

REPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POULAIRE



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE 20 AOUT 1955 SKIKDA

FACULTÉ DES SCIENCES ET TECHNOLOGIE

DÉPARTEMENT DE PETROCHIMIE

Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

FILIERE :

OPTION : catalyse en Gêné pétrochimique

Thème :

*Etude Des Performances De Catalyseur Atis
– 21 De L'Unité D'Isomerisation (RA1/K)
DE SKIKDA*

Soutenu : le / 07 /2022.

Présentés par :

Boufedah Badissi Choayb

Boulahia Aymen

Encadrée par :

Moumen Abd El Hak

Année universitaire : 2022/2023.

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, nous remercions Dieu Tout- Puissant qui nous a donné la force, la volonté et le courage d'accomplir ce travail.

Nous remercions également toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de ce travail, et nous tenons tout particulièrement profonde gratitude à notre encadreur, Abd El HaK Moumen, qui nous a guidés durant l'élaboration de ce travail avec ses encouragements, ses sages conseils. Nous remercions sincèrement tous les membres du jury qui ont accepté d'examiner notre travail et exprimons leur juste appréciation.

Nous tenons à remercier nos professeurs du département de Pétrochimie et nous tenons à remercier nos collègues de la promotion 2023

Dédicace

*Je dédie ce modeste travail à : A mes chers
parents qui m'ont toujours poussée et
motivé dans mes études, qui m'ont
toujours aidé et m'ont conseillé pour
choisir toujours le bon chemin ; je les
remercie pour leur sacrifice et leur effort
pour une éducation digne, c'est à cause
d'eux que je suis arrivée à cette étape. Que
Dieu vous garde pour moi.*

*Enfin, à toute personne qui m'a aidé et
encouragé soit de près ou de loin.*

Boulahia Aymen

Dédicace

A mes chers parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études,

A mes amis pour leur appui et leur encouragement,

A toute ma famille
(mes frères , mes sœurs) pour leur soutien tout au long de mon parcours universitaire,

Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant allégués,

Boufedah Badissi Choayb

RESUME

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

Cette unité produit l'essence automobile.

On a établi un bilan matière et bilan thermique du procédé dont le but est de faire une étude vérificative de cette unité.

Mot clés : isomérisation, paraffines, iso paraffines

SUMMARY

This work was realized at the SKIKDA refinery precisely RA1K in unit 701 (isomerization). This unit produces motor gasoline.

It has established a material balance and thermal balance of the process which aims to make a verificative study of this unit.

Keywords: isomerization, paraffins, isoparaffins

ملخص

تم تنفيذ هذا العمل في مصفاة SKIKDA RA1K على وجه التحديد في الوحدة 701 (الأيزومرة). تنتج هذه الوحدة بنزين السيارات.

تم إنشاء توازن المادة والحرارة للعملية ، والغرض منه إجراء دراسة تحقق لهذه الوحدة.

الكلمات المفتاحية: الأيزوميرات ، البارافينات ، الأيزوبارافينات

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 installations de la raffinerie.....	8
Tableau I.3 : Les capacités de traitement et de production avant et après la réhabilitation de la RA ₁ K	9
Tableau I.4 : Fractions pétrolières produites dans les unités (U10 et U11).....	10
Tableau I.5 : Fractions pétrolières produites dans l'unité de Magnaforming.....	11
Tableau III.1 : Catalyseurs de première génération	33
Tableau III.2 : Catalyseurs de deuxième génération.....	33
Tableau III.3 : Catalyseur de troisième génération	34
Tableau III.4 : Catalyseur de quatrième génération	34
Tableau III.5: Niveaux d'impureté maximum admissibles à la sortie des séchoirs d'alimentation.....	39
Tableau III.6:Niveaux de contaminants maximum admissibles dans l'appoint d'hydrogène	39
Tableau IV.1 : Bilan matière de la section réactionnelle	41
Tableau IV.2 : Calcul du taux de conversion en IC5	42
Tableau IV.3: Evolution du rapport hydrogène sur hydrocarbures en fonction du temps	44
Tableau IV.4: Evolution de la vitesse spatiale en fonction du temps	45
Tableau IV.5: Chute de température le long du lit catalytique.....	46
Tableau IV.6: Perte de charge le long du lit catalytique	47
Tableau IV.7: l'indice d'octane de l'isomérat légère mesuré la période 01/07/2016 au 31/12/2016	47
Tableau IV.8: l'indice d'octane de l'isomérat légère mesuré la période 01/07/2016 au 31/12/2016	48

Liste des figures

Figure I.1 : Situation géographique de la raffinerie de Skikda	4
Figure I.2 : Configuration de la raffinerie avant la réhabilitation	7
Figure I.3 : Rénovation de la raffinerie	7
Figure I.4 : Schéma bloc de la raffinerie de Skikda	10
Figure I.5 : Les interconnexions de la RA1K au sein du pôle hydrocarbures de Skikda.....	15
Figure II.1 : Principe de l'isomérisation.....	17
Figure II.2 : Schéma de technologie once through.....	20
Figure II.3 : Schéma du procédé d'isomérisation avec implémentation d'un DIH.....	21
Figure II.4 : But de l'hydrotraitement	22
Figure II.5 : Schéma descriptif de l'unité d'isomérisation	27
Figure III. 1 : Schéma du mécanisme réactionnel.....	29
Figure III.2 : Structure de catalyseur.....	35
Figure IV.1 : Evolution des rendements des produits	41
Figure IV.2 : Evolution du rendement d'isomérat	42
Figure IV.3: taux de conversion en IC5	43
Figure IV.4: Evolution du rapport H2/HC.....	44
Figure IV.5: Evolution de la vitesse spatiale	45
Figure IV.6: Chute de température le long du lit catalytique.....	46
Figure IV.7: Perte de charge le long du lit catalytique.....	47
Figure IV.8: Evolution de l'indice d'octane de tête DIH en fonction du temps	48
Figure IV.9 Evolution de l'indice d'octane de l'isomérat total en fonction du temps	49

Sommaire

Résumé

Liste des Tableaux

Listes des Figures

Introduction Générale

Chapitre I : Présentation de la raffinerie de Skikda «RAIK»

I.1.	Description générale de la raffinerie	3
I.1.1.	Situation géographique du complexe.....	3
I.1.2.	Historique et construction de la raffinerie.....	4
I.2.	Projets de réhabilitation, modernisation et adaptation des différentes installations de la raffinerie	5
I.2.1.	Programme de rénovation du complexe.....	6
I.2.2.	Capacité de traitement et de production avant et après la réhabilitation.....	8
I.3.	Présentation des différentes installations de production de la raffinerie	9
I.3.1.	Unités de distillation atmosphérique 10/11 « TOPPING »	10
I.3.2.	Unités de reformage catalytique U-100, U-101/103.....	11
I.3.3.	Unités de gaz plan U-30/31 et 104	11
I.3.4.	Unité d'extraction des aromatiques U-200.....	12
I.3.5.	Unité de cristallisation et de séparation du paraxylène U-400	12
I.3.6.	Unité d'isomérisation des xylènes (méta-ortho) U-500	12
I.3.7.	Unités 700/701 et 702/703 de l'isomérisation des paraffines	13
I.3.8.	Unité de distillation sous vide U-70	13
I.3.9.	Unité 600 de stockage, mélange et expédition « MEL.EX »	13
I.3.10.	Unité 900 de purification d'hydrogène	14
I.3.11.	Unités utilités	14
I.4.	Interconnexions de la raffinerie « RAIK » au sein du pôle "hydrocarbures de Skikda"	15
Conclusion	15

Chapitre II : Procédé d'isomérisation et l'unité 700/701

Introduction	16
II. Le procédé d'isomérisation.....		16
I.1	Définition	16
I.2	L'objectif de procédé	16
II.	Importance du procédé d'isomérisation.....	18
III.	Différents procédés industriels d'isomérisation	18
III.1	Procédé en phase liquide sur catalyseur au chlorure d'aluminium.....	18
III.1.1	Procédé isomate (standard-oil Indiana)	18
III.1.2	Procédé Shell.....	19
III.2	Procédé d'isomérisation en phase vapeur sur catalyseurs d'hydrogénation sur support acide	19
III.2.1	Procédé Penex	19
III.2.2	Procédé ISO-KEL (M.W. KELLOGG CO).....	19
III.3	Procédé d'isomérisation avec et sans implémentation d'un DIH	20

Sommaire

III.3.1	Technologie once through directe	20
III.3.2	Implémentation d'un déisohexaniseur	20
IV.	L'unité d'isomérisation.....	1
IV.1	Rôle de l'hydrotraitement	22
IV.2	Section hydrotraitement.....	22
IV.3	Les principaux réactions d'hydrotraitement.....	23
IV.3.1	Réaction d'hydrorafinage	23
IV.3.2	Réaction d'hydrogénation.....	23
IV.3.3	Elimination des métaux	23
IV.4	Equipements du procédé.....	23
IV.5	Section isomérisation.....	23
IV.6	Caractéristique de procédé.....	24
IV.7	Les différentes sections de l'unité	24
IV.7.1	Section Sécheurs	24
IV.7.2	Section isomérisation.....	24
IV.7.3	Section stabilisation.....	25
IV.7.4	Déisohexaniseur	25
IV.7.5	Section scrubber	25
	Conclusion	27

Chapitre III Généralité sur la Catalyse

INTRODUCTION	28
III-1CATALYSE.....	28
III.1.1 CATALYSE HETEROGENE DANS L'INDUSTRIE	28
III-1-2MECANISME CATALYTIQUE	29
III.1.3 CINETIQUE DE LA REACTION CATALYTIQUE.....	29
III-2CATALYSEUR.....	30
III-3CARACTERISTIQUES ET PROPRIETES DES CATALYSEURS INDUSTRIELS	30
III-3.1ACTIVITE DU CATALYSEUR.....	31
III-3.2SELECTIVITE DU CATALYSEUR	31
III-3.3STABILITE DU CATALYSEUR	31
III-3.4MORPHOLOGIE DU CATALYSEUR.....	31
III-3.5RESISTANCE MECANIQUE DU CATALYSEUR	32
III-3.6RESISTANCE THERMIQUE DU CATALYSEUR.....	32
III-3.7REGENERATION DU CATALYSEUR	32
III-3.8REPRODUCTIBILITE DU CATALYSEUR	32
III-3.9PRIX	32
III-4DEVELOPPEMENT DES CATALYSEURS D'ISOMERISATION	32
III-4.1CATALYSEURS DE PREMIERE GENERATION	33
III-4.2CATALYSEURS DE DEUXIEME GENERATION	33
III-4.3CATALYSEURS DE TROISIEME GENERATION.....	34

Sommaire

III-4.4CATALYSEURS DE QUATRIEME GENERATION.....	34
III-5CATALYSEUR ATIS-2L.....	35
III-5.2CARACTERISTIQUES DE CATALYSEUR	35
III-5.3COMPOSITION DU CATALYSEUR DE L'ISOMERISATION ATIS-2L.....	35
III-5.4Platine	35
III-5.4.1Support acide (Al ₂ O ₃)	35
III-5.5MECANISME DU CATALYSEUR	36
III-5.5.1CONTAMINATION DU CATALYSEUR	37
III-5.5.2Formation de coke.....	38
III-5.5.3Poisons des catalyseurs	38
III-5.5.3.1Soufre	38
III-5.5.3.2Composants d'Azote	38
III-5.5.3.3Eau / Oxygénés	38
III-5.5.3.4Les métaux.....	8

Chapitre IV Calcul des performances de la section catalytique

INTRODUCTION.....	40
IV.1.CALCUL DU BILAN MATIERE ET RENDEMENTS DES PRODUITS.....	40
IV.1.1 DEBITS MASSIQUES DES CONSTITUANTS LIQUIDES.....	40
IV.1.2DEBITS MASSIQUES DES CONSTITUANTS GAZEUX.....	41
VI.1.3 RENDEMENTS DES PRODUITS.....	41
IV.1.4 RESULTATS DES CALCULS	41
INTERPRETATION DES RESULTATS.....	42
IV.2CALCUL DES TAUX DE CONVERSIONS	42
INTERPRETATION DES RESULTATS.....	43
IV.3CALCUL DES PARAMETRES DE FONCTIONNEMENT DE LA SECTION CATALYTIQUE	43
IV.3.1RAPPORT HYDROGENE/HYDROCARBURE (H ₂ /HC).....	43
INTERPRETATION DES RESULTATS.....	44
IV.4.VITESSE SPATIALE VVH.....	44
IV INTERPRETATION DES RESULTATS.....	45
IV.5.CHUTE DE TEMPERATURE LE LONG DU LIT CATALYTIQUE	45
INTERPRETATION DES RESULTATS.....	46
IV.5.1PERTE DE CHARGE LE LONG DU LIT CATALYTIQUE	46
INTERPRETATION DES RESULTATS.....	47
IV.5.2INDICE D'OCTANE.....	47
INTERPRETATION DES RESULTATS.....	49

Conclusion Générale

Bibliographie

INTRODUCTION GENERALE

Le développement de la civilisation et de l'industrialisation se sont indéniablement accompagnés d'une consommation d'énergie de plus en plus importante. Par ailleurs, comme la majeure partie d'un baril de pétrole est consommée sous forme d'énergie, d'énormes problèmes d'environnement ont progressivement imposé des modes de consommation plus contraignants, afin de préserver les équilibres fragiles de la vie sur terre.

C'est donc dans le but de permettre l'utilisation des pots catalytiques sur les véhicules à moteurs, et de pouvoir effectuer des traitements post combustion, visant à réduire la pollution par les gaz d'échappement que les législations des pays industrialisés ont depuis déjà longtemps décidé la suppression pure et simple des alkyls de plomb (promoteurs d'octane) dans les essences.

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

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

L'élimination graduelle de l'essence plombée et la demande accrue d'essence à haut indice d'octane, influent fortement sur l'industrie de raffinage. Les industries pétrolières n'ont pas cessé d'améliorer la qualité des essences depuis l'apparition de l'automobile sur le marché.

Les raffineurs ont travaillé de façon ardue et persévérante dans le but de satisfaire la demande croissante du marché en carburant de bonne qualité et en quantité importante et répondre aux exigences des normes internationales tout en minimisant les effets nuisibles sur la faune, la flore et la santé humaine.

Le plomb utilisé dans l'essence a un avantage remarquable du fait qu'il augmente son indice d'octane. Par contre, c'est un métal réputé comme étant un polluant de l'air et de l'eau et d'autre part toxique et néfaste pour la santé puisqu'il est responsable de plusieurs pathologies chez l'homme et l'animal.

Notre pays participe à la conservation de l'environnement par la suppression de l'ajout du plomb dans l'essence, il vise à compenser la perte d'indice d'octane par l'ajout d'autres composés oxygénés tel que le méthyle tertio butyle éther (MTBE). Cette reformulation des mélanges des carburants a exigé l'adaptation d'une stratégie plus fiable en installant une nouvelle unité de production de l'isomérisat. 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.

Pour ce faire, nous commençons notre étude par une brève description de la raffinerie de SKIKDA RA1K. Le deuxième volet consiste en une généralité sur les essences. Le troisième chapitre consiste en un rappel sur le procédé d'isomérisation récemment utilisé dans la raffinerie de Skikda avec les mécanismes réactionnels expliquant les différentes étapes de production. La quatrième partie expose les généralités essentielles de catalyse et les caractéristiques convoitées des catalyseurs avec plus de spécification sur le catalyseur ATIS- 2L utilisé en procédé LNISOM de la raffinerie de Skikda.

Le dernier chapitre, expérimental, consiste à étudier la performance de la charge catalytique ATIS-2L. Finalement, nous terminons notre travail par une conclusion générale.

PROBLEMATIQUE

La Société Nationale pour la Recherche, la Production, le Transport, transformation et la Commercialisation des Hydrocarbures, Activité AVAL Division Raffinage, consciente des défis majeurs, qu'elle devrait faire face à l'avenir, imposés par la demande progressive du marché en produits raffinés, et les exigences normatives en matières de santé, sécurité et environnement, s'est lancée dans un vaste programme de réhabilitation de ses Raffineries pour être au rendez-vous.

Depuis 2013, La nouvelle installation de l'unité isomérisation utilise le catalyseur ATIS-2L de AXENS pour le but de maximiser la production des essences sans plomb en augmentant la durée du cycle et le NO (indice d'octane) de l'isomérat. Vu la durée de vie du catalyseur ATIS-2L et l'exigence de satisfaction des besoins en carburants.

Le suivi de l'unité d'isomérisation a montré que la qualité de l'isomérat est devenu pauvre (diminution de l'indice d'octane) ceci est due à la diminution de l'efficacité du catalyseur. Pour compenser cette déficience, il a été recommandé d'augmenter la température d'entrée du réacteur R1 jusqu'à 120 °C, sachant que la température actuelle est de 114°C.

La question ce qui se pose : est-ce que on a besoin d'augmenter la température d'entrée du réacteur R1 jusqu'à 120 °C pour obtenir un isomérat qui répond aux spécifications désiré? Ou, y a-t-il d'autres facteurs qui influent sur sa qualité?

Afin de répondre à ces questions, on a fait une vérification des performances de l'unité d'isomérisation notamment la section réactionnelle LINSOM.

Chapitre I

Présentation de la raffinerie de Skikda «RA₁K»

Chapitre I : Présentation de la raffinerie de Skikda «RA₁K»

Le pétrole brut (ou plutôt les pétroles bruts puisqu'il en existe de nombreux types) ne peut-être utilisé tel quel. Il doit subir des opérations de raffinage pour obtenir des produits à haute valeur. Afin de fabriquer ces produits, les matières brutes sont traitées dans un certain nombre d'installations de raffinage différentes. La combinaison de ces unités de traitement pour convertir le pétrole brut en produits, y compris les unités et les infrastructures annexes, est appelée une raffinerie. La demande du marché pour ce type de produits, la qualité du brut disponible et certaines exigences des autorités influencent la taille, la configuration et la complexité d'une raffinerie. Comme ces facteurs varient d'un endroit à l'autre, il n'existe pas deux raffineries identiques.

Dans le cadre de notre mise en situation professionnelle, nous avons effectué notre stage au niveau de la raffinerie de Skikda (RA₁K). Dans ce qui suit nous allons vous montrer leur présentation générale.

I.1. Description générale de la raffinerie

La raffinerie de Skikda, baptisée RA₁K, a pour mission de transformer le brut de Hassi Messaoud en fractions pétrolières finies et semi finies valorisables sur le marché intérieur et extérieur, en répondant à des spécifications requises (Normes nationales et internationales). Sa capacité de traitement initialement 15 million t/an a été portée à 16.5 million t/an après sa rénovation et constitue la plus grande raffinerie en Algérie et en Afrique.

De même, elle traite le BRI avec une capacité de 277000 t/an pour l'obtention des bitumes routiers et oxydés⁽¹⁾.

I.1.1. Situation géographique du complexe

La RA₁K 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 UTE de Skikda (une station intermédiaire de Hassi Messaoud).

Le transport du pétrole brut est réalisé à l'aide d'un Pipe-line ayant une longueur de 760Km comptée du champ pétrolier jusqu'au le complexe de la raffinerie.

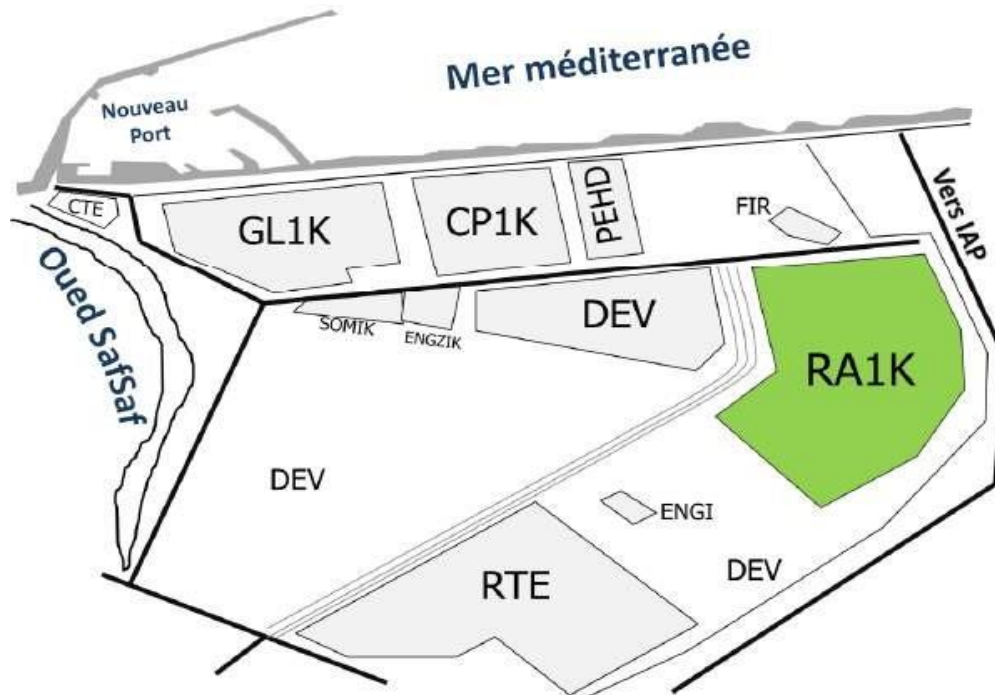


Figure I.1 : situation géographique de la raffinerie de Skikda⁽²⁾.

I.1.2. Historique et construction de la raffinerie

La raffinerie a été construite en janvier 1976 à la suite d'un contrat signé le 30 avril 1974 entre le gouvernement algérien et le constructeur italien SNAM PROGETTI et SAIPEM. Deux années après que le contrat clé en main a été signé, ils lancèrent les travaux de réalisation de la raffinerie de Skikda avec l'assistance de trois sociétés algériennes SONATRO, SONTIBA et SN MÉTAL. Le démarrage du chantier a eu lieu le 02/01/1976 et a terminé en mars 1980.

Le complexe de Skikda est comportée les unités suivantes :

- Une centrale thermo- électrique CTE ;
- Deux unités de distillation atmosphérique U10 et U11 ;
- Une unité de reforming catalytique U100 ;
- Deux unités de gaz plant U30 et U31 ;
- Une unité d'extraction des aromatiques U200 ;
- Une unité de cristallisation du paraxylène U400 ;
- Une unité de distillation sous vide U70 ;
- Trois zones de stockage MELEX-NORD, MELEX-SUD, et MELEX-EST.

Onze années plus tard, la raffinerie de Skikda a connu une extension avec la construction par la société japonaise J-G-C de deux nouvelles unités :

- L'unité de Platforming U103 ;
- L'unité de traitement de gaz U104⁽³⁾.

Tableau I.1 : Dates des démarrages progressifs des unités de production à la raffinerie de Skikda⁽²⁾.

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

I.2. Projets de réhabilitation, modernisation et adaptation des différentes installations de la raffinerie

La rénovation des raffineries algériennes et particulièrement la raffinerie de Skikda a été une nécessité afin de s'adapter aux évolutions et mutations qui sont en train d'être opérées sur le marché national et international essentiellement en terme d'offre et de demande de produits pétroliers sur les plans qualitatif et quantitatif.

I.2.1. Programme de rénovation du complexe

En 2009, un important projet de rénovation de la raffinerie de Skikda (RA1K) a été lancé. C'est ainsi que les unités existantes ont été modernisées et d'autres unités construites dans une nouvelle zone telles que les deux unités d'isomérisation du naphta, l'unité d'isomérisation des xylènes (méta et ortho), l'unité de purification d'hydrogène, la 2ème unité des utilités et le 2ème parc de stockage. L'unité de séparation du paraxylène (U400) a été démolie et remplacée par une nouvelle unité installée dans la nouvelle zone.

L'objectif principal de la rénovation de la raffinerie de Skikda est :

- ✓ l'augmentation de la capacité de traitement du brut à 16.500.000 t/an, soit une augmentation de 10% de la capacité initiale qui est de 15.000.000 t/an ;
- Remise à niveau de l'unité de reforming catalytique (reforming 1) et reconfiguration de la chaîne de production des aromatiques par le revamping de l'unité de récupération du benzène et du toluène, la construction d'une unité de cristallisation du paraxylène et d'une unité d'isomérisation des xylènes ;
- ✓ Construction de deux unités d'isomérisation des naphthas permettant de disposer d'une base à haut indice d'octane (2 x 347.000 TM/AN) ;
- ✓ la conformité aux spécifications de l'Euro V pour les essences et le gasoil ;
- ✓ la modernisation de l'instrumentation des unités existantes par l'installation d'un système numérique de contrôle commande et la construction d'une nouvelle salle de contrôle centralisée ;
- ✓ l'amélioration de la sécurité des installations⁽⁴⁾.

Les Figures I.2 et I.3 illustrent les configurations de la raffinerie de Skikda avant et après réhabilitation :

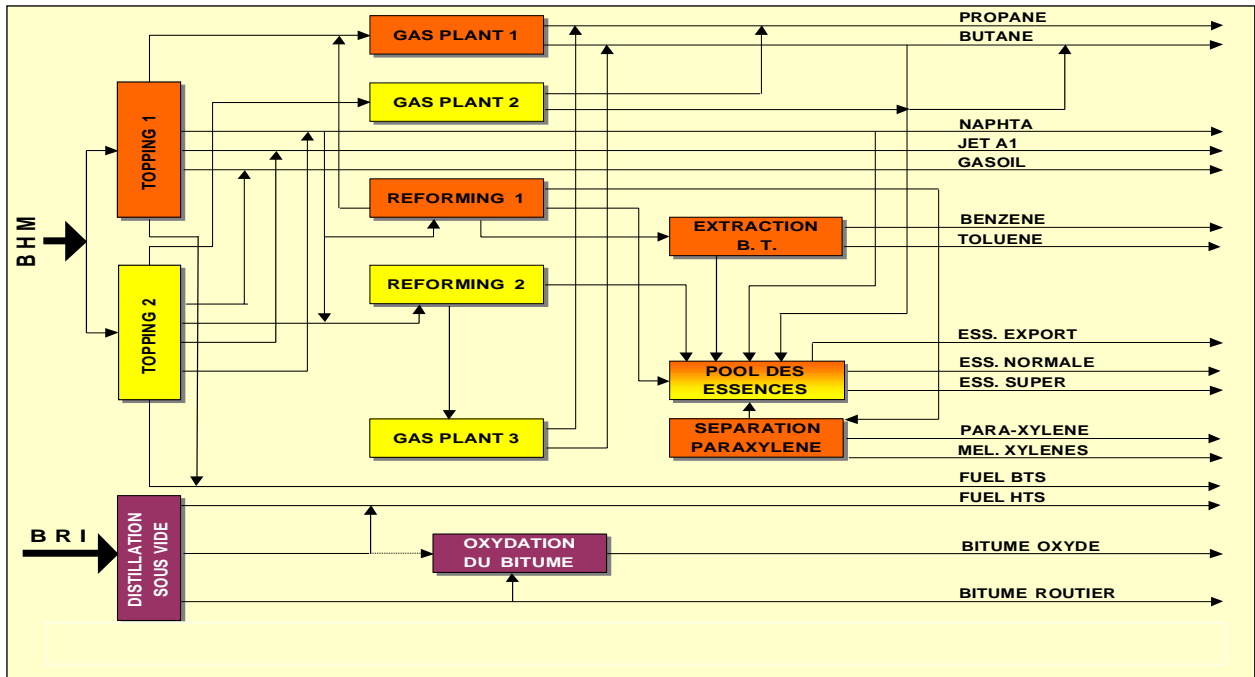


Figure I.2 : configuration de la raffinerie avant la réhabilitation.

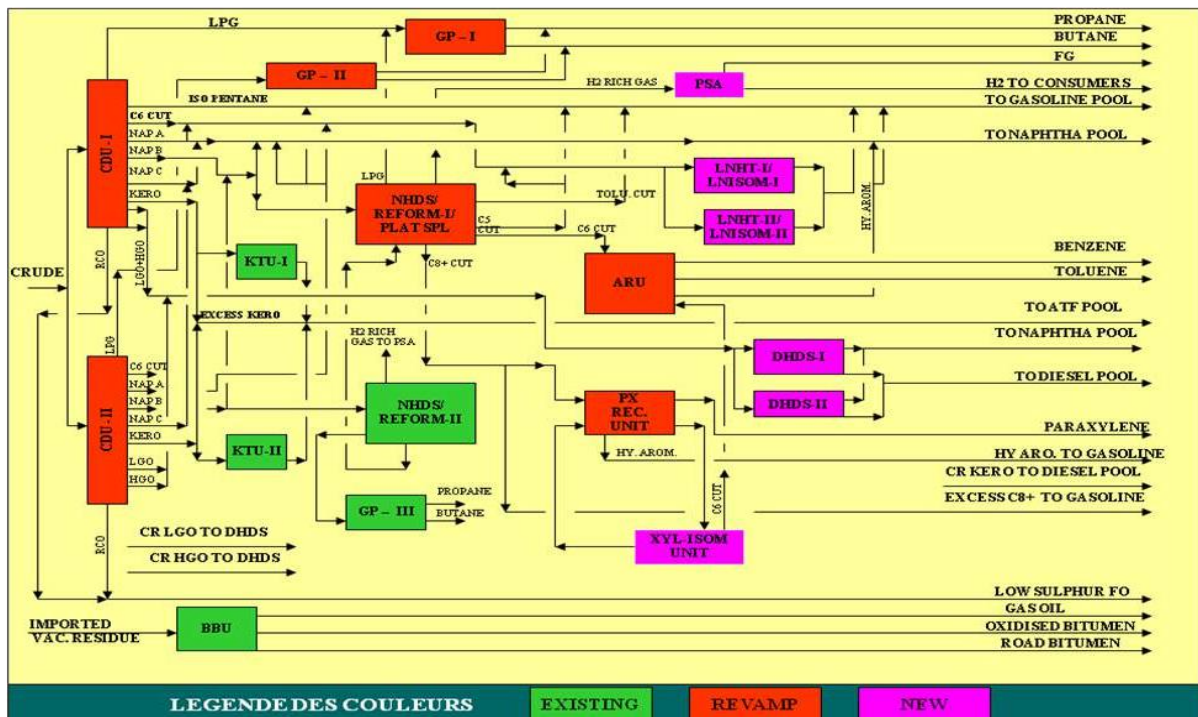


Figure I.3 : Rénovation de la raffinerie.

Le tableau I.2 regroupe le plan et le programme de réhabilitation successive des unités principales :

Tableau I.2 : plan de réhabilitation des installations de la raffinerie.

N°	Unité	Désignation	Capacité avant réhabilitation « kg/h »	Capacité après réhabilitation « kg/h »
1	Topping-1 (*)	10	7 500 000	9 375 000
2	Topping-2 (*)	11	7 500 000	9 375 000
3	Gaz plant-1 (*)	30	306 500	339 500
4	Gaz plant-2 (*)	31	28 300	339 500
5	Gaz plant-3	104	96 000	Instrument revamp@
6	Prétraitement naphta	100	1 165 000	Instrument revamp@
7	Reforming 1 (*)	100	1 165 000	1 174 600
8	Section splitteur platformat (**)	100	/	989 950
9	Prétraitement naphta	101-103	1 165 000	Instrument revamp@
10	Extraction des aromatiques (*)	200	285 000	627 100
11	Cristallisation 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 eaux acides II (*)	10	33 530	282 000
15	Stripper eaux acides I (**)	12	/	17 070
16	Unité soufflage des bitumes	70	277 000	Instrument revamp@
17	Unité de traitement du kérosène N° 1	20	750 000	Instrument revamp@
18	Unité de traitement du kérosène N° 2	21	750 000	Instrument revamp@

(*) = rénové ; (**) = Nouveau ; (#) =déplacé et rénové ; @=y compris HAZOP

I.2.2. Capacité de traitement et de production avant et après la réhabilitation

Le tableau suivant donne la relation de tonnages entre les matières premières utilisées et les différents produits finis :

Tableau I.3 : Les capacités de traitement et de production avant et après la réhabilitation de la RA₁K.

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

I.3. Présentation des différentes installations de production de la raffinerie

Actuellement, la raffinerie de Skikda « RA₁K » rénovée est divisée en différentes zones et en outre elle comprend 16 unités de production :

- 02 unités de distillation atmosphérique (TOPPING), Unité 10 et 11 ;
- Unité 100 de prétraitement et de reforming catalytique (Magnaforming) ;
- Unité 101/103 de prétraitement et de reforming catalytique (Platforming) ;
- Unité 30/31 et 104 : gaz plant (traitement et séparation des gaz GPL) ;
- Unité 200 d'extraction et de fractionnement des aromatiques ;
- Unité 400 de cristallisation et séparation du paraxylène ;
- Unité 500 de l'isomérisation des xylènes ;
- Unité 700/701 et 702/703 de l'isomérisation des paraffines ;
- Unité 70 de distillation sous vide (production des bitumes) ;
- Unité C.T.E 1050 : centrale thermique électrique et utilités (C.T.E-1) ;
- Centrale thermique électrique et utilités (C.T.E-2) ;
- Unité 900 de la production d'hydrogène ;
- Unité 600 de stockage, mélange et expédition (MELEX) ; MELEX nord, Est et sud.

Dans ce qui suit nous vous présenterons un schéma bloc montrant les principales unités de production et la relations entre elles :

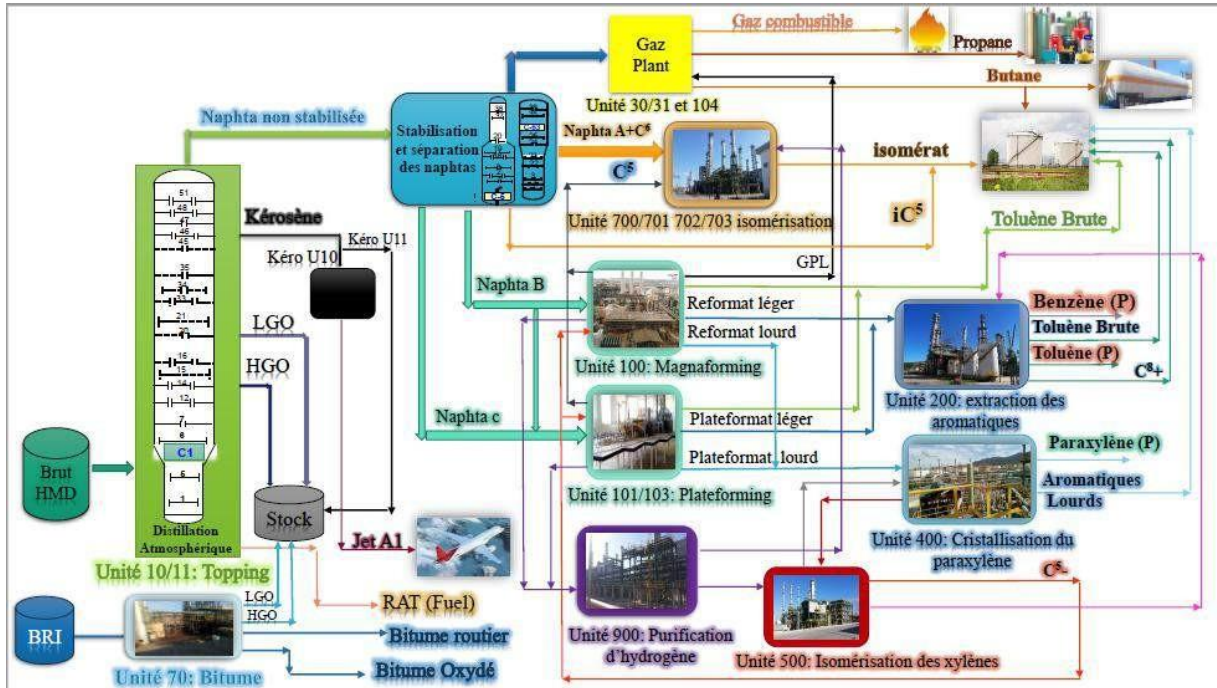


Figure I.4 : schéma bloc de la raffinerie de skikda.

I.3.1. Unités de distillation atmosphérique 10/11 « TOPPING »

Les deux unités de distillation atmosphérique sont conçues pour fractionner le brut de Hassi Messaoud en différentes coupes stabilisées pouvant être utilisées pour l'obtention des produits finis (naphta, kérosène et gas-oil) ou devant alimenter d'autres unités situées en aval (reforming catalytique, traitement et séparation des gaz). Elles ont été rénovées pour augmenter la capacité de traitement initiale de 15.000.000 t/an à 16.500.000 t/an et produire les coupes dont les destinations sont reportées dans le tableau ci-après⁽²⁾ :

Tableau I.4 : Fractions pétrolières produites dans les unités (U10 et U11).

La coupe pétrolière	La destination
GPL	Vers les unités de traitement et de séparation des gaz
Coupe C6	Vers les unités d'isomérisation des paraffines
Naphta A	
Naphta B	
Naphta C	Vers l'unité de reforming catalytique « Magnaforming » Avec le naphta B vers l'unité de reforming catalytique « Platforming »
Kérosène	Vers traitement du kérosène et mélange gasoils
Gasoil léger	Mélange gasoils
Gasoil lourd	
Résidu	Vers stockage

I.3.2. Unités de reformage catalytique U-100, U-101/103

La raffinerie de Skikda (RA₁K) dispose de deux unités de reforming catalytique, l'une dénommée « Magnaforming » (U-100) et l'autre dénommée « Platforming » (U-101/103). La charge de ces deux unités est provenant du TOPPING (le naphta B pour l'U-100, et les naphas B+C pour l'U-101/103).

- ❖ Le reforming I est à vocation aromatique et devrait assurer les alimentations des unités d'extraction des aromatiques et l'unité de cristallisation du paraxylène ;
- ❖ Le reforming II à vocation essence est prévu pour combler le déficit en essence sur le marché national, en premier lieu, et exporter l'excédent de production comme essence sans plomb. Aussi il a été proposé pour compenser le déficit en aromatiques observé dans le reforming I⁽⁵⁾.

Tableau I.5 : Fractions pétrolières produites dans l'unité de Magnaforming.

La coupe pétrolière	La destination
GPL	Acheminées à la limite batterie
Coupe C5	
Toluène brut	
Reformat léger	Vers l'unité d'extraction des aromatiques (benzène et toluène à haute pureté)
Reformat lourd	Vers l'unité de cristallisation et séparation du paraxylène

I.3.3. Unités de gaz plan U-30/31 et 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 C-7 où les GPL sont séparés du pentane ;
- **Unité 31** : reçoit les gaz provenant de la tête des colonnes de stabilisation de l'essence des deux unités de Topping ;
- **Unité 104** : elle a été conçue dernièrement avec la nouvelle unité de Platforming U-103 afin de traiter les GPL venant de cette unité.

Chaque unité est composée d'une section de traitement de la charge pour l'élimination de l'humidité, d'une section de dééthanisation pour la séparation des hydrocarbures légers (C₁ et C₂) et d'une section de séparation du propane et du butane⁽⁶⁾.

I.3.4. Unité d'extraction des aromatiques U-200

L'unité d'extraction des aromatiques est conçue pour traiter les reformats légers provenant des unités de reforming catalytique (U-100 et U-103). Cette unité est composée d'une section d'extraction des aromatiques et d'une section de fractionnement des aromatiques en benzène et toluène à haute pureté.

Le procédé consiste à fractionner la charge (reformat léger) par le procédé de distillation extractive à l'aide d'un solvant (Tectiv-100SM) en deux parties (reformat et extrait). Le raffinat, constitué principalement par des hydrocarbures paraffiniques, est envoyé vers stockage alors que l'extrait est séparé en aromatiques et solvant par distillation ; le solvant est ensuite régénéré et réintroduit dans la colonne d'extraction alors que les aromatiques sont fractionnées en benzène, toluène et aromatiques lourds dans des colonnes de distillation⁽⁷⁾.

I.3.5. Unité de cristallisation et de séparation du paraxylène U-400

Cette unité est conçue pour récupérer le paraxylène, un produit très recherché sur le marché. La charge venant de l'unité de Magnaforming, permet par cristallisation de séparer le paraxylène des autres xylènes (méta-ortho) et éthylbenzène dont l'agent de séparation est le froid.

Le paraxylène est commercialisé tel qu'il est, le reste peut être utilisé comme base pour l'obtention des essences ou commercialisé sous forme de mélange xylène pouvant être utilisé comme solvant pour la fabrication des peintures, etc.

I.3.6. Unité d'isomérisation des xylènes (méta-ortho) U-500

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

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

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

I.3.7. Unités 700/701 et 702/703 de l'isomérisation des paraffines

L'objet des Unités d'Hydrotraitement du Naphta Léger (Unités 700/702) est de produire des charges hydrotraitées propres pour alimenter les unités 701/703 d'Isomérisation. Ces charges doivent avoir des teneurs suffisamment basses en contaminants tels que le soufre, l'azote, l'eau, les oléfines, les métaux afin de ne pas affecter les unités en aval.

L'objectif des unités d'isomérisation du Naphta (U-701/U-703) est d'améliorer l'indice d'octane recherche et l'indice d'octane moteur de la charge naphta léger (principalement C₅/C₆) avant le mélange dans le pool des essences (gazoline pool).

Les détails de cette unité sont donnés dans le chapitre qui suit.

I.3.8. Unité de distillation sous vide U-70

Cette unité est conçue pour traiter 277.000 t/an de brut réduit importé (BRI) et produire les bitumes routier et oxydé. Elle se compose principalement d'une colonne de distillation sous vide et d'un réacteur d'oxydation des bitumes. Le résidu de la colonne, constituant le bitume routier ordinaire, est envoyé en parties :

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

I.3.9. Unité 600 de stockage, mélange et expédition « MEL.EX »

Cette unité est composée d'une section de mélange et d'expédition des produits pétroliers et d'une section de stockage du brut et des produits pétroliers. Elle comprend les équipements nécessaires au mouvement blending et exportation des produits finis.

- ✓ L'évacuation des produits finis se fait par un réseau de canalisation vers les deux ports de Skikda, Les dépôts G.P.L et carburants de Skikda ainsi que le centre installation intégrée de distribution du Khroub (Constantine).
- ✓ L'évacuation du bitume routier se fait quant à elle par camions et par pipeline vers le port.

La majorité des produits finis sont obtenues à partir de mélange de plusieurs produits de base, car il serait difficile d'obtenir directement (tout en restant dans les limites de la rentabilité) des produits répondant aux spécifications⁽⁸⁾.

I.3.10. Unité 900 de purification d'hydrogène

L'unité de purification d'hydrogène est conçue pour produire de l'hydrogène de haute pureté pour l'unité 500 et les unités 700/701, 702/703 à partir du gaz riche en H₂, provenant de l'unité Magnaforming (unité 100) et de l'unité de Reforming catalytique (unité 103).

L'unité HPU se compose du compresseur de gaz d'alimentation, du package PSA, du compresseur des effluents gazeux.

La purification de l'hydrogène est réalisée par le procédé d'adsorption dans un système comportant huit ballons d'adsorption, les uns en fonctionnement et les autres en régénération.

I.3.11. Unités utilités

La raffinerie de Skikda dispose de deux unités des utilités dont l'une a été installée durant la rénovation. Ces deux unités sont le système nerveux de la raffinerie et conçues pour la production, la distribution et le conditionnement des utilités nécessaires au bon fonctionnement de la raffinerie (RA₁K). Ces utilités sont :

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

I.4. Interconnexions de la raffinerie « RA1K » au sein du pôle ‘hydrocarbures de Skikda’

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

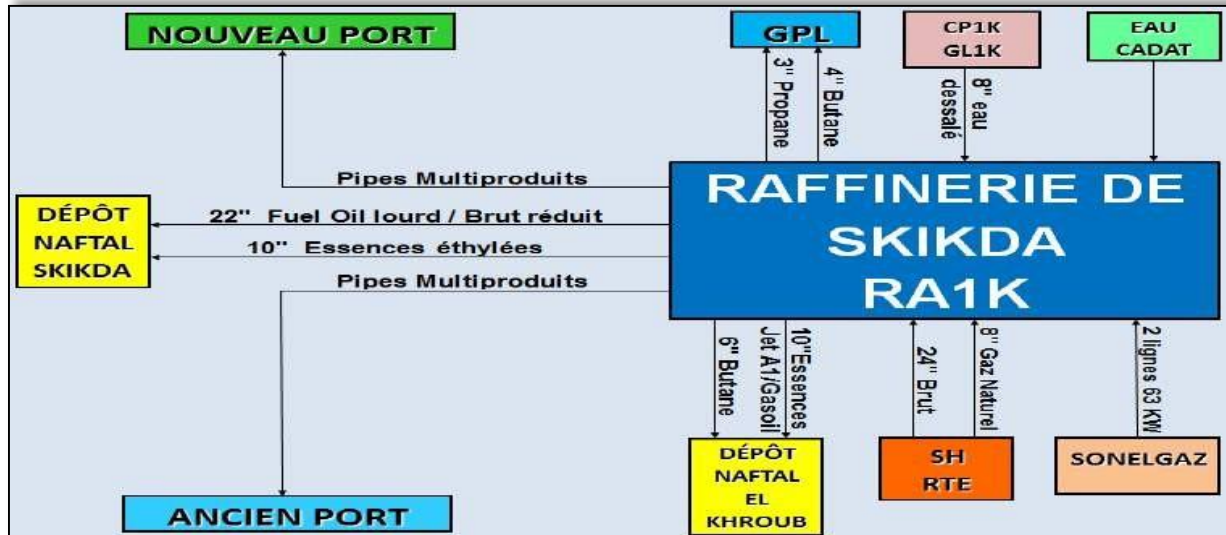


Figure I.5 : les interconnexions de la RA1K au sein du pôle hydrocarbures de Skikda.

Conclusion

La raffinerie de Skikda, suite au projet de réhabilitation, est actuellement dotée d’outils permettant de changer les schémas de formulation des essences.

Chapitre II

Procédé d'isomérisation et l'unité 700/701

Introduction

Les essences légères straight-run offrent un indice d'octane faible entre 60 -70 % mais peuvent, grâce à une additivation au plomb, fournir des bases essences acceptables pour être incorporées au formulation de supercarburants. Cependant, ces additifs à base de plomb sont maintenant interdits dans les carburants car ces derniers empoisonnent les pots catalytiques des véhicules.

L'isomérisation apparait alors comme une méthode de transformation de cette coupe intéressante, puisqu'elle convertie les n-paraffines à faible indice d'octane en isoparaffines à indice d'octane élevé. [9]

II. Le procédé d'isomérisation

I.1 Définition

Le procédé d'isomérisation des paraffines consiste à transformer les normales paraffines en isoparaffines présentant des indices d'octane beaucoup plus élevés. Les isoparaffines sont utilisés pour la formulation des carburants à hauts indices d'octane. Par ailleurs, l'isobutane issue de l'isomérisation de n-butane, est utilisé dans le procédé d'alkylation. [10]

I.2 L'objectif de procédé

L'objectif de ce procédé est d'améliorer l'indice d'octane recherche et l'indice d'octane moteur de la charge naphta léger (principalement C5 / C6) avant le mélange dans le pool des essences (gazoline pool), ainsi que la réduction des aromatiques et du benzène.

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

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

Ce procédé, développé (sous licence d'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 et minimisent l'hydrocraquage et les coûts d'investissement. [11]

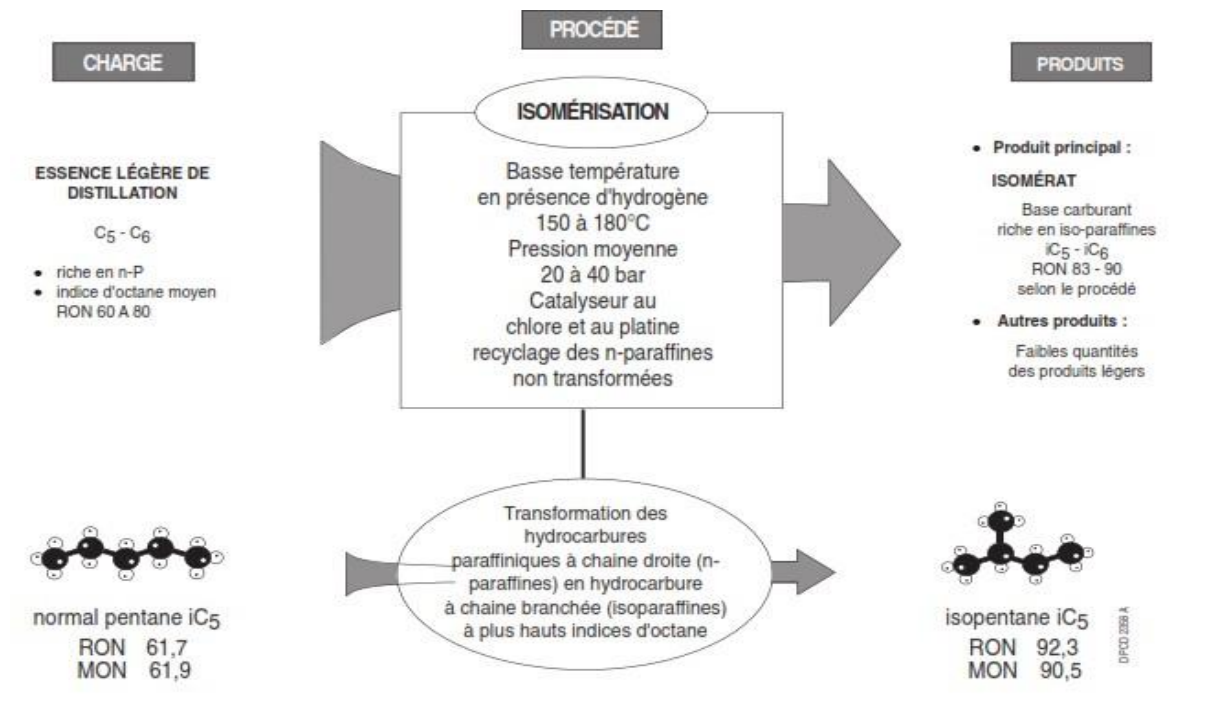


Figure II. 1 : Principe de l'isomérisation

II. Importance du procédé d'isomérisation

L'essence légère (C5 - C6) provenant de la distillation atmosphérique est utilisée 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). [9]

L'isomérisation apparaît alors comme une méthode intéressante puisqu'elle permet de convertir des n-paraffines en isoparaffines. 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 causée par l'élimination des additifs à base de plomb. [9]

III. Différents procédés industriels d'isomérisation [12]

III.1 Procédé en phase liquide sur catalyseur au chlorure d'aluminium

Les procédés de cette classe sont les plus nombreux et les plus anciens, mais la plupart d'entre eux, ont été mis au point pour l'isomérisation du normal butane en isobutane. Nous ne reprenons ici que ceux qui ont été modifiés ou étudiés spécialement pour l'isomérisation des pentanes et hexanes.

III.1.1 Procédé isomate (standard-oil Indiana)

Le procédé peut fonctionner soit en une passe, soit avec recyclage. Dans ce dernier on y adjoint une section de fractionnement, il est continu et ne nécessite pas de régénération.

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

III.1.2 Procédé Shell

Le produit à traiter, est séché puis chauffé à la température de réaction. Le catalyseur est chargé dans une colonne à remplissage, mélangé à l'hydrogène et à l'HCl envoyé dans la zone de réaction qui est constituée d'un à trois contacteurs à agitation mécanique. Le mélange réactionnel passe ensuite dans une colonne où il est débarrassé du catalyseur, lequel est recyclé.

III.2 Procédé d'isomérisation en phase vapeur sur catalyseurs d'hydrogénation sur support acide

Ces procédés sont récents et spécialement mis au point pour le traitement d'isomérisation des hydrocarbures paraffiniques : pentane, hexane et même heptane. Ils constituent, en fait, un développement latéral des études des catalyseurs, dont ils possèdent les caractéristiques essentielles

III.2.1 Procédé Penex

Ce procédé, traite séparément les coupes pentanes et hexanes dans deux réacteurs. En fait, l'ensemble constitue dans ce cas deux unités liées mais distinctes. Divers schémas existent et sont adaptés à la nature de la charge traitée.

Une des variantes est la juxtaposition d'une unité **PENEX** à une unité Platforming, afin d'obtenir une essence à haut indice d'octane avec des rendements élevés.

Le schéma classique comprend un préfractionnement qui sépare la charge globale en deux coupes pentane et hexane.

III.2.2 Procédé ISO-KEL (M.W. KELLOGG CO)

Ce procédé peut traiter les charges pentane et hexane soit ensemble, soit séparément. Comme les précédents procédés, il utilise la technique du lit fixe, avec un catalyseur ne nécessitant pas la régénération, ce dernier est différent des autres en :

- La présence d'un métal noble autre que le platine.
- La forme de cylindres extrudés **1/16**.

La coupe pentane est envoyée vers un déisopentaniseur : le normal pentane est acheminé vers la section d'isomérisation dont l'effluent est recyclé au déisopentaniseur. Si on traite la coupe hexane ; elle passe dans un déisohexaniseur, puis dans la section d'isomérisation. L'effluent n'est généralement pas recyclé.

Le catalyseur est à base de platine similaire à celui utilisé en Platforming, il ne doit pas être régénéré.

III.3 Procédé d'isomérisation avec et sans implémentation d'un DIH [13]

III.3.1 Technologie once through directe

Les réactions d'isomérisation C5 C6 sont réalisées dans deux réacteurs en séries. Le produit brut de l'isomérisat est stabilisé dans le stabilisateur pour répondre à la spécification RVP ou à la teneur requise en C4. Une fois l'isomérisation terminée, l'amélioration de RON est limitée.

Technologie « once through »: schéma typique

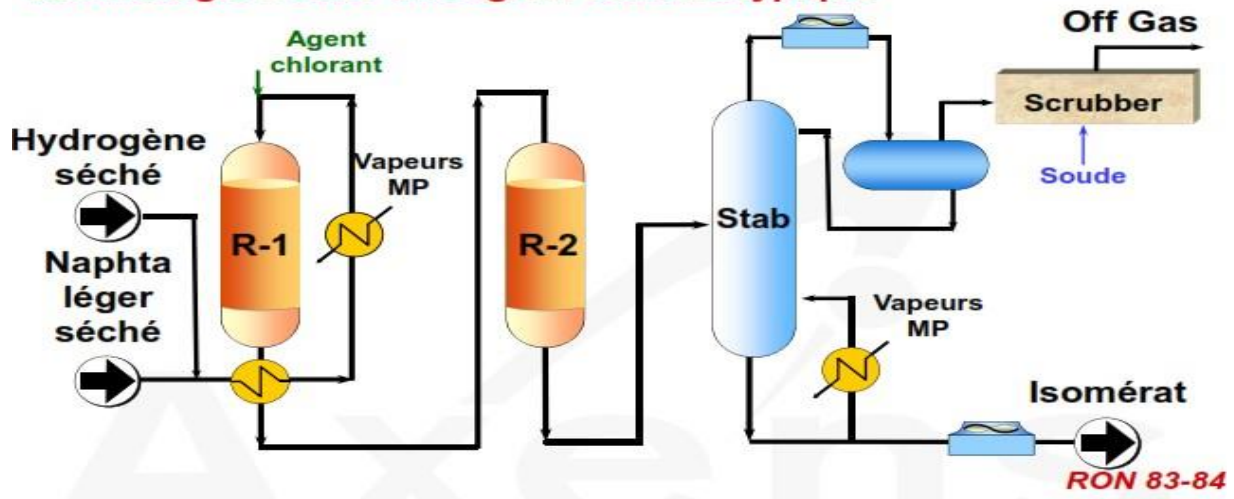


Figure II. 2 : Schéma de technologie once through

III.3.2 Implémentation d'un déisohexaniseur

- La séparation des n-C6 et i-C6 mono branché, non convertis et leur recyclage.
- On aura alors une amélioration du RON/MON de l'isomérisat pour répondre aux spécifications RON et MON

Dans les deux schémas :

- Une colonne stabilisatrice est utilisée pour supprimer l'excé d'hydrogène, les fractions légères et le HCL de l'isomérisat brut tout en minimisant les pertes de C5+.
- La purge ballon de reflux du stabilisateur contient de l'hydrogène et du chlore qui sont neutralisés avec de la soude dans le scrubber.

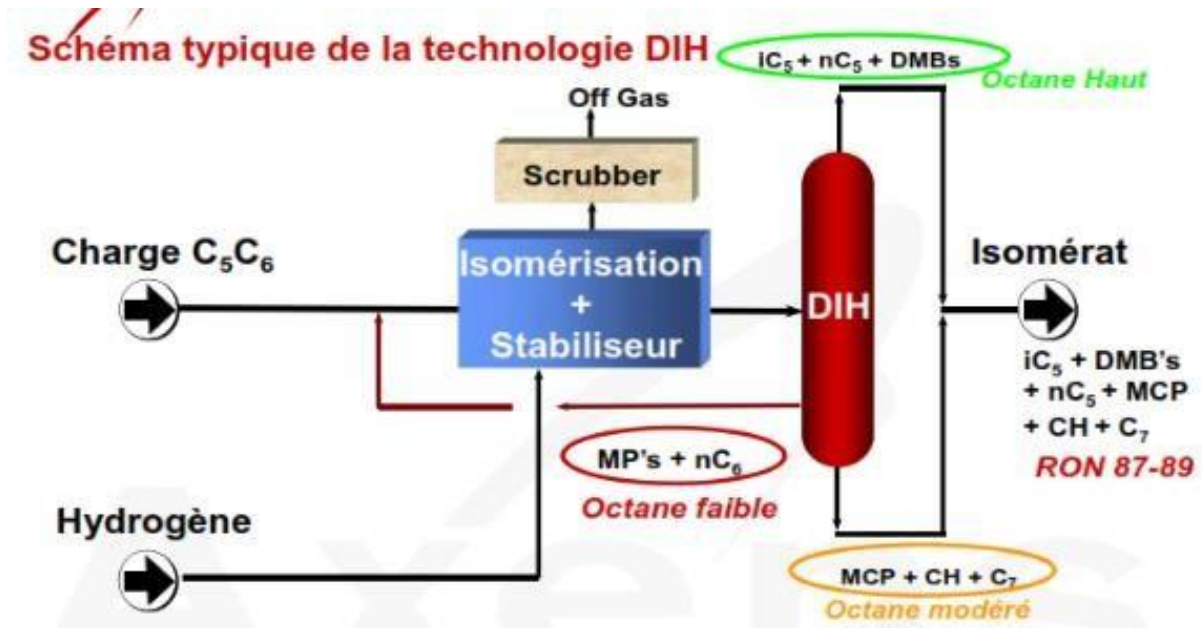


Figure II.3 : Schéma du procédé d'isomérisation avec implémentation d'un DIH

IV. L'unité d'isomérisation

La fonction originale du procédé d'isomérisation est de valoriser le naphta léger provenant de la distillation atmosphérique avec un faible indice d'octane, Pour obtenir un mélange de carburants à indice d'octane élevé en favorisant catalytiquement des groupes spécifiques de réactions chimiques. L'unité d'isomérisation 700/701 de la RA1K se divise en de grandes sections la section de prétraitement (hydrotraitement) et la section réactionnelle (isomérisation).

IV.1 Rôle de l'hydrotraitement

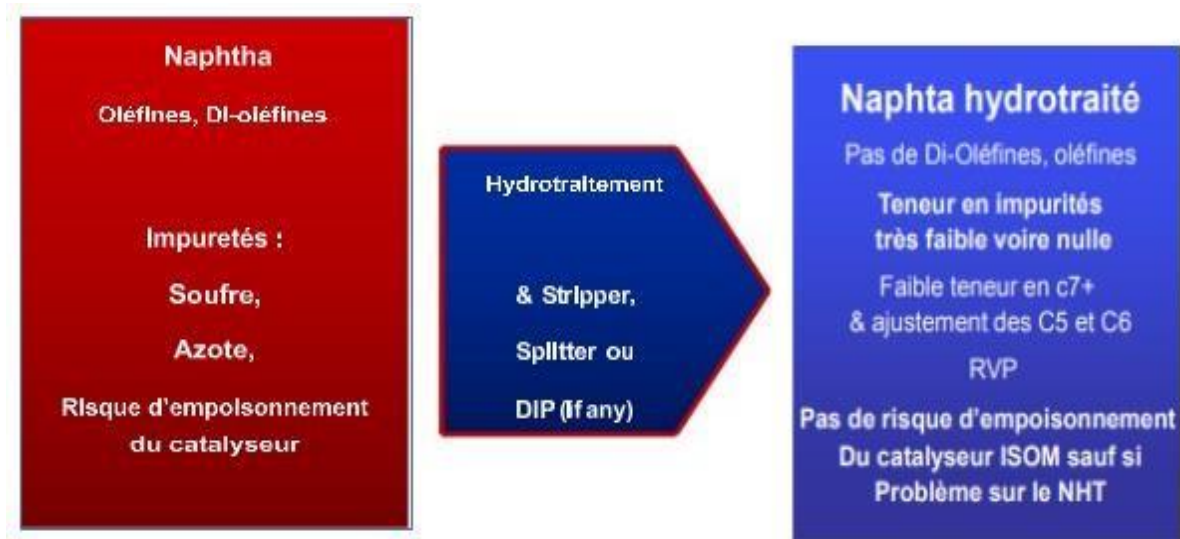


Figure II. 4 : But de l'hydrotraitement

Le soufre est néfaste pour [13] :

- Catalyseur d'isomérisation,
- Catalyseur d'hydrogénation du benzène (le cas échéant)
- Adsorbants

Les principales spécifications :

- **S < 0,5 ppm pds**
- **N < 0,1 ppm pds**

IV.2 Section hydrotraitement

La charge d'alimentation de l'unité est de la Naphta A (léger) forme de la coupe C5-C6, qui vient de l'unité Topping (la distillation atmosphérique) dans le but est le fractionner et traitement du pétrole brut dans la RA1K. Ces naphas contiennent les niveaux des contaminants qui seront toxiques aux catalyseurs d'isomérisation et le prétraitement est donc nécessaire.

La section hydrotraitement (le prétraitement) a pour rôle d'éliminer les composants indésirables contenus dans la charge : soufre, azote, métaux (**As, Pb, Cu, Fe, Ni...**) afin de protéger le catalyseur d'isomérisation (à base de platine).

Il s'agit d'un traitement à l'hydrogène qui permet d'éliminer le soufre et l'azote sous forme d'hydrogène sulfuré « H₂S » et d'ammoniac « NH₃ » volatils et en même temps à saturer les oléfines et de piéger les métaux.

IV.3 Les principaux réactions d'hydrotraitement [14]

IV.3.1 Réaction d'hydroraffinage

Il s'agit du remplacement de la molécule contaminant par l'hydrogène on distingue :

- La réaction de désulfuration.
- La réaction de dénitrification.
- La réaction de désoxygénation.

IV.3.2 Réaction d'hydrogénation

L'hydrogénation ou la saturation des oléfines est l'addition d'hydrogène à un hydrocarbure non-saturé afin de fabriquer un produit saturé.

IV.3.3 Elimination des métaux

C'est la suppression des impuretés métalliques.

IV.4 Equipements du procédé

Ce procédé développé sous licence d'Axens comprends les quatre opérations subséquentes :

- Séparation par distillation de la coupe C5-C6 d'une coupe riche d'iso-C5 envoyée pour le mélange avec le produit d'isomérisat (Section de DIP -700-C-1).
- 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-700-R-1).
- Stripping des produits hydro-traités brut pour éliminer des fractions légères, des produits gazeux y compris l'H₂S et de l'eau.
- Section Compression de gaz d'H₂ qui a pour but de récupérer le H₂ de la déshydrogénation du naphta l'ajoute un appoint de H₂ en plus puis le comprimé est l'envoyé vers la section d'isomérisation. [14]

IV.5 Section isomérisation

La section d'isomérisation a pour rôle de convertir la charge de la section d'hydrotraitement dans les réacteurs en compose haut indice octane comme le 23DMB et le 22DMB puis grâce à des on améliore encore la qualité et la quantité du produit finale nous éliminons le chlore et les composons aux bas indices d'octane.

IV.6 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 [11] :

- ✚ 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'isomérat final est presque absent.
- ✚ La teneur en soufre est négligeable dans le produit isomérat.
- ✚ 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 [11].

IV.7 Les différentes sections de l'unité [11]

L'unité de l'isomérisation de la Naphta légère, illustré par le schéma, comprend six sections :

IV.7.1 Section Sécheurs

La Naphta légère provenant de l'unité 700 (unité d'hydrotraitement du naphta léger) et le produit recyclé du Déisohexaniseur sont mélangés dans le ballon de charge 701-V1.

Le naphta est pompé par la 701-P-1 A/B vers les 02 sécheurs de charge (en série) 701-V2 A/B pour éviter d'éventuels dommages des catalyseurs de l'isomérisation par la présence d'eau, l'H₂ d'appoint provenant de la PSA doit aussi être séché par l'élimination de H₂O et CO/CO₂ qui sont considérés comme des poisons très nocifs pour le catalyseur du réacteur. De la limité batterie, l'H₂ est dirigé vers le ballon d'appoint d'H₂ (701-V-3), il est ensuite comprimé par le Compresseur (701-K-1 A/B) est refroidi dans l'échangeur (701-E-1) puis envoyé vers les deux sécheurs d'H₂ en série (701-V-4 A/B).il est mélangé après avec la naphta séchée et envoyé vers la Section Isomérisation. [11]

IV.7.2 Section isomérisation

Les deux phases combinées prévenantes de la section sécheur sont préchauffées dans l'échangeur 701-E-2 (recyclage Déisohexaniseur/Charge réacteur) ensuite dans

l'échangeur 701-E-3 (Effluent Réacteur/la charge de l'échangeur) enfin la charge du réacteur va être chauffée par la vapeur intermédiaire dans l'échangeur 701-E-4 (Réchauffeur de charge Isomérisation).

Une petite quantité d'agent de chloration (C_2Cl_4) est injectée par la pompe d'une façon continue dans le réacteur d'isomérisation pour maintenir l'équilibre d'acidité sur le catalyseur (l'agent de chloration est stocké dans le ballon 701-V-5). Le mélange est envoyé vers le premier réacteur d'isomérisation 701-R-1 où la réaction d'isomérisation va être effectuée (cette réaction est légèrement exothermique), l'effluent du réacteur est refroidi dans l'échangeur 701-E-3 coté tube avant d'entrer dans le second réacteur R2 où se passe la continuité de la réaction d'isomérisation. [11]

L'effluent est envoyé vers la colonne de stabilisation 701-C-1 sous control de pression.

IV.7.3 Section stabilisation

La charge sortant du réacteur d'isomérisation contient des parties légères de gaz incondensables constitue un produit appelé « l'isomérat non stabilisée », dans cette coupe il y a des parties légères qui ont une tension de vapeurs assez élevée et pour la diminuer et respecter les spécifications, on a disposé d'une colonne de stabilisation dont le but d'éliminer les légers qui sont l' H_2 , HCL, C_4 . [11]

La purge du ballon de reflux de stabilisateur contient de l'hydrogène et du chlore d'où ils sont envoyés vers le scrubber pour subir la neutralisation avec la soude caustique puis envoyés vers fuel gaz. Le produit recueilli au fond de la colonne stabilisatrice forme « l'isomérat stabilisé » qui sera envoyé vers la colonne déisohexaniseur.

IV.7.4 Déisohexaniseur

Détaillé en chapitre IV

IV.7.5 Section scrubber

Comme le gaz provenant du ballon de reflux contient du HCL, un traitement à la soude et un lavage à l'eau sont conçus avant de l'envoyer au réseau fuel gas. Le gaz sortant de la section lavage à la soude, saturé par cette dernière est lavé une deuxième fois avec l'eau déminéralisée dans la section supérieure du Scrubber (Section à garnissage) pour prévenir d'éventuels entraînement. Après ils sont dirigés vers le collecteur du fuel gas ou à la torche.

Pour la soude caustique, la composition varie de 10% pds à 2% pds qu'elle réagit avec HCL pour produire NaCl.

La Caustique est circulée avec la pompe 701 P 8, elle est maintenue à une température à 50°C à travers l'échangeur 701-E11 (the caustic recycle Heater) pour garder la température de la caustique élevée de quelques degrés à celle de la charge gaz et pour éviter les risques de moussage qui sont dû à la condensation des hydrocarbures.

Les deux sections sont à garnissage avec (Anneaux à charbon).

Le besoin en caustique est stocké dans la section inférieure de la colonne et la charge (gaz) barbotte à travers cette caustique. Une partie de la caustique circulante est pulvérisé sur les parois internes en dessous du garnissage (lavage à la soude) pour éviter tout risque de corrosion humide par le HCL au niveau de cette partie du Scrubber. [11]

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

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

La solution caustique à la concentration de 10% est injectée au niveau du scrubberchaque 10jours par les pompes 701-P-10 A/B. [11]

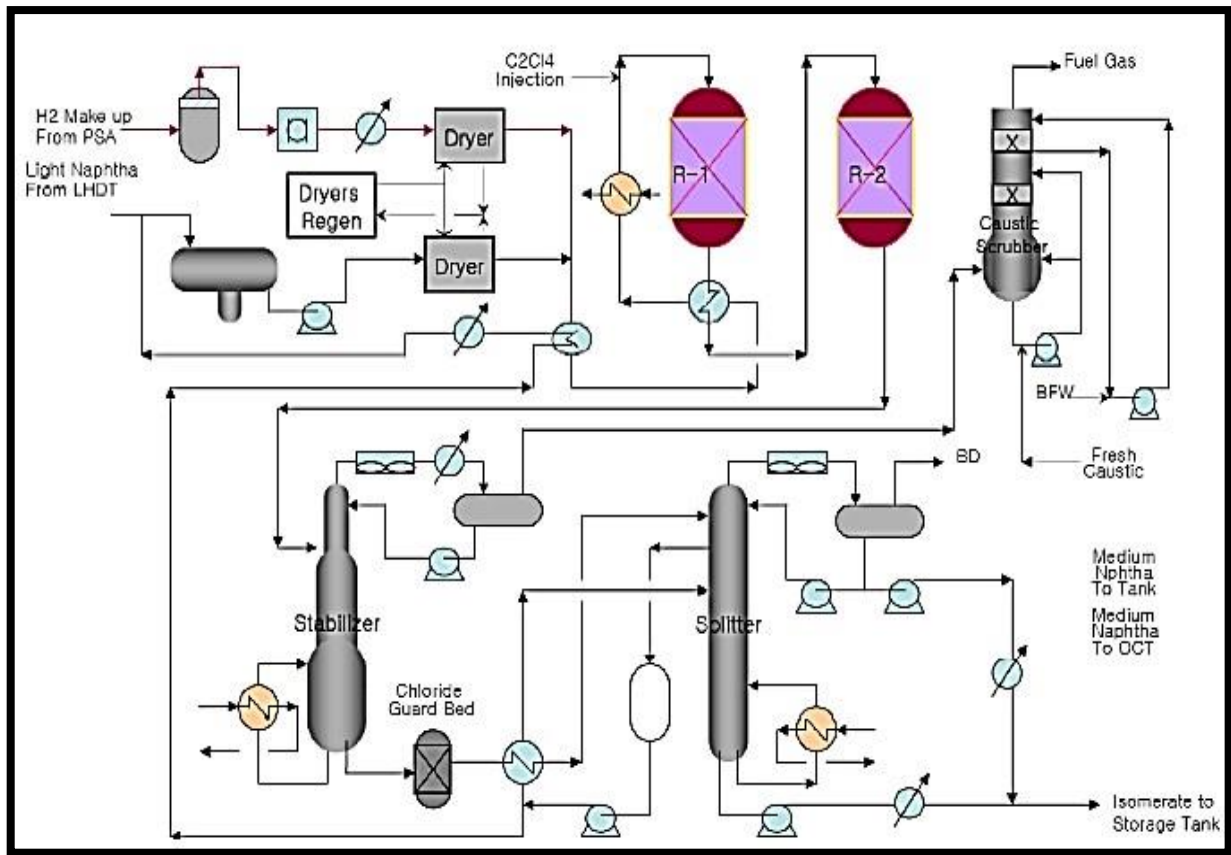


Figure II. 5 : Schéma descriptif de l'unité d'isomérisation

Conclusion

L'invention concerne un procédé d'isomérisation des n-paraffines en isoparaffines, ayantnotamment pour but d'améliorer l'indice d'octane de certaines coupes pétrolières, plus particulièrement de celles qui contiennent des pentanes et des hexanes normaux ainsi que des pentanes et des hexanes ramifiés (coupes C 5 /C 6).

Chapitre III

Généralité sur la Catalyse

INTRODUCTION [15]

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

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

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

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

III-1CATALYSE [15]

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

Il existe trois types de catalyse:

- ❖ **Catalyse homogène:** lorsque le catalyseur et les réactifs ne forment qu'une seule phase.
- ❖ **Catalyse hétérogène:** lorsque le catalyseur n'appartient pas à la même phase que les réactifs et les produits. Le plus souvent, il es²t solide alors que les réactifs sont gazeux ou liquides. Cette situation entraine certains avantages propres à la catalyse hétérogène
 - Le catalyseur est aisément séparable du milieu réactionnel, donc le plus souvent recyclable s'il n'a pas subi d'empoisonnement. De ce fait, il permet de limiter les rejets polluants.
 - Le catalyseur solide est moins corrosif que certains catalyseurs homogènes (acides minéraux concentrés,...etc.).
- ❖ **Catalyse enzymatique:** si le catalyseur est une enzyme, c'est-à- dire une protéine de nombreux caractères de la catalyse enzymatique (influence de la concentration du catalyseur, types de succession d'étapes, etc.) sont les mêmes que ceux de la catalyse homogène.

III.1.1 CATALYSE HETEROGENE DANS L'INDUSTRIE[15]

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

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

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

$$\eta = \frac{r}{r^*} \dots\dots\dots (\text{Eq...1})$$

Où : r est la vitesse réelle de la réaction.

r^* est la vitesse sans limitation diffusionnelle.

Le module **THIELE** [19], qui est un nombre adimensionnel, est une mesure de grandeur relative entre la vitesse de la réaction et la vitesse de la diffusion.

Les faibles VALEURS de ce module de **THIELE** définissent le domaine chimique alors que les valeurs élevées définissent le domaine diffusionnel ou physique [20].

$$\Phi = \frac{d_p}{2} \sqrt{\frac{v_i I_g}{D_e}} \dots\dots\dots (\text{Eq...2})$$

Où :

d_p : est le diamètre de la particule solide;

v_i : est la constante de vitesse intrinsèque;

I_g : est la masse spécifique du solide;

D_e : est coefficient de diffusion effectif dans les pores.

III-2 CATALYSEUR [20]

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

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

III-3 CARACTERISTIQUES ET PROPRIETES DES CATALYSEURS INDUSTRIELS [19]

Pour qu'un catalyseur soit industriellement efficace, il faut qu'il présente certaines propriétés intrinsèques qui doivent répondre aux exigences de l'utilisateur. Nous distinguons les propriétés fondamentales qui résultent de la définition même du catalyseur, à savoir : l'activité, la sélectivité, la stabilité et les propriétés

dites secondaires ou industrielles qui sont: la morphologie, la régénéralité, la résistance mécanique et thermique et le prix.

III-3.1 ACTIVITE DU CATALYSEUR

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

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

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

III-3.2 SELECTIVITE DU CATALYSEUR

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

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

III-3.3 STABILITE DU CATALYSEUR

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

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

III-3.4 MORPHOLOGIE DU CATALYSEUR

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

- Pour les lits mobiles, ces catalyseurs sont sous forme de poudre sphérique pour limiter les problèmes d'attrition et d'abrasion.
- Pour les lits fluidisés, nous utiliserons une poudre sous forme sphéroïdale si possible pour éviter l'attrition.
- Pour les lits fixes, nous utiliserons des catalyseurs sous forme de billes, d'anneaux, des extrudés de pastille. La forme et les dimensions des grains influenceront sur les pertes de charges, pour un diamètre

équivalent donné, les catalyseurs ayant les formes précitées, se classeront en fonction des pertes de charges qu'ils provoquent, comme suit :

Anneaux < billes < pastilles < extrudés < concassés.

III-3.5 RESISTANCE MECANIQUE DU CATALYSEUR

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

III-3.6 RESISTANCE THERMIQUE DU CATALYSEUR

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

III-3.7 REGENERATION DU CATALYSEUR

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

III-3.8 REPRODUCTIBILITE DU CATALYSEUR

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

III-3.9 PRIX

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

III-4 DEVELOPPEMENT DES CATALYSEURS D'ISOMERISATION [21]

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

III-4.1 CATALYSEURS DE PREMIERE GENERATION [22]

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

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

Tableau III.1 : Catalyseurs de première génération

Procédé	La charge	La phase	T(°C)	Catalyseur
Shell	C4	Gaz	95-150	AlCl ₃ /bauxite/Cl
UOP	C4	Liquide	80-100	AlCl ₃ /HCl
Isomate	C5/C6	Liquide	---	AlCl ₃ /HCl
Shell	C4/ C5/C6	Liquide	---	AlCl ₃ /SbF ₃ /HCl

III-4.2 CATALYSEURS DE DEUXIEME GENERATION [23]

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

La température d'utilisation de ces catalyseur sa progressivement évolué de **200°C** à **250°C** au fur et à mesure qu'étaient mis au point des supports de plus en plus acides.

Tableau III.2 : Catalyseurs de deuxième génération

Procédés	Charge	P(Bar)	T (°C)	Catalyseur
Butamer	n-C4	---	375	Pt /support
Pentafining	C5/C6	49	450	Pt/silisoalumine
Isomérate	C5/C6	20	420	Méta
Iso-kel	C5/C6	24 -42	400	Métal
Penex hauteTempérature	C5/C6	21– 70	400	Pt/support

III-4.3 CATALYSEURS DE TROISIEME GENERATION [22]

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

Tableau III.3 : Catalyseur de troisième génération

Procédés	Charge	P(Bar)	T(°C)	Catalyseur
Penex (BT)	C4/C5/C6	20 -70	110-180	Pt/Al ₂ O ₃ chlorée par AlCl ₃
C5/C6Isomérisation(BP)	C4/C5/C6	10 -25	110-180	Pt/Al ₂ O ₃ chlorée par CCl ₄
C5/C6Isomérisation(IFP)	C4/C5/C6	25 -50	110-180	Pt/Al ₂ O ₃ chlorée Par AIR xCly

III-4.4 CATALYSEURS DE QUATRIEME GENERATION [23]

Cette génération est représentée par des catalyseurs zéolitiques bifonctionnels, permettant de travailler à des températures moyennes (250°Cà270°C), mais qui présentent de plus, l'avantage d'être très faciles à mettre en œuvre et d'être résistants aux poisons tels que le soufre et l'eau, ce qui évite le prétraitement de la charge.

Tableau III.4 : Catalyseur de quatrième génération

Procédés	Charge	Pression	Température	Catalyseur	Phase
Shell Hysomer	C5/C6	30	230–300	Pt/H-modernité	Gaz
UOP	C6	21	150	H-modernité+	Gaz
Sun-Oil	C5/C6	30	325	PtRe/Al ₂ O ₃	Gaz
Norton	C5	30	250	PtHY Pd/modernité	Gaz
IFP	C5/C6	15–30	240-260	Pt/modernité	Gaz

III-5 CATALYSEUR ATIS-2L [24]

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

III-5.2 CARACTERISTIQUES DE CATALYSEUR

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

III-5.3 COMPOSITION DU CATALYSEUR DE L'ISOMERISATION ATIS-2L

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

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

III-5.4 Platine

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

Ils présentent un certain nombre de servitudes:

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

III-5.4.1 Support acide (Al₂O₃)

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

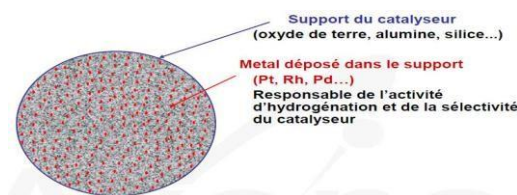
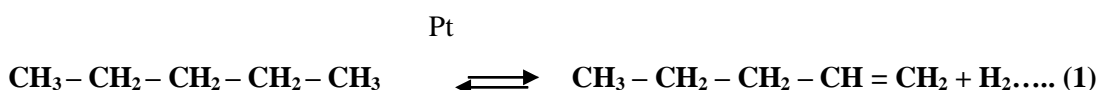


Figure IV.2 : Structure de catalyseur

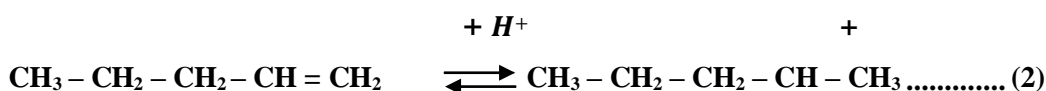
III-5.5 MECANISME DU CATALYSEUR [25]

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

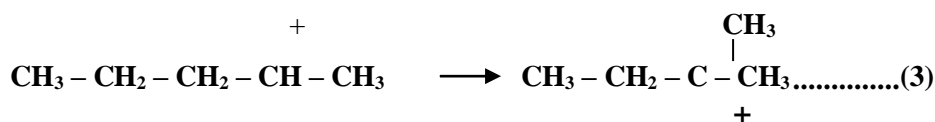
L'isomérisation sur catalyseurs à double -fonction dans une atmosphère d'hydrogène est généralement décrite par le schéma de réaction suivante :



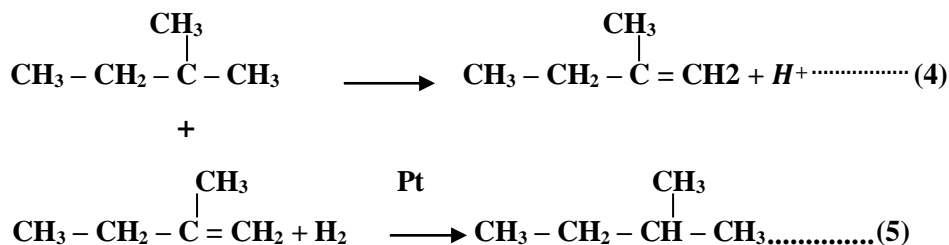
Le fonctionnement métallique de catalyseur, dans ce cas la platine, catalyse la formation d'un intermédiaire d'oléfine par déshydrogénation de la paraffine. Les oléfines sont ensuite converties en ions carbonium par l'addition d'un proton durant adsorption sur la surface acide du catalyseur.



Le réarrangement de squelette se produit ensuite :



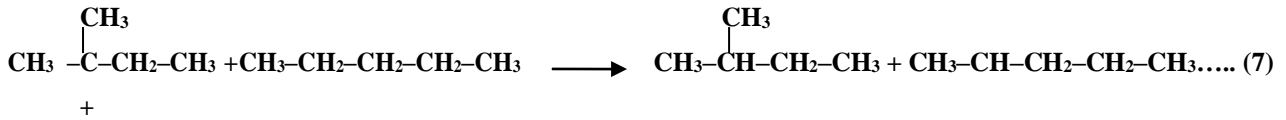
L'ion carbonium réarrangé est ensuite désorbé comme une iso-oléfine qui est ensuite hydrogénée par le fonctionnement métallique de catalyseur à l'iso-paraffine :



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

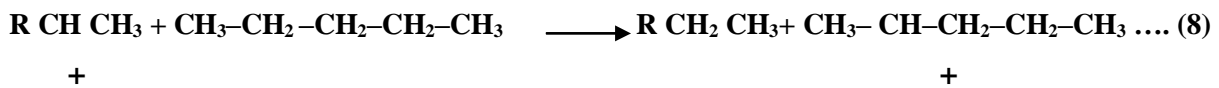


Après le réarrangement, l'isopentane est formé et la chaîne est propagée par la génération d'un nouveau site acide.



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

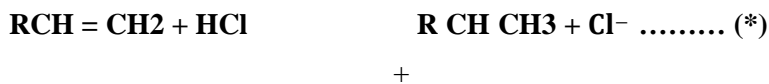
L'initiateur forme en suite un ion carbanion avec la paraffine qui va être isomérisé.



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

III-5.5.1 CONTAMINATION DU CATALYSEUR [26]

L'alimentation de l'unité d'isomérisation est séchée et hydrotraitée avant de entrer en contact avec le catalyseur d'isomérisation ATIS- 2L. Ces opérations éliminent ou réduisent jusqu'à un niveau acceptable les contaminants naturellement présents dans les charges d'alimentation.



Cependant, il est possible que les désordres d'unité en amont ou le mauvais fonctionnement puissent entraîner un percement de contaminant.

Ce qui suit traite leur impact sur le procédé. Table IV. 5et Table IV.6 montrent la limite maximum admissible d'impuretés pour alimentation et appoint d'hydrogène.

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

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

III-5.5.2 Formation de coke

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

III-5.5.3 Poisons des catalyseurs

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

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

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

III-5.5.3.1 Soufre

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

III-5.5.3.2 Composants d'Azote

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

III-5.5.3.3 Eau / Oxygénés

La désactivation qui vient d'eau ou d'autre perçement d'oxygénés est en permanence. Les composants oxygénés réagissent chimiquement avec le chlorure actif sur le catalyseur, qui est chimiquement lié à la structure d'alumine durant fabrication. L'eau, une fois qu'elle réagit avec le catalyseur, est chimiquement liée comme hydroxyle à l'alumine et le chlorure est enlevé comme HCl. Approximativement un kilogramme d'oxygène dans toute forme désactivera 100 kg de catalyseur. Si un perçement se produit, la désactivation de catalyseur se produira en forme de piston se déplaçant vers le bas du premier lit de catalyseur. En plus de la perte de qualité de produit, un signe clair est le manque de ΔT de réacteur dans la

portion supérieure de lit et cette inactivité se déplaçant lentement vers le bas du lit. Une fois que le catalyseur est désactivé, il doit être enlevé pour la récupération de platine et remplacé par le catalyseur frais.

III-5.5.3.4 Les métaux

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

Tableau III.5: Niveaux d'impureté maximum admissibles à la sortie des séchoirs d'alimentation [26].

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

Tableau III.6: Niveaux de contaminants maximum admissibles dans l'appoint d'hydrogène [26].

Total soufre	1.0 wt ppm max
Total composants d'azote	1.0 wt ppm max
Eau	0.5 wt ppm max ⁽¹⁾
Co+Co ₂	10 wt ppm max ⁽¹⁾
oléfines	10 wt ppm max
chlorure	5 wt ppm max

Chapitre IV

Calcul des performances de la section catalytique

INTRODUCTION

Mon étude est axée sur le calcul des performances de l'unité isomérisation de la raffinerie de Skikda. Selon la méthodologie suivante, je détermine

- Le bilan matière ainsi que les rendements des produits (les débits massiques des produits et calcul de leurs rendements).
- Les taux de conversion des hydrocarbures dans les deux réacteurs de la section d'isomérisation.
- Les paramètres de fonctionnement de l'unité (rapport H₂/HC, VVH).
- Les températures différentielles le long du lit catalytique.
- Les pertes de charge le long du lit catalytique.
- L'évaluation de l'indice d'octane en fonction du temps.

Le calcul des différents paramètres de fonctionnement a été effectué à l'aide des paramètres de marche actuels relevés sur une période de suivi allant du 20/01/2023 au 20/06/2023.

IV.1. CALCUL DU BILAN MATIERE ET RENDEMENTS DES PRODUITS

IV.1.1 DEBITS MASSIQUES DES CONSTITUANTS LIQUIDES

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

$$Q_m(\text{tn/h}) = Q_{v,\text{corr}} \times d_{\text{corr}} \dots\dots\dots (\text{Eq...1})$$

$$Q_{v,\text{corr}} = Q_v \times F_c \dots\dots\dots (\text{Eq...1.a})$$

$$F_c = \frac{\text{spg}_{\text{design}}}{\text{spg}_{\text{serv}}} \times \sqrt{\frac{d_{\text{corr}}}{d_{\text{design}}}} \dots\dots\dots (\text{Eq...1.b})$$

$$d_{\text{corr}} = \text{spg}_{\text{serv}} - ((\text{spg}_{\text{design}} - d_{\text{design}}) / (15 - T_{\text{design}})) (15 - T_{\text{serv}}) \dots\dots\dots (\text{Eq...1.c})$$

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

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

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

F_c : facteur de correction.

d_{corr} = densité réelle du liquide à la température du service. d_{design} = densité design du liquide à la température du design. spg_{serv} = specificgravity du liquide à la température du service.

$\text{Spg}_{\text{design}}$ = specificgravity du liquide à la température du design.

IV.1.2 DEBITS MASSIQUES DES CONSTITUANTS GAZEUX

$$Q_m = Q_{v,nor} \times M_g / 22400 \dots\dots\dots (Eq...2).$$

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

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

M_g : la masse molaire du gaz

VI.1.3 RENDEMENTS DES PRODUITS

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

$$\eta = (Q_{m,produit} / Q_{m,charge}) \times 100 \dots\dots (Eq...3).$$

IV.1.4 RESULTATS DES CALCULS

Le tableau suivant représente le calcul à partir des débits massiques de la section réactionnelle les rendements des produits pendant une période allant 20/01/2023 au 20/06/2023.

Tableau IV.1 : Bilan matière de la section réactionnelle

Qte(t/mois)	La Charge		Les Produits					
	Naphta A	La Coupe C6	Isomerat		Naphta Pétrochimique		Fuel-Gas	
			Qte	Rendement	Qte	Rendement	Qte	Rendement
Janvier-20	22794	3655	25904	97,94%	0	0,00%	545	2,06%
Février-20	20431	1634	12468	56,51%	9337	42,32%	260	1,18%
Mars-20	8902	614	7596	79,82%	1832	19,25%	88	0,92%
Avril-20	24259	4268	24582	86,17%	3321	11,64%	623	2,18%
Mai-20	23473	2493	25415	97,88%	0	0,00%	551	2,12%
Juin-20	23449	2569	25482	97,94%	0	0,00%	536	2,06%

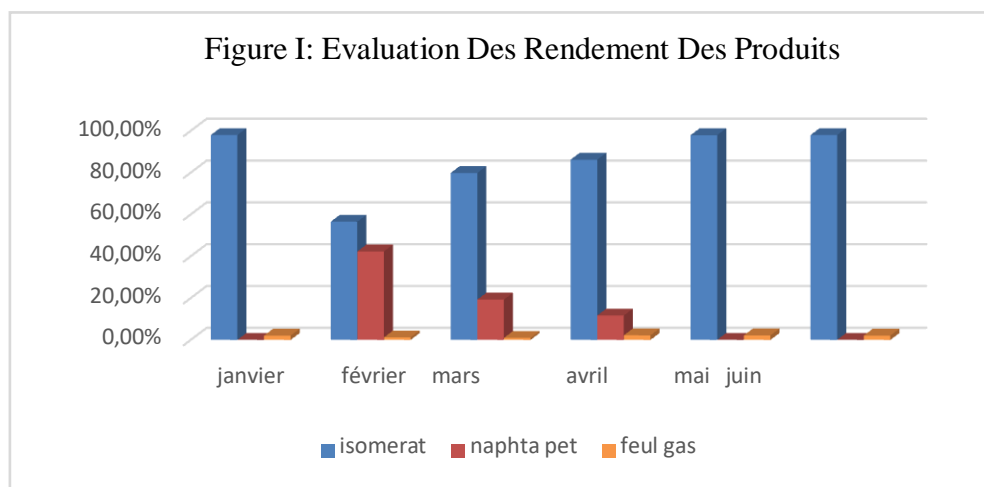


Figure IV.1 évolution du rendement des produits

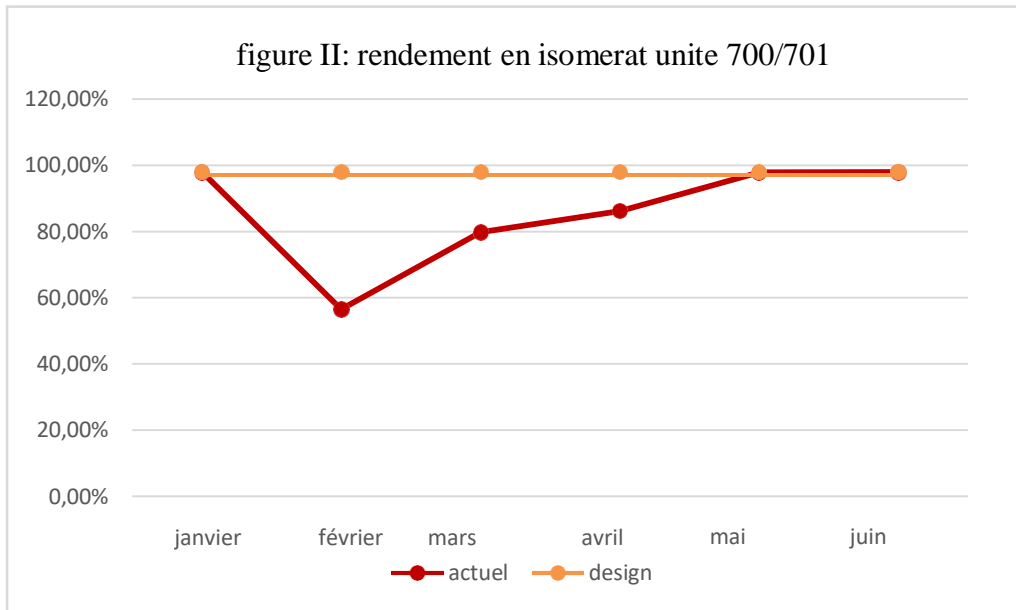


Figure IV.2 : évolution du rendement d'isomérat

INTERPRETATION DES RESULTATS

Le rendement en isomérat d'après l'AXENS pour un indice d'octane NO=89 est de 98%, pour notre cas le rendement pour un indice d'octane NO=87-88 est de 56-97%. Le principal raison de la baisse de rendement est la grande quantité qu'on a perdue vers la naphta pétrochimique.

IV.2.CALCUL DES TAUX DE CONVERSIONS

Pour effectuer le calcul, nous avons besoin des compositions (nC₅, iC₅, nC₆, iC₆, DMB) dans la charge et dans l'isomérat. Les composés (iC₅, iC₅, DMB) influent directement à la qualité d'isomérat.

$$iso\ C5\ \% = \frac{isoC5\ isomerat\ (kg/h) \times 100}{(iso+normal)\ C5\ (kg/h)} \dots\dots\dots (Eq...4).$$

Tableau IV.2 : Calcul du taux de conversion en IC₅

Date	Dans la charge		Dans l'isomerat	
	taux	design	taux	design
Janvier	6,89%	10,00%	71,09%	75,00%
Février	5,37%	10,00%	71,98%	75,00%
Mars	6,95%	10,00%	68,00%	75,00%
avril	11,69%	10,00%	68,19%	75,00%
mai	11,68%	10,00%	72,00%	75,00%
juin	8,54%	10,00%	76,81%	75,00%

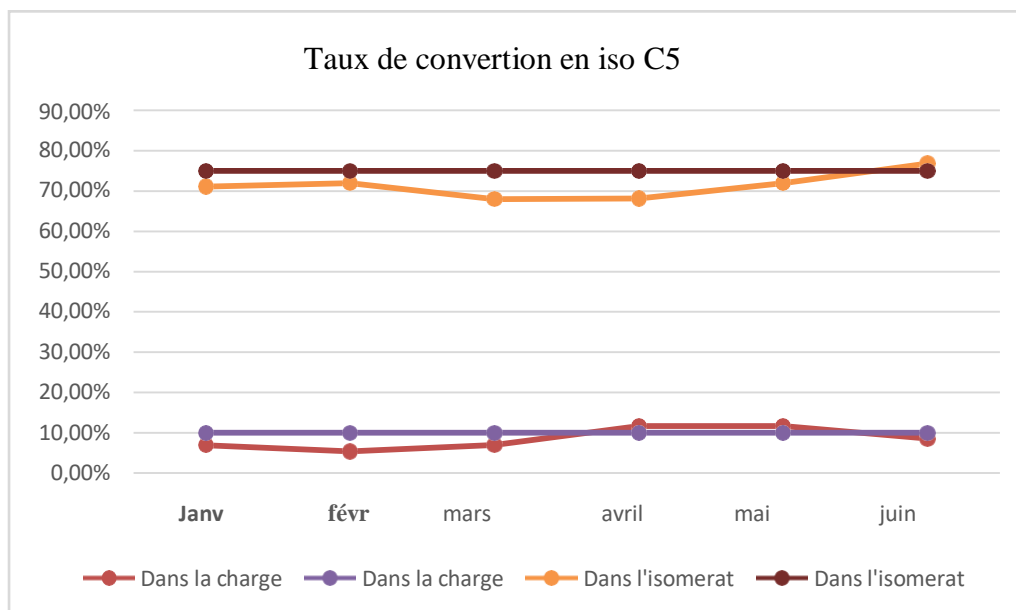


Figure IV.3 : taux de conversion en IC₅

INTERPRETATION DES RESULTATS

On remarque que chaque taux de conversion est très proche à celle réel et cela est un prouve du bon fonctionnement de catalyseur. On note aussi que la composition d'ic5 dans la charge est légèrement inférieure au design à cause de bonne séparation au niveau de déisopentaneur.

IV.3 CALCUL DES PARAMETRES DE FONCTIONNEMENT DE LA SECTION CATALYTIQUE

IV.3.1 RAPPORT HYDROGENE/HYDROCARBURE (H₂/HC)

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

$$H_2/HC = (Q_v * \%H_2 * M_{CH}) / (22,4 * d_{CH} * V_{CH}) \dots\dots\dots (Eq...5).$$

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

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

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

d_{CH}: Masse volumique de la charge (Kg/m³).

%H₂: Pourcentage volumique d l'H₂ dans le gaz de recyclage.

Les résultats sont regroupés dans le tableau VI.3

Tableau IV.3: Evolution du rapport hydrogène sur hydrocarbures en fonction du temps.

Date	Qv gaz	H ₂	Vm	QvCh	Densité	MM Ch	H ₂ /HC
Janvier	1487	73,4%	22,414	68,7	666,7	76,21	0,08
Février	1470	75,8%	22,414	68,8	663,4	76,21	0,08
Mars	1470	74,9%	22,414	69,1	668,1	76,21	0,08
Avril	1701	76,1%	22,414	86	668,1	76,21	0,076 ≈ 0.08
Mai	1469	73,2%	22,414	69	660,6	76,21	0,08
Juin	1470	76,0%	22,414	69	663,8	76,21	0,08
Design							0,06

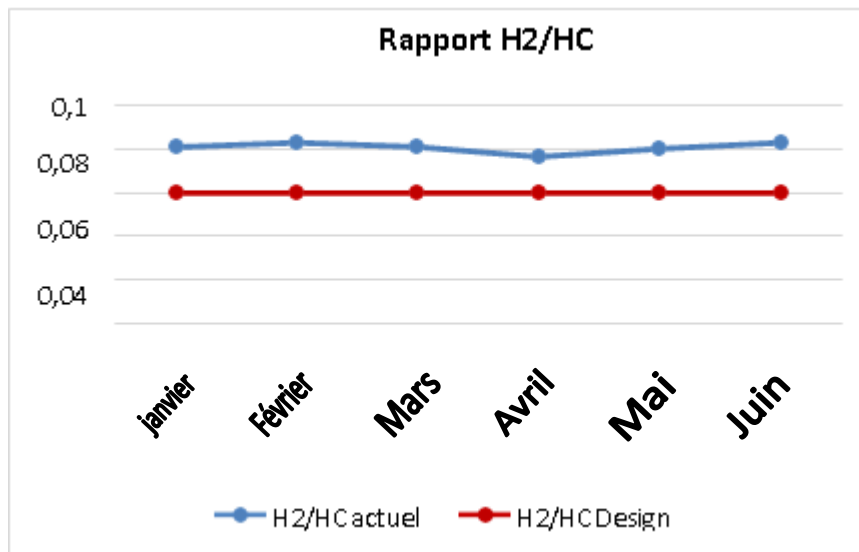


Figure IV.4: Evolution du rapport H₂/HC

INTERPRETATION DES RESULTATS

La courbe VI-6 montre que les fluctuations du rapport hydrogène/hydrocarbure (H₂/HC) restent dans l'intervalle du design qui impose un rapport supérieur à 0.06, elles sont loin d'être préoccupantes.

IV.4.VITESSE SPATIALE VVH

C'est le rapport entre le débit volumique de la charge et le volume du catalyseur, et donnée par la formule suivante [3] :

$$VVH = M_{CH} / M_{Cat} \dots\dots\dots (Eq...6).$$

M_{CH}: Le débit massique de la charge en T/h.

M_{Cat} : La masse de catalyseur en T.

Les résultats sont regroupés dans le tableau VI.4.

Tableau IV.4: Evolution de la vitesse spatiale en fonction du temps.

	juil-16	août-16	sept-16	oct-16	nov-16	déc-16
Débit de la charge(T/h)	45,80	45,64	46,17	57,46	45,58	45,80
la masse de catalyseur	44,00	44,00	44,00	44,00	44,00	44,00
VVH	1,04	1,04	1,05	1,31	1,04	1,04
Design	1,1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1

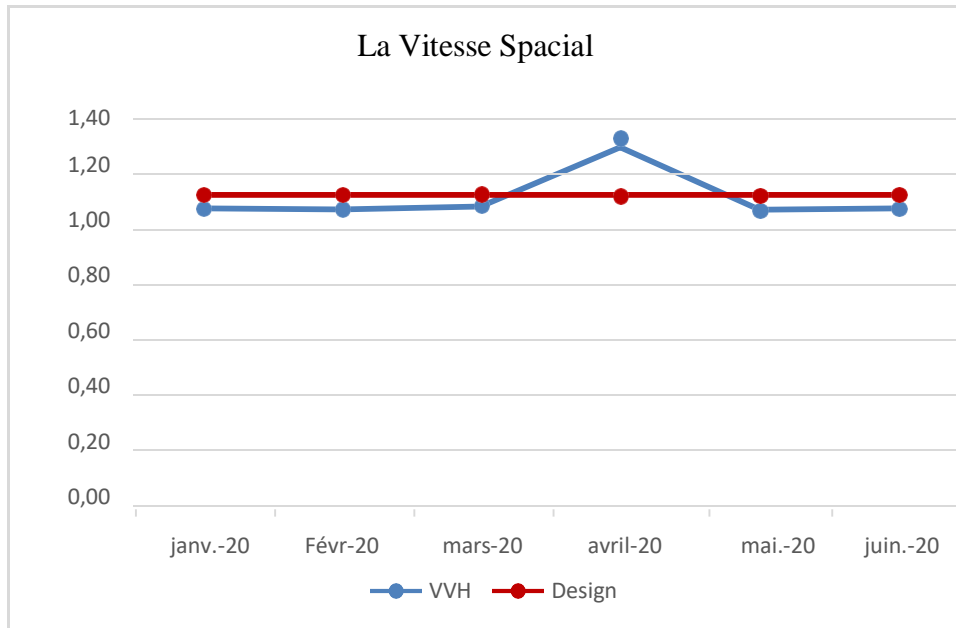


Figure IV.5 : Evolution de la vitesse spatiale.

IV INTERPRETATION DES RESULTATS

On constate que les valeurs de vitesses spatiales sont légèrement inférieures au design sauf une seule valeur celle du mois d'octobre à cause de l'augmentation de taux de marche de 80% à 100% (augmentation de débit de la charge).

IV.5.CHUTE DE TEMPERATURE LE LONG DU LIT CATALYTIQUE

La chute de température est déterminée par la formule suivante:

$$\Delta T_{\text{totale}} = \Delta T_1 (\text{premier réacteur}) + \Delta T_2 (\text{deuxième réacteur}) \dots \dots \dots (\text{Eq...7}).$$

$$\Delta T_1 = T_{1s} - T_{1e}$$

$$\Delta T_2 = T_{2s} - T_{2e}$$

Tableau IV.5: Chute de température le long du lit catalytique

Date	R1			R1		
	T ₁ ^e	T ₁ ^s	ΔT ₁	T ₂ ^e	T ₂ ^s	ΔT ₂
Janvier	114	139,9	25,9	120	128,1	8,1
Février	114	140	26	120	128,4	8,4
Mars	114	138	24	120	130,8	10,8
Avril	114	139,7	25,7	120	129	9
Mai	114	138,5	24,5	120	127,6	7,6
Juin	114	139,6	25,6	120	129,5	9,5
Design			37			5

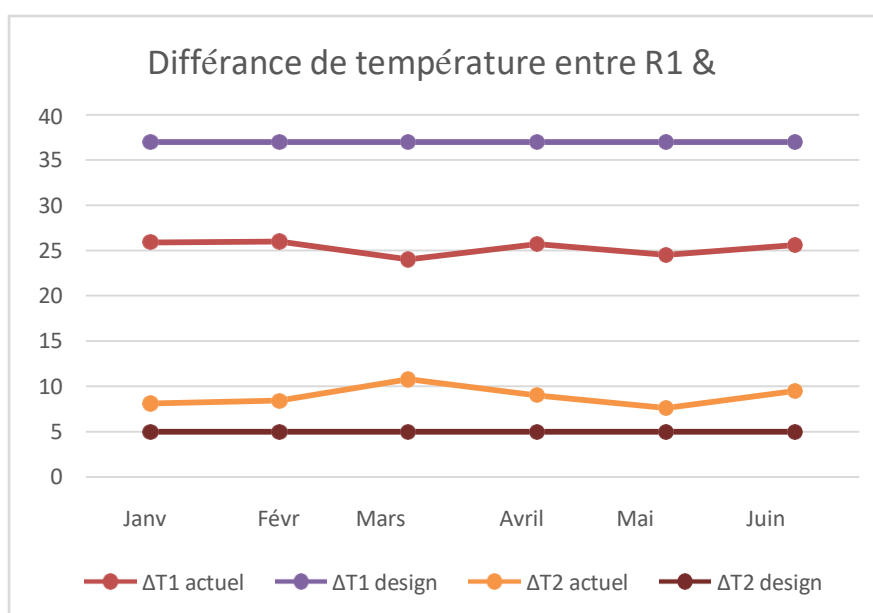


Figure IV.6 : chute de température le long de lit catalytique.

INTERPRETATION DES RESULTATS

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

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

IV.5.1 PERTE DE CHARGE LE LONG DU LIT CATALYTIQUE

Est déterminée par la formule suivante :

$$\Delta P_{\text{totale}} = \Delta P_1 (\text{premier réacteur}) + \Delta P_2 (\text{deuxième réacteur}) \dots \dots \dots (\text{Eq...8}).$$

$\Delta P_1 = P_1^s - P_1^e$ / P_1^s et P_1^e sont les pressions à la sortie et à l'entrée du premier réacteur successivement.

$\Delta T_2 = P_2^s - P_2^e$ / P_2^s et P_2^e sont les pressions à la sortie et à l'entrée du deuxième réacteur successivement.

Les résultats sont regroupés dans le tableau VI-6.

Tableau IV.6: Perte de charge le long du lit catalytique.

Date	R1			R2		
	P_1^e	P_1^s	ΔP_1	P_2^e	P_2^s	ΔP_2
Janvier	33,72	32,36	1,36	30,99	30,16	0,83
Février	33,7	32,33	1,37	30,96	30,16	0,8
Mars	34,66	33,35	1,31	30,97	30,16	0,81
Avril	35,21	33,18	2,03	31,4	30,17	1,23
Mai	34,26	32,67	1,59	31,26	30,15	1,11
Juin	33,96	32,39	1,57	31,12	30,16	0,96
Design			2			2

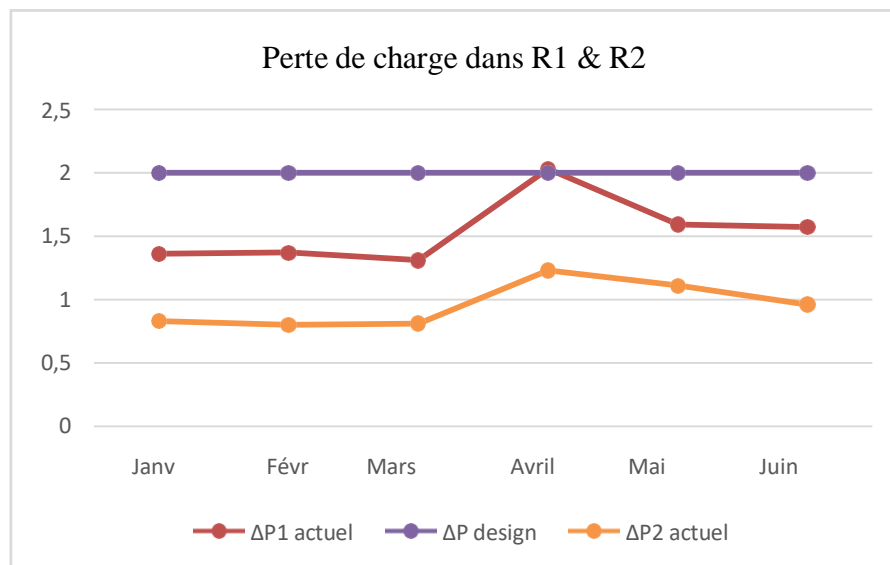


Figure IV.7: Perte de charge le long du lit catalytique.

INTERPRETATION DES RESULTATS

La perte de charge le long du lit catalytique ne dépasse pas le design.

IV.5.2 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'isomérisat légère mesuré durant la période 01/07/2016 au 31/12/2016.

Date	RON	RON garantie
Janvier	87.4	88.6
Février	86	88.6
Mars	88	88.6
Avril	86.4	88.6
Mai	88.2	88.6
Juin	87.6	88.6

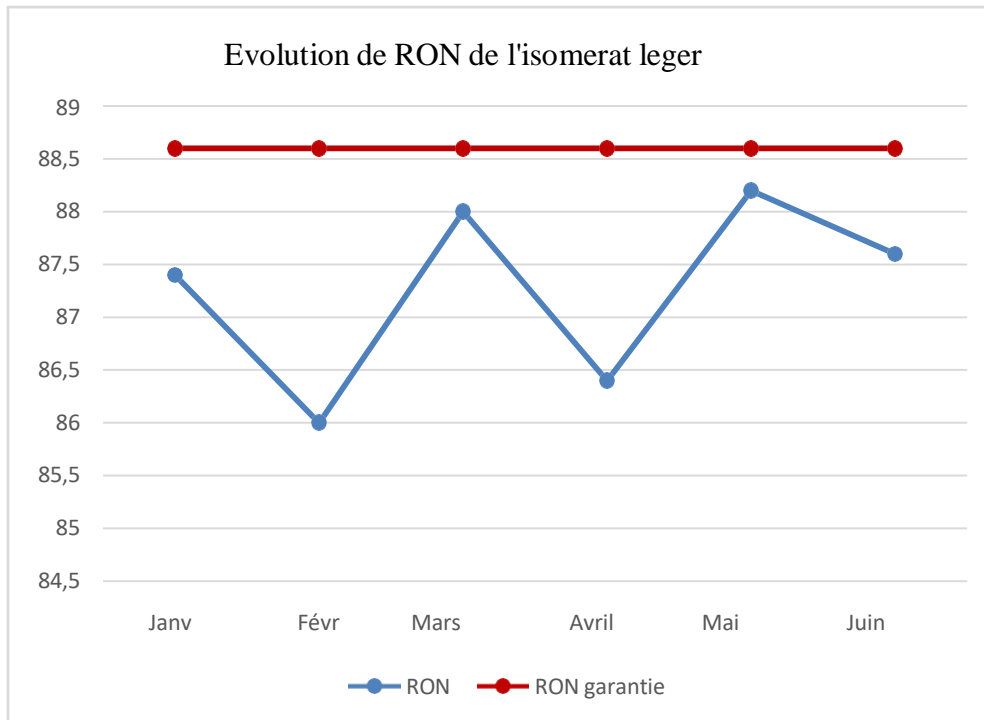


Figure IV.8 : Evolution de l'indice d'octane de tête DIH en fonction du temps.

Tableau IV.8: l'indice d'octane de l'isomérait légère mesuré durant la période 20/01/2023 au 20/06/2023.

Date	RON	RON garantie
Janvier	88,3	89
Février	87,1	89
Mars	88,6	89
Avril	87,8	89
Mai	88,8	89
Juin	88,5	89

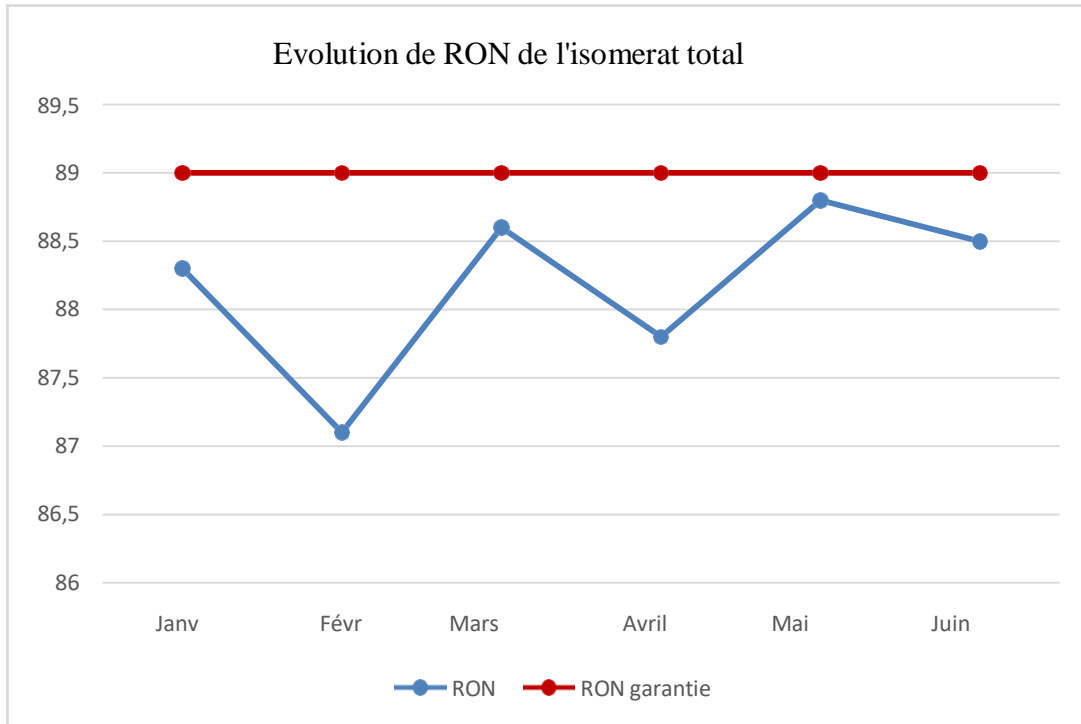


Figure IV.9 : Evolution de l'indice d'octane de l'isomérat total en fonction du temps.

INTERPRETATION DES RESULTATS

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 divers unités et les taux de conversions importants dans les deux réacteurs est à l'origine de ces résultats.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

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

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 tous ces paramètres et nous sommes intéressés à étudier les performances du catalyseur. Ces paramètres sont comme mentionnés précédemment, le débit de la charge à traiter, le rapport H₂/HC, les températures et les pressions des réacteurs, les taux de conversion...etc.

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 :

- On a les valeurs actuelles suivants: pour un indice d'octane NO=87-88 et le rendement de 87-92%, pour un indice d'octane NO=89 est de 98%, la grand différence entre les rendements dû au naphta pétrochimie
- Les paramètres de fonctionnement de l'unité (rapport H₂/HC, VVH, les taux de conversion) sont du même ordre que le design.
- Les bonnes valeurs du nombre d'octane obtenues sont dues à la grande activité de la fonction acide qui transforme les paraffines normales en ses homologues très branchées ayant d'excellents indices d'octane, par les réactions d'isomérisations.
- La fonction métal du catalyseur est en bon état car l'hydrogénation totale du benzène.
- il n'y a pas de craquage à cause de baisse température d'entrée de réacteur R2.

Le catalyseur ATIS-2L se désactive avec une vitesse très faible donc une longue durée de vie, est cette avantage est expliqué par:

- une baisse température à la sortie de réacteur R2 à cause de teneur basse en benzène.
- la teneur en eau très faible dans la charge et dans l'hydrogène entrant aux réacteurs.
- la température actuelle d'entré du réacteur R1 est acceptable et cela pour deux raisons, tout d'abord basse température et d'autre part nous a donné le produit avec les spécifications désiré.

Bibliographie :

- [1]K. TOUIKER, « ajustement du point final du kérosène, Unité de distillation atmosphérique (U10)- Raffinerie de Skikda (RA1K) », projet professionnel de fin de formation pour l'obtention du diplôme ingénieur spécialisé en raffinage, institut algérien du pétrole-Boumerdes, 2017, p 23.
- [2]K. BOUTELIATEN, «Amélioration des performances de l'unité Magnaforming-U100 de la raffinerie de Skikda », projet professionnel de fin de formation pour l'obtention du diplôme ingénieur spécialisé en raffinage, institut algérien du pétrole-Boumerdes, 2017, p 3.
- [3]A. MERABAT, «étude des performances du catalyseur E801/e803 de l'unité Magnaforming de Skikda», projet professionnel de fin de formation pour l'obtention du diplôme ingénieur spécialisé en raffinage, institut algérien du pétrole-Boumerdes, 2011, p 2.
- [4]Y. HADIBY, «amélioration de la section de régénération de l'unité d'isomérisation du naphta léger (701/703) de la raffinerie de Skikda par l'installation d'un four à gaz», projet professionnel de fin de formation pour l'obtention du diplôme ingénieur spécialisé en raffinage, institut algérien du pétrole- Boumerdes, 2019, p 10.
- [5]I. HAMMADI, «Simulation et optimisation de la production des aromatiques par combinaison des reformats des unités de reforming I et II de la raffinerie de Skikda (RA1k)», projet professionnel de fin de formation pour l'obtention du diplôme ingénieur spécialisé en raffinage, institut algérien du pétrole-Boumerdes, 2011, p 5.
- [6]I. SAADI, «Minimisation des pertes en propane et butane au niveau de l'unité 30 du gas-plant de la RA1K», projet de fin d'étude pour l'obtention du diplôme master en génie de l'environnement, université Badji Mokhtar-Annaba, 2011, p 17.
- [7]I. HALLOUCHE, «La correction de la couleur des aromatiques par la terre décolorante au niveau de l'unité d'extraction des aromatiques, raffinerie de

Skikda», projet de fin d'étude pour l'obtention du diplôme master en génie chimique, université de Skikda, 2017, p 20.

[8]B. BOULAHJAL, «Profile de température dans la chaudière», projet professionnel de fin de formation pour l'obtention du diplôme ingénieur spécialisé en raffinage, institut algérien du pétrole-Boumerdes, 2017, p 15.

[9]: IFP Training « Traitement des coupes légères et des distillats moyens » École nationale supérieure du pétrole et des moteurs (2015).

[10]: Cours de raffinage IAP Dr. Mimoun.

[11]: Groupe Samsung Engineering « Manuelle opératoire pour unité d'isomérisation du naphta léger-i (Unité N0 : 701) RA1K ». Projet de réhabilitation et adaptation de la raffinerie de Skikda (2013).

[12]: P. WUITHIER. Raffinage et génie chimie (Tome 1 et 2). Edition Technip, 1972.

[13]: Formation N AXENS NHT Isom Skikda Section 2 NHT

[14]: Groupe Samsung Engineering « Manuelle opératoire pour unité d'hydrotraitement du naphta léger-i (Unité N0 : 700) RA1K ». Projet de réhabilitation et adaptation de la raffinerie de Skikda (2013).

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

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

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

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

[19]: J. VILLERMAUX : Génie de la réaction Chimique; Conception et fonctionnement des réacteurs.

Edition Lavoisier. Paris 1982.

Bibliographie

- [20]: J. f. LEPAGE : Catalyse de Contact. Edition TECHNIP. Paris 1971
- [21]: The Mecanism of Catalytic Cracking advances in chemistry series.
- [22]: CHRISTINE TRAVERS : Isomérisation des paraffines légères. Le Raffinage du Pétrole. Edition TECHNIP. Paris 1994.
- [23]: NENITZESCU D.S et DRAGAN A : Chem. Ber 1932.
- [24]: CIAPETTA F.G, HUNTER J.B: Ind. Eng. Chem 1953.
- [25]: G.LEFEVRE Grandes réactions de transformation chimique des hydrocarbures. Edition TECHNIP.Paris 1978.
- [26]: Documentation Interne RA1K, manuel operating.2014.
- [27]: Jean-Claude Guibet, Carburants liquides ; Techniques de l'Ingénieur, traité Génie énergétique référenc:
BE 8 545.