]

### **I.3. Programme de réhabilitation – modernisation et adaptation des installations de la raffinerie de Skikda**

A l'effet de :

- Augmenter le niveau de sécurité des installations de la Raffinerie.
- Lever les contraintes d'exploitation.
- Adapter l'outil de production à l'évolution des spécifications des produits raffinés (normes européennes).
- Augmenter les capacités de raffinage de pétrole brut et de production des aromatiques, produits à très forte valeur ajoutée.
- Moderniser le réseau électrique.
- Moderniser l'instrumentation.

#### **I.3.1 Projet de réhabilitation et adaptation de la raffinerie de Skikda**

- 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 paraxylène et d'une unité d'isomérisation des xylènes.
- Construction de deux unités d'isomérisation des naphas permettant de disposer d'une base à haut indice d'octane (2 x 347.000 TM/AN).

Les Figures 1.3 et 1.4 illustrent les configurations de la raffinerie de Skikda avant et après réhabilitation.[6]

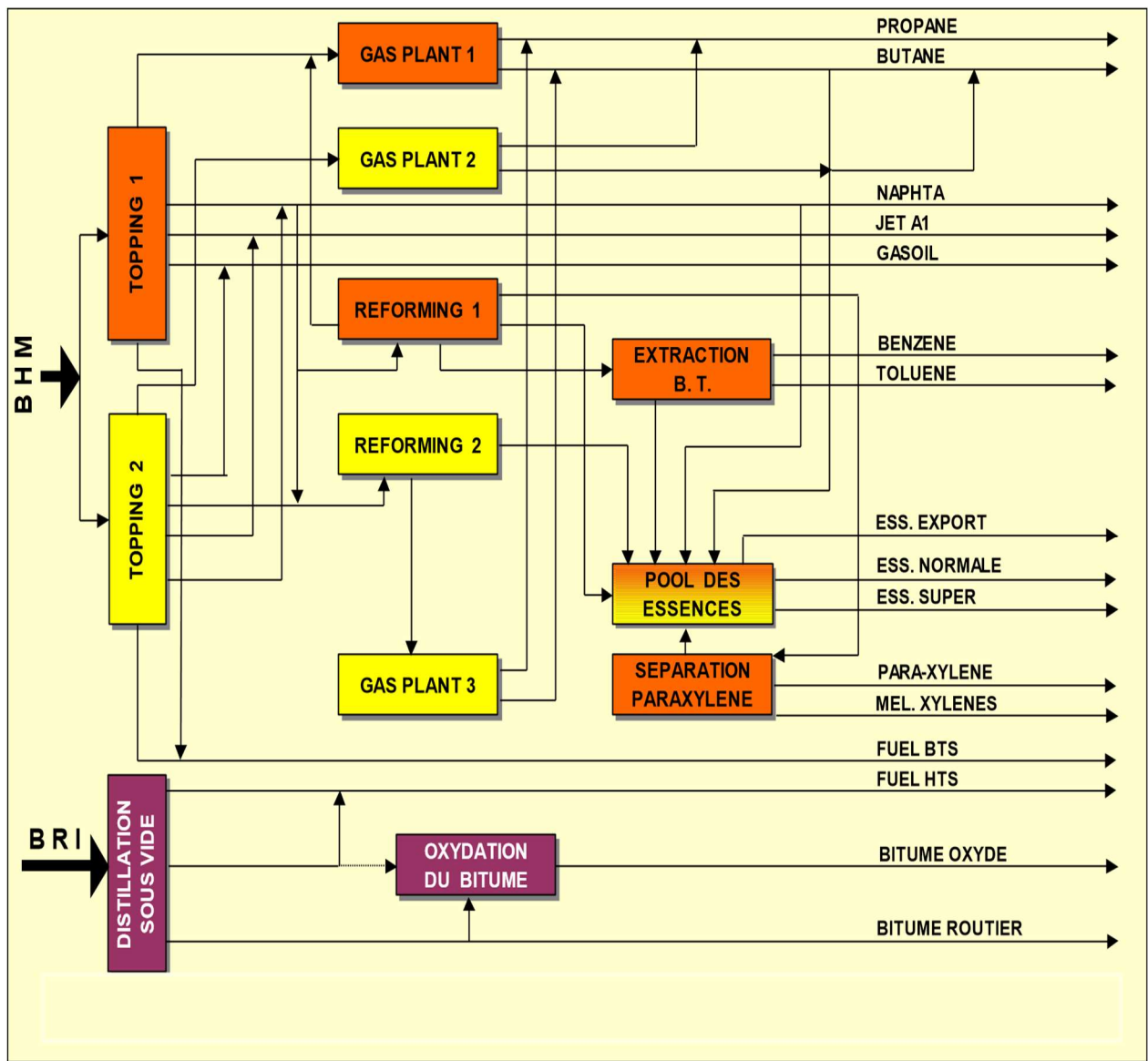


Figure I.3 : Configuration avant réhabilitation de la raffinerie

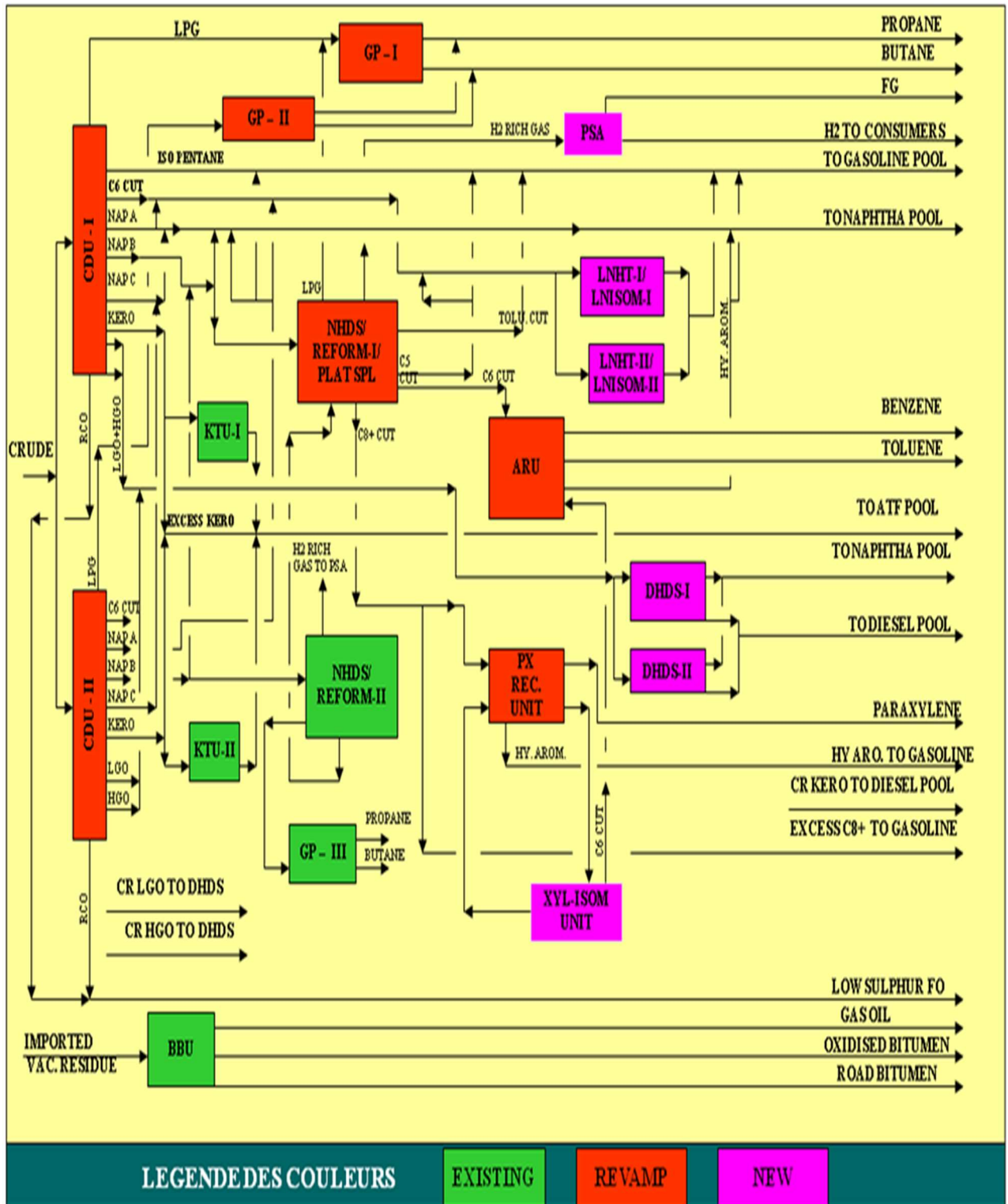


Figure I.4 : Configuration finale de la raffinerie.

### I.3.2. Capacités de traitement et de production avant et après la réhabilitation de la RA1K

Le tableau suivant donne la relation de tonnages entre les matières premières utilisées et les différents produits finis.[1]

**Tableau I.1:** Les capacités de traitement et de production avant et après la réhabilitation de la RA1/K.

Unité : (Tonne/an)	Avant réhabilitation	Post réhabilitation	Quantités Additionnelles	
	<b>Capacité de traitement</b>			
<b>Pétrole brut</b>	<b>15 000 000</b>	<b>16 500 000</b>	<b>1 500 000</b>	<b>10%</b>
<b>Brut réduit importé</b>	<b>277 000</b>	<b>277 000</b>	-	-
	<b>Capacité de Production</b>			
<b>GPL</b>	<b>608 000</b>	<b>747 768</b>	<b>139 768</b>	<b>23%</b>
<b>Essences</b>	<b>1 718 000</b>	<b>2 135 400</b>	<b>417 400</b>	<b>24%</b>
<b>Naphta</b>	<b>1 943 000</b>	<b>2 009 120</b>	<b>66 120</b>	<b>3%</b>
<b>Kérosène</b>	<b>1 500 000</b>	<b>1 500 000</b>	-	-
<b>Gasoil</b>	<b>3 622 000</b>	<b>4 713 968</b>	<b>1 091 968</b>	<b>30%</b>
<b>Fuels</b>	<b>5 038 000</b>	<b>4 777 664</b>	<b>-290 336</b>	<b>-6%</b>
<b>Benzène</b>	<b>90 000</b>	<b>197 100</b>	<b>107 100</b>	<b>119%</b>
<b>Toluène</b>	<b>5 000</b>	<b>16 900</b>	<b>11 900</b>	<b>238%</b>
<b>Paraxylène</b>	<b>38 000</b>	<b>220 100</b>	<b>182 100</b>	<b>479%</b>
<b>Bitumes</b>	<b>145 000</b>	<b>145 000</b>	-	-

### I.3.3 Interconnexions de la RA1K au sein du pôle « hydrocarbures de Skikda »

La figure suivante schématise les interconnexions de la RA1K au sein du pôle hydrocarbures de Skikda.[7]

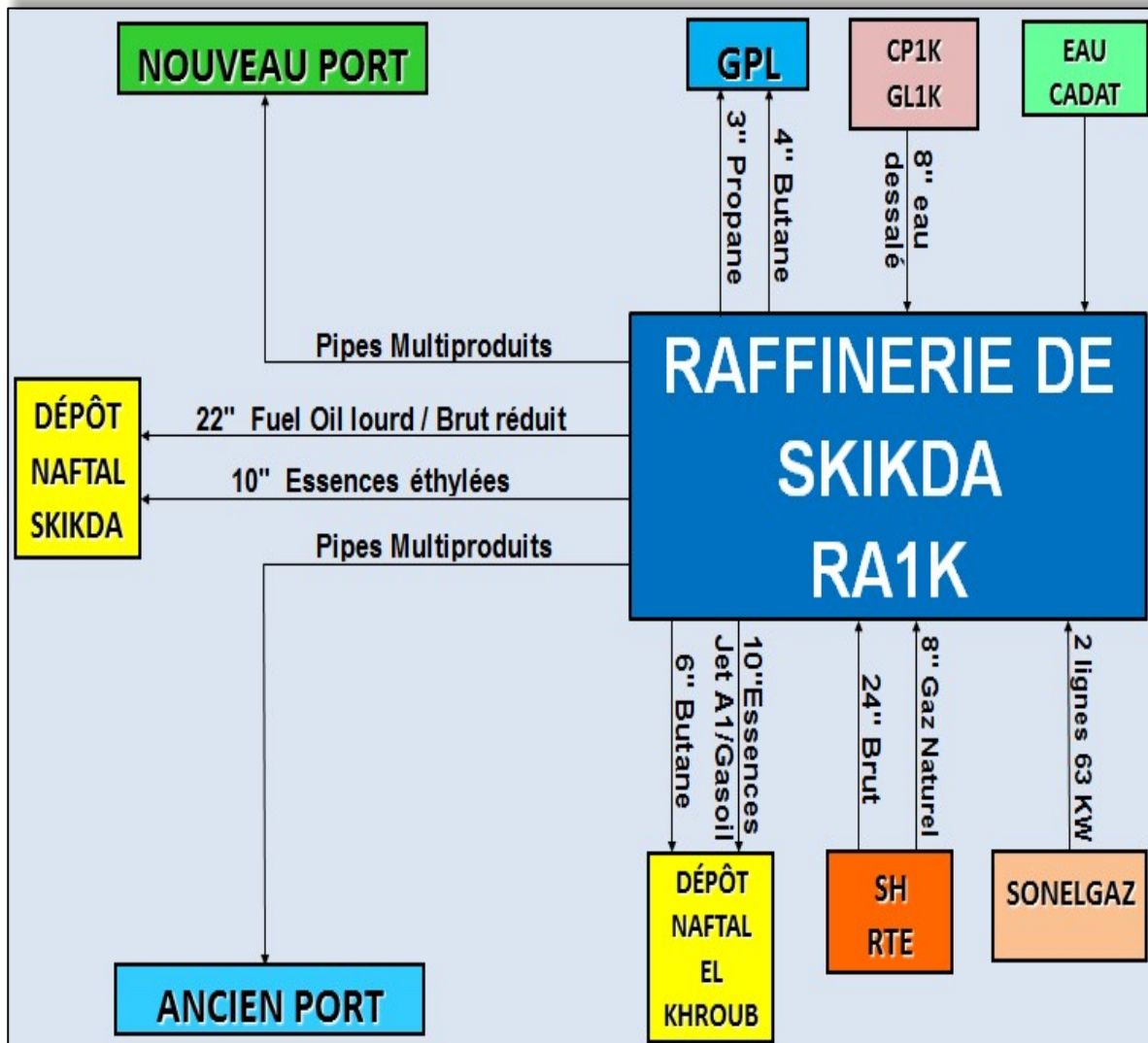


Figure I.5 : les interconnexions de la RA1K au sein du pôle hydrocarbures de Skikda.

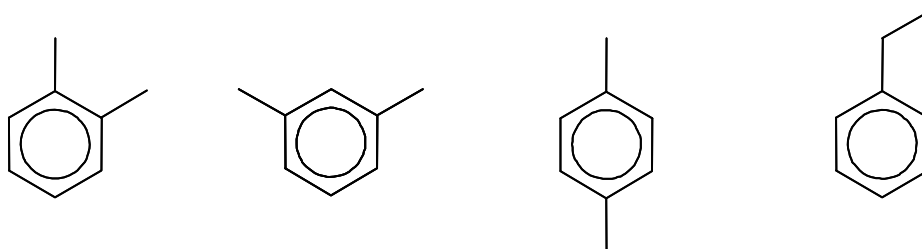


Chapitre II :  
Description De L'Unité D'isomérisation U-500

## II.1. Les xylènes

### II.1.1. Généralités

Le terme xylène désigne le diméthyle-benzène qui est un dérivé du benzène. De formule  $C_8H_{10}$ , les xylènes se trouvent en général sous la forme d'un mélange de composés aromatiques dont le point d'ébullition est compris entre 135 et 145 °C. Ce mélange est principalement constitué des trois isomères du diméthyle-benzène (ortho, méta et paraxylène) et d'éthylbenzène :[4]



**Figure II.1 :** Représentation des molécules d'ortho xylène (OX), de méta xylène (MX), de paraxylène (PX) et d'éthylbenzène (EB)

### II.1.2. Historique

Les xylènes ont été découverts en 1850 dans des essences naturelles de bois par Cahours. Ils tirent leur dénomination du grec xylon qui signifie bois. De 1865 à 1877, les différents isomères du xylène ont été mis en évidence.

Les xylènes ont d'abord servi comme solvant dans l'industrie chimique et dans la parfumerie puis de matière première à l'industrie pharmaceutique.

Cependant, la séparation des trois isomères étant difficilement réalisable à cause de leurs propriétés physico-chimiques trop proches, les niveaux de pureté et les quantités produites étaient trop faibles pour assurer le développement d'une chimie des xylènes. L'apparition de l'industrie pétrolière de masse au début du 20-ème siècle a permis le développement d'une chimie des  $C_8$  aromatiques qui, dans les années soixante s'est fortement développée avec la généralisation du reformage catalytique dans les raffineries et l'apparition de nouvelles méthodes de séparation. L'industrie pétrochimique pouvait dès lors fournir une quantité suffisante de xylènes pour qu'une chimie basée sur ces composés se développe.[9]

### II.1.3. Utilisation

La forme simple de ces molécules de xylène en fait des substances de base de la pétrochimie, de la plasturgie et d'autres chimies plus spécialisées.

Le xylène technique (ou commercial) est un mélange des quatre isomères aromatiques en  $C_8$ . Il est utilisé dans la fabrication de peintures, de colles, de vernis ou d'encre d'imprimeries, et en tant que solvant pour la synthèse d'insecticides, de produits pharmaceutiques et dans l'industrie du

caoutchou. Son utilisation dans les produits à usage courant tend à diminuer car la toxicité des xylènes pousse à leur substitution. Paraxylène, ortho-xylène, méta-xylène et éthylbenzène

Les principales utilisations des différents constituants du xylène technique sont résumées sur la figure II.2. L'isomère le plus utilisé est le PX. Il sert principalement de molécule de base pour la fabrication du polyéthylène téréphtalate (PET) dont la consommation mondiale est importante.[8]

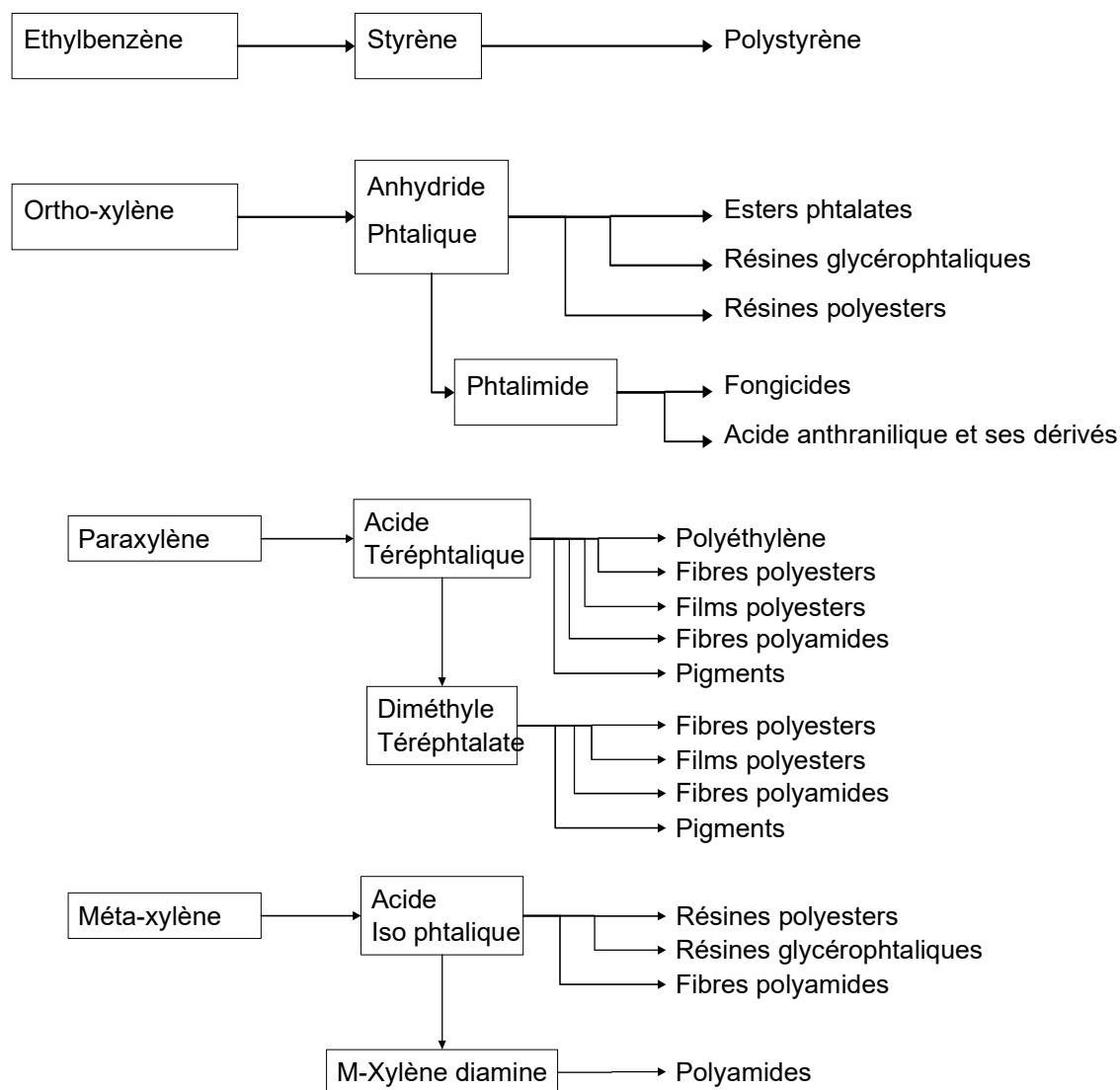


Figure II.2 : Principales utilisations des isomères du xylène.

### II.1.4. Propriétés physico-chimiques

Le xylène est un liquide incolore, d'odeur agréable et très inflammable. Il est naturellement présent dans le pétrole et le goudron de houille, et se forme durant les feux de forêts. Les propriétés chimiques se différencient d'un isomère à un autre.

Le tableau II.1 présente quelques données thermodynamiques des xylènes.

**Tableau II.1 : Données thermodynamiques des xylènes**

	<b>Ortho xylène</b>	<b>Méta-xylène</b>	<b>Paraxylène</b>	<b>Ethylbenzène</b>
<b>Masse molaire kg/kmol</b>	<b>106,16</b>	<b>106,16</b>	<b>106,16</b>	<b>106,16</b>
<b>Température d'ébullition °C</b>	<b>144,4</b>	<b>139,1</b>	<b>138,4</b>	<b>136,2</b>
<b>Point de fusion °C</b>	<b>-25,182</b>	<b>-47,87</b>	<b>13,26</b>	<b>-95,00</b>
<b>Enthalpie de vaporisation (à 1 bar) kJ/mol</b>	<b>36,89</b>	<b>36,45</b>	<b>36,00</b>	<b>36,05</b>
<b>Masse volumique (à 25°C) g/cm<sup>3</sup></b>	<b>0,8760</b>	<b>0,8599</b>	<b>0,8567</b>	<b>0,8624</b>
<b>Chaleur de fusion kJ/mol</b>	<b>13,78</b>	<b>11,56</b>	<b>17,02</b>	<b>9,16</b>

Les faibles écarts entre les différentes températures d'ébullition limitent l'usage de la séparation par distillation à l'OX dont la température d'ébullition est légèrement plus élevée.

Notons par contre l'écart significatif entre le point de fusion du PX et ceux des autres isomères. Cette propriété a longtemps été exploitée pour séparer le PX des autres isomères par cristallisation.[2][3]

### II.1.5. Production des xylènes

Nous allons détailler ici les procédés de production des xylènes et les méthodes de séparation utilisées pour produire les différents isomères qui revêtent une importance particulière. En effet, si la capacité de production mondiale annuelle de paraxylène augmente depuis trente ans de 5 à 6% par an, les autres isomères restent beaucoup moins utilisés. Or, c'est l'isomère le moins présent dans les différentes sources de xylènes, il doit donc être séparé pour être commercialisable.[9]

#### II.1.5.1 Production des C<sub>8</sub> aromatiques

La plupart des C<sub>8</sub> aromatiques sont produits à partir du traitement catalytique ou thermique de certaines coupes pétrolières. La plus grande partie des C<sub>8</sub> aromatiques provient du reformage catalytique du naphtha. Inventé pour produire des bases carburantes à haut indice d'octane, il

produit une quantité importante d'aromatiques dont la composition dépend de la charge, des conditions opératoires mais aussi du type de procédé utilisé. Certains procédés ont même été développés pour augmenter la part de composés aromatiques dans les produits issus du reformage.

Les autres sources de xylènes, que sont la dismutation du toluène, les essences de pyrolyse (produits résiduels du vapocraquage), et le charbon sont beaucoup moins importantes.[8]

**Tableau II.2** : Répartition de la production mondiale de xylène en 1994.

<b>Capacité de production globale</b>	<b>23.10<sup>6</sup> t</b>
<b>Reformage</b>	<b>83%</b>
<b>Dismutation</b>	<b>10%</b>
<b>Essence de pyrolyse</b>	<b>6%</b>
<b>Charbon</b>	<b>1%</b>

### II.1.5.2 Procédés de séparation des xylènes

Les C<sub>8</sub> aromatiques obtenus de ces différentes manières forment en général un mélange de xylènes (OX, MX et PX), d'EB, mais contiennent aussi du toluène, du benzène et des composés aromatiques plus lourds (Aromatiques en C<sub>9</sub> et plus, AC<sub>9</sub><sup>+</sup>). Il faut séparer ce mélange afin d'obtenir des composés aromatiques utilisables industriellement.

#### II.1.5.2.1 Procédé complet de traitement des aromatiques

Les essences aromatiques proviennent d'unités de reformage catalytique ou de vapocraqueurs. Pour des raisons logistiques, les complexes de traitements des aromatiques sont généralement intégrés directement dans les raffineries qui exploitent ce type d'unité.

Un schéma détaillé du traitement des aromatiques est présenté (**figure 2.3**).

La coupe aromatique permet de produire différents isomères du di éthylbenzène mais aussi du toluène et du benzène. L'ortho-xylène est parfois séparé par super-fractionnement, en même temps que les aromatiques plus lourdes. Si la production d'OX n'est pas désirée, il n'est pas séparé des autres AC<sub>8</sub> et sera isomérisé pour augmenter le rendement en paraxylène.[4]

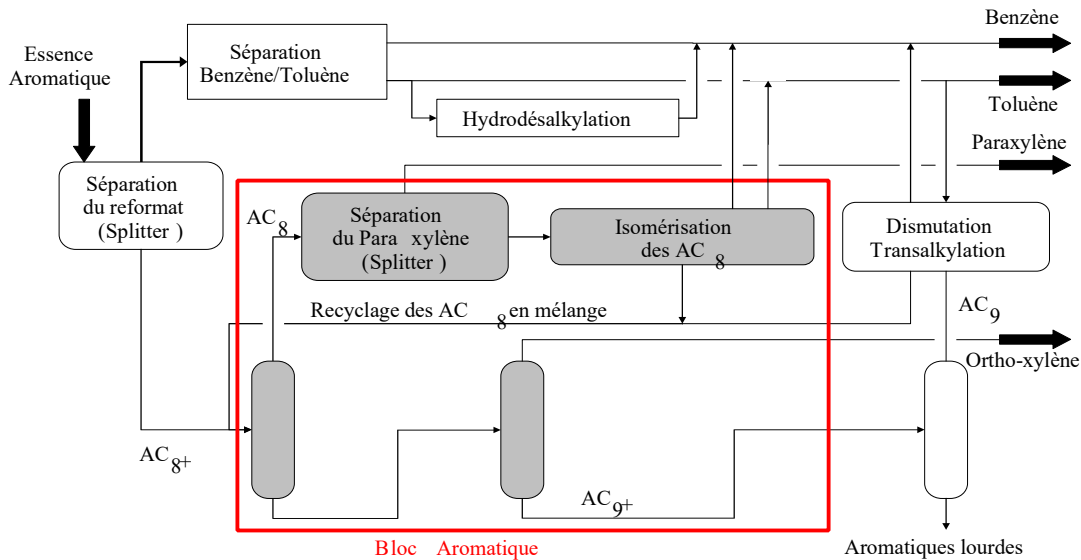


Figure II.3 : Schéma de base des traitements des aromatiques.

### II.1.5.2.2 Production du paraxylène

La production de paraxylène est effectuée par deux unités principales : une unité de séparation, qui fournit le paraxylène pur, et une unité d'isomérisation, alimentée par l'unité de séparation, qui permet de convertir les autres isomères en paraxylène (figure II.4).

A ces deux unités, il faut ajouter plusieurs unités de traitement qui dépendent de la technique utilisée pour la séparation du paraxylène.[7]

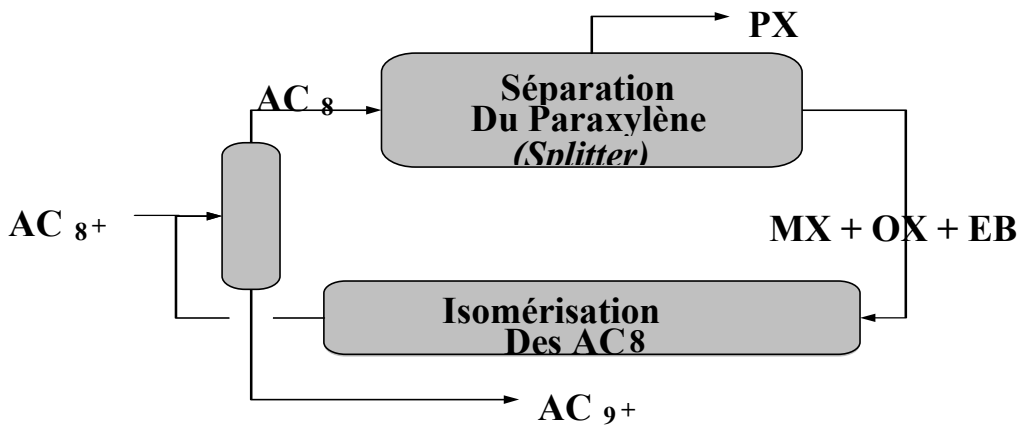


Figure II.4 : Schéma simplifié de la boucle aromatique servant à la production de PX

### II.1.5.2.3 Différents procédés de séparation des aromatiques

#### II.1.5.2.3.1 Séparation du paraxylène par cristallisation

La cristallisation a été la première technique industrielle utilisée pour séparer le paraxylène des autres isomères. On utilise les eutectiques que forment le paraxylène avec chacun des autres isomères. Si la concentration en paraxylène dans le mélange se trouve au-dessus de l'eutectique, il

se forme, par refroidissement jusqu'à une température proche de l'eutectique, des cristaux de paraxylène qui peuvent ensuite être séparés par centrifugation ou filtration.

Tous les procédés de séparation des xylènes par cristallisation utilisent différentes étapes de séchage, cristallisation, refroidissement et distillation du solvant (toluène le plus souvent). Les différences entre procédés se font dans l'agencement de ces étapes, la manière de les réaliser techniquement (centrifugeuses, refroidissement par contact direct ou non,) et les conditions opératoires utilisées. Une liste des procédés de cristallisation est disponible dans la littérature. La cristallisation permet d'obtenir du PX pur à 99,9% mais le faible rendement par passe, qui n'excède pas 65%, induit un volume de recyclage important vers l'unité d'isomérisation.[4][9]

### **II.1.5.2.3.2 Séparation du paraxylène par adsorption**

La plupart des unités récemment construites n'utilisent pas le procédé historique de séparation des xylènes par cristallisation. En effet, dès les années 70 un procédé d'adsorption continue a été commercialisé par UOP pour la séparation des xylènes (procédé Parex).

C'est un procédé chromatographique à contre-courant. Sur le même principe que la séparation chromatographique classique, il s'agit de retenir préférentiellement le paraxylène sur un solide. On utilise généralement comme adsorbant une zéolithe, et comme désorbant des hydrocarbures aromatiques tels que le toluène ou le para-di-éthyl-benzène.

Cette méthode permet une récupération du PX supérieure à 95% par passe et Les isomères restants sont envoyés vers l'unité d'isomérisation des xylènes afin d'être convertis en PX.[12]

### **II.1.6 Isomérisation des xylènes**

La composition d'un mélange de xylènes à l'équilibre est à peu près la suivante : 60% de méta-xylène, 16% d'ortho-xylène et 24% de paraxylène (valeurs variantes avec la température). Le plus utilisé est le paraxylène alors que le méta-xylène n'est presque pas utilisé. L'isomérisation revêt donc une importance particulière dans les procédés de production de paraxylène afin d'obtenir un rendement global suffisant.[8]

## **II.2 Description du schéma technologique de l'unité d'Isomérisation (U500)**

### **II.2.1 Procédé d'isomérisation des xylènes**

#### **II.2.1.1. But de procédé**

L'o-xylène et surtout le p-xylène sont des substances de base essentielles pour l'industrie de chimie organique et, spécialement pour l'obtention des plastifiant, résines, fibres et films polyesters ; le m-xylène l'isomère qui est produit en grande quantité n'offre pas un grand intérêt et il est plus souvent converti en o-xylène et en p-xylène. Selon le contexte économique et de l'importance des aromatiques pour l'unité industrielle, l'EB peut être soit récupéré, soit

transformé en xylènes. L'objectif d'une unité d'isomérisation va être donc l'obtention d'un rendement maximal de p-xylènes à partir de la fraction aromatique C<sub>8</sub> contenant ou pas de l'EB. En prend un exemple l'unité d'isomérisation du xylènes (U-500) de la raffinerie de SKIKDA.[7]

### **II.2.1.2. Description du procédé**

La nouvelle unité d'isomérisation est basée sur la technologie de GT-ISOM-PXSM de GTC pour la désalkylation catalytique de l'éthylbenzène au benzène et l'isomérisation de l'ortho-xylène et du méta-xylène en paraxylène. Toute la quantité du filtrat provenant de l'unité de cristallisation de paraxylène avec l'hydrogène recyclé d'appoint et le flux combiné sera convertie en un mélange équilibré en isomères de xylène, du benzène, du toluène et des composés aromatiques lourds. La section de fractionnement d'isomérisation a pour but d'avoir une coupe riche en benzène-toluène, qui sera envoyée vers l'unité 200 pour le rétablissement des composés aromatiques, et une coupe riche en C<sub>8</sub>+, qui subira par la suite une transformation dans l'unité 400 pour récupérer le paraxylène.[1]

#### **II.2.1.2.1 Section de réacteur d'isomérisation**

Tout le filtrat à partir de l'unité 400 (unité de cristallisation du paraxylène.) est collecté dans le ballon de charge (500-V-51) puis refoulé à travers la pompe de charge (500-MP51A/B) en deux flux distincts. Le 1<sup>er</sup> flux subi un préchauffage au 400-E-56,400-E-54.

Le 2<sup>ème</sup> flux by-pass ces deux échangeurs et se mixe avec le flux préchauffé pour alimenter le réacteur via l'échangeur de fond charge /stabilisateur (500-E-58).

Le gaz de recyclage boosté par le compresseur (500-TK-51) avec l'hydrogène frai ou d'appoint à 38 °C et à 22 kg/cm<sup>2</sup> G, est introduit au circuit catalytique en se mélangeant avec la charge à l'entrée de l'échangeur combiné (500-E-58), en passant dans le serpentín du four 500-F51 afin d'obtenir la température requise, puis vers le réacteur 500 R 51.

La charge combinée passe par le lit catalytique dans le réacteur (500-R-51), les réactions d'isomérisation et de dés-alkylations se produisent (la température de sortie du réacteur augmente par 10°C due aux réactions exothermiques, typiquement 4-8°C), selon le rapport molaire de H<sub>2</sub>/HC et la composition de la charge. La perte globale des xylènes dans le réacteur est en général autour de 1.5 % poids et la conversion d'EB est typiquement à 70%.

L'effluent du réacteur est refroidi à 140-150°C, après qu'il a cédé son énergie dans l'échangeur de la charge combinée (500-E-58). L'effluent refroidie du réacteur est partiellement condensé à 58°C par l'aéroréfrigérant (500-EA-51), puis à 40°C par le « trimcooler » (500-E-51), et finalement envoyé au séparateur (500-V-52) avec une pression de 12Kcm2G.

Le séparateur (500-V-52) est un ballon vertical où l'hydrogène comprenant quelques gaz légers séparé des hydrocarbures liquides. Le fond du ballon est acheminé vers le déhéptaniseur (500-C-51) après avoir été préchauffé dans l'échangeur de fond (500-E-52).[7]

### **II.2.1.2.2 Section déhéptaniseur**

La fraction liquide d'hydrocarbure du séparateur (500-C-51) entre dans le déhéptaniseur (500-C-51) après avoir été préchauffée au sein de (500-E-52).

La fonction du déhéptaniseur est d'éliminer la coupe C<sub>7</sub>- en tête et récupérer les C<sub>8</sub>+ au fond de la colonne.

Les vapeurs de tête (500-C-51) sont partiellement condensées dans le 500-EA-52 et refroidies plus loin à 35°C au condenseur (500-E-53). Les off-gaz sont séparés de la fraction liquide dans le ballon de reflux du déhéptaniseur (500-V-53). Une partie de la fraction liquide est pompée de nouveau au déhéptaniseur comme reflux et l'autre partie servira de charge d'alimentation pour le débutaniseur à travers la pompe de reflux (500-MP-52A/B).

Le propane à partir de l'unité de cristallisation du paraxylène. (Unité 400) est employé comme réfrigérant pour condenser tous les condensables des off-gaz.

Le chargement thermique de la colonne de déhéptaniseur est assuré par 500-F-52. Une partie du produit de fond de la colonne sera réintroduite de nouveau au fond de colonne après d'être passé au rebouilleur 500-F-52, cette circulation est assurée par la pompe 500MP-53A/B.

L'autre partie du produit de fond sera tout d'abord refroidie par l'échangeur 500-E-52 avant d'être envoyé à l'unité de cristallisation du paraxylène.[1]

### **II.2.1.2.3 Section de débutaniseur**

La fraction liquide provenant du fond du (500-V-53), alimente le débutaniseur (500-C-52) après avoir été préchauffé dans l'échangeur 500-E-54. La fonction du débutaniseur est de récupérer le maximum de la coupe C<sub>6</sub>/C<sub>7</sub> aromatiques au fond de la colonne. La coupe C<sub>6</sub>/C<sub>7</sub> aromatiques récupérés sera envoyée à l'unité de récupération des aromatiques (unité 200) pour la séparation de benzène et de toluène.

L'approvisionnement de la chaleur nécessaire pour le bon fonctionnement de la colonne, est assuré par le rebouilleur type générateur de vapeur MP. Les hydrocarbures légers montent vers la tête de la colonne tandis que la partie liquide descend. Les vapeurs de tête sont partiellement condensées dans le condenseur de tête 500-E-56 jusqu'à 35°C.

Les off-gaz sont séparés de la fraction lourde dans le ballon de reflux 500-V-54. Une partie de cette fraction est utilisée comme reflux pour le débutaniseur, et le restant est acheminé

directement vers le magnaforming. Le produit de fond est acheminé vers l'unité de récupération des aromatiques U-200.[7]

## **II.2.2. Spécifications du procédé**

### **II.2.2.1. Chimie du procédé**

Les deux catégories majeures de catalyseurs d'isomérisation des xylènes sont le type de désalkylation de l'éthylbenzène et de type d'isomérisation de l'éthylbenzène.

La fonction primaire des deux types de catalyseurs est de rétablir un mélange d'équilibre thermodynamique des isomères xylènes. Mais, ils sont différents dans la manière de traitement de l'éthylbenzène dans l'alimentation.

Un type de désalkylation de l'éthylbenzène convertit l'éthylbenzène en coproduit du benzène précieux, tandis qu'un type d'isomérisation de l'éthylbenzène convertit l'éthylbenzène en xylènes supplémentaires.

Les deux types sont des catalyseurs bifonctionnels qui incorporent les sites acides zéolitiques et les sites métalliques. La fonction acide des deux types remplit la même fonction d'isomérisation des xylènes.

La sélection adéquate du type de catalyseur d'isomérisation dépend de la configuration du complexe Aromatiques, de la composition des charges, et du schéma des produits désirés. Le choix du catalyseur d'isomérisation doit être basé sur une analyse économique du bloc des aromatiques globales.

L'utilisation d'un catalyseur d'isomérisation de l'éthylbenzène maximise le rendement en paraxylène du bloc des aromatiques en convertissant l'éthylbenzène en xylènes. Un catalyseur de type d'isomérisation de l'éthylbenzène est généralement choisi lorsque l'objectif primaire du complexe est de maximiser la production du paraxylène.

Normalement, un catalyseur de type désalkylation de l'éthylbenzène est utilisé pour la récupération du paraxylène en convertissant plus d'éthylbenzène par le passage à travers l'unité d'isomérisation et en éliminant la nécessité de la circulation du naphène intermédiaire dans le circuit de récupération du paraxylène et de l'isomérisation.[9]

### **II.2.2.2. Types de réaction :**

Les deux réactions majeures dans l'unité d'isomérisation sont l'isomérisation des xylènes et la désalkylation de l'éthylbenzène. L'isomérisation des xylènes est à équilibre limité, tandis que la désalkylation de l'éthylbenzène ne l'est pas. Le groupe d'éthyle séparé du noyau aromatique d'éthylbenzène afin de former le benzène et l'éthylène, d'où l'éthylène est saturé en éthane dans l'environnement d'hydrogène, à cause de la présence des sites métalliques sur le catalyseur. La

conversion de désalkylation de l'éthylbenzène n'est pas à l'équilibre limité, et peut être conçue jusqu'à 75% à 80% pour réduire la teneur en éthylbenzène dans l'unité de récupération de paraxylène et la boucle d'isomérisation.

Il y a certaines réactions secondaires qui se produisent dans l'unité d'isomérisation : disproportion de xylènes (en benzène et tri-méthyl-benzène) ; Trans-alkylation de xylènes (en méthyl-éthyle-benzène et toluène ou diméthyle-éthyl-benzène et benzène) ; éthylbenzène disproportion (en diéthyl-benzène et benzène) et hydrocraquage des non-aromatiques. Tous les catalyseurs d'isomérisation de xylènes exposent à une certaine perte de noyaux aromatiques à travers le réacteur. Le niveau précis de la perte prévue de noyaux C<sub>8</sub> varie avec le type de catalyseur et la sévérité de fonctionnement, mais normalement dans un intervalle de 1% à 4% par passe. L'extrémité inférieure représente le cas de la désalkylation de l'éthylbenzène, et l'extrémité supérieure représente celui de l'isomérisation de l'éthylbenzène.[4]

### - Les réactions mises en jeu

A travers un catalyseur acide, les xylènes subissent plusieurs réactions à savoir :

L'isomérisation, mais aussi une dismutation vers le toluène et les tri-méthylbenzènes ; et finalement la formation du coke qui est responsable de la désactivation du catalyseur.

### - Mécanismes de transformation du *m*-xylène

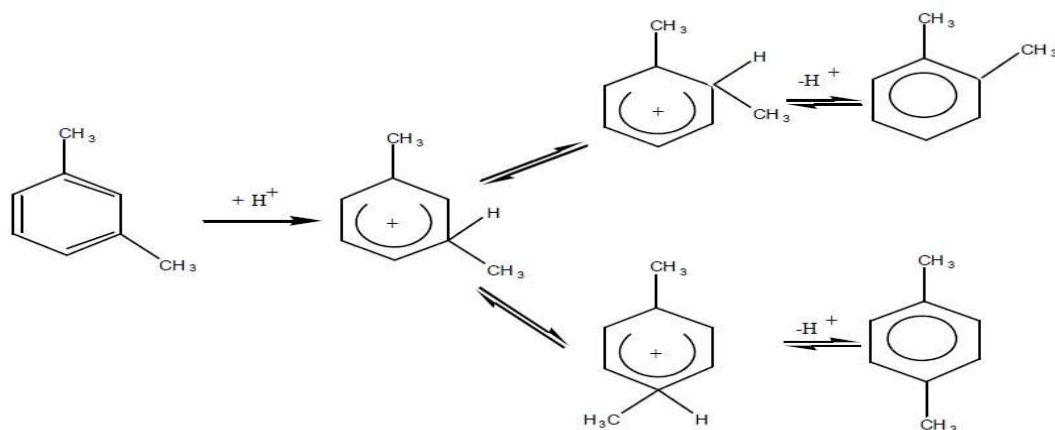
Sur catalyseurs acides, le *m*-xylène est transformé par isomérisation en paraxylène (p) et ortho-xylène (o) et par dismutation en toluène (T) et tri-méthylbenzènes (TMB).

Plus généralement, l'isomérisation et la dismutation des hydrocarbures aromatiques se produisent sur les sites acides de types Lewis et Bronsted.

#### ➤ Mécanisme d'isomérisation

Il se dégage trois mécanismes, pour rendre compte de l'isomérisation des hydrocarbures aromatiques :

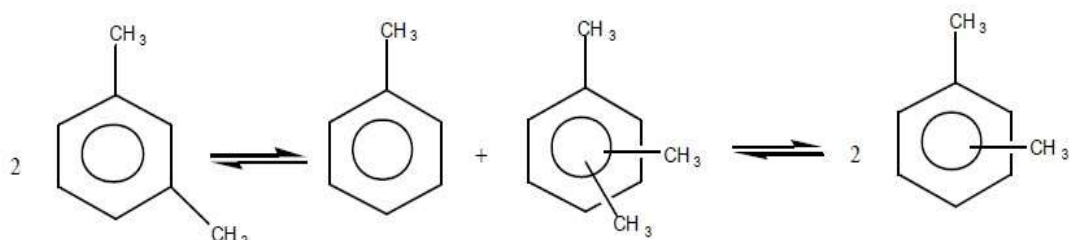
- **Le mécanisme intramoléculaire** (ou mono moléculaire) est le plus probable. Il se produit par saut 1, 2 de méthyle dans des ions benzénium.



**Figure II.5:** Mécanisme intramoléculaire d'isomérisation des xylènes

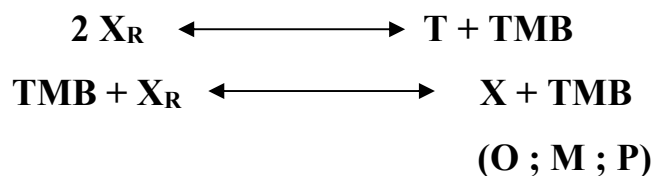
Ce mécanisme dans lequel le saut de méthyle est l'étape cinétique militante est souvent reporté sur zéolithes et silice-alumine.

- **Le second mécanisme est intermoléculaire** (ou biomoléculaire), il s'effectuerait à travers les tri-méthylbenzènes produits par dismutation des xylènes. La formation des isomères para et ortho par la réaction inverse de celle de dismutation du *m*-xylène a tout d'abord été considérée :



**Figure II.6:** Mécanisme intermoléculaire d'isomérisation des xylènes

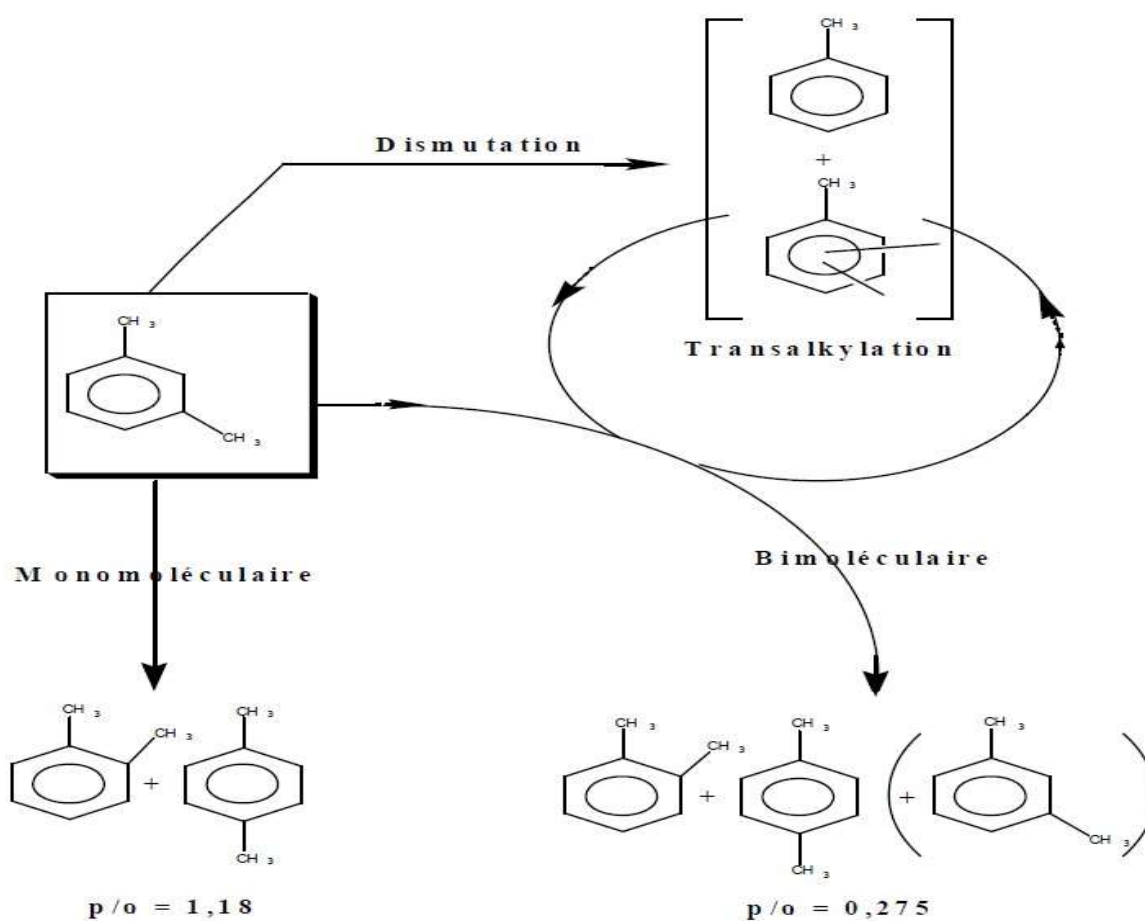
Ce mécanisme a été proposé par Lanewala et Bolton pour l'isomérisation du *m*-xylène en phase liquide à 170°C. L'existence d'un mécanisme biomoléculaire d'isomérisation des xylènes a été récemment confirmée par Corma et Sastre à l'aide de molécules marquées. Un mécanisme faisant intervenir des réactions de transalkylation entre les tri-méthylbenzènes et le *m*-xylène a été proposé :



**(X<sub>R</sub> : Xylène Réactif)**

- **Le mécanisme par désalkylation -alkylation** : Ce mécanisme n'existe que lorsque les groupes alkyles sont tertiaires ou à la rigueur secondaire. Il est donc difficilement envisageable dans le cas du *m*-xylène.

La méthode développée par Morin et Coll. représentée dans la figure.II.5 a permis de calculer le rapport de sélectivité **p/o** de l'isomérisation biomoléculaire qui est de (**p/o=0,275**) par isomérisation mono moléculaire, les mécanismes de formation de l'ortho et du paraxylène étant similaire, une valeur de **p/o** proche de l'équilibre est généralement observée (**1<p/o<1,4**). Le rapport de sélectivité **p/o** de l'isomérisation mono moléculaire est de **1,18**.



**Figure II.7:** Détection et quantification de l'isomérisation mono moléculaire et biomoléculaire

Ce schéma réactionnel d'isomérisation mono moléculaire et biomoléculaire du m-xylène a été confirmé par d'autres travaux plus récents de Guisnet et Coll Traa et Coll Stoker et Coll. et enfin Bauer et Coll ce dernier a suivi l'isomérisation en introduisant le carbone 14 radioactif dans la réaction.[9]

### ➤ Mécanisme de dismutation

A part le mécanisme de desalkylation-alkylation qui doit être improbable dans le cas des xylènes (voir mécanisme d'isomérisation) deux autres mécanismes ont été proposés :

- *Le premier* est très similaire au mécanisme désalkylation-alkylation. Le groupe méthyle de l'ion benzénium subit une attaque nucléophile d'une molécule aromatique et il transféré sans apparaitre sous la forme de carbocation ;

- *Le second* met en évidence des carbocations intermédiaires benzylique et diary-méthane.

On peut remarquer que le premier mécanisme soutient le même ion benzénium, par contre le second mécanisme invoque différents intermédiaires.

Plusieurs observations récentes publiées adoptent le mécanisme de dismutation par l'intermédiaire du carbocation benzylique. L'addition des alcanes à l'o-xylène est capable de donner un carbocation tertiaire (méthyl-2, pentane ; méthyl cyclohexane ; ....) qui sera la cause d'une importante réduction de l'activité de l'isomérisation.[3]

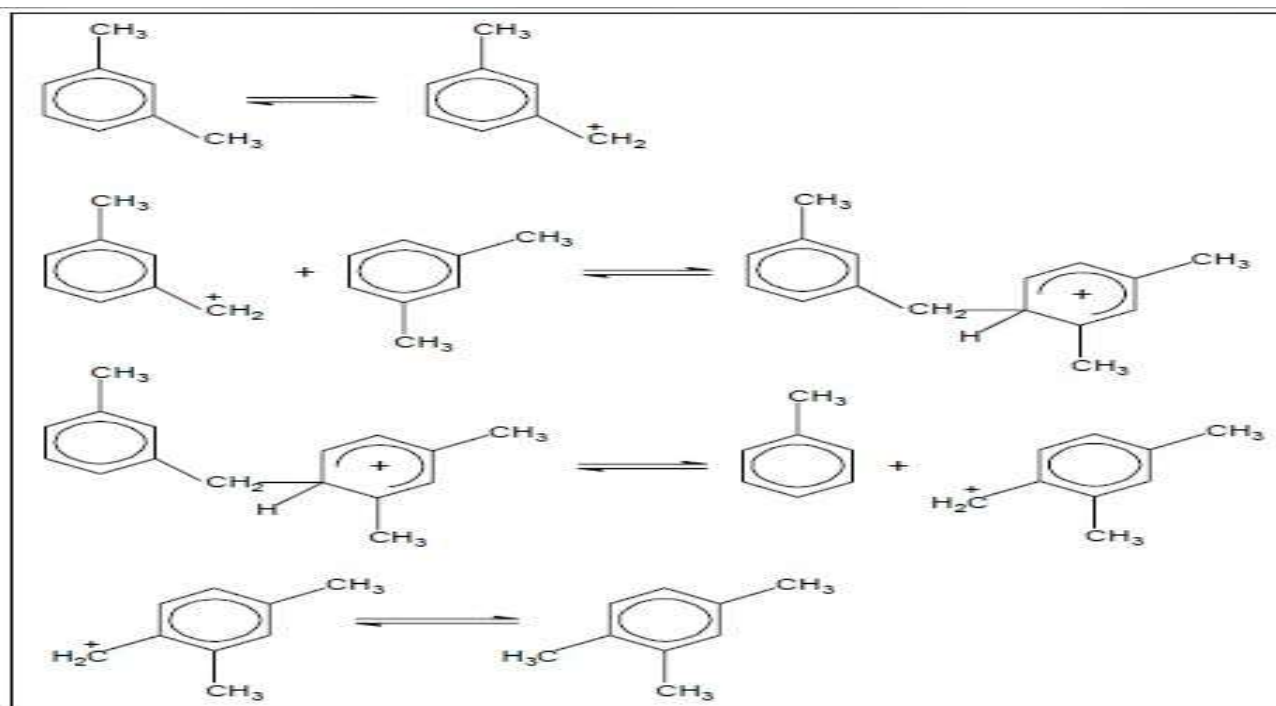


Figure II.8 : Mécanisme de dismutation des xylènes via le carbocation benzylique intermédiaire

### II.2.2.3-Température

La température du réacteur est le paramètre principal utilisé pour contrôler la conversion de L'isomérisation des xylènes et la désalkylation de l'éthylbenzène. Lorsque la pression de réaction et la vitesse spatiale sont fixées, une température de réaction plus élevée est favorable pour atteindre la composition d'équilibre thermodynamique des isomères (qui aide la cinétique). Cependant, la température de réaction favorise également la perte de noyaux aromatiques C<sub>8</sub>. De la même manière que pour la désalkylation de l'éthylbenzène, une température de réaction plus élevée est non seulement bonne pour la conversion, mais accélère aussi les réactions mineures. La température est ajustée afin de maintenir une conversion donnée de la désalkylation de l'éthylbenzène qui est dans un intervalle de 70÷75 % pds par passe. Le catalyseur sera désactivé progressivement à cause d'une augmentation, avec le temps, du dépôt de coke sur le catalyseur.

Il sera nécessaire de continuer à augmenter la température à l'entrée du réacteur pour maintenir le même niveau de conversion. La longueur du cycle normal de fonctionnement du catalyseur, entre deux régénérations du catalyseur, change en fonction des caractéristiques de la charge et des conditions de fonctionnement. En moyenne, une longueur du cycle normal de fonctionnement d'environ 30 mois pourrait être prévue. La longueur du cycle est une fonction directe de la sévérité du fonctionnement. La fin du cycle est le moment où la température de fin-de-cycle est atteinte et que la régénération est nécessaire. La température du début du cycle dépendra principalement de la composition de la charge, de la conversion et de la vitesse spatiale.

Une tendance générale pour la température typique plus la conversion requise de désalkylation de l'éthylbenzène est élevée, plus la température à la sortie du réacteur est élevée.

La température de sortie du réacteur recommandée est de 380°C et la température souhaitable de fin de cycle est d'environ 430°C à l'entrée du réacteur, tandis que l'augmentation maximum admissible de la température entrée/sortie du réacteur est de 10°C.[7]

### II.2.2.4. Pression et rapport moléculaire H<sub>2</sub>/HC

La pression du réacteur se trouve dans la gamme de 12÷14 kg/cm<sup>2</sup>G avec un rapport molaire hydrogène sur hydrocarbures de 3,0÷3,5. La pureté minimum de l'hydrogène dans le gaz de recyclage est de 80 % molaire. Une basse pression partielle d'hydrogène réduira le taux de réaction d'isomérisation et de désalkylation et le dépôt de coke sur le catalyseur augmentera également.

Cependant, des variations normales de la pression du réacteur ou du taux de recyclage de l'hydrogène dans les tolérances du design n'entraîneront pas de changements notables en termes d'activité du catalyseur et de conversion. La réaction de désalkylation de l'éthylbenzène

consommara de l'hydrogène. Afin de maintenir la pureté du gaz de recyclage à au moins 80 % mol, un débit d'appoint d'hydrogène de haute pureté doit être maintenu en continu. Et il en est de même du débit de purge des gaz d'échappement à partir du séparateur des effluents de la réaction, étant donné que l'augmentation des hydrocarbures légers saturés dans le gaz de recyclage entraîneront une baisse de la pureté de l'hydrogène et réduiront la conversion souhaitée et l'activité du catalyseur. Lorsque des quantités élevées d'aromatiques très lourds sont traitées, les hydrocarbures légers saturés ont également tendance à augmenter dans la boucle de recyclage de désalkylation.

Dans ce cas, une quantité adéquate de gaz de recyclage devrait être purgée avec plus d'appoint d'hydrogène dans l'unité pour s'assurer que la pureté de l'hydrogène de recyclage est maintenue au-dessus de 80 % mol.[7]

Le rapport molaire  $H_2/HC$  peut être calculé comme suit :

$$\text{Rapport molaire } H_2/HC = \frac{\text{Débit de } H_2 \text{ de recyclage } \left(\frac{Nm^3}{h}\right) \times \text{fraction molaire de } H_2}{22,414 \times \text{Taux de charge liquide combiné} \left(\frac{Kg}{h}\right) \times MW}$$

- **M.W** : Poids moléculaire de l'alimentation liquide.

Pour éviter un dépôt excessif de coke sur le catalyseur, le taux de recyclage d'hydrogène devrait être maintenu au rapport hydrogène/hydrocarbure du design ou à celui ci-dessus.

Un taux de recyclage plus élevé consommera plus d'énergie, mais prolongera la durée du cycle de fonctionnement du catalyseur en réduisant le dépôt de coke sur le catalyseur.[1]

La pression partielle de  $H_2$  ( $P_{H_2}$ ), en relation avec le rapport molaire (hydrogène / hydrocarbures) et la pureté d'hydrogène en % mol dans le gaz de recyclage, est définie comme suit :

$$PH_2 = \frac{P \times \frac{H_2}{HC}}{1 + \frac{\frac{H_2}{HC}}{MH_2}}$$

**P** = Pression du réacteur

**H<sub>2</sub>** = Taux de recyclage d'hydrogène en unité molaire

**PH<sub>2</sub>** = Pression partielle d'hydrogène dans le réacteur

**HC** = Taux d'alimentation d'hydrocarbures liquides en unité molaire

**MH<sub>2</sub>** = H<sub>2</sub> pourcentage molaire dans le gaz de recyclage.

### II.2.2.5. Vitesse spatiale horaire

La vitesse spatiale horaire de liquide (LHSV) est définie comme le volume par heure de l'alimentation liquide passant à travers le réacteur divisé par le volume de catalyseur contenu dans le réacteur et celle-ci est une indication de la sévérité du fonctionnement.

$$LHSV(h^{-1}) = \frac{\text{Volume par heure d'alimentation liquide traversant le réacteur } (\frac{m^3}{h})}{\text{Volume du catalyseur } (m^3) \text{ chargé le réacteur}}$$

En général, les unités fonctionnent dans la gamme de 5-8 Hr<sup>-1</sup> (la valeur du design est de 6). Une vitesse spatiale plus basse augmente la conversion, et elle exagère donc une température plus basse du réacteur pour une conversion donnée. Pour les unités industrielles, la LHSV est une variable dépendante. La LHSV du design est déterminée par la capacité de production et le volume du réacteur. Mais dans le fonctionnement réel, la LHSV pourrait varier à cause de plusieurs raisons, telles que charge insuffisante. Une LHSV basse est favorable à l'équilibre des isomères de xylènes et à la conversion de l'éthylbenzène, mais la perte de noyaux C<sub>8</sub> augmentera ainsi que le dépôt de coke. Donc, lorsque la LHSV varie, la température du réacteur doit être ajustée également.[7]

### II.2.2.6. Charge

L'unité d'isomérisation de xylènes, pour un fonctionnement industriel, est normalement une partie intégrante d'un Complexe Aromatiques. La charge de l'unité d'isomérisation des xylènes est constituée en général du raffinat ou du filtrat de l'unité de récupération du paraxylène. La coupe plus légère de C<sub>7</sub> et la coupe plus lourde de C<sub>9</sub> devraient être réduites dans la charge de l'unité de récupération du paraxylène. Autrement, elles affecteront les spécifications du paraxylène, entraîneront une augmentation de la consommation d'énergie, réduiront la durée du cycle du catalyseur d'isomérisation et augmenteront le dépôt de coke sur le catalyseur d'isomérisation.

Tous les composants non-aromatiques dans la charge de l'unité d'isomérisation des xylènes, principalement les C<sub>8</sub> non-aromatiques, sont craqués en fractions légères et enlevés de la boucle d'isomérisation et de récupération du paraxylène.

Lorsque la durée de fonctionnement augmente ou que la sévérité de fonctionnement s'élève, la sélectivité du catalyseur sera réduite. Cela entraînera une augmentation des réactions secondaires indésirables et une augmentation de la rupture du noyau aromatique à travers le réacteur. La perte de noyaux aromatiques à travers le réacteur est une bonne indication de la sélectivité du catalyseur.[1]

## II.2.2.7 Poisons de catalyseur

### II.2.2.7.1 non-aromatiques saturés

Les non-aromatiques saturés ne sont pas des poisons pour le catalyseur, mais pourraient augmenter le taux de désactivation du catalyseur. Cela pourrait exiger une température plus élevée que la normale pour maintenir la même conversion. S'ils ne sont pas complètement craqués, cela peut affecter la qualité du coproduit. La haute teneur en hydrocarbures saturés dans la charge peut réduire la sélectivité du catalyseur et raccourcir la durée de fonctionnement du catalyseur.

### II.2.2.7.2 Halogènes (Chlorures) :

Les contaminants halogénés accéléreront la désactivation du catalyseur.

### II.2.2.7.3 Eau :

L'eau dans la charge combinée occupera la surface du catalyseur et provoquera la désactivation du catalyseur. Lorsque l'alimentation est sèche, l'activité sera rétablie.

### II.2.2.7.4 Oléfines :

Les oléfines dans l'alimentation augmenteront la formation de coke sur la surface du catalyseur, et cela réduira la durée du cycle. L'indice de Brome de l'alimentation est recommandé de le maintenir à moins de 10 mg/100g pour maximiser la durée du cycle du catalyseur.

### II.2.2.7.5 Autres contaminants :

L'acide, l'azote de base désactiveront le catalyseur en neutralisant les sites acides sur le catalyseur. Les composants du soufre affecteront un peu le catalyseur, mais apparaissent dans le produit. Les métaux réduiront la durée de vie de catalyseur.[10]

## II.2.3 Schéma descriptif de l'unité d'isomérisation (U 500)

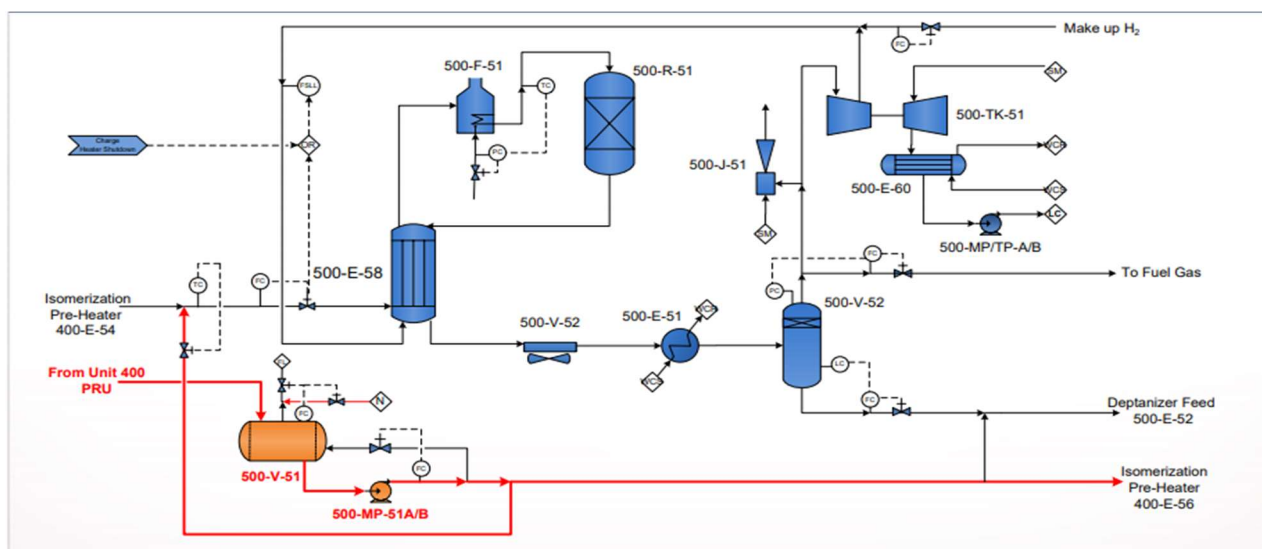


Figure II.9 : Section réactionnelle.

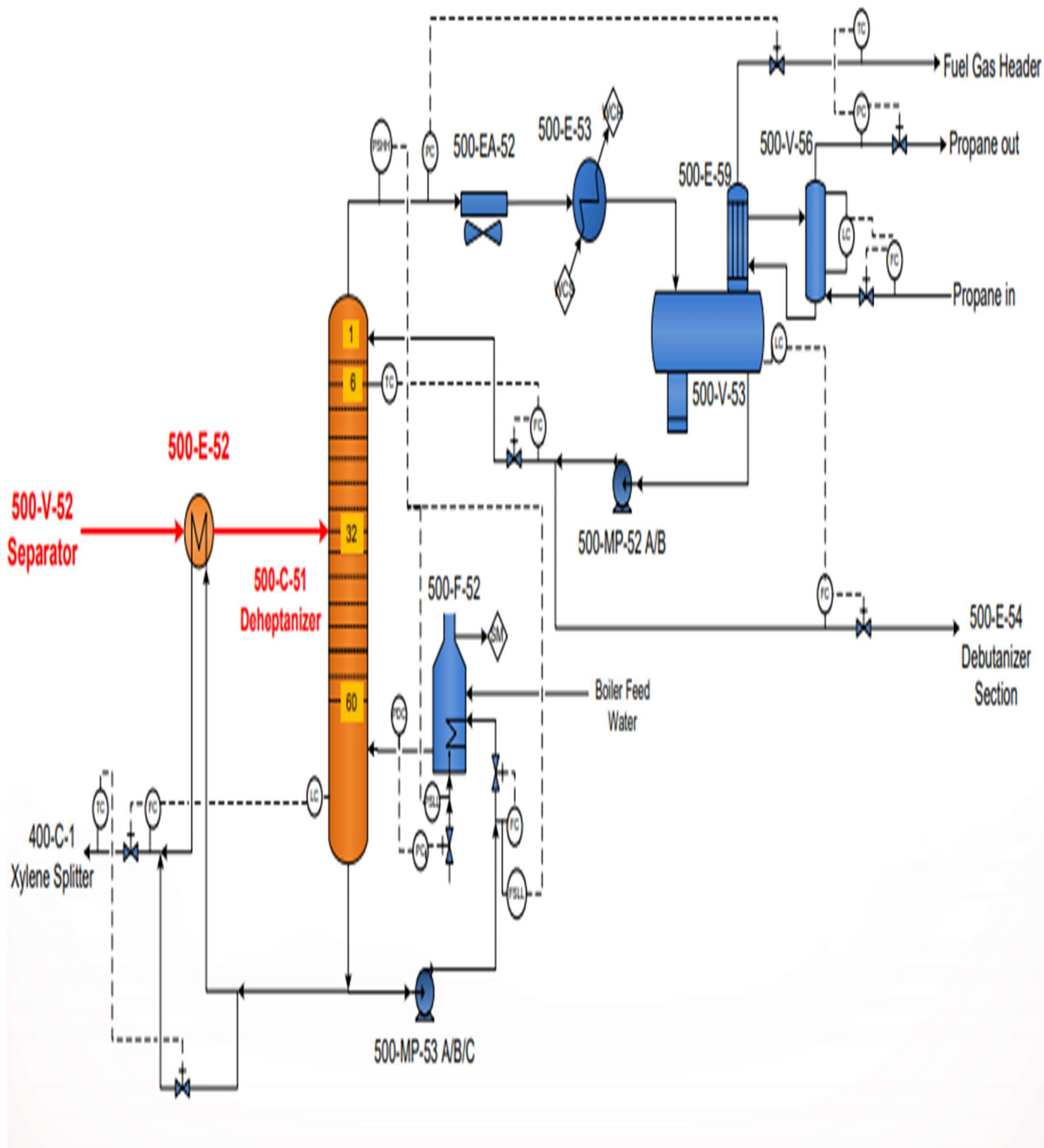


Figure II.10 : Section de la colonne 500-C-51 DEHEPTANISEUR

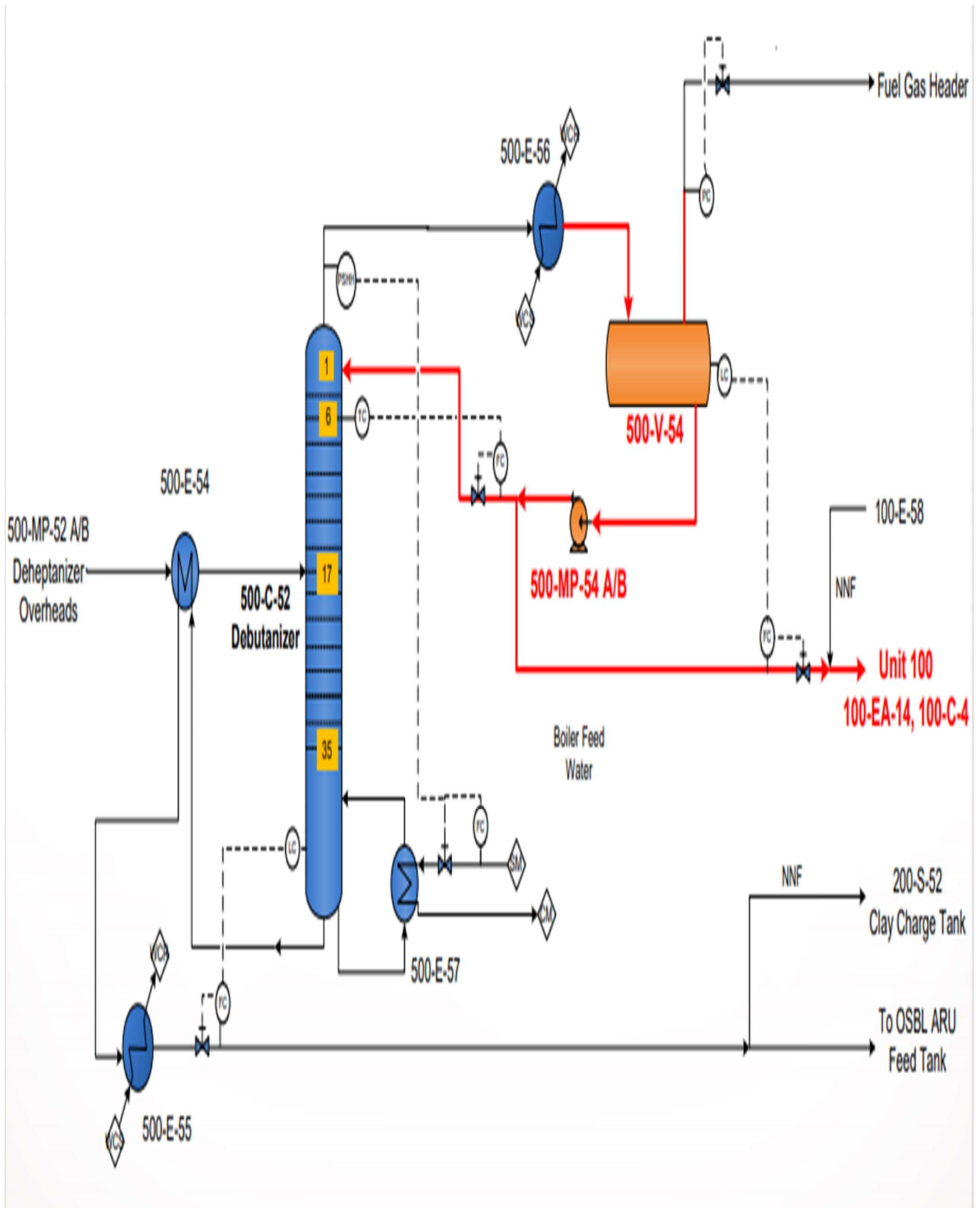


Figure II.11 : Section de la colonne 500-C-52 DEBUTANISEUR.



Chapitre III :  
Catalyseur Industriel D'isomérisation

### III.1 Introduction

Les catalyseurs industriels constituent le cœur des procédés de raffinage, ils conditionnent leur évolution future. De plus en plus les procédés catalytiques se développent au dépend des procédés thermiques. La découverte de nouveaux catalyseurs conditionne le développement des nouveaux procédés.

Les pétroles bruts, riches en carbone et hydrogène contiennent de nombreuses impuretés " fatales " : hétéroatomes, soufre, azote, oxygène, métaux (à l'état de traces) tels que vanadium, nickel et parfois arsenic. Ces pétroles bruts sont constitués d'innombrables composés : paraffines, aromatiques, cyclo paraffines, hétérocycles. Ainsi l'extrême diversité des pétroles bruts et de leurs constituants, doivent être opposée à la fois les spécifications de plus en plus sévères des produits du raffinage, l'évolution constante de la demande mondiale et les contraintes en termes de rejets liées à l'environnement.[4]

### III.2 Evolution des procédés catalytiques

Les premières raffineries étaient fondées sur des procédés physiques de fractionnement (figure n°6). La première unité catalytique apparaît vers 1927 (hydrogénation puis est suivie des procédés de craquage catalytique (*Houdry, 1937*) d'alkylation aliphatique, d'hydrotraitement et, finalement de reformage catalytique (*platforming, UOP, 1950*). A cette époque, la consommation pétrolière mondiale de produits raffinés est inférieure à 0,6 Gt par an. Rapidement cette consommation est multipliée par cinq et passé à 3 Gt par an (1992).[10]

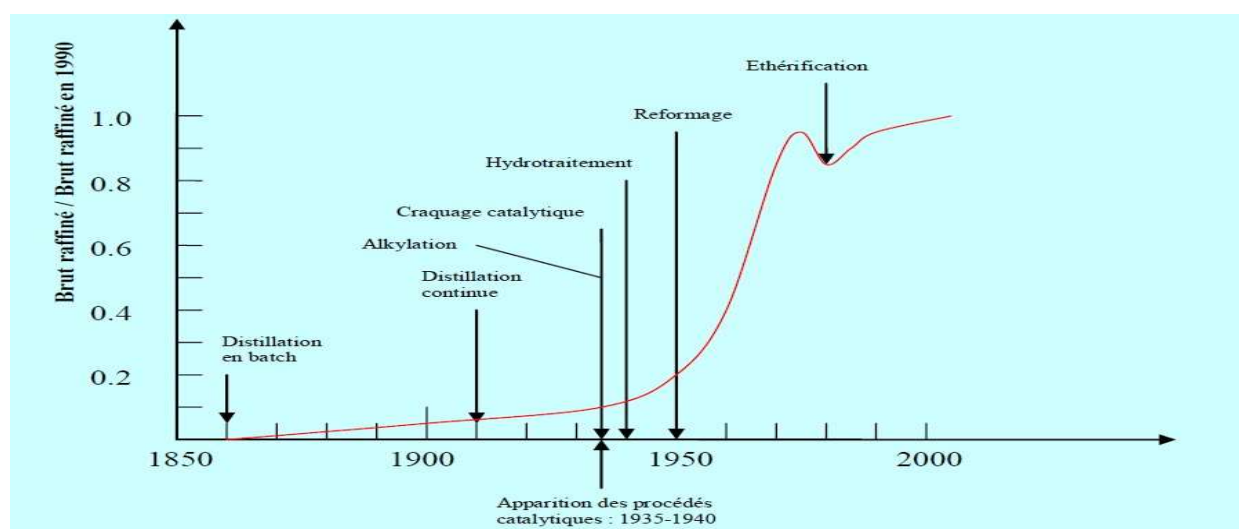


Figure III.1: historique des catalyseurs de raffinage

### III.3 Catalyse hétérogène

#### III.3.1 Notions de catalyse hétérogène

La catalyse hétérogène (ou catalyse de contact) vise à réaliser une transformation de réactifs liquides ou, le plus souvent, gazeux, en employant un catalyseur solide.

Le processus chimique se déroule à l'interface solide-fluide, grâce à une adsorption des réactifs à la surface du solide. Cette adsorption met en jeu des sites spécifiques, capables de contracter avec les réactifs des liaisons chimiques plus ou moins fortes.

Les espèces adsorbées ainsi formées conduisent, si le catalyseur est bien choisi, à la réaction désirée.[11]

#### III.3.2 Définition de la catalyse hétérogène

Un catalyseur est un solide qui a la propriété d'accélérer une transformation chimique thermodynamiquement possible.

Les composés initiaux et les produits de la réaction constituent une phase gazeuse ou liquide, et le catalyseur solide se retrouve en principe inaltéré à la fin de la réaction.

- ✓ Si le système réactionnel peut évoluer suivant plusieurs voies thermodynamiquement permises, le catalyseur accélère sélectivement l'une de ces voies.

Il a donc un effet d'orientation sur l'évolution du système. Comme il ne figure pas dans l'équation stœchiométrique de la réaction qu'il accélère, il ne peut modifier ses caractéristiques thermodynamiques, notamment son  $\Delta G_0$ , variation d'enthalpie libre standard. Il ne modifie donc pas la position des équilibres qu'il aide à réaliser.[10]

#### III.3.3 : Principe du catalyseur hétérogène

Le catalyseur et le réactif ne sont pas dans la même phase.

- ✓ **Paramètres clés :**

- Surface spécifique du support
- Dispersion des agents actifs sur le support
- Distribution des pores sur le support

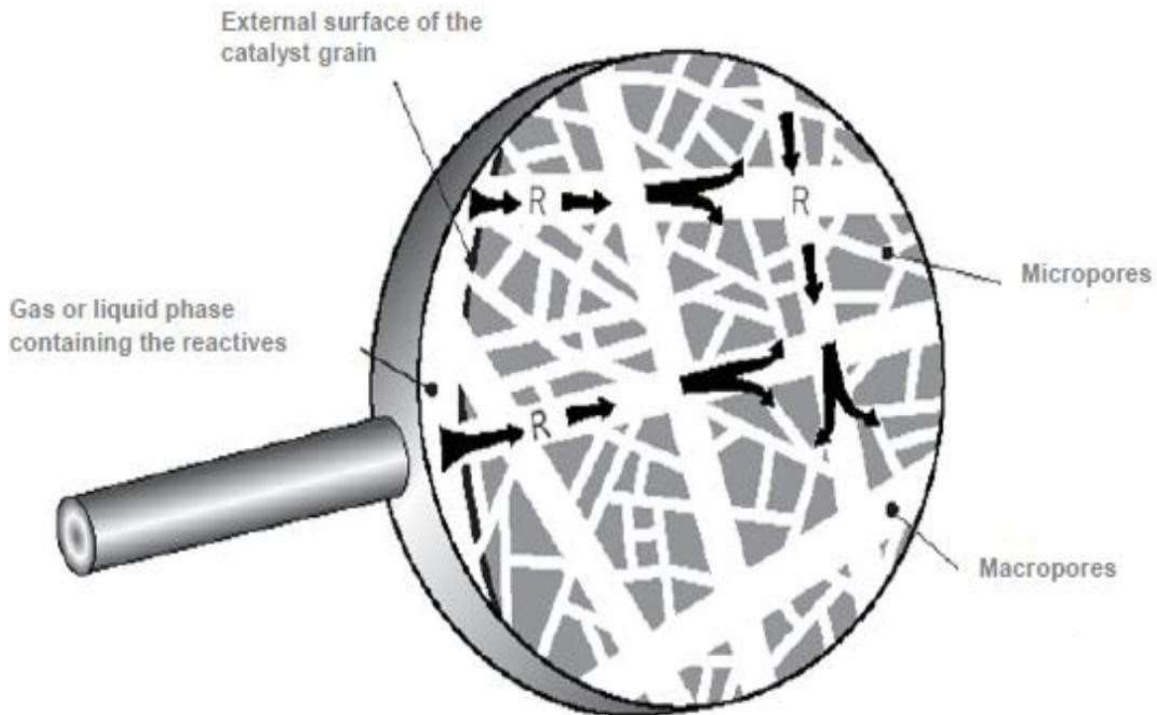


Figure III.2 : principe de catalyseur hétérogène

#### III.4 Différentes étapes d'une réaction catalytique

En catalyse de contact, la réaction se déroule entre les réactifs adsorbés à la surface du catalyseur. Le cycle catalytique comporte cinq étapes consécutives qui peuvent avoir une influence plus ou moins importante sur la vitesse globale de la transformation, ces étapes sont les suivantes :

- 1) Diffusion des réactifs sur le catalyseur.
- 2) Adsorption des réactifs sur le catalyseur.
- 3) Interaction en surface des réactifs adsorbés
- 4) Désorption des produits de la surface du catalyseur.
- 5) Diffusion des produits quittant la surface vers le milieu entourant le catalyseur.

Les étapes 1 et 5 correspondent à des processus *physiques* de transfert de matière vers le grain de catalyseur et à l'intérieur de ce grain généralement poreux, ainsi que l'illustre la figure n°8 ; les étapes 2, 3 et 4 correspondent à des phénomènes chimiques dont l'ensemble constitue la transformation *chimique* proprement dite.[11]

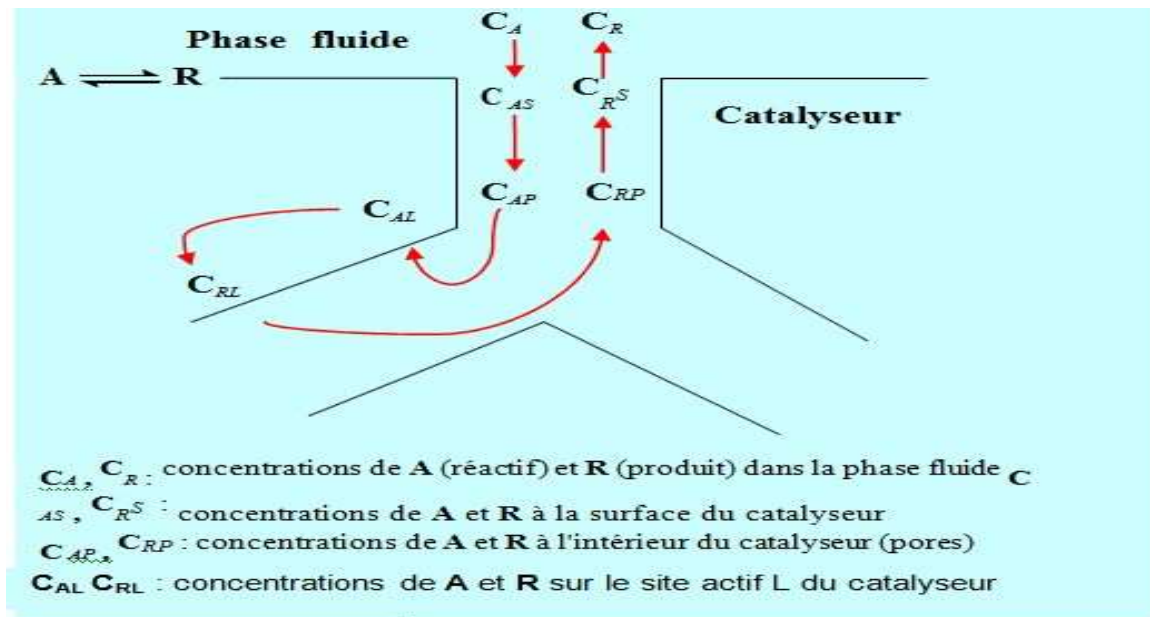


Figure III.3: Différentes étapes d'une réaction catalytique.

### III.5 Principaux types de catalyseurs en raffinage

Les phases actives des catalyseurs de raffinage sont rarement massiques et, le plus souvent, dispersées sur un support oxyde.

- **Les catalyseurs massiques** sont exclusivement constitués de phase active. C'est le cas des catalyseurs Claus (alumine de transition et/ou oxyde de titane), des catalyseurs d'oligomérisation hétérogène ( $H_3PO_4$  solide, silice-alumine, zéolithes) et des supports de certains catalyseurs bis fonctionnels, véritables Co catalyseurs.

C'est le cas des aluminés  $\gamma$  ou  $\eta$  chlorées, supports des catalyseurs de reformage ou d'isomérisation des paraffines légères.[10]

- **Les catalyseurs supportés**

Sont composés d'une phase active dispersée sous contrôle sur un support oxyde préalablement mis en forme. C'est par exemple le cas des catalyseurs de reformage catalytique constitués d'environ 0,5% de platine et d'un promoteur dispersé sur un support d'alumine  $\gamma$  chlorée. A la différence des catalyseurs massiques, l'utilisation d'un support oxyde préformé permet d'en maîtriser la genèse et notamment l'optimisation des propriétés texturales, structurales, mécaniques et de la morphologie.

Une troisième catégorie de catalyseur est constituée par ceux issus d'une opération unitaire combinant la mise en forme et l'ajout d'une phase active ou des sels précurseurs.

A cette catégorie peuvent être rattachés les catalyseurs d'hydroraffinage Co malaxés, les catalyseurs de craquage catalytique, véritables (composites) obtenus après séchage par atomisation et certains catalyseurs hétérogènes obtenus par coagulation en goutte d'un mélange d'hydrogel d'alumine et de zéolithe.[11]

➤ **Les catalyseurs "homogènes"** sont élaborés à partir de complexes

Organométalliques interagissant avec un milieu solvant approprié. Ils sont ajoutés à l'état de traces dans le milieu réactionnel. Ils interviennent notamment en oligomérisation d'oléfines légères pour la production de carburants, dans l'adoucissement des essences et des kérosènes, dans le traitement de finition des effluents de la réaction de Claus.

Le tableau III.1 : rassemble les principales phases actives des catalyseurs de raffinage, à l'exception des acides liquides, catalyseurs d'alkylation aliphatique, ces catalyseurs de raffinage sont des solides ou liquides complexes.[10]

**Tableau III.1** : Liste de publications traitant de l'isomérisation sur catalyseurs solides

Réaction(s)	catalyseur	système expérimental	Référence
Isomérisation de l'éthylbenzène en xylène	Platine/Alumine (Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	lit fixe (micro-cat)	[Susu et Ako, 1985]
Isomérisation des xylènes et méthylation du toluène	zéolithe H-ZSM5	réacteur batch	[Beschmann et Riekert, 1993]
Isomérisation et dismutation du métaxylène	zéolithe β	lit fixe	[Perez-Pariente et al., 1991]
Isomérisation du métaxylène	Nickel/Mordenite (Ni-HM)	lit fixe	[Sreedharan et Bhatia, 1987]
Isomérisation d'un mélange de C <sub>8</sub> aromatiques (dont EB)	Platine/Mordenite (Pt-HM)	lit fixe	[Gonzalez et al., 1996]
Isomérisation des xylènes	zéolithe H-ZSM5	réacteur chromatographique	[Chang et al., 1992]
Transformation des xylènes (isomérisation et dismutation)	zéolithe USY	riser simulator	[Iliyas et Al-Khattaf, 2004b]
Réactions des xylènes	zéolithe ZSM5	riser simulator	[Al-Khattaf, 2007]
Isomérisation des xylènes	zéolithe ZSM5 modifiée (avec MgO et CaO)	réacteur chromatographique	[Li et Jun, 1996]

### III.6 le choix d'un catalyseur

Le catalyseur à utiliser pour réaliser une transformation est un solide complexe, comportant au moins une *phase active* et *un support*. Ses caractéristiques doivent répondre à tout un ensemble de conditions indiquées ci-après.

L'*activité* du catalyseur est exprimée par la vitesse spécifique (par Kg), ou par la vitesse intrinsèque (par m<sup>2</sup>). Ces grandeurs ne sont caractéristiques que s'il n'y a pas de limitation diffusionnelle.

Le catalyseur doit aussi être *sélectif* et ses propriétés doivent rester stables en cours de fonctionnement.

Cependant, il se désactive progressivement et il faut le régénérer périodiquement. Le catalyseur doit pouvoir résister aux cycles de régénération.[4]

#### III.6.1 Mécanisme de catalyse

- Adsorption du réactif sur le site actif spécifique
- Réaction chimique à la surface du catalyseur
- Désorption du produit.

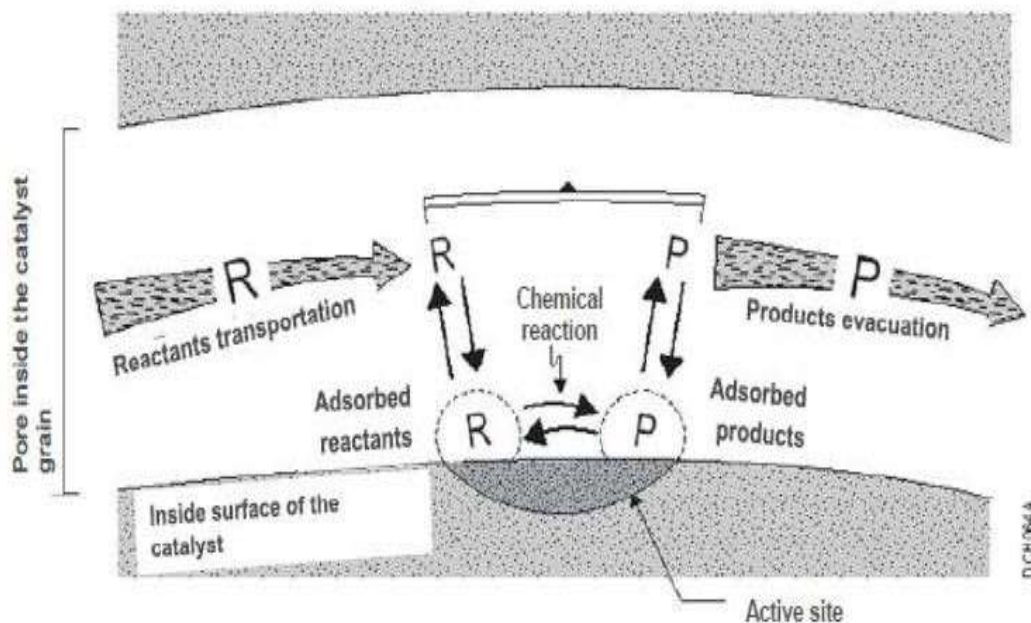


Figure III.4 : Mécanisme de catalyse

### III.6.2 Détermination des propriétés catalytiques

- ❖ **L'activité** d'un catalyseur exprime sous différentes formes la vitesse de transformation des réactifs dans des conditions opératoires données. Une bonne activité se traduit par une vitesse de réaction élevée permettant soit d'utiliser peu de catalyseur, soit d'opérer dans des conditions opératoires peu sévères et notamment à une température relativement basse.
- ❖ **La sélectivité** caractérise l'aptitude du catalyseur à activer essentiellement la transformation des réactifs vers le produit recherché parmi tous ceux dont la formation est possible. Une sélectivité élevée permet d'obtenir de bons rendements du produit désiré, en rendant minimum les réactions parasites.
- ❖ **La stabilité** est définie par le temps pendant lequel l'activité et la sélectivité du catalyseur restent inchangées. En fait, ces propriétés évoluent plus ou moins vite dans le temps.[10]

### III.6.3 Structure de catalyseur

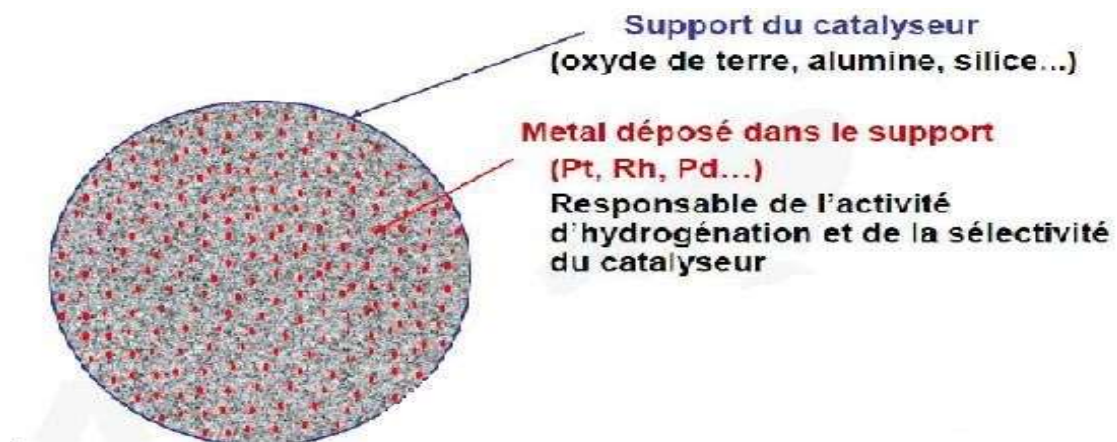


Figure III.5: structure de catalyseur

### III.7 : Historique sur les catalyseurs zéolithiques

L'appellation zéolithe (en français) ou zéolite (en anglais) mais adoptée dans la plupart des dictionnaires de langue française provient des mots grecs Zeinrt lithos qui signifient respectivement bouillir et pierre, soit pierre bouillante. Cette appellation a été attribuée aux aluminosilicates de type tectosilicates cristallins microporeux.

Ces matériaux furent découverts, depuis forts longtemps et ce fut le Baron Cronstedt,

Suédois minéralogiste, en 1760 qui a étudié les propriétés d'adsorption. Ultérieurement, Mc Brainmis en évidence leur porosité structurale et leur propriété de tamis moléculaires. En 1909, Gans a utilisé les zéolithes dans la récupération de l'or à partir de solutions diluées et dans la déminéralisation des eaux. Ce n'est qu'en 1948, que les premières zéolithes artificielles furent élaborées. Ces tamis moléculaires synthétiques ont été commercialisés pour la première fois en 1954.

Les zéolithes sont généralement synthétisées sous des conditions hydrothermales, à partir des solutions d'aluminate de sodium, silicates de sodium, ou d'hydrates de sodium.[11]

### **III.7.1 : Caractéristiques et applications des zéolithes**

Ces matériaux connaissent, de nos jours, un grand essor industriel vu la diversification de leurs applications dans différents domaines tels que la pétrochimie, la purification du gaz naturel, les industries de fabrication des détergents et des peintures est autres.

J.V. Smith définit les zéolithes comme étant aluminosilicates avec une charpente poreuse de charge négative comportant des cavités occupées par des cations et des molécules d'eau ; ces dernières ont une liberté de mouvement considérable, permettant ainsi l'échange d'ion et la déshydratation réversible.

Ces caractéristiques physicochimiques confèrent aux zéolithes un certain pouvoir catalytique dans de nombreuses réactions chimiques impliquant des substances organiques. De nombreux travaux ont montré que les zéolithes naturelles et synthétiques peuvent être des catalyseurs acides.

Ce type de matériaux peut catalyser des réactions faisant appel à la présence de protons (acide de type Lewis) et des transformations chimiques faisant intervenir des mécanismes carbocationiques comme les réactions de substitutions de groupement, de transalkylation, d'isomérisation, de craquage et de condensation des hydrocarbures.

Pour cela, il faudrait ajouter que, grâce à leur porosité régulière et aux dimensions déterminées des pores et des canaux, les zéolithes peuvent permettre de séparer, selon la forme et la taille des molécules (minérales ou organiques) mises en contact avec de tels matériaux. Ceci leur conféré, ainsi un certain caractère de tamis moléculaires qui se base essentiellement sur la sélectivité de forme.[11]

D'autres applications des zéolithes sont également conditionnées par certaines propriétés physicochimiques. Ainsi, par leur stabilité chimique et thermique, les utilisations des zéolithes se sont imposées dans un grand nombre de technologie faisant appel à l'adsorption et la purification des gaz et la catalyse pétrochimique à relativement hautes températures.[11]

### III.7.2 : Présentation du catalyseur : ISOXYL MPH

Les catalyseurs ISOXYL sont des catalyseurs basés sur une nouvelle zéolithe pour isomérisation des xylènes mixtes sous de différentes conditions d'opération et de procédé. ISOXYL a été développé pour minimiser la perte du xylène et pour maximiser la capacité d'usine et l'utilisation. Les catalyseurs ISOXYL sont de type désalkylation.[5]

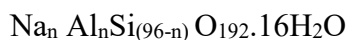


**Figure III.6 :** Catalyseur d'isomérisation du xylène ISOXYL MPH

Les caractéristiques les plus remarquables d'ISOXYL sont un ajustement rapide des concentrations d'équilibre d'o-xylène et de p-xylène, de basses températures et de pressions opérationnelles ainsi que l'opération à haute vitesse spatiale à ultra haute conversion d'EB et la perte la plus basse du xylène. Cette dernière peut être attribuée à la nouvelle procédure de sélectivation exclusive de SÜD-CHEMIE qui est applicable au catalyseur sans équipement spécial ou chimie dangereuse à l'intérieur de réacteur.[5]

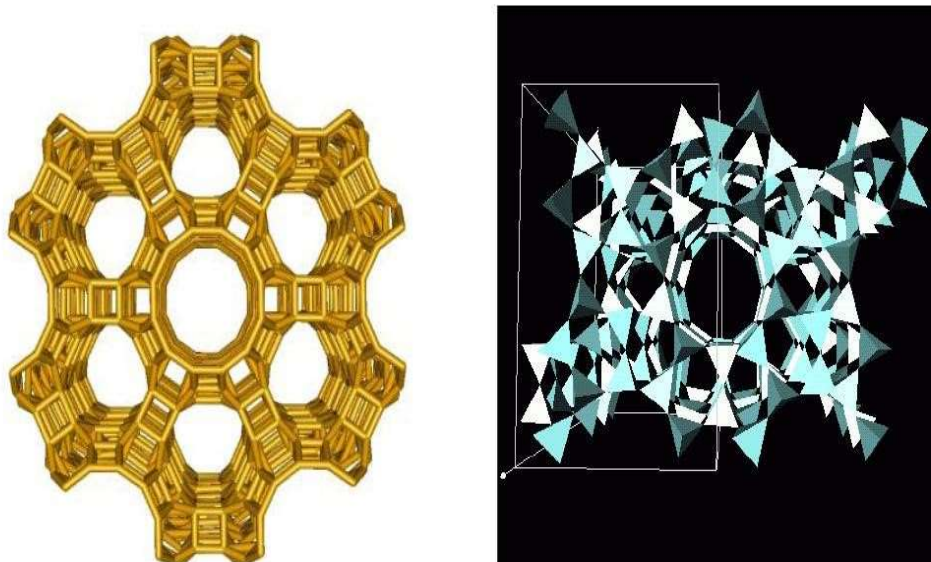
### III.7.3 : Structure des zéolithes ZSM

Les zéolithes de type ZSM sont des tamis moléculaires synthétiques de formule générale :



Ce groupe structural comporte plusieurs types de zéolithes dont la plus représentative est la suivante : *la zéolithe ZSM-5*.

Cette zéolithe est constituée par une maille élémentaire orthorhombique. Elle a une structure avec un système d'anneaux circulaires entrecroisés selon un ordre bien défini. Le squelette de base consiste en un ensemble de canaux intersectés sinusoïdalement avec un autre ensemble de canaux droits.[10][11]



**Figure III.6:** Représentation 3D de la zéolithe ZSM-5

Il existe d'autres types de zéolithes tels les ZSM-11, ZSM-12, ZSM-18, ZSM-20, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-39, ZSM-51 et la ZSM-57 dont les structures diffèrent essentiellement par la forme et les dimensions des pores.[11]

### III.7.4: Spécifications du catalyseur de l'unité d'isomérisation

**Tableau III.2** : Spécifications du catalyseur de l'unité d'isomérisation

Volume du catalyseur	
Volume chargé	30.250 Kg (39.8 m <sup>3</sup> )
Contingence (5%) ±	1.512 Kg (2 m <sup>3</sup> )
Total	31.762 Kg
Propriétés typiques et spécifications :	
Composition chimique (nominale)	
Support	Pentasil Zéolithe
Métal	Propriétaire
LOI (@540°C)	< 5 pds %
Forme de particules	Extrusions
Dimension des particules	1.5mm (1/16 ")
Densité apparente compactée (CBD)	0.60 – 0.76Kg/l (37.5 – 47.5 lbs/ft <sup>3</sup> )
Résistance à l'écrasement latéral	0.7 Kg/mm (1.5 lbs/mm) min

### III.7.5 : Sélectivité de forme des zéolithes

La zéolithe ZSM-5 est un catalyseur de sélectivité de forme utilisé pour l'isomérisation des xylènes vers le p-xylène. La zéolithe ZSM-5 est un acide fort possédant une structure caractéristique contenant des canaux, qui permettent une diffusion moléculaire de la molécule si cette dernière possède une dimension appropriée.

Ceci est connu sous le nom de sélectivité de forme. La préparation de cette zéolithe nécessite une cristallisation hydro thermique, qui se définit par une réaction se déroulant en solution aqueuse au-dessus de la température d'ébullition d'eau. De telles réactions prennent quelques jours de chauffage à environ 160°C (10÷14 jours).

La lettre M dans la zéolithe ZSM-5 se réfère à Mobil où a été découvert ce nouveau catalyseur dans ses laboratoires pour la première fois.

La zéolithe ZSM-5 a deux types d'intersection de canaux, avec des pores "fenêtres" de dimension 5,4 x 5,6 Angströms et 5,1 x 5,6 Angströms. Due à une légère différence de la forme de la molécule, le p-xylène diffuse à travers cette structure avec une vitesse 10 fois plus grande que celle de l'o- ou du m-xylène. En plus, cette zéolithe contient des sites acides forts qui sont capables de catalyser les réactions d'isomérisation des xylènes. La

combinaison de cette acidité et la sélectivité de forme permettent à cette zéolithe de catalyser efficacement l'isomérisation des xylènes pour convertir (l'o- ou le m-) xylène (ou le mélange des deux) vers le p-xylène, ce dernier qui est extensivement utilisé dans l'industrie pétrochimique pour la production du téréphtalate en sachant que 75% de la production mondiale annuelle utilise le catalyseur zéolitique ZSM-5 pour l'isomérisation des xylènes.

L'activité, la stabilité et la sélectivité des catalyseurs zéolitiques sont déterminées non seulement par leur acidité, mais aussi par leur porosité. Ces deux derniers, sont des paramètres déterminant le mode d'isomérisation des xylènes.[10]

### **III.7.6 : Propriétés de la ZSM-5 / formation du p-xylène**

La ZSM-5 est une zéolithe, avec une symétrie orthorhombique. L'une des plus importantes caractéristiques de celle-ci est le rapport Si/Al. Pour des synthèses à pH inférieur à 10, la quantité de l'aluminium incorporé va augmenter et le rapport Si/Al sera entre 5 et 20. Ceci est dû à la stabilisation de la structure par l'interaction entre les charges positives et négatives. En même temps que le rapport Si/Al augmente, la densité du cation et la force du champ électrostatique diminuent l'affinité de la surface zéolitique pour les sorbats polaires, donc la zéolithe riche en silice préfère les hydrocarbures à l'eau. Dans ce sens, la capacité d'une zéolithe d'agir comme un catalyseur est déterminé par plusieurs propriétés qui sont, la présence des sites actifs (acide, basique, cationique, etc.), l'arrangement spatial et la dimension des anneaux et des pores. Le fait que cette matière soit de sélectivité de forme est due au fait que la quasi-totalité des sites actifs sont présents dans les pores ou les cavités inter cristallines et ayant des dimensions proches de celles des molécules.

Ces propriétés permettent effectivement au ZSM-5 d'agir comme des "Tamis Moléculaires" avec des propriétés d'adsorption caractérisées, et d'être aussi utilisé dans la production du p-xylène à partir de l'o-xylène.

Dans ce contexte-là, les catalyseurs Friedel et Craft causent l'isomérisation qui est accompagnée par la réaction de transalkylation qui mène à la formation du toluène et du triméthylbenzènes. Le rapport élevé de l'isomérisation à la dismutation qui est observé avec la ZSM-5 est due au fait que les dimensions des pores de celle-ci coïncident avec le diamètre des molécules de xylènes. Dans ce cas le mécanisme est mono-moléculaire et apparaît par un saut du radical méthyle. Dans ce sens, la ZSM-5 est un catalyseur très important pour la conversion de l'o-xylène vers le p-xylène.[7]

### III.7.7: Avantages de produit

ISOXYL s'intègre dans les configurations existantes de l'usine. Les catalyseurs ISOXYL peuvent être mis en service à températures entre 260°C et 440°C selon les exigences de procédé.

Les catalyseurs ISOXYL sont disponibles en versions différentes pour remplir les besoins spécifiques des clients en termes de conditions de procédé et de la sévérité d'opération.

L'ultra-haute conversion EB jusqu'à 90 % peut être accomplie à températures modérées et à très basse perte du xylène (< 1 pds%). Les catalyseurs ISOXYL peuvent être mis en service à vitesses spatiales entre 2 -12 h<sup>-1</sup> selon les exigences de procédé.

ISOXYL sont des catalyseurs totalement régénérables. Une longue vie de service donne le meilleur rendement sur l'investissement. Ils sont également disponibles pour l'opération de la phase liquide (haute pression, basse température).[5]

#### III.7.8 .1 : Les performances du design de l'unité d'isomérisation du Skikda

Les principaux paramètres du processus et de la performance pour l'unité d'isomérisation sont résumés dans le tableau suivant :

**Tableau III.3:** Les performances et les paramètres de l'unité d'isomérisation

Les paramètres du procédé	
Réacteur SOR / températures EOR	380 -430 °C
Réacteur in / out température Delta	Max 10 °C
La pression du séparateur	12-14 Kg/cm <sup>2</sup> g
H <sub>2</sub> / HC rapport molaire	3,0-3,5
LHSV	6 hr <sup>-1</sup>
Les performances du procédé	
Conversion de l'éthylbenzène	70 %
Pertes en Xylène	1.8 % mass max
L'approche à l'équilibre du paraxylène	102 %
Premier catalyseur longueur du cycle	30 mois
Temps total de vie du catalyseur	60 mois
Toluène au fond du déheptaniseur	0.05 %mass
Récupération du Benzène et le Toluène au fond du débutaniseur	99.7 %mass



**Chapitre IV :**  
**Partie Pratique**

## IV.1 : Problématique :

Les pertes en xylène : représentent un écart de 3 à 10 % mass au lieu de 1.8 % mass Max dans le cas du design.

	<b>Design</b>	<b>Cas 1</b>	<b>Cas 2</b>	<b>Cas 3</b>	<b>Cas 4</b>
<b>Perte en xylène %Mass</b>	<b>1.81</b>	<b>10.80</b>	<b>3.15</b>	<b>4.30</b>	<b>5.51</b>

## IV.2 : But de l'étude

Vu la demande du marché international en p-xylène pur 99.7 % minimum, estimé à environ de 80 % des isomères xylènes, et à 34 % des BTX ; une solution a été proposée à la raffinerie de SKIKDA au niveau de l'unité de cristallisation de para xylène pour répondre aux besoins de marché, cette solution consiste à installer une unité d'isomérisation catalytique du m-xylène.

L'isomérisation du xylène est un procédé ayant pour objectif de produire le maximum de paraxylène à partir d'un mélange de xylène (ortho- méta –para xylène) et d'éthylbenzène En utilisant un catalyseur zéolithe ISOXYL MPH.

## IV.3 : Méthodologie de l'étude

La détermination des rendements du catalyseur à l'aide d'un test de performance qui comprend les étapes suivantes :

- ❖ Un bilan matière sur la section réactionnelle.
- ❖ Analyses de la charge et des produits liquides et gazeux.
- ❖ Calcul LHSV.
- ❖ Calcul des rapports molaires  $H_2/HC$ .
- ❖ Calcul du taux de conversion de l'éthylbenzène.
- ❖ Calcul des rendements en xylène.
- ❖ Calcul les pertes en xylènes.
- ❖ Calcul de l'approche d'équilibre.

Par comparaison de ces performances à celles du design prévu au début de cycle les résultats obtenus nous donneront une idée sur le fonctionnement de l'unité d'isomérisation.

## IV.4 : Evolution des paramètres opératoires

### ✓ Charge

La charge n'est pas une variable opératoire, mais la connaissance de ses caractéristiques et de sa composition chimique permet l'ajustement des paramètres opératoires.

**Tableau IV.1 : Suivi de la charge.**

	<b>Design</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
<b>Débits kg/h</b>	202510	165255.0732	136264.7717	136453.2443	1291621.8456
<b>Densité 15°C(kg/m<sup>3</sup>)</b>	870.9	865.4	865.4	865.4	865.4
<b>ASTM °C</b>					
<b>PI</b>	50	49	47	47	45
<b>5%</b>	71	72	72	69	70
<b>10%</b>	77	76	78	80	79
<b>30%</b>	102	100	99	103	98
<b>50%</b>	139	142	138	138	140
<b>70%</b>	148	150	147	152	147
<b>90%</b>	165	160	164	159	163
<b>95%</b>	174	175	178	172	175
<b>PF</b>	186	181	183	183	185
<b>PNA %vol</b>					
<b>P</b>	0.412	0.298	0.240	0.265	0.256
<b>N</b>	0.754	0.673	0.692	0.630	0.700
<b>A</b>	98.834	99.029	99.068	99.105	99.044
<b>COULEUR</b>	Jaune				

### Interprétation :

On constate que la charge est dans les normes

### ✓ Composition de la charge :

Pour réaliser ce calcul, il faut faire des analyses chromatographiques des produits issus de la section réactionnelle (ces données sont collectées à partir de l'historique de marche de l'unité).

**Tableau IV.2 : Les données de base pour les constituants liquides**

	Design		1		2		3		4	
	%mass		%mass		%mass		%mass		%mass	
	Entrée du réacteur	Sortie du réacteur	Entrée du réacteur	Sortie du réacteur	Entrée du réacteur	Sortie du réacteur	Entrée du réacteur	Sortie du réacteur	Entrée du réacteur	Sortie du réacteur
<b>Non aromatique</b>	0,74	1,48	3.87	3.62	4.11	2.26	3.3	2.66	2.82	2.38
<b>C9, C10 aromatique</b>	1,52	2,75	3.19	6.2	3.13	6.15	3.24	6.37	2.89	5.98
<b>Benzène</b>	0,0	2,94	0.15	2.22	0.12	1.63	0.19	1.42	0.08	1.47
<b>Toluène</b>	0,4	1,12	2.26	4.1	1	2.94	1.27	3.26	2.38	4.18
<b>Ortho xylène</b>	24,73	20,01	24.91	18.34	26.89	19.47	25.93	19.37	24.18	19.28
<b>Méta xylène</b>	57,03	48,49	51.38	44.66	52.8	47.17	54.99	47.04	54.72	46.74
<b>Paraxylène</b>	9,55	21,4	11.23	20.07	9.09	19.34	8.73	19.38	8.72	19.28
<b>Éthylbenzène</b>	6,04	1,81	3.01	0.79	2.86	0.7	2.35	0.5	3.41	0.68
<b>Total</b>	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

### ✓ Gaz de recyclage

La composition du gaz de recyclage est très importante dans la marche d'une unité D'isomérisation.

Pour un rapport H<sub>2</sub>/HC donné, plus la pureté d'H<sub>2</sub> est élevée, plus le débit recyclé de gaz est faible et la puissance requise par le compresseur de recyclage diminue.

**Tableau IV.3 : Les données du gaz de recyclage.**

	Design	1	2	3	4
<b>Débit en m<sup>3</sup>/h</b>	9073.73	11076.8875	10045.7866	11387.46	10889.8041
<b>% H<sub>2</sub> mol</b>	80	84.68	87.38	85.78	84.52
<b>H<sub>2</sub>/HC</b>	3.0-3.5	3.8524	4.0180	3.9352	3.8654

### Interprétation

On constate que la pureté d'H<sub>2</sub> est un petit peu élevée par rapport à celle du design Pour ce qui concerne le rapport H<sub>2</sub>/HC, les valeurs ont dépassé le rapport recommandé à cause du faible taux de marche.

### ✓ Températures et différences de pression du réacteur

Les valeurs obtenues pendant le suivi sont données par le tableau suivant :

**Tableau IV.4** : les températures entrée et sortie du réacteur

	Design	1	2	3	4
Température à l'entrée du réacteur	380	343	342.2	340.9	342.1
Température à la sortie du réacteur	384.1	358.3	358	356.1	358.5

#### Interprétation

On remarque que les températures de l'entrée et de la sortie ne conforment pas aux normes.

Donc on a diminué la température de fonctionnement car le catalyseur est encore en son début de cycle ainsi qu'il est très actif, et ceci ne nécessite pas des températures élevées.

**Tableau IV.5** : les pressions entrée et sortie du réacteur

	Design	1	2	3	4
P entrée Kg /cm <sup>2</sup>	15.9	<b>13.25</b>	<b>13.61</b>	<b>12.90</b>	<b>12.76</b>
P sortie Kg /cm <sup>2</sup>	13.3	<b>11.77</b>	<b>12.03</b>	<b>11.60</b>	<b>11.52</b>
$\Delta P$ Kg /cm <sup>2</sup>	2.6	<b>1.48</b>	<b>1.58</b>	<b>1.3</b>	<b>1.24</b>

#### Interprétation

La pression du réacteur se trouve dans la gamme de 12-14 kg/cm<sup>2</sup>, des variations normales de la pression du réacteur dans les tolérances du design n'entraîneront pas de changements notables en termes d'activité du catalyseur et de conversion. Cependant Une basse pression partielle d'hydrogène réduira le taux de réaction d'isomérisation et de désalkylation et le dépôt de coke sur le catalyseur augmentera également.

## IV.4 : Calcul des performances du catalyseur

### ❖ Bilan matière

Afin de déterminer le bilan matière qui est acceptable pour l'évaluation des performances, il est nécessaire de vérifier que les instruments de mesure du débit utilisés dans l'unité d'isomérisation fonctionnent correctement. Si le bilan matière global du procédé (récupération massique globale) est dans les limites :  $100 \pm 2\%$ , il peut être considéré comme acceptable. Si l'écart dans le bilan matière dépasse cette gamme, les débitmètres nécessitent un étalonnage ou une réparation. Une fois que la précision des débitmètres est confirmée, l'exactitude de l'analyse du laboratoire peut être également vérifiée par le bilan massique des produits. Débit total des produits rentrant dans l'unité

$$\text{Récupération massique globale} = \frac{\text{débit des produit de l'unité}}{\text{débit total des produits rentrant dans l'unité}} \dots (1)$$

### ❖ LHSV (Vitesse spatiale horaire de liquide)

$$LHSV(h^{-1}) = \frac{\text{Volume par heure d'alimentation liquide traversant le réacteur } (\frac{m^3}{h})}{\text{Volume du catalyseur } (m^3) \text{ chargé le réacteur}} \dots (2)$$

### ❖ Rapport molaire d'hydrogène sur hydrocarbures ( $H_2/HC$ )

$$\text{Rapport molaire } H_2/HC = \frac{\text{Débit de } H_2 \text{ de recyclage } (\frac{Nm^3}{h}) \times \text{fraction molaire de } H_2}{22,414 \times \text{Taux de charge liquide combiné } (\frac{Kg}{h}) \times MW} \dots (3)$$

M. W : Poids moléculaire de l'alimentation liquide.

### ❖ Pression partielle de $H_2$ :

$$PH_2 = \frac{P \times \frac{H_2}{HC}}{1 + \frac{H_2}{MH_2}} \dots (4)$$

**P** = Pression du réacteur

**$H_2$**  = Taux de recyclage d'hydrogène en unité molaire

**HC** = Débit d'alimentation d'hydrocarbures combinée en unité molaire

**$MH_2$**  = Pourcentage molaire de  $H_2$  dans le gaz de recyclage

### ❖ Consommation d'Hydrogène

La consommation d'hydrogène est définie comme le volume d'hydrogène pur (Nm<sup>3</sup>) consommé par les réactions sur l'alimentation liquide.

$$\text{Consommation d'H}_2 = \frac{\text{H}_2 \text{ pur dans l'appoint} - \text{H}_2 \text{ pur dans C7 et gaz d'échappement de séparateur}}{\text{Alimentation liquide}} \dots \dots \dots (5)$$

### ❖ Conversion de l'EB

La sévérité du fonctionnement peut être représentée par la conversion de l'EB à travers le réacteur. La formule :

$$\text{Conversion EB} = \frac{\text{EB dans l'alimentation} - \text{EB dans les effluent du réacteur}}{\text{EB dans la charg}} \dots \dots \dots (6)$$

### ❖ Rendement en Xylènes dans la charge

$$\text{Rendement en xylène, pds \%} = \frac{\text{xylène dans les effluent du réacteur}}{\text{xylène dans la charg}} \dots \dots \dots (7)$$

### ❖ Perte de noyau aromatique

$$\text{pert de nayau, pds \%} = \frac{\text{Aromatique dans l'alimentation} - \text{Aromatique dans les effluent du réacteur}}{\text{Aromatique dans la charg}} \dots \dots \dots (8)$$

La perte de noyau est généralement inférieure à 1,0 pds%. La perte de noyau admissible est de maximum 2.0 pds% dans les conditions où le bilan matière est acceptable dans l'intervalle 100 ± 2 pds%.

### ❖ Approche de l'équilibre

$$PXate = \frac{(Pp - F)}{(Ep - F)} \times 100\% \dots \dots \dots (9)$$

Où :

Fp = % pds de paraxylène dans le total des isomères xylènes dans l'alimentation du réacteur

Pp = % pds de paraxylène dans le total des isomères xylènes dans les effluents du réacteur,

Ep = % pds de l'équilibre thermodynamique du paraxylène dans les isomères xylènes

## IV.6: Application numérique

### - Bilan matière sur la section réactionnelle

Pour établir le bilan matière, on a pris plusieurs valeurs du débit des constituants liquides et gazeux à l'entrée et à la sortie du réacteur en plusieurs jours ainsi que celles du design.

**Tableau IV.6:** Données de bases pour les constituants liquides et gazeux

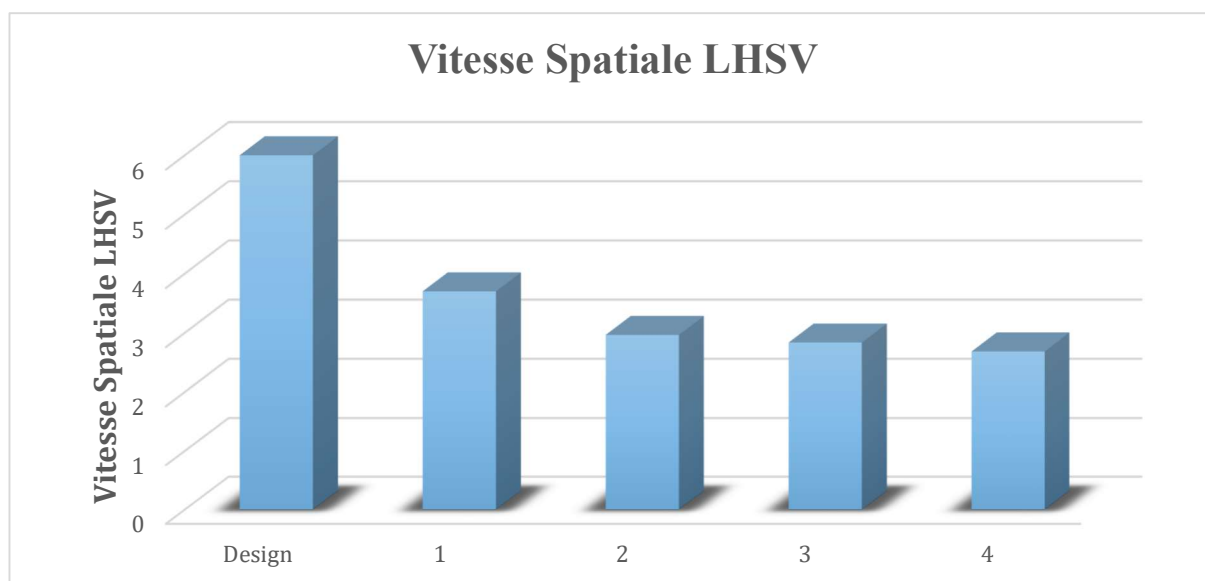
Débit (Kg/h)	Entrée			Total	Sortie				Total
	Filtrat	Gaz de recyclage	Gaz d'appoint		Effluent sortie du réacteur	Fuel gaz	Liquide alimenter le déheptaniseur	Gaz de recyclage	
<b>Design</b>	171890	30213	406	202510	202510	815	171482	30213	202510
<b>1</b>	127473	37329.11	452.54	165254.65	165255,0732	905.08	127020.87	37329.11	165255,06
<b>2</b>	102117.2	33854.30	293.27	136264.77	136264.77	586.54	101823.92	33854.30	136264.76
<b>3</b>	97703.6	38375.77	373.81	136453.18	136453.18	747.62	97329.8	38375.77	136453.19
<b>4</b>	92511.26	36698.63	411.94	129621.83	129621.83	823.89	92099.31	36698.63	129621.83

### - La vitesse spatiale LHSV

La LHSV est calculée selon la relation (2) indiquée en dessus en connaissant les débits volumiques de la charge dans plusieurs journées et le volume du catalyseur

**Tableau IV.7 :** Données de calcul de la LHSV

	Design	1	2	3	4
Débit volumique de la charge	238.8	147.3	118	112.9	106.9
Volume de catalyseur	39.8	39.8	39.8	39.8	39.8
LHSV (h <sup>-1</sup> )	6	3.701	2.964	2.836	2.685



**Figure IV.1 : La vitesse spatiale LHSV**

### Interprétation

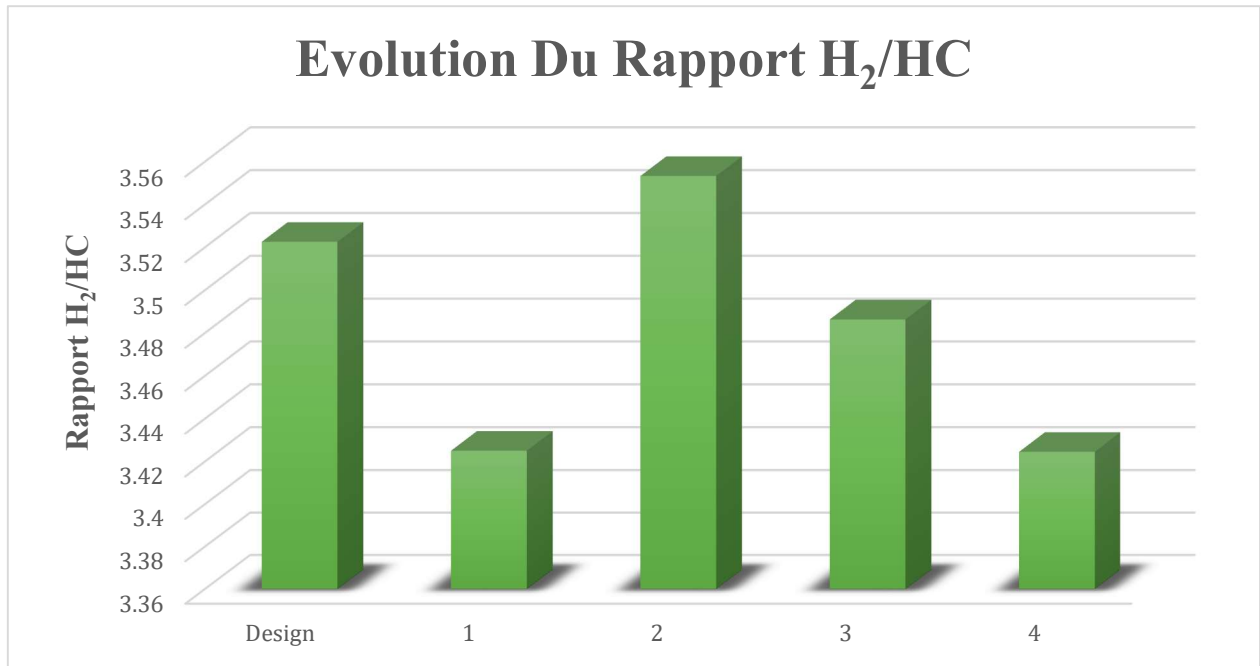
On constate que les valeurs de la vitesse spatiale horaire du liquide sont inférieures à celle du design. Une LHSV basse est favorable à l'équilibre des isomères de xylènes et à la conversion de l'éthylbenzène, mais la perte de noyaux  $C_8$  augmentera ainsi que le dépôt du coke. Donc, lorsque la LHSV varie, la température du réacteur doit être ajustée également car une vitesse spatiale plus basse augmente la conversion, et elle exigera donc une température plus basse du réacteur pour une conversion donnée.

### - Le rapport hydrogène/hydrocarbure ( $H_2/HC$ )

Le rapport  $H_2/HC$  est calculé par la relation (3) et les résultats sont au tableau suivant :

**Tableau IV.8 : Données de calcul du rapport ( $H_2/HC$ )**

	Design	1	2	3	4
Débit de $H_2$ de recyclage	8893.86	11076.887	10045.786	11387.469	10889.804
Fraction molaire de $H_2$	90	84.98	87.38	85.78	84.52
Taux de charge combinée	8785.54	11521.912	10356.727	11746.299	11267.721
Masse moléculaire	106	106	106	106	106
$H_2/HC$	3.52	3.43	3.55	3.49	3.42



**Figure IV.2 : L'évolution du rapport H<sub>2</sub>/HC**

### Interprétation

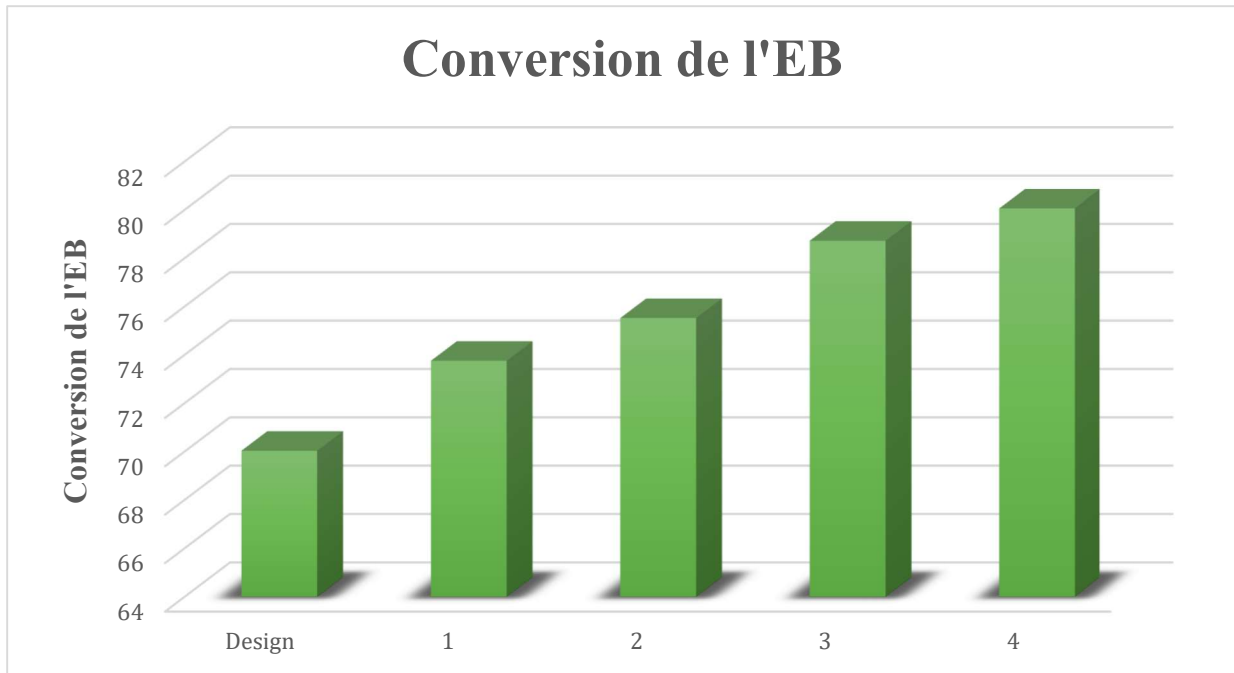
On constate que les valeurs du rapport H<sub>2</sub>/HC sont un petit peu élevé à cause de l'augmentation du taux de recyclage de H<sub>2</sub> qui résulte une consommation plus élevée d'énergie mais prolongera la durée du cycle de fonctionnement du catalyseur en réduisant le dépôt de coke sur le catalyseur.

### - Calcul la conversion de l'EB

Pour réaliser ce calcul, il faut faire des analyses chromatographiques des produits issus de la section réactionnelle et en appliquant la relation (6) on obtient les résultats du tableau suivant :

**Tableau IV.9 : Données de calcul des conversions de l'EB**

	Design	1	2	3	4
EB dans la charge	6.04	3.01	2.86	2.35	3.41
EB dans les effluents du réacteur	1.81	0.79	0.7	0.5	0.68
Conversion de l'EB	70.033	73.754	75.524	78.723	80.058



**Figure IV.3 : La conversion de l'éthyle benzène**

### Interprétation

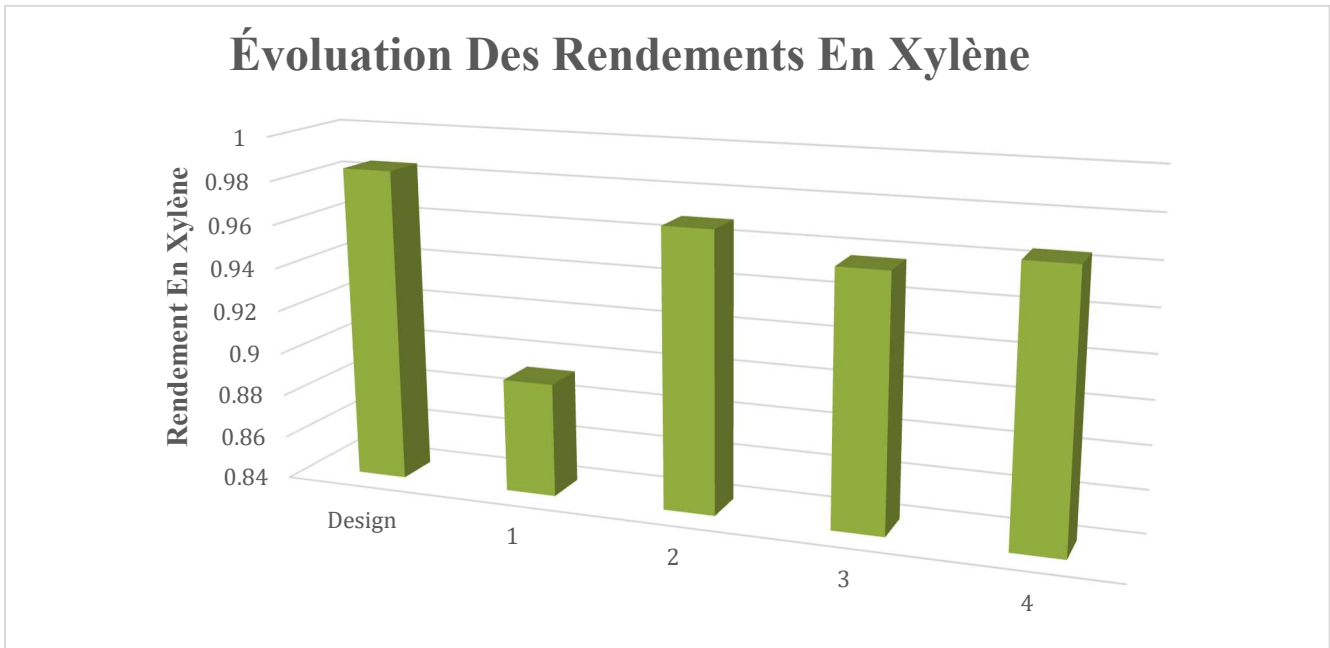
D'après les résultats obtenus on remarque que les valeurs de conversion de l'éthylbenzène sont entre 73 et 80% et sont dans les normes car en général la conversion de l'éthylbenzène n'est pas à équilibre limité, elle peut être conçue que jusqu'à 75% à 80% pour réduire la teneur en éthylbenzène dans l'unité de récupération de paraxylène et la boucle d'isomérisation.

### - Calcul des rendements en xylène

En appliquant la relation (7) pour calculer les rendements en xylène en utilisant quatre relevés différents ; les résultats obtenus sont au tableau suivant :

**Tableau IV.10 : Données de calcul des rendements en xylène**

	Design	1	2	3	4
Xylène dans la charge	91.31	87.5	88.8	89.7	88.4
Xylène dans l'effluent du réacteur	89.9	78.1	86.0	85.8	85.3
Rendement en xylène	0.98	0.89	0.96	0.95	0.96



**Figure IV.4 : L'évolution des rendements en xylène**

### Interprétation

On constate que les valeurs des rendements en xylène sont dans les normes qui implique un bon fonctionnement de l'unité.

### - Calcul des pertes en xylène

En appliquant la relation (8) on obtient les résultats du **tableau IV.11** qui sont représenté sous forme de cet histogramme suivant :

**Tableau IV.11 : Données de calcul des pertes en xylène**

	<b>Design</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
<b>Xylène dans la charge</b>	91.31	87.5	88.8	89.7	88.4
<b>Xylène dans les effluents</b>	89.9	78.1	86.0	85.8	85.3
<b>Xylène dans l'alimentation</b>	77.95	87.04	88.89	90.70	56.26
<b>Perte en xylène</b>	<b>1.81</b>	<b>10.80</b>	<b>3.15</b>	<b>4.30</b>	<b>5.51</b>

### Interprétation

La perte de 10.80% dans le cas 1 est anormalement élevée comparée au design (1.8%). Cette valeur est probablement due à une erreur de mesure du début (la composition chromatographique peut être erroné). Une vérification de l'étalonnage de la chromatographie est recommandée.

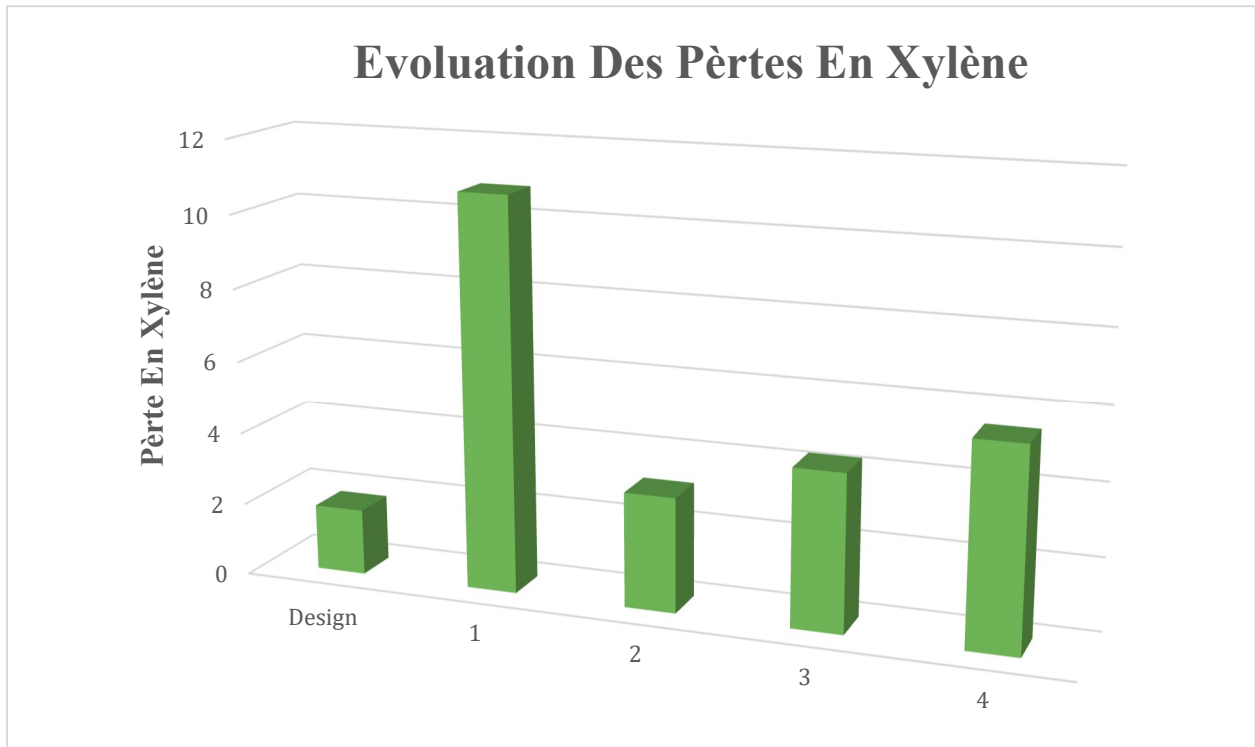


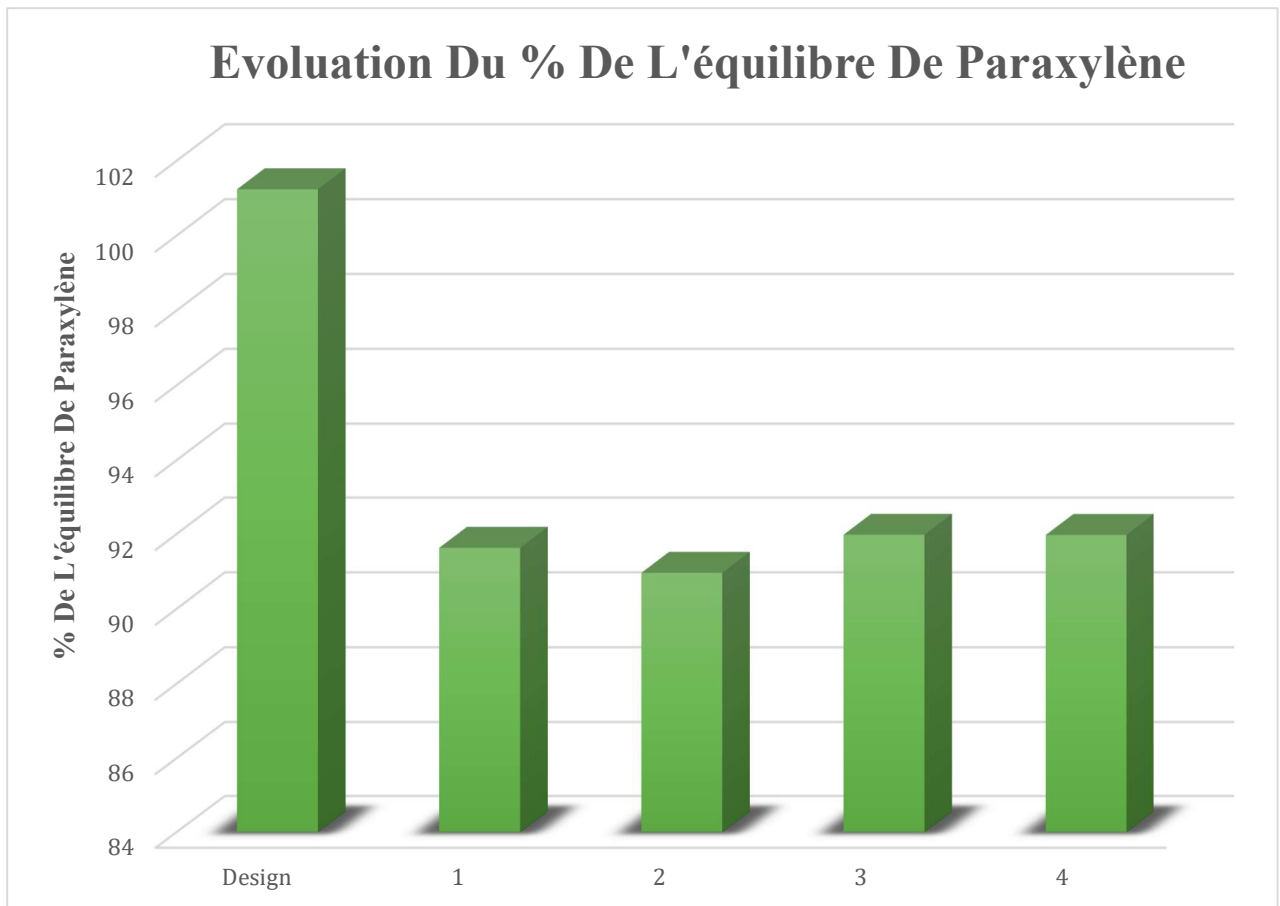
Figure IV.5 : L'évolution des pertes en xylène

- L'approche de paraxylène à l'équilibre

L'approche de l'équilibre du paraxylène se calcule par la relation (9) Cet histogramme représente les résultats du **tableau IV.12**.

Tableau IV.12 : Données de calcul de l'approche d'équilibre

	Design	1	2	3	4
%px / (ox+mx+px) dans la charge	10.458	12.831	10.238	9.737	9.862
%px/(ox+mx+px) Dans les effluents	23.804	22.80	22.493	22.590	22.599
Approche de L'équilibre	23.64	23.71	23.71	23.71	23.71
% de l'équilibre de paraxylène	101.244	91.635	90.966	91.984	91.977



**Figure IV.6 : L'évolution du pourcentage de l'équilibre de paraxylène**

#### **Interprétation**

L'approche d'équilibre est une grandeur qui nous informe sur le sens de la réaction et l'approche des valeurs par rapport au design indique que la réaction est en bon sens.



# Conclusion Générale

## Conclusion générale

Les hydrocarbures aromatiques et particulièrement les paraxylènes ont une importance capitale dans le domaine de la pétrochimie comme matières premières (textiles, industries pharmaceutiques, peintures et détergents). La Raffinerie de Skikda a installé récemment, une nouvelle unité d'isomérisation en appliquant la technologie de GTC ; Dans le cadre de la Réhabilitation du bloc Aromatiques et afin de traiter la charge du filtrat de l'Unité de Récupération du Paraxylène. L'unité d'isomérisation est devenue une partie du schéma de traitement du nouveau bloc Aromatiques, elle a pour objectif d'augmenter la production du paraxylène (l'isomérisation du méta-xylène et de l'ortho-xylène en paraxylène).

Pendant l'élaboration de notre travail, nous avons pu suivre le procédé d'isomérisation des xylènes, les résultats retenus se résument comme suit :

- ❖ La vitesse spatiale LHSV : On a constaté que sa valeur est comprise entre 2.68 et 3.70 h<sup>-1</sup>, convenable à l'équilibre des isomères des xylènes et à la conversion de l'éthylbenzène.
- ❖ Le rapport H<sub>2</sub>/HC : compris entre 3.42-3.55 relativement élevé à cause de l'augmentation du taux de recyclage de H<sub>2</sub>, en effet cette valeur est favorable car elle prolonge la durée du cycle de fonctionnement, en réduisant le dépôt du coke sur le catalyseur.
- ❖ La conversion de l'éthylbenzène : en tenant compte de l'équilibre non établi de l'éthylbenzène, ceci limite sa conversion à 73% et 80%. Ces valeurs confirment le non équilibre de la transformation de l'éthylbenzène.
- ❖ Les rendements en xylène : comprises entre 89% et 96% ceci confirme le bon fonctionnement de l'unité.
- ❖ Les pertes en noyaux aromatiques : les fluctuations des paramètres tels que le débit, représentent un écart de 3 à 10% par rapport au design.
- ❖ L'approche d'équilibre : domaine de compatibilité où la transformation est comprise entre 90.96 et 91.98, valeurs comparables au design, ceci implique que la réaction est en bon sens.



# Références Bibliographique

---

## Bibliographie

- [1]. Manuel opératoire de l'unité 500 isomérisation d'xylènes RA1K.
- [2]. J.P. WAUQUIER, procédé de séparation (tome 2). Edition technique, Paris **1992**.
- [3]. D.CORNET, Technique de l'ingénieur, J1250,1.
- [4]. Exxon Mobil Research and Engineering Company. Monday, November 4, 2013. Isomerization of Mixed Xylene-Ethylbenzene Feeds over ZSM-5: analysis of kinetics and diffusion of C<sub>10</sub> Transalkylation Products.
- [5]. Prepared for NAFTEC Skikda Refinery/GTC Technology Inc/2012/ confidential.
- [6]. Présentation de la raffinerie de Skikda (RA1K).
- [7]. Manuel opératoire d'unité500 de RA1K.
- [8]. P. le prince « Le raffinage de pétrole-procédés de transformation "Tome-III-3<sup>ème</sup> édition, éditionTechniq paris (1989).
- [9]. Chauvel, G. Lefebvre et L. catex, Procédés de pétrochimie tome 1.
- [10]. R. Rachwalik, Z. Olejniczak, B. Sulikowski, catalytic properties of dealuminatede ferrierite type zeolite studied in transformation of m-xylene: part2, CATA. Tod., 114(2006) 211-216.
- [11]. M.Tuyen et C. Dimitrov, Mechanism of o-xylene conversion on magnesium modifications of Y zeolite, React.Kinet. Catal.Lett; 16(1981)289.
- [12]. UOP LLC, Xylene Isomerization Process Technology, Technical Handbook.

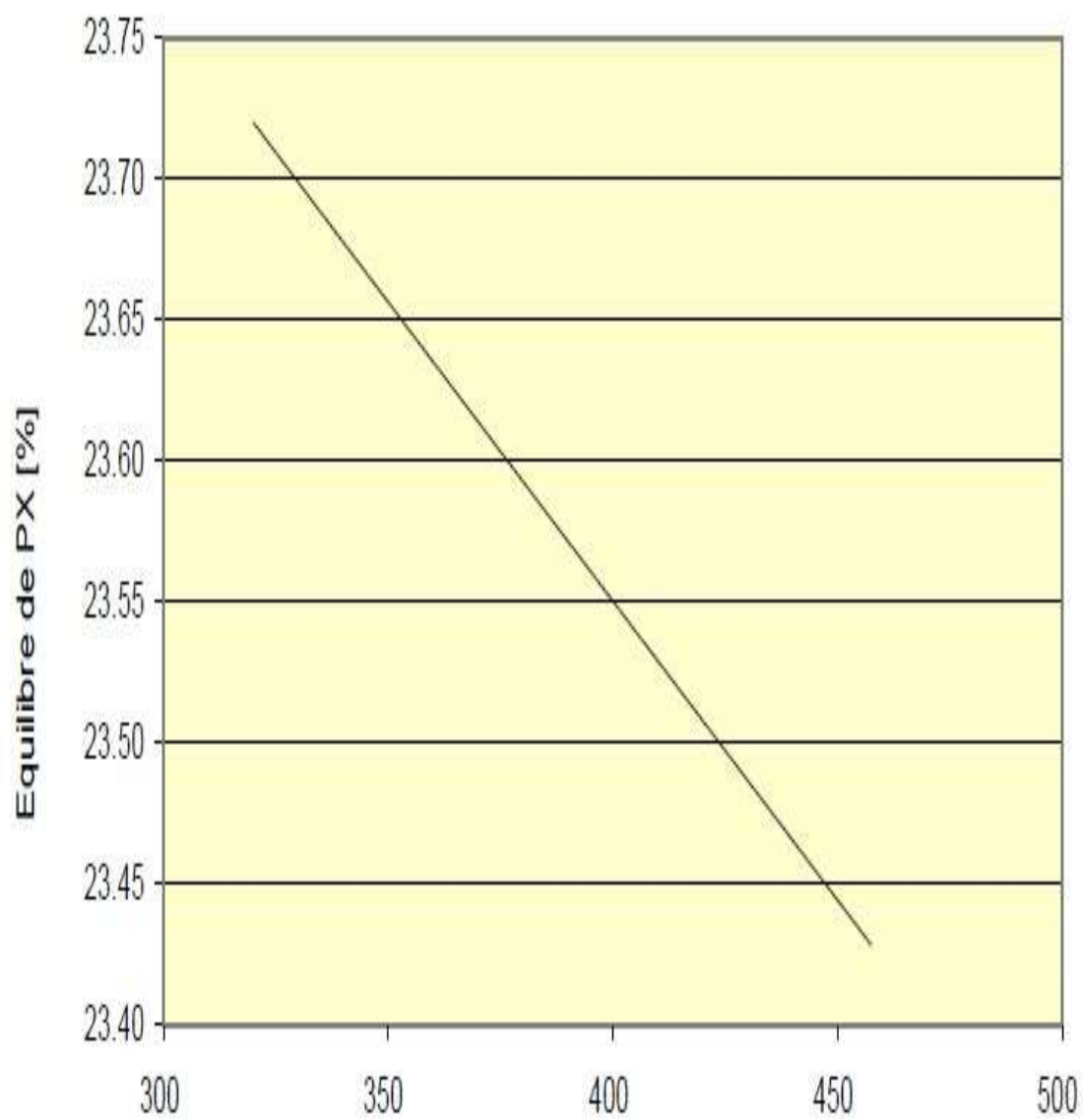


# Annexes

---

**Annexe A : Schéma d'équilibre du Paraxylène vs. Température**

Dépendance de température de l'équilibre du PX



## Annexe B : Les variables du procédé selon GTC

CLIENT: NAFTEC SKIKDA REFINERY, SKIKDA, ALGERIA PROJECT: AROMATICS PLANT REHABILITATION UNIT 500 - ISOMERIZATION GTC PROJECT # 1NAF001002 REV. A DWG: PFD-500-0101		STREAM SUMMARY FEED CASE: RA1K CRUDE EOR - ISOMERIZATION EOR (R-E I-E CASE) ISOMERIZATION REACTOR											
Stream Name		5001RE	5002RE	5003RE	5004RE	5005RE	5006RE	5007RE	5008RE	5009RE	5010RE	5011RE	5012RE
Stream Description		crystallization filtrate	makeup hydrogen	isomerization feed to preheater	preheated isomerization feed	recycle gas	isomerization feed after CFE	heated isomerization feed	reactor effluent	reactor effluent after CFE	air condensed reactor effluent	trim condensed reactor effluent	500-V-52 separator gas
Phase		Liquid	Vapor	Liquid	Liquid	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Mixed	Mixed	Mixed	Vapor
Temperature	C	20.0	38.0	20.0	108.3	73.3	389.2	430.0	434.2	113.4	58.0	38.0	38.0
Pressure	kg/cm2g	2.5	22.0	28.5	27.5	17.9	17.5	15.9	13.3	13.0	12.5	12.0	12.0
Mole Flow	kg-mol/hr	1615.5	200.0	1050.1	1050.1	5527.5	7143.0	7143.0	7142.9	7142.9	7142.9	7142.9	5471.2
Weight Flow	kg/hr	171890	406	111729	111729	30619	202510	202510	202510	202510	202510	202510	31029
Specific Enthalpy	kcal/kg	6.89	391.02	6.89	45.79	245.32	334.15	364.21	366.50	96.75	54.25	41.71	193.13
Enthalpy	x 10 <sup>16</sup> Kcal/hr	1.18	0.16	0.77	5.12	7.51	67.67	73.76	74.22	19.59	10.99	8.45	5.99
Molecular Weight		106.40	2.03	106.40	106.40	5.54	28.35	28.35	28.35	28.35	28.35	28.35	5.67
Vapor Pressure	kg/cm2	0.01	n/a	0.01	0.40	318.53	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a
Critical Pressure	kg/cm2	36.53	13.26	36.53	36.53	17.64	21.91	21.91	22.35	22.35	22.35	22.35	17.80
True Critical Temperature	C	347.2	-239.7	347.2	347.2	-206.7	-81.4	-81.4	-79.5	-79.5	-79.5	-79.5	-205.5
Vapor Phase													
Volume Flow (std.)	m3/hr		4482.79			123892.66	160101.84	160101.84	160100.39	128199.38	123319.59	122631.96	122631.96
Volume Flow (act.)	m3/hr		266.46			9073.73	22763.51	25191.74	29923.20	13430.38	11658.80	11141.77	11141.77
Mole Flow	kg-mol/hr		200.0			5527.5	7143.0	7143.0	7142.9	5719.6	5501.9	5471.2	5471.2
Weight Flow	kg/hr		406			30619	202510	202510	202510	54854	33397	31029	31029
Specific Enthalpy	kcal/kg		391.02			245.32	334.15	364.21	366.50	227.43	213.15	193.13	193.13
Specific Heat	kcal/kg-C		3.42			1.43	0.73	0.75	0.75	0.97	1.31	1.37	1.37
Molecular Weight			2.03			5.54	28.35	28.35	28.35	9.56	6.07	5.67	5.67
Density (std.)	KG/M3		0.09			0.25	1.26	1.26	1.26	0.43	0.27	0.25	0.25
Density (act.)	KG/M3		1.52			3.37	8.90	8.04	6.77	4.07	2.86	2.78	2.78
Viscosity	CP		0.01			0.01	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01
Thermal Conductivity	kcal/hr-m-C		0.13			0.08	0.12	0.13	0.13	0.07	0.07	0.07	0.07
Compressibility			1.01			1.01	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
CPI/CV Ratio			1.41			1.35	1.11	1.11	1.11	1.28	1.34	1.35	1.35
Liquid Phase													
Volume Flow (act.)	m3/hr		197.78		128.56		140.39			169.08	204.33	203.69	
Volume Flow (std.)	m3/hr		197.37		128.29		128.29			171.10	196.40	199.66	
Mole Flow	kg-mol/hr		1615.5		1050.1		1050.1			1423.3	1641.0	1671.7	
Weight Flow	kg/hr		171890		111729		111729			147856	169113	171482	
Molecular Weight			106.40		106.40		106.40			103.88	103.06	102.58	
Specific Enthalpy	kcal/kg		6.89		6.89		45.79			48.45	22.87	14.31	
Specific Heat	kcal/kg-C		0.40		0.40		0.48			0.49	0.44	0.42	
UOP K factor			10.40		10.40		10.40			10.43	10.45	10.47	
Density (act.)	kg/m3		869.1		869.1		795.9			782.0	827.7	841.9	
Density (std.)	kg/m3		870.9		870.9		870.9			864.2	861.1	858.9	
Surface Tension	dyne/cm		29.92		29.92		20.50			19.23	24.91	26.96	
Thermal Conductivity	kcal/hr-m-C		0.11		0.11		0.10			0.10	0.11	0.11	
Viscosity	CP		0.66		0.66		0.30			0.27	0.41	0.48	



## Annexe D : Les spécifications de catalyseur ISOXYL MPH



TRAITEMENT DES AROMATIQUES

ISOXYL

ISOMERISATION DU XYLENE

### INFORMATION DE PRODUIT



Catalyseur d'isomérisation du xylène  
ISOXYL MPH

Les catalyseurs ISOXYL sont des catalyseurs basés sur une nouvelle zéolithe pour isomérisation des xyènes mixtes sous de différentes conditions d'opération et de procédé. ISOXYL a été développé pour minimiser la perte du xylène et pour maximiser la capacité d'usine et l'utilisation. Les catalyseurs ISOXYL sont de type désalkylation.

Les caractéristiques les plus remarquables d'ISOXYL sont un ajustement rapide des concentrations d'équilibre d'o- et de p-xylène, de basses températures et de pressions opérationnelles ainsi que l'opération à haute vitesse spatiale à ultra-haute conversion EB et la perte la plus basse du xylène. Cette dernière peut être attribuée à la nouvelle procédure de sélection exclusive de SUD-CHEMIE qui est applicable au catalyseur sans équipement spécial ou chimie dangereuse à l'intérieur de réacteur.

### Type: ISOXYL MPH

#### Composition chimique (nominale)

Support	Zeolite Pentasil
Pt	0.03 pds%
LOI (540 °C)	< 5 pds%

#### Propriétés physiques (typiques)

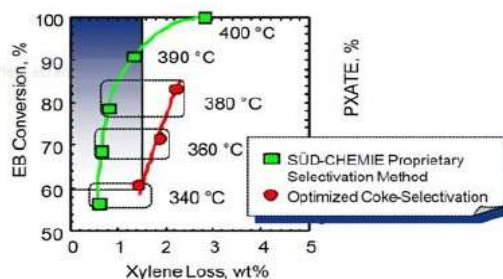
Forme de particule	Extrudés
Dimension de particule	1.5 mm (1/16 ")
Densité en vrac	0.68 ± 0.08 kg/l (42.5 + 5 lbs/ft <sup>3</sup> )
Ecrasement latéral	> 0.7 kg/mm
Résistance	(> 1.5 lbs/mm)

#### Information d'expédition

Emballage	55 gal Tambours
-----------	-----------------

### AVANTAGES DE PRODUIT

- ☑ ISOXYL s'intègre dans les configurations existantes de l'usine.
- ☑ Les catalyseurs ISOXYL peuvent être mis en service à températures entre 260°C et 440°C selon les exigences de procédé.
- ☑ Les catalyseurs ISOXYL sont disponibles en versions différentes pour remplir les besoins spécifiques des clients en terme des conditions de procédé et de la sévérité d'opération.
- ☑ L'ultra-haute conversion EB jusqu'à 90 % peut être accomplie à températures modérées et à très basse perte du xylène (< 1 pds%).
- ☑ Les catalyseurs ISOXYL peuvent être mis en service à vitesses spatiales entre 2 – 12 h<sup>-1</sup> selon les exigences de procédé.
- ☑ ISOXYL sont catalyseurs totalement régénérables. Une longue vie de service donne le meilleur rendement sur l'investissement.
- ☑ ISOXYL sont également disponibles pour l'opération de la phase liquide (haute pression, basse température)



Performance supérieure de la méthode de sélection exclusive de SUD-CHEMIE.

12-2003

## Annexe E : Performances et paramètre du procédé



Naftec Skikda Refinery  
Aromatics Plant Rehabilitation Project  
Unit 500 – Isomerization  
Basic Engineering Package

### 1.3.5 **Process Parameters and Performance**

The main process parameters and performance for the Isomerization unit are summarized as follows:

<b>Process parameters</b>	
Reactor SOR/EOR temperatures	380-430 °C
Reactor in/out Delta Temperature	Max. 10 °C
Separator Pressure	12 -14 Kg/cm2G
H2/HCBN mole ratio	3.0-3.5
LHSV	6 Hr-1
<b>Process Performance</b>	
EB conversion	70%
Xylene loss	1.8 wt% max.
Para-xylene approach to equilibrium	~102%
1 <sup>st</sup> catalyst cycle length	30 months
Total catalyst life time	60 months
Toluene at deheptanizer bottom	0.05wt%
B/T recovery at the debutanizer bottom	99.7wt%

