

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

**UNIVERSITÉ de BLIDA 1**

**Faculté de Technologie**

**Département de Génie des Procédés**



# **Mémoire**

En vue de l'obtention du diplôme de

**MASTER EN GENIE DES PROCEDES**

**Spécialité : Génie Chimique**

Intitulé du mémoire

**Importance de l'unité d'isomérisation des  
coupes pétrolières légères dans le schéma d'une  
raffinerie : Enjeux et perspectives.**

Présenté par :

1. **OULD MEBAREK Fatima**
2. **BELAISSA Fatima**

Encadré par :

**Pr.R. Issaadi**

Année universitaire 2019/2020

## *Remerciement*

*Merci Louange à dieu qui nous a donné le courage, la puissance, et la patience pour terminer ce modeste travail. Nous tenons à remercier particulièrement monsieur le professeur à l'université de BLIDA I « R, ISSAADI », notre encadreur pour nous avoir bien suivi durant notre travail et de nous faire profiter de son savoir, ainsi de ses conseils, et pour toute l'aide, les remarques constructives qui nous ont permis d'améliorer ce travail, et qui grâce à lui nous avons pu réaliser nos objectifs*

*Nous précieusement remercions le président et les membres du jury pour l'honneur qu'ils nous ont donné en acceptant d'examiner ce travail.*

*Nos grands remerciements aussi s'adressent à tous les enseignants du département de génie de procédé qui ont contribué à notre formation. Merci, à tous les amis qui nous ont soutenus et encouragés pendant toute cette épreuve.*

## *Dédicace*

*Ce modeste travail est dédié à : Mes parents qui ont été les bougies allumant mon chemin vers la réussite ; pour leur bonté, leur générosité et encouragement.*

*Mes sœurs : Saïda, Fella, Khaoula, Ritadj*

*Mon frère : Ahmed*

*Ma binôme : Fatima*

*Mes sœurette : Meriem, Chaima,*

*Abdelfattah.*

*Monsieur Madjid Bouzira qui nous a beaucoup aidés*

*A ceux qui m'ont aidée à bien faire ce travail*

*Fatima OULD MEBAREK*

# *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail:*

*A la mémoire de mon père,*

*A ma très chère mère;*

*A mes Frères Sidali et Mohamed;*

*A ma sœur Hanane ;*

*A Abdelfattah qui nous a aidés;*

*A ma binôme Fatîha ;*

*A mes sœurette Châïma et Meriem ;*

*A Mohamed lwali ;*

*A tous ma famille sans exception ;*

*A monsieur Madjid Bouzira ;*

*A ceux qui m'ont aidée a bien faire ce travaille*

*FATIMA BELAISSA*

## Résumé

Avec l'attention croissante portée aux questions énergétiques et environnementales, des programmes intensifs de recherche et développement ont été lancés dans le monde entier pour la production d'essence propre, à faible teneur en aromatiques, oléfines, soufre et indice d'octane élevé.

Par conséquent, pour améliorer la qualité de l'essence, l'isomérisation du n-alcane a été communément reconnue comme une méthode verte et sans danger pour l'environnement.

Donc, dans notre travail, nous avons traité une synthèse des travaux antérieurs qui s'agit sur l'isomérisation dans la raffinerie.

**Les mots clés :** isomérisation, indice d'octane, essence.

## Abstract

With the increasing attention to the energy and environmental issues, intensive research and development programs have been initiated worldwide for the production of clean gasoline, with low content of aromatics, olefins, sulfur and high-octane number.

Therefore, to improve the quality of gasoline, isomerization of n-alkane has been commonly recognized as a green and environmentally benign way

So, in our work, we have made a synthesis of the previous work that deals with isomerization in the refinery.

**Keywords:** isomerization, octane number, gasoline.

## ملخص

مع تزايد الاهتمام بقضايا الطاقة والبيئة، تم الشروع في برامج بحث وتطوير مكثفة في جميع أنحاء العالم لإنتاج البنزين النظيف ، مع محتوى منخفض من العطريات والأولفينات والكبريت ومؤشر الأوكتان المرتفع. لذلك ، لتحسين جودة البنزين ، تم التعرف على أزمة الألكانات على أنها طريقة غير ضارة وصديقة للبيئة. لذلك، في عملنا هذا قمنا بتجميع الأعمال السابقة التي تتعامل مع الأزمة في المصفاة.

**الكلمات المفتاحية:** الأزمة ، مؤشر الأوكتان ، البنزين.

# Liste des figures

❖ <b>Figure I.1</b>	Vue aérienne de la raffinerie d'Alger.....	4
❖ <b>Figure I.2</b>	Unité de distillation atmosphérique (U100) .....	5
❖ <b>Figure I.3</b>	Unité de gaz plante (U300) .....	9
❖ <b>Figure I.4</b>	Section déethaniseur (C301) de l'unité (U300) .....	11
❖ <b>Figure I.5</b>	Section de dépropaniseur(C302) de l'unité (U300) .....	13
❖ <b>Figure I.6</b>	Schéma de l'unité gaz plant RA1G actuelle.....	14
❖ <b>Figure I.7</b>	Schéma de l'unité gaz plant RA1G après réhabilitation.....	15
❖ <b>Figure II.1</b>	Isomérisation des essences légères-principe.....	23
❖ <b>Figure II.2</b>	Schéma d'intégration de l'isomérisation dans le raffinage.....	27
❖ <b>Figure III.1</b>	Mécanisme bimoléculaire du n-pentane en présence de (a) 1-pentène et (b) propylène. ....	34



# Liste des tableaux

❖ <b>Tableau I.1</b>	Comparaison de l'unité 300 avant et après la réhabilitation....	17
❖ <b>Tableau I.2</b>	Equivalence thermique de propane et du butane.....	21
❖ <b>Tableau II.1</b>	Les valeurs de l'exo-thermicité des réactions de formation des isoméries au départ des composés linéaire.....	25
❖ <b>Tableau II.2</b>	Composition d'une charge typique d'isomérisation .....	27

# Abréviations

❖ U100	Unité distillation atmosphérique
❖ U200	Unité de reforming catalytique
❖ U300	Unité de gaz plant
❖ U500	Unité d'hydrotraitement de naphta
❖ U510	Unité d'isomérisation de naphta légère
❖ U520	Unité reformage de naphta
❖ RA1G	Pétrole fournie par la partir de l'analyse standard des pétroles bruts
❖ GPL	Gaz du pétrole liquéfié
❖ GP	Gaz plant
❖ NHT	Hydrotraitement de naphta
❖ ADU	Atmosphiric distillation unit
❖ CCR	Colonne de reformage catalytique
❖ DCS	Distributed contrôle system
❖ RFCC	Résidu fluide catalytique craquage
❖ RON	Indice d'octane recherche
❖ MO N	Indice d'octane moteur
❖ C301	Colonne de dééthaniseur
❖ C302	Colonne de dépropaniseur
❖ M-351	Coalesceur
❖ M-352	l'installation de séchage de GPL
❖ D301	Ballon tampon
❖ D302	Ballon de reflux de la colonne C301
❖ D303	Ballon de reflux de la colonne C302
❖ P351	Lompes de propane
❖ P352	Les pompes d'alimentation de la colonne du dééthaniseur
❖ P-353 A/B	Les pompes de reflux de C301
❖ P 354 A/B	La pompe de reflux de la colonne de C 302
❖ P303	Pompe de propane reflux qui alimente la colonne C302
❖ E301	Condensateur de la tête dééthaniseur
❖ E302	Rebouilleur de la colonne C301
❖ E303	Condensateur de tête de la colonne C302

❖ <b>E304</b>	Rebouilleur de la colonne C302
❖ <b>E-305</b>	Refroidisseur du butane
❖ <b>E-351</b>	Refroidisseur de propane
❖ <b>EA-301</b>	Le refroidisseur d'air du propane
❖ <b>UOP</b>	Universal oil Product

# Sommaire

## Introduction générale

### ❖ Chapitre I : Présentation générale sur la raffinerie

I.1 Présentation de la raffinerie d'Alger .....	3
I.1.1. Historique de la raffinerie.....	3
I.1.2. Situation géographique de la raffinerie.....	4
I.1.3. Capacité de production actuelle.....	4
I.1.4. Les différentes installations de la raffinerie d'Alger.....	4
I.1.4.1. Unité de distillation atmosphérique (U100) .....	5
I.1.4.2. Unité de reforming catalytique (U200) .....	6
I.1.4.3. Unité gaz-plant (U300) .....	6
I.1.5. Nouvelles installations et réhabilitation de raffinerie d'Alger.....	6
I.1.5.1. Objectifs du programme de réhabilitation et adaptation.....	6
I.1.5.2. Unité d'hydrotraitement de naphta (U500).....	7
I.1.5.3. Objectif de l'Unité d'hydrotraitement de naphta (U500) .....	7
I.1.5.4. Unité d'isomérisation de naphta léger (U510) .....	7
I.1.5.5. Objectif d'unité d'isomérisation de naphta léger (U510) .....	8
I.1.5.6. Unité CCR de reformage du naphta (U520) .....	8
I.1.5.7. Objectif de Unité CCR de reformage du naphta (U520) .....	8
I.1.5.8. L'unité RFCC (U530) .....	9
I.2. Description et fonctionnement de l'unité gaz plant (U300) .....	9
I.2.1. La section d'alimentation.....	10

I.2.2. La section dééthaniseur C(301) .....	10
I.2.3. La section de dépropaniseur C(302) .....	11
I.2.4. Comparaison entre l'unité 300 ancienne et actuelle.....	17
I.3. Généralité sur le GPL gaz du pétrole GPL .....	17
I.3.1. Définition du GPL.....	18
I.3.2. Source du GPL.....	18
I.3.3. Utilisation du GPL.....	18
I.3.4. Stockage du GPL.....	19
I.3.5. Distribution (transport) du GPL.....	19
I.3.6. Les caractérisations des GPL.....	20
<b>❖ Chapitre II : généralité sur l'isomérisation</b>	
II.1. Introduction .....	22
II.2. Définition et but d'isomérisation.....	22
II. 3. Procédé d'isomérisation dans l'industrie de raffinage.....	23
II.4. Notion de l'indice d'octane.....	24
II.5. Procédé d'isomérisation des paraffines.....	24
II.6. Thermodynamique de la réaction d'isomérisation.....	24
II.7. Les catalyseurs commerciaux.....	25
II.8. Les charges.....	26
<b>❖ Chapitre III : synthèse bibliographique</b>	
III .1. Etat de l'art sur l'isomérisation des coupes pétrolières légères.....	28
III.1.1. Catalyseurs de première génération.....	28
III.1. 2. Catalyseurs de deuxième génération.....	28

III.1.3. Catalyseurs de troisième génération.....	28
III.1.4. Catalyseurs de quatrième génération.....	29
III.2. Développement d'un catalyseur Pt/SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /ZrO <sub>2</sub> pour l'isomérisation du naphta léger....	30
III.3. Catalyseur Pt / Silicalite-1 efficace pour l'isomérisation du n-heptane.....	32
III.4. Isomérisation du n-hexane sur des hétéro-polyacides supportés on SBA-15.....	33
III.5. Isomérisation bimoléculaire du n-pentane sur WO <sub>x</sub> /ZrO <sub>2</sub> Effet des impuretés oléfiniques sur l'activité du catalyseur.....	33
Conclusion générale.....	36

# **INTRODUCTION**

## INTRODUCTION GENERALE

Dans le cadre de la stratégie globale du développement du pays, l'industrialisation joue un rôle prépondérant par la création des industries nécessaires et indispensables à une économie indépendante. Les branches d'industries sont nombreuses et parmi elles celles des hydrocarbures dont les matières de base sont le pétrole et le gaz.

La raffinerie d'Alger est l'une des plus importantes industries pour l'économie nationale elle couvre la région centre du pays avec différents produits finis ou semi-finis. La production de ces produits est basée sur des procédés de traitement du pétrole brut provenant de Hassi-Messaoud.

L'unité des gaz plant a pour rôle de la séparation et le traitement des GPL venant de l'unité de distillation atmosphérique (U100) et de l'unité de reforming catalytique (U200) actuellement, mais après réhabilitation, cette unité va traiter le GPL de l'unité de distillation atmosphérique (U100) et celui de l'unité CCR (U 520), afin d'obtenir du Butane et du Propane commerciaux.

Le travail consistait initialement à faire une vérification et une optimisation des paramètres de marche de la colonne déethanisasson et dépropanisassions de l'unité Gaz – plant avec une augmentation de charge de 35% pour l'amélioration du rendement en propane.

En raison des conditions sanitaires que traverse le monde et en particulier l'Algérie, nous n'avons pas pu poursuivre notre stage à la raffinerie d'Alger, nous avons donc dû modifier le sujet et nous sommes proposés de faire une étude bibliographique sur l'isomérisation des coupes légers en vue de l'obtention d'essences à haut indice d'octane.

Le manuscrit est scindé en trois chapitres pouvant être décrits succinctement comme suit :

- Chapitre I : une étude bibliographique, dans laquelle on a présenté la raffinerie d'Alger, les différentes unités qui la composent ainsi que son programme de réhabilitation. On a décrit en premier lieu dans ce chapitre les différentes installations sur lesquelles était axé initialement notre mémoire de fin d'études et



# Introduction Générale

---

qui est principalement l'unité de gaz-plant(U300) et plus précisément la colonne de déethanisation(C301) et la colonne de dépropanisation(C302) ainsi que la charge cette unité qui est le GPL (Gaz-Plant).

- Le deuxième chapitre est consacré à des généralités sur la réaction d'isomérisation et son importance dans une raffinerie de pétrole.
  - Le troisième chapitre représente une synthèse bibliographique sur les réactions d'isomérisation et sur les catalyseurs émergeants pour cette réaction.
  - Enfin le travail s'achève par une conclusion exposant un rappel des principaux résultats obtenus et les perspectives envisagées.

# CHAPITRE I

## CHAPITRE I

### Recherche bibliographique

Le raffinage du pétrole est une industrie lourde qui transforme le pétrole brut, en produits énergétiques et non énergétiques. Cette transformation s'effectue dans les raffineries qui sont des usines à feux continus, automatisées et très complexes qui se diversifient selon la gamme des produits fabriqués et la qualité des pétroles bruts comparés aux exigences du marché. [1]

#### I.1 Présentation de la raffinerie d'Alger

La raffinerie d'Alger est une industrie pétrolière spécialisée dans le traitement et le fractionnement d'une large gamme de pétrole brut. Elle est constituée de plusieurs unités de traitements. Grâce aux actions de réhabilitation et aux modifications s'y afférant, la raffinerie d'Alger est devenue la deuxième plus grande raffinerie d'Algérie après celle de Skikda. [2]

##### I.1.1 Historique de la raffinerie

Suite de la découverte du pétrole brut dans le sud Algérien en septembre 1959, sept compagnies pétrolières internationales ont décidé de construire une raffinerie ; sa construction a duré trois ans (1961-1963) et son exploitation a débuté en février 1964. [2]

Dans une première phase, l'Algérie a acquis des actions sur la raffinerie par l'intermédiaire de SONATRACH pour ensuite procéder à sa nationalisation dans une seconde phase. La raffinerie devient en 1972 propriété à 100% de l'état. Le coût de construction est estimé à 210 millions de dinars. [3]

A l'origine, le raffinage était une activité intégrée 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 est érigé en Entreprise nationale du raffinage de pétrole NAFTEC Algérie. [2]

Le 6 novembre 2016, la réhabilitation de la raffinerie d'Alger est confiée au groupe chinois China petroleum Engineering and Construction Corporation (CPECC), pour un montant de 45,5 milliards de dinars. Les travaux visent à augmenter de 35% les

# Chapitre I : présentation généralité sur la raffinerie

capacités de raffinage. Après les travaux de réhabilitation, la raffinerie réhabilitée, est inaugurée le 21 février 2019. [4]

## I.1.2 Situation géographique de la raffinerie

La raffinerie d'Alger s'étend sur une superficie de 182 ha (voir Figure I.1: vue aérienne). Elle est située à 5 km au sud d'El-Harrach et à 20 km à l'est d'Alger ; cet emplacement a été choisi après étude du sol et la découverte d'une nappe d'eau qui est nécessaire pour l'alimentation des systèmes de refroidissement.



**Figure I.1** : vue aérienne de la raffinerie d'Alger RAIG.

## I.1.3 Capacité de production actuelle

Dans le cas où le brut de Hassi Messaoud serait pur, la capacité est de 2,7 Millions de tonnes /an, soit 7700 tonnes / jour de marche effective et de 2,5 Millions de tonnes/an sur un mélange de 82- 92,5% de brut de Hassi Messaoud et 7,5-18% de condensat de HassiR'Mel, qui présente 7120 tonnes/jour. Après les travaux de réhabilitation la charge va augmenter à 3,5 Millions de tonnes/an soit une augmentation de 35%.

## I.1.4 Les différentes installations de la raffinerie d'Alger

La raffinerie d'Alger comporte les installations principales suivantes :

- Unité de distillation atmosphérique (unité100).
- Unité de reforming catalytique (unité 200).
- Unité de séparation de gaz (unité300).
- Unité de mélange–Ethylation- pour la fabrication des essences (Normal et super)

# Chapitre I : présentation généralité sur la raffinerie

---

- Une salle de contrôle.
- Une centrale thermoélectrique.
- Un laboratoire.
- Parc de stockage.

## **I.1.4.1 Unité de distillation atmosphérique U100**

Cette unité appelée aussi Topping (figure I.2) ; permet le fractionnement du brut en produits suivant :

- Un mélange d'hydrocarbures légers qui assure l'alimentation de l'unité Gas-plant.
- L'essence légère, entrant dans la formulation des carburants autos.
- Un solvant léger et lourd alimentant l'unité de reforming catalytique.
- Le kérosène, fournissant les produits commerciaux : pétrole lampant et l'aéro-carburant.
- Un gasoil lourd, entrant dans la fabrication du gasoil moteur et des fuels.
- Un résidu de distillation, matière de base pour la constitution des fuels légers et lourds.



**Figure I.2** : unité de distillation atmosphérique (U100)

## **I.1.4.2 Unité de reforming catalytique U200**

Cette unité, assure la production d'essence à haut indice d'octane à partir de solvant fractionné dans la section de distillation atmosphérique. Le réformât produit est utilisé comme constituant de base pour la fabrication de carburant auto normal et super.

Les gaz liquéfiés obtenus comme sous-produits des réactions de reforming sont envoyés à l'unité 300 (Gas-plant).

## **I.1.4.3 Unité de gaz (Gas-plant) U300**

Cette unité permet la séparation et les traitements des gaz liquéfiés. Elle a été conçue pour traiter le produit venant des accumulateurs de tête de débutaniseur de l'unité de distillation atmosphérique et de l'unité de reforming catalytique afin d'obtenir du propane et du butane commerciaux. [3]

## **I.1.5 Nouvelle installation et réhabilitation de la raffinerie d'Alger**

En raison de la demande croissante du marché en produits raffinés, de la sévérité progressive des spécifications des carburants (essences et diesel) ainsi que des exigences en termes de santé, de sécurité et de protection de l'environnement, le groupe SONATRACH est conscient des défis majeurs auxquels il doit faire face à l'avenir. Pour cela un programme de réhabilitation, de remise à niveau et de modernisation de l'instrumentation des installations de production permettra à terme :

1. D'assurer la continuité du niveau de production actuel sur les moyens et long terme, par un renouvellement et une mise à niveau des équipements.
2. D'apporter sur les installations, les améliorations pour l'optimisation du fonctionnement des installations.
3. De produire pour le marché national et l'exploitation des carburants aux spécification européennes, pour la préservation de l'environnement.

### **I.1.5.1 Objectifs du programme de réhabilitation et d'adaptation**

La capacité de traitement actuelle est insuffisante pour la satisfaction de la demande de la région centre en produit raffinés. Le but majeur du programme de réhabilitation est d'augmenter la capacité de production de 35%, ainsi que l'installation d'une unité d'isomérisation et d'un Reforming a régénération continue CCR pour

# Chapitre I : présentation généralité sur la raffinerie

---

produire ses essences sans plomb a haute indice d'octane. Ainsi les actions suivantes ont été entreprises :

- Modernisation de l'instrumentation et notamment le passage de l'instrumentation actuelle (de type pneumatique) à un système de contrôle basé sur le DCS et évolutif vers le contrôle avancé et l'optimisation de la marche des installations.
- Suppression de l'utilisation du plomb dans la production des essences et adaptation des installations pour permettre de la production des carburants aux normes Européennes 2009.
- Réaménagement et extension des facilités de réception, de stockage, et de distribution des produits raffinés.
- Réhabilitation et modernisation des unités de traitements des effluents, ce programme permettra également pour la raffinerie d'Alger : la valorisation du Fuel-oil pour augmenter la production des carburants par l'installation d'une unité de RFCC.
- Installation d'une nouvelle unité d'isomérisation du naphta.
- Installation d'une unité de prétraitement et de fractionnement de naphta commune aux deux unités d'isomérisation et de Reforming.
- Installation d'une nouvelle unité d'adoucissement et de séparation des GPL.

## **I.1.5.2 Unité d'hydrotraitement de naphta(U500)**

L'unité d'hydrotraitement de naphta est alimentée en naphta de distillation directe provenant de la distillation du pétrole brut située en amont. Ce naphta contient des concentrations en contaminants qui sont préjudiciables aux catalyseurs de reformage et d'isomérisation et nécessite par conséquent un prétraitement dans cette unité d'hydrotraitement. Le naphta prétraité alimente l'unité d'isomérisation placée en aval. [5]

## **I.1.5.3 Objectif de l'unité d'hydrotraitement de naphta**

L'objectif de l'unité d'hydrotraitement de naphta est de produire des charges hydrotraitées propres pour alimenter l'unité Isomérisation (unité 510) et l'unité Reformage (unité 520), ainsi que protéger les catalyseurs CCR et d'isomérisation en éliminant ou en réduisant les impuretés du naphta à une concentration acceptable. Les performances élevées de l'unité de reformage catalytique et de l'unité d'isomérisation dépendent largement de l'efficacité de l'unité d'hydrotraitement de naphta.[6]

## **I.1.5.4 Unité d'isomérisation du naphta léger (U510)**

L'isomérisation est le processus de conversion d'hydrocarbures en leurs isomères. Le processus s'effectue dans une série de deux réacteurs à lit fixe. La section d'isomérisation C<sub>5</sub>/C<sub>6</sub> convertit spécifiquement les paraffines normales C<sub>5</sub> /C<sub>6</sub> en leur isomère, à savoir dans une disposition ramifiée présentant un indice d'octane supérieur en présence d'un catalyseur breveté à base de platine et déterminée par l'équilibre réactionnel dicté par les conditions d'exploitation du réacteur. Les méthyl pentanes à faible indice d'octane et les hexanes normaux non convertis sont recyclés vers le réacteur d'isomérisation pour atteindre un RON (indice d'octane recherche) minimal clair de 88.

## **I.1.5.5 L'objectif de l'unité d'isomérisation du naphta léger (U510)**

Ce procédé a pour objectif d'améliorer l'indice d'octane recherche (RON) et l'indice d'octane moteur (MON) de la charge de naphta léger (principalement C<sub>5</sub>/C<sub>6</sub>). Le procédé d'isomérisation convertit, à l'équilibre, une proportion de ces isomères normaux à faible indice d'octane en isomère ramifiés à indice d'octane plus élevé. [7]

## **I.1.5.6 Unité CCR de reformage du naphta (520)**

La charge de naphta pour une unité de reformage CCR contient en principe des paraffines en C<sub>6</sub> à C<sub>11</sub>, des naphènes et des aromatiques. Ce procédé de reformage a pour but de produire des aromatiques à haute indice d'octane à partir de paraffines et de naphène, destinés à servir de composants de mélange à haut indice d'octane. [8]

## **I.1.5.7 L'objectif de l'unité de reformage du naphta (U520)**

La conversion se fait en faisant passer le naphta sur un lit de catalyseur bimétallique disposé dans quatre réacteurs adiabatiques, en présence d'hydrogène à température relativement élevée et à basse pression. En travaillant dans ces conditions de basse pression et de température élevée, le rythme de dépôt de coke sur le catalyseur est relativement élevé ; dans ce cas, un procédé de type « semi-régénération » n'est pas pratique et il est nécessaire de disposer d'une unité de régénération catalytique en continu, qui permet de le renvoyer frais (régénéré) dans la section de réaction.

Le rythme de retrait et de régénération du catalyseur assure de disposer d'un catalyseur fortement actif en permanence, avec une faible teneur en carbone et une teneur



# Chapitre I : présentation généralité sur la raffinerie

---

contrôlée en chlorure/eau. Cela permet de maximiser les rendements de dégagement de gaz à la fois de format et d'hydrogène de haute qualité.

## **I.1.5.8 Unité RFCC unité de craquage catalytique des fluides résiduels (U530)**

Le craquage catalytique est le procédé de raffinage le plus important et le plus employé pour convertir les fractions du pétrole brut lourd issue de l'unité de distillation atmosphérique (U100) en carburants plus légers et de meilleure valeur à haute température et à pression moyenne en présence d'un catalyseur à base de silice et d'alumine finement divisé. Lors du craquage de grosses molécules d'hydrocarbures en molécules plus petites, une matière non volatiles carbonée, communément dénommée coke, se dépose sur le catalyseur a pour effet de neutraliser l'activité de craquage catalytique du catalyseur en bloquant l'accès aux sites catalytiques actifs. Afin de permettre la régénération de l'activité catalytique du catalyseur, le coke déposé sur le catalyseur est brûlé à l'air dans la cuve de régénération. [9]

## **I.2 Description et fonctionnement de l'unité gaz-plant U300**

La modernisation de l'usine de gaz (Unité 300, voir figure I.3) prévoit le traitement de GPL en provenance de l'unité de distillation atmosphérique (Unité 100) et de l'unité Reformage de naphta du bloc MS (unité 520) dans le cadre du projet de réhabilitation de la raffinerie d'Alger. Le GPL de l'unité de reformage existante (unité 200), qui ne sera pas mise en exploitation après la modernisation, n'est pas considéré comme une charge d'alimentation. Les principales installations présentes en limite de zone de l'unité sont la section Alimentation, la section Dééthaniseur et la section Colonne de séparation C3/C4.



**Figure I.3 :** Unité de Gaz-Plant (U300).

# Chapitre I : présentation généralité sur la raffinerie

---

## I.2.1 Section Alimentation

L'alimentation en GPL en provenance de l'unité Distillation atmosphérique et de l'unité Reformage de naphta du block MS entre dans l'unité à la limite de zone.

Le GPL en provenance de l'unité Distillation atmosphérique passe d'abord dans le Coalesceur 300-M-351 (nouveau) pour l'extraction de l'eau libre. L'eau séparée est acheminée vers l'OWS (égout d'eau mélangée à des hydrocarbures) sous contrôle du niveau d'interface. Le GPL est introduit dans l'installation de séchage de GPL 300-M-352 (type tamis moléculaire) pour extraction de l'eau saturée.

Le Propriétaire/PMC a confirmé que l'extraction de l'H<sub>2</sub>S ou du mercaptan n'est pas envisagée dans cette installation de séchage de GPL 300-M-352 et qu'une spécification définitive sera établie.

Le sécheur fonctionne en discontinu. Une des colonnes fonctionne en séchage tandis que l'autre est en phase de régénération. Le tamis moléculaire est régénéré par du GPL chaud à l'aide de l'échangeur électrique. Le fonctionnement de l'installation de séchage est entièrement automatique.

Le GPL séché dont la teneur en eau est égale ou inférieure à 20 ppm en poids est dirigé vers le réservoir tampon d'alimentation 300-D-301.

Le GPL en provenance de l'Unité de reformage naphta est directement acheminé vers le réservoir tampon d'alimentation 300-D-301.

À partir du réservoir tampon d'alimentation, la charge de GPL est pompée sous régulation de débit par les pompes d'alimentation de la colonne du dééthaniseur 300-P-352 A/B vers la colonne du dééthaniseur 300-C-301.

## I.2.2 Section Dééthaniseur

La fonction de la section Dééthaniseur est de récupérer le GPL sans les composants légers (jusqu'à C<sub>2</sub>) (voir figure I.4).

La colonne dééthaniseur 300-C-301 est chauffée par le rebouilleur de la colonne dééthaniseur 300-E-302. Le kérosène I issu de l'Unité de distillation atmosphérique est employé comme moyen de chauffe dans le rebouilleur ; son écoulement se réalise sous

## Chapitre I : présentation généralité sur la raffinerie

---

contrôle de débit et régulation de la température. Les distillats de tête de la colonne sont en partie condensés dans le condensateur de tête du dééthaniseur 300-E-301, puis collectés dans le ballon de reflux de la colonne dééthaniseur 300-D-302. Les distillats de tête chauds s'écoulent également par un by-pass vers le condensateur 300-E-301 sous contrôle du niveau du réservoir 300-D-302. La vapeur en tête de colonne de 300-D-302 est acheminée sous contrôle de pression vers le circuit de fuel Gas. L'hydrocarbure liquide séparé est pompé par les pompes de reflux de dééthaniseur 300-P-353 A/B sous contrôle de débit, vers la colonne dééthaniseur 300-C-301 en reflux.

Le fond du dééthaniseur est acheminé, sous contrôle de niveau, vers la colonne de séparation C3/C4.



**Figure I.4:** section dééthaniseur (C301) de l'unité (U300).

**Remarque :** La vapeur BP peut être utilisée comme moyen de chauffe pour le rebouilleur de la colonne dééthaniseur 300-E-302 (utilisation au démarrage). La vapeur BP s'écoule sous contrôle du débit et régulation de la température.

### I.2.3 Section Colonne de séparation C3/C4 (dépropaniseur)

La fonction de la Section Colonne de séparation C3/C4 (figure I.5) est de séparer le propane et le butane du GPL.

## Chapitre I : présentation généralité sur la raffinerie

---

La colonne de séparation C3/C4 (300-C-302) est chauffée par le rebouilleur de séparation C3/C4 (300-E-304).

Le Kérosène II issu de l'unité de distillation atmosphérique est employé comme moyen de chauffe dans le rebouilleur ; son écoulement se réalise sous contrôle du débit et régulation de température. Les distillats de tête de la colonne sont entièrement condensés dans le condensateur de tête de la colonne de séparation C3/C4 (300-E-303) puis collectés dans le ballon de reflux de la colonne de séparation C3/C4 (300-D-303). La pression du ballon de reflux de la colonne de séparation est contrôlée par le régulateur de pression en tête de colonne ce qui permet la mise en pression du ballon de reflux de la colonne de séparation par l'intermédiaire d'un by-pass chaud, en cas de chute de pression. En cas d'accumulation de gaz non condensables dans le ballon de reflux 300-D-303, le régulateur de pression en tête de colonne régule la pression du ballon de reflux de la colonne de séparation en relâchant la vapeur en tête de colonne de 300-D-303 vers le circuit de fuel Gas.

La part de liquide condensé collectée en 300-D-303 est repompée vers 300-C-302 par la pompe de reflux de la colonne de séparation C3/C4 (300-P-354 A/B) sous contrôle du débit, en tant que reflux, et la différence, c'est-à-dire le propane, est pompée par les pompes de propane 300-P-351 A/B vers de refroidisseur de propane 300-E-351 pour son refroidissement à 38 °C. Le propane est acheminé vers l'installation de séchage du propane pour l'extraction de l'eau libre. L'installation de séchage du propane est similaire à l'installation de séchage du GPL. Le propane sec est dirigé vers la limite de zone de l'unité, sous contrôle du niveau du ballon de reflux.

Le fond de la colonne de séparation C3/C4, c'est-à-dire le butane, est tout d'abord refroidi à 55 °C par le refroidisseur d'air du propane 300-EA-301, et à 42 °C par le refroidisseur du butane 300-E-305. Enfin, le butane est dirigé vers la limite de zone de l'unité sous contrôle du niveau du rebouilleur de la colonne de séparation C3/C4.



**Figure I.5 :** section dépropaniseur (C302) de l'unité (U300).

**Remarque :** La vapeur BP peut être utilisée comme moyen de chauffe pour le rebouilleur de la colonne de séparation C3/C4 n° 300-E-302 (utilisation au démarrage). La vapeur BP s'écoule sous contrôle du débit et régulation de la température. [10]

Les figures I.6, I.7 et 1.7 bis, représente les schémas des procédés de l'unité gaz plant RA1G avant et après réhabilitation.



# Chapitre I : présentation généralité sur la raffinerie

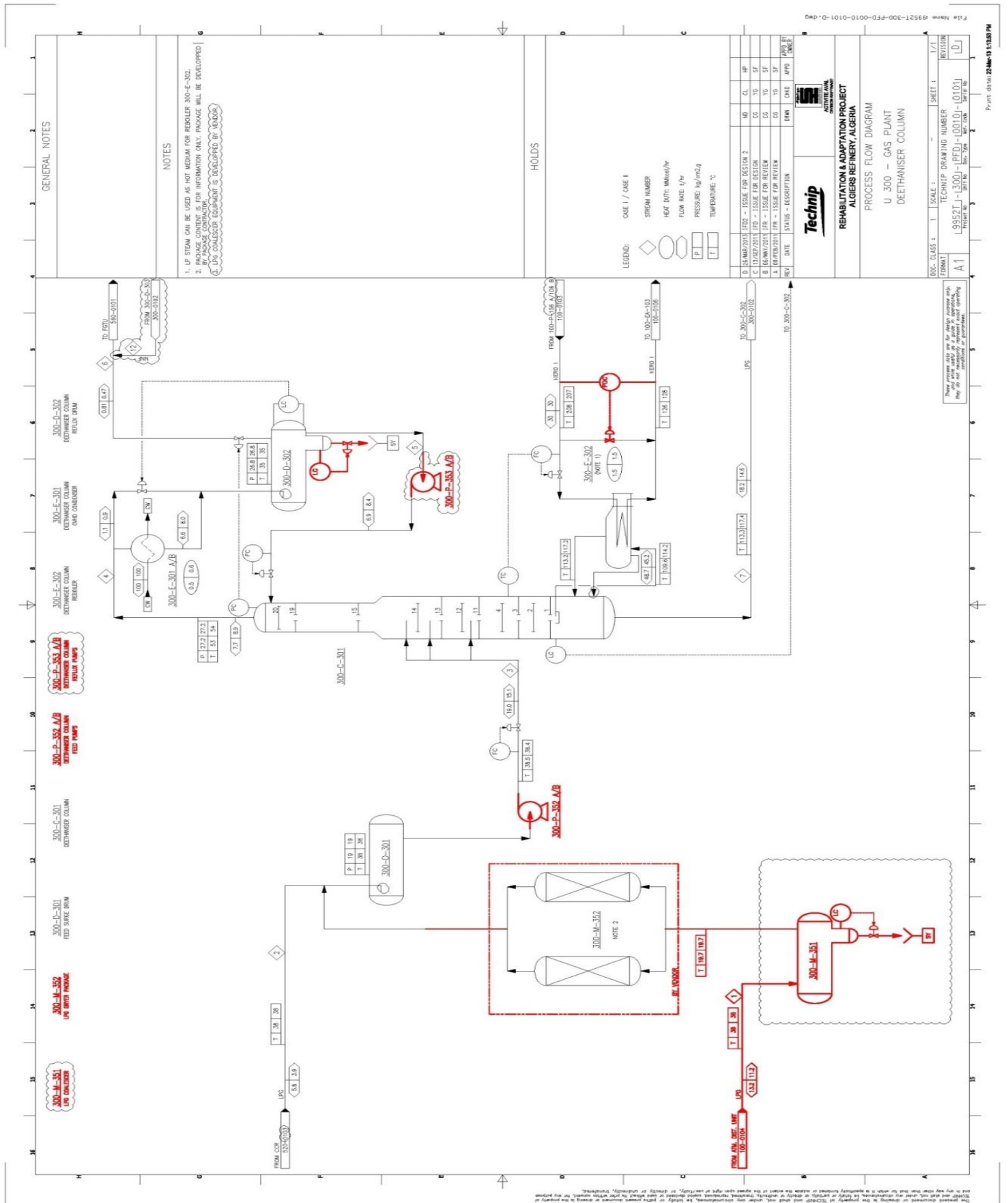


Figure I.7 Schéma de l'unité gaz plant RA1G après réhabilitation [10]





# Chapitre I : présentation généralité sur la raffinerie

## I.2.4 Comparaison entre l'unité 300 ancienne et actuelle

Dans le but de montrer l'avantage de la réhabilitation de l'unité 300, un tableau récapitulatif (I, 1), explique les différences entre l'unité 300 ancienne et actuelle.

**Tableau I.1** : comparaison de l'unité 300 avant et après réhabilitation.

		L'unité 300 ancienne	L'unité 300 après réhabilitation
Alimentation de l'unité 300		U100(ADU) + U200 (RC)	U100(ADU) + U520(CCR)
Equipement		<ul style="list-style-type: none"> <li>• La charge de GPL venant de l'U100 et U200 alimente directement le ballon D301.</li> <li>• Suite à une panne, la pompe P301 A/B qui assure la pression d'alimentation de la colonne C301 est mise hors services.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Installation d'un ballon coalesceur pour réduire l'humidité.</li> <li>• Installation d'un sécheur (tamis moléculaire) 300-M-352 pour l'élimination des traces d'eau.</li> <li>• Une pompe sera installée en amont de la colonne C301.</li> </ul>
Conditions opératoires	Pression	La pression d'alimentation de la colonne C301 est de 18 bars (travaille avec une différence de pression).	La pression d'alimentation de la colonne C301 sera de 28 bars.
	Température	Température du produit de fond de colonne C301 qui alimente le C302 est de 75°C.	Température du produit de fond de colonne C301 qui va alimenter la C302 sera de 113.3°C.
	Débit	Le débit de la charge actuelle est de 298.1 kmol/h.	Le débit d'alimentation va augmenter de 17% par rapport au débit actuel.
Taux de récupération du propane et butane.		<p>*Actuellement et pour le propane, le taux de récupération est de 44.23% donc le taux de perte est de 55.77%.</p> <p>*Pour le butane, il est récupéré avec un taux de 70.88% le taux de perte est de 29.12%.</p>	<p>*Pour le propane, le taux de récupération sera de 54.79%, soit une perte de 45.21%.</p> <p>*Le butane sera récupéré avec un pourcentage de 99.96% une partie de 0.04% seulement.</p>

## I.3 Généralités sur le gaz du pétrole liquéfié (GPL)

Les secteurs de pétrole et du gaz n'ont développé que tardivement l'industrie des GPL. Ces derniers ont été identifiés pour la première fois en 1910 comme composant important du pétrole, par un chimiste américain, Walter Snelling.

## I.3.1 Définition du GPL

Les GPL (gaz du pétrole liquéfié) sont des mélanges d'hydrocarbures ayant un poids moléculaire petit, avec trois ou quatre atomes de carbone, c'est-à-dire : propane( $C_3H_8$ ), propylène, butane( $C_4H_{10}$ ), n-butane, isobutane, butène, dans des proportions variables. Le butane et le propane sont les principaux composants.

Les GPL sont des gaz facilement liquéfiables à la température ambiante sous une faible pression (4-18 Atm.). Cette particularité permet un stockage et un transport plus simple que pour les gaz non condensables tels que le méthane et l'éthane. Les GPL sont faciles à commercialiser dans des bouteilles en aciers, il se gazéifie au moment de son utilisation. La composition chimique du GPL est variable selon les normes de commercialisation et d'utilisation dans les différents pays.

## I.3.2 Source du GPL

Les GPL sont obtenus principalement :

- A partir des raffineries, soit à travers la distillation du pétrole brut, ou lors du cracking ou de reforming des essences.
- A travers le traitement du gaz naturel en vue de production des hydrocarbures liquides (lourds) tels que les GPL et les condensats au niveau des champs de production du gaz.
- Par liquéfaction du gaz naturel dans le cas de traitements du gaz naturel en prévision d'une liquéfaction.

## I.3.3 Utilisation du GPL

- Comme combustible : Il est utilisé par des particuliers ou des industriels comme gaz de combustion (pour la production d'eau chaude ou chauffage...etc.).
- Dans le domaine du froid : dans les climatiseurs ou les réfrigérateurs. Les GPL absorbent la chaleur, en créant du froid.
- Comme carburant. [11]

## I.3.4 Stockage du GPL

Les GPL sont généralement stockés dans des réservoirs sphériques à une pression précise pour qu'il reste à l'état liquide. Lors de son stockage, des vapeurs de GPL se dégagent par ébullition sous l'effet de :

- La conversion et la radiation de la chaleur atmosphérique.
- L'échauffement dû à la friction du GPL produit dans les canalisations.
- La différence de température entre le liquide stocké et celui à introduire dans le réservoir.

Pour éviter la perte de ces vapeurs, les paramètres de stockage doivent être maintenus dans une plage bien déterminée. Il est à noter que certaines unités utilisent de différentes techniques de stockage à savoir :

- Stockage dans des sphères à des pressions variables entre 12,5 et 14,5 bars.
- Stockage comme fuel gaz dans des cigares.

Certains experts de SONATRACH proposent un procédé de stockage qui consiste à réinjecter les GPL sous forme d'un liquide au sein même du gisement du gaz ou ils sont produits. A l'aide d'un ou plusieurs puits injecteurs de GPL liquide, il est possible de stocker de grands volumes des GPL avec un investissement minime en plus de la possibilité de déstocker à n'importe quel moment.

## I.3.5 Distribution (transport) du GPL

Il existe différents moyens de transport des GPL qui sont :

- **Le transport par pipe** : Ce mode de transport est utilisé dans le cas d'un transfert de quantités importantes des GPL de leur point de production vers les unités de séparation ou vers les centres de stockages importants.
- **Le transport par bateaux** : Ce mode est utilisé fréquemment pour les échanges internationaux et locaux.
- **Le transport par wagons-citernes** : Pour des quantités moins importantes que celles du transport par pipe et bateaux, il est préférable d'utiliser la voie ferroviaire avec des wagons-citernes d'une capacité unitaire moyenne de 50 tonnes.

- **Le transport par camions-citernes :** C'est le mode de transport le plus utilisé pour les petites quantités des GPL pour les courtes distances à partir des centres de stockage vers les utilisateurs finaux. [2]

### I.3.6 Les caractéristiques des GPL

➤ **Odeur :** les GPL sont inodores à l'état naturel, pour mieux les reconnaître ou déceler d'éventuelles fuites, on leur donne une odeur particulière au moyen de substances appropriées (composés sulfures tel que le diéthyl-mercaptane ou le diméthyle-sulfide).

➤ **Couleur :** les GPL raffiné sont incolores, soit en phase vapeur ou en phase liquide

➤ **Dilatation :** la dilatation des GPL est d'environ 0.25% par degré Celsius, celle-ci doit être prise en compte lors de son stockage (les sphères ne doivent jamais être complètement remplies) : Butane  $\longrightarrow$  0.0020/°C    propane  $\longrightarrow$  0.0030/°C

➤ **Densité :** elle est de 0.51 pour le propane et de 0.58 pour le butane. à l'état gazeux, les GPL sont plus lourd que l'air, et à l'état liquide, ils sont plus légers que l'eau.

➤ **Température d'ébullition :** à la pression atmosphérique la température d'ébullition de propane est de -42°C, celle de butane est de -0.6°C, à pression atmosphérique, les GPL se liquéfient à une température de l'ordre de -25°C.

➤ **Pouvoir calorifique :** c'est la propriété la plus intéressante étant donné que les GPL sont traditionnellement utilisés pour les besoins domestiques. Le pouvoir calorifique des GPL est de 2 à 3 fois supérieur à celui du gaz naturel, qui est 9.6 kcal/kg.

Butane  $\longrightarrow$  90kcal/kg à 0°C

Propane  $\longrightarrow$  87kcal/kg à 0°C

➤ **Le rendement énergétique des GPL :** Les GPL offrent une puissance énergétique supérieure aux autres énergies (bois, charbon, fioul, gaz naturel et l'électricité).

En termes de quantité de chaleur dégagée le tableau I.2 qui suit donne un aperçu sur l'équivalence par rapport au bois, charbon, fioul, gaz naturel et électricité.

## Chapitre I : présentation généralité sur la raffinerie

---

**Tableau I.2 :** Equivalence thermique de propane et de butane.

<b>1 kg de propane est Equivalent à</b>				
Bois 3 à 6kg	Charbon 1,5à 2 kg	Fioul 1,29 litre	Gaz naturel 1,16m <sup>3</sup>	Electricité 13.8KWh
<b>1 kg de butane est Equivalent à</b>				
Bois 2 à 6kg	Charbon 1,5 à 2kg	Fioul 1,45 litre	Gaz naturel 1,21m <sup>3</sup>	Electricité 13.8KWh

➤ **Impuretés :** Les GPL ne contiennent généralement pas de plomb, ni benzène et très peu de soufre (< 0.005% en masse), ce qui procure à l'usage carburant un grand avantage environnemental.

➤ **La corrosion :** Les GPL ne sont pas corrosifs à l'acier, mais ils le sont habituellement pour l'aluminium, le cuivre et ses alliages.

➤ **La viscosité :** La viscosité d'un fluide est la résistance exercée par ce fluide à l'écoulement, donc le GPL à une faible viscosité s'écoule facilement.

Butane : 0.16 CP      et      Propane : 0.10 CP

➤ **Limites d'inflammabilités (gaz) :** gaz dans l'air

Butane : 1,5 à 9%      et      Propane : 2,0 à 10%

➤ **Propriétés lubrifiantes :** Le GPL n'a aucune propriété de lubrification, ce qui doit être prise en considération lors de la conception des équipements pour les GPL (pompe et compresseur). [12]

# **CHAPITRE II :**

### CHAPITRE II

### GÉNÉRALITÉ SUR L'ISOMÉRISATION

#### II.1 Introduction

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. Une solution possible consiste à isomériser les paraffines linéaires (surtout C5, C6). L'isomérisation squelettique des paraffines à chaîne linéaire est une réaction importante dans la chimie dérivée du pétrole. Ce processus implique la transformation des paraffines linéaires à faibles indices d'octane, en leurs homologues branchés d'indices d'octane plus élevés.

#### II.2 Définition et but de l'isomérisation

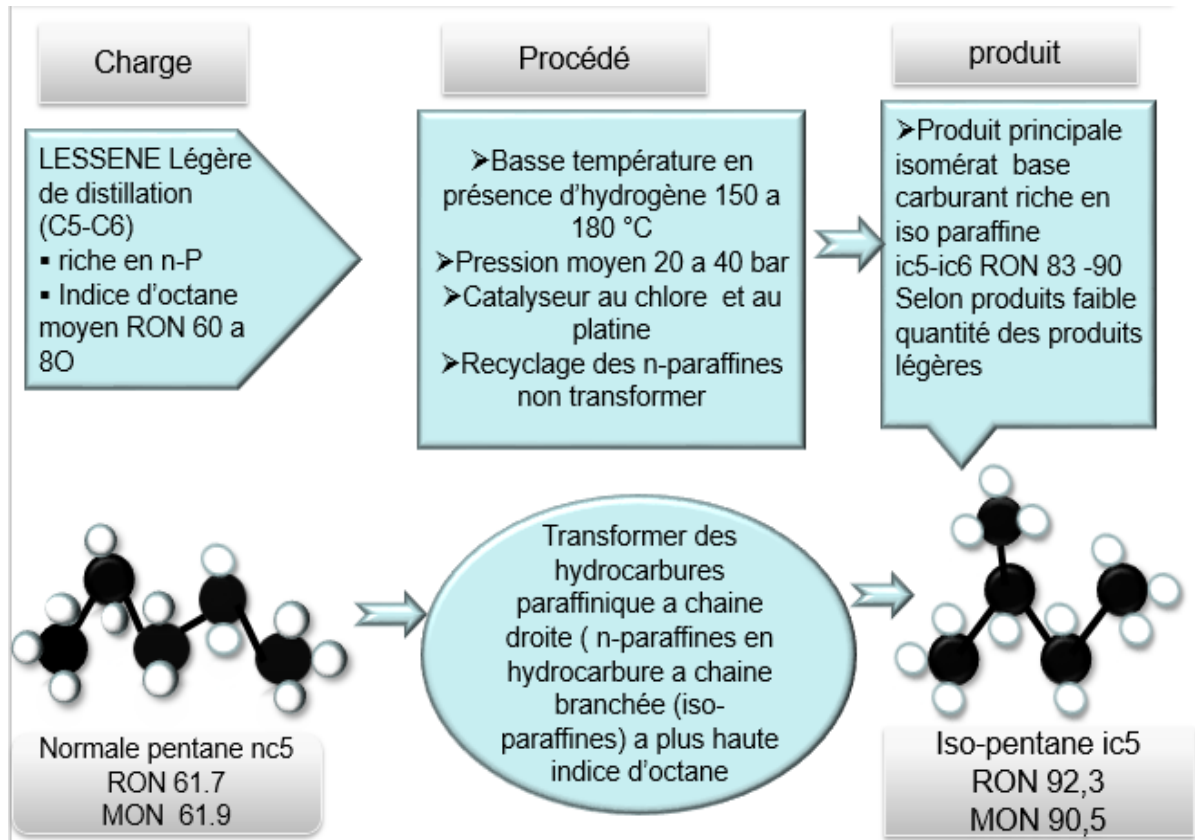
L'isomérisation est le processus de transformation d'un isomère en un autre, selon le réarrangement que subit la molécule. Lors de ce processus, on distingue les isomérisations de squelette dans lesquels on observe des modifications de la chaîne hydrocarbonée et des groupes alkyles qu'elle porte, les 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 isoméries 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 certain 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. [13]

La figure II.1 donne un aperçu sur le principe de l'isomérisation des essences légères.



**Figure II.1** : Isomérisation des essences légères –principe [14]

### II.3 Le procédé d'isomérisation dans l'industrie de raffinage

Les moteurs à combustion interne utilisent l'énergie libérée par la combustion d'hydrocarbures, cette combustion est provoquée par une flamme ou une étincelle ou encore par une simple élévation de la température. Il existe en effet, pour un tel mélange, une température d'auto-inflammation à laquelle la combustion s'amorce spontanément, cette température d'auto-inflammation est variable selon la masse moléculaire et la structure linéaire ou ramifiée de l'hydrocarbure.

Nous cherchons donc pour ces moteurs, des carburants aussi peu détonnant que possible. Il a été vu que les alcanes ramifiés se comportent mieux que les alcanes linéaires, les hydrocarbures benzéniques ont aussi un très bon comportement.

Le but de l'isomérisation catalytique appliquée à une fraction pétrolière consiste à améliorer les qualités d'un carburant en isomérisant les alcanes en présence d'un catalyseur.



## Chapitre II : Généralité sur l'isomérisation

---

Ainsi, le comportement d'un carburant (essence) est caractérisé par son indice d'octane.

L'isomérisation des essences légères tire son intérêt donc, la faible sensibilité des produits qu'elle fournit, malgré un indice d'octane recherche (RON) modeste par comparaison avec des produits issus d'autres procédés tel que le reformage, l'alkylation...etc.

De ce fait, une définition de l'indice d'octane s'impose. [15]

### II.4 Notion de l'indice d'octane

L'indice d'octane caractérise la résistance à l'auto-inflammation des carburants, dans un moteur expérimental de laboratoire, conçu et installé spécialement pour cet usage. Il s'agit de mesures comparatives où le comportement du carburant s'exprime par un nombre sans dimension compris entre 0 et 100, avec une possibilité d'extrapolation jusqu'à 120. Le nombre 100 est attribué à l'isooctane.

Une échelle de référence est établie à partir de deux hydrocarbures, l'un propice au cliquetis, l'autre au contraire très résistant.

L'indice d'octane reflète le comportement du carburant dans des conditions thermodynamiques particulières propres au moteur d'essai. Il est donc souhaitable d'effectuer des corrélations entre ce mode de caractérisation précis, mais assez peu réaliste, et la tendance réelle au cliquetis sur véhicule, différent selon le type du moteur, le réglage adopté, le mode d'utilisation choisi...etc. [15]

### II.5 Procédé d'isomérisation des paraffines

L'isomérisation des paraffines de faible poids moléculaire est industriellement utilisée depuis déjà plusieurs dizaines d'années pour augmenter l'indice d'octane des essences légères.

En effet, l'évolution d'un nombre d'octane en fonction de la température d'ébullition montre une chute importante du RON, dans la famille des alcanes supérieurs au n-butane. Cette carence a été comblée par l'incorporation à l'essence d'alkyls de plomb.[16]

## Chapitre II : Généralité sur l'isomérisation

### II.6 Thermodynamique de la réaction d'isomérisation

La réaction d'isomérisation est une réaction légèrement exothermique, le tableau II.1 ci-dessous indique les valeurs de l'exo-thermicité des réactions de formation des isomères au départ des composés linéaires [4]. C'est une réaction équilibrée, qui s'effectue sans variation du nombre de moles, n'est donc pas influencé par des variations de pression. [17]

**Tableau II.1:** Valeurs de l'exo-thermicité des réactions de formation des isomères au départ des composés linéaires [18]

Composés	$\Delta H^{\circ}298$ Kcal/mole
<i>C5 Pentane :</i>	
2-Méthylbutane (isopentane)	-1.92
2,2-Diméthylpropane (néopentane)	-4.67
<i>C6 Hexane :</i>	
2-Méthylpentane (isohexane)	-1.70
3-Méthylpentane	-1.06
2,2-Diméthylbutane (néohexane)	-4.39
2,3-Diméthylbutane	-2.53

### II.7 Les catalyseurs commerciaux d'isomérisation

On trouve sur le marché deux fournisseurs de catalyseurs d'isomérisation. PROCATALYSE propose par exemple quatre types de catalyseurs :

- 1. IS 632 développé par l'IFP : catalyseur zéolithique constitué de platine déposé sur Mordenite.
- 2. IS 612 développé par l'IFP : catalyseur Pt déposé sur alumine chlorée et dont la chloration est effectuée dans l'unité industrielle.
- 3. IS 612A développé par l'IFP : catalyseur Pt déposé sur alumine, la chloration ayant effectuée hors de l'unité industrielle.

## Chapitre II : Généralité sur l'isomérisation

---

- 4. Le catalyseur RD291 d'Engelhard : Pt déposé sur alumine dont la chloration doit être effectuée dans l'unité industrielle.

L'UOP qui propose deux types de catalyseurs :

1. I-7 : catalyseur zéolithique.
2. I-8 : catalyseur Pt déposé sur alumine chlorée, dont la chloration est effectuée hors site.

Les catalyseurs se présentent sous forme de billes ou d'extrudés, et contiennent généralement entre 0.25 à 0.4 % de platine, quel que soit le support. La teneur en chlore des catalyseurs Pt sur alumine est comprise entre 5 et 12 % masse. [19]

### II.8 Les charges

Les procédés d'isomérisation sont relativement flexibles vis-à-vis des charges utilisées. Les charges C5-C6 utilisées sont issues soit de la distillation directe du pétrole brut, soit du reformage catalytique. Dans ce dernier cas, le réformât est séparé en deux fractions : Le réformât lourd contenant les heptanes et le réformât léger dans lequel le benzène est concentré. C'est ce réformât léger qui après hydrogénation peut être envoyé seul ou en mélange avec la coupe C5-C6 de distillation directe du pétrole brut à l'unité d'isomérisation.

Dans le cas général, le point de coupe de distillation de la charge est maintenu autour 70-80°C pour éviter la présence de quantité importante de benzène, de cyclohexane et des hydrocarbures comprenant plus de sept atomes de carbone.

En effet, la présence de composés aromatiques dans la charge entraîne des pertes en rendement ou en indice d'octane de l'isomérisât, c'est pourquoi les teneurs généralement admises dans les charges d'isomérisation sont : 2% pour le benzène ; 1 à 2% pour le cyclohexane ; < 2% pour les hydrocarbures en C7.

Une charge typique d'isomérisation comprenant environ 50% de pentane et 50% d'hexane. [19]

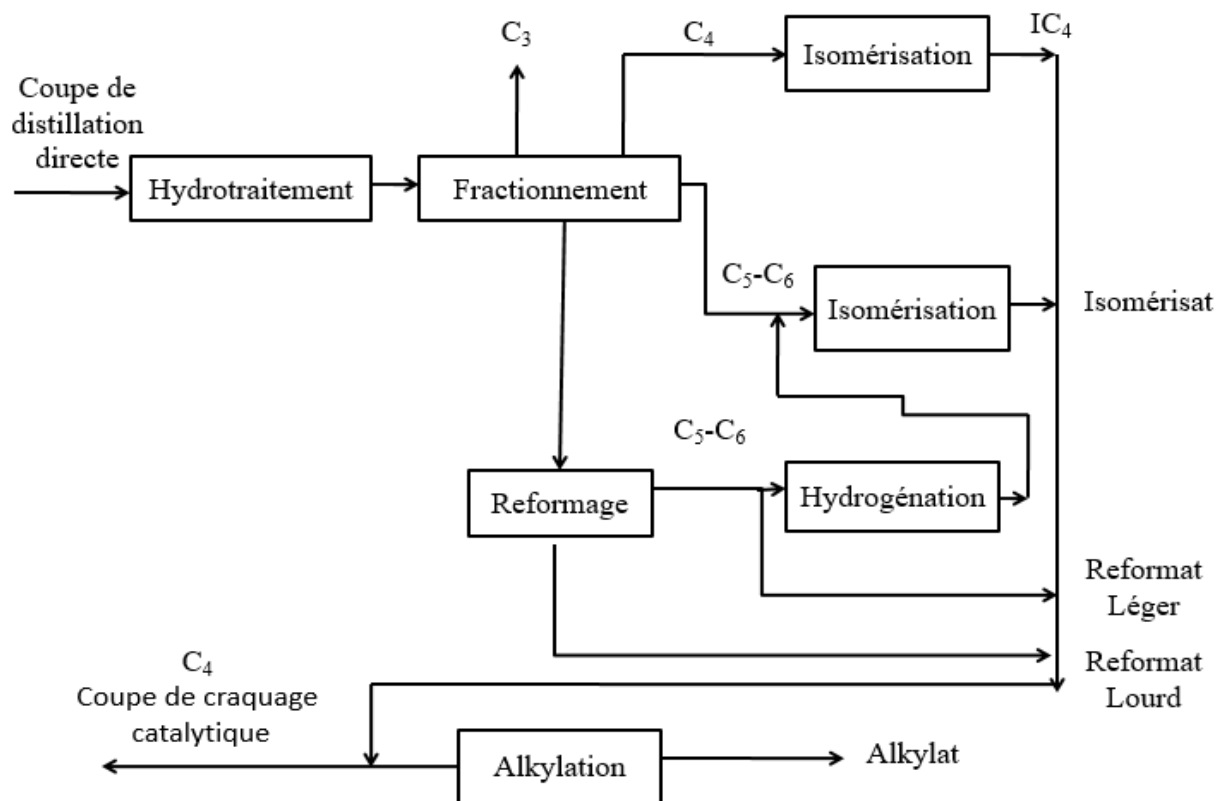
Le tableau II.2 donne la composition d'une charge typique d'isomérisation.

La figure II.2 qui suit donne un aperçu sur le schéma d'intégration de l'isomérisation dans le raffinage.

## Chapitre II : Généralité sur l'isomérisation

**Tableau II.2:** Composition d'une charge typique d'isomérisation. [19]

Composants	% Massique
Isopentane	20,0
n-pentane	29,0
Cyclopentane	1,0
2,2-Diméthylbutane	0,3
2,3-Diméthylbutane	1,5
Méthyl-pentane	11,0
Méthyl pentane	8,2
n-hexane	19,5
Méthyl cyclopentane	5,0
Cyclohexane	1,5
Benzène	2,0
C7 <sup>+</sup>	1,0



**Figure II.2:** Schéma d'intégration de l'isomérisation dans le raffinage. [19]

# **CHAPITRE III**

# Chapitre III : une synthèse des travaux antérieurs sur l'isomérisation

---

## Chapitre III

### III.1 l'état de l'art sur l'isomérisation des coupes pétrolières légères

Les catalyseurs bifonctionnels présentant une fonction métallique hydrogénante-déshydrogénation et une fonction acide assurée par le support ont été rapportés comme étant actif pour l'isomérisation des alcanes. En effet, La n-paraffine ( $C_5$  et/ou  $C_6$ ) est déshydrogéné sur la fonction métallique (généralement le platine) pour produire l'oléfine correspondante qui une fois sur le support acide promouvait la formation et l'isomérisation d'un carbocation en tant qu'intermédiaire réactionnel qui à son tour est hydrogéné sur la fonction métallique pour conduire à l'isomère de la n-paraffines [20].

La bibliographie rapporte l'existence de 04 grandes générations de catalyseurs d'isomérisation :

#### III.1.1 Catalyseurs de première génération

C'est des catalyseurs du type « Friedel et Craft » utilisés en milieu homogène. Le plus intéressant est le chlorure d'aluminium dans le trichlorure d'antimoine et en présence d'acide chlorhydrique qui a montré sa performance dans l'isomérisation du butane, de l'hexane, de l'heptane et de l'alkylation aliphatique pour la production d'essence d'aviation pendant la 2<sup>ème</sup> guerre mondiale [21]. Le procédé industriel le plus importante est celui développé par SHELL [22] la charge est un mélange  $C_4/C_5/C_6$  et le catalyseur  $AlCl_3/SbF_3/HCl$  en phase liquide.

#### III.1.2 Catalyseurs de deuxième génération

C'est les catalyseurs bifonctionnels apparu dans les années cinquante constitué d'une fonction métallique (généralement un métal noble) supporté sur un support acide (alumine, silice-alumine) [23]. Ces catalyseurs ont montré un équilibre thermodynamique conduisant un taux de conversion faible (haute température et pression d'hydrogène moyenne). Malgré que de nombreux procédés basés sur ce type de catalyseurs aient été brevetés, très peu ont connu un intérêt commercial. On citera à titre d'exemple le procédé isomérisation [24] qui utilise une charge  $C_5/C_6$  sous une pression de 20 Atmosphères et une température de 420°C en présence d'un catalyseur Pt/silice-alumine.

## Chapitre III : une synthèse des travaux antérieurs sur l'isomérisation

---

### III.1.3 Catalyseurs de troisième génération

Il s'agit des catalyseurs du type platine déposé sur alumine chlorée. La chloration a pour rôle d'exalter l'acidité du support en remplaçant des atomes d'Al par du Cl. Ce catalyseur est le résultat alliant les avantages de la première (basse température de fonctionnement, activité élevée suite à la présence du milieu acide) et de la deuxième génération (milieu hétérogène qui facilite l'utilisation et la bonne sélectivité). Néanmoins, ces catalyseurs restent sensibles à l'eau et à la présence de molécules soufrés et azotés présents dans la charge à convertir qui nécessite un prétraitement au préalable. Parmi les procédés les plus courants, on citera :

- le procédé BP (British Petroleum) dont la charge est un mélange de C<sub>4</sub>/C<sub>5</sub>/C<sub>6</sub> et qui travaille à 110-180°C sous une pression de 10-25 Atmosphères en utilisant un catalyseur du type Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chloré par CCl<sub>4</sub>. [25]

- le procédé Penex basse pression (UOP) en utilisant un catalyseur du type Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chloré par AlCl<sub>3</sub> sous les mêmes conditions opératoires que le procédé BP. [25]

### III.1.4 Catalyseurs de quatrième génération

Il s'agit de catalyseurs bifonctionnels à base de zéolithe. Ces catalyseurs ont montré une résistance aux poisons tels que l'eau ou le soufre contrairement aux catalyseurs de 3<sup>ème</sup> génération. Parmi les procédés industriels les plus courants on citera :

- le procédé Shell Hysomer qui travaille en phase gaz à 230-300°C, sous 30 Atmosphères avec une charge C<sub>5</sub>/C<sub>6</sub> et qui utilise comme catalyseur Pt-Pd/H-modernite.

- le procédé UOP qui travaille en phase gaz à 150°C, sous 21 Atmosphères avec une charge C<sub>6</sub> et qui utilise comme catalyseur Pt-Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + H-modernite.

- le procédé Sun Oil qui travaille en phase gaz à 325°C, sous 30 Atmosphères avec une charge C<sub>5</sub>/C<sub>6</sub> et qui utilise comme catalyseur Pt/ H-modernite.

De nos jours seuls les catalyseurs de 3eme et 4eme génération sont utilisés industriellement.

L'étude bibliographique a montré qu'à ce jour, la recherche d'un catalyseur encore plus performant dans l'isomérisation des coupes pétrolières légères et surtout économique qui pourrait se substituer aux catalyseurs à base de métaux nobles est encore d'actualité.

## Chapitre III : une synthèse des travaux antérieurs sur l'isomérisation

---

Ce procédé exige un catalyseur dont l'acidité doit être suffisante pour isomériser les alcanes à basses températures (thermodynamiquement favorable) et éviter les réactions de craquage qui entraînent la désactivation rapide du catalyseur.

En effet, le n-butane par exemple peut être converti en isobutane sur un catalyseur platine supporté sur alumine chlorée. Cette réaction exige des températures élevées (300 à 350°C) où l'équilibre thermodynamique de l'isobutane n'est pas favorable.

Ainsi, plusieurs travaux se sont intéressés au développement de catalyseurs dits « superacides ». Un solide est dénommé super acide lorsque son acidité est supérieure à celle de l'acide sulfurique à 100%. L'oxyde de zirconium sulfaté en particulier, a suscité un grand intérêt et est de loin le plus étudié. D'une part, selon une mesure d'acidité, la zircone sulfatée s'est révélée avoir une acidité plus forte que celle de l'acide sulfurique pur. D'autre part, ce solide est capable d'isomériser le n-butane à température ambiante, réaction généralement catalysée par les liquides superacides. Par la suite, un grand nombre de travaux ont été consacrés à ce matériau pour l'isomérisation sélective d'hydrocarbures légers à basses températures.

La super-acidité est générée sur les oxydes de Fe, Ti et Zr par traitement avec un ion sulfates. Cette super-acidité peut être également générée sur les oxydes de Hf, Sn, Si et Al par traitement avec ion sulfates. En même temps, des superacides ont été synthétisés en supportant WO<sub>3</sub> ou MoO<sub>3</sub> sur les oxydes de Zr, Ti, Sn et Fe sans traitement aux ions sulfates. Parmi ces superacides, l'oxyde de zirconium sulfaté s'avère le plus intéressant et est actuellement utilisé dans l'industrie[35].

Nous donnerons dans ce qui suit quelques exemples dans ce sens.

### **III.2 Développement d'un catalyseur Pt/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> pour l'isomérisation du naphta léger**

Un catalyseur platine déposé sur d'oxyde de zirconium sulfaté pour l'isomérisation du naphta léger a été développé grâce à la recherche conjointe entre Cosmo Oil Co., Ltd. et Mitsubishi Heavy Industries, Ltd, en 1983. [26]

La réaction a lieu dans un réacteur à lit fixe à (T= 140°C, P=2 MPa). Ce catalyseur désigné par « LPI-100 » est utilisé dans le procédé dit Par-Isom. Du point de vue ses inventeurs, ce catalyseur pourrait aider les raffineurs à produire économiquement un stock



## Chapitre III : une synthèse des travaux antérieurs sur l'isomérisation

---

de mélange d'essences respectueux de l'environnement. Le procédé Par-Isom avec le catalyseur LPI est exploité à travers le monde depuis sa première expérience commerciale.

Le rôle des petites quantités de métal noble dans ce nouveau catalyseur est présenté. Les auteurs montrent que le platine a amélioré la stabilité du catalyseur en empêchant la formation de précurseurs de coke sur le site acide fort du zirconium sulfaté.

A noter que la zircone sulfatée sans platine avait une activité élevée en début de réaction mais qui diminuait rapidement. Les auteurs ont supposé que cette désactivation soit due à la formation de précurseurs de coke sur les sites acides forts de la zircone sulfatée.

Ce procédé exige un catalyseur dont l'acidité doit être suffisante pour isomériser les alcanes à basses températures (thermodynamiquement favorable) et éviter les réactions de craquage qui entraînent la désactivation rapide du catalyseur. En effet, le n-butane par exemple peut être converti en isobutane sur un catalyseur platine supporté sur alumine chlorée. Cette réaction exige des températures élevées (300 à 350°C) où l'équilibre thermodynamique de l'isobutane n'est pas favorable.

L'oxyde de zirconium sulfaté en particulier, a suscité un grand intérêt et est de loin le plus étudié. D'une part, selon une mesure d'acidité, la zircone sulfatée s'est révélée avoir une acidité plus forte que celle de l'acide sulfurique pur. D'autre part, ce solide est capable d'isomériser le n-butane à température ambiante, réaction généralement catalysée par les liquides superacides. Par la suite, un grand nombre de travaux ont été consacrés à ce matériau pour l'isomérisation sélective d'hydrocarbures légers à basses températures.

L'objectif de Cosmo Oil Co., Ltd et Mitsubishi Heavy Industries, Ltd en développant ce catalyseur était d'atteindre à la fois une activité élevée et une sensibilité faible à l'eau à basses températures sans aucun produit chimique.

En effet, deux types de catalyseurs avaient été utilisés pour l'isomérisation du naphta dans un processus commercial avant le développement du catalyseur Pt/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> : un catalyseur Pt supporté sur alumine chlorée et un catalyseur Pt/zéolithe.

Le procédé Penex [26] utilisant le catalyseur Pt supporté sur alumine chlorée fournit un indice d'octane recherche RON d'environ 83 à basse température de

## Chapitre III : une synthèse des travaux antérieurs sur l'isomérisation

---

fonctionnement (autour de 140 °C). Cependant, et pour maintenir l'activité du catalyseur pendant la réaction, il était nécessaire d'alimenter en continu des chlorures organiques.

En plus de ce problème, l'humidité présente dans la charge nuisait fortement sur les performances du catalyseur. Il fallait installer des équipements (séchoirs) pour déshydrater la charge ainsi que l'hydrogène servant à la réaction.

D'autre part, le procédé Hysomer [26] utilisant des catalyseurs Pt déposé sur zéolithe exigeait plus une température de fonctionnement supérieure à 250 °C. L'indice d'octane RON de l'iso-produit par ce procédé est d'environ 78 en raison de la limitation de l'équilibre thermodynamique de la réaction.

L'étude comparative entre les 03 catalyseurs ci-dessus cités a montré que :

- L'activité de catalyseur développé Pt/zircone sulfatée était supérieure à celle du catalyseur zéolithique mais inférieure à celui de catalyseur l'alumine chlorée.
- Le RON d'isomères obtenu avec le catalyseur Pt/zircone sulfatée était trois points plus élevés que dans le cas de Pt / zéolithe : ce résultat est attribué à la température de réaction plus basse dans le cas du catalyseur Pt/zircone sulfatée.

### III.3 Catalyseur Pt / Silicalite-1 efficace pour l'isomérisation du n-heptane

La silicalite-1 est une classe de zéolithe faiblement acide avec la même structure cristalline que la ZSM-5 mais sans présence d'Al. Arudra et al, ont souligné que le groupe silanol acide faible de Bronsted sur Silicalite-1 pourrait faciliter la formation d'ions carbonium à partir d'alcène pour initier la réaction catalysée par un acide. [27]

Ces auteurs ont développé un nouveau catalyseur bifonctionnel : nanoparticules de Pt supportées sur silicalite-1, pour la conversion d'isomérisation du n-heptane. En caractérisant l'acidité du catalyseur et de la dispersion de Pt, la corrélation entre la réactivité d'isomérisation et les propriétés des catalyseurs a été observée, et le catalyseur Pt / Silicalite-1 a présenté une sélectivité d'isomérisation plus élevée par rapport au catalyseur Pt / SiO<sub>2</sub>.

L'isomérisation du n-heptane a été réalisée sur un réacteur micro-catalytique pulsé à une température spécifiée sous atmosphère d'hydrogène. Le silicalite-1 seul est inactif en

## Chapitre III : une synthèse des travaux antérieurs sur l'isomérisation

---

raison du manque de sites de déshydrogénation / hydrogénation. Lorsque la silicalite-1 était modifiée par le platine, le catalyseur présentait une activité catalytique significative.

Généralement, les zéolithes qui possèdent des structures microporeuses et les sites acides de Bronsted forts sont d'excellents catalyseurs de craquage qui peuvent induire la diminution de la sélectivité d'isomérisation à une température plus élevée [28]. Cependant, nous pouvons voir que sur le catalyseur Pt / Silicalite-1, non seulement la conversion du n-heptane a été grandement améliorée lorsque la température de réaction a augmenté de 280 à 360 ° C, mais la sélectivité d'isomérisation supérieure est également restée à température plus élevée en raison de l'absence de sites acides forts.

### III.4 Isomérisation du n-hexane sur des hétéro-polyacides supportés on SBA-15

Les hétéro-polyacides (HPA) possèdent un type de sites acide-base et des propriétés redox qui les rendent très attrayant pour beaucoup d'applications en particulier pour l'isomérisation suite à leur forte acidité. Leur faible surface spécifique peut être contournée en les supportant sur un support de grande surface spécifique.

Ainsi, la dispersion de la phase active (HPA) sera assurée. Ainsi, il a été démontré [29] l'hétéro-polyacide du type Keggin  $H_3PW_{12}O_{40}$  ou bien  $H_4SiW_{12}O_{40}$  déposé sur une silice structurée (SBA-15) par imprégnation sont très actifs dans la réaction d'isomérisation du n-hexane à 200°C. L'HPA à base de tungstate de silice est plus sélectif que celui à base de tungstate de phosphore.

L'ajout de petites quantités de Platine au catalyseur  $H_3PW_{12}O_{40}/SBA-15$  [30] améliore fortement l'activité et la sélectivité de la réaction d'isomérisation du n-hexane. Les auteurs ont ainsi pu montrer que le mécanisme réactionnel ayant lieu est du type mono-moléculaire.

### III.5 Isomérisation bimoléculaire du n-pentane sur $WO_x/ZrO_2$

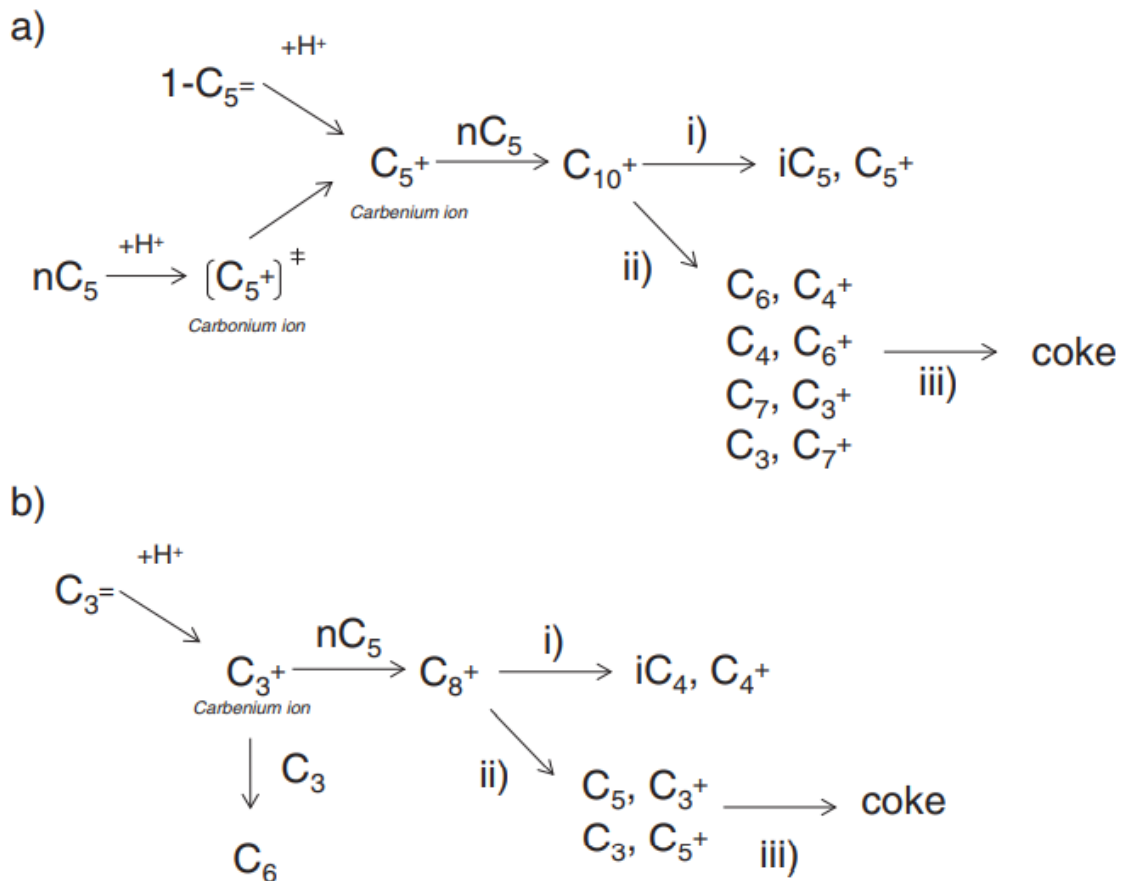
#### Effet des impuretés oléfiniques sur l'activité du catalyseur

Dans cette étude, les auteurs montrent l'effet de l'ajout d'une petite quantité d'oléfine (respectivement le propylène  $C_3=$  et le 1-pentène  $1-C_5=$ ) à la charge  $nC_5$  sur l'activité du catalyseur  $WO_x/ZrO_2$ . L'oléfine est nécessaire pour amorcer le mécanisme de l'isomérisation : l'objectif étant de définir le mécanisme réactionnel ayant lieu sur ce catalyseur. La réaction a lieu à 250°C et à pression atmosphérique. Ils montrent que

## Chapitre III : une synthèse des travaux antérieurs sur l'isomérisation

quand il y a ajout d'oléfines ( $1-C_5=$ ) à la charge  $nC_5$ , le rendement en  $iC_5$  augmente. L'ajout d'oléfines  $C_3=$  à la charge  $nC_5$  donne l'iso $C_4$ .

Pour expliquer ces résultats, ils proposent que l'isomérisation se déroule par un mécanisme bimoléculaire tel que schématisé par la figure qui suit :



**Figure III.1** : Mécanisme bimoléculaire du n-pentane en présence de (a) 1-pentène et (b) propylène. [31]

Ils concluent que l'isomérisation du pentane est une réaction acide exigeante qui se déroule principalement via un mécanisme bimoléculaire sur le catalyseur  $WO_x/ZrO_2$ . Lorsque le 1-pentène est co-alimenté avec du n-pentane, une activité isomérisant plus élevée est atteinte et la conversion du n-pentane augmente de sept fois en raison de l'activation par la voie bimoléculaire. Un effet opposé est remarqué lorsque le propylène est utilisé comme source d'oléfine, le principal produit étant l'isobutène suggérant un mécanisme de disproportion bimoléculaire dominant.

## Chapitre III : une synthèse des travaux antérieurs sur l'isomérisation

---

Cette étude a montré également que la concentration optimale en  $\text{WO}_3$  est de 25% en poids sur le catalyseur  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  et que la conversion était d'environ 40% seulement avec une faible stabilité. La réaction conduit à de faibles rendements en produits cibles isomères à haute teneur en octane di- et tri-méthyl-substitués (DTMS) de l'heptane.

L'effet de l'ajout et de la concentration de platine (0,1-2% en poids) et son état électronique au support  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  sur les performances de l'isomérisation du n-heptane au catalyseur résultant a été étudié. [32-33]

Il a été constaté qu'une augmentation de la concentration de platine à 1,5% en poids augmente le rendement des produits cibles de l'isomérisation du n-heptane : isomères à haute teneur en octane tels que le di- et triméthyl-substitués (DTMS). Une augmentation de la concentration en platine de 1,5 en poids a diminué l'activité du catalyseur résultant, et n'a pas produit une nouvelle croissance du rendement en isomères. L'état électronique du platine sur le support dépendant étroitement de sa concentration et des conditions de préparation du catalyseur expliquent les résultats catalytiques obtenus. [34]

# **CONCLUSION**

### CONCLUSION GÉNÉRALE

De nos jours, l'exploitation d'une raffinerie moderne devient de plus en plus complexe. La technologie d'isomérisation moderne basée sur des solutions catalytiques de pointe fournit un certain nombre d'autres avantages substantiels pour le raffineur. Les utilisateurs de la technologie d'isomérisation de la paraffine avaient le choix entre catalyseurs à base de zéolite et systèmes à base d'alumine chlorée.

Les catalyseurs zéolithiques sont caractérisés par leur remarquable tolérance aux poisons comme le soufre et l'eau - ceci est particulièrement vrai pour le catalyseur HYSOPAR® qui fonctionne commercialement à des niveaux de soufre supérieurs à 100 ppm. D'autre part, les catalyseurs zéolithiques modernes ont montré une activité d'isomérisation élevée exceptionnelle et une faible sélectivité pour la production de gaz. En règle générale, les catalyseurs zéolithiques modernes sont régénérables, offrant une durée de vie totale de 10 ans. Les catalyseurs chlorés souffrent d'une extrême sensibilité à toute sorte de contaminants et sont non régénérable, La durée de vie est généralement comprise entre 2 et 3 années et nécessitent l'ajout de petites quantités de chlorures acides pour maintenir des activités de catalyseur élevées.

Le catalyseur HYSOPAR®-SA (SA signifie Super acide) - un catalyseur à base de zircone sulfatée se distingue lui par une activité exceptionnelle avec une meilleure tolérance à l'eau et une excellente résistance au soufre.

Ce catalyseur peut être utilisé pour une variété de matières premières sans prétraitement coûteux. Le gain d'octane par rapport aux catalyseurs zéolithiques est compris entre 2 et 3 points d'indice d'octane selon la composition de la charge ; leur activité est plus proche des catalyseurs chlorés que des catalyseurs zéolithiques.

Les perspectives futures de ce type de catalyseur sont de préserver ou encore améliorer ses performances catalytiques et le rendre plus économique en substituant le métal noble (platine) par d'autres métaux de transition moins coûteux et plus abondants.

# **Références bibliographiques**



# Références bibliographiques

- [1] : <https://www.universalis.fr/encyclopedie/petrole-le-raffinage/>
- [2] : Documentation de SONATRACK Raffinage d'Alger Département du personnel, service formation
- [3] : Foster Wheeler, « Manuel opératoire design »,1973
- [4] : [https://fr.wikipedia.org/wiki/Raffinerie\\_d%27Alger](https://fr.wikipedia.org/wiki/Raffinerie_d%27Alger)
- [5] : Lavergne C. (09/06/2016). Projet de réhabilitation et adaptation. Manuel d'exploitation de l'unité gaz plan – U300. Raffinerie d'Alger.
- [6] : Lavergne C. (09/06/2015). Projet de réhabilitation et adaptation. Manuel d'exploitation de l'unité d'hydrotraitement du naphta-U500. Raffinerie d'Alger.
- [7] : Lavergne C. (09/06/2015) Projet de réhabilitation et adaptation. Manuel d'exploitation de l'unité d'isomérisation du naphta-U510. Raffinerie d'Alger
- [8] : Lavergne C. (09/06/2015) Projet de réhabilitation et adaptation. Manuel d'exploitation de l'unité CCR de reformage du naphta-U520. Raffinerie d'Alger
- [9] : Samer. Saïd. (2015). Cours Simulation des procédés industriels par hysys. Compus numérique université Batna 1.
- [10] : Manuel d'exploitation unité usine à gaz - U300
- [11] The World LPG Association (WLPGA) (10/2015). GPL une énergie exceptionnelle
- [12] : Manuel opératoire GPL-U300 (01/01/2006).MO. PROD.01. Raffinerie d'Alger
- [13] : G. LEFEVRE, Professeur à l'E.N.S.P.M : Grandes réactions de transformation chimique des hydrocarbures. Edition TECHNIP. Paris 1978.
- [14] : F. industrie, B5-4procédé et unité de raffinage, 18/7/2005, page 2,13.
- [15] : JC. GUIBET : Carburants et Moteurs(Technologie – Energie - Environnement). Tome I. Editions TECHNIP, Paris 1997.

[16] : Mme ROUICHI SIHAM. Etude théorique de la cinétique de l'isomérisation du n-heptane sur catalyseur zéolithiques, 23 Novembre 2006, pages 1, 4, 29,32.

[17] : PIERRE WUTHIER : Raffinage et Génie Chimie. Deuxième édition TECHNIP. Paris 1972.

[18] : - RIGWAY et SHOEN, Ind. Eng. Chem. (1959).

[19]: 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 1

[20] : Christine TRAVERS : isomérisation des paraffines légères, le raffinage du pétrole, Edition Technip, Paris 1994.

[21] V.N. Ipatieff, A.V. Grosse, Action of Aluminum Chloride on Paraffins: Auto destructive Alkylation Ind. Eng. Chem. 1936

[22] L.E. Swearingen, R.D. Geckler, C.W. Nyse Wander, "commercial isomerization" cite par B.L. Eveniwh, advances in catalysis, vol 6, 1954 pp 197-239

[23]. F.G. Ciapetta, J.B. Hunter, "Bifunctional catalysis" Ind. Eng. Chem, 1953.

[24] L.E. Dean; "what is U.S. productive capacity?" " Oil and Gas Journal 1958, volume 56

[25] National Petroleum Refiner. Refiners to produce gasoline with high octane issue of crude oil and 50 % C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> enf of condensate Ass. Meeting San Antonio 23-25 Mars 1975.

[26] Takao Kimura, Development of Pt/SO<sub>4</sub> 2-/ZrO<sub>2</sub> catalyst for isomerization of light naphtha Catalysis Today 81 (2003) 57–63,

[27] P. Arudra, T.I. Bhuiyan, M.N. Akhtar, A.M. Aitani, S.S. Al-Khattaf, H. Hattori, Catalyseur Pt / Silicalite-1 efficace pour l'isomérisation du n-heptane, ACS Catal. 4 (2014) 4205–4214.

[28] A. Bhan, R. Gounder, J. Macht, E. Iglesia, J. Considérations relatives à l'entropie dans le craquage monomoléculaire d'alcanes sur des zéolites acides, Catal. 253 (2008) 221–224.

- [29] T. Pinto, V. Dufaud, F. Lefebvre, Isomérisation du n-hexane sur des hétéropolyacides supportés sur SBA-15. 1. Catalyseurs imprégnés monofonctionnels, *Applied Catalysis, general*, 483 (2014)103-109
- [30] T. Pinto, P. Arquillère, V. Dufaud, F. Lefebvre, Isomérisation du n-hexane sur catalyseurs bifonctionnel Pt-H3PW12O40 / SBA-15 : effet de la méthode de préparation sur les performances catalytiques *Applied Catalysis, general*, 528 (2016) 44-51.
- [31] Nikolaos Soultanidis, Michael S. Wong, Effet des impuretés oléfiniques sur l'isomérisation bimoléculaire du n-pentane sur  $WO_x / ZrO_2$ , *catalysis communications* 32 (2013) 5-10
- [32] M. Khurshid, M.A. Al-Daous, H. Hattori, S.S. Al-Khattaf, Effets de l'hydrogène sur l'isomérisation de l'heptane sur l'oxyde de zirconium modifié avec de l'oxyde de tungstène et du platine , *Appl. Catal. A Gen.* 362 (2009) 75-81.
- [33] A.N. Shakun, M.L. Fedorova, Procédé d'isomérisation de fractions d'essence légère contenant des hydrocarbures paraffiniques en C7-C8, RU Patent No. 2408659, 20.07.2009.
- [34] Shkurenok, Smolikov, Yablokova, Kir'yanov, Paukshtis , Koscheev , Gulyaeva , Belyi, L'effet de la teneur en platine et de l'état électronique des catalyseurs Pt /  $WO_3 / ZrO_2$  sur l'isomérisation du n-heptane *Procedia Engineering* 152 (2016) 94 – 100
- [35] K. Arata, Préparation de superacides par des oxydes métalliques pour les réactions des butanes et pentanes *Appl. Catalysis. A* 146 (1996) 3.