



Dédicace

Je dédie ce mémoire :

A mes chers parents

A mes chères grandes - mères

A mes frères : Belkacem, sif Eddine

A mes sœurs : Fatima el Zohra, Lamia

*A mes oncles et mes tantes , a tous la famille :**RABCHI** et **GEURBAS***

A mes chers amies :C. Bouchra , H.Seloua , B .Imane

Z.Cherifa , les jumeaux M. Racha et Maroua

A tous mes camarades de classe (M2 –chimie org)

KHALIDA





Dédicace

Je dédie ce mémoire :

A ma mère Yamina qui œuvré pour ma réussite de par son amour, son soutien ,ses sacrifices consentis et ses précieux conseils ,pour son assistance et sa présence dans ma vie ,reçois à travers ce travail ,aussi Modest soit –il l'expression de mes sentiment et de mon éternelle gratitude . à mon père TAHER , qui privations pour m'aider à avancer dans la vie , a l'éducation reçue et aux valeurs nobles inculquée.

A ma sœur décédée MERIEM , pour leur soutien morale, et leur encouragements tout au long de mes études même dans les moment difficiles.

A mon frère DJEMAAI ,A mes très chère sœurs ZEYNEB ,HANAN ,EL RIBEH ,KHAOULA, et RAZIKA, a toute ma grande famille.

A tous mes collègues .

TAYEB





REMERCIEMENT


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

On remercie nos parents d'être si patients, si généreux et tellement merveilleux, ils ont toujours été une source de motivation d'encouragements et de beaucoup de bonheur.

En effet, on voudra remercier notre université, nos familles, notre encadreur et tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

Nous adressons également nos sincères remerciements au professeur, chef du département, Mr 'Dakhouche Achour' pour son empressement constant à travailler afin que nous réussissions à accomplir notre travail final malgré les circonstances actuelles, et nous le félicitons à cette occasion pour son succès.

Enfin, on adresse nos plus sincères remerciements à tous nos amis, qui nous ont toujours soutenu et encouragé au cours de la réalisation de ce mémoire.



LISTES DES FIGURES

| | Designation | Page |
|---------------|---|-------------|
| I.01 | Procédé de déssalge (Prétraitement). | 07 |
| I.02 | Procédé distillation atmosphérique. | 08 |
| I.03 | Principaux produits pétroliers,intervalles de temperature d'ébulltion de nombre d'atomes de carbone. | 11 |
| II.01 | Moteur CFR. | 24 |
| II.02 | Détonation présence des cliquetis. | 26 |
| II.03 | procédé d'hydrodésulfuration. | 35 |
| II.04 | procédé de reformage catalytique. | 36 |
| III.01 | Schéma synoptique de la raffinerie RHM2. | 59 |
| III.02 | Schema de proceed du topping de RHM2. | 60 |
| III.03 | Schéma de proceed de reforming catalytique de RHM2. | 63 |
| III.04 | Montage de mesure de densité. | 72 |
| III.05 | Montage de mesure de la TVR. | 73 |
| III.06 | Montage de la mesure de le point d'éclair. | 75 |
| III.07 | Montage de la mesure de la viscosité. | 76 |
| III.08 | Colorimeter. | 77 |
| III.09 | La densité shilling. | 79 |
| III.10 | Schema et l'Appariel de distillation ASTM. | 80 |

Liste des tableaux

| N° | Désignation | Page |
|---------------|---|-------------|
| I.01 | Composition des principaux hydrocarbures pétroliers | 04 |
| I.02 | Constituants élémentaires de pétrole | 04 |
| II.01 | L'effet de l'éthylation sur le RON (research octane number) des bases. | 28 |
| II.02 | caractéristiques des additifs. | 30 |
| II.03 | Quelques additifs organométalliques. | 31 |
| II.04 | caractéristiques des l'essence normale et supercarburant. | 33 |
| II.04 | caractéristique de l'essence sans plomb. | 34 |
| II.05 | principaux types de catalyseurs. | 44 |
| II.06 | les principales caractéristiques de catalyseur monométallique. | 47 |
| II.07 | caractéristiques des catalyseurs bimétalliques de pro catalyse série RG. | 48 |
| III.01 | Propriétés physique de catalyseur HR306. | 61 |
| III.02 | Performance de catalyseur RG45. | 65 |
| III.03 | Caractérisation de catalyseur RG451 . | 66 |
| III.04 | Les bacs de stockages des produits fini et semi fini. | 67 |

*TABLES DES
MATIERES*



TABLES DES MATIERES

TABLES DES MATIÈRES

DEDICACE

REMERCIEMENT

LISTES DES FIGURES

LISTES DES TABLEAUX

INTRODUCTION 01

Chapitre I : Généralités sur le pétrole brut

| | |
|---|----|
| I.1.pétrole brute. | 03 |
| I .1.1. définition. | 03 |
| I .1.2. origine et formation de pétrole brut. | 03 |
| I .1.3. Composition du pétrole brut | 05 |
| I.1.4.Caractérisation de pétrole brut. | 05 |
| I.1.4.1. La densité. | 05 |
| I.1.4.2.Laviscosité. | 05 |
| I.1.4.3.Le facteur de caractérisation K uop. | 06 |
| I.1.5.Raffinage de pétrole brut. | 06 |
| I.1.5.1 Définition. | 06 |
| I.1.5.2. Procédés de raffinage de pétrole brut. | 07 |
| I.1.6.Les principaux produits pétrolière. | 08 |
| I.1.6.1.Les gaz de pétrole GPL. | 09 |
| I.1.6.2.Le propane | 09 |
| I.1.6.3.Le butane | 09 |
| I.1.6.4.Les essences. | 09 |
| I.1.6.5.Le carburéacteur. | 09 |
| I.1.6.6. Le gazole. | 09 |

10

Références Bibliographiques

Chapitre II : Concepts sur l'essence

Partie 01 : définir et caractériser l'essence

| | |
|---|-----------|
| II.1.Définition de l'essence. | 15 |
| II.2. les différents types de l'essence. | 15 |
| II.2.1 .Essences normal. | 15 |
| II.2.2. Super carburant. | 16 |
| II.2.3.Essence sans plomb. | 16 |
| II. 3. Essais usuels utilisé pour caractériser les essences. | 16 |
| II. 3.1.Caractères physique. | 16 |
| II.3.1.1.Masse volumique (densité). | 17 |
| II. 3.1.2. La distillation ASTM. | 17 |
| II. 3.1.3.Le facteur de caractérisation. | 19 |
| II.3.1.4.Masse molaire moyenne. | 20 |
| II.3.1.5.Tension vapeur Reid (TVR). | 20 |
| II.3.1.6.Le point d'éclair . | 21 |
| II.3.1.7.indice de réfraction. | 21 |
| II.3.1.8.Couleur. | 21 |
| II.3.2.Les caractéristiques chimiques. | 22 |
| II.3.2.1.Teneur en eau et sédiment (BSW). | 22 |
| II.3.2.2.Teneur en sels. | 22 |
| II.3.2.3.point d'aniline. | 23 |
| II.3.2.4.Indice d'octane. | 25 |
| II.3.2.4.1.Paramètres affectant l'indice octane. | 25 |
| II.3.2.4.2.Incidence de l'indice octane sur le fonctionnement des moteurs. | 25 |
| II.3.2.4.3.Indice d'octane des mélanges. | 26 |
| II.3.2.4.5.Additifs améliorant l'indice octane. | 27 |
| II.3.2.4.5.1.Les alkyles de plomb. | 27 |
| II.3.2.4.5.2.Les composées oxygénés. | 28 |
| a) Ethers. | |
| b) Alcools. | |
| II.3.2.4.5.3. Les additifs organométalliques. | 30 |
| II.3.3.Spécification des essences. | 32 |

Partie 02 : production de l'essence

| | |
|---|-----------|
| II.1.Les procédés de la production. | 35 |
| II.1.1. Procédés d'hydrodésulfuration. | 35 |

| | |
|---|-----------|
| II.1.2. procédés de reformage catalytique. | 35 |
| II.1.3. Alkylation. | 36 |
| II.1.4. procédés d'isomérisation. | 36 |
| II.1.5.Oligomération. | 37 |
| II.1.5.Caraquage catalytique. | 37 |
| II.2.Catalyseurs. | 37 |
| II.2.1.Définition. | 38 |
| II.2.2.Caractéristique catalytiques fondamentales. | 38 |
| II.2.2.1.Activité des catalyseurs. | 39 |
| II.2.2.2.Sélectivité. | 40 |
| II.2.2.3.Stabilité. | 40 |
| II.2.3.Les poisons catalytiques. | 40 |
| II.2.3.1.Poisons permanents. | 40 |
| II.2.3.1.poisons temporaires. | 40 |
| II.2.4. Classifications des catalyseurs. | 41 |
| II.2.5. Vieillissements des catalyseurs. | 43 |
| II.2.7.Les catalyseurs commerciaux. | 46 |
| II.3.Additifs. | 49 |
| II.4. Avantages du tétra éthyle de plomb. | 49 |
| II.5.Inconvénients du tétra éthyle de plomb. | 50 |
| Références Bibliographiques. | |

Chapitre III : présentation de RHM2

| | |
|---|-----------|
| III.1. Présentation de la raffinerie RHM2. | 57 |
| III.1.1. Rappel historique. | 57 |
| III.1.2. Unité de raffinage. | 57 |
| III.1.2.1. Section200 : distillation atmosphérique « topping ». | 59 |
| III.1.2.2. Section300 : prétraitement de naphta. | 60 |
| III.1.2.3. Section800 : reforming catalytique. | 62 |
| III.1.2.3.1.Déhydrogénation d'hydrocarbures naphthéniques. | 63 |
| III.1.2.3.2.Isomérisation d'hydrocarbures parafiniques et naphthéniques. | 64 |
| III.1.2.3.3.Déhydrocyclisation d'hydrocarbures parafiniques. | 64 |
| III.1.2.3.4.Hydrocaraquage des HC parafiniques et naphthéniques. | 65 |
| III.1.2.3.5.Performance du catalyseur RG451 . | 65 |
| III.1.2.4. Section 900 stockages et utilités. | 66 |
| III.2. Préparation d'essence normale. | 68 |
| III.2.1. Passages aux essences sans plomb. | 68 |
| III.2.2.1.PTE plomb tétra éthyle. | 68 |
| III.2.3.Les effets du plomb sur la faune et le flore. | 70 |
| III.3.Avantage de l'essence sans plomb. | 70 |
| III.4.Les analyses effectuées au niveau de ce laboratoire. | 71 |
| III.4.1.Densité : norme ASTM D1298. | 71 |
| III.4.2.Pression de vapeur des produits pétrolières :ASM D 5191 . | 72 |
| III.2.3.Point d'éclair –lu chaire –Abel :norme T60-103. | 73 |

| | |
|---|-----------|
| III.4.4. Point d'éclair et de feu des huiles et graisses industrielle : NF T60-118 . | 75 |
| III.4.5.La viscosité. | 75 |
| III.4.6.la couleur :norme D1500 gas-oil et D 156 Kéroséne. | 76 |
| III.4.7. Densité shilling norme ASTM. | 78 |
| III.4.8.Distillation ASTM-D86. | |
| 75Références Bibliographiques | 79 |
| CONCLUSION | |
| RESUME | 87 |

INTRODUCTION GENERALE

*Introduction
Générale*



INTRODUCTION GENERALE

Le pétrole ou les hydrocarbures en générale sont considérés comme les piliers de l'économie en Algérie ; Le pétrole brut est le Cœur de l'industrie algérienne, c'est le produit de base de toute l'industrie du pays et en même temps la rente essentiel de notre économie, ce qui a incité les responsables de notre pays a accordé une place privilégiée pour ce produit énergétique tant convoité à l'échelle mondial.

Les réserves pétrolières prouvées de l'Algérie sont estimées à 12,2 milliards de barils en 2014, soit 1 % des réserves totales mondiales, vu ces réserves importantes que recèlent notre sous-sol, l'exploitation et le raffinage de ce produit nécessite des moyens technologiques colossaux et ultra moderne, des matériels de haute performance et des procédés très complexes.

Pour procéder au raffinage du pétrole on doit d'abord faire une étude sur les produits obtenus qui dépendent directement de la composition et des caractéristiques du brut trait

Le contrôle analytique des hydrocarbures est aujourd'hui bien établi et s'appuie, principalement sur les capacités de méthodes d'analyses comme la chromatographie en phase gazeuse associée à la spectrométrie de masse. Depuis 1970, le couplage GPC/SM permet de résoudre l'identification de certains constituants et à mieux cerner leurs compositions chimiques

Les produits issus du raffinage du pétrole qui sont des mélanges complexes d'hydrocarbures ne peuvent être définis ou caractérisés que par des spécifications fixant un certain nombre de propriétés ou qualités qu'ils devront satisfaire. Les carburants et les combustibles constituent environ 80% des produits issus du traitement de pétrole et qui peuvent être classés en fonction de leurs masses moléculaires ou leurs points d'ébullition. Parmi les principaux carburants disponibles dans le marché on peut distinguer l'essence normale et le supercarburant, ces deux carburants sont considérés comme des sources de pollution de l'environnement.

Cette pollution coûte 2% du produit intérieur brut dans les pays en développement et 5% dans les pays développés, le seuil limite dans la réglementation actuelle est de 0,40 g de plomb/litre d'essence produit en Algérie. Les pays développés ayant généralement lancé l'élimination progressive de l'essence plombée, les gouvernements successifs et les régions (par exemple, l'Union Européenne) ont interdit l'utilisation des additifs au plomb dans l'essence, le plomb est tenu pour être une substance dangereux cumulative susceptible d'être nocive quel que soit l'âge d'ingestion ; La plupart de ces pays développés ont actuellement réduit de façon substantielle la teneur en benzène et composés aromatiques des qualités d'essence sans plomb.

Dans ces pays, la teneur maximum en benzène autorisée est dans la plupart du temps limitée à 1 % tandis que les limites maximum relatives aux composés aromatiques sont comprises entre 30 et 45%.

INTRODUCTION GENERALE

Ces différentes étapes de l'évolution vers une essence sans plomb dotée d'un indice d'octane Recherche élevé et de teneurs en benzène et composés aromatiques faibles, reflètent la structure et la complexité des raffineries dans les différentes régions géographiques.

Aujourd'hui, 30% environ du parc automobile français roule à l'essence sans plomb. L'essence sans plomb 95 est utilisée en France depuis le début des années 1990, c'est l'essence de référence en Europe.

En Algérie, SONATRACH a produit et a commercialisé l'essence sans plomb depuis 2009, une restructuration des raffineries est en cours permettant d'améliorer les capacités de raffinage qui sont actuellement de l'ordre de 21 millions de tonnes. Le coût de la réhabilitation en cours est de 3 milliards de dollars et permettra d'augmenter les capacités de 26 millions de tonnes de plus, alors qu'avec la réception de la nouvelle raffinerie de Tiaret en 2015 qui entrera en service début de 2022, les capacités passeront de 21 à 46 millions de tonnes par an.

La protection de l'environnement et la lutte contre la pollution ont conduit l'Algérie et la plupart des pays à adopter des normes très sévères pour la quantité des composants polluants contenus dans les gaz d'échappement des automobiles. L'implantation de catalyseur dépolluant dans les pots catalytiques est maintenant obligatoire partout en Europe pour tous les véhicules à essence.

Notre étude vise à étudier et suivre les normes de production d'essence sans plomb en faisant le suivi de sa production actuelle : Alors, quel est le mécanisme utilisé dans sa production et quelles sont les méthodes d'analyse utilisées pour cela !

Chapitre I :
Généralité Sur Le
Pétrole Brut

Chapitre I



Chapitre I : Généralités sur le pétrole brut

I.1. Pétrole brut

I.1.1. Définition

Le pétrole, vient du mot latin « Petra » pierre et « oléum » huile, soit 'Huile de pierre'. C'est un liquide brun plus ou moins visqueux d'origine naturelle, mélange complexe d'hydrocarbures. Son exploitation est l'un des piliers de l'économie industrielle contemporaine, car il fournit la quasi-totalité des carburants liquides. Le pétrole est aussi souvent appelé « Or noir » en référence à sa couleur et à son coût élevé [1].

D'après le Micro Robert, le Pétrole est défini comme : une huile minérale naturelle (bitume liquide) accumulée en gisements et utilisée comme une source d'énergie, notamment sous forme d'essence [2].

I.1.2. Origine et formation du pétrole brut

Le pétrole, est une roche liquide carbonée, ou huile minérale de couleur variant du vert au brun noir et dégage une odeur caractéristique, il est constitué d'une multitude de molécules composées majoritairement d'atomes de carbone et d'hydrogène appelés hydrocarbures. Il s'est formé dans des lagunes peu profondes par décomposition de matières organiques accumulées en milieu anaérobie qui provoque une perte d'oxygène dans le milieu induisant des réactions réductrices. Celles-ci se sont transformées en gaz et en liquide plus ou moins visqueux qui est le pétrole ; ces transformations sont très lentes. En raison de sa faible densité, il a tendance à migrer jusqu'à être piégé dans une couche poreuse qui donne alors la roche réservoir, coincée entre deux couches imperméables. C'est là où se trouvent les gisements [3,4].

I.1.3. Composition du pétrole brut

Le pétrole est un mélange complexe majoritairement constitué d'hydrocarbures (93 à 99 % en masse) mais également de composés organiques soufrés (0,01 à 6 % en masse), azotés (0,05 à 0,5 % en masse), oxygénés (0,1 à 0,5 % en masse) et de certains métaux (0,005 à 0,015% en mass), tels que le nickel et le vanadium. Il est composé d'un continuum de molécules hydrocarbonées pouvant comporter de quelques unités à plus d'une centaine d'atomes de carbone [5, 6]. Les progrès récents de la spectrométrie de masse à ultra-haute résolution ont permis d'identifier plus de 17 000 composants chimiques distincts et le terme de pétroleomique est inventé pour exprimer cette complexité récemment découverte [7].

Les hydrocarbures pétroliers contiennent principalement des molécules composées d'atomes de carbone et d'hydrogène. Il s'agit d'alcane non cycliques (ou paraffines), des cyclo-alcane (ou naphthènes), d'alcènes (ou oléfines) et d'hydrocarbures aromatiques [8].

Chapitre I : Généralités sur le pétrole brut

| | | | |
|----------------------------------|---|---|---------------------------------------|
| Paraffiniques | Alcanes Simple : liaison entre les carbones. Saturés en chaîne ouverte droite | Méthane, éthane, propane, butane pentane... | C_nH_{2n+2} |
| ISO-PARAFFINIQUES | Alcanes isomères : Saturés en chaîne ouverte ramifiée | Iso-propane, isobutane... | C_nH_{2n+2} |
| CYCLIQUES OU NAPHTENIQUES | Cyclanes : Saturés en chaîne fermée | Cyclopropane, cyclo butane | C_nH_{2n} |
| | Cyclènes: Chaîne fermée avec des doubles liaisons entre les carbones | | |
| | Cyclynes : Chaîne fermée avec des triples liaisons entre les carbones | | |
| AROMATIQUES | Cycle insaturé à six atomes de carbone | Benzène | |
| OLEFINES OU ETHYLENIQUES | Alcènes : Double liaison entre les carbones | Éthylène, propène, butène | C_n H_{2n} |
| ALCYNES OU ACETYLENIQUES | Alcynes : Triple liaison entre les carbones | Acétylène ou éthyne | C_n H_{2n-2} |

Tableau I.1 : Composition des principaux hydrocarbures pétroliers [9]

D'autres constituants mineurs sont également présents dans les hydrocarbures pétroliers, comme des métaux ((dont 75% en masse du Nickel et de Vanadium) ; on peut aussi trouver le Sodium, Calcium, Magnésium, Aluminium, et le fer) et les composés polaires qui contiennent de l'azote, du soufre ou de l'oxygène. Les molécules polaires de faible masse moléculaire sont appelées des résines, les plus lourdes étant regroupées sous l'appellation d'asphaltées [10].

La composition élémentaire des hydrocarbures pétroliers est présentée dans le tableau **I.2.**

| Element | % en masse |
|-----------|------------|
| Carbone | 83– 87 |
| Hydrogène | 10– 14 |
| Soufre | 0.01– 6 |
| Oxygène | 0.1 – 0.5 |
| Azote | 0.1 – 1.5 |

| | |
|--------|--------------|
| Métaux | 0.05 – 0.015 |
|--------|--------------|

Tableau I.2 : Constituants élémentaires du pétrole [11].

I.1.4. Caractérisation du pétrole

La connaissance des caractéristiques physico-chimiques globales des pétroles bruts va conditionner le traitement initial (séparation des gaz associés et stabilisation sur le champ de production), le transport, le stockage, et bien entendu, le prix. [12]

I.1.4.1. la densité

La densité est le rapport entre la masse volumique de l'hydrocarbure à 15°C et celle de l'eau à 4°C. On peut déterminer la densité à n'importe quelle température selon la formule :

$$d_4^{15} = d_4^t + \gamma (t - 15) \dots \dots \dots (I.1)$$

Ou :

- d_4^t : densité à la température de l'essai.
- γ : coefficient de dilatation volumétrique.
- t : température de l'essai en degrés Celsius.

Généralement, les pétroles bruts sont classés en fonction de la densité en quatre grandes catégories :

- Les brutes légères : $d_4^{15} < 0.825$.
- Les brutes moyens : $0.825 < d_4^{15} < 0.875$.
- Les brutes lourds : $0.875 < d_4^{15} < 1.000$.
- Les brutes extra lourds : $d_4^{15} > 1.000$. [12]

I.1.4.2. La viscosité

La viscosité traduit la résistance qu'apportent les molécules à une force tendant à les déplacer les unes par rapport aux autres.

$$\square = \frac{F dx}{S dv} \dots\dots\dots (I.2)$$

Ou :

- F : force.
- dx : longueur.
- S : surface.
- dv : vitesse. [13]

I.1.4.3 Le facteur de caractérisation kuop

Le facteur de caractérisation kuop a été introduit par les chercheurs de la société "Universal Oil Productes ". Il repose sur les constatations que la densité des hydrocarbures est liée à leur rapport H/C (donc à leur caractère chimique) et que leur point d'ébullition est lié à leur nombre d'atomes de carbone. Il a été ainsi défini un facteur de caractérisation kuop pour les coups purs faisant intervenir uniquement leur point d'ébullition et leur masse volumique.

$$Kouop = \frac{\left(\frac{T}{1.8}\right)^{1/3}}{S} \dots\dots\dots (I.3)$$

Ou :

- T : température d'ébullition en Kelvin.
- S: densité standard $S = 1.002 d_4^{15}$. [12]

Chaque famille d'hydrocarbure possède une valeur caractéristique de ce facteur :

- KUOP = 13 : pour les paraffines et iso-paraffines.
- KUOP = 12 : pour les hydrocarbures mixtes à cycles.
- KUOP = 11 : pour les cyclanes et les aromatiques légèrement substitués.
- KUOP = 10 : pour les aromatiques. [14]

I.1.5.Raffinage de pétrole

I.1.5.1.Définition

Le raffinage du pétrole débute par la distillation, ou fractionnement, du pétrole brut en vue d le séparer en différents groupes d'hydrocarbures. Les produits obtenus dépendent directement des caractéristiques du brut traité. On transforme

ensuite la plupart de ces produits de distillation en produits plus facilement utilisables, en modifiant leurs structures physique et moléculaire par craquage, reformage et par d'autres procédés de conversion, puis on soumet les produits obtenus à divers procédés de traitement et de séparation tels que l'extraction, l'hydrocraquage et l'adoucissement pour aboutir aux produits finis. [9]

I.1.5.2. Procédés de raffinage du pétrole

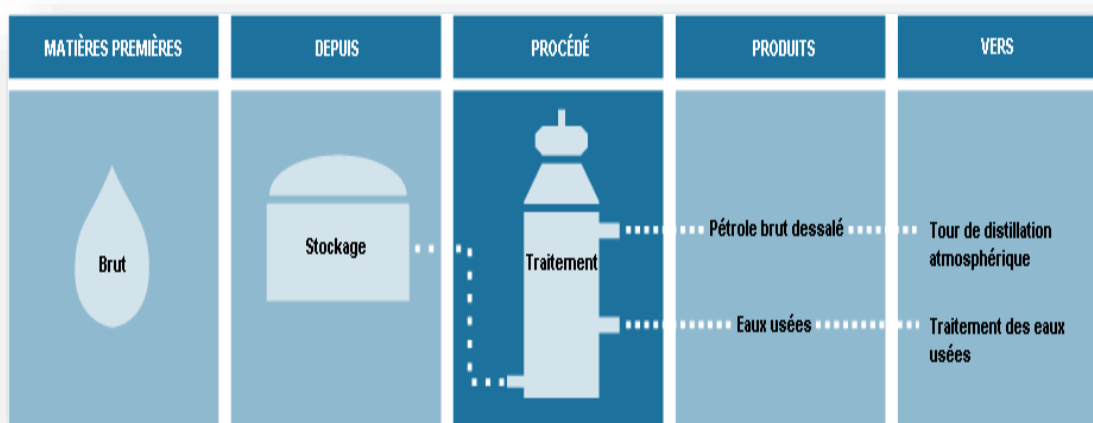


Figure I.01 : Procédé de dessalage (prétraitement). [12]

Dans les tours de distillation atmosphérique, le pétrole brut dessalé est préchauffé en utilisant la chaleur recyclée provenant des procédés. Cette charge est ensuite acheminée vers un réchauffeur à chauffage direct, puis vers le bas d'une colonne de distillation verticale, à des pressions légèrement supérieures à la pression atmosphérique et à des températures allant de 343 °C à 371 °C, pour éviter tout craquage thermique indésirable qui se peut se produire à des températures plus élevées. Les fractions légères (à bas point d'ébullition) se diffusent dans la partie supérieure de la tour, d'où elles sont soutirées en continu et acheminées vers d'autres unités en vue de subir un traitement plus poussé avant d'être mélangées et distribuées.

Les fractions ayant les points d'ébullition les plus bas, comme le gaz combustible et le naphta léger, sont soutirées au sommet de la tour sous forme de vapeurs. Le naphta, ou essence de distillation directe, est repris à la partie supérieure de la tour comme produit de tête. Ces produits sont utilisés comme

matières premières et de reformage, essences de base, solvants et gaz de pétrole liquéfiés.

Les fractions ayant un intervalle d'ébullition intermédiaire, dont le gazole, le naphta lourd et les distillats, sont soutirées latéralement dans la section médiane de la tour. Elles sont soumises à des opérations de finition en vue d'être utilisées comme kérosène, carburant diesel, mazout, carburéacteurs, matières premières des unités de craquage catalytique et essences de base. Certaines de ces fractions liquides sont débarrassées de leurs produits plus légers qui sont réinjectés dans la tour comme reflux descendants.

Les fractions plus lourdes à point d'ébullition plus élevé (appelées résidus, Queues de distillation ou résidus de première distillation) qui se condensent ou qui restent dans la partie inférieure de la tour sont utilisées comme fiouls ou matières premières pour les unités de production de bitume ou de craquage, ou sont acheminées vers un réchauffeur et une tour de distillation sous vide pour subir un fractionnement plus poussé. [9]

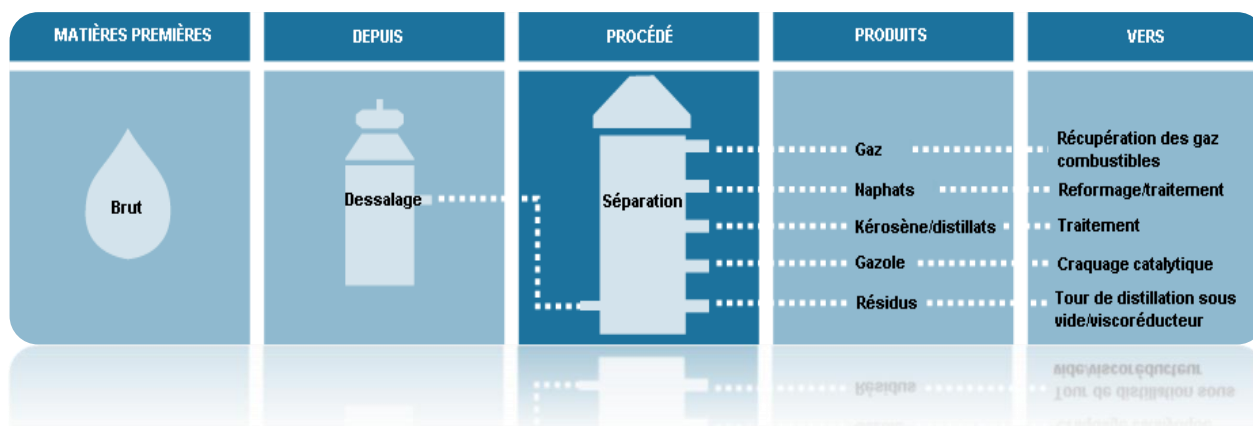


Figure I.02 : Procédé de distillation atmosphérique

I.1.6. Les principaux produits pétroliers [15]

Les carburants et les combustibles constituent environ 80 % des produits issus du traitement du pétrole dans les raffineries. Le reste est constitué par des produits spécifiques tels que les lubrifiants, solvants, matières premières pour la pétrochimie...etc

Les carburants et les combustibles peuvent être classés en fonction de leurs masses moléculaires ou leurs points d'ébullition. En allant des faibles aux fortes valeurs on distingue les catégories suivantes.

I.1.6.1. Les gaz de pétrole liquéfiés (G.P.L.)

Les gaz de pétrole liquéfiés sont des mélanges d'hydrocarbures comprenant essentiellement du propane et du butane.

I.1.6.2. Le propane

Le propane commercial doit être constitué de 90 % au moins de propane et propène. Sa masse volumique doit être égale ou supérieure à 0,502 kg / l à 15 °C et il doit avoir un point d'ébullition final inférieur ou égal à - 15 °C.

I.1.6.3. Le butane

Le butane doit être composé principalement de butane et butène et contenir moins de 19 % en volume de propane et de propène ; il doit avoir une masse volumique égale ou supérieure à 0,559 kg / l à 15 °C. Le point final d'ébullition du butane commercial doit être égal ou inférieur à 1 °C et sa pression de vapeur relative à 50 °C inférieure à 6,9 bars.

I.1.6.4. Les essences

On distingue actuellement trois types principaux d'essences-carburants : l'essence ordinaire, le supercarburant et le supercarburant sans plomb. La production des essences, à la fois en quantité suffisante pour satisfaire les besoins du marché et en qualité conforme aux normes, est depuis longtemps le problème principal auquel l'industrie du raffinage doit faire face. Dans notre étude, on s'intéresse à la production de ces essences notamment l'essence sans plomb.

I.1.6.5. Le carburéacteur

Le carburéacteur est un carburant destiné à l'alimentation des brûleurs des turboréacteurs d'avion. Ces carburéacteurs sont caractérisés par la courbe de distillation, le point de congélation et la teneur en aromatiques. Le carburéacteur destiné à l'aviation civile correspond sur le plan de la distillation, à peu près à l'ancienne coupe dite de "**pétrole lampant**" distillant entre 200 et 280°C ce qui permet d'avoir un point éclair supérieur à 38

°C. Le point de congélation maximal doit être de - 50 °C et la teneur en aromatiques inférieure ou égale à 20 %.

I.1.6.6. Le gazole

Le gazole correspond à une fraction dont les limites de distillation sont 190 et 360 °C, 65 pour cent au moins de cette fraction devant distiller avant 250 °C. Une caractéristique importante est le point d'écoulement ou de congélation qui doit être inférieur à - 18 °C en saison froide et pour le reste de l'année inférieur à - 7 °C ; cette condition est nécessaire pour permettre le fonctionnement normal des moteurs. Un indice de performance adapté au cas du moteur Diesel, tenant compte de l'adaptation du carburant au fonctionnement de ce type de moteur, est l'indice de cétane.

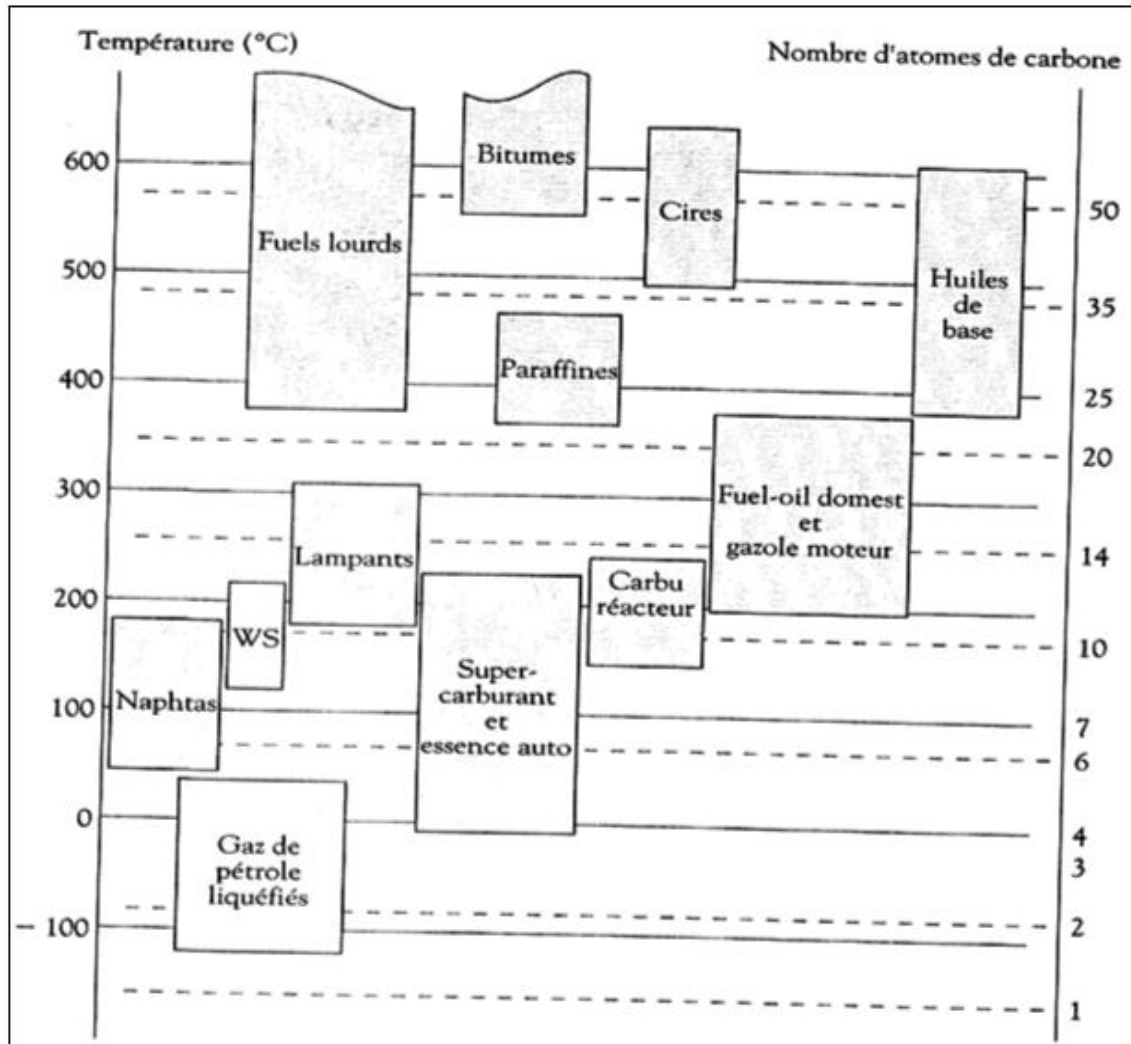


Figure I.03: Principaux produits pétroliers, intervalles de température d'ébullition et de nombre d'atomes de carbone [6]

Références Bibliographiques

Chapitre I : Généralités sur le pétrole brut

- [1] L. Nouh, M. Bebboukha, «Optimisation de la TVR de l'Essence par l'Etude des Paramètres de March du Débutaniseur et la Vérification du Rebouilleur», 2015.
- [2] Benkezim, R., Adjir, M. S., & Zaidi, L. (2018). *Raffinage du pétrole et caractérisation d'un sous-produit'' huile moteur commerciale pour véhicules lourds de type diesel''* (Doctoral dissertation, Université Abderrahmane mira).
- [3] Benkezim, R., Adjir, M. S., & Zaidi, L. (2018). *Raffinage du pétrole et caractérisation d'un sous-produit'' huile moteur commerciale pour véhicules lourds de type diesel''* (Doctoral dissertation, Université Abderrahmane mira).
- [4] Benchouk, A., & Chibani, A. (2017). Petroleum-hydrocarbons biodegradation by Pseudomonas strains isolated from hydrocarbon-contaminated soil. *Journal of Fundamental and Applied Sciences*, 9(2), 713-726.
- [5] Ahmed, B., & Moussa, S. (2014). Évolution des Prix du Pétrole: Moteurs et Conséquences Économiques. *Revue d'Economie et de Développement Humain*, 418(3880), 1-26.
- [6] Laxalde, J. (2012). *Analyse des produits lourds du pétrole par spectroscopie vibrationnelle* (Doctoral dissertation).
- [7] Hassanshahian, M., & Cappello, S. (2013). Crude oil biodegradation in the marine environments. *Chamy R. Biodegradation-Engineering and Technology, InTech*, 101-135.
- [8] Harayama, S., Kishira, H., Kasai, Y., & Shutsubo, K. (1999). Petroleum biodegradation in marine environments. *Journal of molecular microbiology and biotechnology*, 1(1), 63-70.
- [9] S. Colombano V. Guerin, A. Saada, D. Hiez et H. Bomer. Journée technique d'information et de retour d'expérience de la gestion des sols pollués. Les Diagnostiques Objectifs, enjeux & moyens. IN Gouvernement de France, ministère de l'Écologie, du Développement durable et de l'Énergie. http://www.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/etude_de_cas_TAUW.pdf.2008.
- [10] Balba, M. T., Al-Awadhi, N., & Al-Daher, R. (1998). Bioremediation of oil-contaminated soil: microbiological methods for feasibility assessment and field evaluation. *Journal of microbiological methods*, 32(2), 155-164.

- [11] Al Darouich, T. (2005). *Stabilité thermique de la fraction aromatique de l'huile brute Safaniya (Moyen Orient): étude expérimentale, schéma cinétique par classes moléculaires et implications géochimiques* (Doctoral dissertation).
- [12] ABOURI, R., & SIAGH, H. *Production de l'essence sans plomb par amélioration du procédé de reforming catalytique (RHM2)* (Doctoral dissertation).
- [13] EAN-CLAUDE GUIBET:Caractéristiques des produits pétroliers, Technique de l'ingénieur [14]
- [14] PRSOKOURIAKOV et A.DRABKINE; La chimie de pétrole et du gaz ; Edition Moscou, 1983.
- [15] ABOURI, R., & SIAGH, H. *Production de l'essence sans plomb par amélioration du procédé de reforming catalytique (RHM2)* (Doctoral dissertation).
- [16] R. PERRIN J.P. SCHARFF. Chimie industrielle, Raffinage de pétrole, 1995. /DEBIH, H. + 1TD cours 20.

Chapitre II



Chapitre II : Concepts Sur
les 'essences

Chapitre II : Concepts sur l'essence

Partie 1 : définition et caractères de l'essence

On appelle « carburants » les substances dont la combustion permet le fonctionnement des moteurs thermiques. L'énergie chimique contenue dans le carburant est donc destinée à être convertie en énergie mécanique. L'essence utilisée dans les voitures particulières est un cas particulier de carburant. Comme la plupart des carburants courants, l'essence est en fait un mélange de nombreuses espèces chimiques : plusieurs dizaines d'hydrocarbures « réservoirs d'énergie » et des additifs en faibles proportions introduits pour donner des propriétés particulières au mélange. [1].

II.1. Définition de l'essence :

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

- 20 % à 30 % d'alcane, hydrocarbures saturés ;
- 5 % de cycloalcanes, hydrocarbures saturés cycliques ;
- 30 % à 45 % d'alcènes, hydrocarbures insaturés ;
- 30 % à 45 % d'hydrocarbures aromatiques, de la famille du benzène. [2]

II.2. Les différents types d'essences :

Les essences se répartissent en classes bien distinctes, selon les types de moteurs qu'elles alimentent. Ceux-ci présentent généralement des propriétés physiques semblables, mais diffèrent par leurs indices d'octane [3].

On distingue trois types principaux d'essences carburant : l'essence ordinaire, le super carburant et l'essence sans plomb.

II.2.1. Essence normale

Elle est composée essentiellement d'un mélange

d'hydrocarbures de structures variées (paraffiniques, oléfiniques, naphténiques, aromatiques (4% de benzène)) distillant à moins de 205 °C, auquel est ajouté entre autres un dope antidétonant à base de plomb. L'efficacité de la combustion est caractérisée par l'indice d'octane situé entre 89 et 92 [4].

II.2.2. Le supercarburant

Il est de même nature que l'essence ordinaire, mais obtenu par un procédé de raffinage spécial afin d'améliorer l'indice d'octane qui est de 97 à 99. Sa composition diffère de l'essence ordinaire par la teneur en benzène plus élevée (4 à 6 %) due à la diminution du taux de plomb ; la teneur en soufre plus élevée (0,5 %) [5].

II.2.3. Essence sans plomb

L'essence sans plomb est principalement un mélange d'hydrocarbures et de composés oxygénés. Les essences sans plomb sont apparues en Europe et en France à partir de 1988. Le sans plomb a totalement supplanté le super avec plomb. Les additifs utilisés sont le MTBE (methyl tertio butyl ether), additif le plus employé, et le benzène, ajouté en vue d'améliorer l'indice d'octane. Compte tenu de la forte toxicité de ce dernier, sa teneur est légalement limitée (1 % depuis 2000) [5].

II.3. Essais usuels utilisés pour caractériser les essences

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

II.3.1. Caractéristiques physiques

La masse volumique, la courbe de distillation et la pression de vapeur des essences constituent les caractéristiques physiques les plus importantes pour obtenir, à la fois, un fonctionnement satisfaisant du véhicule et une faible émission d'hydrocarbures par évaporation [6].

II.3.1.1. Masse volumique (Densité)

La masse volumique est définie comme la masse de substance occupant l'unité de volume à une température de 15°C, 15,5°C, 20°C. L'unité de la densité dans le système international (S.I) est le kilogramme par mètre cube (kg/m^3) ; la mesure de la densité fait l'objet de la norme (NF-T60-101). La densité est définie comme le rapport du poids d'un certain volume d'échantillon à une température T au poids de même volume d'eau à une température standard. Le choix de l'état standard à 4°C permet l'identification des chiffres qui mesurent la densité et la masse volumique. Mais on peut déterminer la densité à n'importe quelle température et calculer ensuite la valeur de ρ_4^{20} selon la formule :

$$\rho_4^{20} = \rho_4^t + K(t-20) \dots \dots \dots \text{(II.1)}$$

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

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

- La méthode du pycnomètre
- La méthode de l'aréomètre
- La méthode du densimètre électronique [7].

II.3.1.2. La distillation ASTM

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

Cet essai fait l'objet des normes suivantes : NF M07-002 pour les produits légers jusqu'au kérosène, et NF M07-009 pour les produits lourds (gasoil et fuel-oil). La norme anglo-saxonne correspondante est D 86[8].

La distillation consiste à chauffer un liquide jusqu'à son point d'ébullition, puis condenser les vapeurs produites, en repérant la

CHAPITRE 02 : CONCEPTS SUR L'ESSENCES

température pour différents volumes condensés.

Elle est caractérisée par :

- ▣ Le point initial PI : température à laquelle la première goutte tombe du condenseur.
- ▣ Le point final PF : température maximale relevée au cours de la distillation généralement observée après la vaporisation de la dernière goutte de liquide.
- ▣ Le point de décomposition : température qui coïncide avec les premiers signes de décomposition thermique (apparition de fumées blanches).
- ▣ Le pourcentage condensé : volume du condensat recueilli.
- ▣ Le pourcentage récupéré : somme du condensat et de résidu.
- ▣ Le pourcentage de résidu : mesure directe de volume restant dans le ballon.
- ▣ Le pourcentage de pertes : différence entre 100 ml et le pourcentage récupéré.
- ▣ Le pourcentage évaporé, (à différentes températures) : c'est la somme du pourcentage condensé et des pertes [9].

II.3.1.3. Le facteur de caractérisation

C'est une représentation des hydrocarbures en portant en abscisse la température d'ébullition et en ordonnée, de haut vers le bas la densité à 15°C, les membres d'une famille se distribuent régulièrement le long de courbes caractéristiques.

Des formules empiriques ont été recherchées pour relier la densité et le point d'ébullition à l'intérieur d'une même famille chimique. Ceci a conduit notamment à la notion de facteur de caractérisation ; proposé dès 1939 par la société UOP (Universal Oil Product) [10].

$$K_{UOP} = \frac{T_{(R)}}{Sp.Gr. (60^{\circ}F/60^{\circ}F)} \dots\dots\dots (II.2)$$

T : La température d'ébullition en °R

SP Gr : (specific gravity) densité mesurée à la température de 60°F

$$\text{Rankine (}^{\circ}\text{R)} = 1,8^{\circ}\text{C} + 491,7 \dots\dots\dots (II.3)$$

$$\text{Fahrenheit (}^{\circ}\text{F)} = 1,8^{\circ}\text{C} + 32 \dots\dots\dots (II.4)$$

Si, K=13:

paraffine
(normaux, ou iso)

; Si, K=12 :

hydrocarbures

mixtes ;

Si, K=11 : naphthéniques purs ou aromatiques

légèrement substitués ; Si, K=10 : aromatiques

purs ;

$$\text{Température Moyenne Volumique: } T_v = \frac{T_{10} + 2T_{50} + T_{90}}{4} \dots\dots\dots (II.5)$$

Avec :

T_m : température moyenne d'ébullition,

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

II.3.1.4. Masse molaire moyenne

La masse molaire est la plus importante caractéristique physico-chimique de toute substance.

Dans le cas des produits pétroliers, ce paramètre présente un intérêt particulier, car il fournit la valeur « moyenne » de la masse molaire des corps constituants telle ou telle fraction pétrolière. On dispose de plusieurs méthodes pour déterminer la masse molaire. Dans la pratique analytique, on emploie les méthodes cryoscopique, ébullioscopie et plus rarement, osmométrie. Il existe en outre des méthodes de calculs approchées [11, 12, 13].

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

$$M = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} \dots \dots \dots (II.6)$$

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

On peut l'estimer à partir de la corrélation avec la température moyenne de distillation et de la densité. Il s'agit d'une détermination approximative, avec une précision de l'ordre de 10%. La masse molaire moyenne d'une essence est proche de 0,09 Kg/mol [10].

II.3.1.5. La tension de vapeur Reid (TVR)

La tension de vapeur représente la pression de vapeur qui règne au-dessus d'un liquide saturé, en équilibre avec la phase vapeur qui le surmonte à une température donnée. La tension de vapeur de l'essence déterminée par la méthode Reid est la pression développée par les vapeurs d'un certain volume d'essence dans une bombe normalisée à une température de 37,8°C. Dans la bombe, le rapport entre le volume et le gaz et celui du liquide est voisin de 4. La bombe renfermant le produit est agitée à 37,8°C jusqu'à ce que l'équilibre

soit atteint. Elle est exprimée en (g/cm^2 , kg/cm^2 ou en PSI). La méthode Reid fait l'objet des normes Françaises NF 2 et Américaines ASTM D 323[9].

II.3.1.6. Le point d'éclair

C'est la température à partir de laquelle un produit chauffé progressivement émet des vapeurs en quantité suffisante pour former un mélange inflammable, dans des conditions déterminées.

Cette inflammation peut être produite par étincelle (électricité statique). Le point d'éclair des essences très bas est mesuré dans des conditions particulières [14].

II.3.1.7. Indice de réfraction

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

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

(r) pour une radiation qui traverse le produit

$$n = \frac{\sin(i)}{\sin(r)} \quad [22] \dots\dots\dots (\text{II.7})$$

Le test de mesure de cette propriété couvre l'intervalle des indices compris entre 1,33 et 1,60. Il est régi par la norme ASTM D1218 qui utilise le réfractomètre d'ABBE [15].

II.3.1.8. Couleur

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

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

- La technique de SAYBOLT, suivant les normes ASTM D156 64 et 07-003 saybolt.

- Le colorimétrie classique : sa détermination s'effectue à l'aide d'un colorimètre suivant les normes NF 60-104 et ASTM D1500 par comparaison des Étalons de verre coloré. L'échelle varie de 0,5 à 8[16].

II.3.2. Les caractéristiques chimiques

II.3.2.1. Teneur en eau et sédiments (BSW)

Les produits finis doivent être pratiquement exempts d'impuretés solides. Néanmoins, dans certains fuels on peut rencontrer des impuretés qui se séparent soit par dilution soit par centrifugation. L'échantillon à analyser est dilué avec du benzène et est centrifugé : seules apparaîtront, outre l'eau, les impuretés insolubles, coke, sable et rouille. Pour des teneurs en eau et sédiments comprises entre 0,5 et 1,5%, la reproductibilité est de 0,4. L'homogénéité de la prise d'échantillon doit être soigneusement vérifiée [9].

II.3.2.2. Teneur en sels

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

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

II.3.2.3. Point d'aniline

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

CHAPITRE 02 : CONCEPTS SUR L'ESSENCES

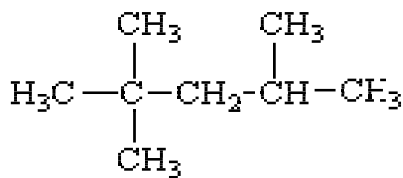
particulièrement de sa teneur en aromatiques [17].

Dans cette méthode, le point d'aniline est la température à laquelle apparaît la seconde phase (trouble de la solution) ; l'essai de sa détermination, régi par la norme ASTM D 1104 [9].

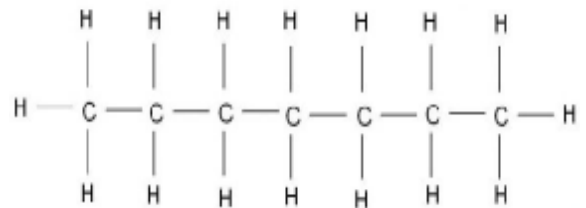
II.3.2.4. Indice d'octane

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

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



Isooctane: 2.2.4-triméthyl pentane



N-Heptane

CHAPITRE 02 : CONCEPTS SUR L'ESSENCES

Deux mesures d'indice d'Octane permettent de classer la performance des carburants commercialisés en station-service [18]

✓ Indice d'Octane Recherche (Research Octane Number - RON) : reflète le comportement d'un carburant dans des conditions de bas régime moteur de vitesse : 600 tr/min.

✓ Indice d'Octane Moteur (Motor Octane Number- MON) : caractérise la résistance d'un carburant au cliquetis dans des conditions de régime élevé de vitesse : 900 tr/min.

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



Figure II.1 : Moteur CFR.

II. 3.2.4.1. Paramètres affectant l'indice d'octane

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

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

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

Exemple : L'ajout de 0.5 gramme de plomb (tétra méthyle ou tétra éthyle) par litre de carburant permet de gagner environ 5 points d'indice d'octane cependant la nocivité du plomb pour les organismes vivants a fait que son utilisation est aujourd'hui interdite. [18]

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

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

CHAPITRE 02 : CONCEPTS SUR L'ESSENCES

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

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

Un effet d'auto-allumage est reconnaissable aux cliquetis métalliques émis par le moteur. Toutefois, celui-ci devient inaudible à haut régime et encore plus destructeur pour les pistons. [18]

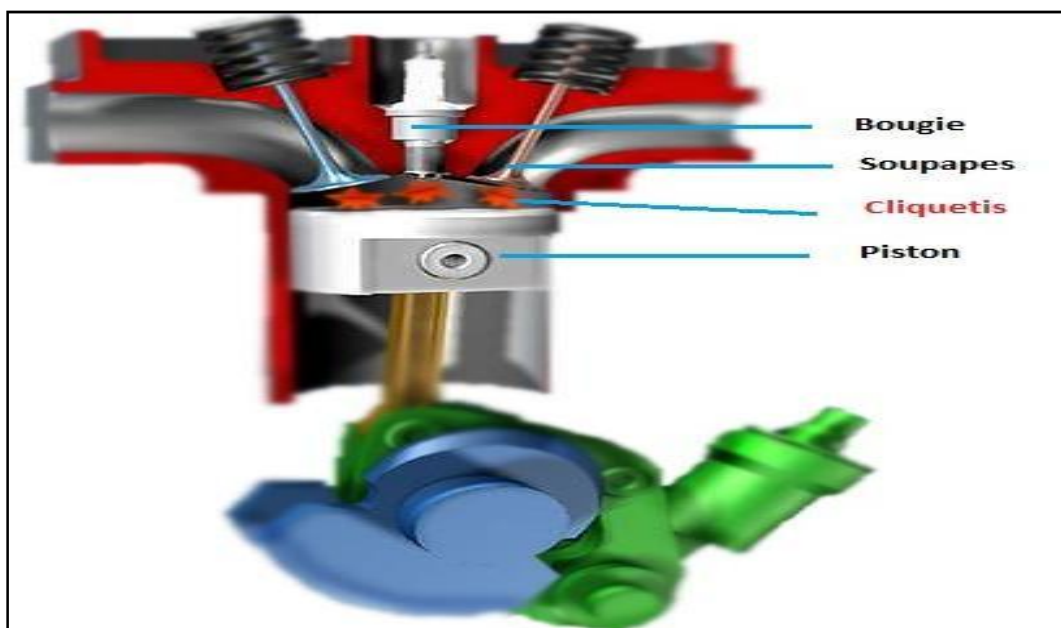


Figure II.2 : Détonation, présence des cliquetis.

II.3.2.4.3. Indice d'octane des mélanges

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

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

$RON_{AB} = x MA + (1-x) RON_B$ / sachant que le **RON** : research octane number

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

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

X : la fraction volumique du constituant **A** dans la mélange. [19]

II.3.2.4.5. Additifs améliorant l'indice d'octane des essences

II.3.2.4.5.1 Les alkyles de plomb

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

Parmi ces composés on cite :

- le plomb tétraéthyle ou PTE : $Pb(C_2H_5)_4$;
- le plomb tétraméthyle ou PTM : $Pb(CH_3)_4$;
- des mélanges physiques des deux produits précédents.

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

Les alkyles de plomb sont des inhibiteurs d'auto-inflammation dont l'action fait intervenir l'oxyde métallique PbO , rapidement obtenu par décomposition thermique de l'additif au cours du cycle compression combustion. PbO désactive les espèces radicalaires du type $OH\bullet$ qui interviennent habituellement dans les réactions de propagation et de ramification des

CHAPITRE 02 : CONCEPTS SUR L'ESSENCES

radicaux et dont la croissance constitue une étape préalable au déclenchement de l'auto-inflammation. [20]

| Base | RON Clair | RON à 0,4 g/ du plomb |
|--------------------------------|------------------|------------------------------|
| Aromatiques Lourdes | 109.3 | 111 |
| Toluène | 107 | 110 |
| Raffinat | 70 | 82 |
| Isomérat | 89 | 96 |
| N-Pentane | 78 | 90 |
| Butane | 94.7 | 101.3 |

Tableau II.1 : Effet de l'éthylation sur le RON (research octane number) des bases [20].

II.3. 2.4.5.2. Les composés oxygénés [21.22]

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

a) Ethers

Les éthers (tertioalkyls éthers) sont principalement obtenus par réaction d'une iso-oléfine tertiaire sur un monoalcool aliphatique.

CHAPITRE 02 : CONCEPTS SUR L'ESSENCES

Le MTBE (Méthyltertiobutyléther ou 2-méthoxy, 2-méthyl propane) est un éther utilisé comme base pour la formulation de supercarburants. A la température ambiante, le MTBE est un liquide volatil, inflammable, sans couleur qui se dissout facilement dans l'eau. Il est produit par synthèse à partir d'isobutylène et de méthanol, en présence d'une résine échangeur d'ions comme catalyseur. Il possède un indice d'octane élevé (118) et une faible volatilité. Sa teneur dans l'essence peut atteindre 15% au maximum.

Le MTBE a été employé dans l'essence des ETATS-UNIS depuis 1979 pour remplacer le plomb comme renforceur d'octane. Depuis 1992, il a été employé à des concentrations plus élevées dans l'essence principalement pour remplir les conditions d'oxygénation et pour des raisons économiques.

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

b) Alcools

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

CHAPITRE 02 : CONCEPTS SUR L'ESSENCES

| Caractéristiques | MTBE | ETBE | Méthanol | Ethanol | TAME | DIPE |
|-------------------------------|--------|--------|----------|---------|--------|------|
| Masse volumique (kg/l) | 746 | 250 | 793 | 794 | 750 | 730 |
| Température d'ébullition (°C) | 55.3 | 72.8 | 64.7 | 78.3 | 86.3 | 68.3 |
| Pression de vapeur (bar) | 0.55 | 0.4 | 5.24 | 1.54 | 0.25 | 0.34 |
| Pouvoir calorifique (KJ/L) | 2626 0 | 2691 0 | 15870 | 21285 | 2737 5 | 2721 |
| Teneur en oxygène (%masse) | 18.2 | 15.7 | 49.9 | 34.7 | 15.7 | 310 |
| RON(Research Octane Number) | 118 | 118 | 123-130 | 120 | 115 | 157 |
| MON (Motor Octane Number) | 101 | 101 | 95 | 99 | 100 | 110 |

Tableau II.2: Caractéristiques des additifs [22]

II.3.2.4.5.3. Les additifs organométalliques [23]

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

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

CHAPITRE 02 : CONCEPTS SUR L'ESSENCES

Toutefois, le comité relatif à la Charte mondiale sur les Carburants a accepté les additifs au potassium pour éviter la récession des sièges de soupapes dans les cas où un additif s'avère nécessaire. Le tableau ci-dessous énumère quelques marques courantes d'additifs utilisés dans le cadre du passage à l'essence sans plomb et au carburant de substitution au carburant plombé à noter qu'aucun de ces éléments n'est équivalent dans ses effets : certains améliorent l'indice d'octane, d'autres fournissent une protection contre la récession des sièges de soupapes, d'autres encore intègrent les deux propriétés.

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

Tableau II.3. Quelques additifs organométalliques [23].

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

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

II.3.3. SPECIFICATIONS DES ESSENCES

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

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

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

Les tableaux ci-dessous regroupe les principales spécifications des essences commerciales :

| Caractéristiques moyennes | Essence normale | Supercarburant |
|--|------------------------|-----------------------|
| Densité à 15°C | 0.7259 | 0.7685 |
| T.V.R.(Hiver/Eté) bars à 37.8°C | 0.65/0.80 | 0.65/0.80 |
| Corrosion lame cuivre | 1a | 1a |
| Doctor Test | N | N |
| Gommes actuelles mg/100 cc | 0.41 | 0.53 |
| PTE % Poids | 0.04 | 0.04 |
| N.O.R. | 90 | 96.4 |
| Distillation ASTM P.I. °C | 34 | 38 |
| 10% | 51 | 62 |

CHAPITRE 02 :CONCEPTS SUR L'ESSENCES

| | | |
|--|----------------|----------------|
| 50% | 89 | 112 |
| 65% | 107 | 128 |
| 90% | 148 | 157 |
| 95% | 164 | 174 |
| P.F | 178 | 182 |
| % distillé | 98 | 98 |
| % pertes | 02 | 02 |
| Teneur en soufre Ppm | 100 | 100 |
| Teneur en plomb g/L | 0.4 | 0.4 |
| Masse volumique Kg/ m³ | 710-765 | 730-770 |

Tableau II.4: caractéristiques de l'essence normale et supercarburant. [24]

CHAPITRE 02 :CONCEPTS SUR L'ESSENCES

| Caractéristiques moyennes | l'essence sans plomb |
|----------------------------------|----------------------|
| Densité | 0.65 |
| RON | 95 |
| MON | 85 |
| Benzène % Vol | 5 |
| T.V.R. (Hiver/Été) bars à 37.8°C | 0.65/0.8 |
| Distillation ASTM °C | |
| 15% | 70 |
| 40% | 100 |
| 85% | 180 |
| 90% | 210 |
| Point final | 215 |
| Teneur en soufre (ppm) | 100 |

Tableau II.5: Caractéristique de l'essence sans plomb. [25]

Partie 2 : la production de l'essence

II.1. procédés de la production des essences

II.1.1. Procédés d'hydrodésulfuration

Dans l'hydrodésulfuration catalytique, la charge est désaérée, mélangée à de l'hydrogène, préchauffée, puis introduite sous haute pression dans un réacteur catalytique à lit fixe. L'hydrogène est séparé et recyclé, puis le produit est stabilisé dans une colonne d'épuisement, dont on soutire les fractions légères. Au cours de cette opération, les composés soufrés et azotés présents dans la charge sont convertis en sulfure d'hydrogène (H₂S) et en ammoniac (NH₃). Le sulfure d'hydrogène et l'ammoniac résiduels sont enlevés par entraînement à la vapeur, passage dans un séparateur haute et basse pression ou lavage dans une solution d'amines, ce qui permet d'obtenir un mélange très riche en sulfure d'hydrogène dont il est possible d'extraire le soufre élémentaire. [26]

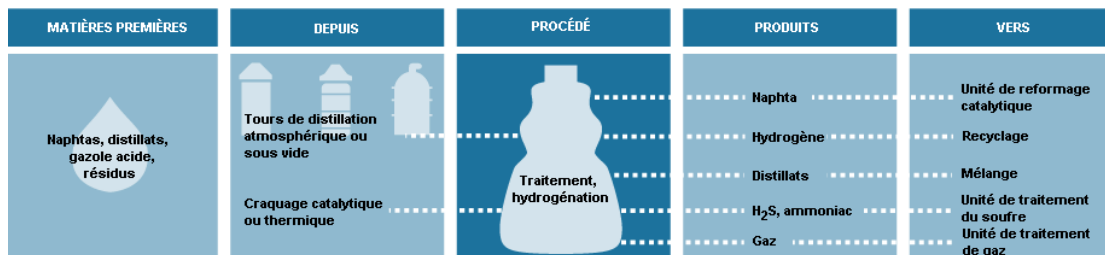


Figure II.3: Procédé d'hydrodésulfuration. [27]

II.1.2. procédés de reformage catalytique

La charge de naphta désulfuré est acheminée dans l'unité de reformage catalytique où elle est chauffée jusqu'à vaporisation, puis envoyée dans un réacteur comportant un lit fixe de catalyseur métallique ou bimétallique contenant une petite quantité de platine, de molybdène, de rhénium ou d'autres métaux nobles. Les deux principales réactions qui se produisent sont la production de composés aromatiques à indice d'octane élevé, par élimination de l'hydrogène des molécules de la charge, et la conversion des paraffines linéaires en paraffines ramifiées ou iso-paraffines. [26]

CHAPITRE 02 : CONCEPTS SUR L'ESSENCES

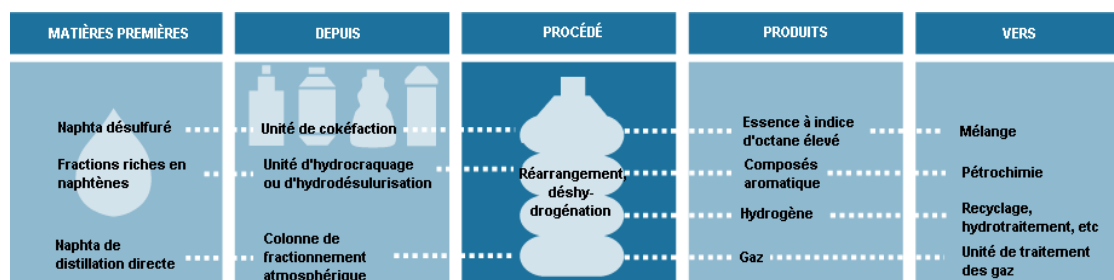


Figure II.4: Procédé de reformage catalytique. [27]

II.1.3. Alkylation

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'isobutanes sur les butènes pour l'obtention de l'isooctane.

L'alkylation utilise comme charges les paraffines possédant un carbone tertiaire dont 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. [28]

II.1.4. procédés d'isomérisation

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 a 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 zéolitiques à base de platine sur modernité. [28]

II.1.5. Oligomérisation

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

La valorisation des coupes C₂ et C₃ 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 isohéxène se déroule à une température d'environ 50°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). [28]

II.1.6. Craquage catalytique

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 C₅⁺ 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 prix des produits plus lourds et de moindre valeur tels que le kérosène et le fioul. [28]

II.2. Les catalyseurs

II.2.1. Définition

En chimie, un catalyseur est une substance qui augmente la vitesse d'une réaction chimique, il participe à la réaction mais il ne fait partie ni des produits, ni des réactifs et n'apparaît donc pas dans l'équation bilan de cette réaction.

Le catalyseur accélère, parfois dans des proportions considérables, la réaction chimique, mais il n'est pas consommé : soit il ne participe pas à la réaction mais sa présence facilite la rupture des liaisons, soit il y participe mais il doit être régénéré à la fin.

La vitesse des réactions catalytiques subit l'influence de plusieurs facteurs comme : l'activité catalytique, la température, la quantité et la qualité des réactifs [29].

II.2.2. Caractéristiques catalytiques fondamentales

Tous les catalyseurs actuels sont dérivés du platine sur alumine chloré introduit en 1949 par **U.O.P.** (**U**niversal **O**il **P**roducts). Un bon catalyseur doit accélérer chacune des réactions élémentaires, toutes en traitant la formation parasite du coke et qui permettra d'obtenir des chiffres les plus élevés du rendement et de l'indice d'octane [30].

Le premier objectif sera donc de maintenir le rapport :

$$\text{Rapport } t = \frac{\text{Cokage}}{\text{Produits réactionnels}}$$

II.2.2.1. Activité des catalyseurs

C'est la capacité du catalyseur à activer la transformation d'une charge en

CHAPITRE 02 : CONCEPTS SUR L'ESSENCES

produits. Elle est réduite par deux phénomènes :

- La formation du dépôt de coke au cours du traitement. Le dépôt est éliminé lors de la régénération.
- La présence des poisons dans la charge qui sont en partie éliminés par un prétraitement à savoir les composés sulfurés, azotés, oxygénés et les métaux.

En effet, le coke réduit l'activité du catalyseur, tandis que les poisons modifient sa sélectivité.

Une bonne activité traduit par une vitesse de réaction élevée permettant soit d'utiliser peu de catalyseur, soit d'opérer dans des conditions opératoires plus sévère et notamment à une température relativement basse [31].

II.2.2.2.Sélectivité

Elle caractérise l'aptitude du catalyseur à activer essentiellement la transformation des réactifs vers le produit recherché parmi tous ceux dont la formation est possible.

Une sélectivité élevée permet d'obtenir de bons rendements du produit recherché, en minimisant les réactions parasites [31].

II.2.2.3.Stabilité

Elle est définie par le temps pendant lequel l'activité et la sélectivité du catalyseur restent inchangées. En fait, ces propriétés évoluent plus ou moins vite dans le temps à cause de la désactivation du catalyseur [31].

II.2.3. Les poisons catalytiques [30]

Les poisons peuvent se diviser en deux catégories principales :

- Les poisons qui endommagent de façon permanente le catalyseur.
- Les poisons qui endommagent de façon temporaire le catalyseur.

II.2.3.1.Poisons permanents

Ceux sont les métaux, Il se peut que certains composés métalliques, concentrés dans les fractions lourdes obtenus au cours de la distillation atmosphérique atteignent en fin de compte l'unité de reformage bien que les quantités impliquées sont faibles.

II.2.3.2.Poisons temporaires

Ceux sont les composées sulfurées, azotées, oxygénées, l'eau et le coke. Ces poisons doivent être éliminés par un prétraitement. Le coke dépose sur le

catalyseur et empêche le contact entre les hydrocarbures et les centres actifs. Dès que le coke soit brûlé, le catalyseur recouvre son activité d'équilibre.

II.2 4..Classification des catalyseurs

Les catalyseurs comportent une phase active qui, pour développer une surface maximale, est déposée sur un support, parfois à dose très faible s'il s'agit d'éléments coûteux comme les métaux précieux. Cependant, certains catalyseurs dits massiques sont uniquement constitués de phase(s) active(s).

CHAPITRE 02 :CONCEPTS SUR L'ESSENCES

Comme le montre le tableau I.2, chacune de ces classes se rattache à un groupe de réactions catalysées. Les supports des catalyseurs doivent répondre à des exigences physiques d'une part (texture, résistance mécanique) et chimiques, d'autre part, notamment s'ils doivent être portés à haute température en présence d'air ou de vapeur d'eau lors de la régénération. Les supports les plus employés sont l'alumine, la silice, le charbon actif, les silico-aluminates, les oxydes céramiques [32].

CHAPITRE 02 : CONCEPTS SUR L'ESSENCES

| | Métaux | Sulfures | Oxydes | Ions supportés | Acides |
|----------------------------------|---|---|---|--|--|
| Principles phases actives | Ni, Co, Fe Pd, Rh, Ru Pt, Ir Cu, Ag | Ni ₃ S ₂ , Co ₉ S ₈ MoS ₂ WS ₂ | ZnO, CuO, Cr ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ V ₂ O ₅ , MoO ₃ | Ni ²⁺ , Mo ⁺⁶ , Cr ³⁺ , Ti ³⁺ , Zr ⁴⁺ , Re ⁷⁺ , | <ul style="list-style-type: none"> – Alumine modifiée (Cl,F) – Silice-alumine – Silice-Magnésie – Acide phosphorique supporté – Zéolithes – Résines sulfoniques |
| Reactions | <ul style="list-style-type: none"> – Hydrogénations – Oxydations – Déshydrogénations – Cyclisations – Hydrogénolyses | <ul style="list-style-type: none"> – Hydrogénations – Déshydrogénations – Hydrogénolyses | <ul style="list-style-type: none"> – Oxydations – Hydrogénations – Déshydrogénations – Cyclisations | <ul style="list-style-type: none"> – Oligomérisations – Métathèses – Polymérisations – Oxychloration | <ul style="list-style-type: none"> – Hydratations – Déshydratations – Éthérifications – Isomérisations – Oligomérisations – Alkylations – Craquage – Estérifications |

CHAPITRE 02 : CONCEPTS SUR L'ESSENCES

| | | | | | |
|--|---|--|---|--|--|
| Principales applications industrielles | <ul style="list-style-type: none"> - Synthèse de l'ammoniac - Raffinage pétrolier - Hydrogénations en chimie fine - Postcombustions (1) - Oxydations ménagées - Production du gaz de synthèse | <ul style="list-style-type: none"> - Hydrotraitements en raffinage (2) - Hydrocraquage | <ul style="list-style-type: none"> - Oxydations - Synthèse du méthanol - Destruction de SO_x/NO_x - Production d'oléfines | <ul style="list-style-type: none"> - Dimérisation des oléfines - Métathèses - Polymérisation de l'éthylène - Polymérisation du propylène - Polymérisation du chlorure de vinyle | <ul style="list-style-type: none"> - Production d'éthers composants de l'essence - Craquage catalytique - Alkylation de l'isobutane par les oléfines - Alkylation des aromatiques - Isomérisation de paraffines et d'alkylaromatiques |
| <p>(1) Pots catalytiques en automobile.</p> <p>(2) En particulier : hydrodésulfuration (HDS), hydrodésazotation (HDN) et hydrodémétallation (HDMe).</p> | | | | | |

Tableau II.6: Principaux types de catalyseurs [32]

II.2.5. Vieillessement des catalyseurs

La durée de vie totale du catalyseur dépend des facteurs tels que : pression, nature de la charge, les poisons temporaires et permanents, formation du coke... mais le facteur essentiel est la température de travail, une perte d'activité pourra être compensée par une élévation de température opératoire, à titre d'exemple : une élévation de 10°C de température compense une perte d'activité de 25%. Le vieillissement résulte :

- Une baisse de la surface du support.
- Changement de structure qui modifie l'acidité et peut séquestrer le platine.

Une perte significative d'activité et/ou sélectivité entraîne généralement la régénération du catalyseur [30].

II.2.6. Régénération du catalyseur [33].

La régénération s'effectue après une durée de fonctionnement de 8 à 10 mois, le cycle opératoire est considéré comme terminé, lorsqu'on n'arrive plus à obtenir l'indice d'octane nécessaire pour produire les essences.

La régénération par combustion consiste à brûler le coke présent sur le catalyseur, par introduction d'air porté à des températures progressivement divisées en trois paliers, le premier palier de combustion à une température de 370°C, le deuxième palier à une température de 440°C et le troisième à une température de 480 à 510 °C dont la teneur en oxygène est portée graduellement de 0.5 à 2%, de façon à éviter les surchauffes locales préjudiciables au système catalytique.

La combustion est considérée comme terminée lorsque la concentration en oxygène sortie réacteur atteint la valeur qu'elle a à l'entrée, après ça un balayage à l'azote de toute la section réactionnelle est effectuée pour éliminer l'eau et les produits de combustion du lit catalytique.

À la fin de la régénération, une étape d'Oxychlorations est effectuée afin de fixer

le chlore sur le catalyseur et de disperser les cristallites de platine.

II.2.7.Les catalyseurs commerciaux [34].

On peut distinguer deux types de catalyseurs, catalyseurs monométalliques et bimétalliques selon leurs compositions : les monométalliques comportent du platine sur alumine chloré ($\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$) (tableau I.3), les bimétalliques comportent du platine associé à un deuxième métal tel que le Rhénium (Rh), L'Iridium (Ir), le Germanium (Ge) ou L'étain (Et) (tableau I.4).

CHAPITRE 02 : CONCEPTS SUR L'ESSENCES

Actuellement dans le monde, la plupart des nouveaux procédés de reformage catalytique sont à régénération continue, mais il reste encore certains reformages fonctionnent sur catalyseur mono métallique à semi-régénération.

| | | |
|----------------------------|---------------------------|------------------------------------|
| Support | | Al₂O₃ |
| Diamètre de grain | (mm) | 1.2 - 2.2 |
| Surface spécifique | (m²/g) | 150 – 250 |
| Volume poreux total | (cm³/g) | 0.5 - 0.8 |
| Diamètre des pores | (nm) | 8 – 10 |
| Teneur en Pt | (% massique) | 0.2 - 0.6 |

Tableau II.7: Les principales caractéristiques du catalyseur Monométallique.

L'Institut Français de Pétrole IFP (PROCATALYSE) a proposé une série des catalyseurs bimétalliques afin d'améliorer la performance des unités de transformation catalytique ; Ces catalyseurs sont : RG482 1.2, RG482 1.6, RG492, RG582 1.2, RG582 1.6, RG682 1.2.

CHAPITRE 02 : CONCEPTS SUR L'ESSENCES

Leurs caractéristiques sont regroupées dans le tableau ci-dessous :

| | Diamètre (mm) | Surface spécifique (m²/g) | Volum e poreux totale (cm³/g) | Teneur en Pt (% massique) | Teneur en Rh (% massique) | Densité de remplissag e (kg/l) |
|-------------------|--------------------------|---|---|--|--|---|
| RG 482 1.2 | 1.2 | 220 | 0.6 | 0.3 | 0.3 | 0.6 |
| RG 482 1.6 | 1.6 | 220 | 0.6 | 0.3 | 0.3 | 0.6 |
| RG 492 | 1.2 | 210 | 0.6 | 0.3 | 0.6 | 0.6 |
| RG 582 1.2 | 1.2 | 210 | 0.6 | 0.3 | 0.3 | 0.6 |
| RG 582 1.6 | 1.6 | 210 | 0.6 | 0.3 | 0.3 | 0.6 |
| RG 682 1.2 | 1.1- 1.3 | 100-350 | 0.5- 0.62 | 0.27 | 0.40 | 0.67 |

Tableau II.8: Caractéristiques des catalyseurs bimétalliques de PROCATALYSE Série

RG [33]

II.3. Additifs

Les essences contiennent toujours des additifs en faible quantité – entre quelques dizaines et quelques centaines de parties par million (ppm). Ce sont notamment :

- ◆ Des colorants (4 mg/l) permettant de distinguer les produits entre eux et d'éviter des mélanges frauduleux.
- ◆ Des anti-oxydants, assurant la bonne conservation des essences au stockage, même si celui-ci est toujours bref (quelques semaines au maximum).
- ◆ Des produits détergents ou surfactants empêchant la formation de dépôts dans le circuit d'admission (injecteurs, tubulure, soupapes) et les chambres de combustion du moteur. Les phénomènes d'encrassement doivent en effet être évités en raison de leurs inconvénients potentiels (perte d'agrément de conduite, augmentation de consommation de carburant et d'émission de polluants, accroissement de la tendance au cliquetis).
- ◆ Des additives anti-récessions des sièges de soupapes dont le plus important est le tétra-éthyle de plomb qui fera l'objet des détails ci-après. [35]

II.4. Avantages du tétra-éthyle de plomb

Le tétra-éthyle de plomb est ajouté à l'essence, pour deux raisons. Il sert à lubrifier les soupapes des moteurs et surtout a un rôle d'antidétonant, en évitant que le mélange air-essence n'explose trop tôt. Cette caractéristique est symbolisée par «l'indice d'octane». Avec l'évolution des moteurs à essence, la demande en indice d'octane a augmenté (plus l'indice d'octane est élevé, meilleures sont les capacités d'accélération) et l'additif de plomb est devenu de plus en plus nécessaire.

Avant les années 30, l'essence ne contenait pas de plomb, ce qui nécessitait de rectifier les sièges de soupapes (les frettes) et de roder les soupapes tous les 15000 km. L'adjonction de plomb a supprimé cette contrainte. Les particules de plomb se déposant sur les frettes agissaient comme des coussins amortisseurs. L'usure provoquée par le choc soupape/siège avait diminué de manière importante.

Noter que le plomb a également permis d'augmenter l'indice d'octane autorisant ainsi des taux de compression plus élevés et donc de meilleurs rendements des moteurs.

II.5. Inconvénients du tétra-éthyle de plomb

L'essence au plomb est un poison pour les pots catalytiques qui permet de convertir les gaz nocifs (hydrocarbures imbrûlés, monoxyde de carbone et oxydes d'azote) en vapeur d'eau, en dioxyde de carbone et en azote. [36]

L'inhalation du plomb peut avoir divers effets toxiques aigus et chroniques [49]. En effet ce métal est un toxique cumulatif. [37] [38] [39]

Généralement 10 % du plomb des solutions aqueuses sont absorbés par voie intestinale chez l'adulte mais peut être supérieure à 50 % chez l'enfant de moins de 5 ans.

Une fois absorbé, 90 % du plomb pénétré dans le sang s'accumule dans le tissu osseux où il prend la place du calcium et de la vitamine D. [37][40] [41]

La libération progressive de ce métal dans le corps provoquera des troubles plus au moins graves, les principaux organes touchés sont les systèmes nerveux, sanguin et rénal. [40][41]

Les enfants exposés de manière prolongée à des faibles doses de plomb peuvent développer le saturnisme, Maladie qui se traduit par des troubles cliniques, des anomalies biologiques et des altérations histopathologiques variées. Le plomb perturbe la biosynthèse de l'hémoglobine et diminue la durée de vie des globules rouges par altération de la membrane. Il provoque des douleurs

CHAPITRE 02 :CONCEPTS SUR L'ESSENCES

abdominales, constipations, encéphalopathie avec basse de performances aux tests psychométrique, déficiences intellectuelles, syndromes d'hyperexcitations, anémie et stagnation de la courbe de croissance. [42] [43]

Chez les adultes, des fortes doses de plomb peuvent induire des troubles de reproduction, des insuffisances rénales qui se manifeste par des urémies et créatinémie, l'affection du fois, des anorexies, des anémies, des encéphalopathies et des troubles

CHAPITRE 02 : CONCEPTS SUR L'ESSENCES

neurologiques, visuels et digestifs (vomissements et crampes abdominales). [44][40] [41][38][43][48][47]

Lorsque le plomb bloque les groupes thiols libres des enzymes, il en résulte une maladie du sang qui se manifeste par une fatigue, une perte d'appétit, des coliques douloureuses, une blancheur de la peau, un affaiblissement des muscles, des convulsions, une hypercinésie, des états de psychoses et parfois une liserée plombique c'est-à-dire dépôt de sulfure de plomb au bord des gencives. [37][45][43]

Le plomb traverse facilement la barrière placentaire et s'accumule dans l'os fœtal, il augmente par conséquent l'incidence des fausses couches et la toxicité fœtal Une consommation journalière de 1 mg de plomb peut provoquer avec le temps la mort subite de l'homme. [42]

Chez les animaux, un taux élevé de plomb provoque une augmentation de l'urée, la créatinine et le glucose dans les urines, une baisse du poids des reins et du poids corporel. [46]

La vie aquatique peut être perturbée à partir de 0.1 mg/l de plomb car des effets toxiques peuvent se manifester chez les poissons à partir d'une concentration de 1 mg/l, toutefois l'action toxique est variable selon l'espèce et le degré de minéralisation de l'eau. A fortes doses, ce métal provoque l'asphyxie des poissons, effet qui diminue avec le taux de calcium dans l'eau. L'activité des bactéries aérobies est complètement arrêtée à des doses supérieures à 0.1 mg/l. [42]

Chez les plantes, des concentrations élevées de plomb peuvent inhiber la croissance cellulaire et empêcher la synthèse de la chlorophylle. [37] [42]

On conçoit donc l'importance des recherches dont la notre menées dans le sens de la production des essences sans plomb

Références Bibliographiques

Chapitre II : Concepts sur l'essence

- [1] R. Perrin, J-P. Scharff « Chimie Industrielle » 2ème éd. 1997 Dunod.
- [2] BELHADRI FATIMA: Étude de la production de l'essence sans plomb Mémoire de Master, Université de Mohammed Boudiaf Oran.
- [3] J.C.GUIBET, 'Carburants liquides, caractéristiques et principes généraux', technique d'ingénieur. be8543, 10/04/2011.
- [4] J.DELON, 'Approche de la toxicologie des garages', Comite d'Hygiène Industrielle, 1986.
- [5] C.PILORET, B.DANANCHE, D.LUCE, J.FEVOTTE, 'Eléments techniques sur l'exposition professionnelle aux carburants et solvants pétroliers', 21 p. Institut de veillesanitaire – Saint-Maurice (Fra), Umrestte – Lyon, 2007.
- [6] J.C.GUIBET, 'Essences et carburants pour moteurs à allumage commandé', technique d'ingénieur, b8544. 10/04/2011.
- [7] Book of ASTM, standard (part17) Decembre, 1968.
- [8] P.WUITTHIER, 'Le pétrole, raffinage et génie chimique', édition Technip Paris, 1972.
- [9] J.WEISSMANN, 'Carburants et combustibles pour moteurs à combustion interne', édition Technip Paris, 1970.
- [10] J.C.GUIBET, 'Carburants et moteurs technologie-énergie environnement', Tom 1, 1997.
- [11] V.PROSCORIACOV, A.DRABKINE, 'La chimie du pétrole et du gaz', édition MIR Moscou, 1983.
- [12] Rapport d'étude complète du brut du champ de Bir Rebaa Sud-Ouest, BRSW1CRD, Juin 1998.
- [13] N.SKANDER, 'Etude analytique du pétrole brut de Guellala', CRD Boumardes, 1995.
- [14] Y. BATIER, 'Dictionnaire du pétrole', édition SCM. p-69 Paris, 1980.

- [15] Y.BARBIER, 'Dictionnaire du pétrole', édition SCM 92081 collection ISBN 2-201133-19-3 Paris, 1980.
- [16] J.C.GUIBET, 'Caractéristiques des produits pétroliers', technique d'ingénieur 1997.
- [17] N.SKANDER, 'Evaluation des propriétés des pétroles bruts et des fractions pétrolières par méthodes d'analyses et par corrélations', Thèse doctorat en génie chimique, 2004.
- [18] P. WUTHIER. Le pétrole, raffinage et génie chimique. ED TECHNIP, 1972.
- [19] Jean-Claude Guibet, Carburants liquides ; Techniques de l'Ingénieur, traité Génie énergétique Référence : BE8 545
- [20] Jean-Pierre Wauquier, Le raffinage du pétrole, tome1 : pétrole brut, produit pétrolier et de fabrication, Edition TECHNIP 1994.
- [21] Christian Marcilly, Catalyse Acido-basique : Application au raffinage et à la pétrochimie Tome1, Edition TECHNIP 2003.
- [22] Halim, Hamid and Muhammad Ashraf Ali; Handbook of MTBE and Other Gasoline Oxygenates, Edition Marcel Dekker 2004.
- [23] R. PERRIN. J. P. SCHARFF. Chimie industrielle, Les carburants 1995.
- [24] Anonyme: ACTIVITE AMONT -DIVISION Technologies & Développement Boumerdès (Algérie).
- [25] Journée d'études sur la médiatisation de l'essence sans plomb SONATRACH – Division Raffinage Production des Essences sans Plomb Post-Réhabilitation des Raffineries 23 Mai 2012.
- [26] RICHARD S. KRAUS: Encyclopédie de sécurité et de santé au travail chapitre 78: Le raffinage du pétrole.
- [27] Anonyme: Occupational Safety and Health Administration (OSHAS), 1996.
- [28] BELHADRI FATIMA : Étude de la production de l'essence sans plomb Mémoire de Master, Université de mohamed boudiaf Oran.
- [29] C. VANHAVERBEKE .Cours sur les catalyseurs. Faculté de médecine et de pharmacie, Université Joseph Fourier, GRENOBLE1 2009/2010.
- [30] PFE. Les catalyseurs de reformage catalytique. Université de Skikda 2004.
- [31] P. LEPRINCE. Raffinage de pétrole. Procédés de transformation tome 3, ED TECHNIP 1994.
- [32] D.CORNET. Catalyse hétérogène. Technique de l'ingénieur, J1250.
- [33] Manuel opératoire, nouvelle raffinerie HASSI MESSAOUD, 1979.

- [34] IFP.Handbook Procatalyse. Catalyst RG series 2001.
- [35] <http://cbhg.org/wp-content/uploads/2008/06/carburants-eu.pdf>. 26 janv. 2016
- [36] <http://www.linternaute.com/science/environnement/pourquoi/05/essence-sans-plomb/essence-sans-plomb.shtml>. Décembre 2005.
- [37] B.PERRAUD : Chimie de l'environnement (2001) 477 p.
- [38] J.BONTOUX : Introduction à l'étude des eaux douces (1983) 169 p.
- [39] A.JUSOH and al: A simulation study of the removal efficiency of granular activated carbon on cadmium and lead. Desalination 206 (2007) 9 -16.
- [40] M.DI BENEDETTO : Les métaux lourds (1997) 49 p.
- [41] J.L.POTELON : Le guide des analyses de l'eau potable (1998) 253 p.
- [42] J.RODIER : L'analyse de l'eau (1984) 1353 p.
- [43] A.K.MEENA and al: Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent. Journal of Hazardous Materials B122 (2005) 161-170.
- [44] Anonyme : Quand les toxiques se jettent à l'eau. Guide technique (2002) 1-13.
- [45] E.AROD : Se désintoxiquer des métaux lourds, une approche alimentaire globale (extrait d'un article paru dans biocontact) (2002) 1 -17.
- [46] K.MOUSTAID et al : Évaluation comparée de la toxicité des moules de deux sites du littoral atlantique marocain sur les souris. Comptes.Rendus Biologies 328 (2005) 281 -283.
- [47] .GERCEL and al: Adsorption of lead (II) ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from biomass material of Euphorbia rigida. Chemical Engineering Journal 132 (2007) 289 -297.
- [48] F.ROZADA and al: Adsorption of heavy metals onto sewage sludge derived materials.Bioresource Technology 99 (2008) 6332-6338.

Chapitre III



Chapitre III :
Matériels Et Méthodes

Chapitre III : Matériels et méthodes

III.1 .Présentation de la raffinerie RHM2

III.1.1.Rappel historique

En 1956, la découverte et l'exploitation du champ par les deux compagnies françaises CFPA ([Centre De Formation Professionnelle Et Apprentissage](#)). Au nord et la SNREPAL (Société Nationale de Recherche et d'Exploitation de Pétrole en Algérie). Au sud, a engendré la création de deux centres de production.

Au départ ces centres regroupaient uniquement des installations de séparation, de traitement, de stockage et expédition du pétrole brut, par la suite, d'autres unités de traitement de gaz et de réinjection sont venues s'y greffer pour étendre davantage les centres de production.

L'activité raffinage s'est également développée par la construction de la raffinerie dont le rôle est l'approvisionnement du Sud Est algérien en carburants.

En 1976, l'étude de la Raffinerie RHM2 a été confiée à ALTEC (Société Algérienne d'Engineering) et H.E France (Hydrocarbon Engineering). Le montage a été réalisé par ENGTP (Entreprise Nationale des Grands Travaux Pétroliers).

La RHM2 est conçue pour traiter le brut de provenant du sud de Hassi-Messaoud. Les dates de mise en service des unités de distillation atmosphérique et de reforming catalytique sont Mai et Octobre 1979 respectivement. Elle comporte en plus de l'unité de raffinage un laboratoire central qui assure le contrôle de qualité des différents produits finis. [1]

III.1.2.Unité de raffinage

La nouvelle raffinerie de HASSI MESSAOUD RHM2 conçue en 1979, a été étudiée pour traiter 1 070000 tonnes/an du brut de HASSI MESSAOUD pour satisfaire la demande en gasoil de la région sud-est du pays, ainsi pour alimenter le parc d'automobiles et de l'aviation en carburants

La capacité de production design est :

- ◆ Essence super : 42 000 tonnes /an.
- ◆ Essence normale : 42 000 tonnes /an.
- ◆ Kérosène : 40 500 tonnes /an.
- ◆ Gasoil : 412 000 tonnes /an.

La raffinerie se compose des sections suivantes :

- ◆ **Section 200** : Distillation atmosphérique "Topping".
- ◆ **Section 300** : Prétraitement du Naphta.
- ◆ **Section 800** : Reforming catalytique.
- ◆ **Section 900** : Stockage et utilités. [1]

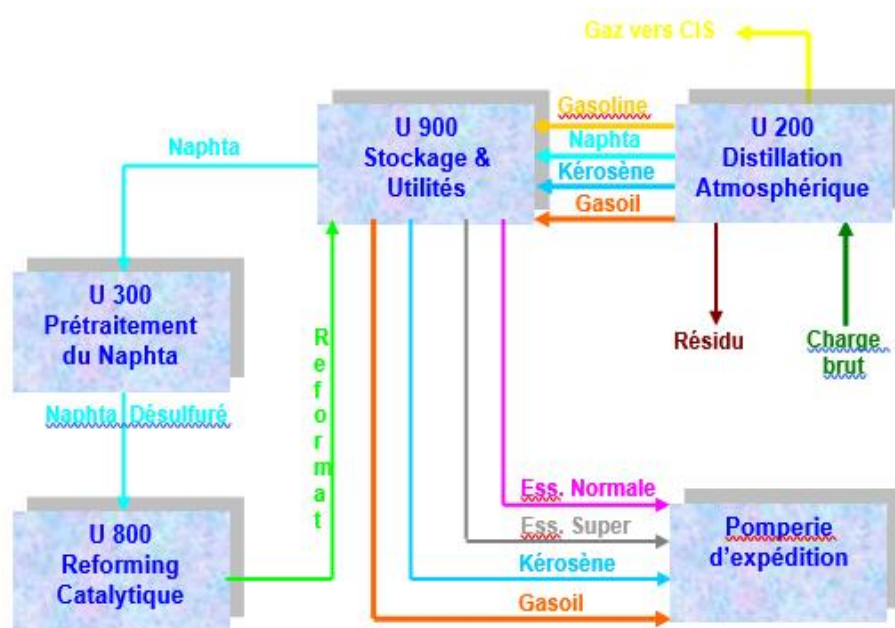


figure III.01:Schéma synoptique de la raffinerie [1]

III.1.2.1.Section 200 : Distillation atmosphérique "Topping"

L'alimentation de cette unité se fait à partir de brut de Hassi- Messaoud provenant du traitement de complexe industriel sud CIS ou de l'unité de traitement brut sud UTBS où il est déjà traité, la charge entre à température ambiante et à une pression de 4.4 bars et possède une densité d'environ 0.790 – 0.800.

La colonne de distillation produit les coupes suivantes :

- Gasoline.
- Naphta.

- Kérosène.
- Gasoil.

- ◆ Essence super : 42 000 tonnes /an.
- ◆ Essence normale : 42 000 tonnes /an.
- ◆ Kérosène : 40 500 tonnes /an.
- ◆ Gasoil : 412 000 tonnes /an.

La raffinerie se compose des sections suivantes :

- ◆ **Section 200** : Distillation atmosphérique "Topping".
- ◆ **Section 300** : Prétraitement du Naphta.
- ◆ **Section 800** : Reforming catalytique.
- ◆ **Section 900** : Stockage et utilités. [1]

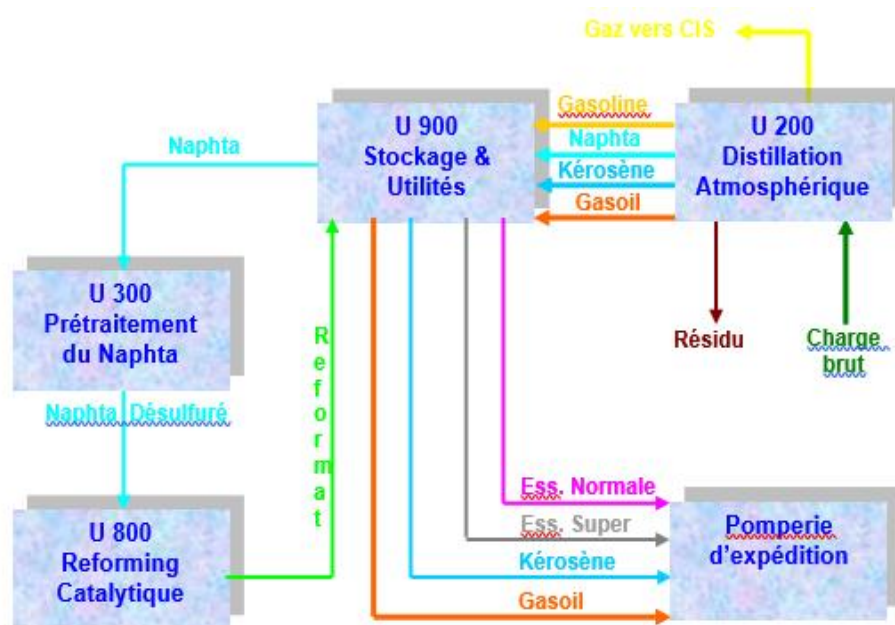


figure III.01 : Schéma synoptique de la raffinerie [1]

III.1.2.1. Section 200 : Distillation atmosphérique "Topping"

L'alimentation de cette unité se fait à partir de brut de Hassi- Messaoud

provenant du traitement de complexe industriel sud CIS ou de l'unité de traitement brut sud UTBS où il est déjà traité, la charge entre à température ambiante et à une pression de 4.4 bars et possède une densité d'environ 0.790 – 0.800.

La colonne de distillation produit les coupes suivantes :

- Gazoline.
- Naphta.
- Kérosène.
- Gasoil.
- Résidu. [1]

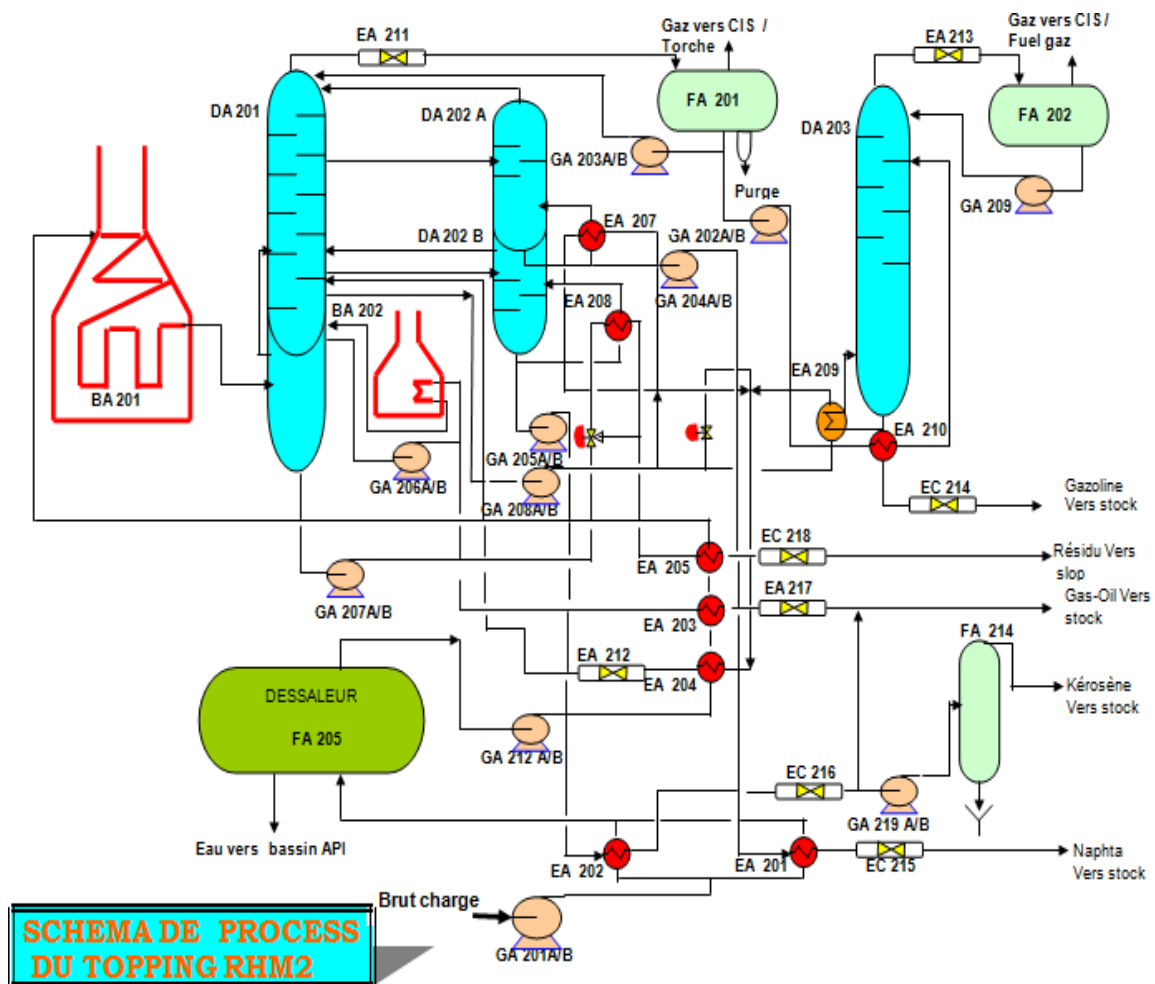


Figure III.02 : Schéma du procédé du topping de RHM2. [1]

III.1.2.2.Section 300 : Prétraitement du Naphta

Le but du prétraitement du naphtha est d'éliminer les principaux polluants contenus dans la charge (composés soufre, composés azotés, oxygène, arsenic etc...) afin de prolonger la durée de vie du catalyseur du reforming. Ces poisons sont transformés en produits éliminatoires ou retenus sur le catalyseur du prétraitement.

Le catalyseur choisi pour cette unité est le catalyseur PROCATALYSEHR HR306 dont les caractéristiques sont regroupées dans le tableau ci-dessous. [1]

| | |
|--|------|
| Densité moyenne de remplissage (g/cm³) | 0.75 |
| Surface spécifique (m²/g) | 180 |
| Volume poreux total (cm³/g) | 0.43 |
| Résistance moyenne à l'écrasement (kg/cm²) | 10 |
| Composition minimal en MoO₃ (% pds) | 14 |
| CoO | 3 |

Tableau III.01: Propriétés physiques du catalyseur HR306. [2]

III.1.2.3. Section 800 : Reforming catalytique

La capacité annuelle de production de la section reforming (design) est de 100 000 tonnes de reformat.

Le but du reforming catalytique est de transformer les hydrocarbures ayant un nombre d'octanes bas en hydrocarbures à nombre d'octanes élevés.

Le nombre d'octanes d'une essence est une caractéristique fondamentale pour un carburant, son augmentation permet d'augmenter le rapport de compression des moteurs, et donc d'améliorer leurs performances.

Les réactions mise en jeu dans les trois réacteurs sont :

- ◆ La déshydrogénation des naphthènes.
- ◆ L'isomérisation des paraffines et des naphthènes.
- ◆ L'hydrocraquage des paraffines et des naphthènes.
- ◆ La déshydrogénation des paraffines en aromatiques. [1]

En raison de ces vitesses décroissantes on peut localiser comme suit le phénomène :

1^{er} réacteur :

- Déshydrogénation.
- Isomérisation.

2^{eme} réacteur :

- Déshydrogénation.
- Isomérisation.
- Hydrocraquage.
- Deshydrocyclisation.

3^{eme} réacteur :

- Hydrocraquage.

Deshydrocyclisation. [3]

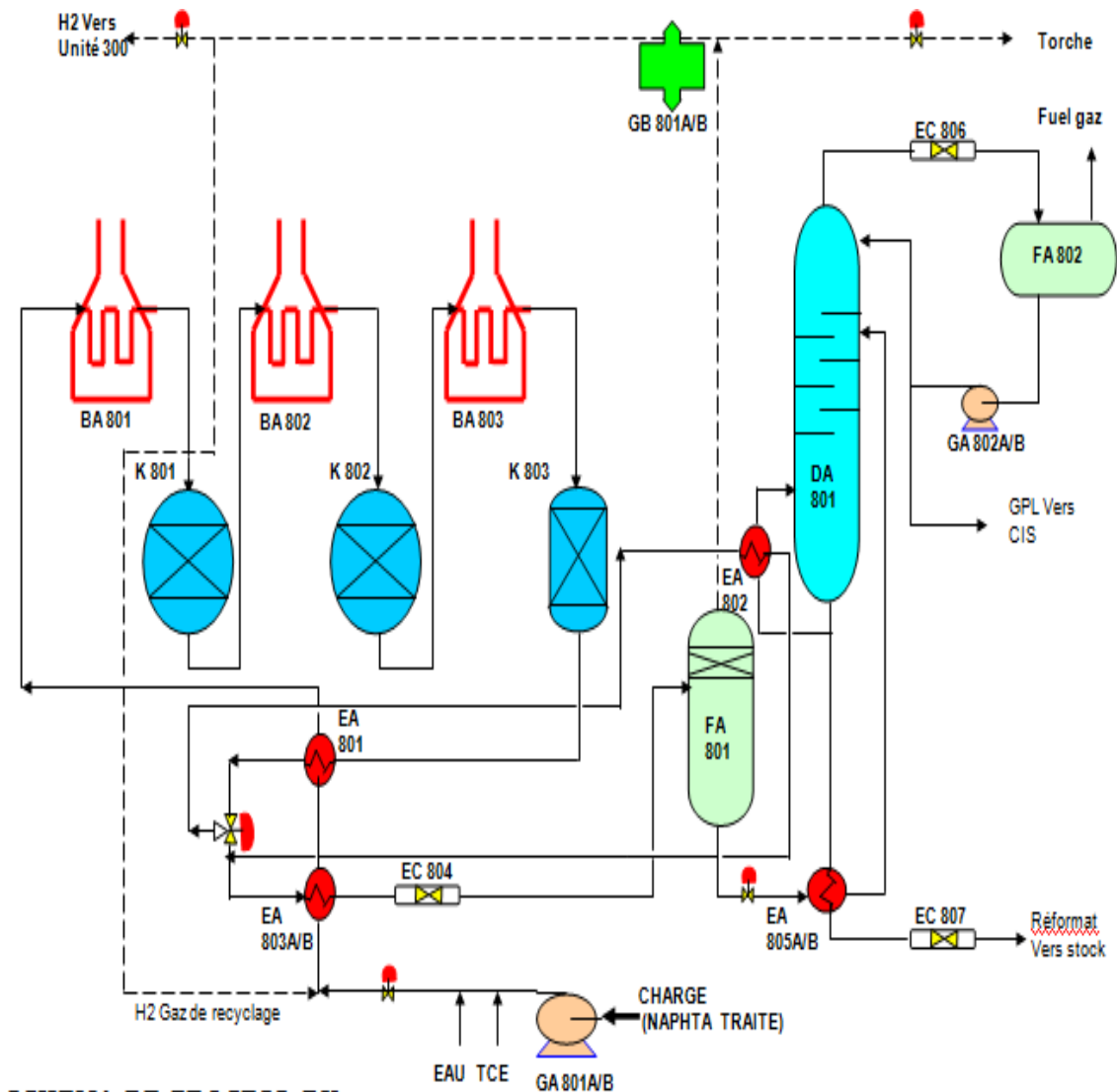
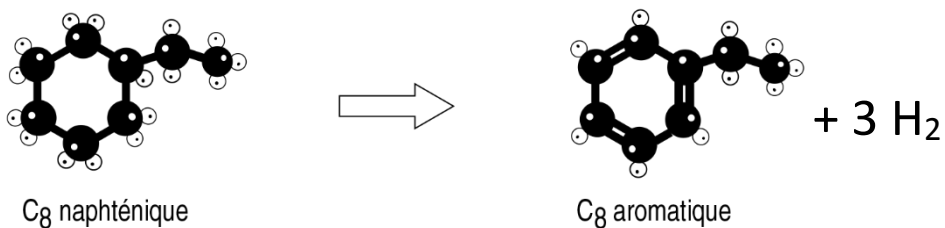


Figure III.03 : Schéma du procédé de reforming catalytique de RHM2. [1]

Réactions chimiques fondamentales qui se produisent dans les réacteurs sont :

III.1.2.3.1. Déshydrogénation des hydrocarbures naphténiques :



Cette réaction est très rapide et nous donne des aromatiques, composés recherchés puisqu'ils ont un indice d'octane élevé. Elle nous donne également de l'hydrogène comme sous-produit en quantité volumique importante.

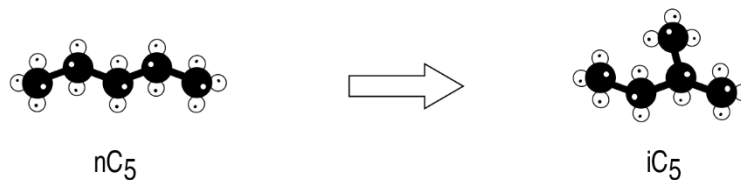
La réaction de déshydrogénation est provoquée par la fonction catalytique d'un métal, elle est favorisée par une basse pression et une haute température. Elle est fortement endothermique.

III.1.2.3.2. Isomérisation des hydrocarbures paraffiniques et naphténiques :

Isomérisation des naphténiques : Les alkyl cyclopentanes se transforment en alkyl cyclohexane en présence d'un catalyseur (fonction acide) et dans les conditions de température et de pression du procédé. Les alkyl cyclohexanes se transforment rapidement à leur tour en alkylcycloaromatiques

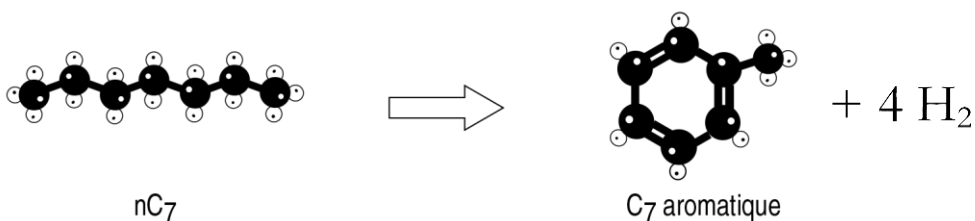
en subissant une déshydrogénation. La réaction d'isomérisation des naphténiques (alkyl cyclopentane) est un réarrangement de l'anneau. Le réarrangement de l'anneau naphténique augmente la probabilité de transformation des alkyl cyclopentanes en paraffines.

Isomérisation des paraffines :



L'isomérisation des paraffines en iso paraffines se déroule rapidement dans les conditions du procédé. Cette réaction est provoquée par la fonction **acide** du catalyseur. La pression de fonctionnement n'a aucune influence sur la réaction. Des iso-paraffines ont un indice d'octane plus élevée que les paraffines normales.

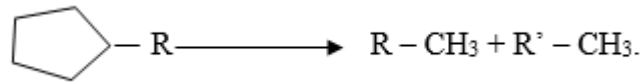
III.1.2.3.3. Déshydrocyclisation des hydrocarbures paraffiniques



La déshydrocyclisation des paraffines est la transformation d'une paraffine en une naphténe. Cette réaction devient plus facile à provoquer avec l'augmentation di poids moléculaire de la paraffine mais la probabilité d'hydrocraquage dans ce cas est très élevée. En conclusion on peut dire que cette réaction est la plus difficile à provoquer.

La réaction de déshydrocyclisation des paraffines est favorisée par une basse pression, une température élevée et les deux fonctions métal et acide du catalyseur

III.1.2.3.4. Hydrocraquage des hydrocarbures paraffiniques et naphthéniques



Cette réaction d'hydrocraquage est provoquée par la fonction acide du catalyseur et est favorisée par une pression et une température élevée. Elle est relativement rapide

La disparition des paraffines suite aux réactions de d'hydrocraquage et déshydrocyclisation fait augmenter la concentration des aromatiques dans le produit ce qui se traduit par une hausse du NO

III.1.2.3.5. Performance du catalyseur RG 451

Le tableau ci-dessous montre la limite de performance du catalyseur RG 451 par rapport au cas recherché.

| | Actuel | Design | Recherché |
|----------------|---------|---------|-----------|
| NO du reformat | 87-89 | 96 | ≥ 98 |
| Durée de cycle | 11 mois | 10 mois | ≥ 10 mois |

Tableau III.02 : Performance du catalyseur RG 451. [2]

Le catalyseur utilisé actuellement à la raffinerie RHM2 pour le reforming catalytique est PORCATALYSE RG 451, qui comporte :

- un élément de déshydrogénation, hydrogénation qui soit actif et stable à des températures supérieures à 450°C. la concentration de cet élément devra être contrôlée pour diminuer les réactions de déméthanisations. Cet élément est le platine.
- un élément acide d'isomérisation des hydrocarbures, qui soit stable et actif à des températures supérieures à 450°C, cette fonction acide du catalyseur est due au support et à l'addition d'un composé halogène, elle devra être contrôlée pour éviter des réactions d'hydrocraquage trop importantes.

Les caractéristiques techniques de ce catalyseur sont mentionnées dans le tableau suivant :

| | |
|--------------------------------|--------------------------------|
| Forme | Bille |
| Diamètre (mm) | 1.8 |
| Densité de remplissage (Kg/l) | 0.7 ± 0.05 |
| Teneur en platine (% Massique) | 0.35 |
| Métaux lourds (ppm) | 125 |
| Support | Al ₂ O ₃ |
| NO (design) | 96 |

Tableau III.03: Caractéristique du catalyseur RG 451. [2]

III.1.2.4. Section 900 stockage et utilités

➤ Stockage

Seize (16), est le nombre des réservoirs installés pour satisfaire à cette opération. Il s'agit uniquement du stockage des produits de la raffinerie, la charge brute d'alimentation provient directement du centre (CIS) sans être stockée.

Bac (RS)

Volume (m³)

Toit

Contenu

| | | | |
|-----|----------|----------|-----------|
| 903 | 2520 | Flottant | Reformat |
| 904 | --- '--- | --- '--- | Gasoline |
| 905 | --- '--- | --- '--- | Naphta |
| 906 | --- '--- | --- '--- | Reformat |
| 907 | --- '--- | --- '--- | --- |
| 908 | --- '--- | --- '--- | Ess.Nor. |
| 909 | --- '--- | --- '--- | --- |
| 910 | --- '--- | --- '--- | Reformat |
| 911 | --- '--- | --- '--- | Ess.Super |
| 912 | --- '--- | --- '--- | Kérosène |
| 913 | --- '--- | --- '--- | --- |
| 914 | --- '--- | --- '--- | Gas-oil |
| 915 | 16620 | Fixe | --- |
| 916 | --- '--- | --- '--- | Kérosène |
| 917 | 2520 | --- | --- |
| 918 | | Flottant | --- |

Tableau III.04 : Les bacs de stockage des produits fini et semi fini. [1]

Un groupe de pomperiez assure :

- ❖ Le transfert entre bacs ;
- ❖ Le brassage (formulation de l'essence) ;
- ❖ Remplissage des citernes. [4]

➤ **Utilités**

La zone utilités comprend la production d'air service et instrument (compresseurs alternatifs), le réseau de fuel gaz et la production de l'eau distillée et une chaudière pour la vapeur d'eau.

III.2.Préparation d'essence normale

La préparation d'essence normale se fait dans les bacs de stockage en mélangeant le reformat obtenu par le reforming catalytique et la gazoline stockée avec des quantités bien déterminées en respectant les normes, le mélange obtenu a un indice d'octane bas donc pour augmenter sa valeur on ajoute le BTU afin d'avoir une essence normale avec NO= 89.

L'essence super avec NO=96 n'est pas fabriqué au niveau de la raffinerie de Hassi Messaoud car l'indice d'octane de notre mélange est faible et même si nous ajoutons des grandes quantités de BTU cette valeur reste limitée. [4]

III.2.1.Passage aux essences sans plomb

C'est une essence exempte de plomb qui possède un indice d'octane de 95 pour l'ordinaire et 98 pour le super, La protection de l'environnement et la lutte contre la pollution ont conduit la plupart des pays à adopter des normes très sévères pour éliminer les essences plombées. [4]

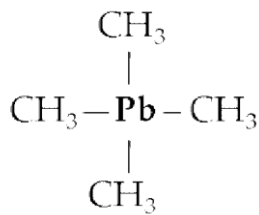
III.2.2.Additif de Plomb (PTE)

III.2.2.1.PTE plomb tétra éthyle

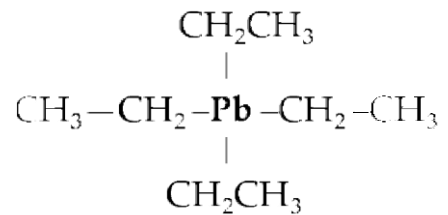
Composé organométallique du plomb, de formule $Pb(C_2H_5)_4$, employé pour améliorer l'indice d'octane des essences ; c'est un liquide incolore, huileux, d'odeur caractéristique et très toxique [19].

Il est ajouté aux essences pour deux raisons : d'abord il sert à lubrifier les soupapes des moteurs, et joue le rôle d'agent antidétonant, en évitant l'explosion trop tôt du mélange air - essence. Cette caractéristique est symbolisée par l'indice d'octane. Avec l'évolution des moteurs à essence, l'additif de plomb est devenu de plus en plus nécessaire, ce qui se traduit par une augmentation de l'indice d'octane.

Avant les années 30, l'essence ne contenait pas de plomb, ce qui nécessitait de rectifier les sièges de soupapes (les frettes) et de les roder tous les 15 000 km. L'adjonction du plomb a supprimé cette contrainte. Les particules de plomb se déposant sur les frettes agissaient comme des coussins amortisseurs. L'usure provoquée par le choc soupape/siège a diminué de manière importante. Noter que le plomb a également permis d'augmenter l'indice d'octane, autorisant ainsi des taux de compression plus élevés et donc de meilleurs rendements des moteurs[1,15,16].



Tétra-Méthyle de Plomb



Tétra-Éthyle de

Le plomb est présent naturellement dans l'environnement.

III.2.3. Les effets du plomb sur la faune et la flore

On trouve dans l'environnement sont le résultat des activités humaines. A cause de

l'utilisation de plomb dans l'essence, un cycle non naturel de plomb a été créé. Le plomb est brûlé dans les moteurs des voitures, ce qui crée des sels de plomb (chlorures, bromures, oxydes). Ces sels se propagent dans l'environnement par l'intermédiaire des fumées

d'échappement des voitures. Les particules les plus grandes retombent immédiatement sur le sol et les eaux de surface qu'elles polluent, les particules les plus petites parcourent de longues distances dans l'atmosphère et restent suspendues. Une partie de ce plomb retombe sur terre lorsqu'il pleut... De ce fait la pollution au plomb est un problème mondial.

Le plomb est l'un des quatre métaux les plus nocifs pour la santé. Il peut pénétrer dans le corps humain lors de l'ingestion de nourriture (65%), d'eau (20%) ou par l'air (15%). Il peut causer plusieurs effets indésirables, tels que : perturbation de la biosynthèse de l'hémoglobine et anémie, augmentation de la pression artérielle, perturbation du système nerveux ...etc [19].

III.3. Avantage de l'essence sans plomb

L'essence sans plomb est moins polluante pour l'environnement que l'essence plombée, et offre de meilleures performances pour les moteurs du fait de sa richesse en octane. L'essence sans plomb est, principalement, un mélange d'hydrocarbures (non ou faiblement miscible à l'eau) et de composés « oxygénés » (éthanol, éthers substitués...) plus ou moins solubles dans l'eau ; De couleur jaune très pâle, transparente, elle est fortement odorante, inflammable et très volatile (pression de vapeur : 35 - 90 kPa à 20°C). facilement

Les avantages de l'introduction de l'essence sans plomb dans les véhicules munis ou non d'un pot catalytique sont nombreux :

- ✓ Réduction importante des émissions des gaz nocifs qui polluent l'atmosphère.
- ✓ Réduction d'infiltration des composés de plomb dans le sol et les eaux de surfaces et souterraines.
- ✓ Plus économique pour les automobilistes, en matière d'entretien (intervalle prolongé entre les vidanges d'huile, bougies d'allumage plus propres ...etc)

Par ailleurs, il est à noter que les essences sans plomb contiennent des quantités importantes de composants aromatiques qui sont dangereux pour la santé.

III.4.Les analyses effectuées au niveau de ce laboratoire [5]

III.4.1.Densité : Norme ASTM D1298

La densité d'un produit est le rapport entre la masse volumique de ce dernier et la masse volumique de l'eau à une température de 4°C. **La densité est basée sur l'utilisation d'un aéromètre, la valeur et corrigée à 15°C.**

Le but :

En plus d'un rôle de caractérisation de la fraction, la densité peut être un critère très important pour l'utilisateur. Ainsi, dans les cas du moteur automobile, la densité conditionne la consommation spécifique. La richesse du mélange carburé est fonction de la densité.

Matériels et produits :

- Une éprouvette de 250 ml.
- Un aéromètre (ou hydromètre qui diffère d'un produit à l'autre).
- Thermomètre.

Les produits à analyser :

- ⇒ Gazoline > 0,650
- ⇒ Naphta > 0,700
- ⇒ Reformat > 0,750
- ⇒ Kérosène > 0,750

- ⇒ Gasoil > 0,800
- ⇒ Le Brut > 0,750
- ⇒ Résidu > 0,850

Mode opératoire :

On introduit l'aréomètre dans le liquide en vérifiant qu'il se place au centre de l'éprouvette et que le bulbe ne s'approche pas à moins de 25 mm du fond. On effectue la lecture de la densité sur l'échelle graduée et on repère parallèlement la température de l'échantillon. La valeur trouvée à l'essai est corrigée par des tables pour obtenir la valeur de la densité à 15°C.

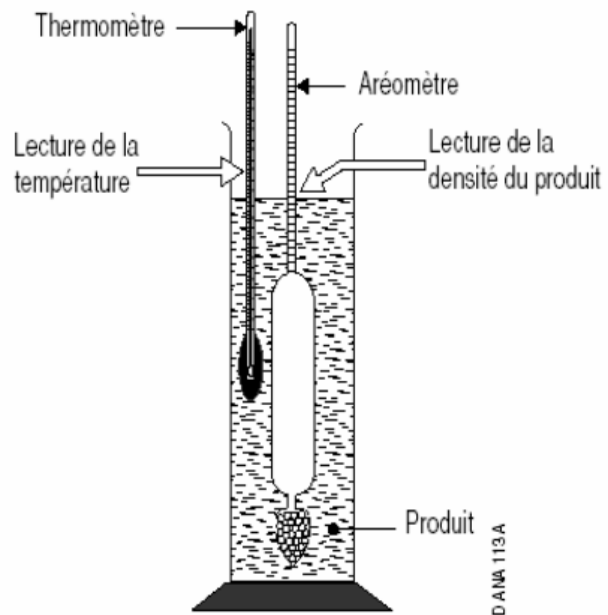
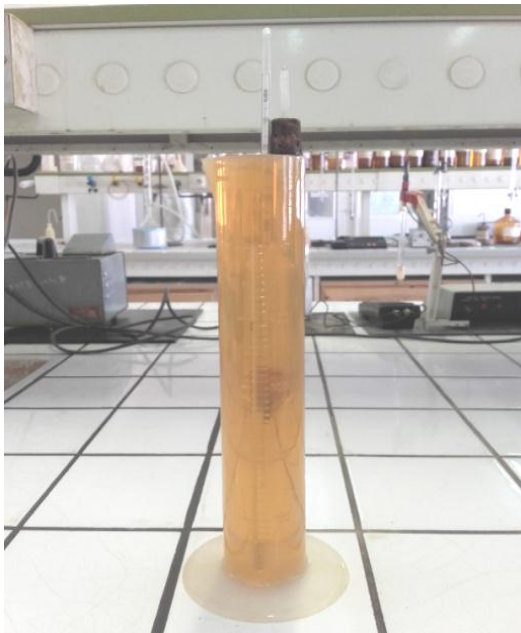


Figure III.04 : Montage de Mesure de la densité.

III.4.2.Pression de vapeur des produits pétroliers -ASTM D 5191

Cet essai consiste à remplir la chambre inférieure avec le produit, à plonger l'appareil dans le bain thermostaté à 37,8°C (100°F) et à ouvrir le robinet pointeau pour permettre au manomètre de mesurer la pression due aux vapeurs émises par l'échantillon .

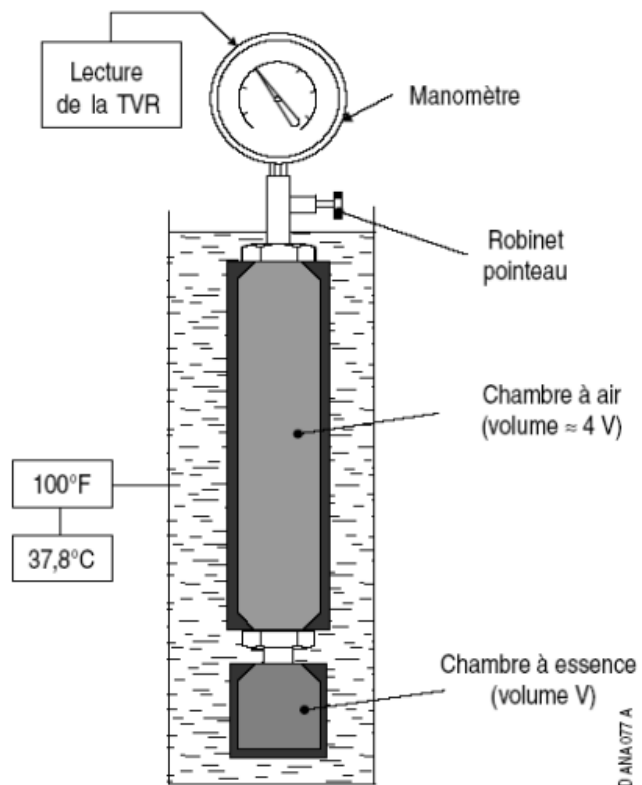
Matériels et produits :

- Lecture de TVR (manomètre)
- Chambre à air (volume= 4V)
- Chambre à carburant (volume V)
- Bain thermostatique à T= 37,8°C (100°F).

Mode opératoire :

L'appareillage comporte une chambre à air et une cuve à essence normalisées ainsi qu'un manomètre. On remplit la cuve d'essence on la connecte à la chambre à air et l'on agite l'ensemble en le plaçant périodiquement dans un bain thermostatique réglé à 100 F° (37,8C°). On estime que l'équilibre de température et de la pression est atteint lorsqu'en reliant la chambre à un manomètre, on obtient une dénivellation mesure la tension de vapeur Reid (T.V.R.), l'unité de la TVR est le : BAR ou PSI

Remarque : La valeur de la TVR dépend directement de la teneur du produit en constituants volatils à forte tension de vapeur.

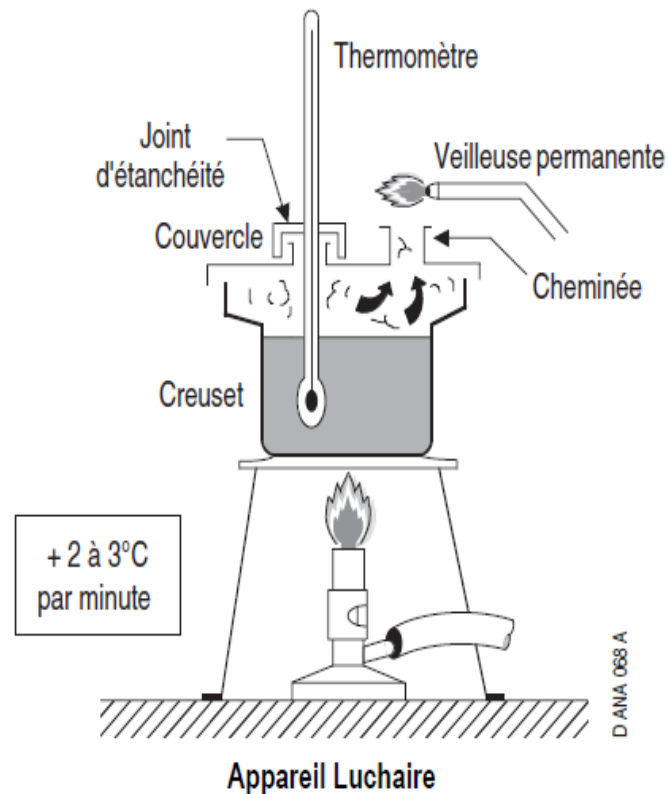


Appareil pour la mesure de la pression de vapeur Reid

Figure III.05: Montage de Mesure de la TVR

III.4.3.Point D'éclair –Lu chaire- Abel : Norme T60-103 :

Le point d'éclair est la température à laquelle les vapeurs du produit pétrolier forment avec l'air sur la surface du liquide, un mélange qui s'enflamme en présence d'une flamme.



Matériel et produits :

- Creuset.
- Couvercle muni d'une petite cheminée.
- Thermomètre.
- Source de chaleur.
- Veilleuse permanente.
- Produit à analyser (kérosène ou gas-oil).

Mode opératoire :

La méthode consiste à chauffer le produit en creuset (ouvert ou fermé) jusqu'à obtenir un début de vaporisation qui est repéré par la petite explosion provoquée par une flamme que l'on déplace au-dessus du creuset. Un thermomètre plongé dans le produit repère ainsi la température du point d'éclair. Elle impose une teneur maximum en hydrocarbure légers et fixe ainsi une limite de température au-dessus de laquelle il y a danger pour la manipulation du produit.



Appareil Lu chaire



Appareil Abel

Figure III.06: Montage de Mesure de le point d'éclair

III.4.4. Point d'éclair et de feu des huiles et graisses industrielles Norme NF T 60-118 :

Cette méthode de mesure du point d'éclair s'applique aux produits très lourds comme les huiles de base et les bitumes purs.

Le principe de la méthode est le même que celui de l'essai précédent. Les différences résident dans le fait que le creuset n'a pas de couvercle (vase ouvert) que la vitesse de chauffage est plus rapide et que la veilleuse n'est présentée qu'à intervalles réguliers.

III.4.5. La viscosité :

C'est une grandeur physique qui mesure la résistance interne à l'écoulement d'un fluide, résistance due aux frottements des molécules qui glissent les unes contre les autres.

On définit 3 viscosités :

- ⇒ Viscosité dynamique ou absolue (μ)
- ⇒ Viscosité cinématique (ν)
- ⇒ Viscosité Engler ($^{\circ}E$) « Unités anglo-saxonnes »

Elle consiste à mesurer le temps mis par un volume déterminé de liquide pour s'écouler, dans les conditions normalisées, par un capillaire calibré à température fixe. La viscosité cinématique est calculée à partir du temps d'écoulement par formule :

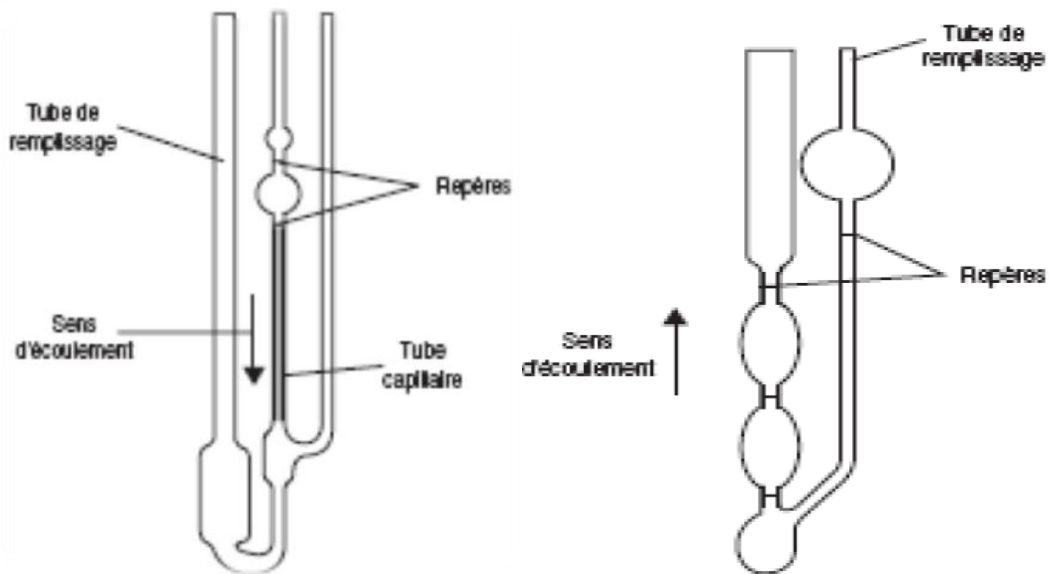
Viscosité cinématique en (CST)= C.T

C: constante de viscosimètre qui dépend de la taille du capillaire du viscosimètre utilisé

T: temps d'écoulement en secondes

On utilise les appareils suivants :

- ⇒ Le viscosimètre **Ubbelohde** à niveau suspendu pour les liquides transparents
- ⇒ Le viscosimètre **Cannon Fenske** à écoulement inversé pour les liquides opaques



Viscosimètre ubbelohde

viscosimètre cannon- fenske

Après remplissage, les schémas ci-après font apparaître la situation de l'appareil Ubbelohde au déclenchement et à l'arrêt du chronomètre.

Mesure du temps d'écoulement d'un volume donné de produit à température fixée à travers un tube capillaire.



Figure III.07: Montage de Mesure de la viscosité

III.4.6.La Couleur : Norme D1500 Gas-oil & D156 Kérosène

La couleur d'un produit permet de contrôler la sélectivité du fractionnement d'une part et d'autre part l'efficacité des procédés de raffinage qui ont pour but d'éliminer les composés indésirables, généralement colorés. En utilise pour cette méthode deux types de colorimètre :

- Colorimètre Saybolt (ASTM D156-38) utilisé pour les essences spéciales, solvants et Kérosène.

- Colorimètre Union (ASTM D155-45 T) utilisé pour le gas-oil et les huiles.

Matériel et produits :

- Colorimètre.
- Gas-oil.
- Kérosène.

Mode Opérateur :

Gas-oil

- ⇒ Remplir le tube à essai de colorimètre avec de gas-oil.
- ⇒ Allumer la lampe.
- ⇒ Tourner le disque relié au verre coloré et faire une comparaison par transparence de la couleur de gas-oil à celle de verre jusqu'à obtention d'une ressemblance.
- ⇒ Lire la valeur donnée.



Figure III.08: Colorimètre

Kérosène

- ⇒ Remplir la colonne du colorimètre avec du kérosène
- ⇒ Tourner les disques et faire une comparaison suivre la lecture au tableau de la lecture des valeurs correspondent à la couleur.



Figure III.08: Colorimètre

III.4.7.Densité Shilling : Norme ASTM

C'est le rapport entre la masse volumique du gaz et celle de l'air.

Principe de la mesure :

On fait passer au travers d'un orifice en mince paroi, successivement un volume donné de gaz à analyser et le même volume d'air dans les mêmes conditions de pression et de température. On mesure les temps d'écoulement correspondants. Le rapport des masses volumiques est égal au carré du rapport des temps d'écoulement.

Matériel et produits

- Densimètre.
- Chronomètre.
- Gaz de recyclage.

Mode opératoire :

- **1ère étape :**

- ⇒ Vider le tube interne de densimètre et le replonger dans le récipient d'eau.
- ⇒ Décrocher le chronomètre au trait de jauge inférieur et l'arrêter une fois qu'il atteint le trait supérieur.
- ⇒ Prendre la valeur de temps t_1 .

Remarque : Refaire la mesure 2 fois pour la précision.

- **2ème étape :**

- ⇒ Placer la bouteille de gaz et la relier au densimètre.
- ⇒ Ouvrir le robinet de densimètre puis celui de la bouteille de telle manière que le gaz pousse l'eau de haut en bas et vide le tube interne.

- ⇒ Prendre le temps de passage de l'eau entre les deux traits.
- ⇒ Refaire la mesure 3 fois et prendre la valeur moyenne t_2 .

Calcul :

$$d_{\text{gaz}} = \frac{t_2}{t_1} - \left[\left(1 - \frac{t_2}{t_1} \right)^2 \cdot 0,958 \cdot \frac{T}{(P + 16,92 - T)} \right]$$

Avec :

T : température corrigée de l'eau.

P : Pression atmosphérique.



Figure III.09: La Densité Schilling

III.4.8. Distillation ASTM : Norme ASTM D86

Cet essai normalisé s'applique à tous les produits pétroliers sauf aux gaz de pétrole liquéfiés et aux bitumes fluxés.

Il consiste à distiller **100ml** de produits dans des conditions normalisées et à relever les températures correspondant aux volumes de distillats évaporés ou recueillis.

Matériel et produits :

- Ballon à fond rond de 125cm³.
- Plaque support.
- Grille.
- Source de chaleur.

- Thermomètre.
- Eprouvette graduée.
- Pierre ponce.
- Condenseur à eau dont lequel passe un serpentín contenant les vapeurs de produit à distiller.

Appareillage normalisé :

L'appareillage correspondant à l'essai manuel conforme à la norme est représenté sur le schéma ci-dessous.

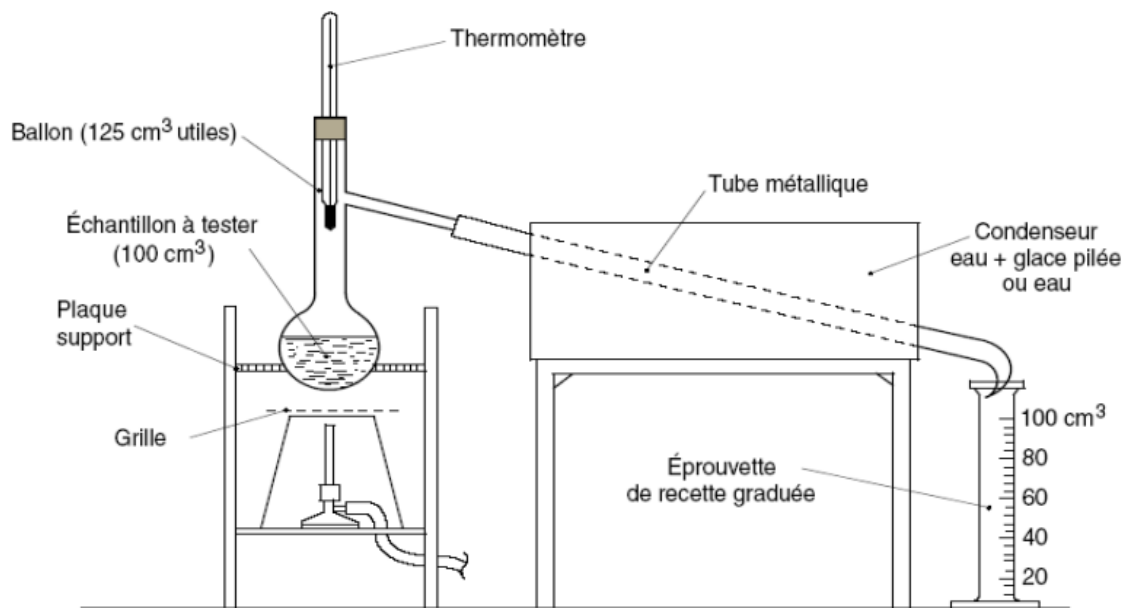


Figure III.10:schéma de l'Appareil Distillation ASTM

Mode opératoire :

- ⇒ Verser 100 ml de produit (gazoline, naphtha, kérosène, reformat, gasoil) dans le ballon contenant de la pierre ponce.
- ⇒ Allumer la source de chaleur.
- ⇒ Observer la première goutte (PI) et noter sa température.
- ⇒ Noter la température pour des pourcentages déterminés et celle de point final.

Remarque :

- Température de point initial (PI) : correspond à l'apparition de la première goutte de liquide.
- Température de point final (PF) : correspond à la température maximale relevée au cours de l'essai.
- Si le produit devient plus léger la température de distillation baisse

- Si le produit devient plus lourd les températures de distillation augmentent.



Figure III.10: Appareil Distillation ASTM

Références Bibliographiques

Chapitre III : Matériels et méthodes

[1] **Anonyme : Présentation de la direction exploitation hassi-messaoud, mai 2002.p 07**

[2] www.axens.net. 4 Avril 2016.

[3]

[4] **la nouvelle raffinerie de hassi messouad « mode opératoire » p10**

[5] **Manuel opératoire : Nouvelle Raffinerie, Hassi-Messaoud**

*Conclusion
générale*



CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Les objectifs au début de notre étude pour la production de l'essence sans plomb à la raffinerie de HASSI MESSAOUD RHM2 qui est initialement conçue pour produire des essences normales et super carburants plombés sont basés sur l'élimination des essences plombées et l'obtention d'une essence exempte de plomb moins polluante et qui répond aux normes environnementales ,par des études préthématiques nous avons conclu que nous pouvons fier aux méthodes suivants :

➤ La première solution qu'on a proposée est de changer le catalyseur présent le RG 451 par le catalyseur RG 682 1.2 A, plus performant et plus rentable cette changement permet d'augmenter l'indice d'octane du reformat de 96 à 100.

➤ La deuxième proposition est de mettre en place une unité d'isomérisation permettant de transformer la charge qui est la gazoline en isomérat qui augmente son indice d'octane de 68.2 à 86. Cette phase nécessite une injection d'une quantité bien déterminée de butane au mélange (isomérat + reformat).

Malheureusement, étant donné les conditions dans lesquelles nous vivons en raison du coronavirus, nous n'avons pas traité cela dans la pratique au niveau de RHM2.



R

ésumé

Notre étude est consacrée sur le point de production des essences sans plomb au sein de la raffinerie de HASSI MESSAOUD RHM2, et l'obtention d'une essence moins polluant pour des exigences environnementales. Plusieurs méthodes en été proposé pour arriver à ce

but, la première concerne le changement du catalyseur plus adéquat pour augmenter l'indice d'octane du reformat. Pour le deuxième accès c'est le perfectionnement de la qualité de la gasoline par la mise en place d'une unité d'isomérisation et la dernière méthode envisagée, c'est la substitution par des additifs moins dangereux que le PTE comme les alcools, MTBE... qui vont améliorés la qualité finale de l'essence à produire. Pour cette dernière méthode, nous n'avons pas appliquée dans notre travail.

Les mots clé : Essence, essence sans plomb, raffinerie, indice d'octane, catalyseur, isomérisation, gasoline, PTE, MTBE.

ترجمة

هذه الدراسة تتطرق إلى إنتاج وقود بدون رصاص على مستوى معمل تكرير البترول بحاسي مسعود, وذلك للحصول على وقود أقل ضرر لتحقيق متطلبات بيئية مناسبة, هنالك عدة طرق تم إقتراحها من خلال هذا الإنجاز العلمي الأولى منها تتمثل في تغيير المحفز الذي يكون أكثر ملائمة وذلك لرفع عدد الاوكتان , أما الثاني فهو تحسين نوعية الغازولين من خلال اللجوء إلى إستعمال الوحدة الإيزوميرية وكذلك طريقة الإستبدال باستعمال المضافات التي تشكل خطرا بيئيا مثل الكحولات , ميثيل ثلاثي بيوتيل إيثر للحصول على نوعية ممتازة للوقود المراد إنتاجه وهذه الاخيرة لم يتم التطرق لها