



République Algérienne Démocratique et Populaire



**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la
Recherche Scientifique**

CENTRE UNIVERSITAIRE D'EL-OUED

INSTITUT DES SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Mémoire de fin d'étude

Présenté pour l'obtention du diplôme de

LICENCE ACADEMIQUE

Domaine : Sciences et techniques

Filière : Hydrocarbure et chimie

Spécialité : Génie des procédés

Option : Raffinage

Thème

**Isomérisation des paraffines
Légères**

Encadré par :

N.LAMY

Présenté par :

LAIFA Ahmed Essedik

MERROUCHE Houssem Eddine

2010-2011



REMERCIEMENT

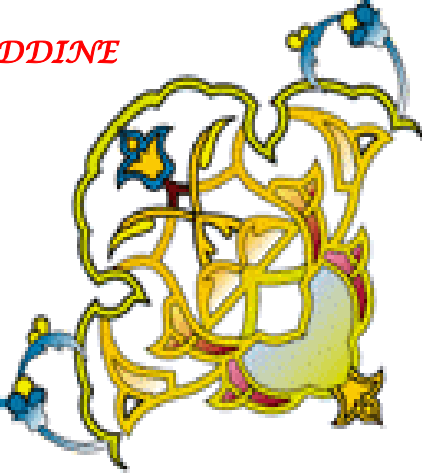
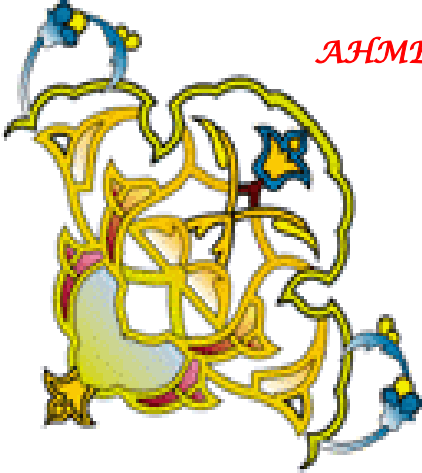
En premier lieu, nous tenons à remercier mon DIEU, mon créateur pour m'avoir donné la force pour accomplir ce travail.

Nous tenons à notifier un remerciement spécial à tous mes professeurs qui ont contribué à formation de licence, en particulier, notre encadreur pédagogique N.Lami

Nous tenons aussi à exprimer nos profonds remerciements à nos enseignants de Centre de l'universitaire d'ELOUED.

Mes derniers remerciements et ce ne sont pas les moindres, vont à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour l'aboutissement de ce travail.

AHMED-ESSEDIK ET HOUSSEM EDDINE



Liste des figures

Figure II .1 : perspectives des polluants liés au transport a horizon 2020.

Figure IV.2 : Répartition thermodynamique en phase vapeur des isomères en fonction de la température.

Figure IV.3 : schéma de procédés de l'isomérisation sur catalyseur Pt / Al₂O₃.

Figure IV.4 : schéma de procédés de l'isomérisation sur catalyseur zéolithique .

Figure IV.5 : Isomérisation avec le maximum de recyclage des effluents.

Figure IV.6 : schéma de principe des procédés (IFP) d'isomérisation.

Figure IV.7 : schéma de principe des procédés IPSORB.

Figure IV.8 : schéma de principe des procédés HEXORB.

Figure IV.9 : Schéma de principe d'une isomérisation avec AlCl₃.

Figure IV.10 : Schéma de principe d'une unité d'isomérisation avec catalyseur métallique.

Figure IV.11:Schéma de principe du procédé UOP. PENEX.

Figure IV.12: schéma de mise en œuvre des coupes c_6 en vue de l'isomérisation.

Liste des tableaux

Tableau I.1: la teneur en fraction d'huile de base et leur qualité.

Tableau II.2 : Caractéristiques des bases essences .

Tableau II.3: Spécifications environnementales.

Tableau IV.4: Indice d'octane des hydrocarbures purs.

Tableau IV.5: caractéristiques cinétiques de l'isomérisation des alcanes.

Tableau IV.6 : conditions opératoires pour les deux types de catalyseur.

Tableau IV.7: les performances typiques obtenues avec le catalyseur Pt/alumine et le catalyseur zéolithique.

Tableau IV.8: procédé TIP charge et effluent (%massique).

Tableau IV.9 : octane de l'isomérisation obtenu par le procédé (IFP).

Tableau IV.10 : octane de l'isomérisation obtenue par les procédés (UOP).

Tableau IV.11 : Conditions opératoires.

Tableau IV.12 : Résultats typiques du traitement.

Tableau IV.13 : Les conditions opératoires .

Tableau IV.14 : Réapparition des produits d'une fraction pentane / hexane / heptane.

.

SOMMAIRE

Introduction générale	1
Chapitre I : Généralités sur le pétrole et le raffinage	
I.1- Introduction	3
I.2- Origine du pétrole brut	3
I.3- Composition des pétroles bruts	3
I.3.1- Les principales familles d'hydrocarbures	4
a- Hydrocarbures aliphatiques	4
b- Hydrocarbures cycliques	4
c- Les hydrocarbures mixtes	4
I.3.2- Les différents composés contenus dans le brut	5
a- Composés sulfurés	5
b- Les composés azotés	6
c- Les composés oxygénés	6
d- Les composées métalliques	6
I.4- Classification des pétroles bruts	6
I.4.1- Classification industrielle	6
I.4.2- Classification chimique	7
I.4.3- Classification technologique	7
a-D'après la teneur en soufre	8
b- Selon la teneur potentielle en fractions claires PF=350°C	8
c- Selon la teneur en fraction d'huile de base et leur qualité	8
d- Selon la teneur potentielle en paraffines	8
I.5- Le raffinage du pétrole	9
I.5.1- Le raffinage dans le monde	9
I.5.2- Le raffinage en Algérie	10
Chapitre II : Les essences	
II.1- Introduction	12
II.2- Caractéristiques des essences	13
II.2.1- La masse volumique (densité)	13
II.2.2- Volatilité	14
II.2.2.1- Courbe de distillation	14
II.2.2.2- Tension de vapeur REID (pression de vapeur)	14
II.2.2.3- Le rapport V/L	15

SOMMAIRE

II.2.3- Indice d'octane	15
II.3- Spécifications environnementales	17

Chapitre III : Procédés d'obtentions des base pour les essences

III.1- Introduction	20
III.2- Distillation du pétrole	20
III.3- Reformage catalytique	21
III.4- Craquage catalytique	21
III.5- Alkylation	22
III.6- Isomérisation	22
III.7- Oligomérisation	23
III.8- La cokéfaction	23
III.9- Hydrocraquage	23
III.10- Polymérisation	23

Chapitre IV : Isomérisation des paraffines légère

IV.1- Introduction	25
IV.2- Historique	25
a- Définition et but de l'isomérisation	25
b- Importance industrielle	27
IV.3- Mécanisme d'isomérisation	28
IV.3.1- Transformation monofonctionnelle acide	28
IV.3.2 - Transformation bi fonctionnelle	30
IV.4- Aspect cinétique	31
IV.5- Les Catalyseurs	32
IV.6- Conditions opératoires des catalyseurs	33
IV.7- Caractéristique des procédés d'isomérisation	35
IV.7.1- Les Charges	35
IV.7.2- Les procédés d'isomérisation mettant en œuvre le catalyseur Pt/Alumine chlorée	35
IV.7.3- Procédés mettant en œuvre le catalyseur Pt/zéolithe	36
IV.7.4- Procédés d'isomérisation avec recyclage	37

SOMMAIRE

IV.8- Différents procédés industriels d'isomérisation	43
IV.8.1-Procédés en phase liquide sur catalyseur au Chlorure d'Aluminium	43
IV.8.2-Procédés isomate (standard oil-Indiana)	43
IV.8.3-Procédés basse température (Esso Research and Engineering CO)	44
IV.9- Procédé d'isomérisation en phase vapeur sur « catalyseurs d'hydrogénation sur support acide »	44
IV.9.1- le procédé FENEX	45
IV.9.1.1- Description du procédé UOP PENEX	45
IV.9.1.2- Fonctionnement de l'unité UOP/PENEX	46
IV.9.1.3- Le choix du procédé UOP/PENEX	47
IV.9.2- Procédés ISO-KEL (M.W.KELLOGG CO.)	49
IV.9. 3- Procédés Isomate (Pure Oil CO)	52
Conclusion générale	54
Bibliographies	55

Introduction générale [1]

La pollution de l'air atmosphérique est la conséquence de l'industrialisation de la société. En effet, la multiplication des foyers, des usines et des fumées émises par les moteurs à combustion interne entraîne le rejet dans l'atmosphère des polluants en quantités de plus en plus importantes.

L'indice d'octane est la caractéristique spécifique des essences qu'on peut l'augmenter par addition du plomb mais il est une substance toxique pour l'environnement.

Les nouvelles normes antipollution imposent une reformulation de l'essence (réduction des produits volatils, limitation de la teneur en composés aromatiques,...), qui s'accompagne d'un abaissement de l'indice d'octane. Aussi, le problème actuel des raffineurs est de produire une essence ayant un indice d'octane élevé et contenant moins de produits de reformage (composés aromatiques).

Une solution possible consiste à isomériser les paraffines linéaires (surtout C_5 , C_6) et utiliser le produit obtenu comme un éventuel stock de blindage de l'essence issue du reformage. De ce point de vue, l'isomérisation des paraffines à chaîne linéaire est une réaction importante dans la chimie dérivée du pétrole. Ce processus implique la transformation (avec un minimum de craquage) des paraffines linéaires à faibles indices d'octane, en leurs homologues branchés d'indices d'octane plus élevés.

Le développement des catalyseurs d'isomérisation opérant à faibles températures révèle une grande importance. Il en ressort que les catalyseurs d'isomérisation seront des catalyseurs bifonctionnels opérant à des faibles températures. De ce point de vue, les catalyseurs à base de platine sur alumine chlorée (température de réaction **383-453K**) sont considérés comme les catalyseurs industriels les plus performants. Ils présentent cependant des problèmes de corrosion donc leur usage très coûteux

Introduction générale

Dans le présent travail, on se propose d'étudier l'isomérisation des paraffines légères afin de :

- Augmenter l'indice d'octane.
- Réduire la pollution de l'environnement par rapport à celle due par le plomb.

Pour atteindre les objectifs cités ci-dessus, on a structuré notre mémoire de la manière suivante :

Après une introduction générale, le premier chapitre est réservé aux généralités sur le pétrole brut comme : son origine, ses caractéristiques,...etc.

Dans le deuxième chapitre, on a décrit les caractéristiques des essences.

Ensuite le troisième chapitre explique les procédés d'obtention des bases pour les essences ; par exemple : le reformage catalytique et le craquage catalytique ainsi que le procédé d'isomérisation.

Nous intéresserons dans le quatrième chapitre aux procédés d'isomérisation dans lequel on fait une étude approfondite sur les procédés les plus importants et les plus connues d'isomérisation.

Et enfin nous terminerons par une conclusion générale.

I.1- Introduction [2]

Le pétrole et les produits pétroliers qui en dérivent jouent un rôle clé dans l'activité économique d'un pays et dans la vie quotidienne de chacun. Les différents conflits du siècle ont souligné le caractère stratégique du pétrole. Après la bataille de la Marne, où le rôle des transports, donc des carburants, fut prépondérant, Clémenceau déclarait : " Dans les batailles de demain, l'essence sera aussi nécessaire que le sang ".

I.2- Origine du pétrole brut [3]

Depuis sa découverte, ainsi que son importance, plusieurs savants se sont penchés sur le problème de l'origine de cette source d'énergie. Pour cela de nombreuses théories étaient émises, mais seules deux d'entre elles étaient prises en considération.

La première, celle de l'origine minérale défendue autrefois par de notables savants tels que MOISSAN et SABATIER.

Quant à la deuxième, la vraisemblable aujourd'hui, défendue autrefois par ENGLER et HOFER. En effet, ces deux savants ont réussi à obtenir au laboratoire des hydrocarbures à partir des végétaux et des poissons, ce qui a permis d'expliquer l'élaboration des immenses nappes de pétrole.

I.3- Composition des pétroles bruts [4]

Le pétrole brut, appelé aussi hydrocarbure, selon cette nomenclature, on distingue les deux mots hydrogène et carbone, qui sont les composants essentiels de tous les pétroles bruts; leurs teneurs sont (83%-87%) pour le carbone et (11%-14%) pour l'hydrogène. Ces deux éléments forment les trois grandes familles des hydrocarbures qui sont :

- a) Aliphatiques
- b) Cycliques
- c) Les hydrocarbures mixtes.

Mais, on trouve aussi d'autres éléments qui le compose, qui sont plus au moins nocifs dans le traitement de brut ou lors de l'utilisation des fractions pétrolières finies. Ces éléments sont : l'oxygène, le soufre, et l'azote (au total jusqu'à 6% ÷ 7%) sous forme de composés.

Aussi, on a pu détecter par l'analyse des cendres du pétrole la présence d'autres composés tels Cl, I, P, As, Si, Na, Fer...

I.3.1- Les principales familles d'hydrocarbures

A) Hydrocarbures aliphatiques : ce sont les hydrocarbures paraffiniques, les oléfines, et les acétyléniques à chaîne ouverte.

- **Saturés** : Ce sont les alcanes C_nH_{2n+2} qui sont soit à structure normale, soit ramifiée (isomérisé).

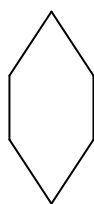
Les pétroles paraffiniques contiennent environ 50% de paraffine.

- **Non saturés** : Ils n'existent pas dans le brut, ils sont formés pendant le traitement du pétrole par les procédés de craquage thermique ou thermocatalytique. Ces composés sont appelés les oléfines dont la formule générale est C_nH_{2n} pour les alcènes et C_nH_{2n-2} pour les alcynes.

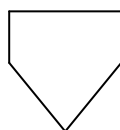
B) Hydrocarbures cycliques : Généralement le cycle comprend 05 ou 06 atomes de carbone.

- **Saturés** : Ce sont les hydrocarbures naphténiques ayant la formule C_nH_{2n} .

Ex : C_6H_{12} ou C_5H_{10}



Cyclohexane

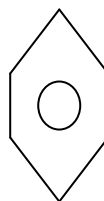
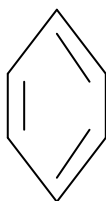


Cyclopentane

Ils sont divisés en naphténiques monocyclique, bicyclique et polycyclique.

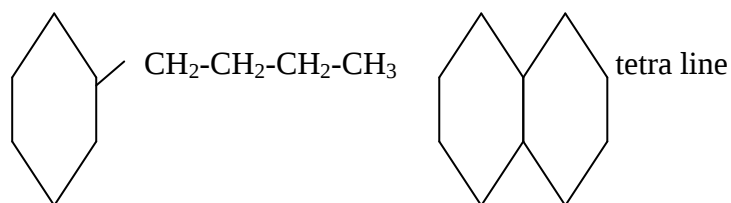
- **Non saturés** : Ce sont les aromatiques dont la formule chimique est C_nH_{2n-6} .

Ex : le benzène C_6H_6



Les aromatiques se présentent dans le pétrole sous forme de BTX (Benzène, Toluène, Xylène), naphtalène, anthracène, pyrène, etc.

C) Les hydrocarbures mixtes : L'union des hydrocarbures cycliques et aliphatiques donne des molécules mixtes (cycle+chaîne). Les propriétés de ces molécules mixtes sont en fonction de l'importance du cycle ou des chaînes dans la structure.



Remarque: La composition chimique du pétrole brut est donnée par la teneur en paraffine, oléfine, naphène et en aromatique dite le PONA de la fraction pétrolière.

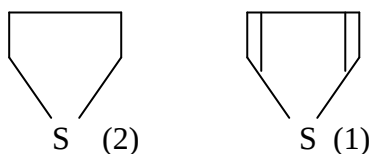
I.3.2- Les différents composés contenus dans le brut

a) Composés sulfurés : pratiquement tous les pétroles contiennent du soufre. La teneur de ce dernier augmente avec l'augmentation de la température d'ébullition de la fraction pétrolière. Ces composés sulfurés sont divisés en 03 groupes :

–**Le premier groupe :** comprend H_2S et R-SH (mercaptans) qui ont des propriétés acides, corrosive et odeur désagréable et même toxiques.

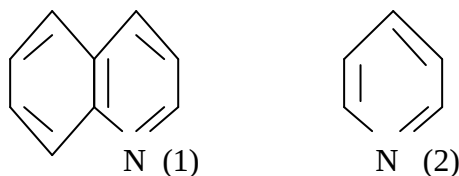
–**Le deuxième groupe :** renferme les sulfures R-S-R' et disulfures R-S-S-R' qui sont neutres à froid et instables à une température élevée entre 130 à 160°C pour donner les mercaptans et H_2S .

–**Le troisième groupe :** renferme les composés hétérocycliques, à savoir thiophène (1) et thiophane (2), instables à température élevée de l'ordre de 500 à 600°C pour donner les mercaptans et H_2S .



Les composés sulfurés sont indésirables, par ce qu'ils diminuent le nombre d'octane de l'essence, en agissant sur l'efficacité de l'action des additifs antidétonants, tels que le P.T.E (Plomb-tétraéthyle). Ces composés empoisonnent aussi les catalyseurs des procédés catalytiques.

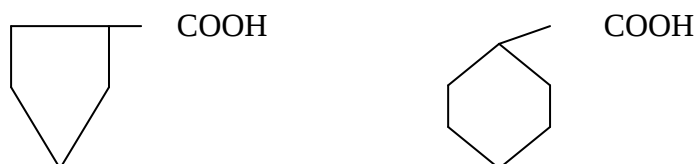
b) Les composés azotés : La teneur de l'azote varie de 0.02-2.5%, elle augmente avec l'augmentation de la température d'ébullition des fractions, on le retrouve sous forme de quinoléine (1) et pyridine (2)



Tous les composés azotés sont des poisons pour les catalyseurs.

c) Les composés oxygénés : L'oxygène présente dans le pétrole en petite quantité sous forme d'acide naphthénique, les phénols et les gommes.

Ex : $C_nH_{2n-1}COOH$



d) Les composées métalliques : Ils existent sous forme de sels dissous dans l'eau mélangée avec le pétrole brut. Les métaux sont des poisons permanents pour les catalyseurs industriels. Pour ces composés on trouve le plomb, As, P, V, Hg, etc.

I.4- Classification des pétroles bruts [5]

Après la découverte d'un gisement de pétrole, on fait subir des analyses de celui-ci afin de le classer. Cette classification a une grande importance dans la détermination de son schéma de traitement. Pour cela, il existe trois méthodes de classification qui sont :

I.4.1- Classification industrielle :

Les pétroles sont répartis dans la pratique industrielle en : trois types selon leurs densité tels que :

- ❖ Pétrole léger avec $\rho_{15}^{15} < 0.828$
- ❖ Pétrole moyen avec $0.828 < \rho_{15}^{15} < 0.884$
- ❖ Pétrole lourd avec $\rho_{15}^{15} > 0.884$

Les pétroles légers contiennent une quantité relativement importante des fractions claires (essences, kérosènes, gas-oils) qui sont des fractions paraffiniques peu sulfureux, peu gommeux, faible quantité de NO et un bon IC très élevé.

Les pétroles lourds sont aromatiques (asphaltiques) contenant beaucoup de cire. Ils donnent peu de fractions claires (NO élevé, IC bas), une quantité importante de gommes, un rendement élevé en coke ainsi qu'un bitume de bonne qualité. Cette classification qui ne tient quant que de ρ_{15}^{15} reste incomplète.

I.4.2- Classification chimique

Cette classification est basée sur la prédominance d'une ou plusieurs familles d'hydrocarbures. On peut distinguer les pétroles suivants :

- ❖ Pétrole paraffinique (Etats unies)
- ❖ Pétrole naphténique (république d'Azerbaïdjan)
- ❖ Pétrole aromatique (Indonésie)
- ❖ Pétrole paraffino-naphténique (Algérie)
- ❖ Pétrole naphteno-aromatique (la Californie)
- ❖ Pétrole paraffino-naphteno-aromatique. Pays

La classification chimique ne reflète pas la vraie nature du pétrole, car la répartition des hydrocarbures dans les fractions est différente. Ainsi les fractions lourdes contiennent des hydrocarbures mixtes, donc cette classification ne peut pas nous renseigner complètement sur la quantité et la qualité des produits à obtenir.

I.4.3- Classification technologique

La méthode est basée sur la connaissance de la :

- ❖ Teneur potentielle en soufre
- ❖ Teneur potentielle en fractions claires avec PF=350°C
- ❖ Teneur potentielle en fractions d'huile de base et leur qualité
- ❖ Teneur potentielle en paraffines.

a) D'après la teneur en soufre

Le pétrole se divise en trois classes :

- ❖ Pétrole peu sulfureux si la teneur ne dépasse pas 0.5% (% massique).
- ❖ Pétrole sulfureux, si la teneur est comprise entre 0.5-2%
- ❖ Pétrole très sulfureux si sa teneur >2%

b) Selon la teneur potentielle en fractions claires PF=350°C

- ❖ Teneur élevée PF = 350°C >45% (pétrole léger)
- ❖ Teneur moyenne entre 30 et 45% (pétrole moyen)
- ❖ Teneur faible <30% (pétrole lourd)

c) Selon la teneur en fraction d'huile de base et leur qualité

En fonction de la teneur en huile de base et de huile résiduelle on distingue quatre groupes, et en fonction de leurs qualités (indice de viscosité) on distingue deux sous groupes :

Tableau I.1 : la teneur en fraction d'huile de base et leur qualité

Groupe	Teneur en huile de base par rapport au pétrole	Teneur en huile de base par rapport au mazout	Sous groupe	Indice de viscosité
M ₁	>25	≥45	I ₁	>85
M ₂	15-25	≥45		
M ₃	15-25	30-45	I ₂	40-85
M ₄	<15	<30		

d) Selon la teneur potentielle en paraffines

En fonction de la teneur en paraffines et de la possibilité de la fabrication des carburateurs et des carburants diesel et des huiles de distillat de base à partir du pétrole brut, avec ou sans déparaffinage, on distingue trois espèces de pétrole :

- ❖ P₁- pétrole peu paraffinique ≤1.5%
- ❖ P₂- pétrole paraffinique 1.5-6%
- ❖ P₃- pétrole très paraffinique >6%

Remarque

La méthode technologique est la plus complète et permet de choisir le schéma adéquat de traitement.

La nature du brut peut être aussi déterminée à partir du facteur de caractérisation (K_{uop}). Ce facteur était proposé par NELSON, WATSON, et MURPHY de la société UOP pour classer les bruts selon la prédominance d'une famille chimique.

Le K_{uop} est déterminé par cette relation mathématique :

$$K_{uop} = (T_b)^{1/3} / sp_{gr60/60}$$

Où

T_b : est la température exprimée en degré Rankine

- ❖ $K_{uop}=13$ pour les paraffiniques normales et iso
- ❖ $K_{uop}=12$ pour les hydrocarbures mixtes ou le cycle et la chaîne sont équivalents
- ❖ $K_{uop}=11$ pour les aromatiques et les naphthéniques légèrement substitués
- ❖ $K_{uop}=10$ pour les aromatiques.

I.5- Le raffinage du pétrole [6]**I.5.1- Le raffinage dans le monde**

La capacité mondiale de raffinage est restée stable au cours de l'année 2000 affichant un total de 4064 MT/an. Cela est dû à un équilibre entre une diminution de la capacité dans l'ancien bloc soviétique et une augmentation en Asie, en Amérique du sud et en Afrique. Quatre nouvelles raffineries sont mises en série la même année correspondant à une augmentation de la capacité de traitement de 19,5 MT/an. : Deux pour la zone Asie Pacifique, une en Afrique et une en Russie.

En revanche trois raffineries en Russie et une autre en Norvège ont été fermées par ailleurs. Les dépenses mondiales de l'industrie du raffinage sont restées stables à la fin du premier trimestre 2002 ainsi que celles de maintenance et d'investissement alors que les capacités de conversion augmentent par rapport à 1999 avec une hausse de la capacité d'hydrocraquage de 32 à 42 MT/an dans l'Union européenne et comme augmentation en

craquage catalytique en Asie la production d'essences quant à elle a connu une remontée a fort indice d'octane aux USA depuis 1998, les capacité d'hydrocraquage dans toutes les zones et de craquage catalytique aux USA et dans les zones ASIE pacifique tendent à augmenter, en 2000,49% des capacités mondiales de raffinage ont été totalisées par les 20 premières sociétés la poursuit des mouvements de concentration dans le secteur pétrolier a fait que des changements ont intervenue dans les classements de ces sociétés. La première place mondiale revient à Exxon mobile avec 272 MT/an .Chevron-Texaco occupe la quatrième place et TOTAL passe d'onzième à la sixième.

I.5.2-Le raffinage en Algérie

En Algérie, l'industrie de raffinage est née avec la découverte et la production du pétrole brut de Hassi-Messaoud. La première unité fut construite sur les lieux même de la découverte qui a été orientée vers la satisfaction des besoins excessifs des sociétés opérantes dans le cadre de la recherche et l'exploitation de brut.

Aussitôt l'indépendance acquise, l'Algérie s'est attachée à l'idée d'accéder au développement économique en avantageant la mise en place d'une industrie pétrolière par la transformation systématique de ses hydrocarbures. C'est ainsi que vont être réalisées diverses unités industrielles et des expansions de celles déjà en place en vue d'accroître les capacités de première transformation.

Dans le domaine de raffinage, l'Algérie possède cinq raffineries d'une totale capacité de production de $22,3.10^6$ t/an soit 45% environ de sa production en pétrole brut.

A l'origine, ces raffineries étaient une partie intégrante dans SONATRACH. En 1982, le raffinage et la distribution des produits pétroliers sont séparés et érigés en entreprise nationale de raffinage et de distribution des produits pétroliers ERDP-NAFTAL. En 1988, le raffinage est à son tour, séparé de l'activité distribution et érigé en entreprise nationale de raffinage de pétrole NAFTEC. En avril 1998, l'entreprise devient une filiale dont les actions détenues à 100% par le holding raffinage et chimie de SONATRACH avec un capital social de 12 milliards de DA

Dénommé société nationale de raffinage de pétrole NAFTEC Spa. Ces principaux objectifs sont :

- ❖ Améliorer la valeur de la société sur le marché national
- ❖ Continuer à assurer la couverture des besoins en produits raffinés sur le plan quantitatif et qualitatif, dont un programme de suppression du plomb des essences avec une réduction actuelle à 0.40g/l depuis 01/01/1999, à 0.15g/l à partir de 01/01/2002 et suppression totale en 2005.
- ❖ Intégration d'une unité isomérisation à partir de l'an 2005 pour la production de Eurosuper 95 (teneur en aromatique). Quant au gazole (gas-oil), une unité d'hydrodésulfuration (HDS) est nécessaire pour être au rendez-vous des nouvelles spécifications européennes.

Dans le chapitre suivant nous présenterons une mise en point théoriques sur les essences et ses spécifications.

II.1- Introduction [7]

Une essence est un produit pétrolier constitué par un mélange en proportions judicieuses de différentes bases de la distillation atmosphérique du pétrole brut et des procédés chimiques et par l'incorporation d'additifs pour ajuster ses caractéristiques selon les normes. La composition d'une essence dépend généralement des raffineries et change d'un pays à l'autre.

En effet, les bases utilisées constituant le pool d'essences, peuvent être issues de diverses opérations unitaires. Ces bases ou ces coupes incluent généralement des mélanges de butane, de naphta, de l'isomérât, de réformât, de l'alkylât ainsi que des composés oxygénés dont les principales caractéristiques sont reporté dans le tableau suivant :

Tableau II.2 : Caractéristiques des bases essences

	RON	MON	Masse vol Kg/m ³	TVR Bar	Benzène % vol	Aromatiques % vol
Butane	94.3	90	580	4.02	0	0
Essence SR	70	70.8	653	1	0.8	0.8
Solvant léger	48	40	726	0.3	1.5	6.5
Isomérât	88	85	647	1	0	0
Reformât	98	88	739	0.35	3	70
Naphta Léger	94	84	720	0.59	1.07	18
Naphta lourd	92.5	82.5	8.50	0.01	0	70
Alkylât	96	93	710	0.4	0	0
MTBE	117	0	732.4	0.57	—	—

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

❖ Indice de mélange

Dans un système constitué de deux bases **A** et **B**. L'indice de mélange **M_A** du constituant **A** se calcule par la relation suivante :

$$RON_{AB} = xM_A + (1-x)RON_B$$

RON_{AB} : RON du constituant **B**

RON_B : RON du constituant final **AB**

X : la fraction volumique du constituant **A** dans la mélange.

II.2- Caractéristiques des essences [7]

L'obtention de performances satisfaisantes d'un véhicule dépend évidemment de facteurs technologiques, mais aussi de critères de qualité du carburant dont on distingue d'une part les propriétés physiques qui conditionnent l'alimentation correcte du véhicule et d'autre part les propriétés chimiques liées essentiellement aux indices d'octane, permettant d'obtenir un rendement optimal du moteur sans risque de combustion anormale.

II.2.1- La masse volumique (densité)

La masse volumique d'un corps, à une température donnée est le rapport de sa masse à son volume, exprimée en (**kg /l** ou **g /cm³**) mesurée à l'aide d'un aréomètre.

Elle varie avec la température suivant la relation :

$$\rho_t = \rho_{15} - k(t - 15)$$

Avec : t : température en °C

ρ_t et ρ_{15} : masse volumique respectivement à **t°C** et **15°C**.

k : Coefficient qui dépend de la température.

La masse volumique des essences est comprise entre **0.735** et **0.765 kg /l**.

Elle est inversement proportionnelle à la température et elle augmente avec la teneur en aromatiques.

La **densité** d'un produit représente le rapport de la masse d'un certain volume d'échantillon à une température donnée et de la masse du même volume d'un corps de référence (généralement l'eau) à une température standard (**4C°**). La densité est donc un nombre dimensionnel, elle est identique à la masse volumique à (**15C°**).

La **specific gravity (Sp.Gr60/60 °F)** est une densité avec la même température pour le produit et le corps de référence (eau). Cette température est de **60 F°** soit **15 C°**.

Un autre concept est utilisé pour mesurer la densité des fractions pétrolières : le degré **API** défini par l'**Américan Petroleum Institute** comme étant une fonction hyperbolique de la spécifique gravity :

$$^{\circ}\text{API} = [141.5 / \text{Sp.Gr } 60 / 60] - 131.5$$

II.2.2- Volatilité [8]

La volatilité des essences doit être soigneusement contrôlée afin d'obtenir à la fois un fonctionnement satisfaisant du moteur et une réduction d'émission d'hydrocarbures par évaporation. Elle est définie par la pression de vapeur, la courbe de distillation ainsi que par le rapport V/L.

II.2.2.1- Courbe de distillation

La courbe de distillation représente l'évolution de la fraction distillée en volume, à pression atmosphérique, en fonction de la température, dans un appareillage approprié (norme **ASTM D86** et **ISO 3405**).

Cette technique s'appelle fréquemment distillation **ASTM**. On trace l'évolution de la température en fonction de la quantité distillée, en relevant plus particulièrement :

- ❖ Point initiale (**PI**) : température repérée au moment où apparaît la première goutte de distillat ;
- ❖ Fractions évaporées en pourcentage (volume) à **70°C**, **100°C**, **180°C**, de signées respectivement par **E70**, **E100**, **E180** ;
- ❖ Point final (**PF**) : température pour laquelle on recueille la dernière goutte de distillat.

II.2.2.2- Tension de vapeur REID (pression de vapeur) [9]

La tension de vapeur Reid (**TVR**) des essences constitue une caractéristique déterminante de qualité. Elle correspond à la pression relative développée par les vapeurs issues d'un échantillon de carburant disposé dans une enceinte fermée à une température de **37.8°C**. Elle est en général comprise entre **0.35** et **1 bar**.

En effet, la volatilité du carburant doit être suffisante pour assurer, par temps froid, le démarrage rapide et la mise en action satisfaisante du véhicule. Inversement, lors du fonctionnement à chaud, il convient de limiter la volatilité afin d'éviter des phénomènes d'évaporation intensive et minimiser les rejets d'hydrocarbures légers dans l'atmosphère.

II.2.2.3- Le rapport V/L

Le rapport V/L est un critère de volatilité. à température et pression fixées, le rapport V/L représente le volume de vapeur formé par unité de volume de liquide pris initialement à 0°C.

La volatilité du carburant s'exprime alors par les niveaux de température pour lesquelles le rapport V/L est égal à certaines valeurs particulières tel que :

V/L = 12, V/L = 20, V/L = 36.

Il existe des corrélations entre les températures correspondantes à ces taux de vaporisation et les paramètres classiques de volatilité (**TVR**, courbe de distillation).

$$T_{(V/L)12} = 88.5 - 0.19 E70 - 42.5 PVR$$

$$T_{(V/L)20} = 90.6 - 0.25 E70 - 39.2 PVR$$

$$T_{(V/L)36} = 94.7 - 0.36 E70 - 32.3 PVR$$

Avec:

$T_{(V/L)x}$: la température (°C) pour laquelle **V/L = x**.

E70 : pourcentage Evaporé à 70°C.

PVR : pression de vapeur Reid [**bar**].

II.2.3- Indice d'octane [8]

L'indice d'octane est une mesure de la capacité d'une essence à résister au cognement lorsqu'elle brûle.

Le processus normal de combustion dans un moteur à allumage commandé consiste en une combustion rapide mais progressive du mélange air-carburant, grâce à la propagation d'un front de flamme issu de l'étincelle jaillissante entre les électrodes de la bougie d'allumage.

Le phénomène parasite est le cliquetis, il s'agit d'une auto-inflammation instantanée et en masse d'une partie de la charge non encore brûlée et portée à température et pression élevées par le mouvement du piston et par dégagement d'énergie due à la propagation du front de flamme. Il en résulte une augmentation locale de la pression suivie de vibrations de la masse gazeuse qui s'atténuent progressivement jusqu'à égalisation de la pression en tout point de la chambre de combustion et qui créent un bruit caractéristique évoquant un tintement métallique, d'où l'origine du terme cliquetis.

Pour caractériser, le comportement des carburants ou de leurs constituants vis-à-vis de la résistance au cliquetis, la méthode traditionnelle et universelle employée depuis les années **1920** consiste à introduire la notion classique d'indice d'octane.

Le comportement de l'essence est comparé à celui de deux hydrocarbures purs choisis comme référence. Il s'agit respectivement du **2,2,4-triméthyl pentane** ou **isooctane** très résistant à l'auto-inflammation auquel on attribue arbitrairement l'indice **100** et du **n-heptane** peu résistant, qui reçoit l'indice **0**.

Un carburant présente un indice d'octane **x** s'il se comporte, dans des conditions expérimentales bien définies comme un mélange de **x %** en volume d'**isooctane** et de **(100-x) %** de **n-heptane**.

La mesure des indices d'octane s'effectue au moyen d'un moteur de référence appelé **CFR** (*Coopérative Fuel Research*). Celui-ci présente une structure très robuste afin de résister sans incident à un cliquetis prolongé. Le principe de la méthode consiste à augmenter progressivement le taux de compression du moteur CFR jusqu'à l'obtention d'une intensité «Standard» de cliquetis repérée par un détecteur de pression implanté dans la chambre de combustion. Le taux de compression critique ainsi enregistré est comparé aux deux valeurs relevées avec deux mélanges binaires heptane-isooctane de compositions voisines.

Il existe deux procédures normalisées de détermination des indices d'octane : la méthode « Recherche » et la méthode « Moteur ». Les indices correspondants désignés par les symboles **RON** (Research Octane Number) et **MON** (Motor Octane Number).

Les distinctions entre les deux procédures portent essentiellement sur le régime de fonctionnement du moteur CFR. Ainsi, lors de la détermination du RON, le moteur tourne à **600 tr/min** et sans réchauffage du mélange carburé, le MON, quant à lui, c un régime de rotation de **900 tr/min** et une température de mélange carburé de **149 °C**.

Le MON des essences est toujours plus faible que le RON, dont la différence est appelée sensibilité, elle constitue en effet une indication de la « Sensibilité » du carburant à une modification des conditions expérimentales et plus particulièrement à un accroissement de température tel qu'il est réalisé dans la procédure MON.

La plupart des essences et supercarburants classiques se rangent dans un domaine de RON compris entre **90** et **100**, tandis que MON se situe entre **80** et **90**.

Le plus souvent, on accorde une attention toute particulière au cliquetis à haut régime (au delà de **400 tr/min**) dont les conséquences sur le plan mécanique sont redoutable, c'est le MON qui reflète le mieux la tendance au cliquetis à haut régime inversement le RON est un meilleur indicateur du risque de cliquetis à bas régime (de **1500** à **2500 tr/min**).

Les deux indices présentent chacun une utilité, ce qui explique qu'ils soient, l'un ou l'autre, pris en compte dans l'élaboration des spécifications des essences.

II.3- Spécifications environnementales [7]

Dans la perspective de protéger l'environnement sous tous ses aspects, l'élimination du plomb dans l'essence est le point de départ viable techniquement et économiquement.

Pour cela plusieurs voies ont été prises, l'intégration de nouveaux additifs et de nouvelles spécifications est une stratégie appliquée par les différents pays développés pour avoir des essences reformulées à moindre incidence sur la santé et l'environnement.

Le programme Auto-Oil de la commission des communautés européennes (**CCE**) a pour but l'introduction des carburants dans une nouvelle gamme de spécifications plus sévères et obligatoires (**Tableau II.3**).

Tableau II. 3: Spécifications environnementales

Caractéristiques	Limites
Indice d'octane recherche RON	95 min
Indice d'octane moteur MON	85 min
Tension de vapeur (REID)* (k pa)	60** max
Distillation (% vol)	
à 100 °C	46-65
à 150 °C	75 min
à 180 °C	85 min
Point final	215 max
Résidu	2 max
Oléfines (% vol)	18*** max
Aromatiques (% vol)	35 max
Benzène	1 max
Oxygène (% masse)	2.7 max
Soufre (% poids)	0.005 max

(*) : Pour la période estivale commençant du 1^{er} mai au 30 septembre

(**) : Pour les états membres connaissant des conditions climatiques polaire, la TVR ne dépasse pas **70 K Pa** au cours de la période estivale.

(***) : L'essence ordinaire sans plomb peut être commercialisée avec une teneur en oléfine maximale de 21.

L'ensemble des risques et des atteintes à l'environnement engendré par la consommation des produits pétroliers, le réchauffement climatique, implique que la dimension environnementale, mais aussi sociale et humaine soient prises en compte dans l'élaboration des politiques énergétiques ayant pour but de diminuer ces risques et d'en retarder les effets.

Le programme européen Auto-Oil a été conçu pour réduire la pollution urbaine d'origine automobile. Les mesures prises, dont les premières sont entrées en vigueur le 1^{er} janvier 2000, devraient conduire d'ici à 2010 à une réduction des émissions polluantes par rapport à leurs niveaux de 1990 de 15 à 85 % selon les polluants concernés (**Figure II .1**).

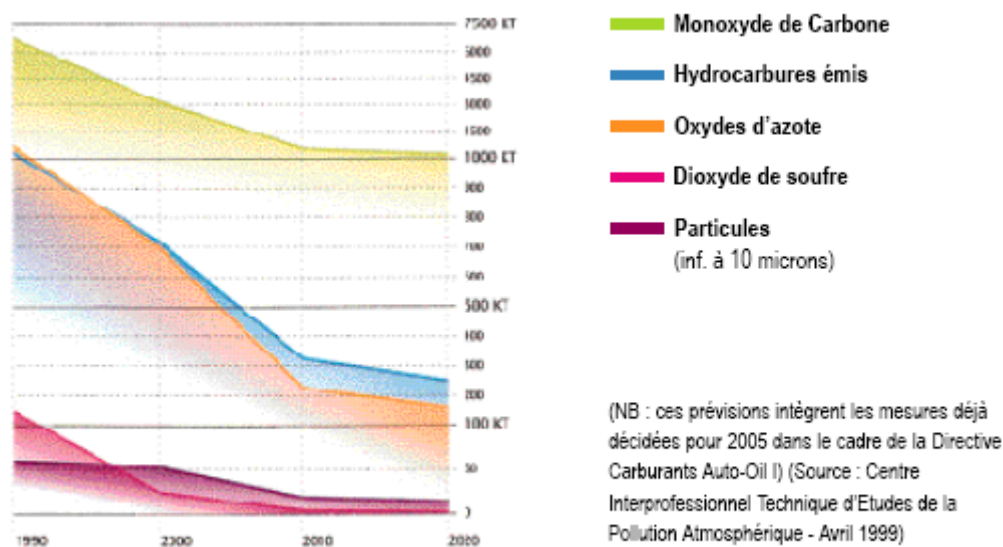


Figure II .1 : perspectives des polluants liés au transport a horizon 2020

Dans ce chapitre nous avons parlé des essences et ces différentes spécifications. Ceci nous permet d'entamer l'étude de différentes techniques de production des essences dans l'étape suivante.

.

III.1- Introduction [9]

L'industrie du raffinage a accompagnés le développement spectaculaire de l'industrie automobile au cours de la deuxième moitié du siècle dernier, en lui assurant la disponibilité et la qualité des carburants dont elle a besoin.

Le raffinage a pour objet de séparer et d'améliorer la qualité des produits composant le pétrole de façon à répondre à la demande en différents produits commerciaux allant des gaz aux asphaltes et au coke à partir de bruts de compositions variables.

L'industrie de raffinage est une industrie de transformation .Elle est dynamique donc moderne, sa structure évolue constamment pour satisfaire la demande quantitative et qualitative d'un marché de l'énergie chaque jour plus exigeant, la recherche de procédés nouveaux et l'amélioration des rendements demeurent un objectif permanent.

III.2- Distillation du pétrole [9, 10]

Ce procédé est effectué après dégazage et le dessalage qui ont lieu sur les sites d'extraction.

L'unité de distillation initiale ou le topping a pour but de fractionner le pétrole brut en un certain nombre de groupes ou fractions classées en fonction des températures d'ébullition des hydrocarbures. Le procédé de distillation atmosphérique est effectué selon la densité du pétrole brute. La distillation initiale s'effectue entre **30°C** et **380°C** en obtenant les produits principaux suivant :

- ❖ Les gaz de pétrole liquéfiés (**GPL**) constitué de propane et de butane.
- ❖ Les essences légères et lourdes.
- ❖ La coupe kérosène.
- ❖ Les gazoles et fuels domestiques.
- ❖ Le résidu atmosphérique.

III.3- Reformage catalytique [11]

Le reformage catalytique constitue le trait dominant du développement de l'industrie du raffinage. Il sert à produire des bases pour carburant à haut indice d'octane ; cette amélioration de l'indice d'octane résulte essentiellement d'une forte augmentation de la teneur en aromatique. En plus du réformât, il fournit l'hydrogène.

La charge principale du reformage catalytique est l'essence lourde (**80 – 180°C**) de la distillation primaire, il traite également, si nécessaire, les essences issues des procédés de viscoréduction, de cokéfaction, d'hydroconversion.

Le procédé de reformage est hautement endothermique et les réactions chimiques qui interviennent sont déshydrocyclisation et la déshydrogénation. Les catalyseurs utilisés sont généralement composés d'alumine chlorée imprégnée de platine.

Dans les technologies récentes ce procédé opère en régénération continue des catalyseurs, à basse pression (**2 à 5 bar**) et à haute température (**510 – 530 °C**).

III.4- Craquage catalytique [7]

Le procédé de craquage catalytique est un élément clé du raffinage dans la chaîne de production des essences. Il est effectué à une température de **440°C** et sous une pression légèrement supérieure à la pression atmosphérique, ou bien sous l'action combinée de température élevée et d'un catalyseur.

Les réactions impliquées dans le craquage sont très complexes, de longues molécules se décomposent en fragments, qui peuvent subir spontanément une modification ou se combiner avec d'autres fragments.

Dans les conditions normales, les principaux produits du craquage des huiles pétrolières sont des hydrocarbures de faible masse moléculaire dont la plus grande partie est constituée par une coupe essence allant de C_5^+ présentant un indice d'octane élevé, principalement les composés insaturés.

Le craquage a acquis une grande importance dans l'industrie du raffinage du pétrole, c'est un moyen d'augmenter la production d'essence au pris des produits plus lourds et de moindre valeur tels que le kérosène et le fioul.

III.5- Alkylation [7]

L'alkylation est un procédé qui permet de produire, à partir d'oléfines légères (C_3 , C_4 , C_5) par addition d'isoparaffines (essentiellement l'isobutane) des paraffines ramifiées qui sont d'excellents composants des carburants de fait de leurs indices d'octane élevé. La réaction la plus typique est l'addition de l'isobutane sur le butène pour l'obtention de l'isooctane.

L'alkylation utilise comme charges les paraffines possédant un carbone tertiaire la plus utilisée industriellement est l'isobutane issu généralement des coupes C_4 de distillation directe du pétrole brut, et de reformage catalytique et des oléfines qui proviennent le plus souvent du craquage catalytique.

L'alkylation est une réaction exothermique, elle se déroule en phase liquide, à basse température et à haute pression en présence des catalyseurs acides forts. Industriellement les catalyseurs utilisés sont l'acide sulfurique (H_2SO_4) et l'acide fluorhydrique (HF) selon un mécanisme cationique.

III.6- Isomérisation [11]

L'isomérisation des alcanes connaît un nouvel intérêt, depuis que la législation a prévu, par souci de protection de l'environnement, la suppression des alkyles de plomb dans les essences depuis **2005**. Cette réaction catalytique permet, en partant de n-paraffines de faible indice d'octane, issues du reformage catalytique ou de la distillation directe du pétrole brut, d'obtenir des isoparaffines présentant un indice d'octane beaucoup plus élevé. Elle est thermodynamiquement favorisée à basse température et nécessite par conséquent l'utilisation des catalyseurs développant une acidité importante. Deux types de catalyseurs sont actuellement utilisés industriellement : les catalyseurs à base de platine sur alumine chlorée et les catalyseurs zéolytiques à base de platine sur mordenite.

III.7- Oligomérisation [11]

La réaction d'oligomérisation a un certain intérêt en raffinage dans deux directions principales :

- ❖ La valorisation des coupes C_2 et C_3 de craquage catalytique dans lesquelles l'éthylène et le propylène sont transformés en essence oléfinique.
- ❖ La production de distillat moyen de haute qualité à partir d'oléfines légères

La dimérisation du propène en iso Héléne se déroule à une température d'environ $50^{\circ}C$ et à basse pression en utilisant des catalyseurs complexes dont l'effluent constitue une base intéressante pour la fabrication des essences (**RON** proche de **100**).

III.8- La cokéfaction [11]

L'objectif principal de ce procédé est la conversion des résidus lourds en produits blancs, le coke est alors utilisé comme combustible. Les unités de cokéfaction sont généralement alimentées par des résidus lourds, tels que :

- ❖ résidu sous vide .
- ❖ résidu de craquage catalytique .
- ❖ résidu de viscoréduction .
- ❖ asphalte ou extraits d'huiles lubrifiantes.

III.9- Hydrocraquage [12]

C'est un procédé de craquage catalytique sous pression d'hydrogène des hydrocarbures lourds en composés plus valorisables de poids moléculaire plus faible. Il permet la conversion de distillats moyens en naphta et gaz de pétrole liquéfié.

III.10- Polymérisation [12]

Les réactions d'addition des oléfines sont connues depuis fort longtemps et exploitées industriellement pour la production des polymères liquide essentiellement. Ce procédé a beaucoup contribué à la fabrication de quantité massive de carburant d'aviation pendant la 2^{ème} guerre mondiale.

De nos jours, ce procédé a été délaissé à d'autres. Toutefois en pétrochimie il est devenu un des points clés de la fabrication des polymères solides : caoutchoucs, plastique.

Dans cette partie nous avons présenté brièvement les différents procédés de fabrication des essences et dans la partie qui suit (chapitre V) nous intéresserons aux procédés d'isomérisations des paraffines légères.

IV.1- Introduction [13]

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.

IV.2- Historique [13]

Dès les années 30, on a réussi à isomériser les paraffines normales en iso paraffines au moyen de système catalytique, les besoins en combustible pour avions ayant un indice d'octane élevé, pendant la 2^{ème} Guerre Mondiale ont donné un élan supplémentaire à la recherche sur l'isomérisation des paraffines. La nouvelle technologie de craquage catalytique des fluides (FCC) de 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.

a) Définition et but de l'isomérisation [14]

L'isomérisation est le processus de transformation d'un isomère en un autre, selon le réarrangement que subit la molécule. Lors de ce processus, on distingue les isomérisations de squelette dans lesquels on observe des modifications de la chaîne hydrocarbonée et des groupes alkyles qu'elle porte, les isomérisations de cycles dans lesquelles un cycle à n atomes de carbone se transforme en un cycle substitué à $n-1$ atomes de carbone, où dans lesquels l'accolement de deux ou plusieurs cycles se fait de manière différente de l'accolement de départ.

On distingue aussi les isoméries de position dans lesquels on assiste à un déplacement d'une double ou d'une triple liaison dans une chaîne. Les stéréo-isoméries dont les isoméries géométriques et les isoméries optiques sont les deux représentantes. Dans les isoméries géométriques nous citerons l'isomérie cis- trans des doubles liaisons

oléfiniques, l'isomérisation chaise bateau du cyclohexane et l'isomérisation cis-trans de la décaline.

Les isomérisations optiques qu'on rencontre dans les hydrocarbures ayant un carbone asymétrique, c'est-à-dire un carbone lié à quatre groupes alkyles différents.

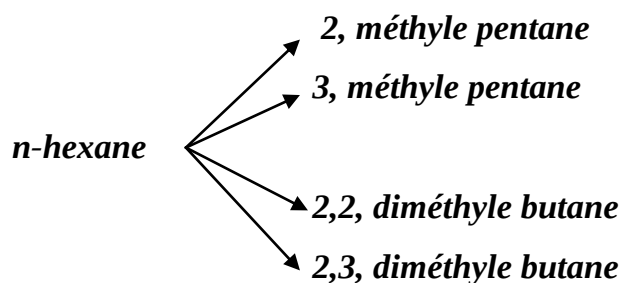
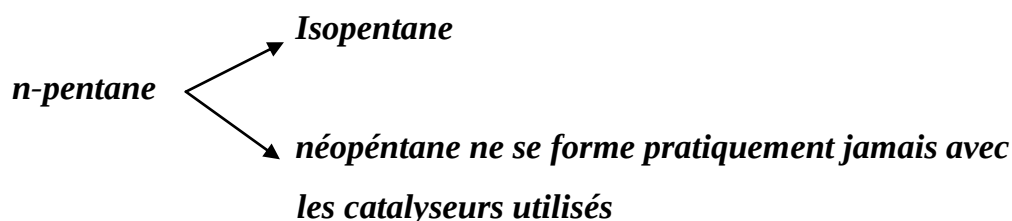
Toutes les familles d'hydrocarbures sont susceptibles de subir la réaction d'isomérisation. Celle-ci, dans certains cas est effectuée volontairement et le procédé a pour but d'enrichir un mélange d'hydrocarbures en un type d'isomères ou un isomère particulier.

En raison de la faible différence d'énergie libre entre les isomères, les réactions d'isomérisation fournissent le plus souvent des mélanges complexes d'hydrocarbures, et la composition du mélange à l'équilibre est assez peu affectée par la température. Les composés insaturés s'isomérisent plus vite que les saturés et les aromatiques.

L'isomérisation peut être purement thermique, mais nous la favorisons le plus souvent par des catalyseurs que l'on trouve dans les classes les plus variées : acides, métaux, catalyseurs homogènes et catalyseurs hétérogènes.

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 IV.4).

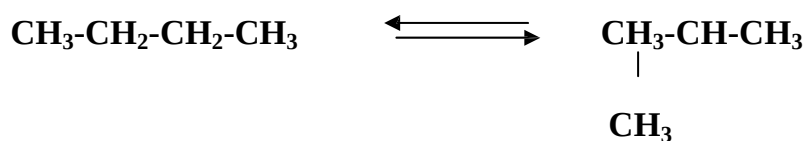
Les différents isomères sont les suivants:



b) Importance industrielle [15]

L'importance de l'isomérisation des alcanes a débutée pendant la deuxième guerre mondiale avec l'augmentation de la demande en essence d'aviation. La fabrication de ces essences demandait la préparation d'alkylats obtenus par action de l'isobutane sur les oléfines.

Les coupes C_4 de craquage ne renfermant pas assez d'isobutane, nous isomérisons le n-butane nous aurons :



Après la guerre, l'intérêt de l'isomérisation n'a cessé de décroître jusqu'au début des années cinquante (1950), époque à laquelle le taux de compression des moteurs d'automobiles augmente, nous assistons au début à une véritable "course à l'octane".

Le tableau suivant donne les indices d'octanes des hydrocarbures paraffiniques à cinq et à six atomes de carbone. Nous constatons que pour les structures paraffiniques, l'indice d'octane augmente avec le nombre des ramifications dans la molécule. Donc, pour augmenter l'indice d'octane il faut orienter l'isomérisation vers les structures les plus ramifiées.

Tableau IV.4: Indice d'octane des hydrocarbures purs

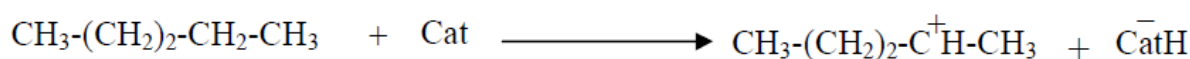
Hydrocarbure	T _{eb} (°C)	RON	MON
Isobutane	-12.2	100	99
n-butane	-0.6	94	89.1
Isopentane	27.8	92.3	90.3
n-pentane	36.1	61.7	61.9
Diméthyl-2,2 butane	50	91.8	93.4
Diméthyl-2,3 butane	58	100.5	94.3
Méthyl-2 pentane	60	73.4	73.5
Méthyl-3 pentane	63	74.5	74.3
n-hexane	69	24.8	26
Diméthyl-2,2 pentane	89.5	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

IV.3- Mécanisme d'isomérisation [16]

L'isomérisation des paraffines peut s'effectuer par voie monofonctionnelle métallique ou acide et bifonctionnelle.

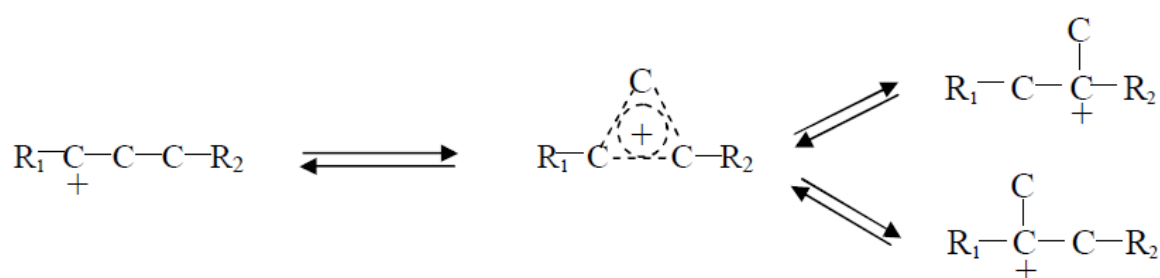
IV.3.1- Transformation monofonctionnelle acide

En présence de catalyseurs très acides, la réaction d'isomérisation s'effectue à travers la formation d'intermédiaires ions carbénium selon :

a. Initiation**b. Propagation****c. Rupture**

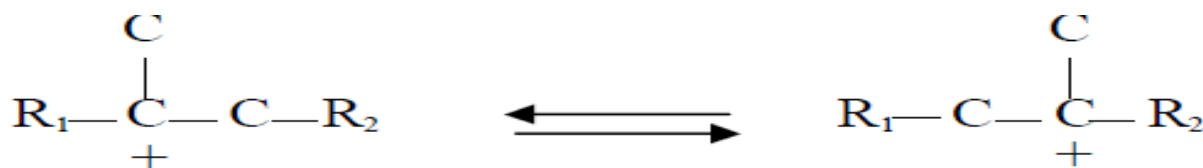
Les réarrangements de squelette que peut subir l'ion carbenium ont été classés en deux catégories qu'ils entraînent ou pas un changement de la longueur de la chaîne hydrocarbonée.

- ❖ l'isomérisation avec ramification s'effectue à travers la formation

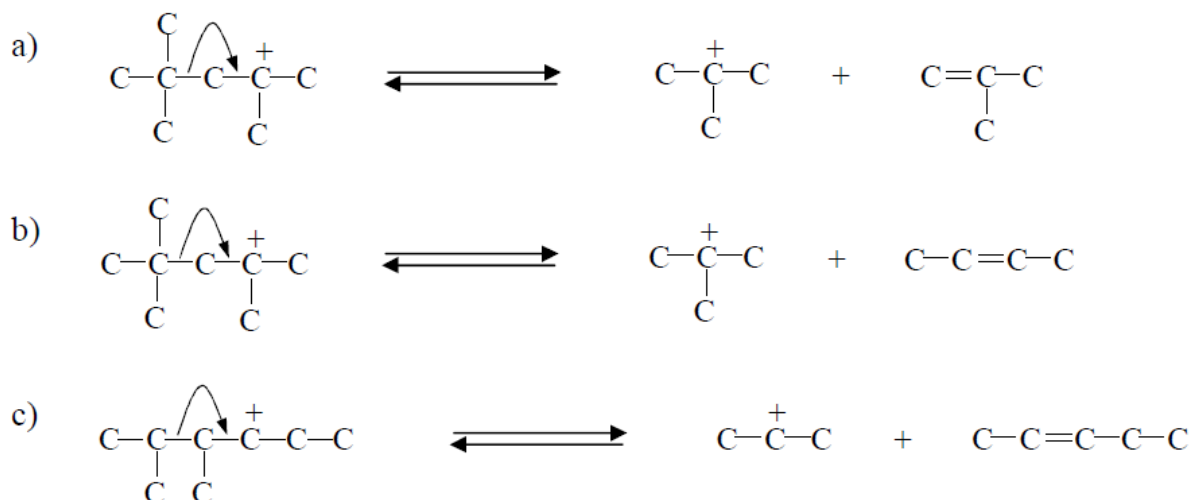


d'intermédiaire cyclopropane protoné très instable :

En absence de ramifications, le réarrangement s'effectue par saut d'alkyl :



- ❖ Outre l'isomérisation, les carbocations formés sur site acide peuvent se craquer par β -scission produisant ainsi des fragments oléfiniques et des carbocations de plus faible poids moléculaire.

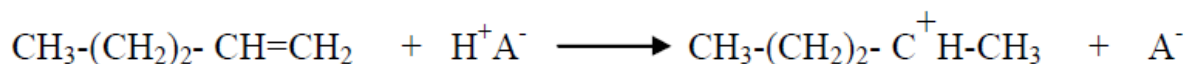
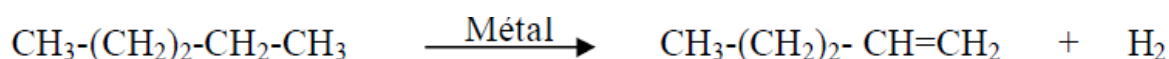


IV.3.2- Transformation bi fonctionnelle

L'isomérisation bi fonctionnelle des paraffines passe par la formation d'un intermédiaire oléfinique produit par déshydrogénation d'une paraffine sur un site métallique, qui par diffusion va atteindre un site acide où elle est protonée, ce qui nécessite que ces sites soient suffisamment proches les uns des autres.

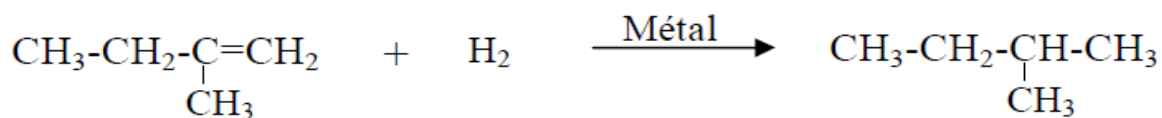
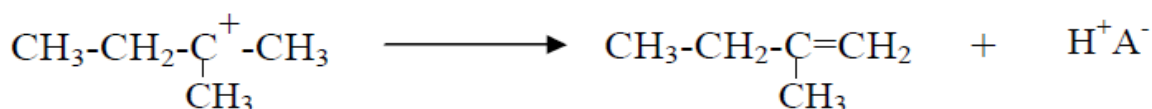
L'ion carbenium ainsi généré va subir soit des réarrangements de squelette, soit une coupure par β -scission, selon la force du site acide mis en jeu.

a. Initiation

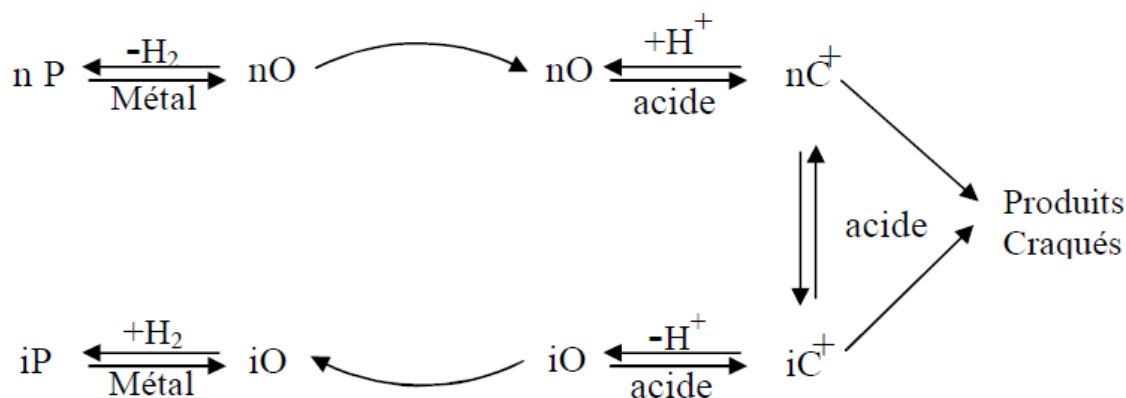


b. Propagation



c. Rupture

Les actions des sites acides et métalliques sont parfaitement distinctes, drogénéation s'effectuent sur les sites métalliques et les réarrangements de squelette carboné sur les sites acides.



nP: n-paraffine; nO: n-oléfine; iO: isooléfine; iP: isoparaffine .

nC: n-carbenium et iC: ion carbenium.

IV.4- Aspect cinétique [7]

Le mécanisme monofonctionnel acide se caractérise par des valeurs d'énergie d'activation les plus faibles (40 à 50 kJ/mol), par un ordre apparent en hydrocarbure positif égal à 1 et un ordre apparent en hydrogène nul.

Le mécanisme monofonctionnel métallique se distingue par des valeurs d'énergie d'activation très élevées (230 à 295 kJ/mol) et un ordre apparent en hydrogène négatif élevé (-2 à -4).

Le mécanisme bi fonctionnel se distingue par des valeurs d'énergie d'activation intermédiaires (105 à 135 kJ/mol), un ordre apparent en hydrocarbure positif égal à (1) et un ordre en hydrogène négatif compris entre 0 et (-1).

Tableau IV.5: caractéristiques cinétiques de l'isomérisation des alcanes.

Mécanisme	Ea (kJ/mol)	Ordre apparent	
		Hydrocarbure	H ₂
Monofonctionnel acide	40 - 50	1	0
Monofonctionnel métallique	230 – 295	0	-2 – -4
Bi fonctionnel	105 – 135	1	-1 – 0

IV.5- Les Catalyseurs

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 [17].

Il ne modifie en aucune façon les possibilités réactionnelles qui sont fixées par la thermodynamique [18], de telle sorte à favoriser la production des produits désirés, au détriment des sous produits, un tel catalyseur est dit sélectif [19].

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 [20]. Il existe quatre (04) générations de catalyseurs d'isomérisation :

1^{ère} Génération [21]

Catalyseur FRIEDEL et CRAFTS ($AlCl_3$) qui présente une activité très élevée à faible température (80-120°C). Ils sont cependant difficiles à mettre en œuvre, car ils sont sensibles aux impuretés dans la charge et générateurs de corrosion.

2^{ème} Génération [21]

Ce sont des catalyseurs bifonctionnels (métal/support) et essentiellement ($Pt/Alumine$). Leur mise en œuvre a permis d'éliminer les problèmes de corrosion, de minimiser la sensibilité aux poisons et d'augmenter sensiblement leur durée de vie. Ils opèrent à haute température (350 - 550°C), ce qui entraîne une limitation thermodynamique de la conversion par passe.

3^{ème} Génération [21]

Ce sont des catalyseurs bifonctionnels métal/support (*Pt/Alumine Chlorée*) caractérisée par une acidité accrue permettant d'opérer à une température pratiquement équivalente à celle des catalyseurs FRIEDEL-CRAFTS.

Leur mise en œuvre nécessite un prétraitement de la charge. Ils sont générateurs de corrosion qui est essentiellement due à l'injection de chlore en continu dans la charge lors de la réaction a fin de maintenir leur acidité.

4^{ème} Génération [21]

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

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

✓ Actuellement les catalyseurs de 3^{ème} et 4^{ème} génération sont les plus utilisés.

IV.6- Conditions opératoires des catalyseurs [11]

Les catalyseurs de 3^{ème} et 4^{ème} générations étant intrinsèquement différents, notamment du point de vue de l'acidité, ils sont employés dans des conditions opératoires bien distinctes.

Le tableau suivant résume les conditions opératoires pour les deux types de catalyseur.

Tableau IV.6 : conditions opératoires pour les deux types de catalyseur.

	Pt sur Alumine Chlorée	Pt sur zéolithe
Température (°C)	120 -180	250 – 270
Pression (bar)	20 – 30	15 – 30
VVH (h ⁻¹)	1 – 2	1 –2
H ₂ / HC (mol /mol)	0.1 – 2	2 – 4

Tableau IV.7: les performances typiques obtenues avec le catalyseur Pt/alumine et le catalyseur zéolithique.

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	-
C ₇	0	0.3	-	-
Densité à 15°C	0.652	0.646	0.643	0.640
ON	70	83	73	81

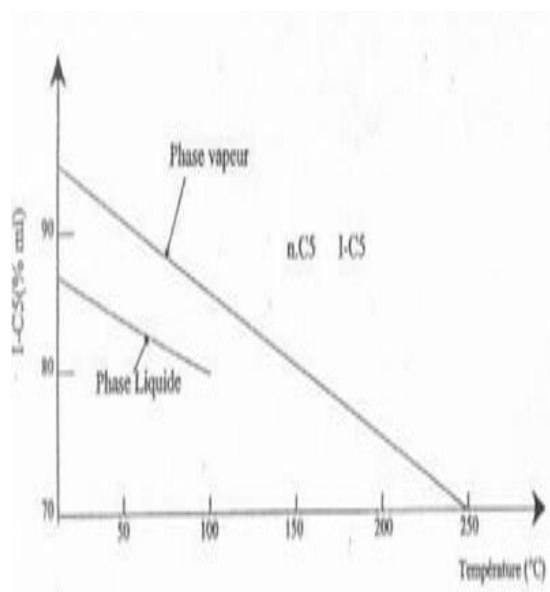
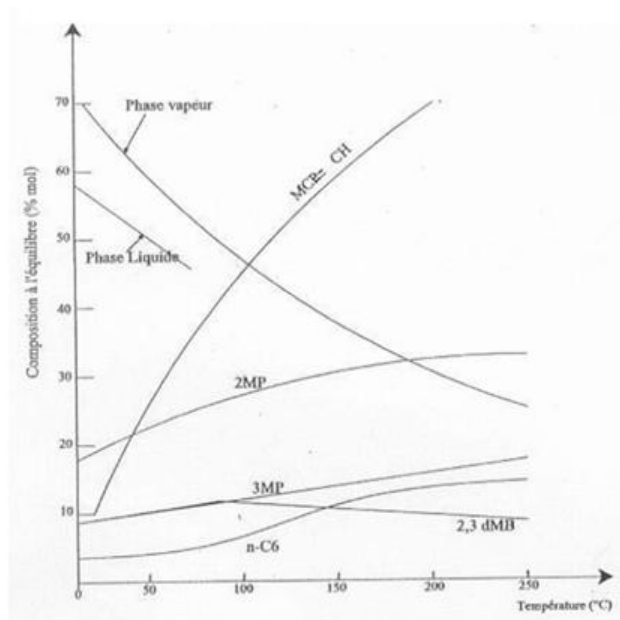


Figure IV.2 : Répartition thermodynamique en phase vapeur des isomères en fonction de la température.

IV.7- Caractéristique des procédés d'isomérisation

IV.7.1- Les Charges [13]

Les procédés d'isomérisation sont relativement flexibles vis-à-vis des charges utilisées. Les charges C_5/C_6 utilisées sont issues de la distillation directe du pétrole brut. En générale le point de coupe 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 entraîne 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_7^+ .

IV.7.2- Les procédés d'isomérisation mettant en œuvre le catalyseur Pt/Alumine chlorée [13]

Les conditions opératoires du catalyseur utilisées pour ces procédés sont:

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

$$P = 20-30bar$$

$$VVH = 1-2h$$

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

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.3). 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_4 (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) dans lequel on remarque les quantités importantes produites d'iso pentane est de 2.2 diméthylbutane.

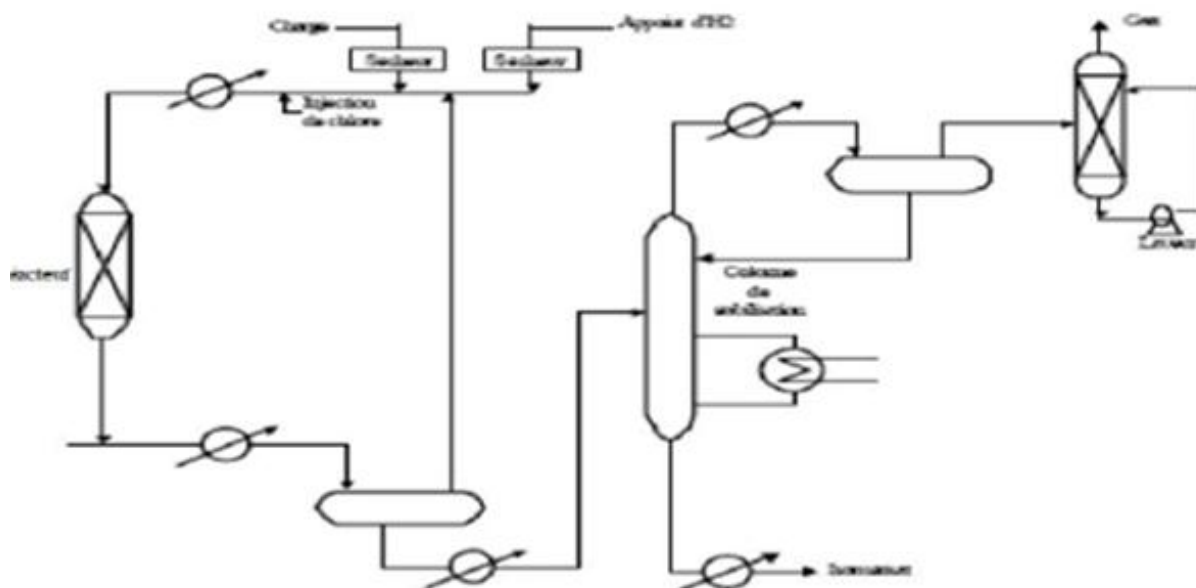


Figure IV.3 : schéma de procédés de l'isomérisation sur catalyseur Pt / Al₂O₃

IV.7.3-Procédés mettant en œuvre le catalyseur Pt/zéolithe [11]

Les conditions opératoires du catalyseur sont

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

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

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

$$\text{H}_2/\text{HC} = 2-4 \text{ mol/mol}$$

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.4), 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.3 et II.4), 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 C₆.

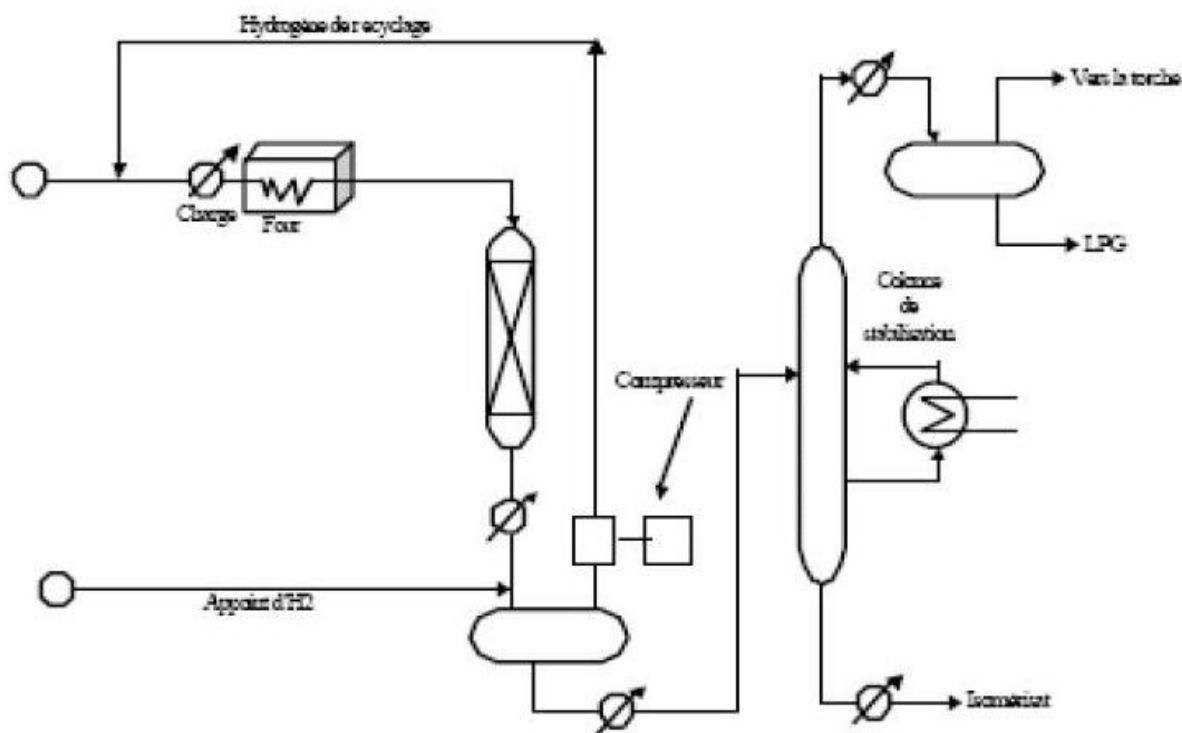


Figure IV.4 : schéma de procédés de l'isomérisation sur catalyseur zéolithique.

IV.7.4- Procédés d'isomérisation avec recyclage [1,22]

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 présentés dans le tableau (IV.8) et la figure (IV.5A)

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

Le TIP Figure (IV.6) opère en phase vapeur à des pressions 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 à cause de cette température relativement élevée.

Récemment, l'IFP a mis au point deux procédés de séparation sur tamis moléculaire IPSORB Figure (IV.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 IV.5B) 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-IEORB (figure IV.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.

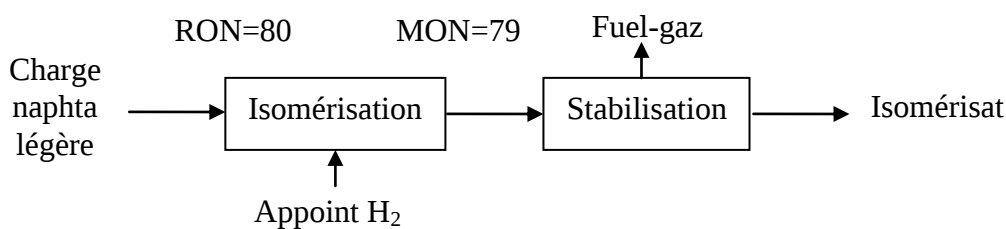
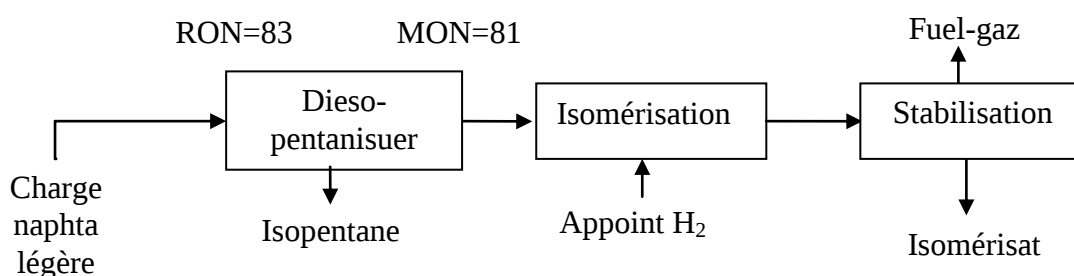
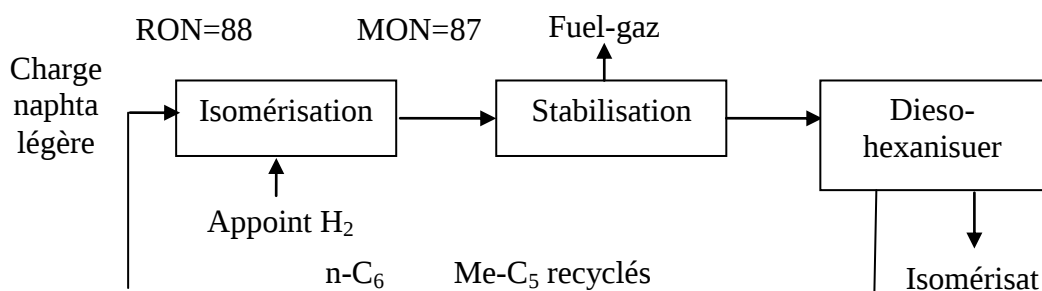
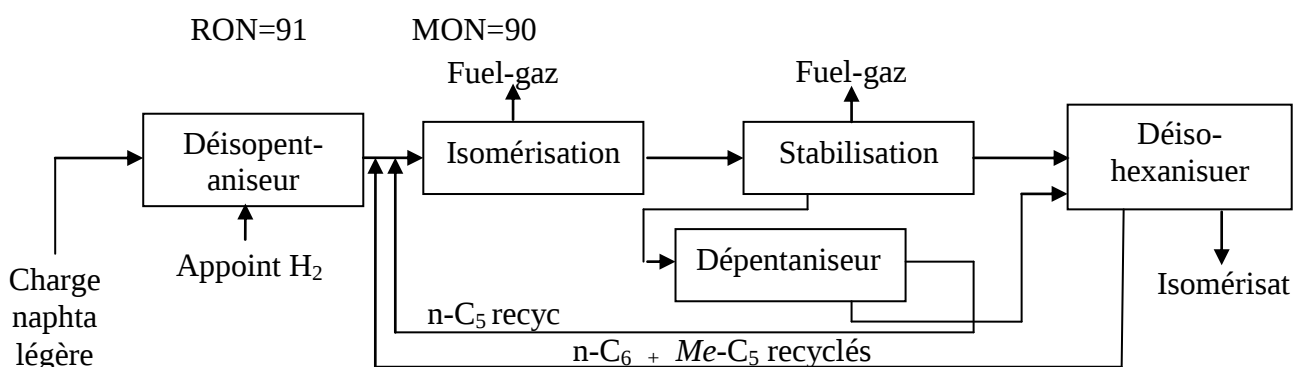
**Isomérisation en une passe****Isomérisation avec la séparation des C_5 en une passe****A : Isomérisation avec recyclage des C_6 de faible NO****B : Isomérisation avec le maximum de recyclage des effluents****Figure IV.5 : Isomérisation avec le maximum de recyclage des effluents.**

Tableau IV.8: procédé TIP charge et effluent (%massique)

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

Les tableaux (IV.9 et IV.10) : donnent les ON d'isomérisation obtenues par les différents procédés d'IFP et d'UOP utilisant les deux types de catalyseur.

Tableau IV.9 : octane de l'isomérisation obtenu par le procédé (IFP)

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

Tableau IV.10 : octane de l'isomérisation obtenue par les procédés (UOP)

Type	Description	NO de l'isomérisation		Δ 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

* : 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/alumine 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.

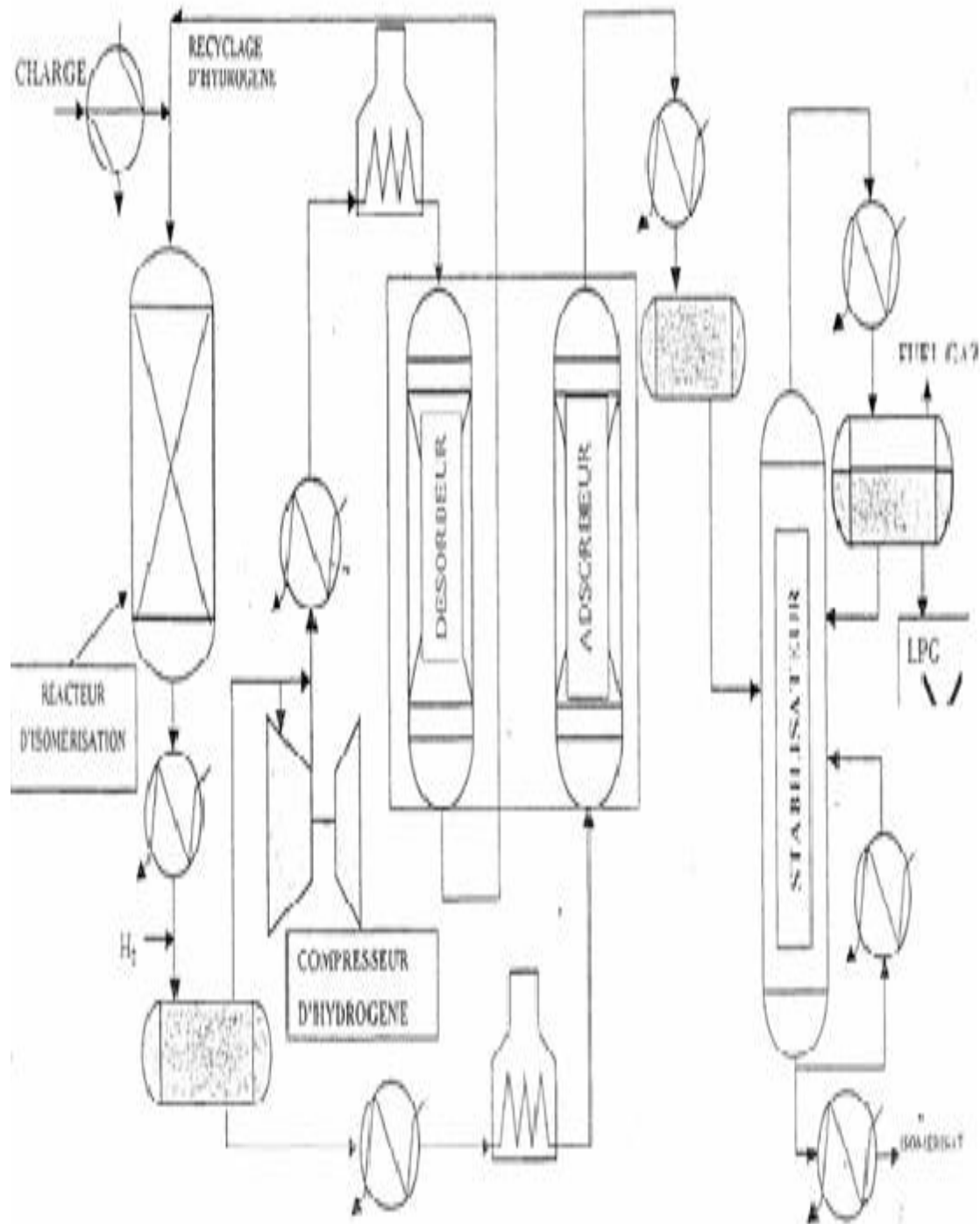


Figure IV.6 : schéma de principe des procédés (IFP) d'isomérisation

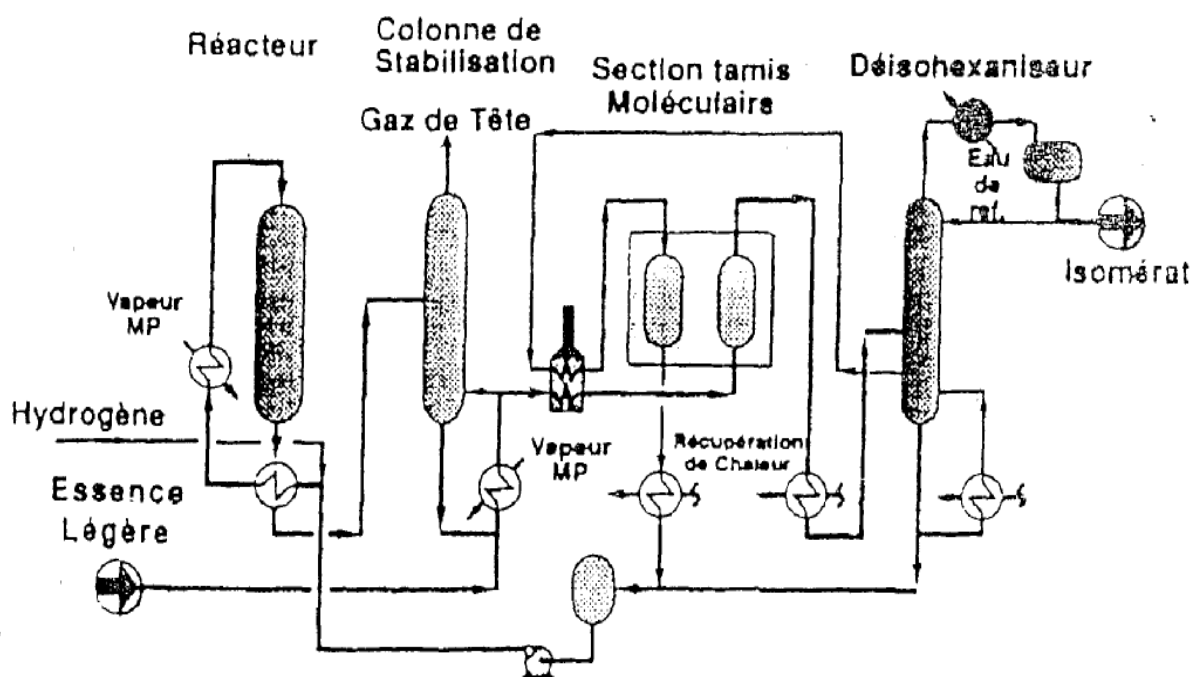


Figure IV.7 : schéma de principe des procédés IPSORB

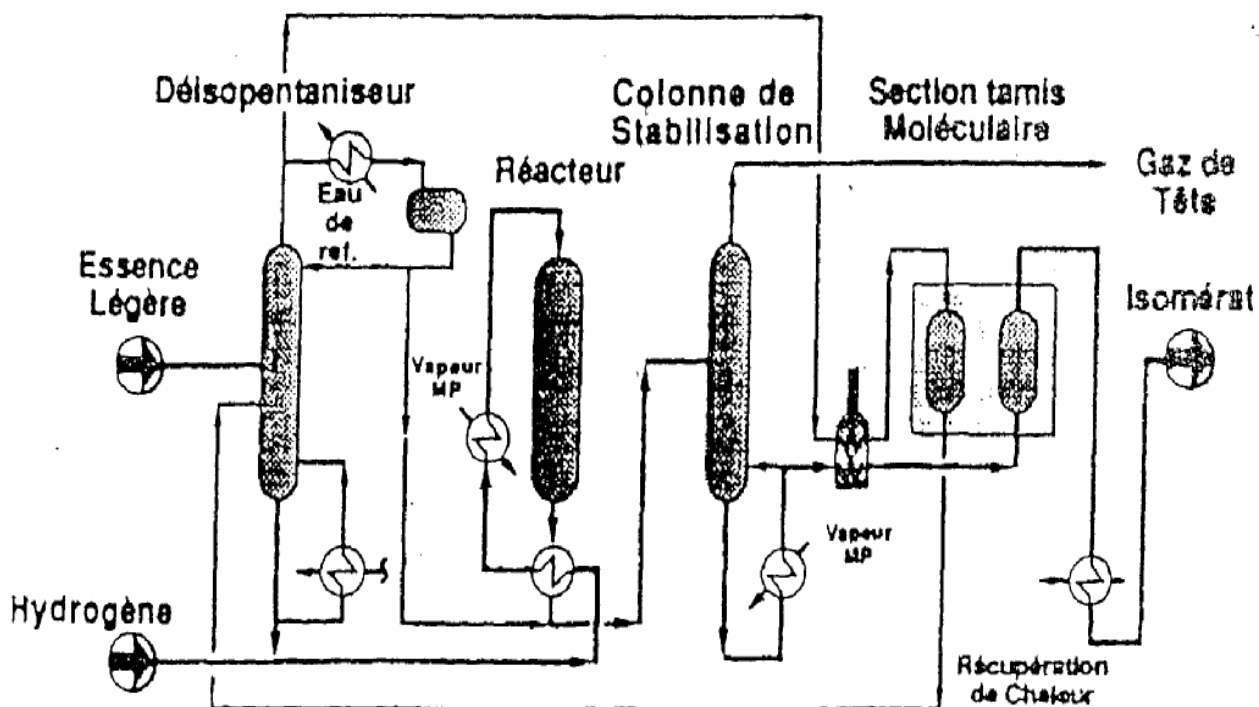


Figure IV.8 : schéma de principe des procédés HEXORB

IV.8- Différents procédés industriels d'isomérisation

IV.8.1-Procédés en phase liquide sur catalyseur au Chlorure d'Aluminium [23]

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.

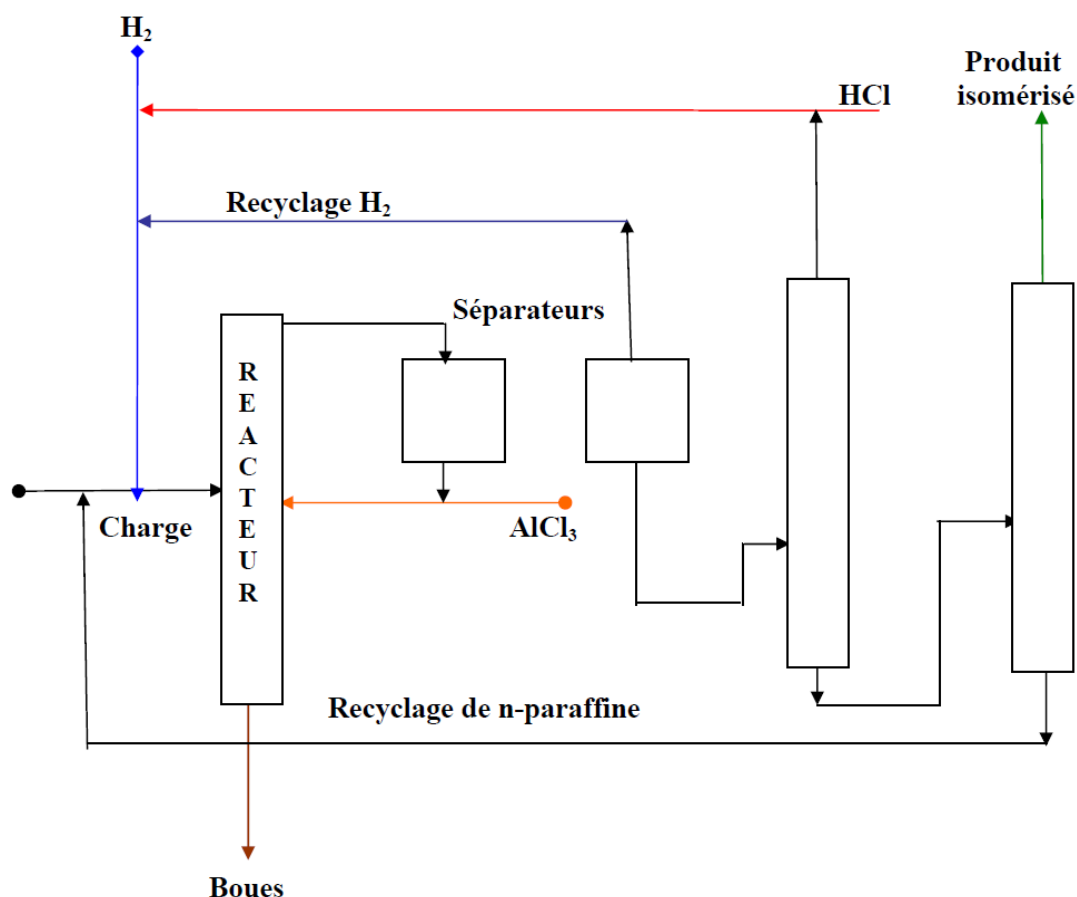


Figure IV.9 : Schéma de principe d'une isomérisation avec $AlCl_3$

IV.8.2-Procédé isomate (standard oil-Indiana) [24]

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. La zone de réaction est maintenue sous pression d'hydrogène pour inhiber les réactions secondaires (craquage-dismutation).
- ❖ Les conditions opératoires sont : la température est de $120^{\circ}C$, et la pression

totale est de 50 à 60 atm ; alimentation en hydrogène 10 à 18 m³ de la charge au réacteur.

- ❖ La charge est saturée avec de l'acide chlorhydrique anhydre dans un absorbeur, qui est chauffé, combinée à l'hydrogène et amenée à la base du réacteur constitué par une tour. Le catalyseur est amené séparément dans le réacteur et la réaction a lieu en phase liquide.
- ❖ Le produit est ensuite débarrassé de l'acide par entraînement et lavage alcalin et l'eau. Il est stocké immédiatement après stabilisation, dans les traitements en une passe. Le recyclage éventuel s'effectue sur la fraction normale hexane à bas indice d'octane, séparée dans une première tour de distillation et débarrassé dans une seconde des naphthènes et des produits supérieurs à l'hexane.

IV.8.3-Procédé basse température (Esso Research and Engineering CO) [25]

Ce procédé dont l'annonce du développement date du 5^{ème} congrès mondial du pétrole est assez mal connu. La caractéristique essentielle qui en est publiée est la température d'opération : 25 à 50°C.

Ce procédé, par les hautes conversions réalisables, ne nécessiterait plus de recyclage. A noter néanmoins, la nécessité d'une préparation de la charge pour éliminer des impuretés nuisibles.

IV.9- Procédé d'isomérisation en phase vapeur sur « catalyseurs d'hydrogénation sur support acide » [25]

Ces procédés sont récents et spécialement mis au point 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.

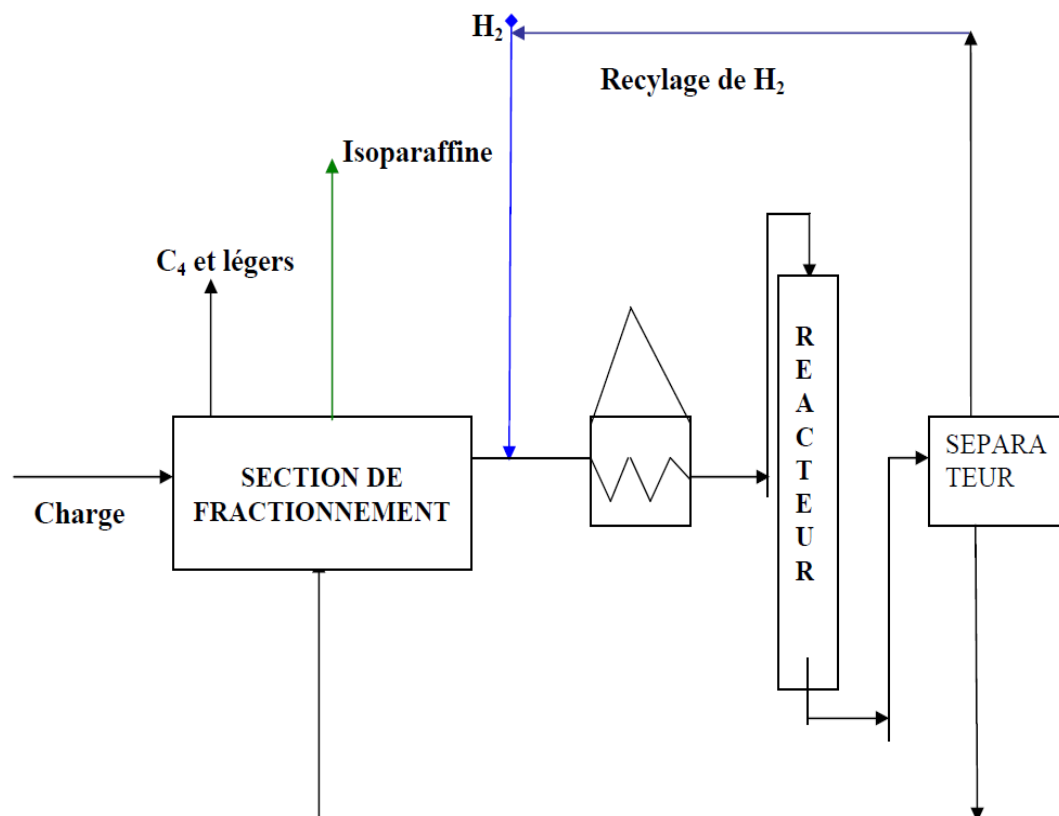


Figure IV.10 : Schéma de principe d'une unité d'isomérisation avec catalyseur métallique

IV.9.1- Le procédé FENEX[1 ,13 ,25]

IV.9.1.1- Description du procédé UOP PENEX

Le procédé PENEX d'UOP (figure IV.11) est spécialement désigné pour Parmi les procédés d'isomérisation décrits jusqu'à maintenant, le procédé choisis pour l'amélioration de la quantité du naphta légère de l'isomérisation catalytique en continu des pentanes, hexanes et mélange des deux, les réactions prennent place dans une atmosphère hydrogénée et un lit catalytique fixe et avec des conditions opératoires qui favorisent l'isomérisation et minimise l'hydrocraquage. Les charges avec des concentrations plus que 5 % du volume peuvent être traitées dans le procédé UOP PENEX plus ce dernier est un procédé simple en opération et conception.

Les conditions opératoires sont moins sévères et sont assurées par une pression modérée avec une basse température d'où la conversion maximale des n-paraffine en iso paraffines, possédant un indice d'octane élevé. Pour une charge typique l'équilibre limite le produit à 82-84 de RON en un seul passage; cela nécessite un recyclage vers le réacteur des composants ayant un indice d'octane bas cela si la charge à traiter est en grande quantité.

IV.9.1.2- Fonctionnement de l'unité UOP/PENEX

L'unité PENEX possède deux réacteurs qui sont les équipements vitaux de la transformation de la charge, L'isomérisation et l'hydrogénation du benzène sont deux réactions qui dégagent de la chaleur d'où augmentation de la température au sein des deux réacteurs donc on impose un refroidissement entre les deux réacteurs par échange de chaleur avec l'effluent du réacteur et la charge pour assurer un taux maximum d'isomérisat. UOP a développé la conversion en une seule passe en réduisant le coût en éliminant le compresseur et le séparateur. Les tests de l'unité pilote ont commencé en 1987 et ont été standardisé en 1988.

L'injection du chlorure organique en continu comme promoteur du catalyseur converti en acide chlorhydrique dans le réacteur est éliminé par un ballon laveur. La quantité de gaz dans la colonne de stabilisation est minimale due à la grande sélectivité du catalyseur qui permet un hydrocraquage minimal. Les gaz de tête continu sont en excès de l'hydrogène qui contrôle l'unité et une certaine quantité de C₁ à C₃. L'acide chlorhydrique est nettoyé par la soude dans le ballon laveur et les autres gaz sont utilisés comme combustibles. Les produits de fond sont stockés pour le mélange essence. Plusieurs configuration sont destinées à transformer les charges combinées avec l'unité PENEX par recyclage du produit tel que une séparation par adsorption sélective (MOLEX-PENEX), colonne de fractionnement(DEISOHEXANISEUR) ou combinaison de l'adsorption et fractionnement (PENEX / DEISOHEXANISEUR/PENTANE)

IV.9.1.3- Le choix du procédé UOP/PENEX :

On a choisi ce type de procédé d'isomérisation pour les raisons suivantes:

1. Le catalyseur utilisé dans ce procédé est très actif, sélectif, stable et sa mise en œuvre est facile.
2. La condition opératoire de ce procédé ne nécessite pas un grand chauffage de la Charge, pas une grande pression, alors pas de grande énergie électrique à consommé.
3. la quantité d'Hydrogène, la superficie de l'unité et les besoins en I 'utilités sont disponible à la raffinerie.
4. cette unité est la suite de l'unité de platforming ce qui rend facile à la piloter par les opérateurs.
5. Le rendement de l'installation est élevé ce qui donne un indice d'octane de l'isomérat plus élevé surtout avec recyclage.
6. Pas trop d'équipements dans ce procédé permet de minimiser le coût d'investissement de cette unité.

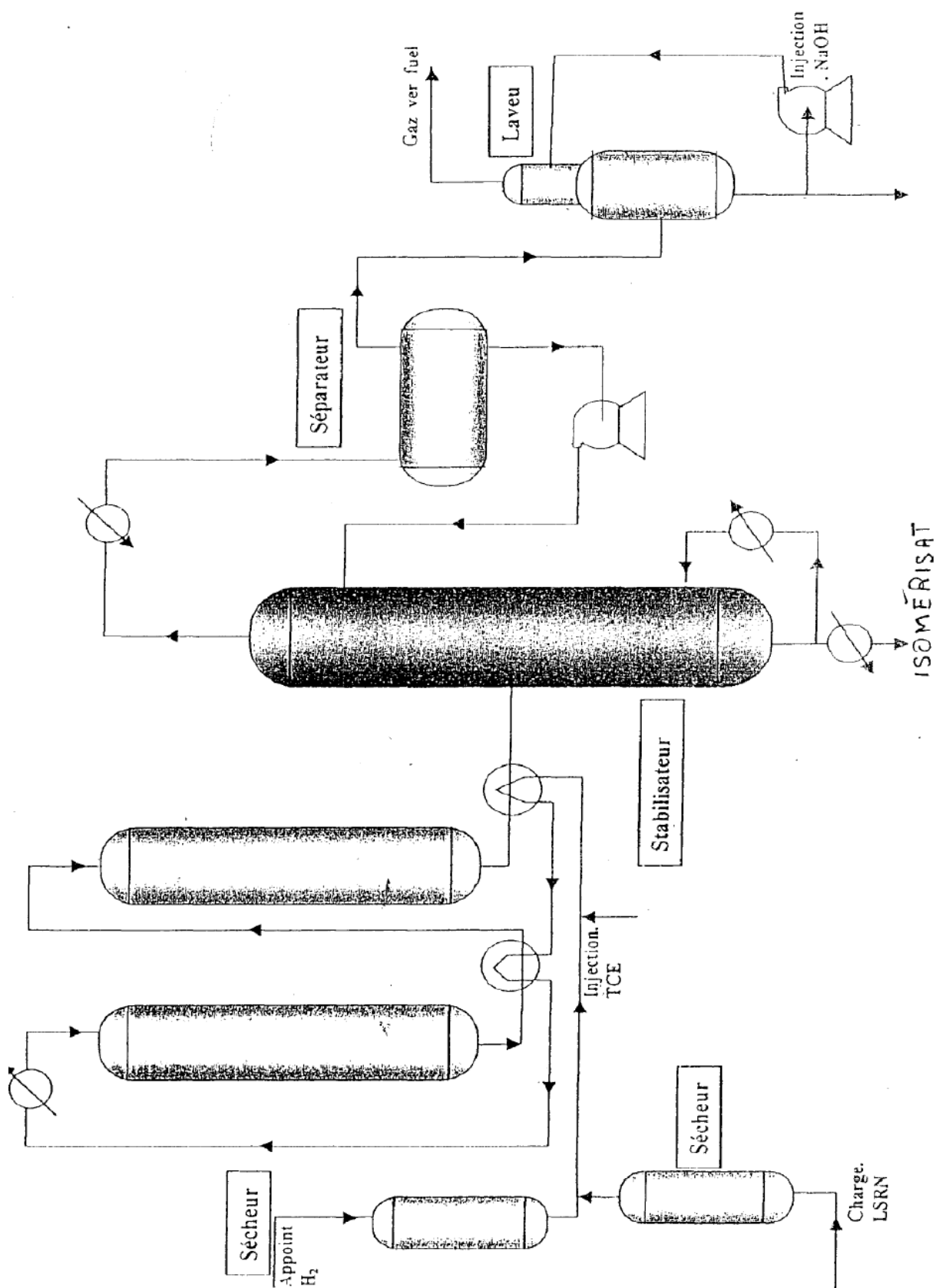


figure IV.11 : Schéma de principe du procédé UOP. PENEX

IV.9.2- Procédés ISO-KEL (M.W.KELLOGG CO.) [26]

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 ;
- ❖ Il se présente sous forme de cylindres extrudés 1/16".

Les conditions opératoires ainsi que les résultats typiques sont présentés dans les tableaux ci-dessous :

Tableau IV.11 : Conditions opératoires

Température (°C)	370 à 450
Pression (atm) Recyclage H ₂ : m ³	7 à 50
TPN/m ³ charge Vitesse spatiale	260 à 1050
(M/H/M)	1 à 10

Tableau IV.12 : Résultats typiques du traitement.

	Kuwait (1)		Mid-continent		Gasoline naturelle (2)	
	Alimen- tation	Produit	Alimen- tation	Produit	Alimen- Tation	Produit
Produit total						
Rendement (%vol)	100.0	98.6	100.0	98.3	100.0	99.2
Indice d'octane :						
Clair	64.1	79.0	63.0	78.0	73.0	85.7
Ethylé (3cm ³ /gal)	88.2	96.0	86.5	95.0	93.4	99.6
Fraction pentane :						
% volumique	45.0	45.0	34.5	34.5	58.5	58.5
Indice d'octane research :						
Clair	74.4	92.0	72.9	92.0	79.2	79.2
Ethylé (3cm ³ /gal)	95.8	105.6	94.5	105.6	98.0	105.6
Fraction hexane :						
% volumique	55.0	53.6	65.5	63.8	41.5	40.7
Indice d'octane research :						
Clair	55.9	68.0	57.7	70.5	64.0	76.4
Ethylé (3cm ³ /gal)	82.0	89.0	82.3	90.0	86.8	93.5

Où :

(1) : Est un traitement avec recyclage du pentane et conversion en une
passe de la fraction hexane.

(2) : Avec un déisohexaniseur de la fraction hexane.

Ce procédé peut avoir une section de fractionnement plus ou moins importante et fonctionner pour la fraction hexane suivant un des trois schémas de la figure IV.12. Le traitement se fait avec recyclage ; il est traité en mélange avec la fraction hexane.

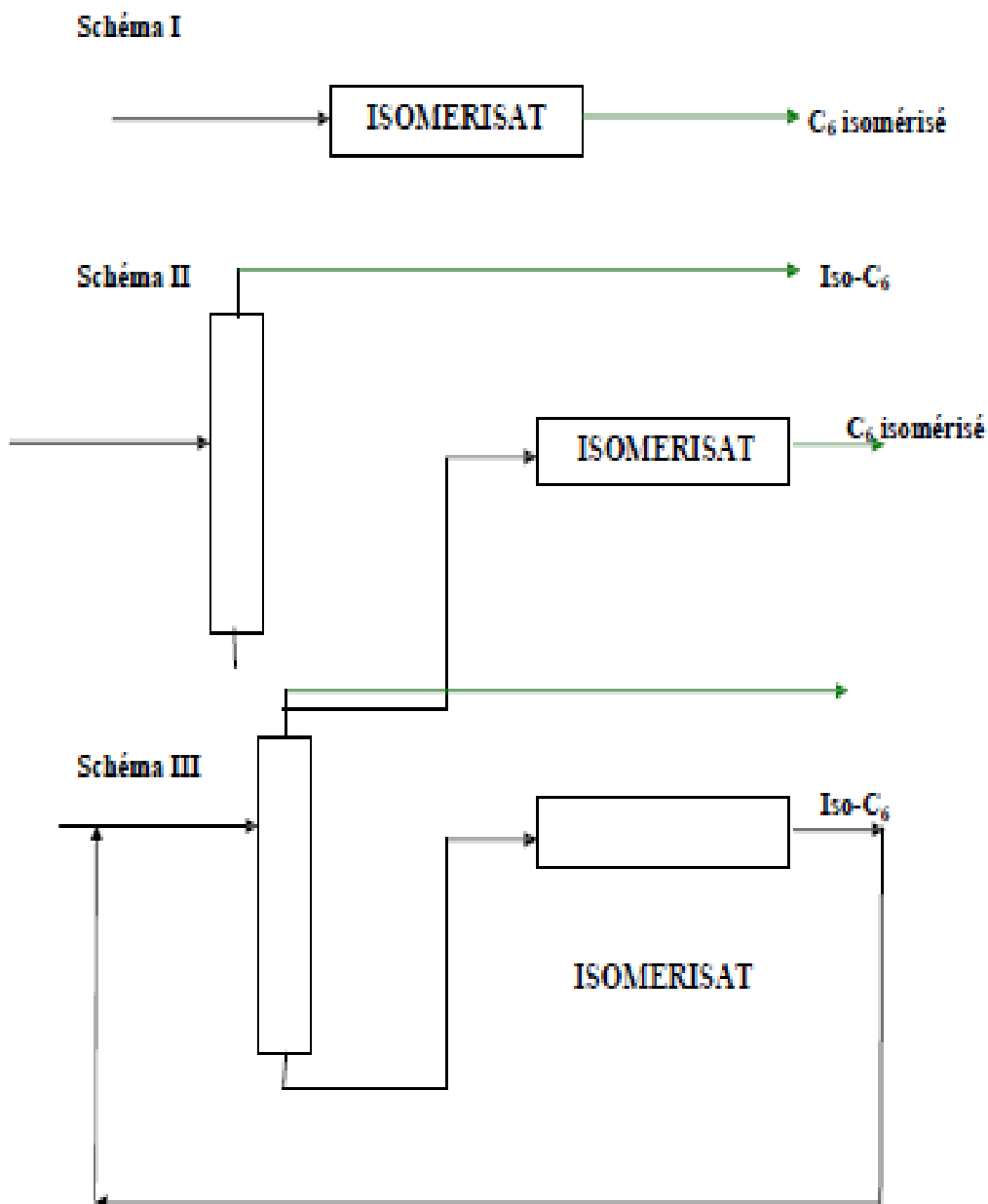


Figure IV.12 : schéma de mise en œuvre des coupes c_6 en vue de l'isomérisation

IV.9. 3- Procédés Isomerase (Pure Oil CO) [22]

Ce procédé, est largement appliqué que le précédent, pouvait traiter simultanément les coupes pentane, hexane et heptane. La partie séparation y était par conséquent très développée.

Les développements ultérieurs, ont restreint ce domaine à celui de **C₅/C₆**, le traitement des pentanes et des hexanes se fait suivants des schémas classiques. La cause en est la différence de réactivité de ces composés.

Des conditions opératoires moyennes conduisaient à une conversion inférieure des pentanes et à une mauvaise sélectivité pour les hexanes et surtout les heptanes.

Le catalyseur utilisé n'est pas connu, mais il s'agit d'un catalyseur à base de métal non noble. C'est le seul procédé actuel qui emploie un catalyseur à base de métal non noble. Il serait particulièrement résistant.

Tableau IV.13 : Les conditions opératoires

Température (°C)	< 400
Pression (Kg/cm ²)	< 55

Dans les premiers schémas, la charge passe dans une première colonne qui sépare. La coupe pentane, cette coupe est ensuite déisopentanisée.

La fraction hexane est fractionnée pour en séparer en tête, la coupe isohexane. La coupe pentane déisopentanisée et la coupe hexane et plus déisohexanisée sont mélangées et ensuite envoyées à la zone de réaction, l'effluent du réacteur passe successivement dans un dépropaniseur et dans une colonne qui sépare la coupe heptane et la coupe pentane – hexane. La coupe heptane est fractionnée en une coupe normale qui est recyclée. La coupe pentane-hexane est mélangée à la charge fraîche et fractionnée de la même manière.

Des résultats du traitement d'une charge pentane-hexane-heptane en une passe sont présentés dans le tableau ci-dessous :

Tableau IV.14 : Réapparition des produits d'une fraction pentane / hexane / heptane.

Composés	Charge (% Poids)	Produit (% Poids)
Méthane	-	0.02
Ethane Propane	-	0.03
Isobutane	-	2.4
Normal butane	-	2.2
Isopentane	-	0.8
Normal pentane	0.6	26.6
cyclopentane	51.3	25.6
Isohexane	1.1	0.9
Normal hexane	0.4	21.3
Cyclohexane	28.5	8.1
Isoheptane	9.4	1.2
Normal heptane	1.8	2.5
méthylcyclopentane	5.6	0.4
	1.0	7.9
Total	100.0	100.0

Conclusion générale

Ce travail a été réalisé dans la perspective de réserver une place au procédé d'isomérisation dans l'industrie pétrolière et de trouver une formule permettant de produire des essences à haut d'indice d'octane, conformes aux normes internationales, afin de prendre part dans le marché mondial.

L'isomérisation permet de convertir le *n*-butane, le *n*-pentane et le *n*-hexane en leurs isoparaffines respectives. Certains des constituants des paraffines linéaires du naphta léger obtenu par distillation directe ont un indice d'octane peu élevé. On peut convertir ces constituants en isomères ramifiés à indice d'octane élevé en réarrangeant les liaisons interatomiques sans changer le nombre ni le type des atomes.

L'isomérisation du pentane/hexane permet d'augmenter l'indice d'octane en convertissant le *n*-pentane et le *n*-hexane. Le développement des catalyseurs d'isomérisation opérant à faibles températures révèle une grande importance. Il en ressort que les catalyseurs d'isomérisation seront des catalyseurs bi fonctionnels opérant à des faibles températures. De ce point de vue, les catalyseurs à base de platine sur alumine chlorée (température de réaction **383-453K**) sont considérés comme les catalyseurs industriels les plus performants.

Les différents procédés de transformation des essences par isomérisation ont été étudiés dans ce travail parmi lesquels nous avons expliqué le fonctionnement des procédés les plus connues et les plus utilisés dans l'industrie du raffinage tels que : le procédés isomate, procédés basse température, procédés iso kel, penex et enfin le procédés isomérate.

L'emploi des catalyseurs dans les différents procédés étudiés présentent des problèmes de corrosion donc leur usage est très coûteux. De ce point de vue, il serait très intéressant de développer de nouveaux catalyseurs susceptibles de remplacer les catalyseurs utilisés actuellement. À cette fin, plusieurs familles de catalyseurs ont été proposées : les zéolithes, les silices-alumines, le phosphate d'aluminium...etc.

- [01] : A. IKKOUR, **(2008)**. Influence de la qualité de la charge sur les spécifications et le rendement des essences d'isomérisation, Mémoire de Magister, Université M'HAMMAD BOUGUERRA de Boumerdès.
- [02] J. P.FAVENNEC, exploitation et gestion d'une raffinerie (tome5)
Edition technip, Paris 1998.
- [03] : J.P.WAUQUIER, le pétrole brut et les produits pétroliers (tome1)
Edition technip, Paris 1992
- [04] : BELKHIR Nabil, TORCHE Mohammed**(2011)**.Vérification du calcul d'une unité de dessalage du pétrole brut, Mémoire de Magister, UNIVERSITE M'HAMED BOUGUERRA DE BOUMERDES.
- [05] : amélioration de la teneur en précurseurs d'aromatiques
de la NAPHTA B au niveau du splitter
de l'unité 11 de la raffinerie de SKIKDA RA1/K
- [06] : A.Atia **(2011)**. cour de raffinage1, centre universitaire d Eloud
- [07] : F. HOCINE **Juin 2007**, Isomérisation catalytique de la fraction légère PI-70 du condensât, Mémoire de Magister, UNIVERSITE M'HAMED BOUGUERRA DE BOUMERDES
- [08] : J.C.GUIBET : Carburants et Moteurs (Technologie – Energie - Environnement).
Tome I.Editions TECHNIP, Paris 1997.
- [09] : P.WUITHIER Le pétrole, raffinage et génie chimique (tome 1).
Edition technip, Paris 1972.
- [10] :A.Mekhtar**(2011)**. cour procédés appareilles, centre universitaire d Eloud
- [11] : P. LEPRINCE, procédé de transformation (tome 3).
Edition technip, Paris 1998.
- [12] : J.P. WAUQUIER, procédé de Séparation (tome 2).
Edition technip, Paris 1992.
- [13] : N.BENTAHAR **(2007)**. Conception d'une unité d'isomérisation de l'essence légère à la raffinerie d'Arzew pour la production d'essence sans plomb, Mémoire de Magister, UNIVERSITE M'HAMED BOUGUERRA DE BOUMERDES
- [14] : G.LEFEVRE, Professeur à l'E.N.S.P.M : Grandes réactions de transformation chimique des hydrocarbures. Edition TECHNIP. Paris 1978.
- [15] : RIGWAY et SHOEN, Ind. Eng. Chem. (1959).

Bibliographie

- [16] : A.Atia (2011). cour de raffinage2, centre universitaire d Eloud
- [17] : The Mecanism of Catalytic Cracking advances in chemistry series.
- [18] : P.BRUN: Catalyse et Catalyseurs en Chimie Organique.
Edition Masson et Cie Paris 1970.
- [19] : J.f. LEPAGE : Catalyse de Contact.Edition TECHNIP. Paris 1971.
- [20] : A. AZOUZ : Cinétique ChimiqueEdition Berti. Alger 1978.
- [21] : A.ROAHNA(2011). cours de synthèse pétrochimie, centre universitaire d' Eloud
- [22] : Procédé ISOMERATE :
Oil and Gas Journal, 30 Avril 1956.
Petroleum Processing, Mai 1957, 12, p 113.
FLOKINS (H.O) et COLL- Oil and Gas Journal, 6 Juin 1960, 58, p 120.
- [23] : P.WUITHIER : Raffinage et Génie Chimie (tome 2).
Edition TECHNIP. Paris 1972.
- [24] : Procédé ISOMATE:
EVERING (B.L) et COLL.-Nat.Petr.News, 1er Novembre 1944, R737.
SWEARINGTON (JE) et COLL.-Petr. Processing, Octobre 1946, 140.
Amer.Inst of Chem. Engrs.Trans, Août 1946, 42, 573.
- [25] : Procédé PENEX:
BLEDEN (D.H). - World Petroleum, 15 Juillet 1956.
Oil and Gas J, 23 juillet 1956, 96.
GROTTE (W.H)- Petroleum Refiner, Juillet 1956, 35, p 148.
Petroleum Refiner, Septembre 1956, 35, p 256.
Petroleum Processing, Août 1956, 11, 66.
Petroleum Processing, Mai 1957, 12, 113.
- [26] : Procédé ISO-KEL :
SHWARSENBECK (E.F).-Petroleum Refiner, Septembre 1957, 36, p 215.
Oil and Gas Journal, Janvier 1957, 12, p 113.
DECKER (W.H)- Petroleum Refiner, Avril 1960, 39, p 201.