

## **I. Introduction :**

Etant donné le durcissement des spécifications des essences automobiles surtout sur le plan protection de l'environnement (suppression du plomb, réduction des teneurs en aromatique et benzène), une adaptation de l'outil de raffinage Algérien s'avère nécessaire. A moyen terme la société NAFTEC prévoit la suppression des alkyles du plomb des essences du marché national. De part le monde, les nouvelles spécifications ont conduit les sociétés de raffinage à faire des investissements en matière d'équipements et de reconfiguration de leurs schémas de production des carburants afin de préserver leurs parts de marché.

C'est dans ce cadre qu'une unité d'isomérisation du naphta légère (LRSN) à la raffinerie d'Arzew est examinée ici.

## **II. Historique :**

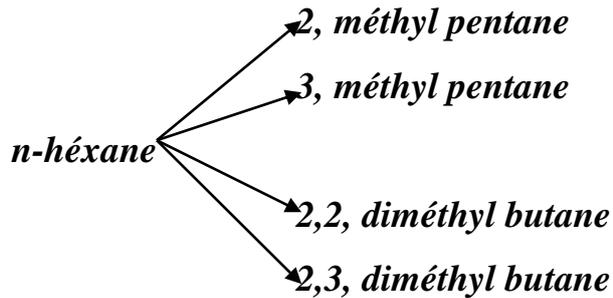
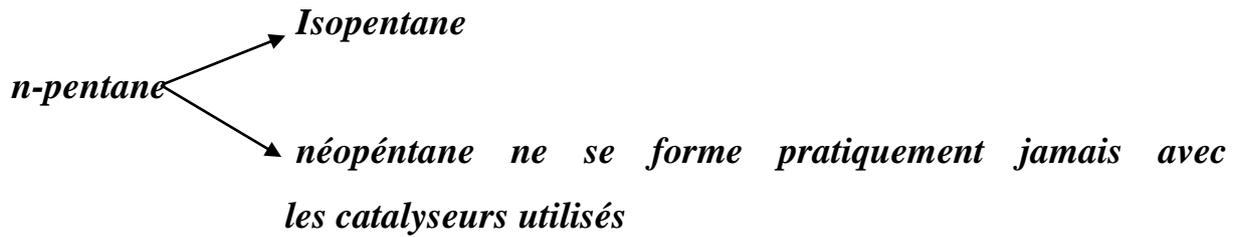
Dès les années 30, on a réussi à isomériser les paraffines normales en isoparaffines au moyen de système catalytique, les besoins en combustible pour avions ayant un indice d'octane élevé, pendant la 2<sup>ème</sup> Guerre Mondiale ont donné un élan supplémentaire à la recherche sur l'isomérisation des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

## **III-Isomérisation des paraffines**

### **III.1-But :**

La réaction d'isomérisation permet de transformer les paraffines normales à 5 et 6 atomes de carbone de faible indice d'octane en isoparaffines présentant des indices d'octane plus élevés, (voir tableau II. 1).

Les différents isomères sont les suivants:



### III.2-Thermodynamique de la réaction :

La réaction d'isomérisation est une réaction très faiblement exothermique ( $\Delta H = -4$  à  $-20$  KJ/mole), c'est une réaction équilibrée, qui s'effectue sans variation de nombre de mole et n'est donc pas influencée par des variations de pression, les courbes d'équilibres thermodynamiques montrent que les isomères les plus intéressantes d'un point de vue de l'indice d'octane industriellement, il faudra donc travailler à la plus basse température possible afin d'obtenir le maximum d'isomères d'indice d'octane élevé. (Figure II. 1)

Ces considérations thermodynamiques impliquent que les catalyseurs les plus adaptés pour cette réaction doivent être suffisamment actifs pour pouvoir travailler à la plus basse température possible.

### III.3- Les catalyseurs :

De nos jours, on distingue deux principaux types de catalyseurs :

- Catalyseurs bi-fonctionnels métal/support : le métal utilisé est du platine déposé sur un support d'alumine. Ce type de catalyseur nécessite une halogénéation au chlore. Ces catalyseurs se caractérisent par une activité élevée, ce qui permet d'opérer à des températures relativement basses (120 à 160°C). ces catalyseurs nécessitent le pré traitement de la charge.

Les catalyseurs actifs pour les réactions d'isomérisation sont des catalyseurs à caractère **fortement acide** permettant la formation d'espèces intermédiaires très actives qui conduisent aux structures isomérisées recherchées.

Ils sont constitués :

- **d'alumine** de grande surface **fortement chlorée** (8 à 15 % en masse) qui apporte l'acidité exigée pour l'isomérisation.
- **de platine** (0,3 à 0,5 % en masse) 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 ».

- Catalyseurs zéolithiques bi fonctionnels : l'utilisation de ces catalyseurs moins actifs nécessite d'opérer à des températures moyennes (250 à 270°C), cependant ils présentent l'avantage d'être résistants aux poisons tels que le soufre et l'eau, ce qui évite le pré traitement de la charge.

Les zéolithes sont des silices alumines cristallisées auxquelles on peut conférer un caractère très acide. Ces catalyseurs contiennent du platine dispersé et sont mis en œuvre sous atmosphère d'hydrogène.

Moins exigeants que les alumines chlorées vis à vis de la présence d'impuretés (eau, soufre), ces catalyseurs sont cependant moins actifs et doivent en conséquence être utilisés à des températures plus élevées de l'ordre de 250°C pour obtenir des vitesses de réaction acceptables.

Il en résulte une conversion plus faible des nP en iP qui conduit, le plus souvent à mettre en œuvre le recyclage des nP non transformées pour atteindre des indices d'octane suffisamment élevés.

#### III.4- Conditions opératoires et performances :

Les deux types de catalyseurs étant intrinsèquement différents, notamment du point de vue de l'acidité, ils sont employés dans des conditions bien distinctes. Le tableau suivant résume et donne les performances obtenues, en matière de RON du produit.

**Tableau N°2 : conditions opératoires du procédé d'isomérisation selon le type de catalyseur.**

Type de catalyseur	Platine sur Alumine chlorée	Platine sur Zéolithe
Température (°C)	120 – 180	250 – 270
Pression (bar)	20 – 30	15 – 30
VVH (h <sup>-1</sup> )	1 – 2	1 – 2
H <sub>2</sub> / HC (mol / mol)	0,1 – 2	2 – 4
RON du produit	83 – 84	78 – 80

Le catalyseur platine sur alumine chlorée peut être opéré en phase gazeuse ( $H_2 / HC > 0,5$  ;  $P = 20$  bar), soit en phase mixte ( $H_2 / HC < 0,1$  ;  $P = 30$  bar), ces dernières conditions ne nécessitant pas de compresseur de recyclage sur l'hydrogène conduisent à une meilleur économie de procédé.

Le catalyseur platine sur alumine chlorée, travaillant à des températures plus faibles, conduit à des indices d'octane plus élevés d'environ 5 points que les catalyseurs zéolithiques, en particulier parce qu'il produit des quantités plus importantes d'isomères à haute indice d'octane, tels que l'iso pentane et 2, 2- diméthylbutane.

Hydrocarbure	T <sub>eb</sub> (°C)	RON	MON
Isobutane	-12.2	100	99
n-butane	-0.6	94	89.1
Isopentane	27.8	92.3	90.3
n-pentane	36.1	61.7	61.9
Diméthyl-2,2 butane	50	91.8	93.4
Diméthyl-2,3 butane	58	100.5	94.3
Méthyl-2 pentane	60	73.4	73.5
Méthyl-3 pentane	63	74.5	74.3
n-hexane	69	24.8	26
Diméthyl-2,2 pentane	89.5	92.8	93
Diméthyl-2,3 pentane	-	91.1	89
Diméthyl-2,4 pentane	90	83.1	82
Diméthyl-3,3 pentane	86	80.8	84
Méthyl-2 hexane	-	42.4	45
Méthyl-3 hexane	91.4	52	55.8
Ethyl-3 pentane	-	65	69.3
Triméthyl-2,2,3 butane	81	112.1	101
n-heptane	-	0	0
Benzène	80	108	98
Toluène	110.6	120	103
Ethyl-benzène	132	107	98
Xylènes	-	103-118	110-115
Cumène	152	132	99
Pentène-2	-	98	80
Hexènes	-	96	80
Heptène-3	-	90	78.8

Tableau II. 1. Indice d'octane des hydrocarbures purs

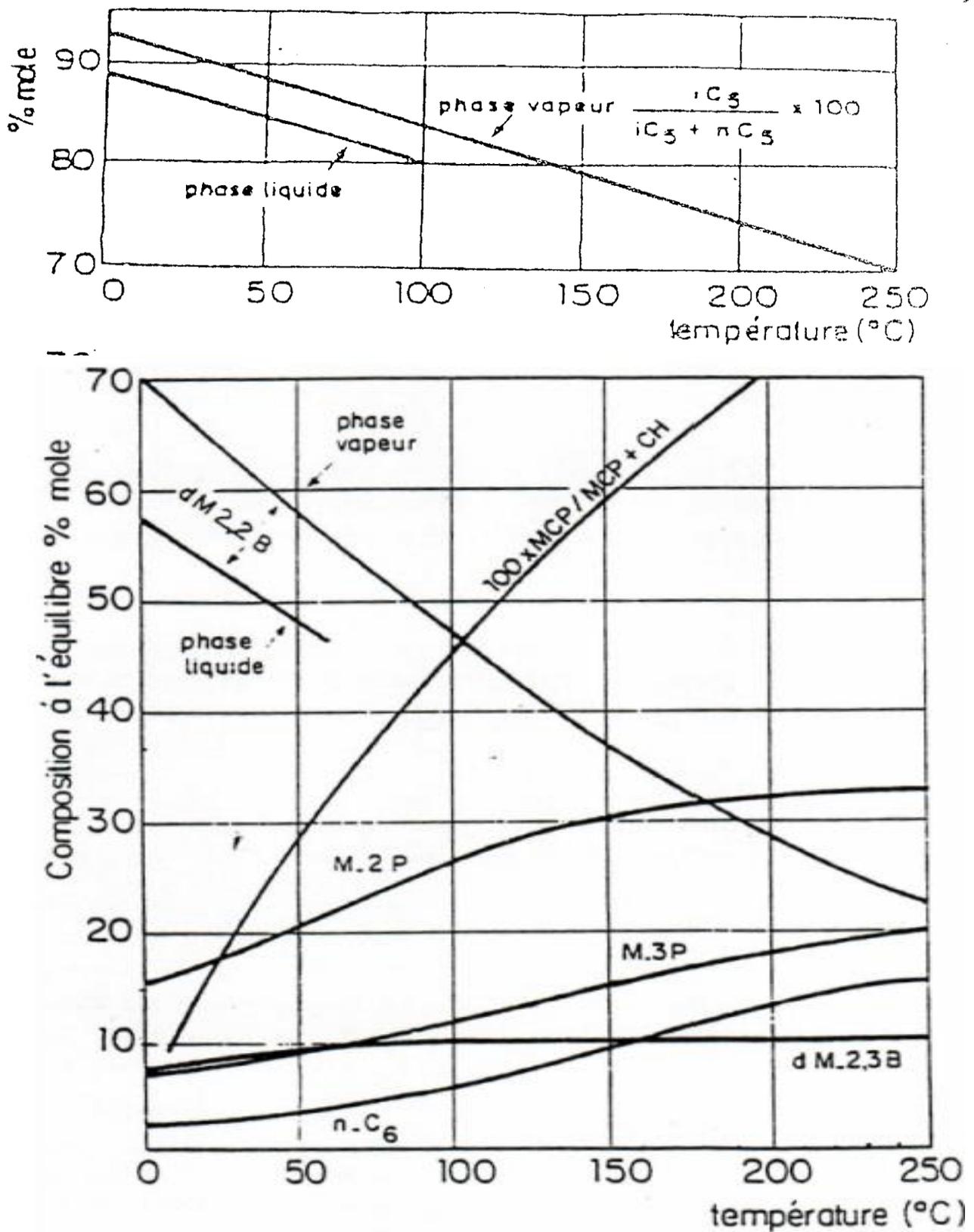


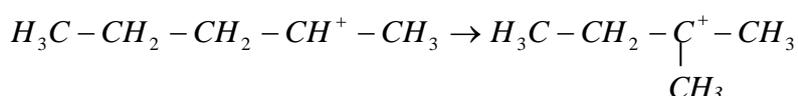
Figure II-1 Répartition thermodynamique en phase vapeur des isomères de C<sub>5</sub> et C<sub>6</sub> en fonction de la Température.

**III.5- Mécanisme de la réaction :**

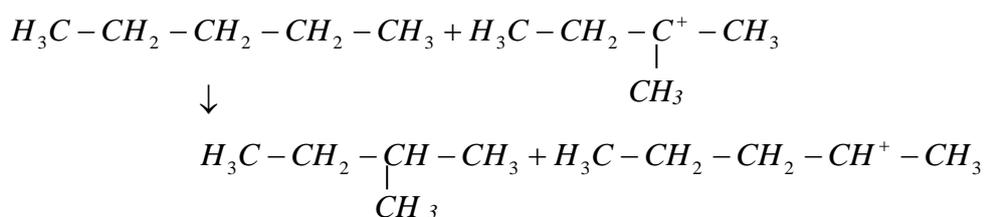
Quelque soit le type de catalyseur utilisé, l'intermédiaire de la réaction est un carbocation, cependant, le mécanisme réactionnel dépend de la nature du catalyseur. Pour les catalyseurs très acides, il est admis que le mécanisme est mono fonctionnel acide et que dans ce cas la formation du carbocation se fait par arrachement d'hydrure à la paraffine suivant le schéma ci-dessous:



Réarrangement du carbocation secondaire en un carbocation tertiaire plus stable:



Formation de l'iso paraffine par transfert d'hydrure H

**III.6- Aspect cinétique :**

L'étude cinétique de réaction d'isomérisation montre que:

- Le mécanisme mono fonctionnel acide est caractérisé par des valeurs d'énergies d'activation de l'ordre de 40 à 50 KJ/mole, par un ordre apparent en hydrocarbures égale à 1 et par un ordre apparent en hydrogène nul.
- Le mécanisme bifonctionnel est caractérisé par des valeurs d'énergies d'activation de l'ordre de 105 à 135 KJ/mole, par un ordre en H<sub>2</sub> compris entre 0 et 1.

Par ailleurs, suivant le type de mécanisme invoqué, les sélectivités obtenues sont différentes, ainsi dans le cas de n-héxane, lorsque l'isomérisation procède par un mécanisme Mono fonctionnel acide, seul le 2,2-diméthylbutane apparaît comme produit secondaire, le 2,3-diméthylbutane et les méthypentanes apparaissant comme produits primaires. Par contre, lorsque l'isomérisation

s'effectue par mécanisme bifonctionnel, seuls les méthypentanes apparaissent comme produits primaires de réaction.

### **III. Caractéristique des procédés d'isomérisation**

#### **IV.1- Les Charges :**

Les procédés d'isomérisation sont relativement flexibles vis-à-vis des charges utilisées. Les charges C<sub>5</sub>/C<sub>6</sub> utilisées sont issues de la distillation directe du pétrole brut. En générale le point de coup de distillation de la charge est maintenu autour de 70°C, 80°C pour éviter la présence de quantité importante de benzène, de cyclohexane et d'hydrocarbures contenant plus de 7 atomes de carbone. En effet, la présence de ces composés dans la charge de l'unité d'isomérisation entraînent des pertes en rendement ou en octane de l'isomérisat, c'est pourquoi les teneurs généralement admises dans les charges sont de 2% pour le benzène, de 1% à 2% pour le cyclohexane et inférieure à 2% pour les hydrocarbures en C<sub>7</sub><sup>+</sup>.

#### **IV.2- Les procédés d'isomérisation mettant en oeuvre le catalyseur Pt/alumine chlorée :**

Les conditions opératoires du catalyseur utilisées pour ces procédés sont:

$$T^{\circ} = 150-180C^{\circ}$$

$$P = 20-30\text{bar}$$

$$VVH = 1-2\text{h}$$

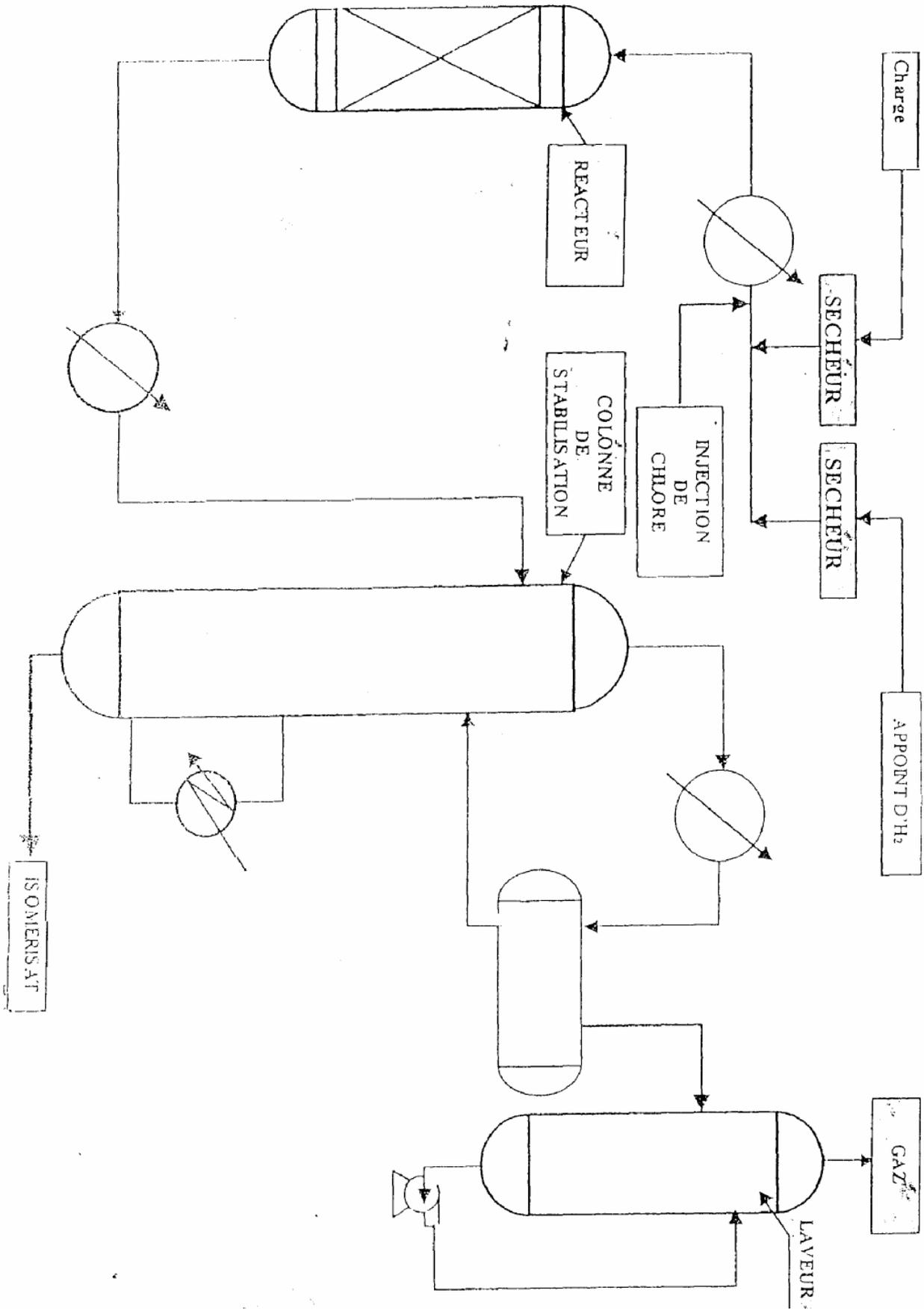
$$H_2/HC = 0.1-2 \text{ mol/mol}$$

Dans ces conditions les NO obtenus sont de l'ordre de 83-84, suivant les charges. Le schéma du procédé d'isomérisation est présenté par la figure (II.2). Il faut essentiellement remarquer les sécheurs de La charge et de l'hydrogène, l'injection de chlore en continu pour maintenir l'espèce active à la surface du catalyseur en utilisant le CCl<sub>4</sub> (UOP et IFP) ou le HCl, et le ballon laveur permettant d'éliminer le HCl présent dans le gaz.

Dans le procédé UOP la chloration du catalyseur est faite ex-situ ce qui nécessite de prendre des précautions particulières au moment du changement.

Les effluents typiques obtenus avec ce procédé sont données dans le tableau (II .2) on les remarque les quantités importantes produites d'iso pentane est de 2.2 diméthylbutane .

Figure II-2 Schéma du procédé d'isomérisation utilisant les catalyseurs Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Chlorée



Composant	Catalyseur Pt/alumine		Catalyseur zéolithique	
	Charge (%pds)	Isomérat	Charge (%pds)	Isomérat
Butane	0.4	1.8	0.7	1.8
Iso pentane	21.6	34.9	24.1	40.0
N pentane	26.5	14.0	39.6	23.1
Cyclopentane	1.4	1.4	2.4	2.1
Dim 2.2-butane	0.9	13.4	1.3	6.6
Dim 2.3-butane	2.2	4.6	2.0	2.7
M 2-pentane	13.1	13.7	13.1	11.0
M 3-hexane	10.2	7.8	7.5	7.2
n-héxane	18.6	5.1	7.8	4.9
M-cyclopentane	2.8	1.6	0.9	0.6
Cyclohexane	0.4	1.4	0.2	-
Benzène	1.9	0	0.4	-
C7	0	0.3	-	-
Densité à 15°C	0.652	0.646	0.643	0.640
ON	70	83	73	81

Tableau (II.2) les performances typiques obtenues avec le catalyseur Pt/alumine et le catalyseur zéolithique

#### IV.3-Procédés mettant en oeuvre le catalyseur Pt/zéolithe

Les conditions opératoires du catalyseur sont

$T^{\circ} = 250 - 270C^{\circ}$

$P = 15-30\text{bar}$

$VVH = 1-2h^{-1}$

$H_2/HC = 2- 4 \text{ mol/mol}$

Dans ces conditions les NO obtenus sont de l'ordre de 78-80 suivant les charges. Le schéma du procédé est présenté par la figure (II.3), il faut ici remarquer l'absence des sécheurs de la charge et de l'hydrogène, d'appoint en chlore et de ballon laveur. Par ailleurs on note la présence d'un compresseur permettant de recycler l'hydrogène.

Les effluents typiques obtenus avec ce catalyseur sont donnés dans le tableau (II.2), on notera l'indice d'octane plus faible obtenu avec ce type de procédé lié à une production plus faible d'iso pentane et de 2,2 diméthylbutane (limitation thermodynamique due à une température de fonctionnement plus élevée).

Si ces procédés donnent en une passe des performances moyennes, il est possible pour obtenir le maximum d'octane, de recycler les n paraffines non converties voir même les isomères mono branchés de plus faible indice d'octane figures (II.4 et II.5), avec un arrangement le plus complet on peut atteindre des indices d'octane de 9 au détriment, bien évidemment, de l'économie du procédé.

C'est l'arrangement avec deisohexaniseur qui donne le meilleur compromis, en effet il permet d'obtenir après recyclage du n-héxane non transformé et des méthypentanes, des NO pratiquement équivalents avec les deux types de catalyseurs. Cet arrangement est d'autant plus intéressant que la charge contenant beaucoup de C<sub>6</sub>.

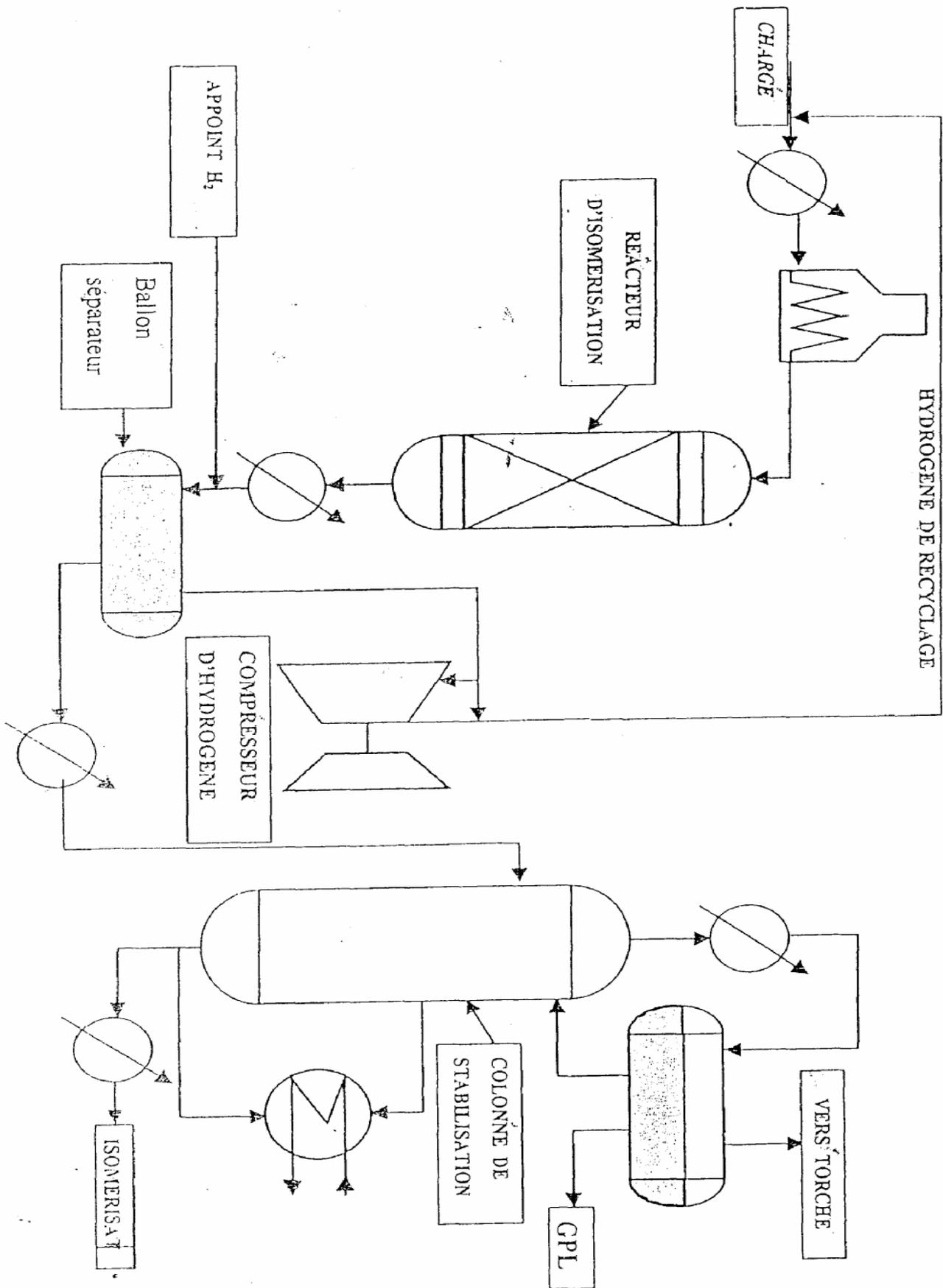


Figure II-3 Schéma du procédé d'isomérisation utilisant les catalyseurs Pt/ZEO/LTHES

#### IV.4- Procédés d'isomérisation avec recyclage

Pour pouvoir recycler les n-paraffines non transformés et éventuellement comme dans l'arrangement décrit précédemment, les isomères mono branchés, il faut séparer ces composés des

Isomères débranchés.

La séparation peut être effectuée soit par distillation avec des colonnes de distillation de taille importante (dépentaniser, deisohexaniseur...) consommant de grandes quantités d'énergie, ou par adsorption sur tamis moléculaires, UOP présente un schéma de procédé intégrant une section d'isomérisation avec un catalyseur Pt/zéolithe et une section séparation n/iso sur tamis moléculaire, c'est TIP (total isomérisation process) dont l'influent type et le schéma du procédé sont respectivement présente dans le tableau (II.3) et figure (II.4)

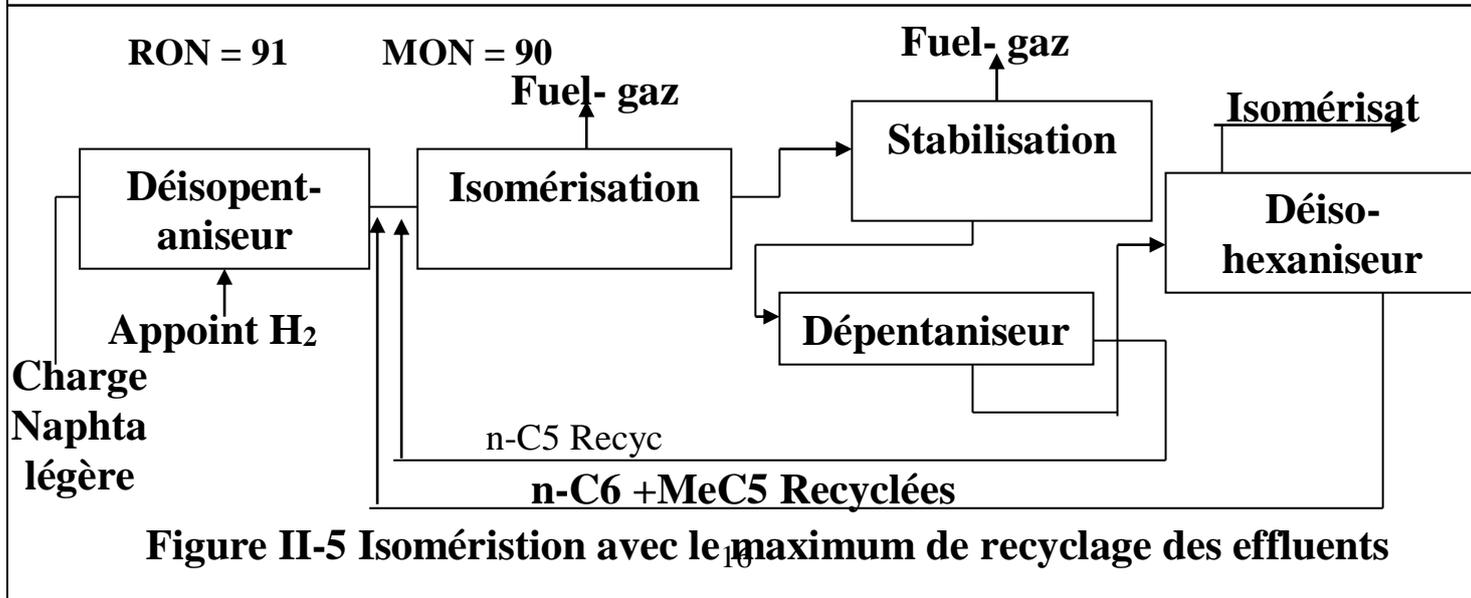
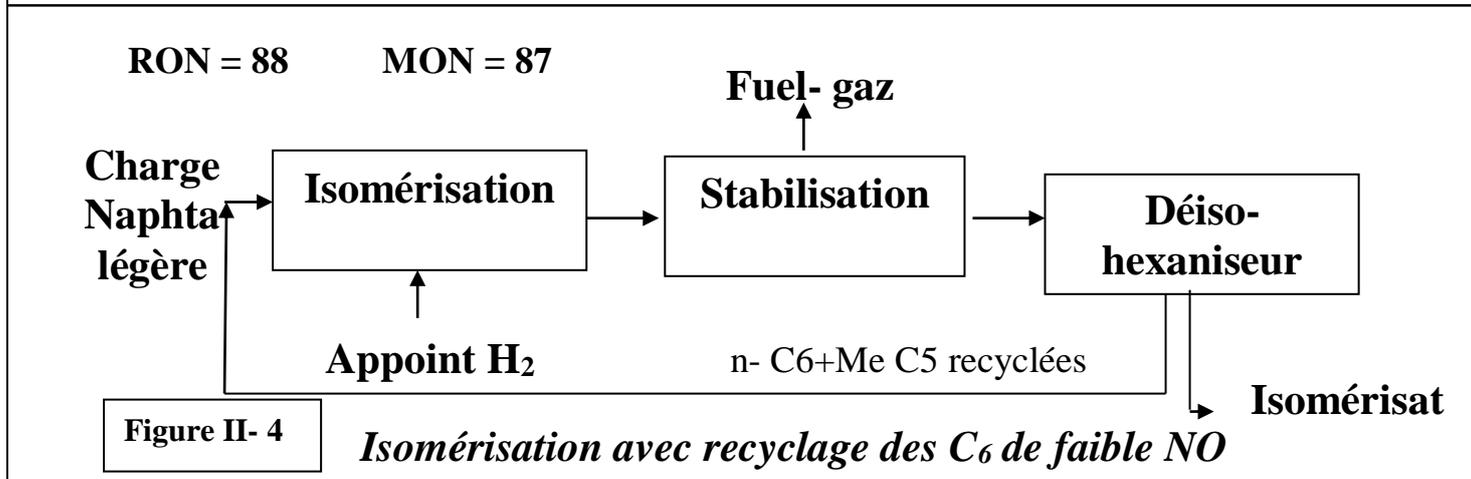
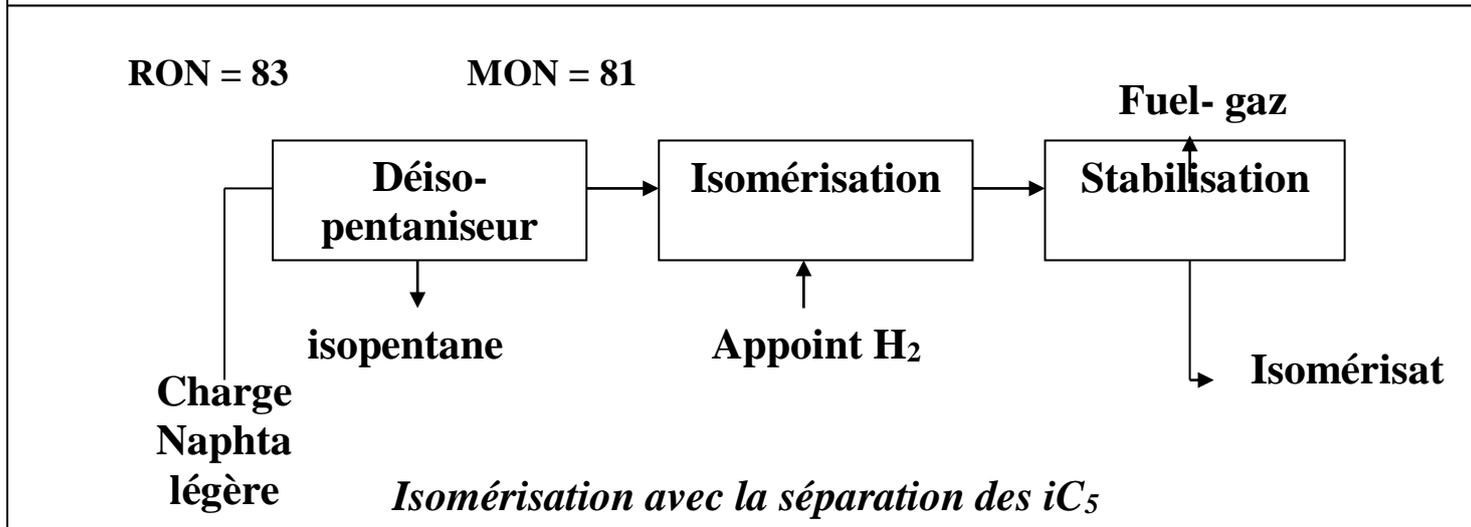
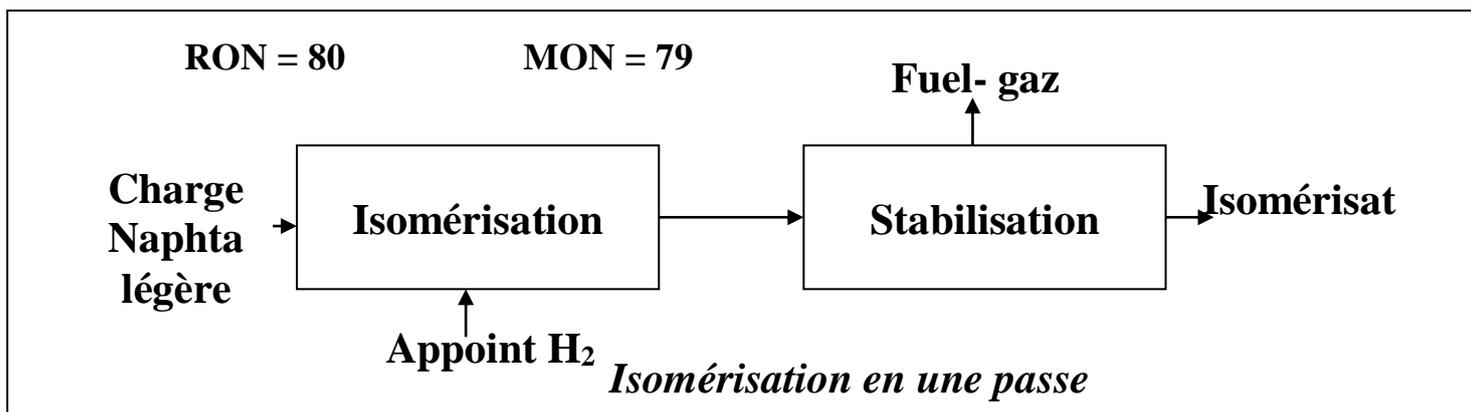
La désorption des n-paraffines adsorbés sur le tamis est réalisée à l'aide d'hydrogène chaud.

Le TIP Figure (II-6) opère en phase vapeur à des pression relativement faible(14-35bar) et à des températures entre 200et 340C°, cette intégration est irréalisable dans le cas des procédés utilisant les catalyseurs Pt/alumine chloré justement à cause de cette température relativement élevée.

Récemment, l'IFP a mis au point deux procédés de séparation sur tamis moléculaire IPSORB Figure (II-7) qui peut être utilisé après une section d'isomérisation comprenant soit le catalyseur zéolithique, soit le Pt/alumine chlorée.

La désorption du tamis moléculaire est réalisée par l'effluent sortie en tête du déisopentaniseur et non plus par de l'hydrogène (figure II.5) l'existence d'isopentane, les conditions opératoires utilisées sont beaucoup plus souples que dans le cas du TIP, en partant d'une charge de ON =70, on obtient un effluent de ON=90 avec l'alumine chlorée et un RON=88 avec le catalyseur zéolithique.

La deuxième version des procédés IFP: 1-IEXORB (figure II.8) qui utilise la même technique de séparation sur tamis moléculaire, mais pour la désorption des paraffines linéaires adsorbées par le tamis, l'hexane est utilisé.



	Charge (% Pds)	Produits stabilité (%pds)
Butane	3.2	1.6
i- butane	22.6	5.8
n- butane	29.5	1.5
Cyclopentane	2.5	2.2
Dirn 2,2,butane	0.5	9.1
Dim 2, 3butane	1.8	44
M 2-pentane	12.3	15.5
M 3-pentane	8.0	10.2
n-hexane	13.7	0.1
M cyclopentane	3.9	2.4
Cyclohexane	0.4	0.7
Benzène	1.5	0.0
C7	0.1	0.5
RON clear	72	89
MON clair	69	86

Tableau (II.3) : procédé TIP charge et effluent (% massique)

Les tableaux (II.4 et II.5) donnent les ON d'isomérisation obtenues par les différents procédés d'IFP et d'UOP utilisant les deux types de catalyseur.

Type	Description	NO de l'isomérisation		ΔNO
		Pt/alumine	Pt/zéolithe	
1	Isomérisation sans recyclage	83	80	3
2	Ajout d'un déisopentane	84	82	2
3	Convention à l'IPSORB	90	88	2
4	Convention à l'HEXORB	92	90	2

Tableau (II.4) octane de l'isomérisation obtenu par les procédés (IFP)

Type	Description	NO de l'isomérisation		$\Delta$ NO
		Pt/alumine	Pt/zéolithe	
1	Isomérisation sans recyclage	81-84	76-79	5
2	Convention à TIP*	90	88	2
3	Isomérisation sans recyclage +DIH*	89	86	3
4	PENEX-DIH pentane PSA+	90	94	3

Tableau (II.5) octane de l'isomérisation obtenue par les procédés (UOP)

\* : charge à NO 70

+ : convention à PENEX+ déisohexaniseur avec la séparation du pentane par adsorption pour recyclage.

On remarque qu'avec une même charge qui a un indice d'octane de 70, traitée avec le Pt/alumin l'isomérisation obtenue à un indice d'octane différent à celle qui a été traitée avec le Pt/zéolithe, la différence est due aux conditions opératoires qui sont moins sévères dans le premier cas.

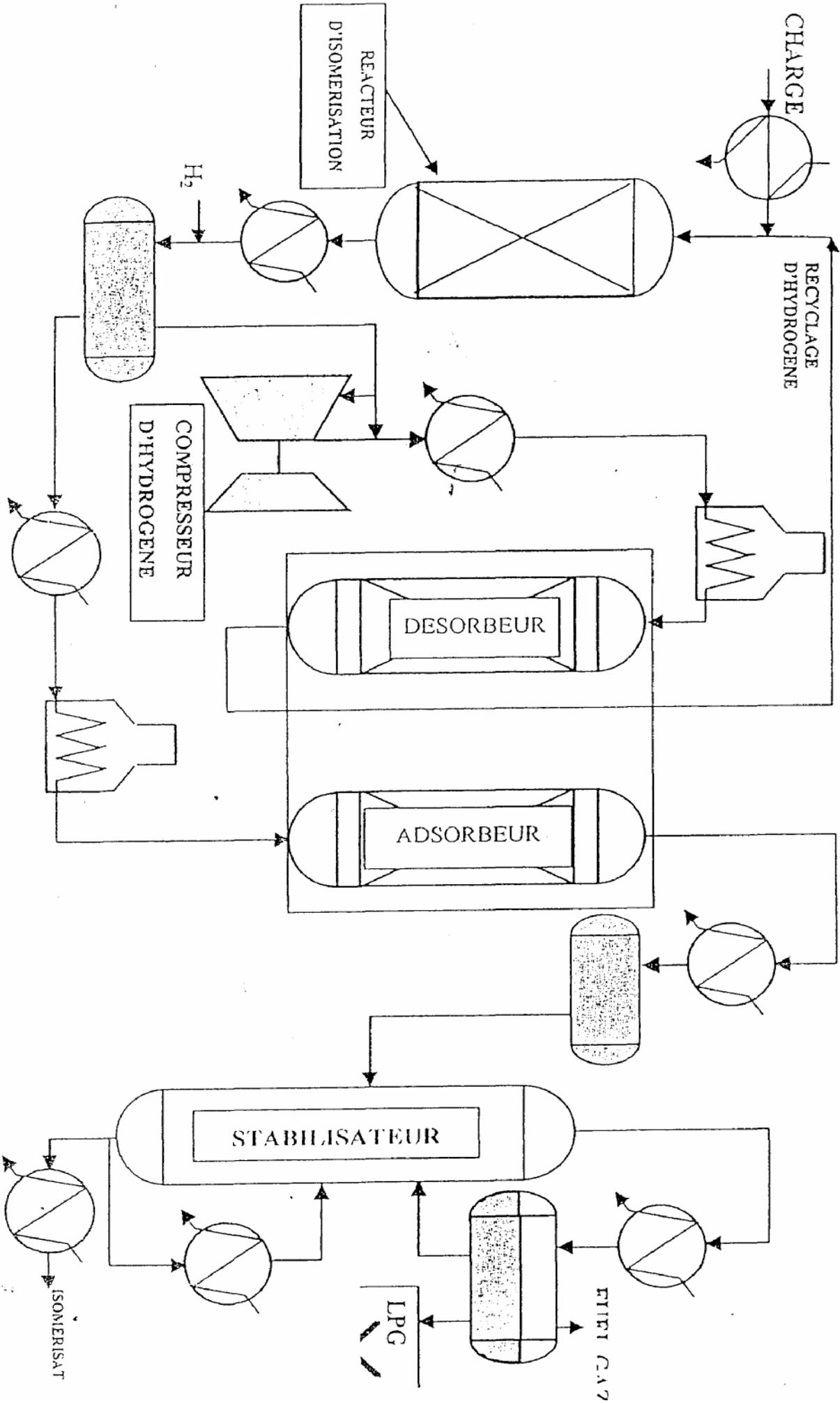


Figure II-6 Schema de principe du procédé (TIP) d'isomérisation

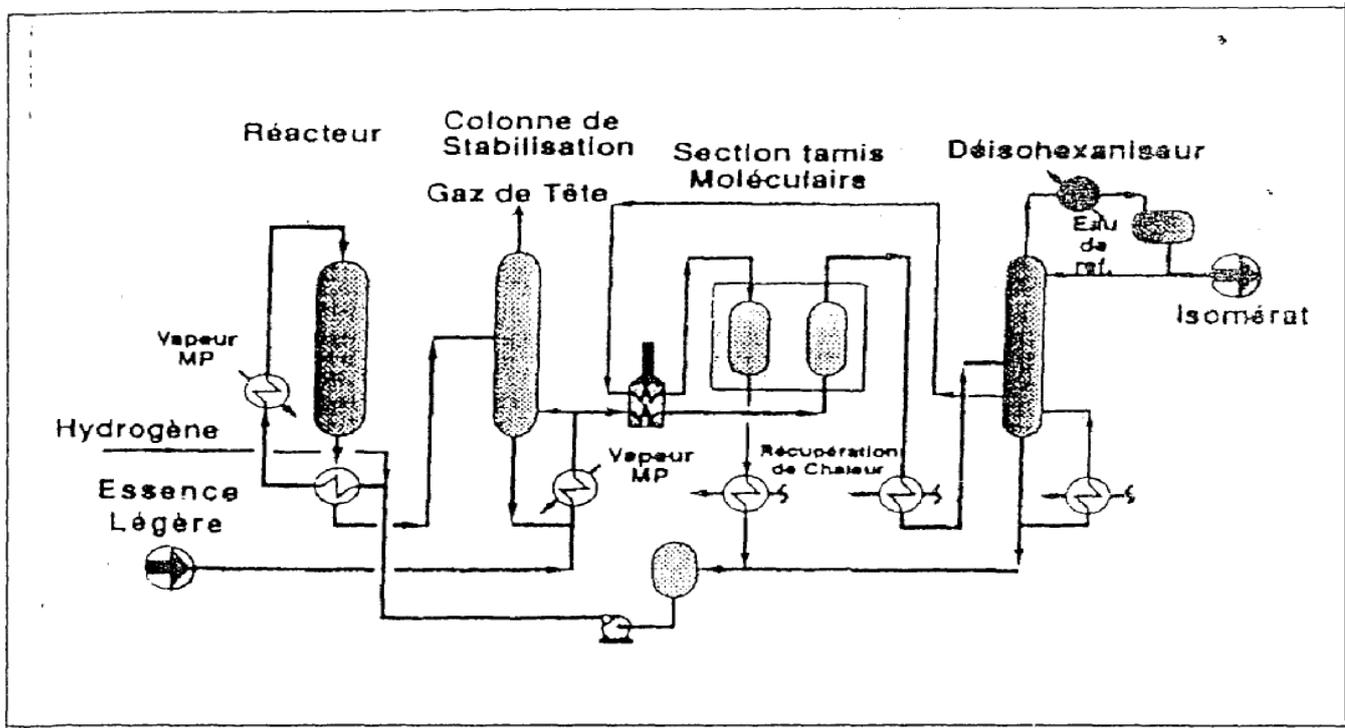


Figure II-7 Schéma de principe du procédé IPSORB

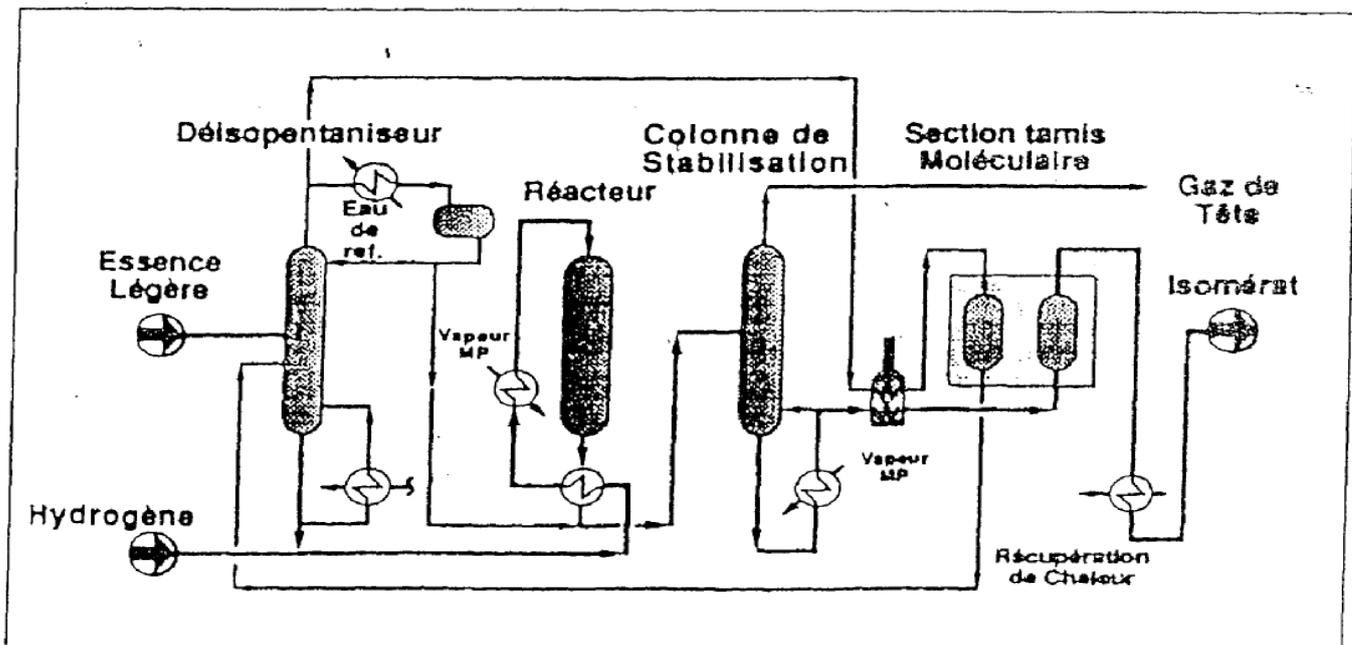


Figure II-8 Schéma de principe du procédé HEXOROB

**V- LES DIFFERENTS PROCÉDES D'ISOMERISATION**

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

**V.1 Procédés en phase liquide sur catalyseur au chlorure d'aluminium****V.1.1-Procédé Isomate: (Standard Oil Co. Indiana,):**

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

Ce procédé travail à une température d'environ 120C°, pression totale d'environ 50 à 60 atm, alimentation en H<sub>2</sub> : 10 à 18 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> de charge au réacteur.

Le NO de produit obtenu pour une charge mixte C<sub>5</sub> et C<sub>6</sub>  
RON= 83(RON+3 cm<sup>3</sup>/gal PTE= 97)

Et MON= 81(MON+3 cm<sup>3</sup>/gal PTE = 98).

**V.1.2-Procédé en phase liquide (Shell Développement Co.) :**

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

Les conditions opératoires sont :

- Température du réacteur: 80-100C
- Pression du réacteur : 21atm
- Pression partielle d'H<sub>2</sub> :4.3atm minimum
- H2 dans la charge: 1.3 (%mol)
- HCL dans la charge: 5 (%pds)
- AlCl<sub>3</sub> dans le catalyseur: 3 (%pds)
- Rapport cat/HC: 1 volumique
- Temps de contact moyen: 12 min

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

**V.1 .3-Procédé bass temperature: (Esso Research and Engineering Co):**

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

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

RON + 3 cm<sup>3</sup>/gal PTE = 98-98.5

MON + 3cm<sup>3</sup>/gal PTE = 101.0-101.5

**V.2- Procédé d'isomérisation en phase vapeur sur catalyseurs d'hydrogénation sur support « acide»****V.2. 1-Procédé pentafining (The Atlantic Refining Co):**

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

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

Le produit obtenu à un RON : 70.4 à 76.2

RON + 3cm<sup>3</sup>/gal PTE = 91.8 à 95.

**V.2.2-Procédé iso-Kel (M. W.Kellogg Co):**

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

Il travail avec:

- Une température entre 370-450C°
- Une pression entre 7-50 Kg/cm<sup>2</sup>
- Recyclage H<sub>2</sub> : 260-1050 m<sup>3</sup> T PN/m<sup>3</sup> de charge
- Vitesse spatiale : 1-10 (M/H/M)

Les NO des produits obtenus sont les suivants:

RON claire: 78-85.7

RON éthyle (+3cm<sup>3</sup>/gal) :95-99.6

### **V 2.3-Procédé isomérate (Pure Oil Co) :**

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

- Température < 400C°
- Pression < 55 KG/Cm<sup>2</sup>

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

### **V.2.4- Procédé PENEXE (UOP) :**

Ce procédé est conçu pour traiter séparément les coupes C<sub>5</sub> et C<sub>6</sub> dans deux réacteur, il est le complément de l'unité de platforming..

Ce qui concerne les raisons de choix de ce procédé, le fonctionnement, les conditions opératoire et le schéma adopté à la nature de notre charge sont donnés dans le chapitre suivant.