

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE 20 AOÛT 1955 SIKKDA

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDÉS



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie Chimique

*CONCEPTION DE L'UNITÉ D'ISOMÉRIISATION DE
L'ESSENCE LÉGÈRE AU NIVEAU DE LA
RAFFINERIE DE SIKKDA-RAIK*

Soutenu le 24/06/2023

Réalisé par : Berhail Boudouda Hassiba

Encadré par : Mr Boultif Walid

Chiheb Imène

Boulchefar Ibtissem

Année Universitaire 2022- 2023



REMERCIEMENT

Avant tout nous remercions “Allah “ tout puissant qui nous a donné le courage, la volonté et la force pour accomplir ce modeste travail. Merci de nous avoir éclairé le chemin de la réussite.

*Nous tenons à remercier **Mr Boultif Walid** notre promoteur pour son grand soutien et ses conseils considérables.*

*Nous exprimons nos profonds respects aux membres de jury, en acceptant d'examiner ce mémoire, et nous attendons qu'ils donnent plus de remarque et conseils pour plus enrichir cette étude, et nous tenons aussi à exprimer nos profonds remerciements à nos enseignants de **l'université 20 Aout 1955- Skikda**.*

*Nos derniers remerciements les ingénieurs de **complexe RA1K** de l'unité 700-701 **Mr Hadiby Yassine** et **Mr Boukherbata Riad**, **Mr Zouad Chouaib** pour m'avoir aidée et facilité le travail pendant le stage pratique et ceux qui ont contribué de près et de loin à la réalisation ce travail.*

HASSIBA & IMENE & IBTISSEM.



Dédicace

Avec tous mes sentiments de respect, avec l'expérience de ma reconnaissance, je dédie ma remise de diplôme et ma joie.

*A mon paradis, à la prunelle de mes yeux à la source de ma vie et mon bonheur, ma lune et le fil d'espoir qui allumer mon chemin, ma moitié maman **Zhaira**.*

*A celui qui m'a fait une femme, ma source de vie, d'amour et d'affection à mon support qui était toujours à mes côtés pour me soutenir et m'encourager, à mon prince papa **Mohamed**.*

*A mes sœurs : **Meriem** et **Amel**, **Sara**, et ma jolie nièce **Iline** et mes frères : **Aymen**, **Khaled**, **Amir** qui toujours pense à moi dans ma présence et mon absence.*

*A mes grands-parents, et ma chère tante **Ihem** et son mari **Hakim**, et mon oncle **Yassine** et sa femme **Warda** et ses enfants chacun par son prénom.*

*Sans oublier mes trinômes : **Imen** et **Ibtissem** pour tous les efforts qu'ils ont fournis pour ce travail.*

A tous les membres de ma famille.

A tous mes amis et collègues sans exception.

A tous ceux qui m'on aidé et en courage de près ou loin.

HASSIBA



Dédicace

J'ai grand plaisir de dédier ce modeste travail à :

*Mes chers **Parents** pour l'amour qu'ils m'ont toujours donné, leurs encouragements et toute l'aide qu'ils m'ont apportée durant mes études, aucun mot aucune dédicace ne pourrait exprimer mon respect, ma considération et mon amour pour les sacrifices qu'ils ont consentis pour mon instruction et mon bien-être.*

*A mes très chères sœurs **Rima** et **Amira**, qui ont partagé avec moi tous les moments d'émotion lors de la réalisation de ce travail,*

*A mon frère **Rabah** qui est toujours à mes côtés, et à sa femme **Rahma***

A toute ma famille chacun par son prénom,

*A mes chers collègues de travail **Hassiba** et **Ibtissem**,*

A tous mes amis et collègues sans exception,

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

IMENE



Dédicace

Le voyage n'était pas court et il n'aurait pas dû l'être, le rêve n'était pas proche et la route n'était pas pleine de facilités, mais moi par ma volonté, je l'ai fait, par la grâce de dieu.

*Je dédie cette remise des diplômes à celui dont je porte le nom avec fierté, qui m'a toujours soutenu, et son sourire a suffi à prévenir le désespoir et la frustration, et a toujours dit « tu le feras » dieu soit loué, **Mon cher père.***

*Sous ses pieds se trouve le paradis, **Ma chère maman.***

*A mes frères et mes sœurs qui mon toujours soutenus à chaque étape de ma vie : **Youcef, Djihed, Chaima et Salah Eddine.***

*A ma princesse **Libyane.***

*A mes amies d'enfance, mes amies pour les latitudes, pas depuis des années : **Rihem et Mawahib.***

*Mes partenaires pour le chemine l'ambition lointaine, à ceux qui ont été les sujets de penchant dans les écueils de ma vie : **Rayane et Fatima.***

*A mes chers collègues : **Hassiba et imene.***

Et à toute la famille, mes amies et mes proches.

IBTISSEM

Sommaire

Introduction générale..... 1

Partie théorique

Chapitre I : Présentation de la raffinerie de Skikda

I.1 Introduction..... 3

I.2 Présentation générale de la raffinerie de Skikda..... 3

I.2.1 Situation Géographique..... 3

I.2.2 Historique de construction..... 4

I.3 Présentation des différentes unités de production..... 5

I.3.1 Unités de distillation atmosphériques U10-U11..... 5

I.3.2 Unités de platforming U100-U103..... 6

I.3.3 Unités d'extraction des aromatiques U200..... 6

I.3.4 Unités de séparation du paraxylène U400..... 6

I.3.5 Unités de production de bitume U70..... 6

I.3.6 Unités de séparation et traitement des gaz U30-31-104..... 6

I.3.7 Unités d'isomérisation du naphta léges U700-701-702-703..... 7

I.4 Projet de réhabilitation et adaptation de la raffinerie de Skikda..... 7

I.4.1 Plan et programme de réhabilitation..... 10

I.4.1.1 Processus..... 10

I.4.1.2 Utilités..... 11

I.4.2 Bilan de production de la raffinerie RA1K..... 11

Chapitre II : Généralité sur les essences

II.1 Introduction..... 13

II.2 Définition de l'essences..... 13

II.3 Caractéristiques des essences.....	13
II.3.1 Caractéristiques physiques.....	13
II.3.1.1 Masse volumique (Densité).....	13
II.3.1.2 La distillation ASTM.....	14
II.3.1.3 Le facteur de caractérisation.....	15
II.3.1.4 Masse molaire moyenne.....	16
II.3.1.5 tension de vapeur Reid (TVR).....	16
II.3.1.6 point d'éclair.....	16
II.3.1.7 Indice de réfraction.....	17
II.3.1.8 Couleur.....	17
II.3.2 caractéristiques chimiques.....	17
II.3.2.1 Teneur en eau et sédiments (BSW).....	17
II.3.2.2 Teneur en sels.....	17
II.3.2.3 Point d'aniline.....	18
II.3.2.4 Indice d'octane.....	18
II.3.2.4.1 Paramètres affectant l'indice d'octane.....	19
II.3.2.4.2 Incidence de l'indice d'octane sur le fonctionnement du moteur.....	20
II.3.2.4.3 Indice d'octane des mélanges.....	21
II.3.2.4.4 Additifs améliorant l'indice d'octane des essences.....	22
II.3.2.4.4.1 Alkyles de plomb.....	22
II.3.2.4.4.2 composés oxygénés.....	23
II.3.2.4.4.3 Additifs organométalliques.....	24
II.4 Formulation des essences.....	25
II.4.1 Spécification des essences.....	26

Chapitre III : procédé d'isomérisation

III.1 Introduction.....	28
III.1 Présentation du procédé.....	28
III.2 Principe du procédé.....	29
III.3 Indice d'octane.....	29
III.3.1 Indice d'octane recherche et moteur.....	30
III.4 Importance du procédé d'isomérisation.....	31
III.5 But du procédé.....	32
III.6 Différents procédés d'isomérisation.....	33
III.6.1 Procédés en phase liquide sur catalyseur au chlorure d'aluminium.....	33
III.6.1.1 Procédés isomate: (Standard Oil Co. Indiana)	33
III.6.1.2 Procédé en phase liquide (Shell Développement Co)	33
III.6.1.3 Procédés bass temperature: (Esso Research and Engineering Co)	33
III.6.2 Procédés d'isomérisation en phase vapeur sur catalyseur d'hydrogénation sur support acide.....	34
III.6.2.1 Procédés pentafining (the Atlantic Refining Co)	34
III.6.2.2 Procédés iso-Kel (M.W. Kellogg Co)	34
III.6.2.3 Procédés isomérat (Pure Oil Co)	35
III.6.2.4 Procédés PENEXE (UOP)	35
III.7 Description de l'unités isomérisation (U700)	35
III.7.1 Section hydrotraitement.....	35
III.7.2 Section isomérisation.....	37
III.7.2.1 Section de réaction.....	37
III.7.2.2 Rapport moléculaire hydrogène/HC.....	37
III.7.2.3 Stabilisateur 701-C-1.....	38

III.7.2.4 Déisohexaniseur.....	38
III.7.2.5 Neutralisation.....	38
III.7.2.6 Sécheurs.....	39
III.8 Caractéristique de procédé.....	40
III.9 Catalyseur d'isomérisation.....	40
III.9.1 Nature du catalyseur.....	41
III.9.2 Composition du catalyseur.....	41
III.9.3 Durée de vie.....	42
III.9.4 Caractéristique du catalyseur.....	42
III .9.5 Mécanisme de la catalyse.....	42
III.9.6 Poisons du catalyseur utilisé.....	44
III.9.6.1 Soufre.....	45
III.9.6.2 Eau/ Oxydes.....	45
III.9.6.3 Composés d'azote.....	45
III.9.6.4 Composés fluorés.....	46
III.10 Paramètres du procédé.....	46
III.10.1 Températures du réacteur.....	47
III.10.2 Vitesse spatiale.....	47
III.10.3 Rapport du Hydrogène par rapport à la charge d'hydrocarbure.....	47
III.10.4 Compositions d'alimentation.....	47
III.10.5 Pression à la sortie du réacteur.....	48
III.10.6 Injection de chlore.....	48

Partie pratique

Chapitre 4 : Suivi des paramètres opératoires et calcul de performance

IV.1 Introduction.....	49
IV.2 Suivi des paramètres du procédés.....	49
IV.2.1 Différence de températures le long du lit catalytique.....	49
IV.2.2 Perte de charge le long du lit catalytique.....	50
IV.2.3 Vitesse spatiale VVH.....	52
IV.2.4 Rapport hydrogène/hydrocarbure (H_2/ H_C)	53
IV.2.5 Injection de l'argent de chloration C_2CL_4	55
IV.2.6 Composition de l'alimentation.....	56
IV.3 Calcul de performance.....	57
IV.3.1 Indice d'octane.....	57
IV.3.2 Nombre d'isomérisation des paraffines.....	59
CONCLUSION GENERALE.....	61

La liste des figures

Figure I.1 : Situation géographique de la RA1K dans la zone industrielle de Skikda.....	4
Figure I.2 : Schéma du raffinage à la RA1K avant à la réhabilitation.....	8
Figure I.3 : Schéma du raffinage à la RA1K après réhabilitation.....	9
Figure II.1 : Moteur CFR.....	19
Figure II.2 : Détonation, présence des cliquetis.....	21
Figure III.1 : Principe du procédé d'isomérisation.....	29
Figure III.2 : Répartition de l'indice d'octane selon les composants.....	30
Figure III.3 : Schéma simplifié de la section hydrotraitement.....	37
Figure III.4 : Schéma simplifié de la section isomérisation.....	39
Figure IV.1 : Evolution de la différence de température le long du lit catalytique.....	50
Figure IV.2 : Perte de charge le long du lit catalytique en fonction du temps (mois).....	51
Figure IV.3 : Evolution de la vitesse spatiale.....	53
Figure IV.4 : Evaluation du rapport H_2/H_C en fonction du temps.....	54
Figure IV.5 : Suivi du débit de l'argent de chlorant injecter dans la charge.....	56
Figure IV.6 : Evaluation de X-Factor en fonction du temps.....	57
Figure IV.7 : Evolution de l'indice d'octane de l'isomérat total en fonction du temps.....	58
Figure IV.8 : Evolution les valeurs du PIN en fonction du temps.....	60

La liste des tableaux

Tableau I.1 : Dates des démarrages progressifs des unités de production à la raffinerie de Skikda.....	5
Tableau I.2 : Plan de réhabilitation des unités de la RA1K.....	10
Tableau I.3 : Plan et programme de réhabilitation des utilités.....	11
Tableau I.4 : Bilan de production de la RA1K avant et après la réhabilitation.....	12
Tableau II.1 : Effet de l'éthylation sur le RON (research octane number) des bases.....	22
Tableau II.2 : Caractéristique des additifs.....	24
Tableau II.3 : Quelques additifs organométalliques.....	25
Tableau II.4 : Caractéristiques de quelques bases de formulation de la raffinerie de Skikda.....	26
Tableau II.5 : Spécifications des carburants automobiles (essence).....	27
Tableau III.1 : Distinction entre les conditions d'essai pour la détermination du RON et MON.....	31
Tableau III.2 : Niveau moyen maximum des contaminants dans l'alimentation pour naphta.....	36
Tableau III.3 : Niveau moyen maximum des contaminants dans l'alimentation pour l'appoint d'hydrogène.....	36
Tableau III.4 : Niveau maximum admissible des contaminant dans la charge.....	46
Tableau III.5 : niveau maximum admissible des contaminant dans l'appoint d'hydrogène.....	46
Tableau III.6 : Le principe de Chatelier.....	48
Tableau IV.1 : Différence de température le long du lit catalytique.....	49
Tableau IV.2 : Perte de charge le long lit catalytique.....	51
Tableau IV.3 : Evolution de la vitesse spatiale en fonction du temps.....	52

Tableau IV.4 : Evolution du rapport hydrogène sur hydrocarbures en fonction du temps.....	54
Tableau IV.5 : Les débits du C ₂ Cl ₄ injectés par les exploitations de la raffinerie.....	55
Tableau IV.6 : Evaluation du X-Factor en fonction du temps.....	56
Tableau IV.7 : L'indice d'octane de l'isomérat total mesuré durant la période.....	58
Tableau IV.8 : Les valeurs du PIN.....	59



INTRODUCTION GÉNÉRALE



Introduction générale

L'énergie occupe une place prépondérante dans la vie de l'être humain. Les sciences et les progrès techniques ont permis à l'homme de découvrir de nouvelles ressources énergétiques, à savoir tous les produits à vocation énergétique dont nous citons :

Le pétrole et le gaz naturel, qui sont les seuls capables de répondre à l'accroissement des besoins en énergie.

Le pétrole brut est un combustible fossile et la principale source d'énergie pour de nombreux secteurs, notamment le transport, l'industrie et la production d'électricité. Il est également utilisé comme matière première dans la fabrication de nombreux produits, tels que les plastiques, les cosmétiques, les lubrifiants et les produits chimiques.

Avant d'être utilisé, le pétrole brut doit subir un processus de raffinage pour séparer ses différents composants en fonction de leur point d'ébullition et de leurs propriétés physiques et chimiques. Ce processus permet de produire divers produits pétroliers, tels que l'essence, le diesel, le fioul, le gaz naturel liquéfié (GNL) et les lubrifiants.

Le raffinage de pétrole se caractérise, ces dernières années, par l'introduction de nouvelles techniques qui toutes visent à satisfaire aux exigences sans cesse croissante de la qualité des produits raffinés. Parmi ces exigences, celle qui domine cette évolution est la nécessité de produire des essences à haute performance et notamment d'indice d'octane de plus en plus élevé avec la plus faible sensibilité possible.

L'isomérisation est un procédé clé dans le raffinage ; ce procédé de conversion a pour but essentiel de contribuer dans l'amélioration de l'indice d'octane du pool essence en générant des isomères ayant des indices d'octane très élevés.

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

Ces deux unités font partie du projet réhabilitation de 2013 et depuis cette date ces deux installations sont dotées de la licence AXENS, et utilisent des catalyses ATIS-2L de AXENS dans les réacteurs d'isomérisation (deux réacteurs en série) ; Cette section réactionnelle est considérée le maillon essentiel dans notre procédé.

Notre travail se situe dans ce contexte et porte sur l'évaluation des performances de l'unité d'isomérisation de la raffinerie de Skikda, plus précisément la section LNISOM, ainsi que sur la faisabilité d'amélioration de ses performances.

Notre présent travail comprend deux volets ; le premier consiste à effectuer un suivi des paramètres opératoires de la section réactionnelle du procédé d'isomérisation de l'unité 700-701, avec une comparaison par rapport aux paramètres design.

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

Ce mémoire s'organise en trois chapitres :

- Le première chapitre : Présentation de la Raffinerie de Skikda RA1K.
- Le deuxième chapitre : Généralité sur les essences.
- Le troisième chapitre : Procédé d'isomérisation.
- Le quatrième chapitre : Suivi des paramètres opératoires et calculs des performances.



PRESENTATION DE LA RAFFINERIE DE SIKDA

Chapitre I



I.1 Introduction

L'industrie du raffinage est un secteur important et stratégique. Il consiste à convertir les matières premières naturelles comme le pétrole brut et le gaz naturel en produits utiles et commercialisables. Cette opération se fait dans un site industriel qui gère de gros volumes de matières premières et de produits. La fabrication de ces produits nécessite le traitement des matières brutes dans un certain nombre d'installations de raffinage différentes. La combinaison de ces unités de traitement pour convertir les matières premières en produits, y compris les unités et les infrastructures annexes, est appelée une raffinerie. La raffinerie met en œuvre des techniques de séparation et de transformation permettant de produire à partir du pétrole brut l'éventail complet des produits commerciaux. La raffinerie de Skikda est la H grande raffinerie en Algérie. Elle présente plus que la moitié de la capacité de raffinage du pays. Elle possède un parc de stockage gigantesque faisant d'elle un organisme très important dans l'économie nationale.

I.2 Présentation générale de la raffinerie de Skikda

Le complexe de raffinerie de pétrole de Skikda baptisé RAI/K, a pour mission de traiter le pétrole brut provenant de Hassi Messaoud avec une capacité de traitement (18 millions t/an), ainsi que le brut réduit importé (277.000 t/an). Dans ce chapitre nous allons présenter les différentes unités ainsi que les capacités de production de la raffinerie [1].

I.2.1 Situation Géographique

Cette raffinerie est située dans la zone industrielle à 7 Km à l'est de Skikda et à 2 Km de la mer, elle est aménagée sur une superficie de 190 hectares avec un effectif à l'heure actuelle de 1300 travailleurs environ.

Elle est alimentée en brut algérien par l'unité de transport est ETU de Skikda (c'est une station intermédiaire de Hassi Messaoud).

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

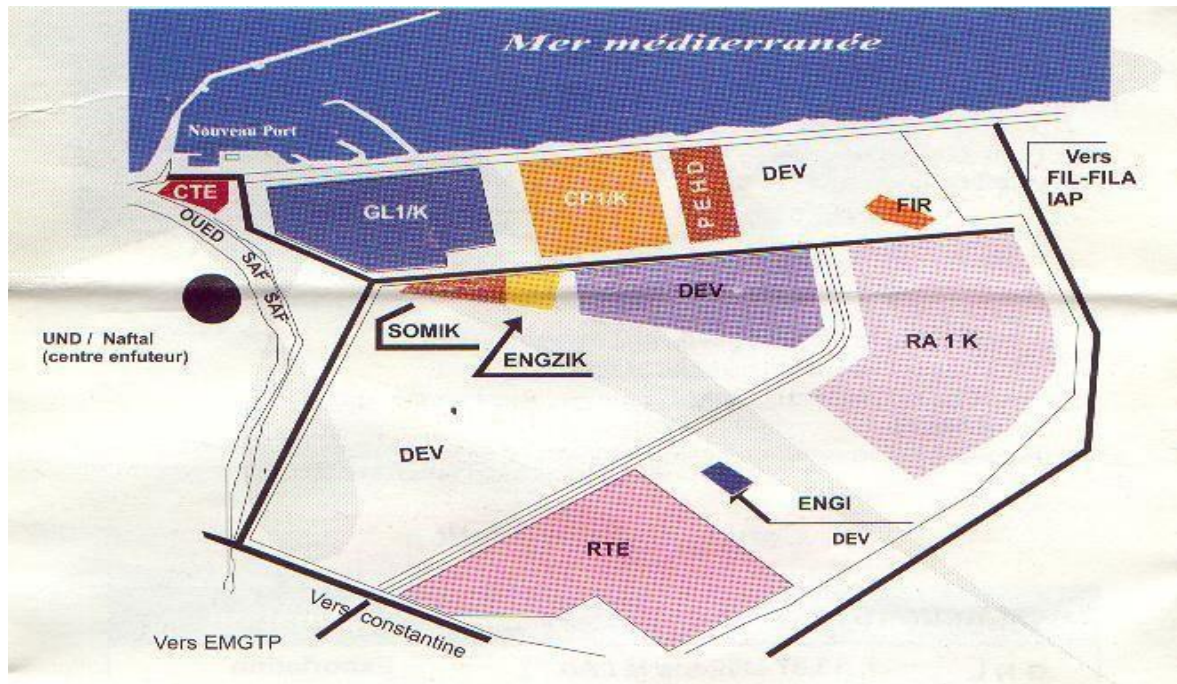


Figure I.1 : Situation géographique de la RA1K dans la zone industrielle de Skikda.

I.2.2 Historique de construction

La raffinerie a été construite en janvier 1976 à la suite du contrat signé le 30 avril 1974 entre le gouvernement algérien et le constructeur italien SNAM PROGETTI et SAIPEM, il a été mis en vigueur du contrat une année après (le 11 mars 1975) assisté par le soutien de trois principales sociétés nationales : SQONATRO, SONATIBA, SNMETAL.

Le démarrage du chantier a commencé le 02 janvier 1976, et pris fin de mars 1980 le démarrage progressif des unités de production est comme suit :

- 1ère unité de distillation atmosphérique (U10) en mars 1980.
- 1ère unité de traitement et séparation des gaz (U-30) en mars 1980.
- 2ème unité de distillation atmosphérique (U11) en juin 1980.
- 2ème unité de traitement et séparation des gaz (U-31) en juin 1980.
- Unité de production des bitumes (distillation sous vide U-70) en juillet 1980.
- Unité de prétraitement et de reforming catalytique (U-100) en septembre 1980.
- Unité d'extraction des aromatiques (U-200) en octobre 1980.
- Unité de séparation du paraxylène (U-400).
- Unité de stockage, mélange et expédition (MELEX.U-600).

L'inauguration officielle du complexe a lieu, environ 03 ans plus tard (27 novembre 1983), le coût total de cette réalisation étant de 3 402 872 000 DA (1 milliard \$).

Il faut noter qu'il y a deux nouvelles unités, construites par la société japonaise J-G-C Corporation, ces deux unités sont : l'unité de prétraitement et de reforming catalytique (platforming U103) et l'unité de traitement et séparation des gaz (GPL.U104), ces deux unités ont été démarrées en octobre 1993 [2].

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

Unité	Capacité T/an	Date
Topping (U10)	7.500.000	1980
Topping (U11)	7.500.000	1980
Séparation GPL (U30)	306.500	1980
Séparation GPL (U31)	283.000	1980
Reforming catalytique (U-100)	1.165.500	1980
Extraction et fractionnement des aromatiques (U200)	285.000	1980
Cristallisation du para xylène	430.000	1980
Distillation sous vide et oxydation de bitume (U70)	277.000	1980
Reforming	1.165.000	1993
Séparation GPL (U104)	96.000	1993 et 1993
Parc de stockage (U600)	2.700.000 m ³	1980 et 1993
Centrale thermoélectrique		1980 et 1993

I.3 Présentation des différentes unités de production

I.3.1 Unités de distillation atmosphérique U10-11

Le Topping ou la distillation atmosphérique a pour but de fractionner le brut en différentes coupes stabilisées pouvant être utilisée 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, Isopentane, Naphta A, Naphta B (65° -150°) Naphta C (150°-180°) Kérosène (180°-225°) Gasoil léger (225°-320°) Gasoil lourd (320°-360°) Résidu (>360°).

I.3.2 Unités de platforming U100 et 103

L'unité 100 appelé auparavant magnaforming, elle utilisait un catalyseur à base de magnésium. Actuellement et après revamping les deux unités ont le même type de catalyseur à base de platine (platforming), les deux unités ont pour but de transformer la Naphta moyenne obtenue du Topping (réformât) utilisé comme charge pour les unités d'aromatiques (unité 200 et 400).

Cette transformation a pour conséquence une augmentation de l'indice d'octane de 45 à 99 permet ainsi d'utiliser le réformât obtenu pour la fabrication des essences.

I.3.3 Unité d'extraction des aromatique 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.

I.3.4 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'unités de magnaforming (avant réhabilitation), elle permet par cristallisation de séparer le paraxylène des autres xylènes (métha-ortho) et éthyle-benzène. Le paraxylène est commercialisé comme telle, le reste peut être utilisé comme pour la fabrication des peintures, etc.

I.3.5 Unité de production de bitume U70

L'unité 70 a été conçue pour traiter 271 100 t/an de brut réduit importé (BRI). Elle se compose principalement d'une colonne de distillation sous vide et d'un réacteur d'oxydation des bitumes. Le produit de fond de colonne est le bitume routier ordinaire qui est devise en deux parties, une partie vers le stockage et l'autre partie comme charge à la section d'oxydation où elle sera oxydée au moyen de l'air en bitume oxydé.

I.3.6 Unités de séparation at traitement des gaz U30-31-104

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

- Unité 30 : Traite le gaz liquide qui vient de l'unité 100 en particulier ceux de tête de la colonne C7 où les GPL sont séparés su pentane.
- Unité 31 : Reçoit les gaz provenant de la tête des colonnes de stabilisation de l'essence des deux unités de Topping.
- Unité 104 : Elle a été conçue dernièrement avec la nouvelle unité de platforming 103 afin de traiter les GPL venant de cette unité [1].

I.3.7 Unités d'isomérisation du naphta léger a U700/701/702/703

Leur but est la conversion des paraffines normales en iso paraffines, cette réaction est de plus en plus recherchée par le raffineur pour obtenir un indice d'octane élevé sans ajout d'additifs. Les paraffines allant du butane à l'hexane peuvent être isomérisés en utilisant des catalyseurs modernes, très actifs à base de platine. L'isomérisation peut être poussée à l'extrême par l'utilisation de séparation par distillation et/ou par tamis moléculaire des paraffines normales non converties.

Les coupes C₅-C₆, peuvent également être totalement isomérisés en composants à haut indice d'octane très recherchés pour le pool essence.

Le procédé d'isomérisation est devenu pour le raffineur un outil précieux pour élargir la gamme de ses produits et améliorer leurs qualités, tout en augmentant la flexibilité des opérations et leur rentabilité.

De plus, la production de ces constituants à haute indice d'octane, mais exempts d'aromatiques, permet de réduire la contribution au pool essence du reformât, riche en aromatiques, améliorant ainsi la qualité de l'essence en termes de protection de l'environnement, ce qui est aujourd'hui un facteur très important [3].

I.4 Projets de réhabilitation et adaptation de la raffinerie de Skikda

Le projet de réhabilitation comprend :

Réhabilitation des unités de distillation atmosphérique existantes par l'augmentation des capacités de traitement de 20% pour le brut de la RA1K et 25% de plus pour le traitement du HBNS.

Réhabilitation des deux unités de séparation des GPL.

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 l'installation d'une unité d'isomérisation des xylènes.

Réhabilitation des utilités et des off-sites.

Modernisation du réseau électrique, de l'instrumentation par l'installation d'un système numérique de contrôle commande et la construction d'une nouvelle salle de contrôle centralisée & DCS.

Remise à niveau de l'unité de reformage catalytique (reforming 1) et réalisation de deux unités d'isomérisation des naphthas permettant de disposer d'une base à haut indice d'octane [1].

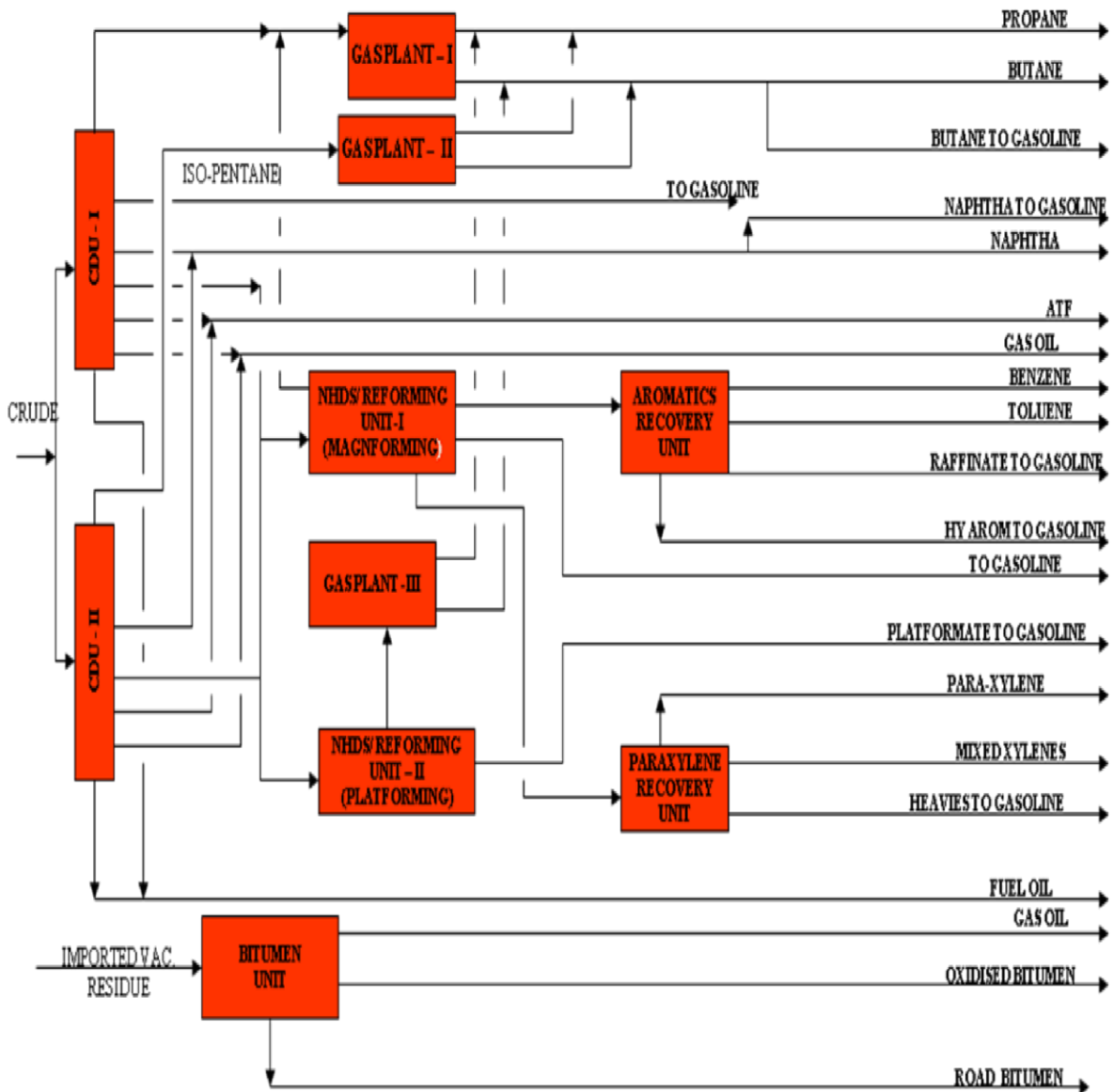


Figure I.2 : Schéma du raffinage à la RA1K avant à la réhabilitation.

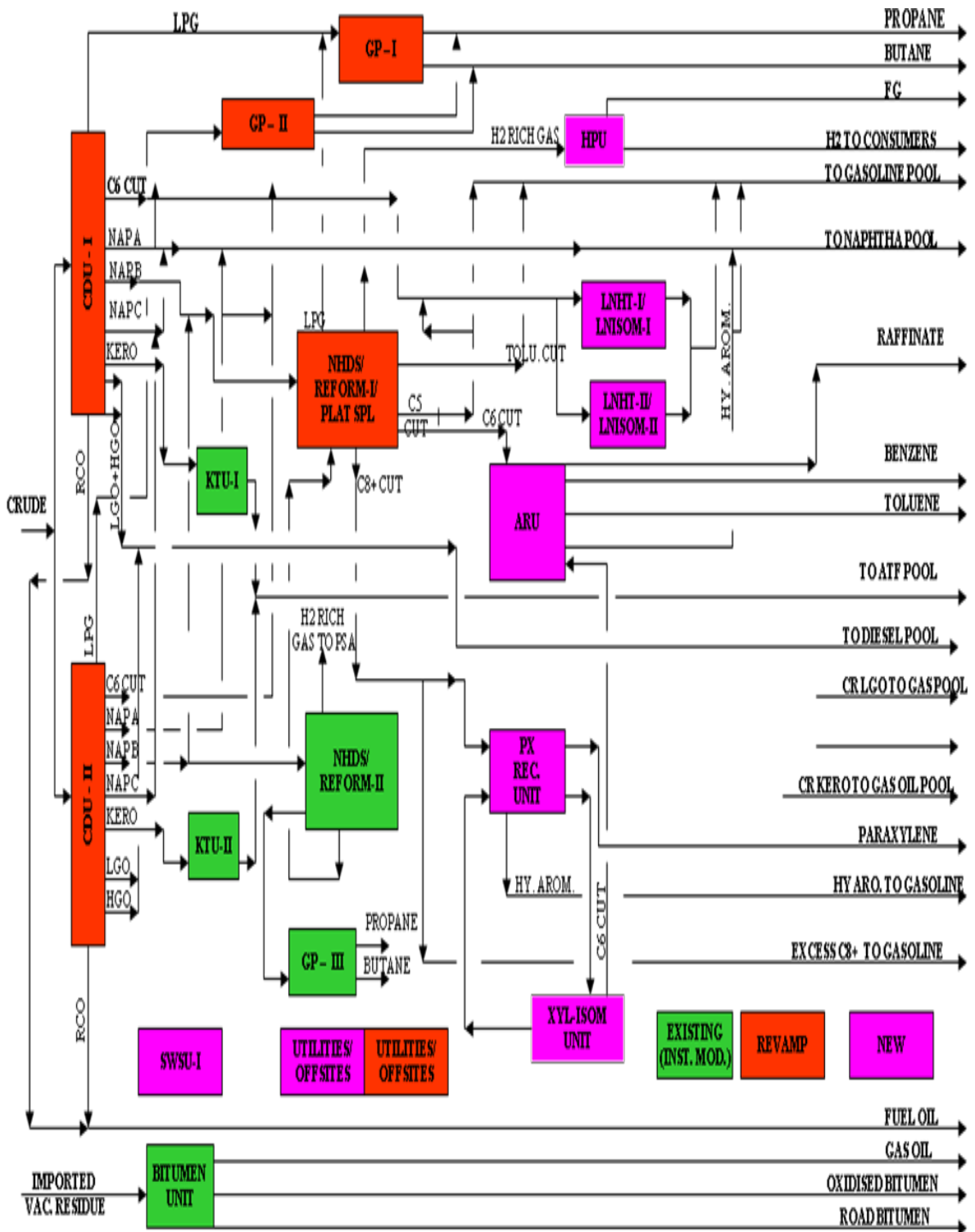


Figure I.3 : Schéma du raffinage à la RA1K après réhabilitation.

I.4.1 Plan et programme de réhabilitation

Les tableaux suivant (I.3 – I.4) regroupent le plan et le programme de réhabilitation successivement des unités principales et des utilités [1].

I.4.1.1 Processus

Tableau I.2 : Plan de réhabilitation des unités de la RA1K.

N°	Unités	Désignation	Avant réhabilitation	Après réhabilitation
1	Topping -1(*)	10	7 500 000	9 375 000
2	Topping -2(*)	11	7 500 000	9 375 000
3	Gas plant-1(*)	30	306 500	339 500
4	Gas plant-2(*)	31	283 000	339 500
5	Gas plant-3	104	96 000	Instrument revamp @
6	Prétraitement Naphta	100	1 165 000	Instrument revamp @
7	Reforming I (*)	100	1 165 000	1 174 600
8	Section Splitte platformat (**)	100	-	989 950
9	Prétraitement Naphta & Reforming II	101 103	1 165 000	Instrument revamp @
10	Extraction des aromatiques(*)	200	285 000	627 100
11	Extraction du Paraxylène (#)	400	430 000	1 782 800
12	Isomérisation du Xylène (**)	500	-	1 380 400
13	Purification d'hydrogène (**)	900	-	27 200
14	Stripper des eaux acides II (*)	10	33 530 Kg/h	28 000 kg/h
15	Stripper des eaux acides I (**)	12	-	17 070 Kg/h
16	Unité soufflage du Bitume	70	277 000	Instrument revamp @
17	Unité traitement du Kérosène N° 1	20	750 000	Instrument revamp @
18	Unité traitement du Kérosène N° 2	21	750 000	Instrument revamp @

(*) = rénové, (**) = nouveau, (#) = déplacé et rénové, @ = y compris HAZOP

I.4.1.2 Utilités

Tableau I.3 : Plan et programme de réhabilitation des utilités.

N°	Utilités	Plan
1	Système d'eau dessalée (Unit 1110)	Système existant à rénové. Modification P&IDs. Modernisation et Implémentation DCS.
2	DM Water System (Unit 62)	
3	Système du condensat (Unit 1060)	
4	Réseau d'eau brut (Unit 1030)	
5	Boiler Feed Water, Steam & Power System (Unit 1050)	
6	Système d'eau de refroidissement (Tower A & B) (Unit 1020)	
7	Système d'eau de refroidissement – III (Tower C) (Unit 1021)	Installation d'un nouveau Système
8	Réseau d'incendie (Unit 1040)	Modification et modernisation du système existant et Implantation du DCS.
9	Réseau d'eau potable (Unit 1030)	
10	Fuel Gas System (Unit 1070)	Système existant à rénové.
11	Système d'azote (Unit 1110)	Modification des P&IDs. Modernisation & Implémentation du DCS.
12	Torche (Unit 1090)	
13	Torche (JGC) (Unit 1090)	
14	Utility Distribution (Unit 600)	
15	Système d'air comprimé (Unit 1080)	Le système existant à démonter
16	Système d'air comprimé -II (Unit 1081)	Installation d'un nouveau système
17	Hot Oil System -I (Unit 1020)	
18	Hot Oil System -II (Unit 1021)	

I.4.2 Bilan de production de la raffinerie RA1K

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

Tableau I.4 : Bilan de production de la RA1K avant et après la réhabilitation.

Charges (Tn/an)	Avant réhabilitation	Après réhabilitation
Pétrole brut, TPA	15 000 000	18 000 000
GPL	365 000	644 200
Naphta	1 700 000	3 753 800
Essence	2 180 000	2 135 400
Jet A1	1 500 000	1 500 000
Diesel	4 250 000	5 913 800
Fuel oil	4 300 000	4 270 800
Benzène	90 000	197 300
Toluène	11 000	16 900
Paraxylène	38 000	220 100



GENERALITE SUR LES ESSENCES

Chapitre II



II.1 Introduction

Les carburants se répartissent en classes bien distinctes selon les types de moteurs qu'ils alimentent. Leurs caractéristiques ne sont pas rigoureusement constantes d'un échantillon à l'autre, mais restent à l'intérieur d'un domaine borné par des spécifications officielles. Celles-ci sont établies afin d'obtenir à la fois des performances satisfaisantes des moteurs et des faibles émissions de polluants. Parmi les catégories figure les essences alimentant les moteurs d'automobiles dits « à explosion » ou à allumage commandé par étincelle. Selon leurs compositions plusieurs qualités d'essences se voient proposer sur le marché désigné par : normale, super sans plomb et super plombée. Dans ce qui va suivre nous décrirons leurs caractéristiques physiques et chimiques.

II.2 Définition de l'essence

L'essence est un liquide inflammable, dérivé de la distillation du pétrole, ce dernier étant utilisé comme carburant dans les moteurs à combustion interne. C'est un mélange d'hydrocarbures, auxquels peuvent être ajoutés des additifs. On y trouve en moyenne :

- 20 % à 30 % d'alcane, hydrocarbures saturés ;
- 5 % de cycloalcanes, hydrocarbures saturés cycliques ;
- 30 % à 45 % d'alcène, hydrocarbures insaturés ;
- 30 % à 45 % d'hydrocarbures aromatiques, de la famille du benzène [4].

II.3 Caractérisation des essences

Les produits pétroliers sont caractérisés par un certain nombre d'essais qui sont d'un usage courant.

II.3.1 Caractéristiques physiques

La masse volumique, la courbe de distillation et la pression de vapeur des essences constituent les caractéristiques physiques les plus importantes pour obtenir, à la fois, un fonctionnement satisfaisant du véhicule et une faible émission d'hydrocarbures par évaporation [5].

II.3.1.1 Masse volumique (Densité)

La masse volumique est définie comme la masse de substance occupant l'unité de volume à une température de 15°C, 15.5°C, 20°C. L'unité de la densité dans le système international

(S.I) est le kilogramme par mètre cube (kg/m^3) ; la mesure de la densité fait l'objet de la norme (NF-T60-101). La densité est définie comme le rapport du poids d'un certain volume d'échantillon à une température T au poids de même volume d'eau à une température standard. Le choix de l'état standard à 4°C permet l'identification des chiffres qui mesurent de la densité à n'importe quelle température et calculer ensuite la valeur de ρ_4^{20} selon la formule :

$$\rho_4^{20} = \rho_4^t + K(t-20)$$

Ou ρ_4^t est la densité à la température de l'essai ; K le coefficient de dilatation volumétrique (ses valeurs sont données dans la littérature) ; t est la température de l'essai en degré Celsius (°C).

La mesure expérimentale de cette propriété se fait par différentes méthodes telles que :

- La méthode du pycnomètre ;
- La méthode de l'aréomètre ;
- La méthode du densimètre électronique [6].

II.3.1.2 La distillation ASTM

La courbe de distillation d'une essence représente l'évolution de la fraction distillée en volume, à pression atmosphérique, en fonction de la température.

Cet essai fait l'objet des normes suivantes :NF M07-002 pour les produits légers jusqu'au kérosène, et NF M07-009 pour les produits lourds (gasoil et fuel-oil). La norme anglo-saxonne correspondante est D 86 [7].

La distillation consiste à chauffer un liquide jusqu'à son point d'ébullition, puis condenser les vapeurs produites, en repérant la température pour différents volumes condensés.

Elle est caractérisée par :

- Le point initial PI : température à laquelle la première goutte tombe du condenseur.
- Le point final PF : température maximale relevée au cours de la distillation généralement observée après la vaporisation de la dernière goutte de liquide.
- Le point de décomposition : température qui coïncide avec les premiers signes de décomposition thermique (apparition de fumées blanches).
- Le pourcentage condensé : volume du condensat recueilli.

- Le pourcentage de récupéré : somme du condensat et de résidu.
- Le pourcentage de résidu : mesure directe de volume restant dans le ballon.
- Le pourcentage de pertes : différence entre 100 ml et le pourcentage récupéré.
- Le pourcentage évaporé, (à différentes températures) : c'est la somme du pourcentage condensé et des pertes [8].

II.3.1.3 Le facteur de caractérisation

C'est une représentation des hydrocarbures en portant en abscisse la température d'ébullition et en ordonnée, de haut vers la base la densité à 15°C, les membres d'une famille se distribuent régulièrement le long de courbes caractéristiques. Des formules empiriques ont été recherchées pour relier la densité et le point d'ébullition à l'intérieur d'une même famille chimique. Ceci a conduit notamment à l'intérieur d'une même famille chimique. Ceci a conduit notamment à la notion de facteur de caractérisation, proposé dès 1939 par la société UOP (Universal Oil Product) [9].

$$K_{UOP} = 3 T (R) / Sp.Gr. (60^{\circ}F/60^{\circ}F)$$

T : la température d'ébullition en °R.

SP Gr : (Spécifique Gravity) densité mesurée à la température de 60°F.

$$\text{Rankine } (^{\circ}R) = 1,8^{\circ}C + 491,7$$

$$\text{Fahrenheit } (^{\circ}F) = 1,8^{\circ}C + 32$$

Si, K = 13 : Paraffine (normaux, ou iso) ;

Si, K = 12 : Hydrocarbures mixtes ;

Si, K = 11 : Naphténiques purs ou aromatiques légèrement substitués ;

Si, K = 10 : Aromatiques pures ;

$$\text{Température Moyenne Volumique : } T_v = \frac{T_{10} + 2T_{50} + T_{90}}{4}$$

Avec :

T_m : température moyenne d'ébullition,

T_i : température pour lequel (i)% du produit a distiller.

III.3.1.4 Masse molaire moyenne

La masse molaire est la plus importante caractéristique physico-chimique de toute substance. Dans le cas des produits pétroliers, ce paramètre présente un intérêt particulier, car il fournit la valeur « moyenne » de la masse molaire des corps constituants telle ou telle fraction pétrolière. On dispose de plusieurs méthodes pour déterminer la masse molaire. Dans la pratique analytique, on emploie les méthodes cryoscopique, ébullioscopie et plus rarement, ozonométrique. Il existe en outre des méthodes de calculs approchées [10.11.12].

La masse molaire moyenne d'une fraction pétrolière s'exprime par la relation :

$$M = \sum n_i M_i / \sum n_i$$

Où n_i : représente le nombre de molécules de l'espèce i de masse molaire M_i

On peut l'estimer à partir de la corrélation avec la température moyenne de distillation et de la densité. Il s'agit d'une détermination approximative, avec une précision de l'ordre de 10%.

La masse molaire moyenne d'une essence est proche de 0,09 Kg/mol [9].

III.3.1.5 La tension de vapeur Reid (TVR)

La tension de vapeur représente la pression de vapeur qui règne au-dessus d'un liquide saturé, en équilibre avec la phase vapeur qui le surmonte à une température donnée. La tension de vapeur de l'essence déterminée par la méthode Reid est la pression développée par les vapeurs d'un certain volume d'essence dans une bombe normalisée à une température de 37,8°C. Dans la bombe, le rapport entre le volume et le gaz et celui du liquide est voisin de 4. La bombe renfermant le produit est agitée à 37,8°C. Dans la bombe, le rapport entre le volume et le gaz et celui du liquide est voisin de 4. La bombe renfermant le produit est agitée à 37,8°C jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. Elle est exprimée en (g/cm², kg/cm² ou en PSI). La méthode Reid fait l'objet des normes Françaises NF 2 et Américaines ASTM D 323 [8].

III.3.1.6 Le point d'éclair

C'est la température à partir de laquelle un produit chauffé progressivement émet des vapeurs en quantité suffisante pour former un mélange inflammable, dans des conditions déterminées. Cette inflammation peut être produite par étincelle (électricité statique). Le point d'éclair des essences très bas est mesuré dans des conditions particulières [13].

II.3.1.7 Indice de réfraction

Les rayons lumineux changent leur vitesse et direction en passant d'un milieu à un autre, ce phénomène est appelé réfraction.

C'est le rapport entre le sinus de l'angle d'incidence(i) et celui de l'angle de réfraction.

(r) pour une radiation qui traverse le produit

$$n = \sin(i) / \sin(r)$$

Le test de mesure de cette propriété couvre l'intervalle des indices compris entre 1,33 et 1,6.

Il est régi par la norme ASTM D1218 qui utilise le réfractomètre d'ABBE [14].

II.3.1.8 Couleur

Les essences ont une couleur franche n'interférant pas avec la limpidité, mais en réalité plus au moins coloré depuis le jaune très pale jusqu'au brun foncé.

Il existe deux méthodes d'estimation de la couleur des produits pétroliers :

- La technique de SAYBOLT, suivant les normes ASTM D156 64 et 07-003 saybolt.
- Le colorimétrie classique : sa détermination s'effectue à l'aide d'un colorimètre suivant les normes NF 60-104 et ASTM D1500 par comparaison, des étalons de verre coloré. L'échelle varie de 0,5 à 8 [15].

II.3.2 Les caractéristiques chimiques

II.3.2.1 Teneur en eau et sédiments (BSW)

Les produits finis doivent être pratiquement exempts d'impuretés solides. Néanmoins, dans certains fuels on peut rencontrer des impuretés qui se séparent soit par dilution soit par centrifugation. L'échantillon à analyser est dilué du benzène et est centrifugé : seules apparaîtront, outre l'eau, les impuretés insolubles, coke, sable et rouille. Pour des teneurs en eau et sédiments comprises entre 0,5 et 1,5 %, la reproductibilité est de 0,4. L'homogénéité de la prise d'échantillon doit être soigneusement vérifiée [8].

II.3.2.2 Teneur en sels

La teneur en sels dans les hydrocarbures est faible, de l'ordre de quelques dizaines de ppm. Les chlorures (de sodium, magnésium et calcium) sont presque toujours dominants. Malgré cette faible concentration, leur présence dans les produits pétroliers. Pose de sérieux

problèmes de dépôt au niveau des parois du puits et dans les installations de raffinage. La mesure de la teneur en chlorure est obtenue par les normes NF M07-023, ASTM D3230 et IP 71/66.

II.3.2.3 Point d'aniline

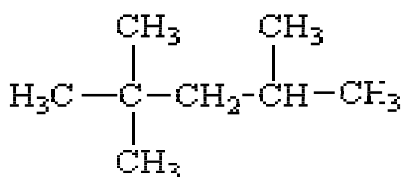
Le point d'aniline est défini comme étant la température la plus basse à laquelle des volumes égaux d'aniline et de produit à analyser sont complètement miscibles, la rupture de la miscibilité se manifeste par l'apparition d'un trouble net. Le point d'aniline est une indication sur la nature chimique d'un produit pétrolier et plus particulièrement de sa teneur en aromatiques [16].

Dans cette méthode, le point d'aniline est la température à laquelle apparaît la seconde phase (trouble de la solution) ; l'essai de sa détermination, régi par la norme ASTM D 1104 [8].

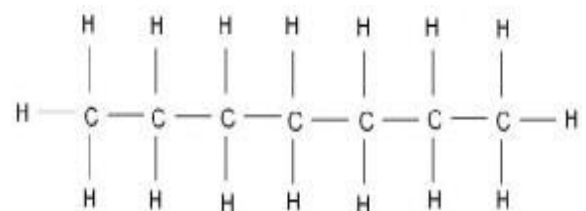
II.3.2.4 Indice d'octane

L'indice d'octane est obtenu en comparant (dans des conditions normalisées) les propriétés antidétonantes d'un mélange d'isooctane et d'heptane avec le carburant dont l'indice est à déterminer. L'indice d'octane d'un carburant est exprimé par le pourcentage volumique d'isooctane contenu dans le mélange isooctane/heptane qui possède les mêmes caractéristiques antidétonantes que le carburant.

Cet indice mesure la capacité de résistance à l'auto-inflammation des carburants à l'origine des « ratés » des moteurs. On l'exprime par un nombre compris entre 0 et 100 correspondants à un mélange particulier de deux hydrocarbures : l'heptane normal doté par convention d'un indice zéro et l'isooctane (2.2.4-triméthyl pentane) très résistant d'indice 100.



Isooctane :2.2.4-triméthyl pentane



N-Heptane

Deux mesures d'indice d'octane permettent de classer la performance des carburants commercialisés en station-service [17].

- Indice d'octane recherche (Research Octane Number–RON) : reflète le comportement d'un carburant dans conditions de bas régime moteur de vitesse : 600 tr/min.
- Indice d'octane moteur (Motor Octane Number – MON) : caractérise la résistance d'un carburant au cliquetis dans des conditions de régime élevé de vitesse : 900 tr/min.

La mesure des indices d'octane s'effectue au moyen d'un moteur de référence appelé CFR (Cooperative fuel research). En souvenir du groupe de travail constitué en 1928 aux étas unis pour standardiser les méthodes de caractérisation des carburants.



Figure II.1 : Moteur CFR.

II.3.2.4.1 Paramètres affectant l'indice d'octane

D'une manière générale, l'indice d'octane augmente lorsque :

- ✓ La longueur des chaînes carbonées diminue.
- ✓ Le nombre de chaînes secondaires augmente (pour un même nombre d'atomes de C).
- ✓ Le nombre de structures cycliques (cyclo alcanes et aromatiques) augmente.

L'indice d'octane peut également être amélioré par l'utilisation d'additifs. Dans ce domaine les composés organométalliques sont les plus efficaces, mais les plus toxiques.

Exemple : l'ajout de 0,5 gramme de plomb (tétra méthyle ou tétra éthyle) par litre de carburant permet de gagner environ 5 points d'indice d'octane cependant la nocivité du plomb pour l'organisme vivant a fait que son utilisation est aujourd'hui interdite [17].

II.3.2.4.2 Incidence de l'indice d'octane sur le fonctionnement des moteurs

La valeur de l'indice d'octane de l'essence à utiliser est conditionnée par le taux de compression du moteur. Ce dernier est défini comme un rapport entre le volume de la chambre de combustion lorsque le piston est à sa position la plus basse et celui de la chambre lorsque le piston est à sa position la plus haute. Plus le taux de comprissions est élevé, plus d'octane doit être élevé.

L'incidence directe d'un taux de compression élevé est que le rendement est amélioré, mais les contraintes deviennent plus importantes dans la chambre de combustion. L'augmentation de la pression augmente la température des gaz qui, en cas de surpression, n'attendent plus l'étincelle de la bougie pour s'enflammer. On parle alors d'auto inflammation ou auto-allumage.

Afin de combattre ces détonations destructrices pour les pistons, l'essence est dopée avec des additifs antidétonants.

Un effet d'auto-allumage est reconnaissable aux cliquetis métalliques émis par le moteur. Toutefois, celui-ci devient inaudible à haut régime et encore plus destructeur pour les pistons [17].

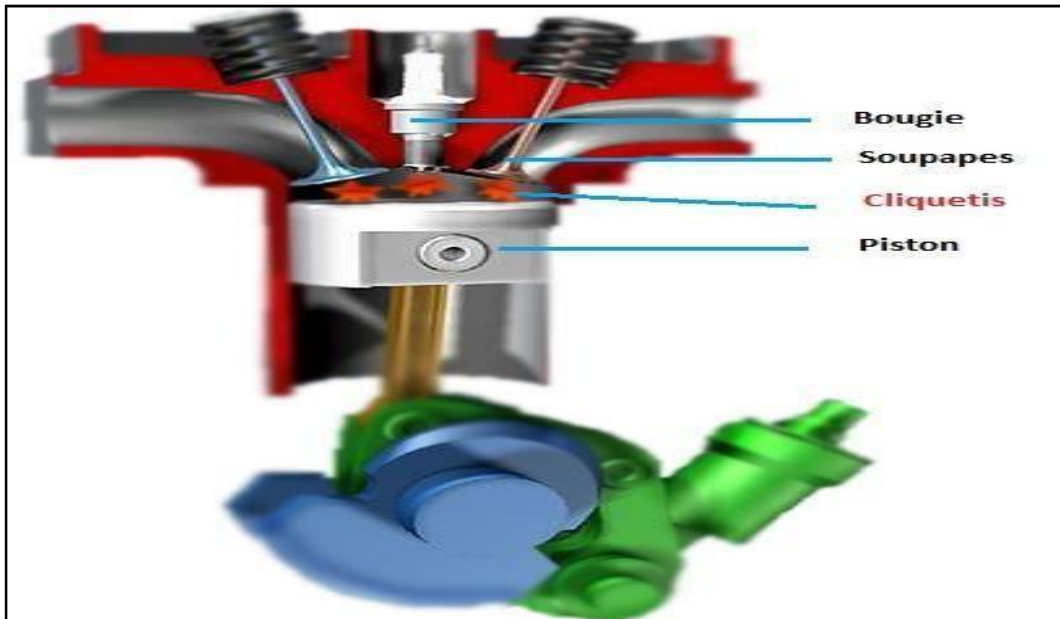


Figure II.2 : Détonation, présence des cliquetis.

II.3.2.4.3 Indice d'octane des mélanges

On conçoit qu'en matière de propriétés physico-chimiques (volatilité, indice, d'octane, etc.) le comportement d'un mélange ne soit pas identique à celui que l'on pourrait prévoir par une loi d'additivité linéaire. Pour tenir compte de ces écarts par rapport à l'idéalité, on introduit la notion d'indices de mélange M .

En général, les carburants du commerce sont obtenus par mélange de deux ou plusieurs bases ayant des indices d'octane et des structures chimiques différentes. La pondération des indices d'octane en volume conduit à une valeur qui est très souvent inférieure à celle observée réellement pour le mélange. En première approximation, cette loi d'additivité en fonction des pourcentages volumétriques est acceptable, puisqu'elle sous-estime la valeur réelle. Dans un système constitué de deux bases **A** et **B**. L'indice de mélange **MA** du constituant **A** se calcule par la relation suivante :

$$\text{RONAB} = x \text{MA} + (1-x) \text{RONB} \text{ / sachant que le RON : research octane number}$$

RONAB : RON du constituant **B**

RONAB : RON du constituant final **AB**

X : la fraction volumique du constituant **A** dans le mélange [18].

II.3.2.4.4 Additifs améliorant l'indice d'octane des essences

II.3.2.4.4.1 Les alkyles de plomb

Ces produits ont été utilisés systématiquement pour améliorer les indices d'octane des essences depuis 1922, jusqu'en 1975 environ aux Etats-Unis et au Japon, 1985 environ en Europe. Cependant, leur emploi, a totalement disparu, compte tenu de la généralisation des pots d'échappement catalytiques, avec lesquels ils sont totalement incompatibles. Par ailleurs l'Algérie est parmi les rares pays qu'ils l'utilisent encore dans les pools.

Parmi ces composés on cite :

- Le plomb tétraéthyle ou PTE : $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$;
- Le plomb tétraméthyle ou PTM : $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$;
- Des mélanges physiques des deux produits précédents.

Les doses d'additifs utilisées sont généralement exprimées en grammes de plomb par litre d'essence ; à la raffinerie de Skikda la dose atteint 0,4.

Les alkyles de plomb sont des inhibiteurs d'auto-inflammation dont l'action fait intervenir l'oxyde métallique PbO , rapidement obtenu par décomposition thermique de l'additif au cours du cycle compression combustion. PbO désactive les espèces radicalaires du type OH qui interviennent habituellement dans les réactions de propagation et de ramification des radicaux et dont la croissance constitue une étape préalable au déclenchement de l'auto-inflammation [19].

Tableau II.1 : Effet de l'éthylation sur le RON (research octane number) des bases [19].

Base	RON Clair	RON à 0,4 g/ du plomb
Aromatiques lourdes	109,3	111
Toluène	107	110
Raffinat	70	82
Isomérat	89	96
N-pentane	78	90
Butane	94,7	101,3

II.3.2.4.4.2 Les composés oxygénés

Parmi ces composés oxygénés utilisés dans la formulation des carburants, les éthers apparaissent actuellement comme étant les composés privilégiés permettant de répondre aux besoins croissants induits par la politique de suppression du plomb dans les carburants ainsi que par l'évolution de leur qualité (haut indice d'octane).

a) Ethers

Les éthers (tertio alkyls éthers) sont principalement obtenus par réaction d'une iso-oléfine tertiaire sur un mono alcool aliphatique.

Le MTBE (Méthyl tertio butyl éther ou 2-méthoxy, 2-méthyl propane) est un éther utilisé comme base pour la formulation de supercarburants. A la température ambiante, le MTBE est un liquide volatil, inflammable, sans couleur qui se dissout facilement dans l'eau. Il est produit par synthèse à partir d'iso butylène et de méthanol, en présence d'une résine échangeur d'ions comme catalyseur. Il possède un indice d'octane élevé (118) et une faible volatilité. Sa teneur dans l'essence peut atteindre 15% au maximum. Le MTBE a été employé dans l'essence des ETATS6UNIS depuis 1979 pour remplacer le plomb comme renfort d'octane. Depuis 1992, il a été employé à des concentrations plus élevées dans l'essence principalement pour remplir les conditions d'oxygénation et pour des raisons économiques.

Le méthyl tertio butyl éther (MTBE) est actuellement le plus utilisé des éthers que l'on peut employer comme additifs de l'essence. L'éthyl tertio butyl éther (ETBE), le tertio amyl méthyl éther (TAME), le tertio amyl éthyl éther (TAEE) et le diisopropyl éther (DIPE), entre autres, peuvent être ajoutés ou substitués au MTBE afin d'améliorer l'oxygénation et l'indice d'octane, aussi peut-on en trouver à côté du MTBE (Tableau II.2).

b) Alcools

L'éthanol a un indice d'octane élevé, est utilisé comme additif à l'essence. Il est mélangé à l'essence conventionnelle à titre de substitut renouvelable à d'autres produits chimiques nocifs qui augmentent l'indice d'octane. L'éthanol introduisant de l'oxygène directement dans l'essence, il en résulte une combustion plus complète et une réduction d'émissions au tuyau d'échappement [20.21].

Tableau II.2 : Caractéristiques des additifs [21].

Caractéristiques	MTBE	ETB E	Méthano l	Ethano l	TAM E	DIP E
Masse volumique (Kg/l)	746	250	793	794	750	730
Température d'ébullition (°C)	55.3	72.8	64.7	78.3	86.3	68.3
Pression de vapeur (Bar)	0.55	0.4	5.24	1.54	0.25	0.34
Pouvoir calorifique (KJ/L)	26260	26910	15870	21285	27375	2721
Teneur en oxygène (%masse)	18.3	15.7	49.9	34.7	15.7	310
RON (Research Octane Number)	118	118	123-130	120	115	157
MON (Motor Octane Number)	101	101	95	99	100	110

II.3.2.4.4.3 Les additifs organométalliques

Parmi ces additifs on distingue des additifs à base de sodium, de potassium, de phosphore et de manganèse, mais aucun de ces additifs ne peut remplacer le plomb pour la lubrification et la protection des sièges de soupapes.

Les additifs organométalliques à base de sodium et de potassium ont été parfois mis en cause dans les mécanismes de corrosion à chaud des soupapes et des turbocompresseurs, et ne sont pas recommandés ; et les autres à base de manganèse et de phosphore protègent, mais à certaines conditions, les additifs au phosphore ne sont pas préconisés pour les véhicules équipés de pots catalytiques parce que le phosphore, comme le plomb, est un poison pour les catalyseurs.

Toutefois, le comité relatif à la charte mondiale sur les carburants a accepté les additifs au potassium pour éviter la récession des sièges de soupapes dans les cas où un additif s'avère nécessaire. Le tableau ci-dessous énumère quelques marques courantes d'additifs utilisés dans le cadre du passage à l'essence sans plomb et au carburant de substitution au carburant

plombé à noter qu'aucun de ces éléments n'est équivalent dans ses effets : certains améliorent l'indice d'octane, d'autres fournissent une protection contre la récession des sièges de soupapes, d'autres encore intègrent les deux propriétés [22].

Tableau II.3 : Quelques additifs organométalliques [22].

Nom d'additif	A base	Amélioration de NO	Protection des sièges De soupapes
Castrol Valvemaster	P	Non	Oui
Millers VSP-Plus	Mn	Oui	Oui
Res Line Lead Substitute	Na	Non	Non
Superblend Zero Lead 2000	K	Non	Oui
Castrol Valve master plus	P + Fe	Oui	Oui
Nitrox 4 Lead Substitute	Mn	Oui	Oui
Nitrox 4 Star Lead Treatment	K	Non	Oui

La demande en indice d'octane ayant augmenté, et l'additifs de plomb était devenu de plus en plus nécessaire, cependant il présente l'inconvénient d'être un poison pour l'environnement et pour les pots catalytiques d'échappement utilisés pour réduire les émissions de polluants gazeux.

La toxicité des alkyles de plomb constitue un argument majeur pour réduire, ou supprimer leur adjonction dans les essences. Après son élimination, l'indice d'octane de l'essence baisse, et pour compenser cette perte, en utilisant des composants ou des additifs moins polluants, moins toxiques et ayant un indice d'octane plus élevé que le plomb tétra éthyle.

II.4 Formulation des essences

Elle consiste à mélanger les effluents provenant de différentes unités de la raffinerie, afin d'obtenir des produits conformes aux spécification. Tout l'art consistera donc à doser les mélanges de différentes bases, pour obtenir, au moindre cout, un ensemble caractéristiques satisfaisantes. Les contraintes les plus sévères concerneront essentiellement la volatilité, l'indice d'octane et la limitation des teneurs en certains composants (benzène, aromatiques, oléfines), afin de limiter la pollution atmosphérique.

Tableau II.4 : Caractéristiques de quelques bases de formulation de la raffinerie de Skikda [1].

Base	RON	Densité à 15°C	TVR kg/Cm ³
Butane	94,7	0,5794	4,07
Toluène	107,8	0,8485	0,01
Raffinat	60	0,6887	0,28
Reformat lourd	65	0,8721	0,01
Aromatiques lourds	109,3	0,8822	0,01
Isomérat	89	0,6350	1,100
LTBE	117	0,7460	0,561

II.4.1 Spécification des essences

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

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

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

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

Caractéristique		Limites	
		01/01/2000	01/01/2005
Densité	(kg/l)	Entre 0.735 et 0.785	
RON		95 Min	95 Min
MON		85 Min	85 Min
Teneur en plomb		0.0005 Max	0.0005 Max
Volatilité à 70°C – été	(%vol)	Entre 15 et 42	Entre 15 et 42
Volatilité à 70°C – hiver	(%vol)	Entre 20 et 47	Entre 20 et 47
Volatilité à 100°C – été	(%vol)	Entre 46 et 65	Entre 46 et 65
Volatilité à 100°C – hiver	(%vol)	Entre 42 et 70	Entre 42 et 70
Volatilité à 125°C – été	(%vol)	60 Min	60 Min
Volatilité à 125°C – hiver	(%vol)	63 Min	63 Min
Volatilité à 150°C	(%vol)	75 Min	75 Min
Volatilité à 180°C	(%vol)	85 Min	85 Min
Point final (°C)		215 Max	215 Max
Résidu (%vol)		2 Max	2 Max
TVR – été	(k Pa)	60 Max	60 Max
TVR – hiver	(k Pa)	Entre 60 et 90	Entre 60 et 90
Teneur en soufre	(% poids)	0.015 Max	0.005 Max
Teneur en Hydrocarbures (% vol)	Oléfines	18 Max	18 Max
	Aromatique	42 Max	35 Max
	Benzène	1 Max	1 Max
Composés Oxygénés	Méthanol	3 Max	3 Max
	Ethanol	5 Max	5 Max
	Ethers C ₅ ⁺	15 Max	A déterminer
	Autres	10 Max	10 Max
Teneur en oxygène	(% poids)	2.7 Max	2.7 Max



PROCEDES D'ISOMÉRIISATION

Chapitre III



III.1 Introduction

La conversion des paraffines normales en iso paraffines est une réaction de plus en plus recherchée par le raffineur pour obtenir un bon indice d'octane sans ajout d'additifs. Les paraffines allant du butane à l'hexane peuvent être isomérisées en utilisant des catalyseurs modernes, très actifs à base de platine.

L'isomérisation peut être poussée à l'extrême par distillation et/ou par tamis moléculaire des paraffines normales non converties. Les coupes C₅-C₆, peuvent également être totalement isomérisées en composants à haut indice d'octane très recherchés pour le pool essence.

Le procédé d'isomérisation est devenu pour le raffineur un outil précieux pour élargir la gamme de ses produits et améliorer leurs qualités, tout en augmentant la flexibilité, de plus, la production de ces constituants à haute indice d'octane, mais exempts d'aromatique améliorant ainsi la qualité de l'essence en termes de protection de l'environnement, ce qui est aujourd'hui un facteur très important.

III.2 Présentation du procédé

Dans les années 30, On réussit à isomériser les paraffines normales en iso paraffines au moyen de système catalytique, les besoins en combustible pour avions ayant un indice d'octane élevé, pendant la 2^{ème} Guerre Mondiale ont donné un élan supplémentaire à la recherche sur l'isomérisation des paraffines. La nouvelle technologie de craquage catalytique des fluides (FCC) de pair avec la technologie de craquage thermique a permis la production d'oléfines légères susceptible d'être transformées en essence par réaction à l'isomérisation au moyen d'un procédé appelé « alkylation » étant donné que le n-butane est plus rapidement disponible que l'isobutane, on a généralement procédé à l'installation d'une unité d'isomérisation du butane de pair avec l'unité d'alkylation.

III.3 Principe du procédé

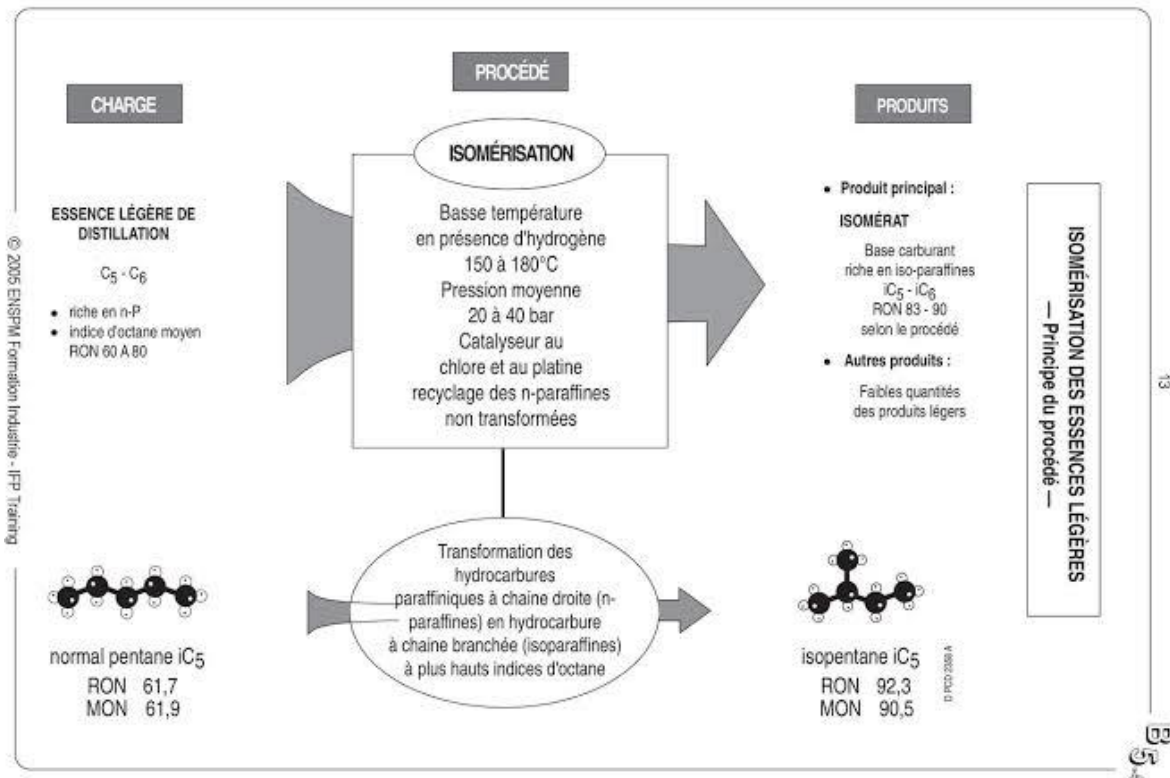


Figure III.1 : Principe du procédé d'isomérisation [23].

III.4 L'indice d'octane

L'indice d'octane est la caractéristique essentielle des essences ou des carburants utilisées dans des moteurs à allumage commandé appelés improprement « moteur à explosion ». Les hydrocarbures paraffiniques normaux brûlent lors du fonctionnement du moteur avec une forte détonation ce qui conduit à une usure rapide de ce moteur par contre les iso paraffines et les aromatiques brûlent harmonieusement (sans forte détonation) ce qui assure un fonctionnement normal du moteur. Cette différence de comportement des hydrocarbures dans le moteur est exprimée par l'indice d'octane de l'essence qui caractérise sa qualité.

L'indice d'octane de l'essence est donc sa propriété antidétonante. Plus l'indice d'octane est grand, meilleur est la qualité de l'essence [24].

L'indice d'octane est obtenu en comparant (dans des conditions normalisées) les propriétés antidétonantes d'un mélange d'isooctane (très résistant à la détonation) et de n-heptane avec le carburant dont l'indice est à déterminer. Il est exprimé par le pourcentage volumique d'isooctane contenu dans le mélange isooctane/n-heptane qui possède les mêmes

caractéristiques antidétonantes que le carburant, on l'exprime par un nombre compris entre 0 et 100 correspondants à un mélange particulier de deux hydrocarbures : l'heptane normal dote par convention d'un indice 0 et l'isooctane (2.2.4-triméthyl pentane) très résistant d'indice 100.

Pour accroître l'indice 0 et l'isooctane d'un carburant, on peut utiliser, dans le supercarburant plomb, du plomb tetra-méthyle ou du plomb tetra-éthyle. Pour les supercarburants sans plomb, on utilise des composés organique, comme le méthyl tertio-butyle éther (MIBE) [25].

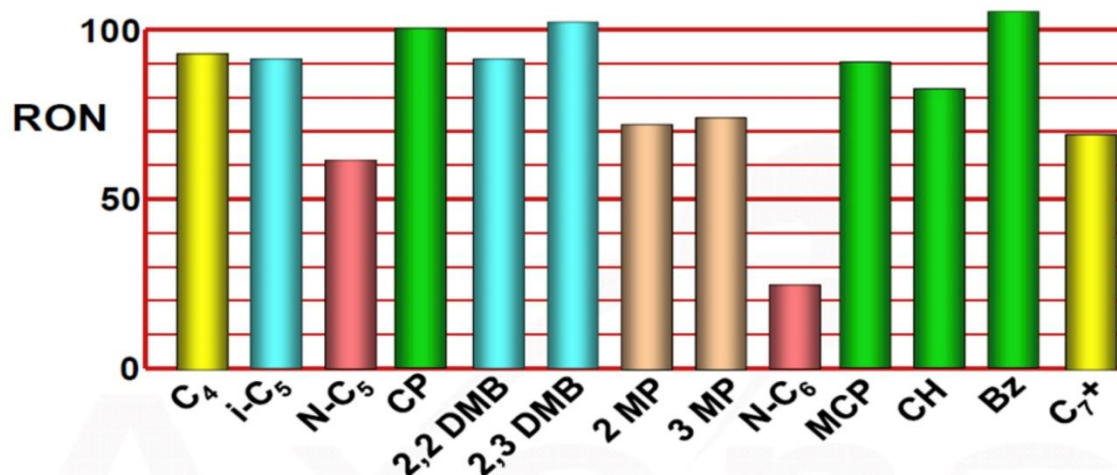


Figure III.2 : Répartition de l'indice d'octane selon les composants.

III.4.1 L'indice d'octane recherche et moteur

Les indices d'octane RON et MON des hydrocarbures dépendent étroitement de leur structure chimique.

Un supercarburant est caractérisé par l'indice d'octane recherche (RON), mesure dans des conditions de vitesse et d'accélération faibles, et l'indice d'octane moteur (MON), déterminé dans des conditions d'essais plus sévères. La détermination d'un indice d'octane implique le choix conditions opératoires précises. La mesure est effectuée sur un moteur de laboratoire appelé CFR, en souvenir du groupe d'étude (Cooperative Fuel Research) constitué en 1928 aux Etats Unis pour standardiser des méthodes de caractérisation des carburants. Il existe deux procédures normalisées : la méthode « Recherche » (ASTM D 2699) et la méthode Moteur » (ASTM D 2700). Les distinctions portent essentiellement sur le régime de rotation, la température d'admission et l'avance à l'allumage [26].

Ainsi, lors de la détermination du RON, le moteur CFR fonctionne à 600 tr/min tandis que le MON correspond à un régime de rotation de 900 tr/min Plus de distinctions dans le tableau suivant :

Tableau III.1 : Distinction entre les conditions d'essai pour la détermination du RON et MON

Paramètre de fonctionnement	RON	MON
Vitesse de rotation (tr/min)	600 ±5	900±
Avance à l'allumage (°v)	13	14~26
T° de l'air admis (°C)	28.3(a un bar)	38±2.8
T° du mélange carbure(°C)	Non précisé	149±1.1

L'écart entre le RON et le MON est appelé la sensibilité :

$$S = \text{RON} - \text{MON}$$

On verra que la sensibilité d'un carburant classique est le plus souvent comprise entre 6 et 13. Et que plus la sensibilité augmente, moins le carburant est résistant à l'auto détonation. Les iso paraffines et les aromatiques ont un indice d'octane très élevé, par contre les normales paraffines et les oléfines ainsi que les naphènes ont un indice d'octane bas [26].

III.5 Importance du procédé d'isomérisation

L'essence légère (C₅ - C₆) provenant de la distillation atmosphérique est utilisé dans l'industrie pétrochimique, essentiellement en Europe. Plus connue sous le nom de naphta, cette coupe est une charge de nombreux vapocraqueurs.

Dans le pool essences, cependant, depuis la suppression des additifs plombés dans les essences, il est nécessaire d'augmenter l'indice d'octane de cette coupe par isomérisation. Aujourd'hui pour la constitution des essences :

- Indice d'octane (RON : 95 min / MON :85 min)
- Pourcentage d'aromatiques (< 35 % vol).

L'isomérisation apparaît alors comme une méthode intéressante puisqu'elle permet de convertir des n-paraffines en iso paraffines. Les produits ont donc des indices d'octane élevés et une teneur en aromatiques nulle.

Il apparaît donc que l'isomérisation est une solution intéressante pour contrebalancer la perte d'octane causé par l'élimination des additifs à base de plomb [27].

III.6 But du procédé

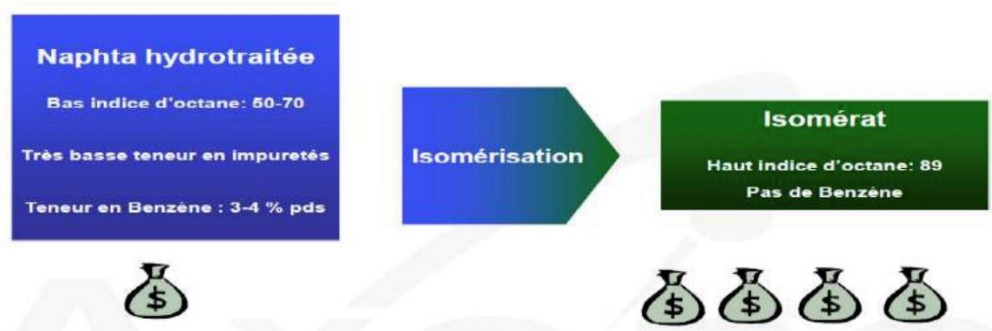
L'objectif de ce procédé est d'améliorer l'indice d'octane recherché et l'indice d'octane moteur de la charge naphta légère (principalement C₅/C₆) avant le mélange dans le pool des essences (gazoline pool).

La fraction de naphta légère est en général riche en isomère à chaîne normale résultant en un indice d'octane bas (en général < 68).

Le procédé d'isomérisation convertit une proportion d'équilibre de ces isomères normaux à bas indice d'octane en leurs isomères à chaînes ramifiées possédant un indice d'octane plus élevé.

Ce procédé, développé et sous License de Axens, se compose de deux réacteurs à lit adiabatique, de réactions d'isomérisation C₅/C₆ effectuées dans les deux réacteurs. Les réactions d'isomérisation sont effectuées sur un lit fixe de catalyseur chloré dans un environnement d'hydrogène.

Les conditions de fonctionnement ne sont pas sévères étant reflétées par une pression de service modérée, une température basse, une basse pression partielle d'hydrogène et une haute vitesse spatiale du catalyseur. Ces conditions opératoires favorisent la réaction d'isomérisation, minimisent l'hydrocraquage et les coûts d'investissement [28].



III.7 Les différents procédés d'isomérisation

Les procédés sont groupés en deux classes suivant le catalyseur qu'ils utilisent :

III.7.1 Procédés en phase liquide sur catalyseur au chlorure d'aluminium

III.7.1.1 Procédé Isomate: (Standard Oil Co. Indiana)

Le catalyseur utilisé est un complexe, chlorure d'aluminium-hydrocarbure activé par l'acide chlorhydrique anhydre.

Ce procédé travaille à une température d'environ 120°C, pression totale d'environ 50 à 60 atm, alimentation en H₂ : 10 à 18 m³ /m³ de charge au réacteur. Le NO de produit obtenu pour une charge mixte C₅ et C₆ RON= 83(RON+3 cm³ /gal PTE= 97)

Et MON= 81(MON+3 cm³ /gal PTE = 98) [29].

III.7.1.2 Procédé en phase liquide (Shell Développement Co.)

Il est adapté à l'isomérisation du butane et au traitement des coupes C₅. Le catalyseur utilisé est une solution de chlorure d'aluminium dans le trichlorure d'antimoine activé par l'acide chlorhydrique anhydre.

Les conditions opératoires sont :

- Température du réacteur : 80-100°C
- Pression du réacteur : 21 atm
- Pression partielle d'H₂ : 4.3 atm minimum
- H₂ dans la charge : 1.3 (% mol)
- HCL dans la charge : 5 (% pds)
- AlCl₃ dans le catalyseur : 3 (% pds)
- Rapport cat/HC : 1 volumique
- Temps de contact moyen : 12 min

Le rendement en iso paraffine dans le produit est de 97 [29].

III.7.1.3 Procédé basse température: (Esso Research and Engineering Co)

Ce procédé dont l'annonce du développement date du 5^{ème} congrès mondial du pétrole est assez mal connu.

La caractéristique essentielle qui en est publiée est la température d'opération de 25 à 50C°. Ce procédé, par les hautes conversions réalisables, ne nécessiterait plus de recyclage mais il nécessite le pré traitement de la charge, les produits obtenus ont des No élevés

RON + 3 cm³ /gal PTE = 98-98.5

MON + 3cm³ /gal PTE = 101.0-101.5

III.7.2 Procédé d'isomérisation en phase vapeur sur catalyseurs d'hydrogénation sur support « acide »

III.7.2.1 Procédé pentafining (The Atlantic Refining Co):

Ce procédé travail avec un catalyseur à base de platine sur un support Silico- Alumine qui permettrait de supporter l'eau et les dérivés azotés qui peuvent être présents dans la charge, les conditions opératoires sont :

- Température de réaction : 430 à 480C°.
- Pression 20 à 50 atm.

Le produit obtenu à un RON : 70.4 à 76.2

RON + 3cm³ /gal PTE = 91.8 à 95.

III.7.2.2 Procédé iso-Kel (M. W. Kellogg Co):

Ce procédé utilise un catalyseur à base de métal noble autre que le platine, il se présente sous forme de cylindre extrudés 1/16, il ne doit pas être régénéré.

Il travail avec :

- Une température entre 370-450C°
- Une pression entre 7-50 Kg/cm²
- Recyclage H² : 260-1050 m³ T PN/m³ de charge
- Vitesse spatiale : 1-10 (M/H/M)

Les NO des produits obtenus sont les suivants :

RON claire : 78-85.7

RON éthyle (+3cm³ /gal) :95-99.6

III.7.2.3 Procédé isomérat (Pure Oil Co) :

Le catalyseur utilisé n'est pas connu dans ce procédé, mais il s'agit d'un catalyseur à base de métal non noble, c'est le seul procédé actuel qui utilise ce type de catalyseur. Les conditions opératoires sont douces :

- Température < 400C°
- Pression < 55 KG/Cm²

Il n'y a aucun renseignement sur NO des produits obtenus [29].

III.7.2.4 Procédé PENEXE (UOP)

Ce procédé est conçu pour traiter séparément les coupes C₅ et C₆ dans deux réacteurs, il est le complément de l'unité de platforming...Ce qui concerne les raisons de choix de ce procédé, le fonctionnement, les conditions opératoire et le schéma adopté à la nature de notre charge sont donnés dans le chapitre suivant [29].

III.8 Description de l'unité isomérisation (U701)

III.8.1 Section hydrotraitement

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

Ces naphtas contiennent les niveaux des contaminants qui seront préjudiciables aux catalyseurs d'isomérisation et le pré-traitement est donc nécessaire. Ce procédé développé sous licence d'Axens comprends les trois opérations subséquentes :

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

Les hautes performances de l'unité d'Isomérisation dépendent largement de l'efficacité de l'unité d'hydrotraitement du naphta. La charge d'alimentation de l'unité d'isomérisation doit être suffisamment basses en contaminants tels que le soufre, l'azote, l'eau, les halogènes, les dioléfines, les oléfines, l'arsenic, le mercure et d'autres métaux afin de ne pas affecter les unités en aval. Les tableaux 2 et 3 montre les niveaux maximums des contaminants dans le naphta hydrotraité [30].

Tableau III.2 : Niveau moyen maximum des contaminants dans l'alimentation pour Naphta.

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

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

Tableau III.3 : Niveau moyen maximum des contaminants dans l'alimentation pour l'appoint d'hydrogène.

Contaminants	Niveau maximum
CO/Oxygène	50vol.ppm
CO ₂	50vol.ppm
HCL	0.5vol.ppm

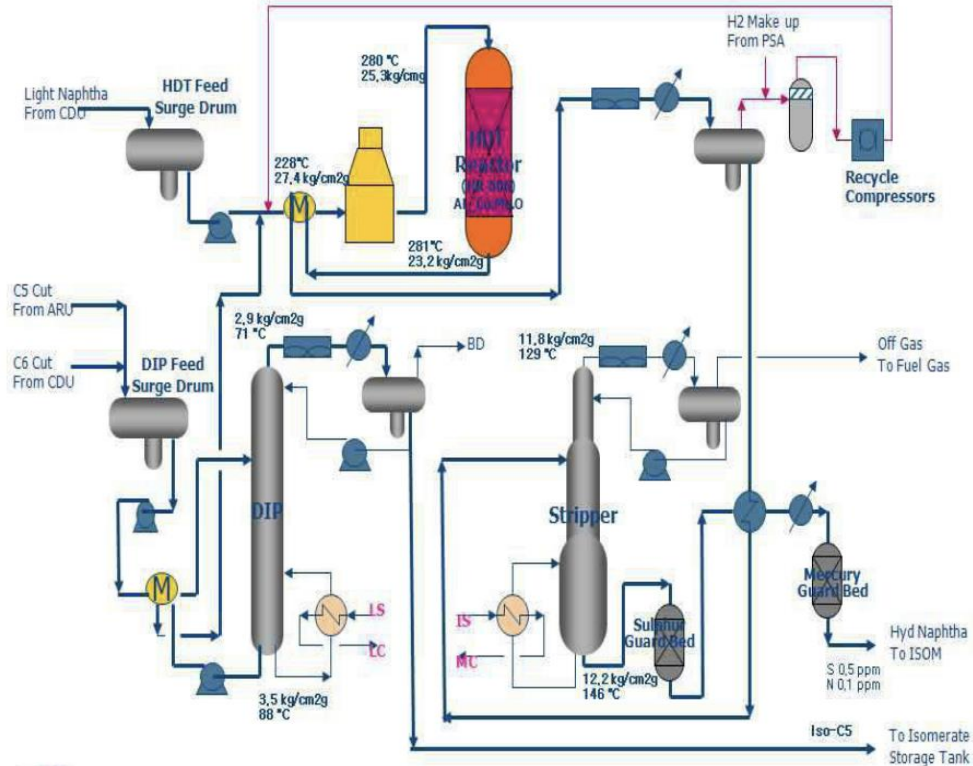


Figure III.3 : schéma simplifié de la section hydrotraitement.

III.8.2. Section isomérisation

III.8.2.1 Section de réaction

- ❖ Le gaz d'appoint d'hydrogène vers les réacteurs d'isomérisation est sous contrôle de débit avec l'alimentation liquide totale vers les réacteurs d'isomérisation
- ❖ La température à l'entrée du premier réacteur d'isomérisation 701-R-1 est contrôlée par courant de condensat MP provenant du Réchauffeur de l'alimentation du réacteur 701-E-4
- ❖ La température à l'entrée du second réacteur d'isomérisation 701-R-2 est contrôlée à travers un by-pass de l'échangeur MP provenant du réacteur de première étape/effluents 701-E-3.
- ❖ La pression de la section de réacteur est contrôlée directement par un régulateur de contre-pression 701-PIC-1501 sur les effluents de la section de réaction [28].

III.8.2.2 Rapport moléculaire Hydrogène/HC

Mesure par l'analyse d'hydrogène dans le gaz d'échappement de l'épurateur, ce rapport doit être maintenu juste au-dessus de 0.06. S'il y a un problème dans le maintien de ce rapport, réduite le taux d'alimentation en conséquence.

III.8.2.3 Stabilisateur 701-C-1

- ❖ Le produit de fond du stabilisateur est envoyé au Désohexaniseur 701-C-2 sous contrôle de débit 701-FIC-1601 réinitialisé par le contrôle de niveau 701-LIC-1601 de la colonne de Stabilisation 701-C-1.
- ❖ Le rebouillage est sous contrôle de débit du condensat MP 701-FIC-1602 réinitialisé par un Régulateur sensible de la température du plateau 701-TIC-1606.
- ❖ La pression est contrôlée par un Régulateur de pression 701-PIC-1701 sur le gaz d'échappement du stabilisateur.
- ❖ Le reflux est sous contrôle de débit 701-FIC-1701 réinitialisé par le niveau du ballon de reflux du stabilisateur 701-LIC-1701 [28].

III.8.2.4 Désohexaniseur 701-C-2

- ❖ L'alimentation provenant du fond du stabilisateur est sous contrôle de débit réinitialisé par le niveau du fond du stabilisateur.

Le reflux du Désohexaniseur est sous contrôle de débit 701-FIC-1901.

- ❖ Le distillat est soutiré sous contrôle de débit 701-FIC-2002 réinitialisé par le contrôle de niveau du ballon de reflux 701-LIC-2001.
- ❖ La pompe-a round du soutirage latéral est sous contrôle de niveau du ballon de recyclage DIH 701-LIC-1801.
- ❖ Le rebouillage est sous contrôle de débit du condensat MP 701-FIC-1903 réinitialisé par une température sensible du plateau 701-TIC-1904.
- ❖ La pression de la colonne est contrôlée par 701-PIC-1901 en tête de colonne.
- ❖ Le fond du Désohexaniseur est contrôlé par le contrôle de débit 701-FIC-1902 réinitialisé par le contrôle de niveau 701-LIC-1901 [28].

III.8.2.5 Neutralisation

- ❖ Le gaz d'échappement de l'Epurateur 701-C-3 est soutiré sous contrôle de pression 701-PIC-2201.
- ❖ Le contrôle de température de la circulation de soude caustique est sous contrôle de débit de la vapeur BP 701-FIC-2202 à travers le Réchauffeur du recyclage de la soude caustique [28].

III.8.2.6 Sécheurs

- ❖ Les sécheurs seront en écoulement en série pour l'alimentation et l'appoint de H₂. Une fois que la teneur en humidité dans les effluents du sécheur de tête, atteint 1ppm pds, il doit être mis hors service pour régénération.
- ❖ Le débit de régénération est contrôlé dans la boucle de régénération.
- ❖ Un régulateur de pression maintient une contre-pression dans la boucle avant de mélanger à nouveau avec le produit isomèrat en aval de la vanne de régulation de pression.
- ❖ Un Dégazeur 701-V-11 est nécessaire dans la boucle pour purger toute fuite de gaz d'échappement à partir des sécheurs et pour séparer l'eau à partir du régénérant. La purge de gaz est sous contrôle de niveau 701-LIC-2301 du Dégazeur qui est maintenu plein de liquide.
- ❖ La température de régénération est contrôlée (701-TIC-2306) par l'énergie électrique du Surchauffeur de régénération des sécheurs 701-EH-1 [28].

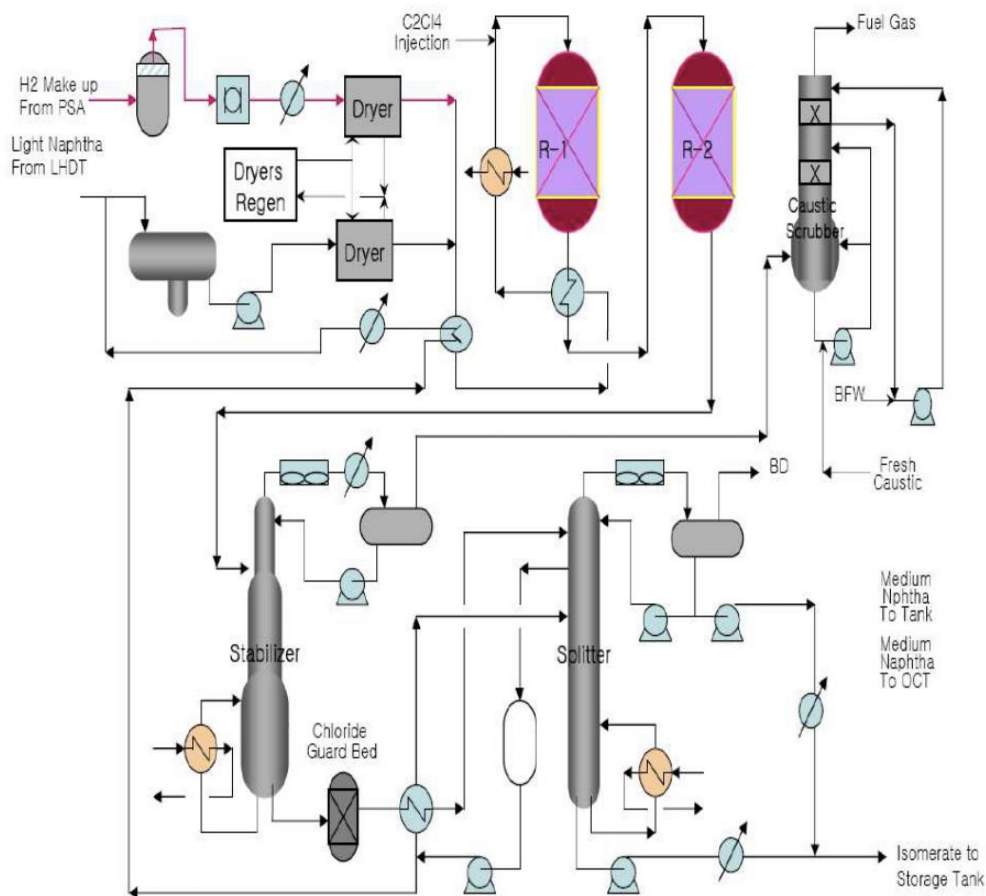


Figure III.4 : schéma simplifié de la section isomérisation.

III.9 Caractéristique de procédé

Le processus d'isomérisation est un processus à lit fixe dont les catalyseurs à base de platine favorisent une forte activité et une grande sélectivité en composés branchés avec un indice d'octane élevé, il se caractérise aussi par :

- ❖ La charge et l'hydrogène de make-up passées à travers les sécheurs est exempté de toute trace d'eau et/ou de CO+CO₂.
- ❖ L'opération est thermiquement modérée.
- ❖ Le benzène dans l'isomère final est presque absent.
- ❖ La teneur en soufre est négligeable dans le produit isomèrat.
- ❖ Les composés chlorés les plus couramment utilisés sont le tétrachlorure de carbone (CCl₄) ou le perchloroéthylène (C₂Cl₄) moins toxique.
- ❖ Les conditions opératoires sont : température 120 à 180°C, pression 2 à 3 kg/cm³-g et vitesse spatiale supérieure à celle du platforming 1 à 2 h-1. Le rapport d'hydrogène sur l'hydrocarbure est de 0,1 à 2, le RON du produit étant de 90 favorise l'isomérisation et réduit au minimum l'hydrocraquage [31].

III.10 Catalyseurs d'isomérisation

En accord avec la thermodynamique de la réaction d'isomérisation, la formation des isomères présentant un indice d'octane plus important est favorisée à basse température, ce qui exige une activité suffisante et l'acidité très élevée du catalyseur qui permet la formation des carbocations reconnus comme espèces actives intermédiaires.

Il existe quatre (04) générations de catalyseurs d'isomérisation.

- **1ère Génération**

Catalyseur FRIEDEL et CRAFTS (AlCl₃) qui présente une activité très élevée à faible température (80-120°C). Ils sont cependant difficiles à mettre en œuvre, car ils sont sensibles aux impuretés dans la charge et générateurs de corrosion.

- **2ème Génération :**

Ce sont des catalyseurs bifonctionnels (métal/support) et essentiellement (Pt/Alumine). Leur mise en œuvre a permis d'éliminer les problèmes de corrosion, de minimiser la sensibilité aux poisons et d'augmenter sensiblement leur durée de vie. Ils opèrent à haute

température (350°C - 550°C), ce qui entraîne une limitation thermodynamique de la conversion par passe.

- **3ème Génération**

Ce sont des catalyseurs bifonctionnels métal/support (Pt/alumine chlorée) caractérisée par une acidité accrue permettant d'opérer à une température pratiquement équivalente à celle des catalyseurs FRIEDEL-CRAFTS. Leur mise en œuvre nécessite un prétraitement de la charge. Ils sont générateurs de corrosion qui est essentiellement due à l'injection de chlore en continu dans la charge lors de la réaction afin de maintenir leur acidité.

- **4ème Génération**

Ce sont des catalyseurs zéolitiques bifonctionnels, caractérisés par une fonction acide assurée par le support (zéolite), une fonction hydro/déshydrogénant portée par un métal noble (Pt/Pd) dispersé sur la zéolite.

Ces catalyseurs opèrent à une température moyenne (250°C - 270°C) en présentant l'avantage d'être très faciles à mettre en œuvre et d'être résistant aux poisons, ce qui évite le prétraitement de la charge.

Actuellement les catalyseurs de 3ème et 4ème génération sont les plus utilisés [32].

III.10.1 Nature du catalyseur

Les catalyseurs utilisés actuellement dans ce procédé sont dérivés du platine sur alumine chloré introduit par AXENS.

III.10.2 Composition du catalyseur

ATIS 2L est composé de :

- Alumine (γ) (comme support), caractérisée par :
 - Une grande surface spécifique
 - Son acidité naturelle est renforcée par l'ajout de chlore (8 à 10 % pds)
- Platine (0.3 à 0.5% en masse) (comme promoteur) :
 - Finement dispersé sur la surface d'alumine
 - En présence d'hydrogène, limite la formation d'hydrocarbures lourds (similaire au coke)
 - Le platine est requis pour :

- Maintenir l'activité des catalyseurs
- Nettoyer la surface en hydrogénant les précurseurs de cock

Ils présentent un certain nombre de servitudes :

- Ils sont très sensibles à l'eau et au soufre qui, ces poisons diminuent considérablement l'activité du catalyseur, et nécessitera une purification préalable et un séchage rigoureux de la charge.
- Ils imposent l'injection continue d'un composé chloré pour maintenir le taux de chlore sur le catalyseur, le chlore est en effet en partie sous forme d'acide chlorhydrique par les effluents gazeux, et liquides de l'unité qui doivent subir un traitement de neutralisation.
- Ils doivent travailler en présence d'hydrogène pour préserver l'activité catalytique en empêchant le « cokage ».

Pour traiter 50 t/h d'essence légère ce procédé exige la mise en œuvre d'environ 20 tonnes de catalyseurs disposés généralement dans 2 réacteurs en série [33].

III.10.3 Durée de vie

La durée de vie total du catalyseur dépend de tous les facteurs précédents (pression, nature de charge ...) mais le facteur essentiel normalement est sa température de travail mis à part les poisons métalliques, n'interviennent qu'indirectement par l'augmentation de la température de travail qu'il provoque [34].

III.10.4 Caractéristiques du catalyseur

La référence du catalyseur d'isomérisation est ATIS-2L. Il s'agit de platine sur un catalyseur à base d'alumine chlorée utilisé dans les raffineries pour l'isomérisation des coupes C₅-C₆ paraffinées produisant une amélioration du RON et du MON de l'essence légère envoyée au blender des essences automobile (motor gasoline pool). Une haute conversion des n-paraffines est obtenue à basse température avec de hauts rendements [31].

III.10.5 Mécanisme de la catalyse

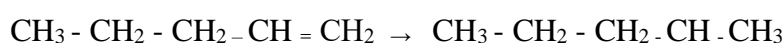
Il y a plusieurs théories sur le mécanisme de la réaction présentées sur la base du type de catalyseur utilisé, c'est à dire : soit il s'agit d'un catalyseur à double fonction qui se compose d'un métal et d'un support, soit son acidité est améliorée par un halogène. Quel que soit le type

de catalyseur utilisé, l'étape intermédiaire est identique, à savoir, la formation d'un ion carbonium ou carbocation [31].

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



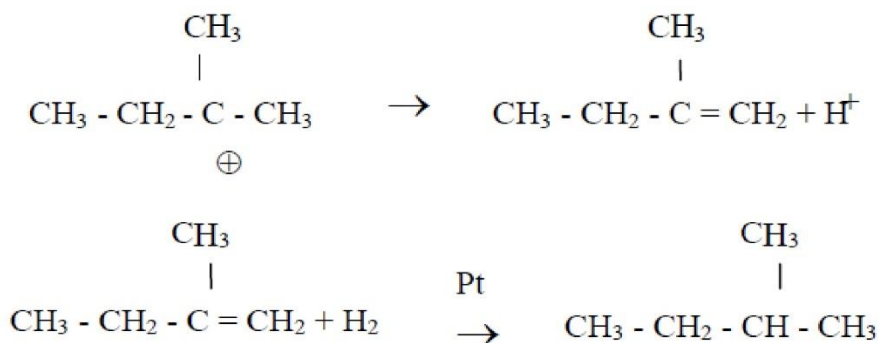
La fonction métallique du catalyseur, dans ce cas le platine, catalyse la formation d'une oléfine intermédiaire par une déshydrogénation de la paraffine. Les oléfines sont ensuite converties en ions carbonium par l'addition d'un proton durant l'adsorption sur surface acide du catalyseur.



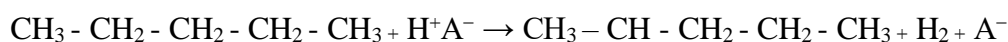
Le réarrangement du squelette se réalise ensuite :



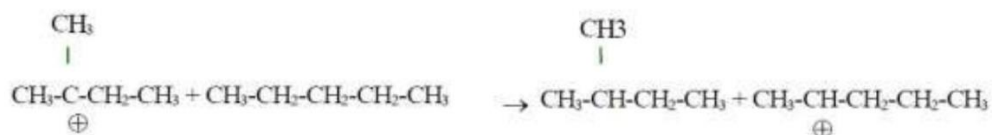
L'ion carbonium réarrangé est ensuite désorbé comme une iso-oléfine qui est ensuite hydrogénée, par la fonction métallique du catalyseur, en l'iso-paraffine selon les réactions :



Les catalyseurs d'hydroisomérisation à double fonction qui marchent à très basse température ont des sites acides plus fortes que ceux qui exigent des températures très hautes. Dans ce cas, la théorie suppose que l'ion carbonium est formé par abstraction directe d'ion hydruure, à partir de paraffines, par la fonction acide du catalyseur.



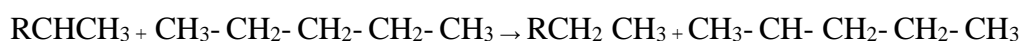
Après le réarrangement, l'isopentane est formé et la chaîne est propagée par la génération d'un nouveau site acide.



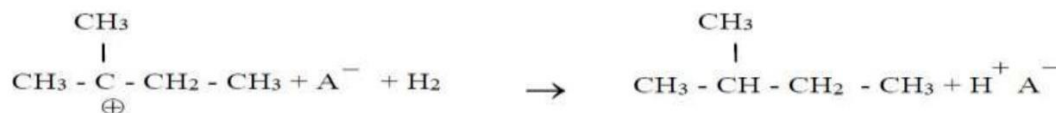
Une autre théorie principale d'initiation et de propagation est celle qui se base sur la théorie de Friedel-Crafts. L'isomérisation Friedel-Crafts nécessite la présence de traces d'oléfines ou d'halogénures d'alkyle comme initiateurs d'ion carbonium avec la réaction par la suite, procédant à travers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



L'initiateur forme ensuite un ion carbonium avec la paraffine devant être isomérisée.



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



Beaucoup de discussions sur les mécanismes appliqués principalement dans l'isomérisation a l'efficacité du catalyseur à base d'alumine active chlorée et ses limites de l'utilisation.

III.10.6 Poisons du catalyseur utilisé

L'alimentation de l'unité d'isomérisation est séchée et hydro traitée avant d'être en contact avec le catalyseur d'isomérisation ATIS-2L. Ces opérations éliminent ou réduisent, jusqu'à un niveau acceptable, les poisons naturellement présents dans les charges. Cependant, il est possible que des perturbations dans le fonctionnement de l'unité en amont ou un mauvais Fonctionnement puissent entraîner un percement de contaminant. Ce qui suit, traite leur impact sur le procédé [28].

III.10.6.1 Soufre

La présence de soufre dans l'alimentation ou dans l'appoint d'hydrogène diminuera immédiatement l'activité du catalyseur. Le soufre réagit avec le platine pour former le sulfure de platine, et cela réduit la fonction métallique du catalyseur, qui affecte le mécanisme de transfert d'hydrogène. Cette diminution de l'activité est temporaire et la récupération est normalement rapide une fois que le soufre a été enlevé. Cependant, une augmentation de la température du réacteur et un taux plus élevé en appoint d'hydrogène aidera la purge du soufre à partir du catalyseur plus rapidement. Lorsque le soufre est présent dans l'alimentation, une augmentation de la température peut aider à compenser partiellement, la réduction de l'activité du catalyseur [28].

III.10.6.2 Eau / Oxydes

La désactivation par l'eau ou par d'autres percements de composés oxygénés est permanente. Les composants oxygénés réagissent chimiquement avec le chlorure actif sur le catalyseur, qui est chimiquement lié à la structure d'alumine pendant la fabrication. L'eau, une fois qu'elle réagit avec le catalyseur, est chimiquement liée comme hydroxyle à l'alumine et le chlorure, et enlevé comme HCl. Approximativement un kilogramme d'oxygène, sous toutes ces formes, désactivera 100 kg de catalyseur. Si un percement se produit, la désactivation du catalyseur se produira en forme de piston se déplaçant vers le bas du premier lit de catalyseur. En plus de la perte de qualité du produit, un signe clair est le manque de ΔT du réacteur dans la portion supérieure de lit, et cette inactivité se déplaçant lentement vers le bas du lit. Une fois que le catalyseur est désactivé, il doit être enlevé pour la récupération du platine et remplacé par un catalyseur frais [28].

III.10.6.3 Composés d'azote

Cela concerne l'azote organique ou l'ammoniac, pas l'azote moléculaire N_2 . Les composants d'azote réagissent pour former l'ammoniac, qui à son tour réagit avec le chlore dans le catalyseur ou le HCl pour former le sel de chlorure d'ammonium. Cela entraîne une désactivation permanente du catalyseur par un revêtement des sites actifs du catalyseur, une perte de chlorure et éventuellement une inactivité due à une mauvaise distribution des dépôts de sel [28].

III.10.6.4 Composés fluorés

Cela est également un poison permanent du catalyseur provoqué par la liaison de fluorure avec les sites actifs du catalyseur, qui affecte l'acidité du catalyseur. Un kilogramme de fluorure désactivera 100 kilogrammes de catalyseur [28].

Tableau III.4 : Niveau maximum admissible des contaminants dans la charge [30].

Impuretés	Niveau maximum (\leq)
Total Soufre	0.5 wt ppm max
Total Composants d'azote	0.1 wt ppm max
Eau + Oxygénés à la sortie des sécheurs	0.1 wt ppm max
Métaux	5 wt ppb max

Tableau III.5 : Niveaux maximum admissible de contaminants dans l'appoint d'hydrogène [30].

Impuretés	Niveau maximum (\leq)
Total Soufre	1.0 wt ppm max
Total Composés d'azote	1.0 wt ppm max
Eau à la sortie des sécheurs	0.5 wt ppm max
CO + CO ₂	10 wt ppm max
Oléfines	10 wt ppm max
Chlorure	5 wt ppm max

III.11 Paramètres du procédé

Il y a six paramètres fondamentaux du procédé qui ont un effet direct sur les performances du réacteur d'isomérisation :

- ✚ Température du réacteur
- ✚ Vitesse spatiale
- ✚ Rapport Hydrogène / Hydrocarbures
- ✚ Pression à la sortie du réacteur
- ✚ Injection de chlore
- ✚ Composition de la charge

III.11.1 Température du réacteur

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

III.11.2 Vitesse Spatiale

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

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

Ce paramètre est fixé par le taux d'alimentation. La vitesse spatiale horaire pondérée de design pour les réacteurs d'isomérisation est de 1.1 h^{-1} (globale pour les deux réacteurs).

La quantité de catalyseur étant une constante, la vitesse spatiale peut être changée uniquement en variant le taux d'alimentation liquide. Une diminution du taux d'alimentation entraîne une diminution de la vitesse spatiale. A température constante, cela fait augmenter l'activité et par conséquent une approche vers l'équilibre.

Par conséquent l'opérateur peut par conséquent réduire la température à l'entrée du réacteur tout en maintenant une performance optimale du catalyseur.

III.11.3 Rapport Hydrogène par rapport à la charge d'hydrocarbure

Ce rapport est défini comme le nombre de moles d'hydrogène à la sortie du réacteur par mole d'alimentation liquide de C_5+ passant sur le catalyseur. Le rapport de design pour cette unité est de 0.06, pour fournir suffisamment d'hydrogènes aux sites actifs pour les réactions d'isomérisation afin de traiter et de saturer le benzène. Cela évite aussi, les dépôts de coke sur les catalyseurs avec suffisamment d'hydrogène pour saturer les composant hydrocraquage

III.11.4 La composition d'alimentation

La composition de l'alimentation est une variable indirecte, une variable à laquelle l'opérateur doit réagir, plutôt qu'ajuster pour le contrôle des performances. Dans la mesure où la composition de la charge change à partir du traitement de pétroles bruts différents, l'opérateur

doit effectuer les ajustements nécessaires de la température afin de maintenir les performances de l'unité.

Par exemple, lorsque la teneur en hydrocarbures cycliques est élevée dans l'alimentation, la température à l'entrée du réacteur d'isomérisation de la première étape est augmentée pour faire augmenter la température moyenne pondérée du lit. Cela entraîne une augmentation de l'ouverture de l'anneau dans le premier réacteur et réduit l'effet d'inhibition par les hydrocarbures cycliques sur les réactions d'isomérisation dans le réacteur de la deuxième étape.

III.11.5 Pression à la sortie du réacteur

A la sortie du deuxième réacteur, la pression doit être au-dessus de 30 kg/cm² minimum.

III.11.6 Injection de chlore

Le catalyseur de platine chloré perd une petite quantité de chlore d'une façon continue à travers l'effluent du réacteur, et cela est compensé par une injection continue d'un composé de chlore dans les réacteurs d'isomérisation. Le Tétrachloroéthylène (C₂Cl₄), non-stabilisé, est l'agent de chloration recommandé. Les réacteurs d'isomérisation ne devraient pas fonctionner pendant plus de six heures sans injection de chlorure, car les réactions d'isomérisation ralentissent significativement à cause d'une déficience de chlorure [28][30].

Tableau III.6 : Le principe de chatelier.

Caractéristique des réactions d'isomérisation	Tendance	Action requise pour augmenter la conversion
Réaction exothermique	La température augmente	Baisser la température
Pas de changement du nombre de moles	Pas d'effet sur la pression	La réaction n'est pas influencée par la pression



SUIVI LES PARAMETRES OPERATOIRE ET CALCUL DE PERFORMANCE

Chapitre IV



IV.1. Introduction

Le présent travail consiste à effectuer un suivi et calcul les paramètres de performance de la section réactionnelle de l'unité d'isomérisation 700 /701. Cette étude comprend les six mois (octobre, novembre, décembre, janvier, février, mars)

Les paramètres clés du procédé et notamment de la section réactionnelle qui ont été suivis sont :

- Température à l'entrée des deux réacteurs.
- Pression à la sortie du deuxième réacteur.
- Le taux Injection de l'agent de chloration (C2Cl4).
- Rapport moléculaire Hydrogène/HC.
- La composition de l'alimentation de la section réactionnelle.

Le calcul de performance s'est articulé sur 2 facteurs l'indice d'octane, PIN factor (nombre d'isomérisation des paraffines). Ces paramètres peuvent être déterminés par des études expérimentales et des analyses de performance approfondies.

IV.2 Suivi des paramètres du procédé

IV.2.1 Différence de température le long du lit catalytique

La différence de température est déterminée par la formule suivante :

$$\Delta T_{\text{totale}} = \Delta T_1 (\text{premier réacteur}) + \Delta T_2 (\text{deuxième réacteur})$$

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

$$\Delta T_2 = T_2^s - T_2^e$$

Tableau IV.1 Différence de température le long du lit catalytique.

Date	R1			R2		
	Te	Ts	ΔT	Te	Ts	ΔT
Oct-27	116	148,39	32,39	122	127,72	5,72
Nov-27	116	148,43	32,43	122	127,7	5,7
Dec-27	116	151,1	35,1	122	128,11	6,11
Jan-10	116	152,9	36,9	122	128,16	6,16
Fev-10	116	150,35	34,35	122	128,02	6,02
Mar-10	116	150,8	34,8	122	128,88	6,88
Design			37			5

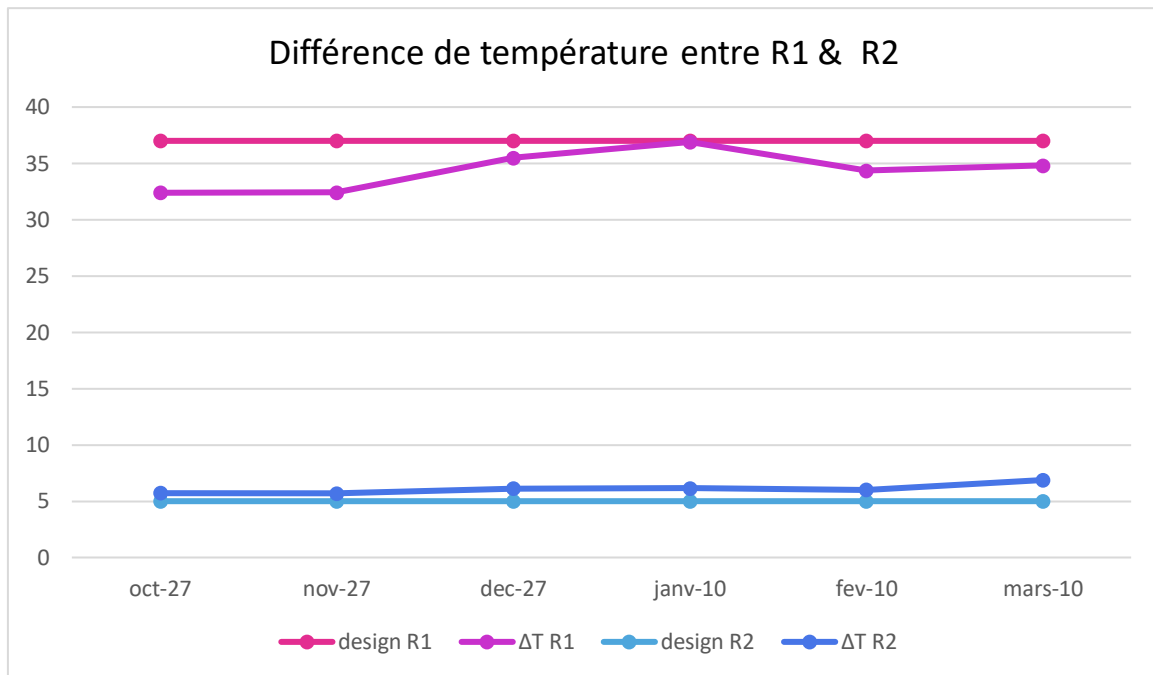


Figure IV.1 : Evolution de la différence de température le long du lit catalytique.

Interprétation des résultats

On remarque qu'il n'y a pas une grande exothermicité dans le premier réacteur, la température est inférieure par rapport au design par contre dans le deuxième réacteur elle est supérieure ceci est expliqué par l'effet des réactions car certaines des réactions commencent dans le premier réacteur et se terminent dans le second réacteur.

IV.2.2 Perte de charge le long du lit catalytique

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

La perte de charge est déterminée par la formule suivante :

$$\Delta P_{\text{totale}} = \Delta P_1 (\text{premier réacteur}) + \Delta P_2 (\text{deuxième réacteur})$$

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

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

Les résultats sont regroupés dans le tableau I.2 :

Tableau IV.2 : Perte de charge le long du lit catalytique.

Date	R1			R2		
	Pe	Ps	ΔP	Pe	Ps	ΔP
Oct-27	31,65	30,77	0,88	30,77	30	0,77
Nov-27	31,92	30,95	0,97	30,95	30	0,95
Dec-27	31,64	30,77	0,87	30,77	30	0,77
Jan-10	31,35	30,58	0,77	30,58	30	0,58
Fev-10	31,91	30,94	0,97	30,94	30	0,94
Mar-10	31,85	30,91	0,94	30,91	30	0,91
Design			2			2

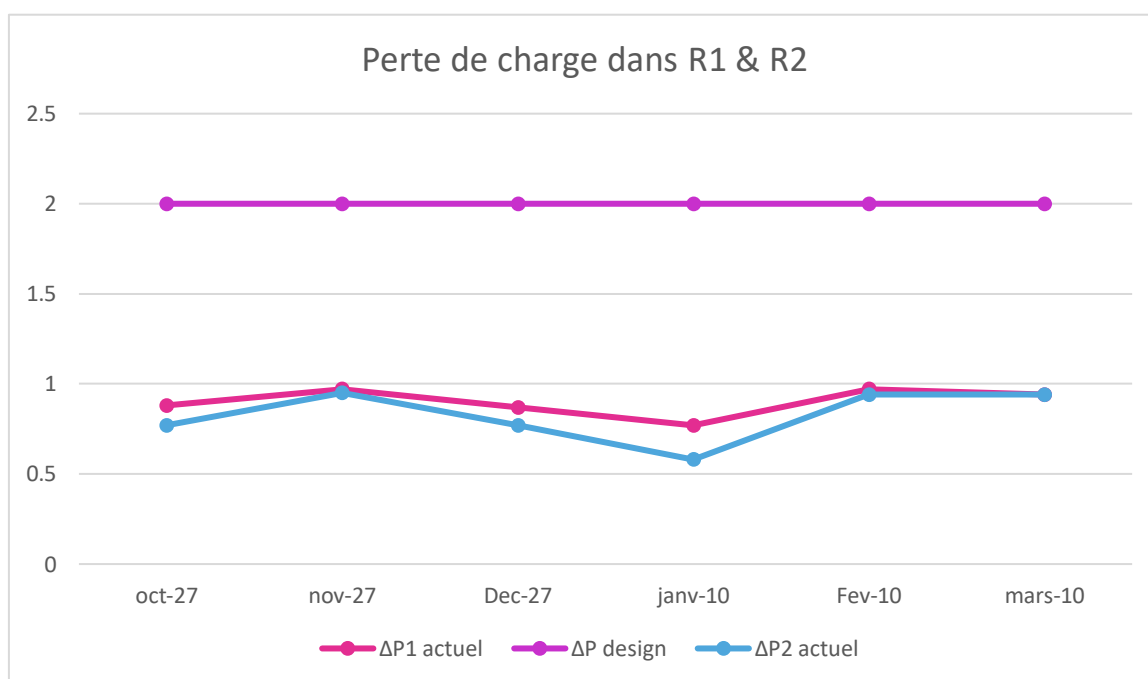


Figure IV.2 : Perte de charge le long du lit catalytique en fonction du temps (mois).

Interprétation des résultats

La perte de charge tout au long du lit catalytique ne dépasse pas le design donc il y a une perméabilité suffisante pour le passage de cette charge dans le catalyseur dans le réacteur de l'isomérisation, on dit que le passage est libre même s'il indique qu'il n'y a pas de cokéfaction ou bien frittage de catalyseur.

I.2.3 Vitesse spatiale VVH

La vitesse spatiale est définie par la relation suivante :

$$VVH = Dv_{ch} / V_{cat}$$

Dv_{ch} : le débit volumique de la charge en m^3/h

V_{cat} : le volume de catalyseur en m^3

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

Le volume de catalyseur dans les deux réacteurs est estimé à $29,97 m^3$ pour chaque réacteur, dans le design le volume sensée être traitée est de $88,3 m^3/h$; à cet effet :

$$VVH_{Design} = \frac{88,3 m^3/h}{59,94 m^3} = 1,47 h^{-1}$$

Le tableau ci-dessous représente la variation spatiale enregistrée durant la durée objet de notre étude.

Tableau IV.3 : Evolution de la vitesse spatiale en fonction du temps.

	Oct-27	Nov-27	Dec-27	Jan-10	Fev-10	Mar-10
Débit de la charge (m^3/h)	70,59	70,64	70,60	70,60	70,59	70,57
Le volume de catalyseur	59,94	59,94	59,94	59,94	59,94	59,94
VVH	1,18	1,18	1,18	1,18	1,18	1,18
Design	1,47	1,47	1,47	1,47	1,47	1,47

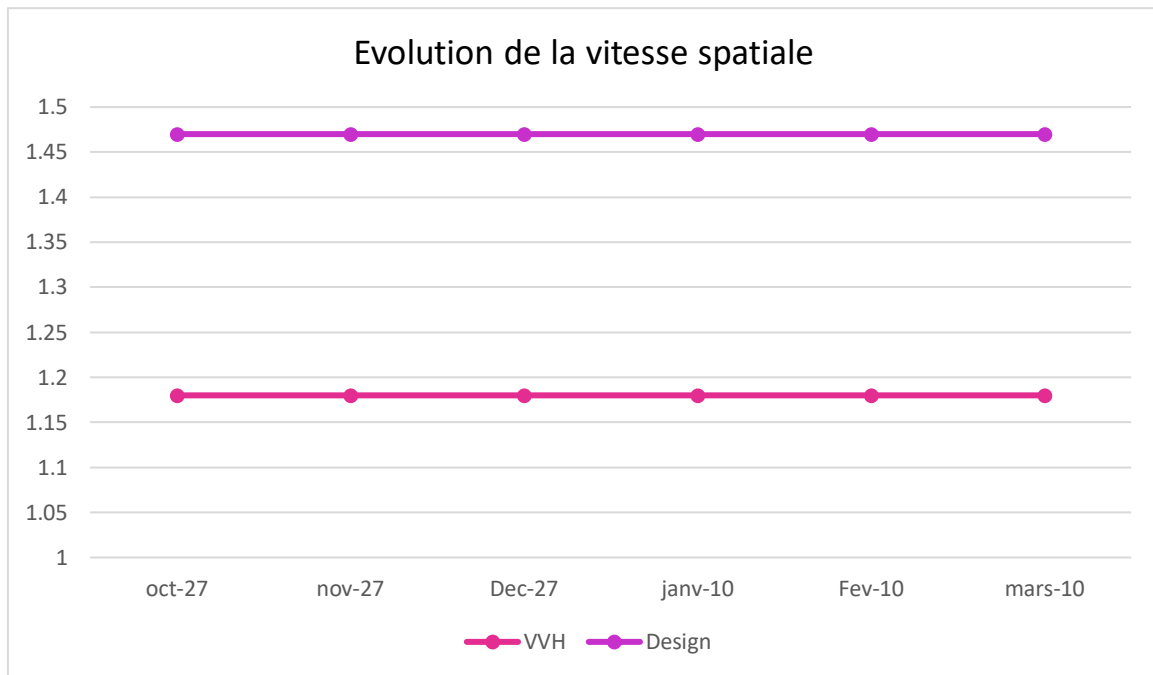


Figure IV.3 : Evolution de la vitesse spatiale.

Interprétation des résultats

La vitesse spatiale est une mesure de la sévérité de fonctionnements à une température constante de réacteur, plus la vitesse spatiale est élevée, plus la sévérité est basse et vice-versa.

Lorsque la quantité de catalyseur est constante, la vitesse spatiale peut seulement être modifiée en variant le taux d'alimentation liquide. La diminution du taux d'alimentation entraîne la diminution de la vitesse spatiale à une température constante, cela fait augmenter l'activité et par conséquent ça améliore l'efficacité de l'isomérisation.

On constate que les valeurs de vitesse spatiales sont légèrement inférieures à ceux évalués par le design, qui indique les taux de marche enregistrée qui avoisinent 80% pendant les 6 mois que nous étudions ceci est expliqué par la figure I.3 ci-dessus.

I.2.4 Rapport hydrogène / hydrocarbure (H_2/H_C)

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

$$H_2/H_C = (Q_{v \text{ gaz}} * \% H_2 * M_{CH}) / (22,4 * d_{CH} * V_{CH}).$$

$Q_{v \text{ gaz}}$: Débit volumique de gaz de recyclage (m^3/h).

Q_{vch} : Débit volumique de la charge (m^3/h).

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

d_{CH} : Masse volumique de la charge (kg/m^3).

% H_2 : Pourcentage volumique d l' H_2 dans le gaz de recyclage.

Tableau II.4 : Evolution du rapport hydrogène sur hydrocarbures en fonction du temps.

Date	$Q_{V\text{ gaz}}$	% H_2	V_m	Q_{Vch}	Densité	M_{CH}	H2/HC
Oct-27	1232,32	55,53	0,0224	70	0,6557	81,24	0,0539
Nov-27	1108,162	57,28	0,0224	70	0,66	81,34	0,0499
Dec-27	1107,227	52,1	0,0224	70	0,6614	81,41	0,0453
Jan-10	1073,24	46,09	0,0224	70	0,662	81,55	0,0389
Design							0,06

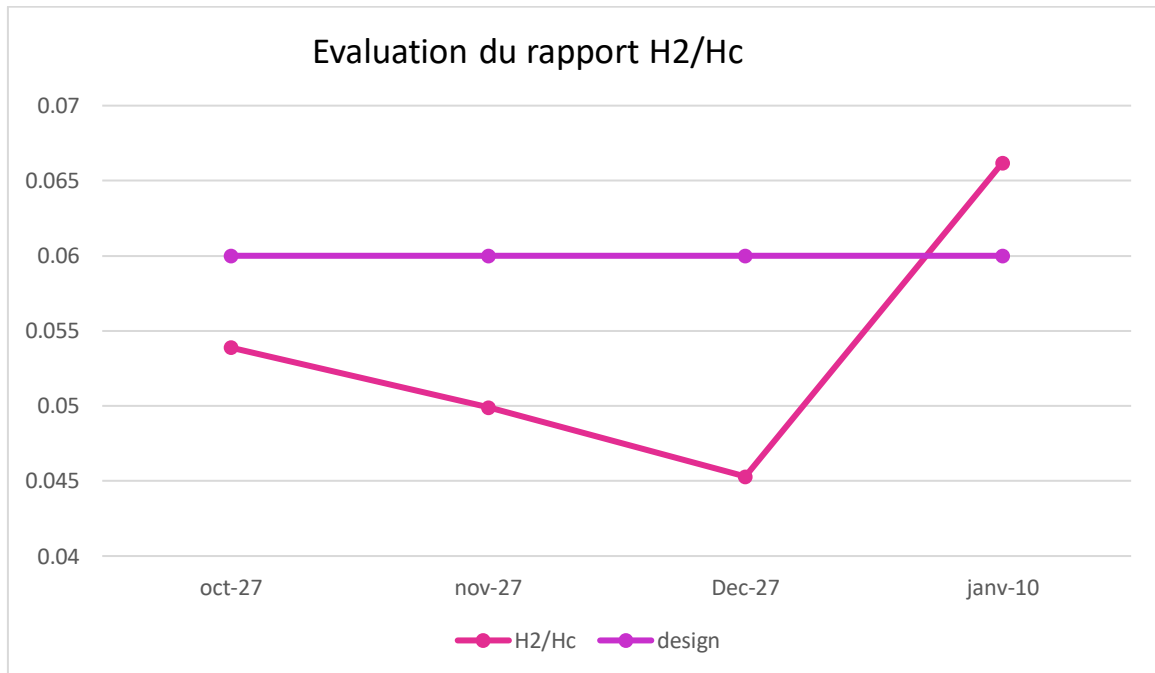


Figure IV.4 : Evolution du rapport H_2/Hc en fonction du temps (par mois).

Interprétation de résultat

Les fluctuations du rapport hydrogène/hydrocarbure (H_2/HC) restent dans l'intervalle du design qui impose un rapport supérieur à 0,06. Donc l'hydrogènes est suffisamment fournis

aux sites actifs pour les réactions d'isomérisation afin de traiter et de saturer le benzène. D'après les résultats obtenus, on constate que la charge n'est pas bonne dans les trois premiers mois (oct-27/nov-27/dec-27) et le compresseur n'assure pas le débit nécessaire, mais le mois de janvier (jan10) à une bonne charge.

I.2.5 Injection de l'argent de chloration C_2Cl_4 :

Le suivi a permis d'avoir les débits de l'argent chlorant injectés durant les mois de l'étude figurant dans le tableau, Ce suivi a permis également d'établir une étude comparative entre les quantités de l'argent de chloration injecter selon les exigences du bailleur de License et le débit C_2Cl_4 recommandé.

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

Date	Oct-27	Nov-27	Dec-27	Jan-10	Fev-10	Mar-10	Débit recommandé
Débit du C_2Cl_4 (L/h)	5,27	5,25	5,28	5,3	5,19	5,38	5,2

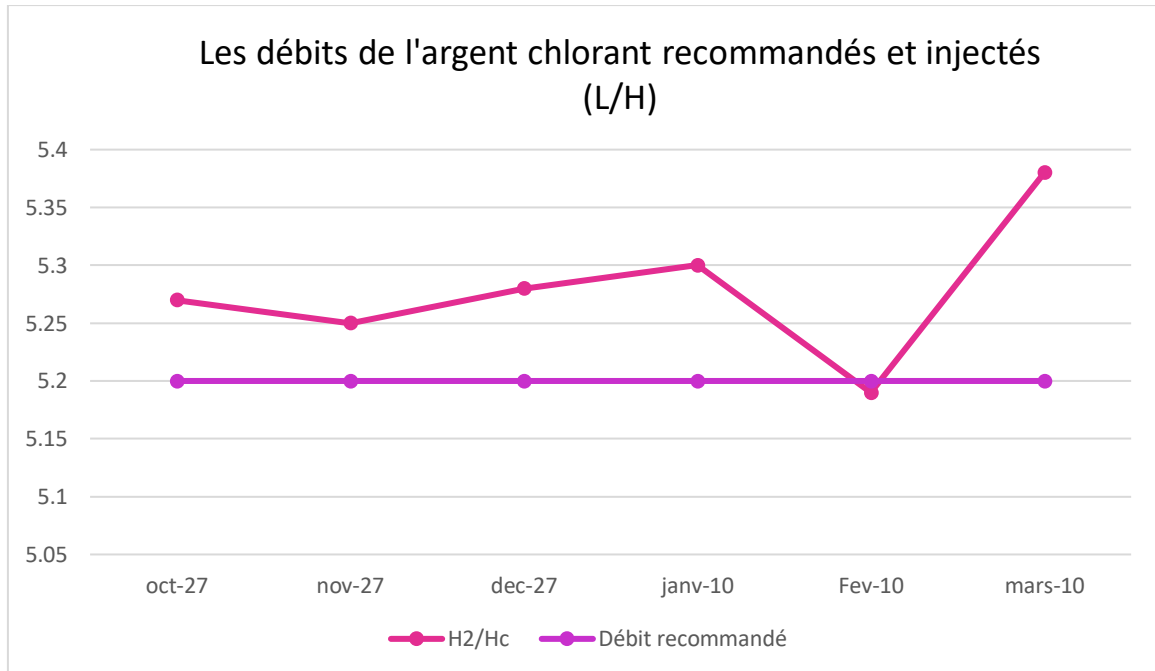


Figure IV.5 : Suivi du débit de l'argent de chlorant injecter dans la charge.

Interprétation résultat

Les débits injectés du promoteur d'acidité (C_2Cl_4) varient entre 5,25 L/h et 5,38 L/h sont proches des débits recommandés, cette acidité est un facteur essentiel pour les réactions d'isomérisation. La différence observée à 5,19 L/h du aux problèmes mécaniques de la pompe doseuse du C_2Cl_4 .

I.2.6 Composition de l'alimentation

Les composés-clef dans la charge d'ISOM sont les suivants :

- Naphtènes en C6 (Cyclohexane, Méthyl-Cyclopentane)
- Benzène
- C7+

Tous ces composés permettent de déterminer le X-Factor. La proportion de composés cycliques (Cyclohexane, Méthyl-Cyclopentane et Benzène) représente l'inhibition des réactions d'isomérisation. Ils sont inertes dans les réacteurs et donc prennent de la place pour les réactions souhaitées. Plus faible est le X-Factor, meilleur sera le RON.

Tableau IV.6 : Evaluation du X-Factor en fonction du temps.

Date	Oct-27	Nov-27	Dec-27	Jan-10	Fev-10	Mars-10	Design
X-Factor	5,6	10,85	10,39	11,42	8,03	9,67	8,75

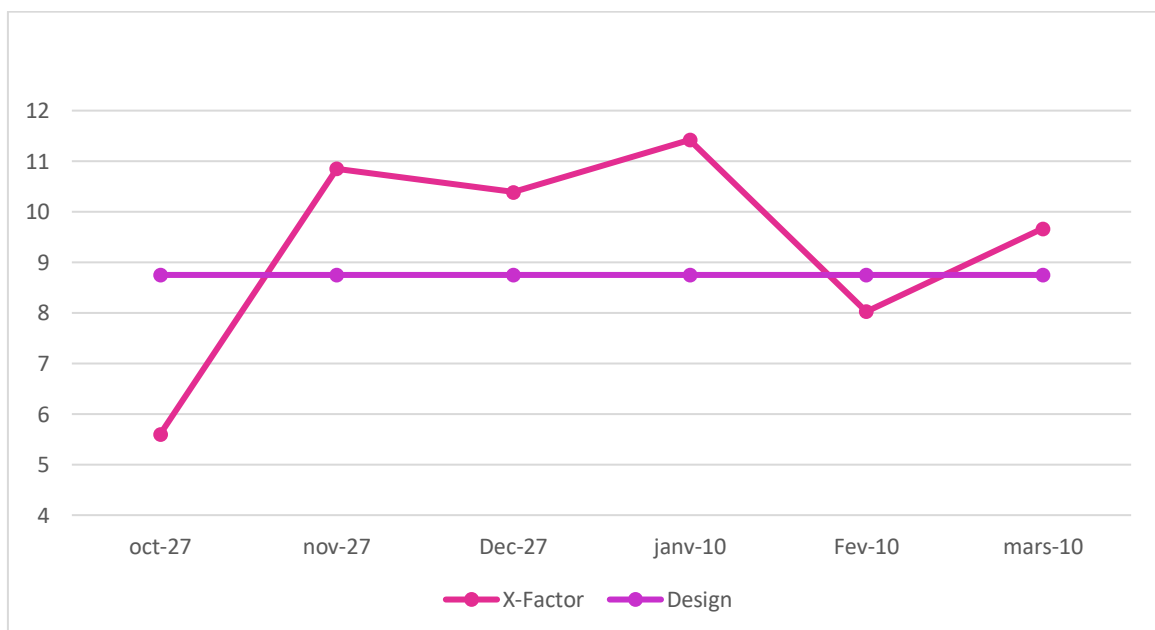


Figure IV.6 : Evaluation du X-Factor en fonction du temps.

Interprétation de résultat :

D'après les résultats obtenus, on constate que la charge dans les trois mois (novembre, décembre, janvier) est mauvaise provenant du Topping donc le RON et le PIN sont faible, mais dans les autres mois (octobre, février, mars) on constat que le X-Factor est presque au même niveau du design du a la bonne charge, donc le RON et le PIN sont élevés.

IV.3 Calcul de performance**IV.3.1 Indice d'octane**

Il est mesuré au laboratoire avec un moteur CFR (Coopératif Fuel Recherche) en utilisant deux carburants primaires de référence : n-Heptane (NO=0) « Knock » facilement et iso-octane (ON=100) ne « Knock » pas facilement.

Tableau IV.7 : L'indice d'octane de l'isomérait total mesuré durant la période.

La date	RON	RON garantie
Oct-27	89,1	89
Nov-27	88,6	89
Dec-27	88,5	89
Jan-10	88,6	89
Fev-10	88,9	89
Mar-10	88,7	89

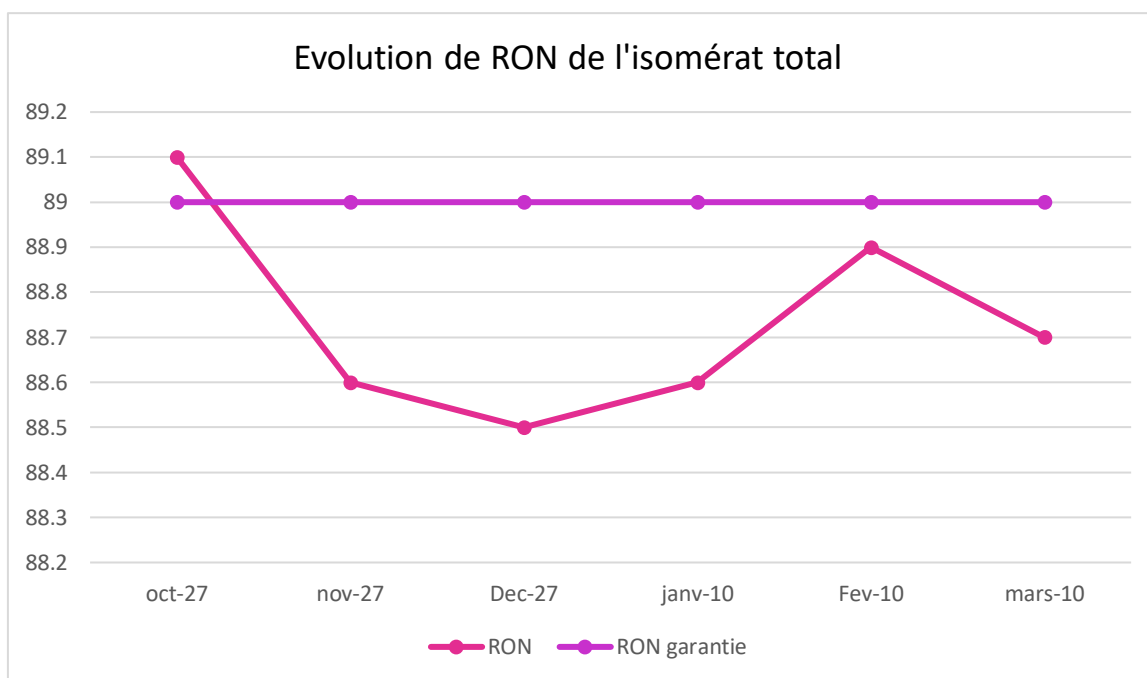


Figure IV.7 : Evolution de l'indice d'octane de l'isomérat total en fonction du temps.

Interprétation des résultats

Les valeurs d'indices d'octane enregistrées durant la période de notre étude sont des valeurs proches au design. Nous pensons que le bon fonctionnement des diverses unités et les taux de conversions importants dans les deux réacteurs est à l'origine de ces résultats.

IV.3.2 Nombre d'isomérisation des paraffines

La performance d'isomérisation est aussi mesurée par un autre paramètre PIN (Paraffins Isomérisation Number), Ce paramètre est un bon indicateur par rapport au taux de conversion ainsi que la sélectivité lors du processus d'isomérisation en focalisant sur les taux de conversion en isomères IC5, 2,2 DMB et 2,3 DMB qui ont un indice d'octane élevé.

Ce paramètre a été calculé à la sortie de la section réactionnelle (isomérat stabilisé) en se reposant sur l'analyse chromatographique des échantillons récupérés de la prise des échantillons portant le code SC. B 1602.

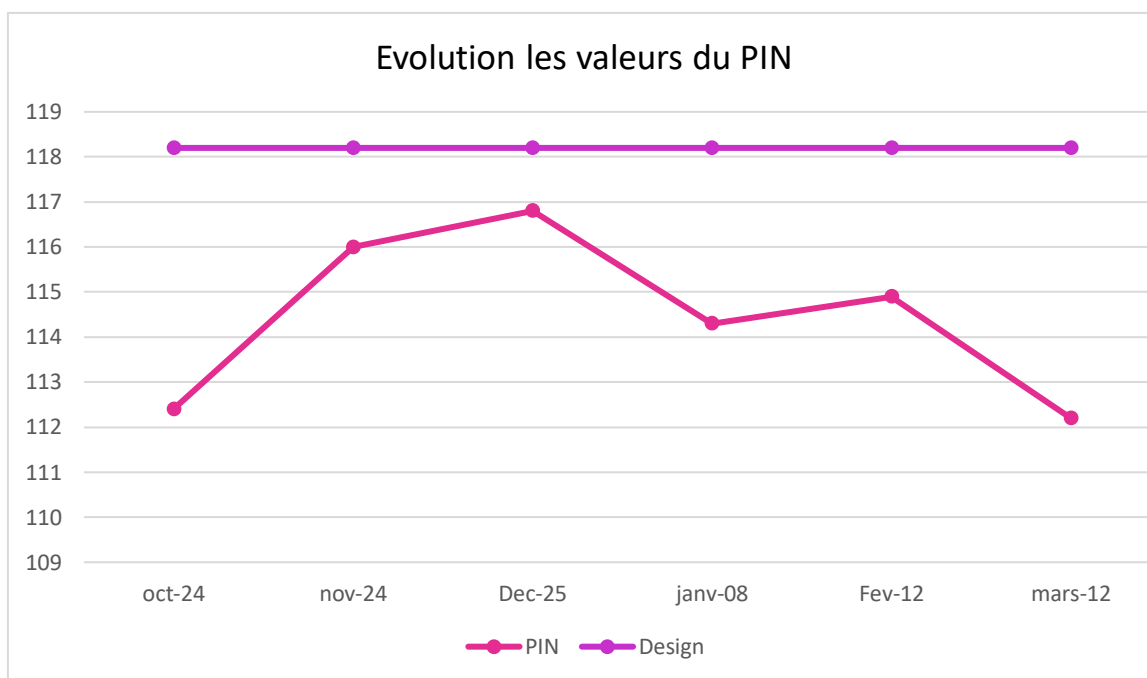
Pour pouvoir calculer ce paramètre l'analyse chromatographique doit être détaillée, ce qui n'est pas le cas pour les anciennes analyses (la famille IC6).

Le facteur PIN est calculé selon la relation suivante :

$$\text{PIN} = \frac{1 \text{ PC5 wt\%}}{\text{C5 P wt\%}} + \frac{2,2\text{DMB wt\%}}{\text{C6 P wt\%}} + \frac{2,3\text{DMB wt\%}}{\text{C6 P wt\%}}$$

Tableau IV.8 : Les valeurs du PIN.

Date	Oct-24	Nov-27	Dec-25	Jan-08	Fev-12	Mar-12	Design
PIN	112,4	116,0	116,8	114,3	114,9	112,2	118,2

**Figure IV.8** : Evolution les valeurs du PIN en fonction du temps.

Interprétation des résultats

Le facteur PIN enregistré est proche à celui du design, Ces résultats peuvent également attester le bon fonctionnement du catalyseur malgré que la nature de la charge a changé par rapport à celle du design en termes de quantité de IC5 et IC6.



CONCLUSION GENERALE



Conclusion générale

L'isomérisation est un processus chimique important qui permet la transformation d'une molécule en une autre ayant la même formule brute mais une structure spatiale différente. Le procédé d'isomérisation a pour but de produire le maximum des isomères iC5 et iC6 utilisés pour le blindage ou comme essence automobile à haut indice d'octane.

La demande d'utilisation de l'essence dans la vie quotidienne de l'homme est nécessaire, surtout dans les moteurs, son usage est cause de pollution, selon la qualité et la quantité de ce dernier. C'est pour ça que notre unité aspire à améliorer la qualité de l'essence en augmentant l'indice d'octane.

Ce procédé est très difficile à exploiter car il dépend de plusieurs paramètres opératoires qui ne sont pas faciles à maîtriser mais reste une bonne alternative pour remplacer l'essence en plomb.

L'unité reste toujours en danger de perdre sa performance par une mauvaise exploitation du procédé (paramètres très mal exploités). Pour cela nous avons fait un suivi avec attention de tous ces paramètres qui sont le rapport H₂/HC, les températures et les pressions des réacteurs...etc.

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

REFERANCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] : Documentation Interne RA1K, manuel operating.2014.
- [2] : Institut Algérien du Pétrole (SKIKDA) 2014.
- [3] : AMMARI, E. Projet professionnel de fin de formation. « Etude de vérification d'un échangeur de chaleur (cas de 100-E-70) » Institut Algérien du pétrole, 2017.
- [4] : BELHADRI FATIMA : Étude de la production de l'essence sans plomb Mémoire de Master, Université de Mohammed Boudiaf Oran.
- [5] : J.C.GUIBET, 'Essences et carburants pour moteurs à allumage commandé', technique d'ingénieur, b8544. 10/04/2011.
- [6] : Book of ASTM, standard (part17) Décembre, 1968.
- [7] : P.WUITTHIER, 'Le pétrole, raffinage et génie chimique', édition Technip Paris,1972.
- [8] : J.WEISSMANN, 'Carburants et combustibles pour moteurs à combustion interne', édition Technip Paris, 1970.
- [9] : J.C.GUIBET, 'Carburants et moteurs technologie-énergie environnement', Tom 1,1997.
- [10] : V.PROSCORIACOV, A.DRABKINE, 'La chimie du pétrole et du gaz', édition MIR Moscou, 1983.
- [11] : Rapport d'étude complète du brut du champ de Bir Rebaa Sud-Ouest, BRSWICRD, Juin 1998.
- [12] : N.SKANDER, 'Etude analytique du pétrole brut de Guellala', CRD Boumardes,1995.
- [13] : Y. BATIER, 'Dictionnaire du pétrole', édition SCM. p-69 Paris, 1980.
- [14] : Y.BARBIER, 'Dictionnaire du pétrole', édition SCM 92081 collection ISBN 2-201133-19-3 Paris, 1980.
- [15] : J.C.GUIBET, 'Caractéristiques des produits pétroliers', technique d'ingénieur1997.
- [16] : N.SKANDER, 'Evaluation des propriétés des pétroles bruts et des fractions pétrolières par méthodes d'analyses et par corrélations', Thèse doctorat en génie chimique, 2004.

- [17] : P. WUITHIER. Le pétrole, raffinage et génie chimique. ED TECHNIP, 1972.
- [18] : Jean-Claude Guibet, Carburants liquides ; Techniques de l'Ingénieur, traité Génie énergétique Référence : BE8 545.
- [19] : Jean-Pierre Wauquier, Le raffinage du pétrole, tome1 : pétrole brut, produit pétrolier et de fabrication, Edition TECHNIP 1994.
- [20] : Christian Marcilly, Catalyse Acido-basique : Application au raffinage et à la pétrochimie Tome1, Edition TECHNIP 2003.
- [21] : Halim, Hamid and Muhammad Ashraf Ali ; Handbook of MTBE and Other Gasoline Oxygenates, Edition Marcel Dekker 2004.
- [22] : R. PERRIN. J. P. SCHARFF. Chimie industrielle, Les carburants 1995.
- [23] : "Procèdes et unité de raffinage: reformage catalytique - isomérisation", ENSPM formation industrielle IFP training (2005).
- [24] : P.WUITHIER «< raffinage et génie chimique » tome I, Edition TECHNIP 1972.
- [25] : C.E CHITOUR «< raffinage, propriétés physique des hydrocarbures et des fractions pétrolière » tom 1. OPU. Alger (1999).
- [26] : Manuel d'exploitation de l'unité de reformage catalytique de la raffinerie d'Alger.
- [27] : IFP Training «< Traitement des coupes légères et des distillats moyens » École nationale supérieure du pétrole et des moteurs (2015).
- [28] : Manuelle opératoire de l'unité 701 isomérisation RAIK.
- [29] : X.NORMAND,procédés de transformations (Tome3). Edition TECHNIP, 1998, pages 1, 2, 3, 329, 260,261.
- [30] : Manuelle opératoire de l'unité 700 hydrotraitement RAIK.
- [31] : Groupe Samsung Engineering «< Manuelle opératoire pour unité d'isomérisation du naphta léger-i (Unité NO : 701) RAIK ». Projet de réhabilitation et adaptation de la raffinerie de Skikda (2013).
- [32] : J.P. WAUQUIER, procède de transformation (tome 3). Edition technip. Paris 1992.
- [33] : Manuelle opératoire Axens de l'unité 701 isomérisation RAIK.

[34] : Merrouche Housem Eddine, Tabtia Bilel, Etude comparative entre l'unité Magnaforming I et platforming II au niveau de la raffinerie de Skikda (RAIK), Mémoire de Master, Université de Kasdi Merbah- Ouargla (2014).

Résumé

Ce travail a été réalisé au niveau de la raffinerie de Skikda RA1K précisément dans l'unité 700/701 (isomérisation).

Notre étude consiste un travail sur le procédé d'isomérisation pour but d'améliorer l'indice d'octane de l'essence. Cette amélioration fait par une transformation de n paraffine en iso paraffine. Avec le suivi des paramètres opératoires et l'évaluation de la performance de la section réactionnelle de l'unité d'isomérisation 700/701. Les paramètres opératoires du procédé : Injection H₂, vitesse spatiale, Températures à l'entrée des réacteurs, Rapport Hydrogène/Hydrocarbures, pression à la sortie du lit catalytique et la composition de la charge et constater les écarts avec le cas design recommande.

Mot clé : isomérisation, indice octane, iso paraffine, vitesse spatiale.

Summary

This work was carried out at the level of the refinery of Skikda RA1K precisely in the unit 700/701 (isomerization).

Our study consists of a work on the process of isomerization with an aim of improving the octane number of gasoline. This improvement is achieved by transforming n paraffin into iso paraffin. By monitoring the operating parameters and evaluating the performance of the reaction section of the 700/701 isomerisation unit. The operating parameters of the process : H₂ injection, space velocity, reactor inlet temperatures, hydrogen/hydrocarbon ratio, pressure at the outlet of the catalytic bed and the composition of the feedstock, and the differences with the recommended design case.

Key words: isomerisation, octane number, iso paraffin, space velocity.

ملخص

تم تنفيذ هذا العمل على مستوى مصفاة سكيكدة RA1K بالتحديد في الوحدة 701/700 (الأزمة). تتكون دراستنا من عمل على عملية الأزمة بغرض تحسين عدد الأوكتان للبنزين. يتم إجراء هذا التحسن من خلال تحويل n برافين إلى أيزو برافين. مع مراقبة معلمات التشغيل وتقييم أداء قسم التفاعل لوحدة الأزمة 701/700. معلمات التشغيل للعملية: حقن H₂، سرعة الفضاء، درجات الحرارة في مداخل المفاعل، نسبة الهيدروجين / الهيدروكربونات، الضغط عند مخرج الطبقة الحافزة وتكوين الشحنة ولاحظ الاختلافات مع حالة التصميم الموصي بها. الكلمة الرئيسية: الأزمة، رقم الأوكتان، الأيزو برافين، السرعة الفضائية.