

Ministère de l'Enseignement Supérieur Et de La Recherche Scientifique



Université de Ghardaïa

N° d'ordre :

N° de série :

Faculté des Sciences et Technologies  
Département des Sciences et Technologie

Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de

## MASTER

**Domaine :** *Sciences et Technologies*

**Filière :** Génie des procédés

**Spécialité :** Génie chimique

**Par :** Sabrina MARTOUM  
Zoubaida FROUHAT

## Thème

**Etude de faisabilité de formulation d'une essence  
sans plomb au niveau de la nouvelle raffinerie  
RHM2 de Hassi Messaoud**

**Soutenu publiquement le : 20/06 /2018**

**Devant le jury :**

<b>Abdelhakim LAKHDARI</b>	MAA	Univ. Ghardaïa	<b>Président</b>
<b>Abderrahmane BELLAOUAR</b>	MCA.	Univ. Ghardaïa	<b>Examineur</b>
<b>Salah AGGOUN</b>	MAA	Univ. Ghardaïa	<b>Examineur</b>
<b>Farid TOUAITI</b>	MCB	Univ. Ghardaïa	<b>Encadreur</b>

*« Certes, il y'a des travaux pénibles ;  
mais la joie de la réussite n'a-t-elle pas à  
compenser nos douleurs? »*

**Jean de la Bruyère**

*Moraliste Français : 1645-1696*

## *Remerciement*

*En premier lieu, nous tenons à remercier notre dieu, notre créateur pour m'avoir donné la force et la patience pour accomplir ce travail.*

*Nous remercions vivement à tous les enseignants de la spécialité génie des procédés à la faculté des Sciences et Technologies à l'université de Ghardaia.*

*Nos chaleureux remerciements vont à Dr TOUAITI Farid notre encadreur pour ses sérieux conseils et sa bonne orientation.*

*On remercie vivement l'ensemble des membres du jury, qui nous a fait l'honneur de bien vouloir accepter d'examiner ce travail*

*Nous désirons aussi exprimer nos essentiels remerciements : Au chef du département de la raffinerie RHM2, M. SALAMA (chef service de RHM2), les ingénieurs de SONATRACH (M. Saker, S. Himmach), tous les opérateurs de l'unité de nouvelle raffinerie Hassi Messaoud. Nous voulons remercier le chef de département Mr. Ismail Youcef pour son aide. Enfin mes remerciements à tous ceux qui mes contribué de près ou loin pour l'aboutissement de ce travail. Merci infiniment*

## *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail*

*À la plus belle créature que Dieu a créée sur terre,  
À cette source de tendresse, de patience et de générosité,  
À ma mère !*

*A un grand homme, qui m'a montré les sommets à atteindre,  
qui a partagé mes rêves, et qui a fait de moi ce que je suis,  
mon cher père.*

*À ma chère grand-mère*

*A mon cher frère Abdelkader*

*À mes chères sœurs : Bahia et son mari Mohamed et ses  
enfants, Fadila, Aicha, Naima et Khadîdja*

*À mes chers amis : Silia, Ryan, Zoubaida, Cherifa, Afifa,  
Hamida, Salma, Nora*

*À mon encadreur TOUAITI Farid, merci de Nous avoir aidés  
à réaliser ce travail*

*A tous ceux qui, à travers un mot, m'ont donné la force de  
continuer surtout Mr.tayeb.*

*Sabrina*

## *Dédicace*

*J'ai le grand honneur de dédier ce travail*

*A mon père.*

*A ma mère.*

*A mes frères : Mahmoud, Mehammad, Aziz, Khaled*

*Et mes sœurs : Meriam, Hayat, Anfal*

*A tous mes famé et mes amis ;*

*A tous les enseignants et enseignantes du département de  
génie des procédés de Ghardaïa.*

***Zoubaida.***

## Sommaire

<b>Introduction générale</b>	<b>01</b>
<b>Chapitre I : Raffinage a Hassi Messaoud</b>	
I.1. Histoire du secteur hydrocarbure en Algérie	04
I.2. Champ Hassi Messaoud	04
I.3. Situation géographique de HMD	06
I.4. Situation géologique	07
I.5. Organigramme de SONATRCH à la région de HASSI Messaoud	07
I.5.1. Direction exploitation	08
I.5.2. Complexes industriels CINA et CIS	08
I.5.3. Raffinerie de HMD	09
I.5.3.1. Section Topping (S 200)	11
I.5.3.2. Section Prétraitement du Naphta (S 300)	12
I.5.3.3. Section Reforming catalytique (S 800)	12
I.5.3.4. Section stockage (S 900)	13
I.6. Service contrôle de qualité (laboratoire)	14
<b>Chapitre II : Reformage catalytique</b>	
II.1. Introduction	16
II.2. Historique du reformage catalytique	16
II.3. Procédé de reformage catalytique	17
II.4. Différentes réactions du reformage catalytique	18
II.4.1. Prétraitement de naphta (désulfurisation)	18
II.4.2. Isomérisation	18
II.4.3. Hydrocraquage des paraffines et des naphtènes	19
II.4.4. Déshydrocyclisation (Aromatisation)	19
II.5. Catalyseurs de reformage catalytique	20
II.5.1. Caractéristiques catalytiques fondamentales	20
II.5.1.1. Activité des catalyseurs	21
II.5.1.2. Sélectivité	21
II.5.1.3. Stabilité	21
II.5.2. Poisons catalytiques	21
II.5.2.1. Effet de Les métaux	22
II.5.2.2. Effet du soufre et l'azote	22

II.5.2.3. Effet de l'eau et des halogènes	23
II.5.3. Variables opératoires de reforming	23
II.5.3.1. Température	23
II.5.3.2. Pression	24
II.5.3.3. Vitesse spatiale (VVH)	24
II.5.3.4. Rapport hydrogène sur hydrocarbure	25
II.5.3.5. Qualité de la charge et l'intervalle de distillation	25
II.5.4. Vieillessement des catalyseurs	25
II.5.5. Régénération du catalyseur	25
II.5.6. Catalyseurs commerciaux	26
<b>Chapitre III : Essences</b>	
III.1. Introduction	29
III.2. Caractéristiques des essences	29
III.2.1. Densité (ASTM D1298)	29
III.2.2. Doctor Test (ASTM D 484)	29
III.2.3. Tension de vapeur (ASTM D 323)	30
III.2.4. Distillation ASTM (ASTM D86)	30
III.2.5. Teneur en Gommés actuelles (ASTM D 381)	30
III.2.6. Teneur en soufre (ASTM 4084)	31
III.2.7. Teneur en Plomb (ASTM 3227)	31
III.2.8. Corrosion en lame de cuivre	31
III.2.9. Teneur en Benzène (ASTM D4367)	31
III.2.9.1. Chromatographie (GPC)	32
III.2.10. Indice d'octane (Norme D2699)	32
III.2.10.1. Carburant de référence	33
III.3. Spécifications de l'essence	34
III.4. Amélioration de l'indice d'octane	35
III.4.1. Essence avec plomb	35
III.4.1.1. Avantage du plomb	36
III.4.1.2. Effet des additifs au plomb sur l'enveniment et la santé	36
III.4.2. Essence sans plomb	37
III.4.2.1. Avantages d'essence sans plomb	37
III.4.3. Additifs oxygénés	38
III.4.3.1. Présentation de quelque substance	39
III.5. Consommation d'essence en Algerian	40
<b>Chapitre IV : Procédés, problématique et méthodes</b>	
IV.1. Introduction	43

IV.2. Préparation de l'essence au niveau de la RHM2	44
IV.2.1. Reformage catalytique au niveau de RHM2	44
IV.2.1.1. Unité de prétraitement	44
IV.2.1.2. Unité de Reformage	46
IV.2.1.3. Essais essentiel au niveau laboratoire d'RHM2	47
IV.2.2. Procédée de mélange (blending)	48
IV.2.2.1. Calcule de la composition	50
IV.3. Problématique	52
IV.4. Méthodes à envisager pour formuler l'essence sans plomb	53
IV.4.1. Stratégie 01	53
IV.4.2. Stratégie 02	54
IV.4.2.1. Catalyseur de reformage catalytique (RG451)	54
<b>Chapitre V : Formulation de l'essence sans plomb</b>	
V.1. Etude de stratégie 01	57
V.1.1. Choix de l'additif	57
V.2. Etude de stratégie 02	58
V.2.1. Optimisation de choix de catalyseur	58
V.2.1.1. Caractéristique structural du catalyseur	58
V.2.1.2. Caractéristique de la charge (Naphta) design	59
V.2.1.3. Paramètres opératoire du process (design)	59
V.2.2. Caractéristique des catalyseurs proposés	59
V.2.3. Description des catalyseurs (PR-15, PR-36)	60
V.2.4. Mise en œuvre du catalyseur PR-15	61
V.2.4.1. Détermination de la quantité (mass) du PR-15 catalyseur	61
V.2.4.2. Détermination du volume occupé par le catalyseur PR-15	62
V.2.4.3. Volume total de support	63
V.2.5. Contraintes liées à la production de l'essence sans plomb	64
<b>Conclusion</b>	66
<b>Références bibliographiques</b>	

## Liste des Figures

<b>Figure 01</b>	Capacité de production des produits pétroliers Hassi Messaoud	05
<b>Figure 02</b>	Carte géographique du champ de Hassi Messaoud	06
<b>Figure 03</b>	Schéma d'organigramme de la direction régionale	07
<b>Figure 04</b>	Schéma d'organigramme de la Direction Exploitation	08
<b>Figure 05</b>	Complexes industriels CIS et CINA	09
<b>Figure 06</b>	Schéma général de raffinerie de Hassi Messaoud (RHM2)	10
<b>Figure 07</b>	Schéma du procédé du topping au RHM2	12
<b>Figure 08</b>	Appareille de chromatographie GPC	32
<b>Figure 09</b>	Moteur CFR	33
<b>Figure 10</b>	Consommation d'essences en Algerian	41
<b>Figure 11</b>	Schéma de fabrication du reformat au RHM2	45
<b>Figure 12</b>	Laboratoire de contrôle de qualité au RHM2	48
<b>Figure 13</b>	Schéma du procédée blending (préparation de l'essence)	49
<b>Figure 14</b>	Structure d'un réacteur utilisé pour les procédés de Reforming et d'isomérisations catalytiques.	55

## Liste des tableaux

<b>Tableau 1</b>	Principaux événements historiques du champ de HMD	05
<b>Tableau 2</b>	Capacités de production des différents produits à RHM2	11
<b>Tableau 3</b>	Bacs de stockage des produits fini et semi fini	13
<b>Tableau 4</b>	Divers procédés de Reformage catalytique	17
<b>Tableau 5</b>	Caractéristiques des différentes réactions utilisées dans le Reformage catalytique	20
<b>Tableau 6</b>	Source et concentration maximal des poisons	22
<b>Tableau 7</b>	Comparaison entre le procédé semi-régénératif et régénératif	26
<b>Tableau 8</b>	Principales caractéristiques du catalyseur Monométallique	27
<b>Tableau 9</b>	Caractéristiques des catalyseurs bimétalliques de PROCATALYSE Série RG.	27
<b>Tableau 10</b>	Spécifications de l'essence plombé et l'essence sans plomb	34
<b>Tableau 11</b>	Principaux additifs oxygénés utilisés dans les essences en Europe	39
<b>Tableau 12</b>	Analyse de réformât et gazoline au laboratoire	48
<b>Tableau 13</b>	Caractéristiques des constituants d'essences	49
<b>Tableau 14</b>	Quantité du PTE utilisé pour l'essence à partir de la réglette	51
<b>Tableaux 15</b>	Caractéristique de réformât et gazoline pour produire essence plombé	52
<b>Tableau 16</b>	Montre l'influence du PTE sur l'indice d'octane.	52
<b>Tableau 17</b>	Performance du catalyseur actuel RG 451	53
<b>Tableau 18</b>	Caractéristique principales des additifs	54
<b>Tableau 19</b>	Caractéristique du catalyseur RG 451 (catalyseur monométallique).	55
<b>Tableau 20</b>	Effet d'utiliser l'ETBE comme additif sur la qualité de l'essence sans plomb	57
<b>Tableau 21</b>	Effet d'utiliser l'éthanol comme additif sur la qualité de l'essence sans plomb	58
<b>Tableau 22</b>	Naphta produit par l'unité de topping RHM2	59

---

<b>Tableau 23</b>	Conditions opératoires de l'unité de reformage catalytique	59
<b>Tableau 24</b>	Caractéristiques des catalyseurs PR-15 et PR-36 (catalyseurs bimétallique).	60
<b>Tableau 25</b>	Paramètres de marche de l'unité 800 avec PR-15.	61
<b>Tableau 26</b>	Répartition du catalyseur dans les réacteurs	62
<b>Tableau 27</b>	Quantité du catalyseur dans chaque réacteur	63
<b>Tableau 28</b>	Distribution des supports d'alumine dans les trois réacteurs	63
<b>Tableau 29</b>	Résultat de calculs de la quantité des produits nécessaire pour la production de l'essence sans plomb après le changement du catalyseur.	64

---

## Liste des Abréviations

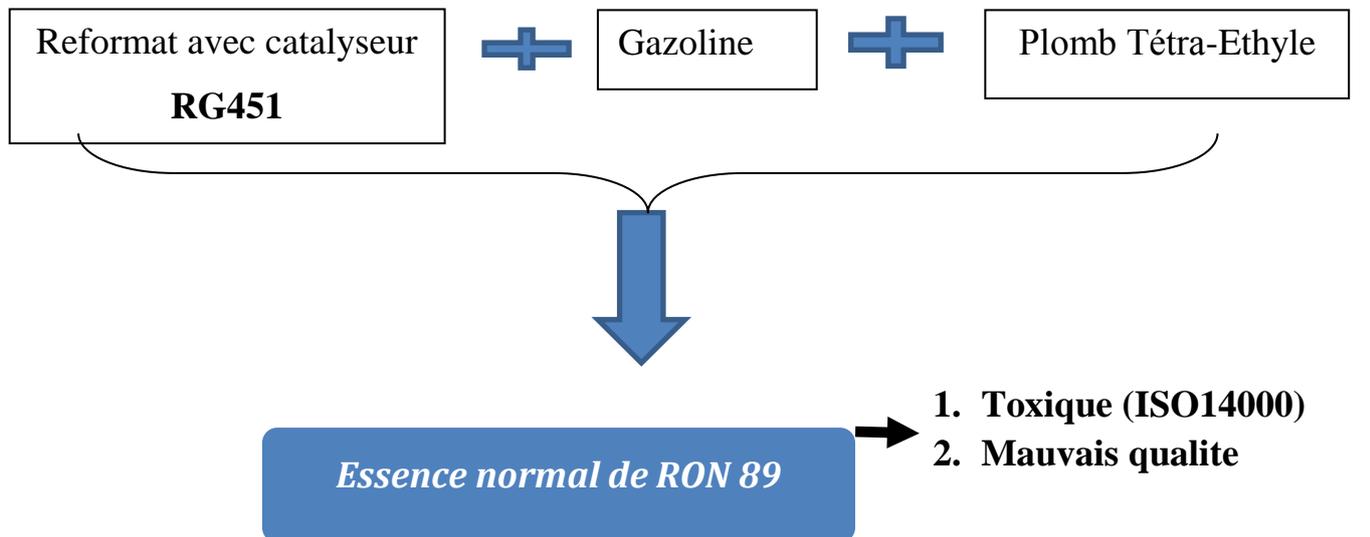
<b>Abréviation</b>	<b>Signification</b>
<b>ASTM</b>	American Society for Testing and Materials
<b>BA</b>	Four
<b>CIS</b>	Complexe Industriel Sud
<b>CFR</b>	moteur d'essai monocylindrique
<b>CINA</b>	Complexe industrielle Naili Abd Elhalim
<b>GPC</b>	Chromatographie phase gazeux
<b>D<sub>4</sub><sup>15</sup></b>	Densité
<b>EA</b>	Echangeur
<b>EC</b>	Aéro-réfrigérant
<b>ETBE</b>	L'éthyl tert-butyl éther
<b>FA</b>	Ballon
<b>GA</b>	Pompe
<b>GB</b>	Compresseur
<b>GPL</b>	Gaz pétrolière liquéfié
<b>HMD</b>	Hassi-Messaoud
<b>ISO</b>	Organisation des Standard International
<b>ISO 14000</b>	Norme environnementale qui exige l'élimination totale de PTE
<b>K301</b>	Réacteur cylindrique de pré traitement à faible dimension
<b>K801</b>	Réacteur sphérique de reformage à faible dimension
<b>K802</b>	Réacteur sphérique de reformage à faible dimension
<b>K803</b>	Réacteur cylindrique de reformage a grande dimensions
<b>MON</b>	nombre d'octane mesuré
<b>MTBE</b>	méthyl tert-butyl éther
<b>NO</b>	nombre octane
<b>PI</b>	Point initial
<b>PF</b>	Point final
<b>PTE</b>	Tétra-Ethyle de Plomb Pb(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>
<b>RHM1</b>	Raffinerie de Hassi-Messaoud 1
<b>RHM2</b>	Raffinerie de Hassi-Messaoud 2
<b>RON</b>	Nombre d'octane recherché

<b>TVR</b>	tension de vapeur REID
<b>VVH</b>	Vitesse spatiale
<b>UTBS</b>	Unité de traitement brut sud
<b>Nm<sup>3</sup></b>	Normalité metre cub

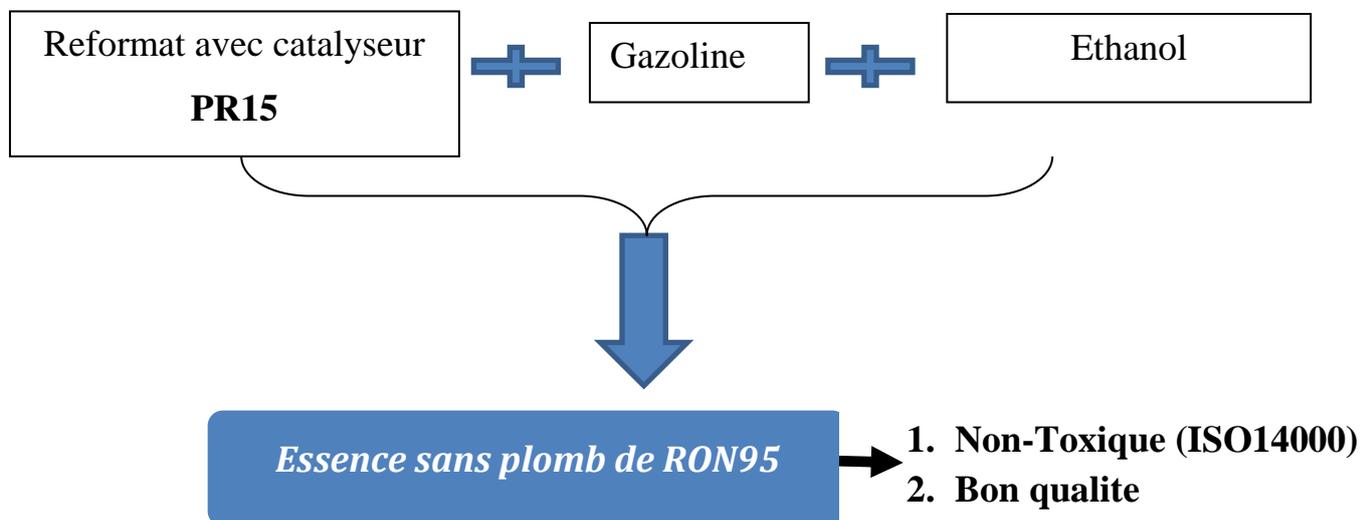
## Stratégie de ce travail

Ce travail vise à étudier la possibilité de produire de l'essence sans plomb à l'RHM2. La stratégie adoptée est résumée dans le schéma suivant :

### 1. Cas actuel



### 2. Solutions proposé par cette étude



## Introduction générale

### Introduction générale

Le secteur de l'énergie est l'un des plus stratégiques pour l'économie et le développement de plusieurs pays, car tous les pays développés ont des grands intérêts à ce secteur [1]. Par conséquent, ce secteur reçoit le plus grand soin lors de l'élaboration de stratégies de développement.

L'Algérie indépendante a adapté une stratégie énergétique basée principalement sur l'investissement dans les hydrocarbures par la construction des raffineries, des usines de GNL et GPL, ainsi que les complexes pétrochimiques. Le but est de profiter au maximum de ces produits pour la consommation interne qui va entretenir l'industrialisation du pays [2], ou pour la commercialisation externe comme une matière vendable aux marchés internationaux.

Actuellement, plus de 80% de la production mondiale des hydrocarbures est utilisée pour produire de l'énergie pour trois secteurs principaux : chauffage, électricité et transports. Les automobiles, trains, camions, navires et avions consomment environ 30 millions de barils chaque jour [3]. Ce qui fait des carburants comme l'essence et le gasoil des produits pétroliers d'une très grande demande et d'une très grande valeur économique.

La fabrication de grandes quantités de l'essence en Algérie est assurée généralement par trois raffineries : Skikda (60.25000t/an), Arzew (490 000t/an) et Hassi Messaoud (100.000t/an), Adrar (27.5 000t/an). L'essence fabriquée est classée comme normale et super en fonction de sa composition chimique qui contrôle la qualité de combustion. L'essence plombée (contenant du plomb) représente la majorité de la consommation nationale en essence. À cause de l'effet nocif du plomb sur l'environnement et la santé humaine, notre gouvernement appliquant la norme ISO14000 [4], a encouragé l'utilisation de l'essence sans plomb. Des efforts énormes ont été épuisés dans le but d'installer des nouveaux équipements et modifier les chaînes de production de l'essence en ces raffineries. Malheureusement, le besoin national dépasse la production ce qui a poussé l'Algérie à importer de l'essence sans plomb des pays voisins.

Actuellement, le gouvernement ainsi que SONATRACH ont initié des études visant l'élimination du plomb de la formulation des essences en gardant une bonne qualité. La présente étude effectuée au sein de la raffinerie de Hassi Messaoud a pour le but de

## **Introduction générale**

comprendre le procédé de fabrication de l'essence et évaluer la possibilité de fabrication de l'essence sans PTE (tétra éthyle de Plomb) à la nouvelle raffinerie de Hassi-Messaoud HRM2.

# **Chapitre I**

## **Raffinage à Hassi Messaoud**

### I.1. Histoire du secteur hydrocarbure en Algérie

Après quelque mois de l'indépendance, l'Algérie a créé le 31-12-1962 la société nationale de transport et de la commercialisation des hydrocarbures « SONATRACH ». La compagnie intervient dans l'exploration, la production, le transport par canalisations, la transformation et la commercialisation des hydrocarbures et de leurs dérivés. Durant la période de la guerre froide, l'intérêt politico-économique du pays requérait la nationalisation des hydrocarbures qui a été initiée le 24 Février 1971. Une planification sévère est mise en place, les objectifs de SONATRACH étaient alors l'extension de toutes ses activités à l'ensemble des installations gazières et pétrolières et l'atteinte de la maîtrise de toute la chaîne des hydrocarbures.

Ces mesures servent à donner des résultats attendus car le groupe pétrolier et gazier Algérien est classé 1<sup>ère</sup> en Afrique et le 12<sup>ème</sup> dans le monde en 2013 avec un chiffre d'affaires à l'exportation de plus de 63 milliards de dollars (US\$). L'Algérie est devenue le 4<sup>ème</sup> exportateur mondial de GNL, 3<sup>ème</sup> exportateur mondial de GPL et le 5<sup>ème</sup> exportateur de Gaz Naturel. Poursuivant sa stratégie d'internationalisation, SONATRACH opère en Algérie et dans plusieurs régions du monde comme l'Afrique (Mali, Niger, Libye, Egypte), l'Europe (Portugal, Portugal, Portugal, Grande Bretagne), L'Amérique Latine (Pérou) et Les Etats-Unis.

Les activités que le groupe SONATRACH développe sont les suivantes [3] :

- L'activité Exploration-Production (E&P)
- L'activité Transport par canalisation (TRC)
- L'activité Liquéfaction Raffinage et Pétrochimie (LRP)
- L'activité Commercialisation (COM).

Ces activités sont exécutées sur différents chantiers pétroliers et gaziers de l'Algérie. Le champ de Hassi Messaoud (HMD) est considéré comme les plus grands chantiers pétroliers en Algérie possédant des gisements énormes du pétrole léger ainsi que plusieurs stations de traitement et raffinage de pétrole.

### I.2. Champ Hassi Messaoud

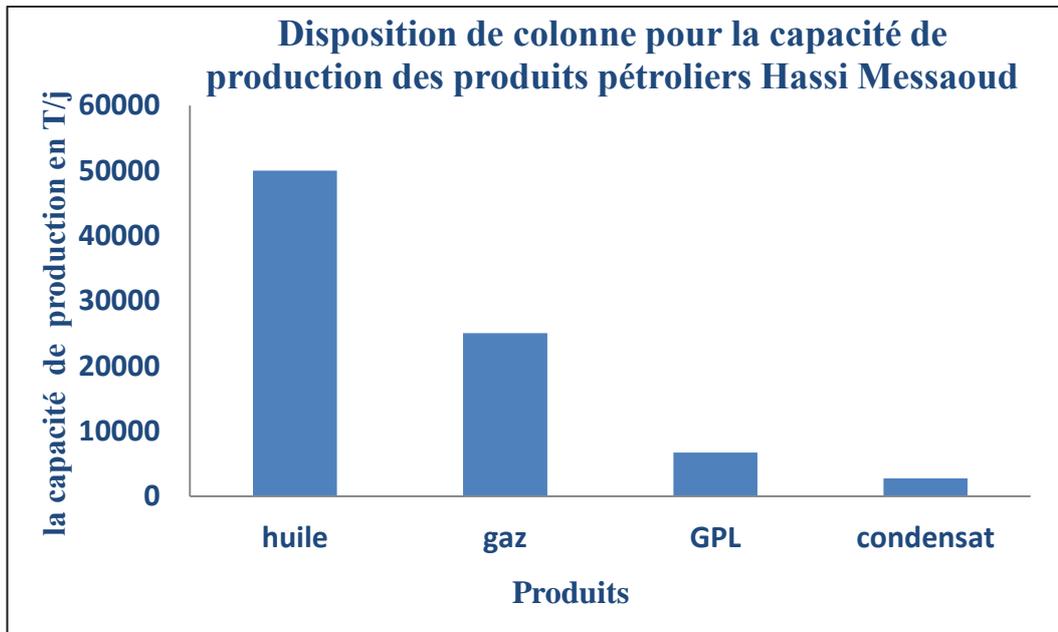
Le champ de Hassi Messaoud peut être considéré comme le moteur économique de l'Algérie. Le pétrole a été découvert accidentellement quand un bédouin (Messaoud Rouabeh) a trouvé un sable noir d'une odeur étrange pendant le creusement d'un puits d'eau dans cette région. Le gouvernement français commença à explorer et exploiter le pétrole dans ces régions depuis

les années cinquante jusqu'à l'Indépendance. Le tableau 1 résumé les importants évènements historiques de ce champ.

**Tableau 1** : Les principaux évènements historiques du champ de HMD

1956	Premier puits pétrolier à HMD
1958	Mise en exploitation du HMD-champ sud
1959	Mise en exploitation du HMD-champ nord
1960	Création des complexes industriels (CIS et CINA)
1960-1970	Création de 05 unités de séparation, 03 unités de réinjection de gaz, 01 unité de topping et 03 unités de stabilisation
1970-1980	Création de 02 unités de GPL, 06 de séparation satellites, une raffinerie, 01 unité d'injection d'eau, 05 unité de boosting et 05 de réinjection de gaz
1980-1990	02 unités de réinjection d'eau, 01 unité de séparation satellites, 06 unités boosting, 01 unité séparation et 02 unités d'injection de gaz.
1990-2013	17 unités boosting, 06 unités de réinjection de gaz, 01 unité de séparation, 01 unité de GPL, 02 unités de traitement des eaux de rejet industriels et 02 unités d'azote

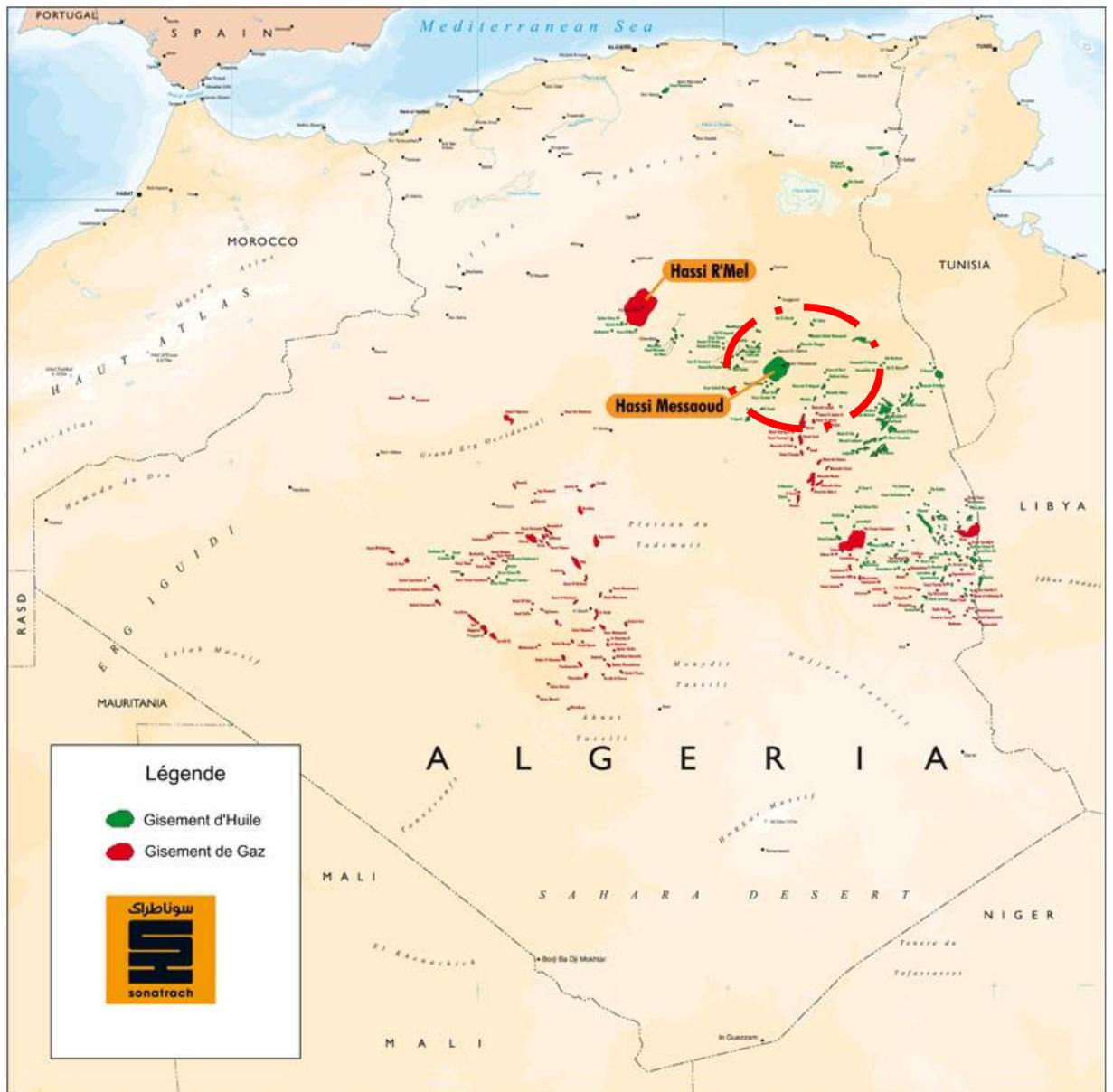
Le gisement de hassi Messaoud produire généralement 4 types de produits : Huile, gaz, GPL et condensat [5]. Figure 1 indique la capacité de production de chaque produit en tonne/jour.



**Figure 01** : Capacité de production des produits pétroliers à Hassi Messaoud [6]

**I.3. Situation géographique de HMD**

Le champ de HASSI MESSAOU D se situe à environ 850 km au Sud Est d’Alger et à 350 km de la frontière Tunisienne come Figure 02 l’indique. La surface total du champ peut atteindre 2000 km<sup>2</sup>, avec une surface imprégnée d’huile d’environ 1600 km<sup>2</sup>. Le champ peut être décrit en coordonnées Lambert Sud Algérie come 790 000 à 840 000 m EST et 110 000 à 150 000 m Nord. Il peut être aussi exprimer en coordonnées géographique come ; Nord (latitude 32.15°), Ouest (longitude 5.40°), Sud (latitude 31.30°) et Est (longitude 6.35°).



**Figure 02 :** Carte géographique du champ de Hassi Messaoud

**I.4. Situation géologique :**

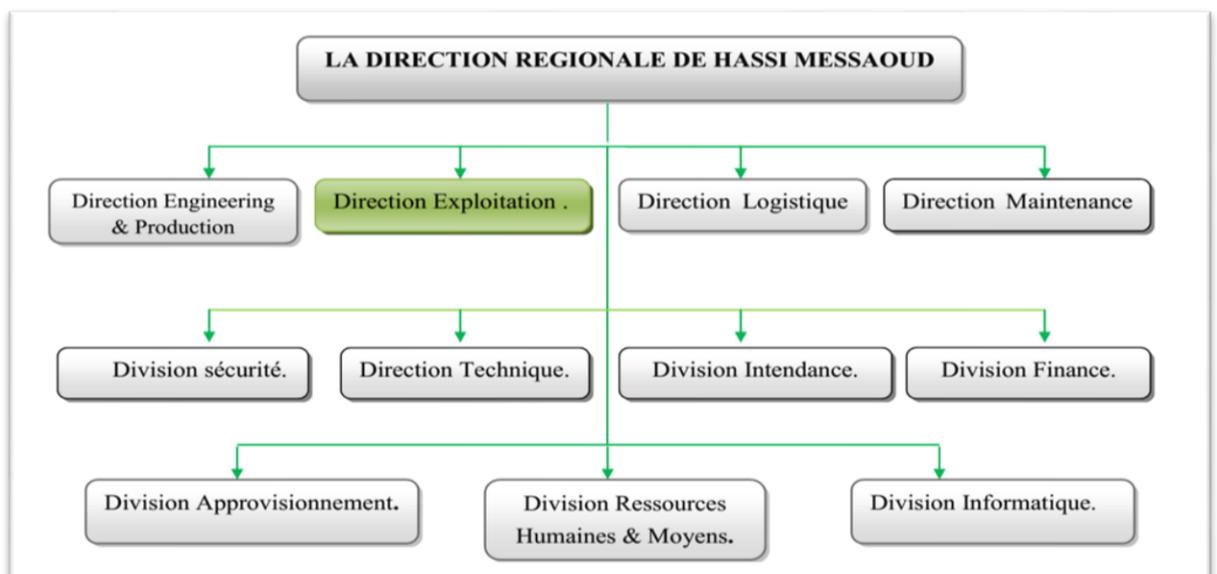
Le champ de Hassi Messaoud occupe la partie centrale de la province triasique à l’est de la dépression d’Oued Mya dans le district IV. Cette zone par superficie et réserves peut être considérée comme la plus grande province pétrogazeifère et gisement pétroliers en Algérie avec une Platform s’étend sur (53× 44 Km<sup>2</sup>) de superficie.

Cette grand province petrogazeifère est limité en nord-west par les gisements Haud-berkaoui et Guellala, tandis que au sud-west par les gisements d’El-Gassi, Zotti et EL-Agreb. D’un autre cote, le gisement de HMD est limite au sud-est par les gisements de Rourd-el-Baguel et Mesdar, ainsi que le Bassin de Berkine à l’est.

A plus grande échelle, le champ de hassi Messaoud est limité géologiquement à l’ouest par la dépression d’oued Mya, au sud par le môle d’Amguid El biod au nord par la structure Djammâa-Touggourt et par les hauts fonds de Dahar, Rhourde El Baguel et la dépression de Berkine au l’est par [7].

**I.5. Organigramme de SONATRCH à la région de HASSI MESSAOU**

Le siège de sonatrach à hassi Messaoud est responsable de la gestion de toutes les opérations pétrolières exécutées dans toute cette région. Cette direction régionale est divisée en 5 directions et 6 divisions come illustre dans la figure 03.

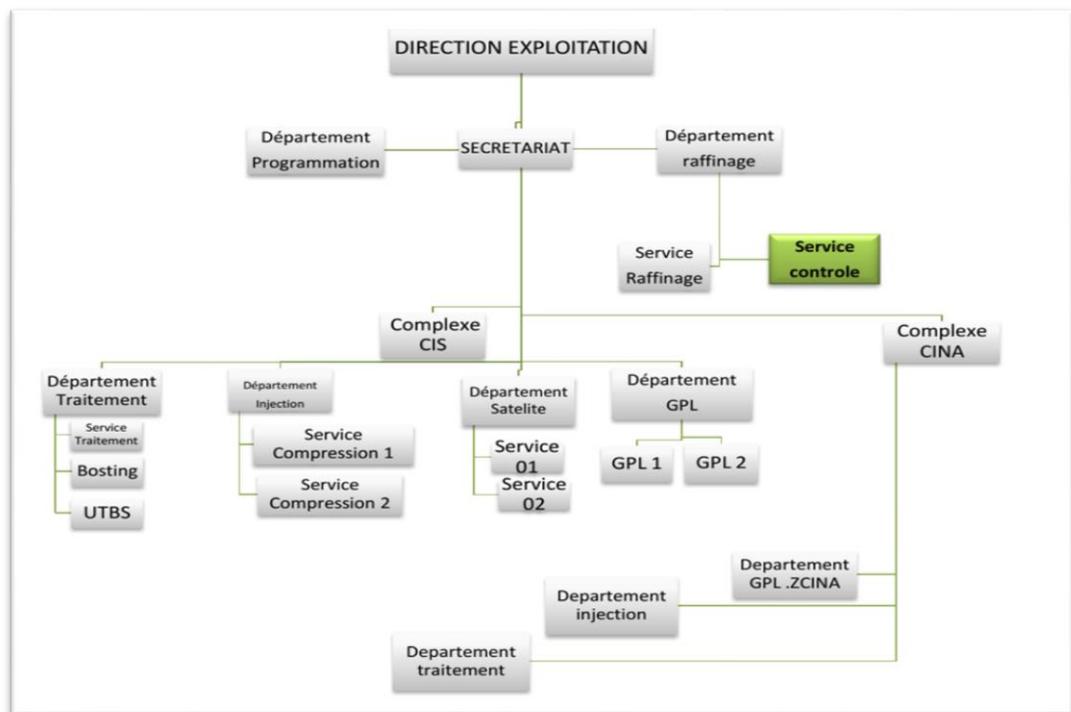


**Figure 03 :** Schéma d’organigramme de la direction régionale

**I.5.1. Direction exploitation**

Cette direction enveloppe différents départements comme présentés dans la figure 04 dans le but d'exploiter le brut de son lieu de production jusqu'aux stations de traitement et de stockage. Le brut n'est pas directement exploitable à son état naturel, mais doit subir plusieurs transformations au niveau de deux complexes industriels sud (CIS) et nord (CINA). Après ces dernières, il sera acheminé vers HAOUUD el HAMRA, pour être dispatché vers les régions du nord, tel Arzew, Alger et Skikda [1].

Cette direction gouverne toutes les opérations de production comme les stations d'injection de gaz et de compression. Additionnellement, le contrôle des opérations de transport comme le boosting et de traitement est aussi une phase importante pour assurer la durabilité de récipient de pétrole et la bonne qualité.



**Figure 04 :** Schéma d’organigramme de la Direction Exploitation

**I.5.2. Complexes industriels CINA et CIS**

Les deux complexes CIS et CINA composés d’une chaîne de procédés complexe pour le traitement des effluents en provenance des puits producteurs. Ces centres sont localisés au sud et au nord du champ de HMD comme présenté par la figure 05. Ces procédés sont faits pour prendre en charge :

- Le traitement de l’huile : séparation huile-eau-gaz, dessalage et stabilisation.
- Le traitement des gaz associés pour la production des GPL et condensat.

- Le traitement des eaux huileuses pour la protection de l'environnement.
- Le raffinage d'une partie du brut pour la production de carburants.
- La réinjection des gaz résiduels pour le maintien de la pression du gisement.
- L'injection d'eau pour le maintien de la pression du gisement [3].

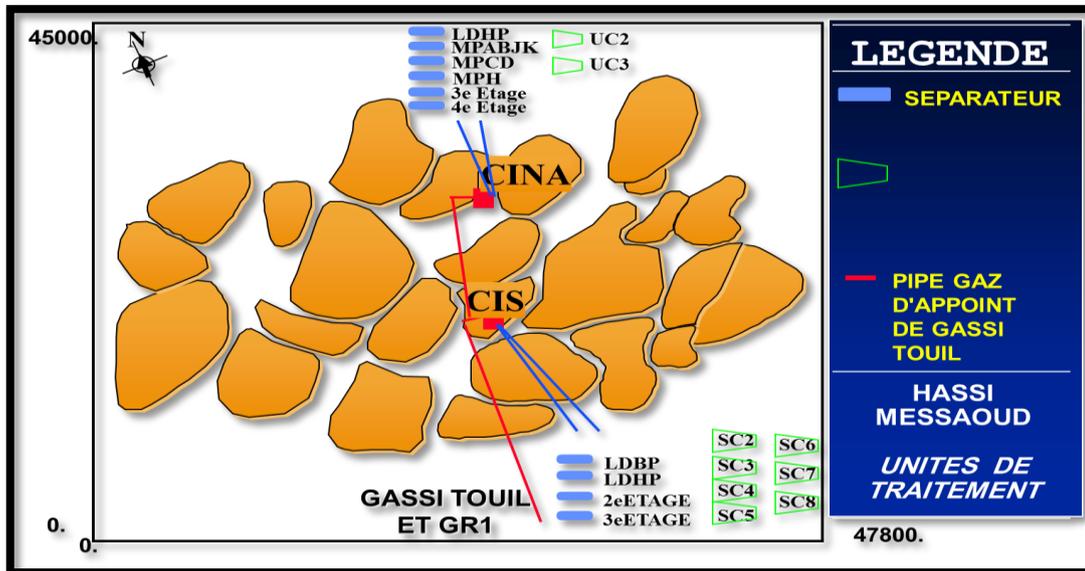


Figure 05 : Complexes industriels CIS et CINA

### I.5.3. Raffinerie de HMD

L'objet du raffinage est de convertir les matières premières naturelles comme le pétrole brut et le gaz naturel en des produits utiles et commercialisables. Le pétrole brut et le gaz naturel sont des hydrocarbures naturels que l'on trouve dans beaucoup d'endroits du globe en quantités et composition variées. Dans les raffineries ces hydrocarbures sont transformés en différents produits dont :

- Essences : utiliser comme carburant pour les voitures, les camions, les avions, les navires et les autres formes de transport
- Fuels de combustion : utiliser pour la génération de chaleur et d'énergie pour l'industrie et l'habitat
- Matières brutes (oléfine, naphtènes) : utiliser pour les industries pétrochimiques et chimiques
- Matière visqueux : des produits de service comme les lubrifiants, les paraffines/cires et le bitume
- Energie : sous-produit come de chaleur (vapeur d'eau) et d'électricité.

Afin de fabriquer ces produits fini ou semi fini, le pétrole brute subies différent opérations unitaires dans des nombreux unités de séparation, conversion et traitement. La combinaison de ces différent procédés physico-chimique unitaire forme le raffinage tandis que la disposition de ces unités forme la raffinerie. Plusieurs aspect contrôle la taille, la configuration et la complexité d'une raffinerie come la quantité demandée pour ces type produits, la qualité du brut disponible, le degré de traitement et d'autre facteur come certaines exigences des autorités et les aspects environnementales. Pour cela et due à la variation de ces facteurs d'un endroit à l'autre les raffineries sont jamais identiques [8].

Quand l'ancienne raffinerie RHM1 n'a pas arrivé à satisfaire les besoins locales (capacité de 250000 tonnes/an), SONATRACH a lancé le projet d'installation d'une nouvelle raffinerie avec une capacité total d'environ 1070000 tonne/an. La nouvelle raffinerie de Hassi Messaoud (RHM2) a été construite se trouve au complexe industriel sud (CIS) qui est située à 3 km au sud de HMD. L'étude de cette raffinerie a été fait en 1976 par deux bureaux d'études ; ALTEC (Société Algérienne d'Engineering) et H.E France (Hydrocarbon Engineering). Le montage a été réalisé par ENGTP (Entreprise Nationale des Grands Travaux Pétroliers). Les travaux au raffinerie RHM2 ont été terminer en 1979 ; les unités du distillation atmosphérique et de reformage catalytique ont été réceptionnée en Mai et Octobre respectivement.

Dans le cadre de bonne gestion la raffinerie incluse différent services comme la sécurité, la maintenance et l'exploitation (production) qui contient plusieurs unités (distillation, reformage catalytique, traitement ...) come la figure 06 l'indique.

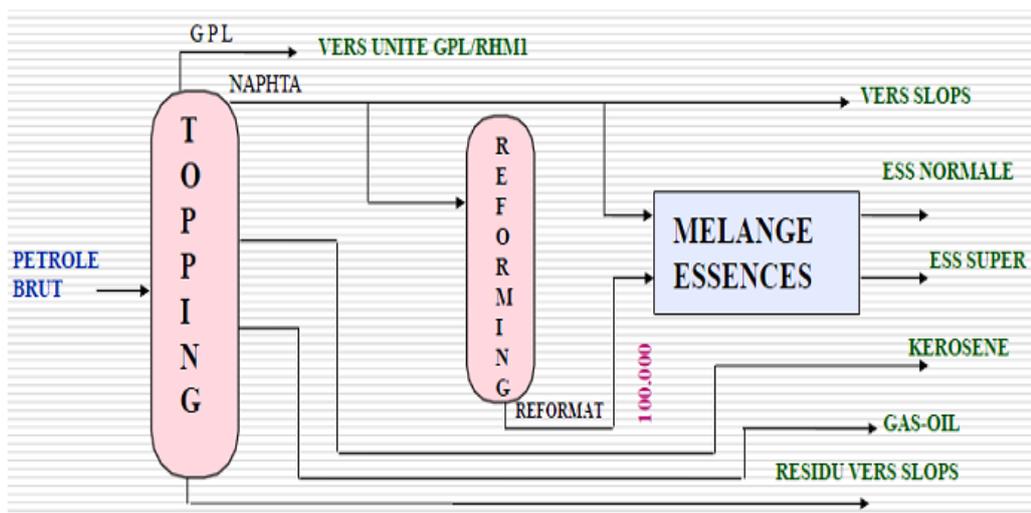


Figure 06 : Schéma général de raffinerie de Hassi-Messaoud (RHM2)

Le RHM2 est alimentée en brut à partir de l'unité traitement sud (UTBS) ou bien de complexe industriel sud (CIS) pour assurer l'approvisionnement du Sud-est Algérien en carburants. L'actuelle capacité de production est présentée dans le tableau 2 en tonnes/ans [9].

**Tableau 2** : Capacités de production des différents produits à RHM2

<b>Produits</b>	<b>Production (T/ans)</b>
<b>Essence normal</b>	42 000
<b>Kérosène</b>	40 500
<b>Gas-oil</b>	412 000
<b>Reformat</b>	100 000

### **I.5.3.1. Section Topping (S 200)**

Cette section est basée principalement sur la distillation atmosphérique. Le brute traite venions du CIS ou du UTBS avec la température ambiante et à une pression de 4 - 4.5 bars avant vars à la colonne de distillation et injecté dans la colonne à 400°C.

La colonne de distillation produire différent coupes :

- Gazoline : utilisée après stabilisation pour la fabrication d'essences normale et super.
- Naphta : utilisée comme charge dans l'unité du reformage pour fabriquer les essences
- Kérosène : commercialiser après traitement comme carburant avion
- Gas-oil : commercialisée comme carburant ou fuel-oil domestique.
- But réduit : qui sera retourné vers l'oléoduc [2].

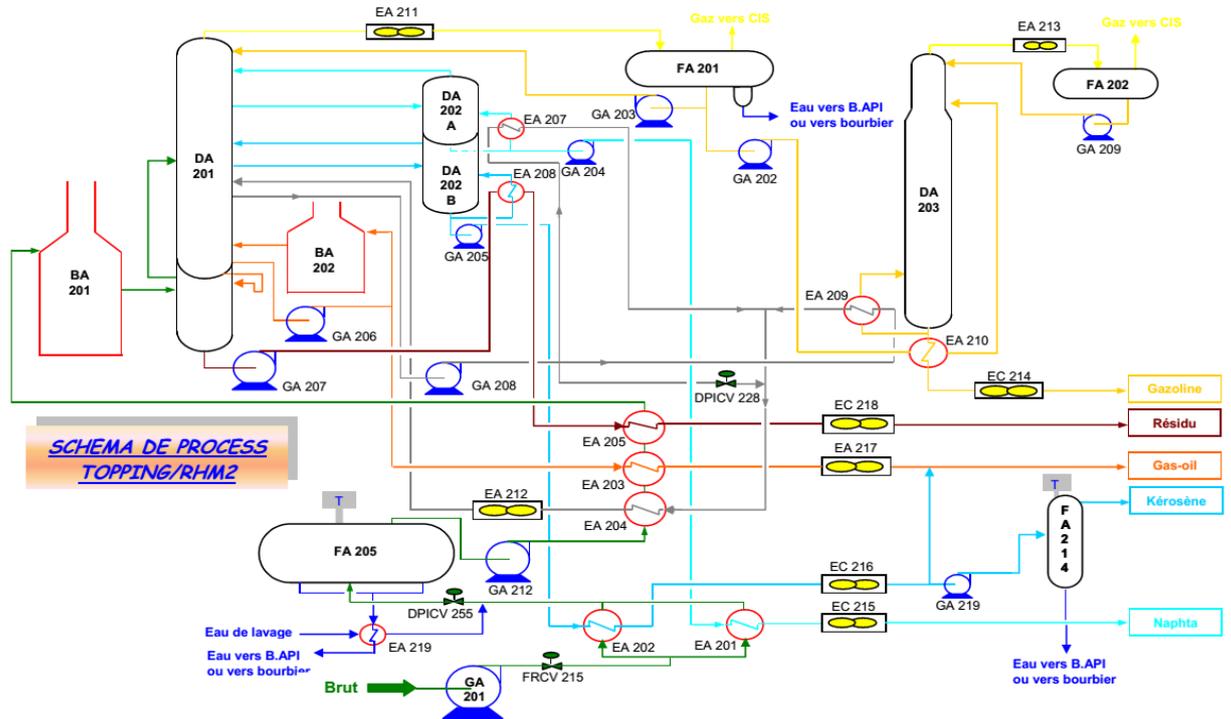


Figure 07 : Schéma du procédé du topping au RHM2

**I.5.3.2 Section Prétraitement du Naphta (S 300)**

Le naphta come un coupe léger du pétrole est séparée au tête de la colonne de distillation. Apres collection, le naphta est prétraitement pour éliminer les impérities ainsi les poisons contenus dans la charge come le soufre, les composés azotés et arsenic. Ces poisons sont transformés en produits éliminatoires ou retenus sur la surface du catalyseur utilisé dans les réacteurs de prétraitement classé sous le nom PROCATALYSEHR 306. La charge traiter est envoie ver la section du reformage catalytique pour fabrique de l'essence. Cette opération minimise au maximum les impérities ce qui automatiquement prolonger la durée de vie du catalyseur utiliser dans le reformage catalytique.

**I.5.3.3. Section Reforming catalytique (S 800)**

Le reformage catalytique est une opération essentielle pour fabriquer l'essence dans la raffinerie. Le but de cette opération est de changer la structure des hydrocarbures présents dans la charge pour améliorer la qualité de l'essence et attendre les standards internationaux de l'essence comme le rapport de compression des moteurs (indice d'octane) et la concentration minimale de soufre. La capacité annuelle de production de la section reforming (design) est de 100 000 tonnes de réformât.

**I.5.3.4 Section stockage (S 900)**

Les produits fabrique dans la raffinerie sont collecter dans des bacs de stockage avant d'utiliser ou transporter. Un ensemble de 16 réservoirs installés pour satisfaire cette opération comme présenté dans le tableau 3. Il s'agit uniquement du stockage des produits de la raffinerie, la charge brute d'alimentation provient directement du centre (CIS) sans être stockée.

Chaque bac est équipé avec des conduites assurons l'entrée et le sortie des produits. Pour les sécurisée, les bacs sont protéger par un system anti-incendie qui contrôle un système d'eau et de mousses sur ses périmètre supérieur. Pour facilite l'opération de contrôle de volume stocker, Un compteur au pied des bacs indique le niveau du liquide. L'opérateur responsable de stockage prélever le volume chaque quatre heures. Ces bacs reçoivent les produits de la raffinerie puis les expédiés vers la rampe de chargement de Naphta [9].

**Tableau 3 : Bacs de stockage des produits fini et semi fini**

Bac (RS)	Volume (m <sup>3</sup> )	Toit	Contenu
903	2520	Flottant	Reformat
904	--- '---	--- '---	Gazoline
905	--- '---	--- '---	Naphta
906	--- '---	--- '---	Reformat
907	--- '---	--- '---	Reformat
908	--- '---	--- '---	Reformat
909	--- '---	--- '---	Essence. Normal.
910	--- '---	--- '---	Essence. Normal
911	--- '---	--- '---	Reformat
912	--- '---	--- '---	Essence. Super
913	--- '---	--- '---	Kérosène
914	--- '---	--- '---	Kérosène
915	16620	Fixe	Gas-oil
916	--- '---	--- '---	Gas-oil
917	--- '---	--- '---	Gas-oil
918	2520	Flottant	Kérosène

### I.6. Service contrôle de qualité (laboratoire)

Ce service est chargé de suivre quotidiennement la production des différents dérivés pétroliers. Le service a pour but d'analyser ces produits au respect des spécificités des normes internationales de production. Un certificat de conformité est délivré pour chaque produit conforme aux normes.

Le service control est constitué de sept laboratoires d'analyse physico-chimique, qui sont à leur tour distribués comme suit : laboratoire raffinerie, laboratoire UTBS, ZCINA, traitement, GPL1, CINA, GPL2. C'est deux derniers qui sont gérés par le CRD (centre de recherche et développement).

Ce service a pour rôle :

- La fourniture aux complexes des résultats de contrôles des produits échantillonnés et d'analyses divers.
- Le contrôle de la qualité des produits et l'intervention pour l'amélioration ainsi que l'étude de l'impact de modification de spécifications.
- La rédaction des rapports techniques liés à l'activité du laboratoire.
- La prise en charge de l'unité de traitement des eaux du complexe CINA et CIS.
- Le respect des conditions de sécurité et de stockage des produits inflammables, toxiques ou dangereux.
- Le maintien en état de fonctionnement des équipements de laboratoire et le suivi des nouveaux produits (additifs, inhibiteurs, désémulsifiants,).

Le laboratoire est un milieu de travail muni de différents dispositifs et matériels conçus pour l'analyse des hydrocarbures. Ainsi que les produits utilitaires (eau, huiles, solvants), afin de contrôler leurs qualités. Les analyses effectuées au laboratoire sont importantes car elles permettent de maintenir une exploitation stable et de garantir des produits finis qui répondent aux spécifications techniques et commerciales.

Toutes les analyses au laboratoire font l'objet de normes et procédures. Il appartient au personnel de laboratoire de connaître et de maîtriser parfaitement ces normes et procédures de contrôle de qualité [1].

# **Chapitre II**

## **Reformage catalytique**

### II.1. Introduction

Le pétrole est un mélange organique qui constitué des hydrocarbures ( $C_nH_x$ ) et de l'eau, celés importé à ce mélange n'a pas une valeur économique dans cas état brut, alors elle doit être traitée pour extraire des produit de valeur rentable. C'est pour cette raison que toute la brute de monde passe par une étape important dans son exploitation. Le raffinage du pétrole est l'ensemble des opérations unitaires physico-chimique utiliser pour obtenir des produites (fini ou semi-fini) vendables à partir du pétrole brut.

Il y a trios différant étapes dans le raffinage ; séparation, conversion et traitement. La séparation est effectuée par les colonnes des distillations (atmosphérique et sous vides) a pour but de fractionné le brut à différant coupes à ayant différant masse moléculaire. Tandis que la conversion a pour but de change la taille et la structure de ces coupes. Le traitement peut être effectué avant, durant au bien après les étapes de séparation et conversion. Car il facilité et prolonge la durée de vie des certain composant important dans ce process comme le catalyseur, les chaudières, et la tuyauterie.

L'opération de conversion et compose généralement de craquage (changement de taille) et reformage (changement structure). Cette opération et considérée nécessaire dans la fabrication des carburant principalement l'essence "Normal, super" avec un exilant qualité de combustion (indice d'octane élevé).

### II.2. Historique du reformage catalytique

La demande accrue en carburants automobile de haute performance et par conséquent à teneur en aromatiques élevées et à haut indice d'octane a fait que, des reformeurs opérant à haute sévérité et une plus grande stabilité ont vu le jour. Pour cela. En 1930, l'industrie aux Etats-Unis d'Amérique a mis au point une technique sous forme de procédé de reforming des naphtas moyennes et lourdes (essence) provenant de la distillation directe du pétrole brut, afin d'accroître leurs indices d'octane (RON). Dans ce domaine, la première unité de reforming catalytique a été construite en 1939 au Texas par la Kellogg Company selon le procédé d'hydroformage de la Standard Oil Développement. A travers les années, il y eu certain amélioration du procédé, jusqu'à la mise au point d'un catalyseur plus performant. Cependant, le plus grand pas dans ce domaine a été franchi en 1959 par Chevron Oil Company qui a publié les premiers résultats industriels obtenus avec un catalyseur bimétallique (Platine/Rhénium) qui présentait une stabilité et une sélectivité meilleures à celles réalisées par un catalyseur monométallique seulement du platine). Ces avantages ont permis de faire

évoluer le procédé vers un fonctionnement à basse pression apportant, ainsi une amélioration très nette qui à fournir :

- Un meilleur rendement en essence de haute qualité.
- Une production d'hydrogène plus importante.
- Une baisse du coût de fonctionnement [10].

**II.3. Procédé de Reformage catalytique**

Le reformage catalytique est un processus de conversion majeur dans les raffineries de pétrole et les industries pétrochimiques. Le processus de reformage est un processus catalytique qui convertit les naphthas à faible indice d'octane en produits de reformat à indice d'octane élevé au mélange de l'essence et le reformat riche en aromatiques pour la production aromatique. Fondamentalement, le processus réorganise ou restructure les molécules d'hydrocarbure dans les charges de naphta ainsi que de briser certaines molécules en molécules plus petites. Les naphthas utilisés pour le reformage catalytique comprennent le naphta lourd de distillation directe. Il transforme le naphta à faible indice d'octane en un mélange d'essence à indice d'octane élevé et en aromatiques riches en benzène, toluène et xylène avec de l'hydrogène et du gaz de pétrole liquéfié comme sous-produit. Compte tenu de la demande croissante en aromatiques et de la demande en indices d'octane élevés, le reformage catalytique devrait rester l'un des processus unitaires les plus importants de l'industrie pétrolière et pétrochimique. Divers procédés de reformage catalytique commercial sont donnés dans le tableau 4[11].

**Tableau 4 : Divers procédés de reformage catalytique**

<b>Processus</b>	<b>Concedant</b>
Rheniforming	Chevron oil
Power forming	ESSO Oil/EXXON
Magna forming	Altalntic Richfield oil
Ultra forming	British petroleum
Houdriforming	Houdry process
CCR Plateforming	UOP
Octanising	Axen

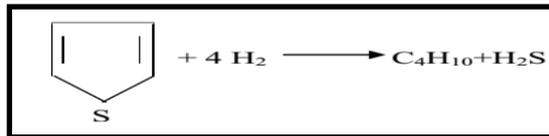
**II.4. Différentes réactions du reformage catalytique**

Le processus de reformage catalytique contient plusieurs étapes de traitement, modification et synthèse chimique. Ces réactions peuvent être résumées dans 4 catégories : prétraitement, isomérisation, hydrocraquage et deshydrocyclisation.

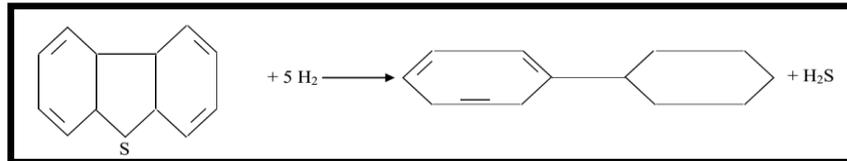
**II.4.1. Prétraitement de naphta (désulfurisation)**

L'élimination des sulfures combinés dans des cycles aromatiques tel que le thiophène (principalement) dans le cas des dérivés benzothiophéniques et dibenzothiophéniques, se relève beaucoup plus difficile. La réaction principale est constituée par l'ouverture de l'hétérocycle qui donne soit un phényl- mercaptan, soit le sulfure d'hydrogène (H<sub>2</sub>S).

- Composés thiophéniques :



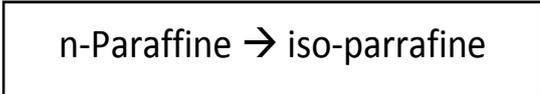
- Composés dibenzothiophéniques :



L'hydrogénation dans ces réactions pouvant aussi cause les craquages des chaines latérales ou des molécules cycliques. Si l'étape finale de dégradation est la formation du sulfure d'hydrogène (H<sub>2</sub>S), alors les produits de ces traitements seront des substances sulfuriques légères dues à séries successives de ces réactions chimiques.

**II.4.2. Isomérisation**

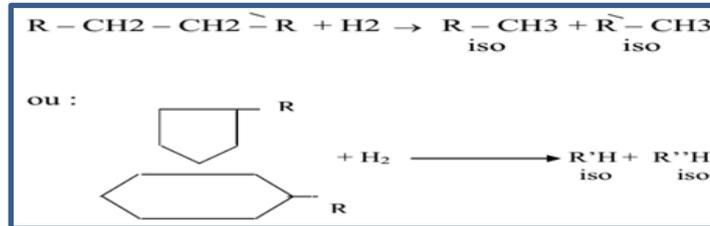
L'isomérisation est une réaction qui change la structure des molécules par la création des chaines latéraux, alors cette réaction est principalement une réaction de ramification qui a pour but d'augmenter l'indice d'octane (RON) des paraffines.



Pour les paraffines légères, l'isomérisation peut garantis une augmentation de 20 unités de RON. Le n-pentane a un RON de 62, tandis que l'iso-pentane a un RON de 80.

**II.4.3. Hydrocraquage des paraffines et des naphènes**

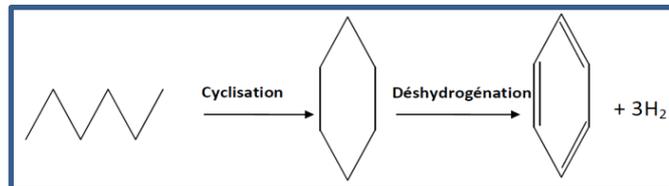
Le craquage est un processus responsable de la transformation de charge lourd en produit léger. En cassant les longues molécules, le craquage forme des petites molécules qui pourra utiliser come charge dans d'autre procédées come l'isomérisation ou le reformage.



Il existe trois types principaux : craquage thermique, craquage catalytique et hydro-craquage. Bien que l'hydrocraquage utilise la chaleur comme dans le thermo craquage et des catalyseurs comme dans le craquage catalytique, il diffère dans le fait que les procédés précédents (thermo et catalytique) générant après le craquage des mélanges produits par les alcanes et les alcènes, alors que dans l'hydrocraquage on ajoute de l'hydrogène pour avoir que des alcanes.

**II.4.4. Déshydrocyclisation (Aromatisation)**

La réaction de deshydrocyclisation est une réaction important dans le procédé du reformage catalytique car elle permis de fabrique des molécules aromatiques a bas des molécules linéaire (2 étapes) ou bien à base des molécules cycliques (1 étape). Elle est aussi importante parce qu'elle génère de l'hydrogène qu'il est très important pour d'autre réactions [12].



- L'étape de cyclisation forme des molécules cycliques. Cette réaction devient plus en plus facile pour les molécules de hexane, heptane et octane ....
- L'étape de déshydrogénation du cycle nécessite des températures élevées (500C) pour assure le Transfer d'hydrogène. Ces molécules aromatiques ont des RON très élevé.

Les rections de reformage catalytique sone résumé dans le tableau 5.

**Tableau 5** : caractéristiques des différentes réactions utilisées dans le reformage catalytique [13, 14].

Réaction	Type de réaction	Température (°C)	Pressure (bars)	Catalyseur	Réacteur
<b>Desulfuration</b>	Exothermique	320-370	10-20	Co-/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Lit fixe
<b>Isomérisation</b>	Faible exothermique	250-270	15-30	Pt/ zeolites	Lit fixe
<b>Hydrocraquage</b>	Exothermique	350-430	60-150	Zeolite/Pd	Lit fixe
<b>Desyclisation</b>	Endothermique	260-420	1-2	Pt/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-

## II.5. Catalyseurs de reformage catalytique

Le catalyseur est un agent chimique qui modifie uniquement la vitesse (cinétique) de la réaction ; il n'agit pas sur l'équilibre thermodynamique. Dans le cas d'une réaction thermodynamiquement possible, on obtient les mêmes produits et en mêmes proportions, avec ou sans catalyseur. À la fin de la réaction, on récupère intégralement le catalyseur qui est sélectif car il augmente la vitesse de certaines réactions seulement. Dans le monde industriel, les catalyseurs sont de la plus grande importance.

### II.5.1. Caractéristiques catalytique fondamentales

Tous les catalyseurs actuels sont dérivés du platine sur alumine chloré introduit en 1949 PAR UOP ; les premiers catalyseurs bimétalliques ont été introduits à la fin des années 1960. Ils sont constitués de platine associé à un autre métal (iridium, rhénium, étain ou germanium), aujourd'hui, présentent les mêmes propriétés essentielles, mais en améliorent certaines qui justifient leur utilisation industrielle dans les unités modernes [15].

Les prix de ces catalyseur sont très élevé (environ 153 €/Kg), et il faut utiliser des poids grand environ 70 tonnes dans une unité qui traité 100 t/h de charge Il est très sensible à des poisons tels que :

Le soufre et l'azote qui doivent être éliminés préalablement. Le coke qui se dépose sur le catalyseur et réduit son efficacité, le COKE doit être éliminé périodiquement. Les catalyseurs ont certain caractéristiques qu'il faut les comprendre avant de les utilises [16].

### II.5.1.1. Activité des catalyseurs

L'activité du catalyseur mesure sa capacité d'activer la transformation des réactives par la réaction chimique. Malheureusement, cette caractéristique peut diminuer quand la surface du catalyseur subit des modifications importantes dues à la formation des gommages et au dépôt de coke ainsi qu'aux poisons contenus dans la charge.

L'activité est réduite par la formation de coke qui se fait par l'intermédiaire de composés oléfiniques au cours du traitement dont la formation sera défavorisée par une baisse de température, une augmentation de pression, une augmentation du rapport  $H_2/HC$ . Le dépôt est éliminé lors de la régénération.

### II.5.1.2. Sélectivité

La sélectivité 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. Cette caractéristique est modifiée (réduite) quand la surface de catalyseur est contaminée par des éléments toxiques comme les composés sulfurés, azotés, oxygénés et les métaux.

### II.5.1.3. 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. La stabilité d'un catalyseur est identifiée à travers les variables suivantes :

- Comprimer le réacteur.
- Rapport  $H_2/HC$ .
- Indice d'octane de la plateforme.
- Point final de la charge.
- Huile et contenu aromatique de la charge [17].

## II.5.2. Poisons catalytiques

Les poisons peuvent se diviser en deux catégories principales :

- Les poisons qui endommagent de façon permanente le catalyseur sont les métaux
- Les poisons qui endommagent de façon temporaire le catalyseur sont les composés sulfurés, azotés, oxygénés, l'eau.

**II.5.2.1. Effet de Les métaux**

Ces poisons endommagent de façon permanente le catalyseur. L'arsenic est le plus nocif car il doit être présent en quantité inférieure à 0.001 ppm dans la charge tandis que le plomb doit être en quantité inférieure à 0.05 ppm [12].

**Tableau 6 : Source et concentration maximal des poisons [11].**

<b>Elément (poison)</b>	<b>Maximum concentration 10<sup>-9</sup> wt.%</b>	<b>Origine</b>
<b>Arsenic</b>	1	SR or Cracked Naphtha
<b>Lead</b>	5	Recycle
<b>Copper</b>	5	Corrosion
<b>Mercury</b>	5	Naphtha condensate
<b>Iron</b>	5	Corrosion
<b>Silicon</b>	5	Foaming additives
<b>Nickel</b>	5	Corrosion
<b>Chromium</b>	5	Corrosion

**II.5.2.2. Effet du soufre et l'azote**

Ces éléments modifient de façon réversible la balance des fonctions du catalyseur. Le soufre est les composés produisent dans les conditions de la réaction de l'H<sub>2</sub>S qui provoque une inhibition des fonctions hydrogénâtes par absorption de cette substance sur le platine. Ils réduisant le rendement des réactions de déshydrogénation et déshydrocyclisation sans affecter l'isomérisation et l'hydrocraquage.

Bien que le poison temporaire agissant en fonction de sa pression partielle, l'H<sub>2</sub>S peut provoquer une désactivation permanente (par les composés oxygénés du soufre formés de la régénération du catalyseur). Cette caractéristique du soufre est utilisée au démarrage des réacteurs pour limité la trop grande activité du catalyseur neuf sur lequel le platine est très divisé. On injecte alors, 0.2 à 0.3% masse du catalyseur en soufre, on évite ainsi une hydrogénolyse productrice de radicaux C<sub>1</sub> et C<sub>2</sub> susceptibles de provoquer un emballement de la réaction et un cokage prématuré très important du catalyseur. L'azote et les composés

azotés libèrent de l'ammoniac  $\text{NH}_3$  réduit la fonction acide du catalyseur et par là, les réactions d'isomérisation, de deshydrocyclisation et d'hydrocraquage.

### II.5.2.3. Effet de l'eau et des halogènes

L'effet nocif essentiel d'un excès d'eau réside dans l'élimination des halogènes ce qui perturbe l'équilibre des fonctions acide-métal du catalyseur et défavorise les réactions d'isomérisation, d'hydrocraquage et d'aromatisation. Par contre un excès de chlore accroît l'importance du craquage par rapport à l'aromatisation. Il est donc très important de limiter la quantité d'eau introduite dans la charge. La quantité d'eau dans le gaz de recyclage doit être maintenue entre 15 et 25 ppm. Toutefois si la quantité d'eau dans le gaz de recyclage était inférieure à 15 ppm il serait nécessaire d'en injecter pour rétablir l'équilibre des fonctions acide métal du catalyseur et de se fait améliorer les réactions de cyclisation et réduire la formation excessive de méthane qui est une caractéristique de fonctionnement avec un catalyseur trop sec.

Au niveau optimum de 15-25ppm d'eau dans le gaz de recyclage, il est nécessaire d'injecter du chlore en continu pour maintenir la teneur initiale .Le chlore ainsi injecté ne présente pas la même stabilité que celui introduit pendant la préparation du catalyseur ou au moment de la phase d'oxychloration de la régénération [12].

### II.5.3. Variables opératoires de reforming

La variable thermodynamique et cinétique influe directement le fonctionnement et le rendement de processus de reformage catalytique. Dans le cadre d'avoir de la condition opératoire optimale, l'impact de ces facteurs doit être adressed et clairement compris.

#### II.5.3.1. Température

Le réformât produit par le reforming est caractérisé par son nombre d'octanes, ce nombre est principalement fonction de la quantité d'aromatiques qu'il contient. Comme il a été indiqué précédemment les aromatiques sont formés à partir des naphthènes et des paraffines contenus dans la charge. En règle générale, toute augmentation de la température d'entrée aux réacteurs se traduit par une augmentation de la sévérité de l'opération. Les réactions d'hydrocraquages sont plus sensibles que les réactions d'aromatisation à l'élévation de température. Un accroissement de dépôt de coke, c'est pourquoi les températures d'entrée devront être aussi

basses que possible pour obtenir l'octane désiré. Une élévation de température de 2°C élève le nombre d'octane d'environ 1 point. Cette élévation de 2°C doit être considérée comme élévation maximale de température à effectuer en une fois.

Pratiquement la température d'entrée de chaque réacteur est identique, toute fois, il peut être intéressant d'opérer avec des températures d'entrée décroissantes. La désactivation du dernier réacteur est la plus rapide, car son niveau moyen de température est le plus haut et les réactions qu'il initie produisent plus de coke. Aussi en opérant les premiers réacteurs à une température un peu plus élevée que le dernier la durée de vie du catalyseur peut être légèrement allongée.

### II.5.3.2. Pression

Bien que la pression soit fixée et ne puisse pas être changée, elle peut affecter la qualité du produit. L'augmentation de pression va augmenter l'hydrocraquage et diminue l'aromatisation. Une pression élevée mènera éventuellement à une teneur plus importante en hydrogène de recyclage et une limite dans la formation de coke. Une baisse de pression favorise les réactions d'aromatisation, qui sont le but recherché du reforming, et en même temps limite l'hydrocraquage qui est une réaction peu souhaitable. En plus, une pression basse permet un rendement bien élevé dans la production de l'hydrogène et une diminution de la quantité produits des constituants légers (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>).

En contrepartie, une basse pression rend la désactivation du catalyseur plus rapide ce qui entraîne la diminution de la pression partielle d'hydrogène et favorise la formation du coke. Cette désactivation peut être compensée par une augmentation du taux de recyclage. L'équipement de l'unité ont été étudié pour avoir des conditions opératoires bien déterminé.

La Pression et le taux de recyclage utilisé dans les procédés sont le résultat d'une étude techno-économique qui assure un accord entre le rendement en produit fini, la vie du catalyseur et l'énergie consommée par le compresseur. La pression de service sera donc établie au maximum des possibilités de l'équipement.

### II.5.3.3. Vitesse spatiale (VVH)

Cette caractéristique est définie comme le rapport du débit volumique Q (m<sup>3</sup>/h) de la charge sur le volume du catalyseur chargé. Cette vitesse fournit des indications sur la sévérité de l'opération.

$$VWH = \left( \frac{Q_v}{V_{total}} \right)$$

Une diminution de la vitesse spatiale (diminution du débit de charge) favorise les réactions lentes telles que l'hydrocraquage et les réactions d'aromatization. Ainsi, une diminution de la vitesse spatiale à température constante augmente l'indice d'octane mais diminue les rendements. Pour maintenir ces caractéristiques, il faudra donc diminuer les températures d'entrée aux réacteurs lors de toute réaction au commencement.

### II.5.3.4. Rapport hydrogène sur hydrocarbure

Ce rapport molaire est exprimé par quantité d'hydrogène contenue dans les gaz recyclés sur la quantité de charge introduite. Le rôle de recyclage d'hydrogène est de réduire la formation de coke sur le catalyseur. L'augmentation du recyclage au-dessus de la valeur de calcul n'a que peu d'influence sur les réactions mise en œuvre.

### II.5.3.5. Qualité de la charge et l'intervalle de distillation

La charge de reforming est généralement définie par son PONA qui donne sa composition en hydrocarbures de bases : Paraffinique, Oléfinique, Naphténique, Aromatique. La charge du reforming est issue de la fraction légère du brut avec un point initial de distillation autour de 70°C et un point final de 180 °C [12].

### II.5.4. Vieillessement des catalyseurs

La durée de vie totale du catalyseur dépend des facteurs tels que : Pression et la nature de la charge, les poisons temporaires et permanents ainsi que la formation du coke, mais le facteur essentiel qui contrôle la vieillessement est la température. 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% [12].

### II.5.5. Régénération du catalyseur

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 qui varie 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 comparable à celle 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 [11].

**Tableau 7:** Comparaison entre le procédé semi-régénératif et régénératif [17].

Conditions opératoires	Procédé	
	Semi- régénératif	Régénératif
Température (°C)	470 à 530	500
Pression (bar)	15 à 25	2.5 à 10
Temps de contact (h)	0.5	0.5
H2 /HC (mol/mol)	3 à 7	2à5
Catalyseur	Pt—Re / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> —Cl	Pt—Sn/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> —Cl
Durée du cycle	6 à 15 mois	3 à 10 mois
H2 (% masse)	1.5 à 2	3
Rendement C5 + (% masse)	88	92
RON	98 à 100	100 à 105

**II.5.6. Catalyseurs commerciaux**

On peut distinguer deux types de catalyseurs, catalyseurs monométalliques et bimétalliques selon leurs compositions. Les monométalliques comportent du platine sur alumine chlorée

(Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cl) tandis que les bimétalliques comportent du platine associé à un deuxième métal tel que le Rhénium (Rh), L'Iridium (Ir), le Germanium (Ge) ou L'étain (Sn)

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

**Tableau 8 :** Les principales caractéristiques du catalyseur Monométallique

<b>Caractéristique</b>	<b>Identification</b>
<b>Support</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>Diamètre de grain (mm)</b>	1.2 - 2.2
<b>Surface spécifique (m<sup>2</sup> /g)</b>	150 – 250
<b>Volume poreux total (cm<sup>3</sup> /g)</b>	0.5 - 0.8
<b>Diamètre des pores (nm)</b>	8 – 10
<b>Teneur en Pt (% massique)</b>	0.2 - 0.6

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. Leurs caractéristiques sont regroupées dans le tableau ci-dessous [18] :

**Tableau 9 :** Caractéristiques des catalyseurs bimétalliques de PROCATALYSE Série RG.

<b>Catalyseurs</b>	<b>Les caractéristiques</b>					
	<b>Diamètre (mm)</b>	<b>Surface spécifique (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Volume poreux totale (cm<sup>3</sup> /g)</b>	<b>Teneur en Pt (% massique)</b>	<b>Teneur en Rh (% massique)</b>	<b>Densité de remplissage (kg/l)</b>
<b>RG482 1.2</b>	1.2	220	0.6	0.3	0.3	0.6
<b>RG482 1.6</b>	1.6	220	0.6	0.3	0.3	0.6
<b>RG492</b>	1.2	210	0.6	0.3	0.6	0.6
<b>RG582 1.2</b>	1.2	210	0.6	0.3	0.3	0.6
<b>RG582 1.6</b>	1.6	210	0.6	0.3	0.3	0.6
<b>RG682 1.2</b>	1.1-1.3	100-350	0.5-0.62	0.27	0.40	0.67

# **Chapitre III**

## **Essences**

**III.1. Introduction**

L'essence (Gazoline) est un mélange complexe des plusieurs hydrocarbures (alcanes, cyclo alcanes, aromatiques...) avec certain additifs pour assurer une bon qualité de combustion. Depuis le 1<sup>er</sup> janvier 2000, le plomb qui servait come additive pour lubrification et anti détonation a été banni de nos carburants.

Par définition l'essence est un liquide inflammable composé d'un mélange d'hydrocarbures légers, majoritairement de l'heptane ( $C_7H_{16}$ ), tandis que le gazole est constitué de la fraction plus lourde répartis autour du cétane ( $C_{16}H_{34}$ ). Ils sont tous deux produits à partir de pétrole brut dont les composantes sont extraites en différentes coupes par distillation. Les produits en résultant sont ensuite soumis à des transformations pour améliorer leur qualité [19].

**III.2. Caractéristiques des essences**

Comme tout le produit chimique l'essence posséder certain caractéristique distingue. Ces caractéristiques jouer un rôle important dans son application et contrôle ses prophéties physico-chimiques.

**III.2.1. Densité (ASTM D1298)**

La densité relative et la gravité API des liquides sont généralement mesureur par un densimètre. La détermination de la densité ou de la densité relative du pétrole et de ses produits est nécessaire pour la conversion des volumes mesurés en volumes à la température standard de 15 °C pendant la commercialisation [20]. En plus, la densité est un critère très important pour la catégorisation. Ainsi, dans les cas du moteur automobile, la densité conditionne la consommation spécification. La richesse du mélange carburé est fonction de la densité.

**III.2.2. Doctor Test (ASTM D 484)**

La quantité du soufre dans l'essence est une autre caractéristique important. La Méthode d'essai standard pour l'analyse qualitative des espèces de soufre actif dans les carburants et les solvants est expliquée dans la norme ASTM D 484. Le soufre présent sous forme de mercaptans (R-SH) ou sous forme de sulfure d'hydrogène dans les distillats et les solvants peut attaquer de nombreux matériaux métalliques et non métalliques dans le carburant et d'autres systèmes de distribution. Un résultat négatif au test du médecin garantit que la

concentration de ces composés est insuffisante pour causer de tels problèmes en utilisation normale. L'essence algérienne est de bonne qualité car le résultat de l'analyse dans le test du médecin est toujours négatif [21].

### **III.2.3. Tension de vapeur (ASTM D 323)**

La tension de vapeur mesure la tendance des molécules à s'échapper d'une phase liquide pour engendrer une phase vapeur en équilibre thermodynamique dans une bombe normalisée (à P=1 bar) à la température de 37,8°C (100°F). Elle caractérise la volatilité de l'essence et par conséquent la teneur en éléments légers. Ces derniers favorisent le démarrage en hiver mais risque en été de provoquer la formation de bouchon de vapeur, et donc l'arrêt du moteur [22].

### **III.2.4. Distillation ASTM (ASTM D86)**

Méthode d'essai normalisée pour la distillation de produits pétroliers et de combustibles liquides à la pression atmosphérique. Les caractéristiques de distillation (volatilité) des hydrocarbures ont un effet important sur leur sécurité et leurs performances, en particulier dans le cas des carburants et des solvants. La plage d'ébullition donne des informations sur la composition, les propriétés et le comportement du combustible pendant le stockage et l'utilisation. La volatilité est le principal déterminant de la tendance d'un mélange d'hydrocarbures à produire des vapeurs potentiellement explosives.

Les caractéristiques de distillation sont d'une importance critique pour les essences automobiles et aéronautiques, affectant le démarrage, le réchauffement et la tendance au blocage de la vapeur à haute température de fonctionnement ou à haute altitude, ou les deux. La présence de composants à point d'ébullition élevée dans ces carburants et d'autres peut avoir une incidence importante sur le degré de formation de dépôts de combustion solides dans le moteur [23].

### **III.2.5. Teneur en Gommages actuelles (ASTM D 381)**

Cette méthode permet la détermination de la teneur en gommages dans le carburant. Il a été prouvé qu'une teneur élevée en gommages peut provoquer des dépôts sur soupapes d'admission ce qui se traduira par une faible qualité système d'admission. Le premier objectif de l'essai quand 'on l'applique sur l'essence automobile, est de mesurer la quantité de la matière oxyde former dans l'échantillon avant et pendant l'essai. Il faut aussi mentionner que la condition de

test sont moins sévères que dans la situation real. Des nombreux types d'essences automobiles sont volontairement mélangées avec des huiles, lubrifiants et des additives, l'extraction du l'heptane est nécessaire pour les éliminer du résidu d'évaporation afin que la concentration exact du gomme peut être estimé [24].

### **III.2.6. Teneur en soufre (ASTM 4084)**

La quantité de soufre dans le carburant peut être déterminé par brûlage de l'essence dans une petite lampe ou dans un tube à combustion. On dose l'anhydride sulfureux formé par oxydation en anhydride sulfurique et précipitation à l'état de sel de baryum. La présence de l'anhydride sulfureux et sulfurique en présence de vapeur d'eau forme le  $H_2SO_4$  qui est très corrosif. Pendant le fonctionnement du moteur, les fumées acides et nocives polluent l'atmosphère. À l'arrêt du moteur quand la température diminue, et par condensation, les produits acides attaquent le métal de la chemise. Enfin le soufre diminue la susceptibilité du PTE (Plomb Tétra Ethyle :  $Pb (C_2H_5)_4$ ) qui améliore l'indice d'octane de l'essence [25].

### **III.2.7. Teneur en Plomb (ASTM 3227)**

Le teneur en plomb est une caractéristique très important dans le catégorisation de la nature d'essence ainsi la performance du carburant. Le plomb est un constituaient polluant et très toxique pour l'environnement. La teneur en PTE est limitée par la norme ISO 14000 qui lutte pour une essence sans plomb [26].

### **III.2.8. Corrosion en lame de cuivre**

Puisque certains composés soufrés agressifs sont présents dans l'essence il peut causer des effets corrosive sur le équipement qu'il les utilise. Le cuivre étant particulièrement sensible à la présence de ces composés corrosifs, on utilise une épreuve (lame de cuivre) pour évaluer la corrosion. Une lame de cuivre poli est immergée pendant une durée de temps déterminée dans une quantité prédéterminée du carburant maintenu à température fixée. L'état de la lame indique l'agressivité du carburant sur le composant du moteur et d'autres équipements [26].

### **III.2.9. Teneur en Benzène (ASTM D4367)**

Le benzène est classé comme un produit toxique et cancérigène. La connaissance de la concentration de ce composé peut aider à évaluer les risques éventuels pour la santé des

personnes manipulant et utilisant des solvants hydrocarbonés, mais cette méthode d'essai ne vise pas à évaluer de tels dangers. Mais pour la détermination des teneurs en hydrocarbures saturés, oléfiniques et aromatiques dans les essences et les gaz ( $N_2$  et  $O_2$ ) par la chromatographie en phase gazeuse (GPC) [27].

### III.2.9.1. Chromatographie (GPC)

Chromatographie a phase gazeuse utilise le gaz come un milieu véhicule qui transfert des échantillons au détecteur. Alors, il y un gaz qui déplace l'échantillon dans un tube, et chaque composant de l'échantillon est séparé pendant le mouvement dans le gaz. La CPG repose sur l'équilibre de partage des analytes entre une phase stationnaire et une phase mobile gazeuse. La séparation des analytes repose sur la différence d'affinité de ces composés pour la phase mobile et pour la phase stationnaire. Le mélange à analyser est vaporisé puis transporté à travers une colonne renfermant une substance liquide ou solide qui constitue la phase stationnaire. Le transport se fait à l'aide d'un gaz inerte, appelé « gaz vecteur », qui constitue la phase mobile [28].



**Figure08** : Appareil de chromatographie GPC

### III.2.10. Indice d'octane (Norme D2699)

L'indice d'octane est une caractéristique essentielle qui détermine la qualité de combustion de la gazoline (l'essence) ainsi que les conditions optimales d'utilisation qui sont liées au rendement thermodynamique du moteur. Ce dernier augmente avec l'augmentation du taux de

compression. Mais ce rendement a une limite au-dessus de laquelle des cliquetis (cognements) commencent à apparaître indiquant les propriétés antidétonantes d'une essence.

La détermination de l'indice octane est obtenue avec un CFR moteur d'essai monocylindrique (figure 11) ou le comportement du carburant fabriqué est comparé à un carburant de référence (est un mélange d'isooctane et de n-heptane [26]).



**Figure 09 :** Moteur CFR.

Généralement, il existe deux types d'indice d'octane classifiés nommés RON «indice d'octane recherche» et MON «indice d'octane moteur». Ces deux indices sont utilisés dans l'industrie pétrolière, malgré que le RON soit le plus connu. En Algérie, l'essence « Super plus » possède des RON et MON supérieurs à 98 et 87 respectivement. Tandis que l'essence nommée « Normal » a des RON et MON environ 96 et 86. L'essence sans plomb importée de France a des valeurs de RON et MON égales à 95 et 85 respectivement.

Ces deux valeurs ne correspondent pas à des spécifications officielles, mais à des objectifs de qualité que se fixent les raffineurs en accord avec les constructeurs automobiles. Cette évolution rapide des normes internationales, notamment environnementales relatives aux produits pétroliers et à la formulation des essences, va conduire à une modification du schéma de raffinage existant en Algérie pour produire plus d'essence sans plomb [29].

#### **III.2.10.1. Carburant de référence**

Pour la mesure, un carburant de référence est préparé en mélangeant les deux substances chimiques : l'isooctane (2, 2, 4-triméthylpentane) qui possède un indice d'octane (RON)=100 et le n-heptane qui a un RON nul. Pour définir l'indice d'octane de ce carburant, on donne le pourcentage volumique d'isooctane dans le mélange de normal-

heptane et d'isooctane. Par exemple on dit qu'un carburant a un indice d'octane de 96 s'il provoque dans le CFR moteur un cliquetis identique à celui observé pour un mélange de 96 % en volume d'isooctane et de 4 % en volume de n-heptane.

### III.3. Spécifications de l'essence

Il existe différents types d'essence qui présentent des propriétés physiques très voisines, imposées par le mode d'alimentation et les conditions d'utilisation du moteur à allumage commandé. Ces types diffèrent par leurs constitutions chimiques et leurs comportements au cours de la combustion. On peut les classer en trois catégories :

- Essence normale avec un indice d'octane RON de 89
- Essence super plombées avec un indice d'octane RON de 96
- Sans plomb (premium), avec un indice d'octane RON de 95

Le tableau 10 représente les principales caractéristiques des essences commerciales :

**Tableau 10 : Spécifications de l'essence plombé et l'essence sans plomb [30]**

Spécifications		Super	Normale	sans plomb	Unités
Densité à 15°C		0.730 à 0.770	0.730 à 0.770	0.725 à 0.780	g/cm <sup>3</sup>
Doctor test		Négatif	Négatif	Négatif	-
Tension de vapeur Reid à 37,8°C	Hiver du01/11au30/03	0.800	0.800	80	Bar
	Eté du01/04au03/10	0.650	0.650	65	Bar
<b>Distillation ASTM</b>					
10%volum		70Max	70Max	-	°C
15%volum		-	-	70	°C
40%volum		-	-	100	°C
50% volume		140 Max	140 Max	-	°C
85%volum		-	-	180	°C
95% volume		195 Max	195 Max	-	°C
Point final		205 Max	205 Max	215	°C
Résidu		2 Max	2 Max	-	%volume
Teneur en Gommages actuelles		10 Max	10 Max	3 Max	mg/100ml

<b>Teneur en soufre</b>	0.01Max	0.01Max	100	<b>% Poids</b>
<b>Teneur en plomb</b>	0.40 Max	0.40 Max	-	<b>g/l</b>
<b>Teneur en Benzène %vol</b>	-	-	3	-
<b>Corrosion en lame de cuivre 2heures/ 100°C</b>	1B Max	1B Max	-	-
<b>Masse volumique</b>	-	-	725/ 780	-
<b>RON</b>	96 Min	89 Min	95	-
<b>MON</b>	-	-	85	-

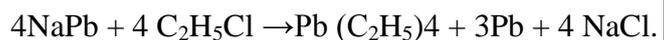
### III.4. Amélioration de l'indice d'octane

Pour améliorer l'indice d'octane, on ajoute des additives comme les produits antidétonants, antioxydant, des inhibiteurs de corrosion, antistatique ....etc. Parmi ces additifs les antidétonants ont une importance spéciale car ces agents augmentent le RON et assure une bonne combustion du carburant.

#### III.4.1. Essence avec plomb

Le tétra éthyle de plomb (PTE) est un de ces agents chimique, malheureusement, il est interdit maintenant dans le monde entier pour les carburants automobiles pour sa toxicité. Il est seulement utilisé dans les essences d'aviation. Le principe de fonctionnement de cet agent est comme suit :

A une température d'environ 200°C, le plomb tétra éthyle se décompose en formant  $(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3\text{Pb}$  et des radicaux méthyl. Ces radicaux réagissent avec les autres radicaux engendrés par la compression du mélange air-essence qui, seuls, déclencheraient la combustion avant qu'elle ne soit amorcée par la bougie. Ainsi bloqués, l'apparition du « cliquetis » et l'auto allumage est de ce fait empêchée. L'usage voulait que l'on gagne 10 points d'indice d'octane par gramme de PTE par litre de carburant. Quand le plomb est ajouté il joue aussi un rôle de lubrification et de protection de soupapes du moteur.



L'augmentation de RON par le PTE est en fonction de RON initial, la nature chimique de l'essence et le teneur en soufre dans l'essence [9].

**III.4.1.1. Avantage du plomb**

Dans les anciens moteurs, le plomb servait à améliorer l'indice d'octane de l'essence. L'indice d'octane mesure la résistance aux cliquetis, un phénomène susceptible d'endommager le moteur, et améliore la combustion. De plus, le plomb avait aussi un rôle de lubrifiant sur les sièges de soupapes. (La soupape est la pièce métallique qui ouvre et ferme le passage des gaz dans la chambre à combustion) [31].

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.

Le plomb est ajouté à l'essence depuis les années 1920 pour deux raisons ; lubrifier les soupapes des moteurs et come un antidétonants pour éviter que le mélange air-essence n'explose trop tôt. Avec l'évolution des moteurs à essence (le plomb n'existe pas dans le diesel), 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. Le plomb représentait alors le tiers du poids des particules émises par les gaz d'échappement] [32].

**III.4.1.2. Effet des additifs au plomb sur l'enveniment et la santé**

Dans la Bio-toxicologie, le plomb est identifier come un agent très lipophile en raison de sa structure non-ionique et de la présence des quatre groupes éthyyles. Le fait que le plomb tétra éthyle se solubilise totalement et spontanément dans les hydrocarbures vient de la faible polarité des liaisons carbone-plomb. Son caractère lipophile le rend très bio-assimilable, via la chaîne alimentaire, ou via la peau (passage transcutané).

Le PTE est un polluant persistant due à sa très lente dégradation dans l'environnement. Aussi en se dégradant il libère du plomb qui est très toxique pour l'homme, les animaux (saturnisme animal) et la plupart des plantes. Parce que le plomb n'est pas biodégradable, il est l'un des sources de saturnisme pour l'Homme puisque il fait partie des polluants métallo-organiques persistants.

Il faut bien distinguer l'intoxication de la contamination au plomb. Il est question de contamination au plomb lorsqu'une exposition à ce métal engendre dans le sang un taux de plomb supérieur à la normale, sans provoquer de symptômes. Si la contamination est suffisamment importante pour provoquer des symptômes, on parle alors d'intoxication au

plomb. Le plomb est un métal lourd d'un gris bleuté et toxique pour l'humain. Lorsqu'il est ingéré, ses effets les plus graves s'exercent sur le système nerveux central mais il peut aussi atteindre les globules rouges et le système digestif.

Le plomb peut s'introduire dans le corps par la bouche ou les poumons. Le degré d'assimilation du plomb varie d'une personne à l'autre, selon notamment l'état de santé. 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.

Les adultes sont les principales victimes de contamination ou d'intoxication au plomb. Mais lorsque les jeunes enfants sont touchés, leur santé se trouve particulièrement en danger. De très faibles quantités de plomb peuvent entraver leur développement cognitif et causer des problèmes d'attention. L'inquiétude est d'autant plus grande que les jeunes enfants absorberaient de 5 à 10 fois plus de plomb que les adultes<sup>22</sup>. Leur habitude de tout porter à leur bouche pourrait expliquer en partie ce phénomène. En outre, une proportion importante du métal introduit dans leur corps, environ 25 %, reste en circulation et exerce ses effets neurotoxiques. À titre comparatif, chez les adultes, seulement 5 % à 10 % du plomb absorbé demeure en circulation. Le reste se fixe dans les os et les dents.

En Amérique du Nord et dans la plupart des pays industrialisés, la présence de plomb dans l'environnement a chuté depuis les années 1970. En effet, de nombreux pays ont restreint l'emploi du plomb, notamment dans l'essence, en raison de ses effets nocifs sur la santé. 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 fœtale. Une consommation journalière de 1 mg de plomb peut provoquer avec le temps la mort subite de l'homme [32].

### **III.4.2. Essence sans plomb**

Due à ces aspects effrayant la recherche pour des alternatives est nécessaire et rentable. L'un de ses solutions consiste à utiliser d'autre aditifs antidétonants pour fabriquer un carburant propre. L'essence sans plomb est une essence exempte de plomb qui possède un indice d'octane de 95 pour l'ordinaire et 98 pour le super insisté sur les additifs alcooliques ou bien oxygénés.

#### **III.4.2.1. Avantages d'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 (faiblement miscible à l'eau) et

de composés « oxygénés » (éthanol, éthers substitués...) plus ou moins solubles dans l'eau avec un couleur jaune très pâle, transparente, elle est fortement odorante, facilement inflammable et très volatile [33].

Les avantages de l'introduction de l'essence sans plomb dans les véhicules avec ou sans 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 l'eau
- Plus économique pour les automobilistes, en matière d'entretien (vidanges et services)

Par ailleurs, il faut noter que les essences sans plomb contiennent des quantités importantes de composants aromatiques qui sont aussi dangereux pour la santé [34].

### **III.4.3. Additifs oxygénés**

Les additifs oxygénés ont progressivement été introduits dans la composition des carburants automobiles dans les années 1970 en remplacement des alkyles de plomb, afin de réduire les émissions de plomb par les véhicules. À partir de 1992, l'Éthyl Tert-Butyl Éther (ETBE) a été utilisé fréquemment dans les essences françaises. Les additifs utilisés dans les essences commercialisées entre le milieu des années 1970 et 1992 sont mal connus. Il est probable que le Méthyl Tert-Butyl Éther (MTBE) a été utilisé souvent pendant cette période. L'ajout des additifs aux essences est effectué au niveau des dépôts secondaires, là où sont stockés les produits raffinés avant commercialisation. Les données disponibles sur les teneurs des additifs oxygénés dans les essences commercialisées en France sont parcellaires et exclusivement postérieures à 2000. Elles révèlent que les substances les plus fréquemment utilisées et présentes en plus forte teneur dans les essences sont l'ETBE, l'éthanol et, dans une moindre mesure, le MTBE.

Les additifs oxygénés de type éthers (MTBE, ETBE, TAME, DIPE) sont considérés comme volatils et très mobiles dans les eaux souterraines (car solubles, hydrophiles et globalement peu dégradables). En particulier, le MTBE se déplace plus rapidement dans les eaux souterraines que certaines substances fréquemment considérées dans les diagnostics (comme le benzène par exemple) et peut former des panaches de pollution plus longs et plus précoces que ceux associés aux substances usuellement recherchées.

Les alcools présentent un caractère très soluble, hydrophile et volatil et sont globalement dégradables. Ils présentent donc une forte mobilité dans les eaux souterraines et l'air, mais leurs possibilités de transfert sont limitées par leur cinétique de dégradation relativement élevée [35].

Les principaux additifs oxygénés sont listés dans le tableau (12)

**Tableau 11** : Principaux additifs oxygénés utilisés dans les essences en Europe

<b>Ether-oxydes</b>			
<b>Méthyl éthers</b>	<b>Ethyl éthers</b>	<b>Propyl éthers</b>	
<b>MTBE</b> : Méthyl ter-butyl éther	<b>ETBE</b> : Ethyl tert-butyl éther	<b>DIPE</b> : Ether diisopropylique	
<b>TAME</b> : Tert-amyl méthyl éther	<b>TAEE</b> : tert amyl éthyl éther		
<b>THxME</b> : tert-hexyl méthyl Ether	<b>THxEE</b> : ter-hexyl éthyl éther		
<b>Alcools</b>			
Méthanol	Ethanol	Butanol	TBA : Alcool butylique tertiaire

### III.4.3.1. Présentation de quelque substance

#### ➤ **Methyl tert-butyl ether (MTBE)**

Le MTBE est un composé organique de la famille des éthers est pratiquement le plus important produits industriellement, Il se présente sous la forme d'un liquide incolore à température et pression ambiantes (20°C et 101,3 hPa)

La fabrication du MTBE se fait principalement par addition de méthanol à de l'isobutène. Cette réaction intervient en phase liquide entre 30 et 100°C, sous légère surpression et sur résine échangeuse d'anions. Le MTBE et le méthanol forment un azéotrope. Le MTBE purifié peut être obtenu en utilisant la méthode de distillation sous pression réduite [36].

#### ➤ **Ethyl tert-butyl éther (ETBE)**

L'ETBE peut être synthétisé en faisant réagir le bioéthanol (47% v/v) et de l'isobutène (53% v/v) avec de la chaleur sur un catalyseur. Il peut être considéré comme un «bio-carburant». Le dioxyde de carbone (gaz à effet de serre) introduit dans l'atmosphère. En tant qu'additif à l'essence, l'ETBE a fait l'objet d'études approfondies sur son impact sur les gaz

d'échappement, les systèmes de post-traitement des gaz d'échappement, les émissions par évaporation, l'entreposage à froid, les matériaux utilisés dans les systèmes d'alimentation.

➤ **Ethanol**

Communément appelé simplement l'alcool ou les spiritueux, l'éthanol est également appelé alcool éthylique, et l'alcool à boire. C'est le principal type d'alcool présent dans les boissons alcooliques, produit par la fermentation des sucres par les levures. C'est une drogue psychoactive et l'une des plus anciennes drogues récréatives utilisées par les humains. Il peut provoquer une intoxication à l'alcool lorsqu'il est consommé en quantité suffisante. Au-delà de sa consommation, il est utilisé comme solvant, comme antiseptique, comme combustible et comme fluide actif dans les thermomètres modernes (post-mercure). C'est un liquide volatil, inflammable, incolore avec la formule structurelle  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , souvent abrégé en  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  ou  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  [37].

➤ **Méthanol**

Le méthanol est produit à partir du gaz naturel par transformation du méthane en gaz de synthèse ( $\text{CO}/\text{H}_2$ ) obtenu par reformage à la vapeur ou oxydation partielle plus par conversion de ce gaz en méthanol [15].

### **III.5. Consommation d'essence en Algerian**

Algérie consommé 12 million de tonnes de carburant par an, selon les données du ministre d'énergie et des Mines. La croissance de la demande national on carbure (gasoil et essence) dépasse la moyenne annuelle de 7%. En 2003, le pays consommait 7,5 million-de tonnes de carburant automobile tandis que en 2012, cette quantité est passée à près de 13,79 million de tonnes. Cette consommation est partagée comme suit :

- Essence Normale RON 89, éthyliée (900 000 Tonnes / An soit 30 % du marché)
- Essence Super RON 96, éthyliée (1,5 Million Tonnes / An soit 50 % du marché)
- Essence Sans plomb, RON 95 (600 000 Tonnes / An soit 20 % du marché).

Figure 10 présent la croissance de la consommation d'essence en Algérie dans le période 2003 jusqu'à 2013. Ce qui représente une forte hausse, dépassant les 70% en 9 ans [38].

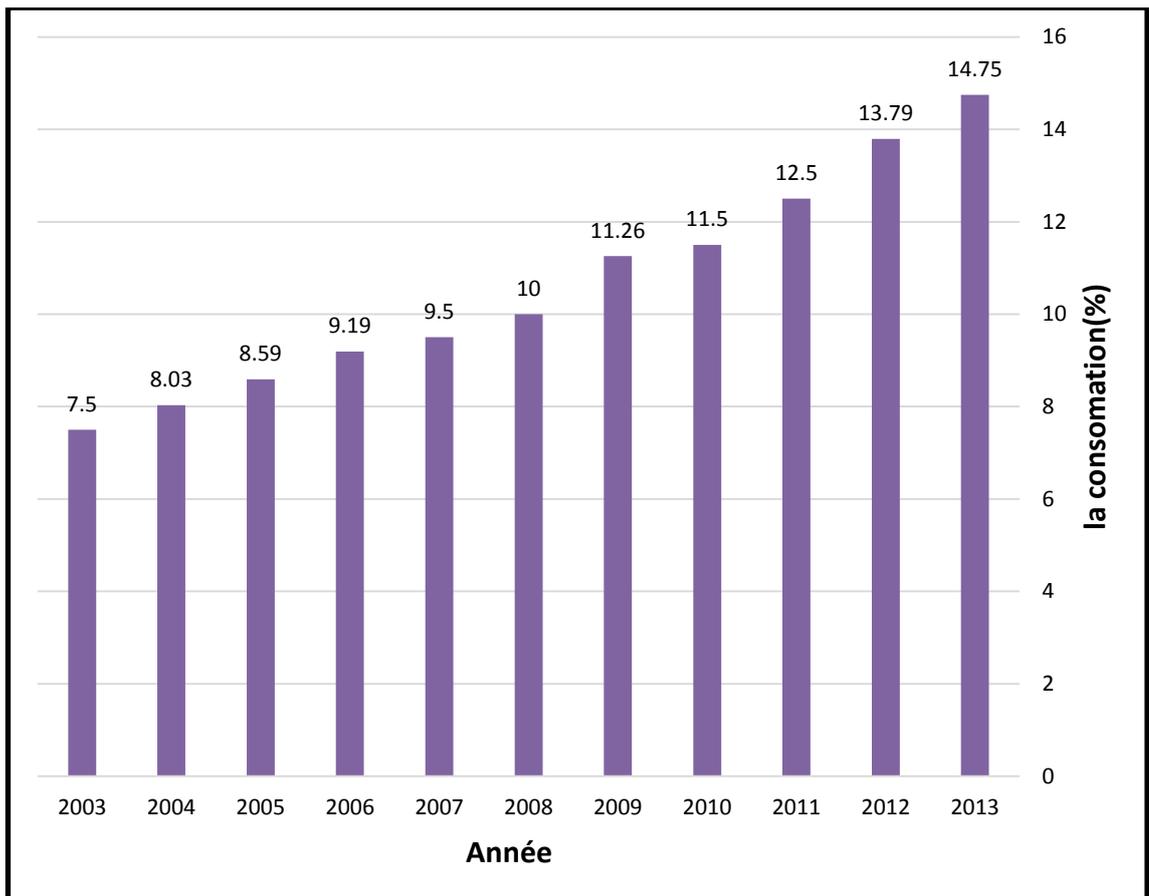


Figure 10 : Consommation d'essences en Algerian.

# **Chapitre IV**

## **Partie Expérimental :**

**Procédés, problématique et méthodes**

## Chapitre IV Partie Expérimental : Procédés, problématique et méthodes

### IV.1. Introduction

Les alkyles de plomb (plombplomb-tétraméthyl, plomb-triméthyléthyl, plomb-diméthyl-diéthyl, plomb-méthyltriéthyl et plomb-tétraéthyl) sont utilisés dans les essences depuis les années 1920 afin d'augmenter leur indice octane, améliorer l'efficacité de la combustion dans les moteurs et éviter les phénomènes de détonation.

Dans les années 1970, les impacts des émissions des véhicules ont fait l'objet de nombreuses études, qui ont démontré les effets néfastes du plomb sur l'environnement et surtout sur la santé humaine (effets sur le système nerveux central, la synthèse de l'hémoglobine, la reproduction, etc.). En conséquence, les alkyles de plomb ont progressivement été éliminés de la plupart des essences en Europe [35].

L'objectif de l'étude dans le cadre de la fin de notre projet d'étude est la faisabilité de produire une l'essence sans plomb qui répond aux besoins du marché et qui est orientée vers l'option la plus économique. Tenant compte des restrictions sur les opérations en cours, afin d'aboutir à une proposition permettant à Hassi Messaoud de produire de l'essence sans plomb. Cette approche vise à atteindre trois objectifs plus spécifiques :

#### **1. Application de la norme ISO 14000**

C'est une norme environnementale qui exige l'élimination totale de PTE "plomb-tétraéthyle" injecté dans les essences à partir de 2009, à cause de leurs impacts sur la nature. La famille de normes ISO 14000 donne des outils pratiques aux entreprises et aux organisations de tous types qui souhaitent maîtriser leurs responsabilités environnementales.

#### **2. Production d'une essence sans plomb à RHM2**

Produire une essence qui répond aux normes nationales avec les potentiels qui existe à la raffinerie de Hassi Messaoud en termes de produits et équipements.

#### **3. Satisfaction des besoins du Marché international**

Produire une essence sans plomb moins coûteuse avec des procédés économiques. Ces deux conditions peuvent être satisfaites par une grande production assurant la durabilité qui va encourager l'exportation vers les marchés internationaux.

## **Chapitre IV Partie Expérimental : Procédés, problématique et méthodes**

### **IV.2. Préparation de l'essence au niveau de la RHM2**

La fabrication de l'essence à RHM2 s'effectue à partir d'un mélange (réformât /gazoline) et d'autre additifs. Avec la qualité de mélange couramment utilisé il est impossible d'obtenir une essence normale avec un RON de 89 à 93 sans l'addition du PET (plomb). La stratégie pour améliorer la qualité de l'essence c'est de modifier ces composants pour avoir une optimum performance. Ce travail va concentrer principalement sur le reformat parce que il forme la majorité du mélange et la première étape consiste à suivre le procédé de la fabrication du reformat à l'RHM2.

#### **IV.2.1. Reformage catalytique au niveau de RHM2**

La station de reformage catalytique est composée de deux unités adjacentes. Le premier est spécialisé dans le prétraitement du Naphta (charge) tandis que le deuxième est consacré au reformage comme la figure 11 indique.

##### **IV.2.1.1. Unité de prétraitement**

Après la séparation du pétrole brut dans l'unité de topping, le naphta est collecté aux parties supérieures de la colonne avant d'être stocké dans des bacs. La charge de la section prétraitement provenant de ces bacs du naphta est mélangée au refoulement de la pompe de charge (GA301) avec un débit supérieur à 1000 Nm<sup>3</sup>/h d'hydrogène provenant du compresseur (GB 801A-B) du reforming.

Ce mélange (Naphta+H<sub>2</sub>) est préchauffé dans une batterie d'échangeurs (EA301A-B-C) par l'effluent de sortie du réacteur (K301) à environ 230°C, puis chauffé dans le four (BA301) jusqu'à 320°C (température nécessaire pour la réaction de désulfuration) avant de rentrer dans le réacteur catalytique (K301).

L'effluent de sortie du réacteur est refroidi à environ 40°C dans une batterie d'aéro-réfrigérants à air humidifié (EC302A-B) après avoir cédé ses calories à la charge dans une série d'échangeurs (EA301A-B-C et EA304), puis flashé dans le ballon séparateur FA301. La phase gazeuse est envoyée sous régulation de pression du ballon FA301 à 20 bars vers la torche ou le fuel gaz, tandis que la phase liquide est strippée dans une colonne (DA 301) de 28 plateaux à clapets après avoir été préchauffée à environ 95°C dans l'échangeur EA 304 par l'effluent de sortie du réacteur K301.

Le fond de la colonne (DA 301) est repris par la pompe GA303 pour être réchauffé à environ 220°C dans le four BA302 pour servir de charge au reforming. Les vapeurs de tête de la

## Chapitre IV Partie Expérimental : Procédés, problématique et méthodes

colonne DA301 sont refroidies dans une batterie d'aéro-réfrigérants à air humidifié (EC303A-B), puis condensées et séparées dans le ballon FA302. La phase gazeuse du ballon FA302 est envoyée sous régulation de pression du ballon à 7,5 bars vers torche ou vers fuel-gaz, pendant que la phase liquide est envoyée en totalité comme reflux de tête de la colonne à l'aide de la pompe GA302 [9].

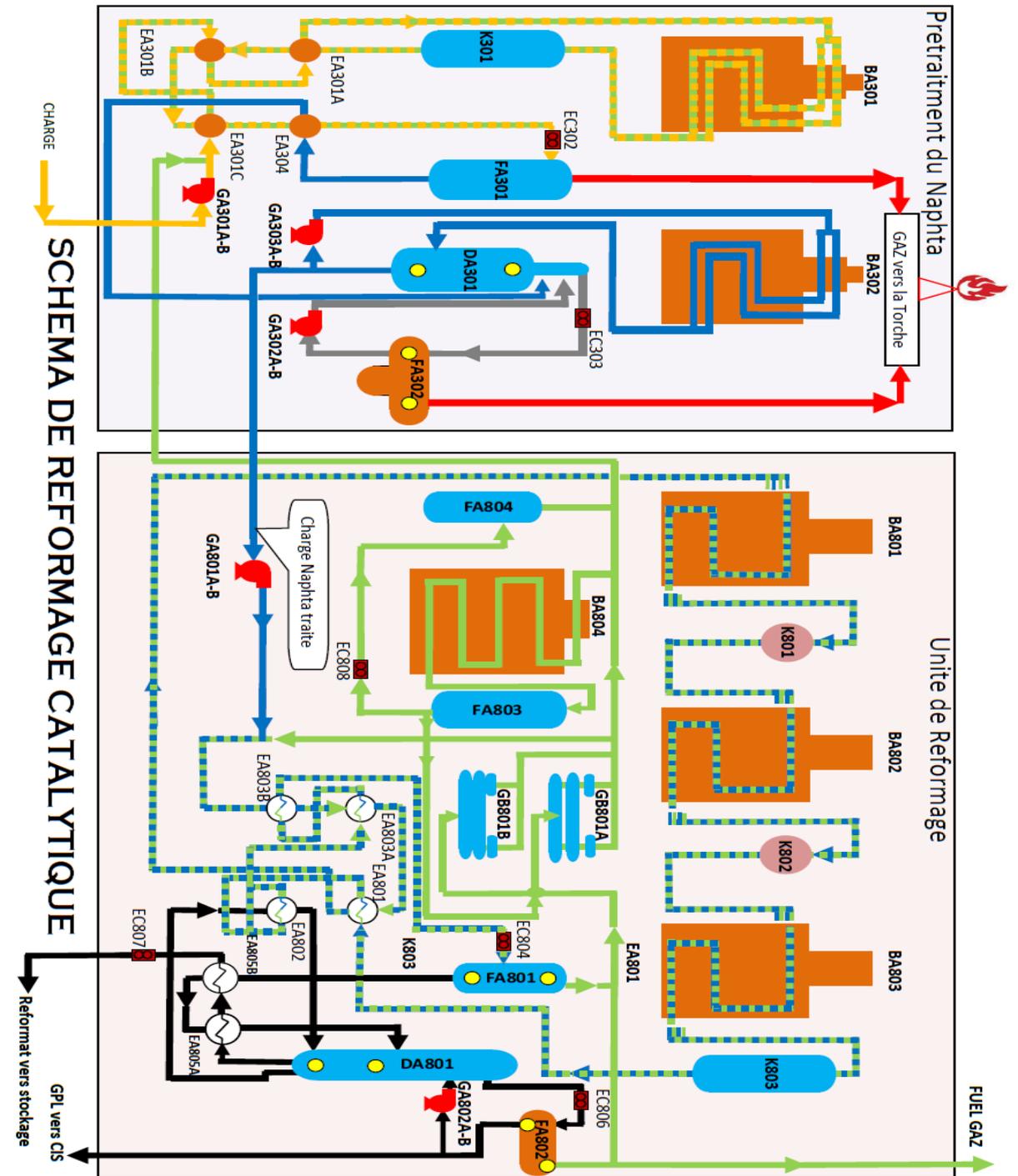


Figure 11 : Schéma de fabrication du reformat au RHM2

## Chapitre IV Partie Expérimental : Procédés, problématique et méthodes

### IV.2.1.2. Unité de reformage

La charge désulfurée est mélangée au refoulement de la pompe de charge GA801 avec ( $\sim 25.10^3 \text{ Nm}^3$ ) d'hydrogène provenant du compresseur volumétrique (GB801). Le mélange qui constitue la charge des réacteurs est préchauffé dans une série d'échangeurs (EA803 A-B et EA801) par échange thermique à  $\sim 390^\circ\text{C}$  avec les effluents des réacteurs, puis chauffée dans le premier four BA 801 à environ  $500^\circ\text{C}$  avant de pénétrer dans le premier réacteur K801, puis le même cycle successif : (BA802  $\rightarrow$  K802  $\rightarrow$  BA803  $\rightarrow$  K803). Ce processus étant endothermique c'est pour cela qu'il est nécessaire de réchauffer le mélange au cours de la réaction pour maintenir un niveau de température suffisant dans les réacteurs.

A la sortie du dernier réacteur (K803), les effluents sont d'abord refroidis à  $\sim 346^\circ\text{C}$  dans l'échangeur (EA801) pour céder leurs calories à la charge des réacteurs. Une partie des effluents est utilisée pour le rebouillage du fond de colonne dans le rebouilleur (EA802) à  $\sim 210^\circ\text{C}$  pour le réglage de la TVR du réformât. Les effluents mélangés sont refroidis à  $\sim 160^\circ\text{C}$  dans une batterie d'échangeurs (EA803A-B) pour céder leurs calories à la charge, puis refroidis dans une batterie d'aéro-réfrigérants à air humidifié (EC804 A-B) avant d'être flashés dans un ballon séparateur vertical (FA801).

La phase gazeuse riche en hydrogène ( $\sim 80\%$ ) qui sort au tête du ballon (FA801) est reprise par les compresseurs volumétrique (GB801A/B). La majorité du gaz recyclé est envoyé sous pression contrôlé (20 bars) vers l'unité de prétraitements pour être mélangé avec la charge au refoulement de la pompe de charge (GA301A-B). Le reste du gaz recyclé est mélangée avec la charge Naphta au refoulement de la pompe de charge (GA801A/B).

Le stockage d'hydrogène nécessaire au démarrage de l'unité de reforming se fait dans un ballon **FA 807** d'une capacité de  $50 \text{ Nm}^3$  à l'aide d'un compresseur volumétrique à membrane (GB 802) quand la pression du ballon chute au-dessous de 45 bars.

Au pied du ballon (FA801), la phase liquide (réformât non stabilisé) est préchauffée à  $\sim 150^\circ\text{C}$  dans une batterie d'échangeurs (EA805A-B) avant d'être introduit au fond de la colonne de stabilisation (DA 801). Le reformat est stabilisée dans cette colonne de 29 plateaux à clapets, puis envoyée au stockage après refroidissement par un aéro-réfrigérant à air humidifié (EC807). Le rebouillage fond de colonne DA 801 se fait par une partie des effluents sorties réacteurs dans le rebouilleur EA801 à  $\sim 210^\circ\text{C}$  sous contrôle d'une TRCV (vanne à 03 voies) pour le réglage de la tension de vapeur du réformât.

## Chapitre IV Partie Expérimental : Procédés, problématique et méthodes

Les vapeurs de tête de la colonne de stabilisation (DA801) sont refroidies dans une batterie d'aéroréfrigérants à air humidifiés (EC806 A-B) puis condensées et séparées dans le ballon (FA802). La phase gazeuse est envoyée sous régulation de pression du ballon à 15 bars vers fuel gaz ou vers torche. Tandis que la phase liquide est divisée en deux parties. Une partie est envoyée comme reflux de tête à l'aide de la pompe (GA802) et l'autre partie est envoyée au CIS (3ème étage) ou vers torche [9].

### IV.2.1.3. Essais essentiel au niveau laboratoire d'RHM2

Tous les produits finis, semi-finis ou à l'état brut ainsi que les utilitaires (les eaux) vont subir plusieurs contrôles (analyse Physico-chimiques) pour assurer leur qualité. Le laboratoire délivre les certificats de qualité conforme aux spécifications liées aux normes internationales.

Après la fabrication de reformat il est expédié vers les bacs de stockage. Certains tests de contrôle de la qualité sont effectués durant la journée pour assurer une bonne qualité des produits fabriqués à RMH2.

Les analyses effectuées en ce qui concerne (Réformât, naphtha, gasoline, essence) sont :

1. **Contrôle (topping, reforming) :** deux fois par jour à (6 :00 et 18 :00) h.
  - Densité : (Réformât, naphtha, gasoline)
  - Tension du Vapeur Reid (TVR) : (Réformât, gasoline)
  - La distillation ASTM : (Réformât, naphtha, gasoline)
2. **Contrôle jet :** (analyses réservoirs de stockage), chaque jour à 10 :00 h.
  - Densité : (Réformât, naphtha, gasoline)
  - Tension du Vapeur Reid (TVR) : (Réformât, gasoline)
3. **Contrôle produits fini de livraison :** (essence), Lorsque le réservoir est plein.
  - L'indice d'octane (RON)
  - Densité
  - Tension du Vapeur Reid (TVR)
  - La distillation ASTM

**Remarque :** ils sont faits l'indice d'octane pour le reformat selon la demande (cas de préparation l'essence)

## Chapitre IV Partie Expérimental : Procédés, problématique et méthodes

Les caractéristiques de deux constituants de base (réformât/gazoline) ainsi que leurs valeurs limitent sont regroupées dans le tableau 13, Ces analyses sont faites le 05/05/18.

**Tableau 12 :** Analyse de réformât et gazoline au laboratoire

<b>Produits</b> <b>caractéristiques</b>	<b>réformât</b>	<b>gazoline</b>
<b>RON</b>	86	/
<b>D<sup>15</sup><sub>4</sub></b>	0.7636	0.675
<b>TVR (bar)</b>	0.470	0.650



**Figure 12 :** Laboratoire de contrôle de qualité au RHM2

### IV.2.2. Procédé de mélange (blending)

Le « Blending » c'est l'opération finale dans la préparation de l'essence. Dans cette opération la formulation de l'essence est calculer, préparer puis tester sur le moteur CFR avant d'être accepte pour l'expédition à grande échelle pour NAFTAL. Figure 13 présent le schéma pour le procédé de mélange (blending).

Les essences avec plomb vendu sont classées selon leur indice d'octane comme suit:

1. Essence normal (RON= 90)
2. Essence supercarburant (RON= 95)

Des calculs bien assures sont effectuer pour déterminer la quantité appropriée qui doit être prise de chaque constituant (reformat, gazoline, aditifs). Tableau 14 présent Le rôle est

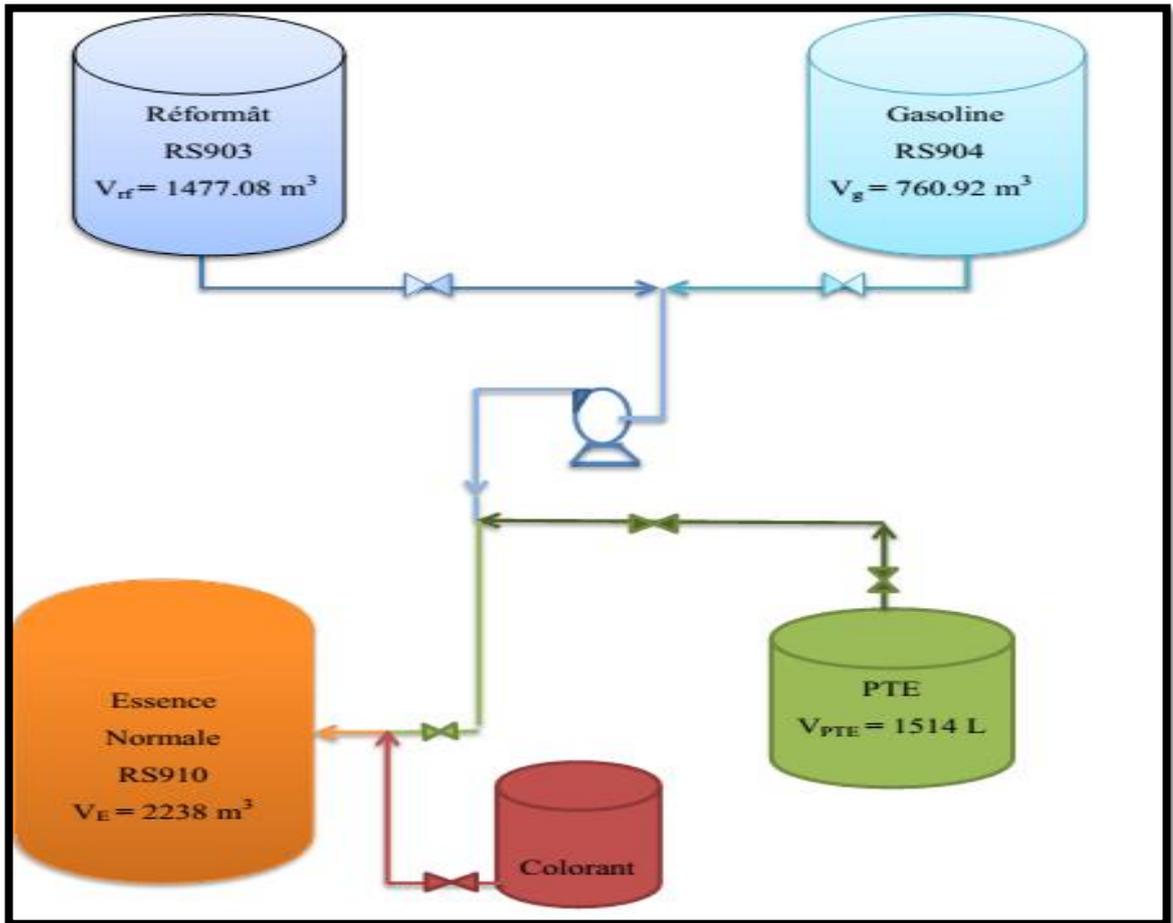
## Chapitre IV Partie Expérimental : Procédés, problématique et méthodes

l'origine de chaque constituant. Au sein de la RHM2 l'essence normale et supercarburant sont préparés en faisant un mélange de reformat et gazoline de taux bien déterminés et une quantité de plomb tétra éthyle (PTE) pour obtenir l'indice d'octane voulu.

**Tableau 13 :** Caractéristiques des constituants d'essences

Constituant	Origine	Rôle
Reformat	Unité de reformage catalytique	Composant de base
Gazoline	Unité de distillation atmosphérique	Ajuster la tension de vapeur Reid
Plomb tétraéthyle* (PTE)	Unité de stockage et utilités	Additif lubrifiant, amplificateur de RON

\*La concentration du PTE dans la formulation est nommée le taux d'éthylation.



**Figure 13 :** Schéma du procédé de blending (préparation de l'essence)

## Chapitre IV Partie Expérimental : Procédés, problématique et méthodes

### IV.2.2.1. Calcul de la composition

Dans un carburant composée de deux hydrocarbures A et B, l'indice d'octane d'un hydrocarbure  $RON_A$  peut être calculé par la relation [39] :

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

D'où :

**$RON_{AB}$  : Indice d'octane du carburant**

**$RON_A$  : Indice d'octane de l'hydrocarbure A**

**$RON_B$  : Indice d'octane de l'hydrocarbure B**

**x : Fraction volumique de l'hydrocarbure A**

Cette Méthode de Calcul peut être aussi appliqué pour déterminer les proportions des différentes composantes dans l'essence.

$$RON_{Essence} = X_{reformat} \times RON_{reformat} + X_{gazoline} \times RON_{gazoline} \dots\dots (1)$$

$$X_{reformat} + X_{gazoline} = 1 \dots\dots\dots (2)$$

La procédure de calcul passe par les étapes suivantes :

1. Détermination de RON désiré du mélange, ( $RON= 89$  ; l'essence normale)
2. Calcul du  $X_{reformat}$  à partir de l'équation (1) et (2).

Donc :

$$X_{reformat} = \frac{(RON_{Essence} - RON_{gazoline})}{(RON_{reformat} - RON_{gazoline})} = \frac{89 - 79}{94.1 - 79} = 0.66$$

Alors la fraction de la gazoline ( $X_{gazoline}$ ) vas être  $(1 - X_{reformat}) = 0.34$

Selon les analyses effectuées au laboratoire des composant d'essence incluse dans le Tableau 13, le  $RON_{reformat} = 86$  et la densité  $d_4^{15}$  de la gazoline = 0.675.

3. Déterminer le RON de la gazoline éthyle (avec PTE)

On utilise l'abaque I (Annexe A) pour déterminer l'indice d'octane de la Gazoline éthylé (qui contient du PTE) à partir de la densité de gazoline ( $d_4^{15}$ ) et la teneur de plomb tétra éthyle fixée (0.4 ‰). La valeur obtenu par l'intersection donne un  $RON_{gazoline/PTE} = 79$ .

4. Déterminer le  $RON_{reformat/PTE}$  du reformat éthyle (avec PTE)

## Chapitre IV Partie Expérimental : Procédés, problématique et méthodes

A partir de l'indice d'octane qui se trouve au laboratoire ( $RON_{\text{reformat}} = 86$ ) et 0.4 ‰ de PTE, On utilise l'abaque II (Annexe B) pour déterminer l'indice d'octane du reformat ethylé ( $RON_{\text{reformat/PTE}}$ ).

La valeur indiquée par l'intersection à l'abaque II a donné un  $RON_{\text{reformat/PTE}} = 94.1$

### 5. Calcule des volumes de dosage

Selon les certificats du jaugeage des bacs de stockage on peut connaître le volume de n'importe quelle cote (hauteur du bac déterminé par le jaugeage manuel). Pour le bac d'essence (RS910), on a :

- Cote de restitution = 364 mm  $\rightarrow$  70 m<sup>3</sup> (le reste d'essence dans le bac)
- Cote finale de préparation = 11700 mm = 2308 m<sup>3</sup> (Annexe C)

Donc, le volume à préparer pour l'essence est  $V_E = 2238 \text{ m}^3$  (2308 – 70)

Pour les volumes de reformat  $V_{rf}$  et le volume de gazoline  $V_g$  à ajouter, on peut les déterminer par :

$$\begin{cases} V_{rf} = x_{rf} \times V_E \\ V_g = x_g \times V_E \end{cases} \iff \begin{cases} V_{rf} = 0.66 \times 2238 = 1477.08 \text{ m}^3 \\ V_g = 0.34 \times 2238 = 760.92 \text{ m}^3 \end{cases}$$

### 6. Conversion du volume $V_{rf}$ à la cote

Coté d'arrêt réformât au bac (RS910) :  $1477.08 + 70 = 1547.08 \text{ m}^3 \rightarrow \underline{7845 \text{ mm}}$

### 7. Calcule de la quantité de PTE

A partir de la règle utilisée pour éthylation d'essence automobile, on détermine la quantité de PTE (Annexe D). L'identification sur le disque d'éthyle est présentée dans le tableau 15

**Tableau 14 :** Quantité du PTE utilisé pour l'essence à partir de la règle

Quantité	Volume d'Essence (m <sup>3</sup> )	Mass de PTE (kg)
Les milliers	2000	2147
Les centaines	200	215
Les dizaines	38	41.04
Totale	2238	2403.04

### 8. Conversion de la masse de PTE à injecter en volume

Sachant que la densité de la plombe tétra éthyle égal à 1.587 on peut calculer le volume du PTE à utiliser dans le mélange.

## Chapitre IV Partie Expérimental : Procédés, problématique et méthodes

$$V_{PTE} = \frac{m_{PTE}}{d_{PTE}} = \frac{2304.04}{1.587} = 1514L$$

### 9. Les caractéristiques de la formulation

Lorsque on combine tous les calculs précédent on peut avoir les caractéristiques des composant de l'essence comme tableau 16 la présenter.

**Tableaux 15 :** Caractéristique de réformât et gazoline pour produire essence plombé

<b>Produits</b>			
<b>Caractéristiques</b>	<b>Réformât</b>	<b>Gasoline</b>	<b>Essence*</b>
<b>NO</b>	94.1	79	89
<b>D<sup>15</sup><sub>4</sub></b>	0.7636	0.675	0.7348
<b>TVR (bar)</b>	0.470	0.650	0.530

La conformité de ces calcule peut être compare avec le certificat de qualité d'essence normal (back RS 910) à l'annexe E. Le dosage de chaque composant est présenté dans la figure 12.

### IV.3. Problématique

L'élimination totale du plomb de l'essence est une exigence imposée par les nouvelles normes antipollution référencées ISO14000. Les pays développés comme les États-Unis, le Canada et de nombreux autres pays réussissent depuis longtemps à éliminer le plomb de l'essence à indice d'octane élevé (RON 98).

Cependant, jusqu'à présent, la nouvelle raffinerie Hassi Messaoud n'a pas été en mesure de produire de l'essence sans plomb en raison des problèmes techniques qui l'entravent.

- **Problème 1 : éviter le plomb tétra éthyle comme un additif**

L'essence produite sans ajout du PTE présente un indice d'octane faible (RON 78). Par contre, l'addition de PTE permet d'augmenter l'indice d'octane à RON 89 soit un gain de 11 unités en octane comme indiqué dans le tableau 17.

**Tableau 16 :** Montre l'influence du PTE sur l'indice d'octane.

<b>Rapport Reformat/ Gazoline (%)</b>	<b>66/34</b>	<b>66/34</b>
Indice d'octane	78	78
% PTE	0	0.4
RON d'essence	78	89
Gain en RON	0	11

## Chapitre IV Partie Expérimental : Procédés, problématique et méthodes

- **Problème2 : performance du catalyseur de reformage catalytique (actuel)**

La référence commerciale du catalyseur utilisée dans RHM2 est le PROCATALYSE RG451 qui se caractérise par sa sensibilité aux impuretés, composés azotés, oxygénés et soufrés et métaux. Le catalyseur a atteint la limite de ses performances maximale (fin de vie). Par conséquence cette désactivation rapide par comparaison aux paramètres de design à affecter la qualité du reformat comme indique le tableau 18.

**Tableau 17 : Performance du catalyseur actuel RG 451**

<b>cas</b> <b>caractéristique</b>	<b>Reformat design</b>	<b>Reformat actuel</b>
<b>RON</b>	95	86-82
<b>TVR</b>	0.273	0.470
<b>d<sup>15</sup><sub>4</sub></b>	0.795	0.7636
<b>Durée de cycle</b>	10 mois	7-8 mois

### IV.4. Méthodes à envisager pour formuler l'essence sans plomb

En raison des problèmes précédemment proposés, nous essaierons de trouver des solutions appropriées et de vérifier si elles sont positives dans les stratégies suivantes :

**IV.4.1. Stratégie 01 :** Changement le PTE comme un additif pour formuler l'essence sans plomb sans changement du catalyseur.

La combustion de l'essence requiert l'ajout d'additifs favorisant au mieux cette étape. Ces additifs inhibent les réactions d'oxydation des composés organiques et rallongent le délai d'auto-inflammation des carburants. Les alkyles de plomb étaient autrefois ajoutés aux essences afin d'obtenir la valeur d'indice d'octane requise.

Néanmoins, l'obligation de produire des voitures disposant d'un pot catalytique à partir de 1970 a vu l'apparition de nouveaux composés. Les alkyles de plomb, néfastes pour les catalyseurs et l'environnement, ont de fait été remplacés par des éthers-carburants tels que le méthyl tert-butyl éther (MTBE), dans un premier temps, puis l'éthyl tert-butyl éther (ETBE) en Europe (France, Espagne, Allemagne, Belgique...) [35].

## Chapitre IV Partie Expérimental : Procédés, problématique et méthodes

**Tableau 18** : Caractéristique principales des additifs [40], [41].

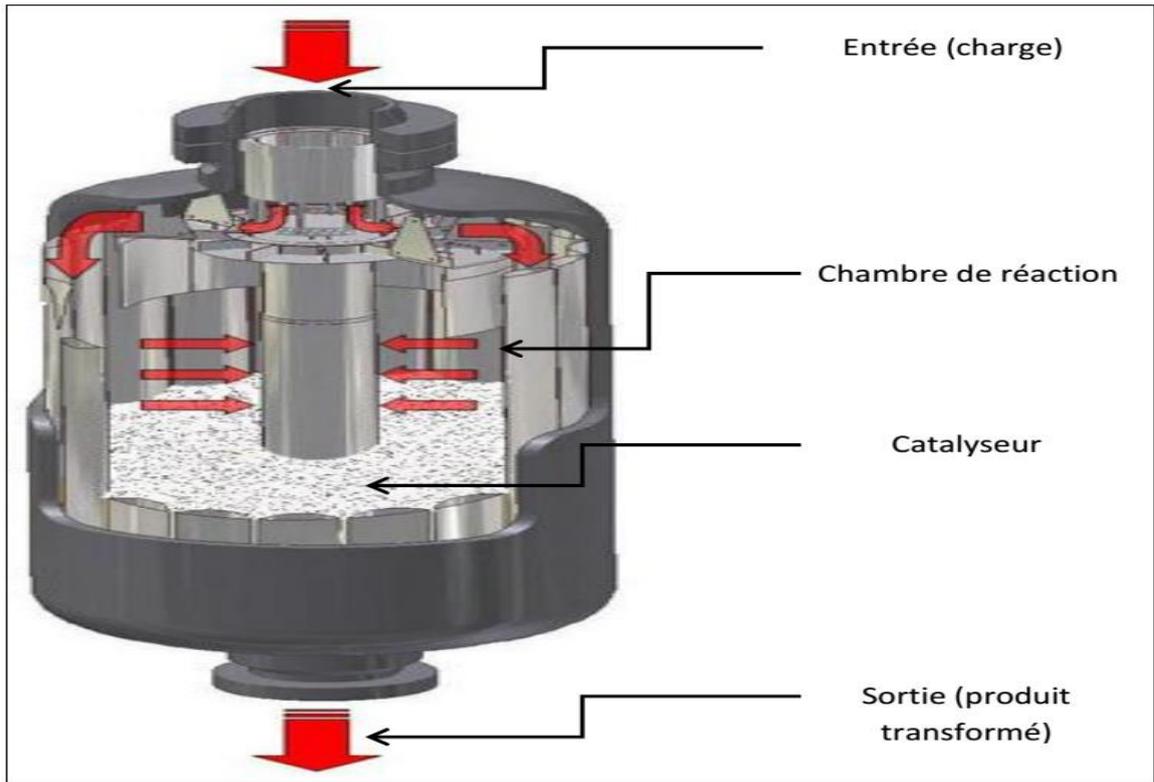
Additif caractéristiques	Méthanol	Ethanol	MTBE	ETBE
Structure	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O H	CH <sub>3</sub> OC(CH <sub>3</sub> ) 3	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O(CH <sub>3</sub> ) 3
Masse molaire	32.04	46.07	88.15	102.18
Point d'ébullition (°C)	64.7	78.3	55.2	72.8
Solubilité dans l'eau (g.L-1)	totale	Totale	48	12
Densité (kg.L-1) à 20 °C	0.79	0.79	0.74	0.74
Pression de vapeur en mélange (bar)	3.7	2	0.55	0.40
RON	126	120	118	117
Taux limite d'incorporation (% vol)	3	5	15	15

**IV.4.2. Stratégie 02** : Formulation d'une essence sans plomb avec changement de la charge catalytique actuel.

### IV.4.2.1. Catalyseur de reformage catalytique (RG451) :

Le catalyseur (RG451) de reforming aux niveaux de l'RHM2 comporte les caractéristiques suivantes :

1. 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.
2. 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 [12].



**Figure 14 :** Structure d'un réacteur utilisé pour les procédés de reforming et d'isomérisations catalytiques.

Les caractéristiques techniques de ce catalyseur sont :

**Tableau 19 :** Caractéristique du catalyseur RG 451 (catalyseur monométallique) [12].

Caractéristique	Identification
Type	RG 451
Forme	Bille
Diamètre	1.8 mm
Densité de remplissage	$0.71 \pm 0.05$
Teneur en platine	0.35 % Pds
Métaux lourd	125 ppm
Support	$Al_2O_3$
RON (design)	95

# **Chapitre V**

## **Résultats et discussions**

**Formulation de l'essence sans plomb**

## Chapitre V Résultats et discussions Formulation de l'essence sans plomb

### V.1. Etude de stratégie 01

#### V.1.1. Choix de l'additif :

Parmi les additifs listés dans le tableau 19 (chapitre IV) et leur caractéristiques, nous avons choisi entre deux additifs, l'éthanol et l'ETBE.

- le choix de l'ETBE se justifie par le fait qu'il présente un meilleur indice d'octane que l'éthanol et le MTBE, aussi une meilleure tension de vapeur, une meilleure solubilité dans l'eau et une volatilité inférieure que l'éthanol. En ce qui concerne sa nocivité, quelques études de laboratoire réalisées aux USA indiquent que l'inhalation d'ETBE n'a aucun effet toxique sur les rats [42]. L'ETBE ainsi est actuellement la filière d'utilisation du bioéthanol la plus largement développée en Europe malgré que il n'est pas disponible en Algérie et son coût est très élevée (1088.00-1118.00 USD) [43].
- On peut dire que l'éthanol est considéré comme une matière première pour la synthèse de l'ETBE (45% de la réactif chimique). Puisque il possède les mêmes avantages que l'ETBE en termes de gain d'indice d'octane, nous l'avons choisi comme un autre additif pour l'essence sans plomb. Mais avec une vision économique (disponible et moins coûteuse que l'ETBE)

Par la méthode de substitution des pourcentages volumiques des différents constituants de l'essence (réformât, gazoline, ETBE), on fait des calculs à partir de la loi linéaire du mélange (voir l'équation 1 chapitre IV) pour essayer d'obtenir une essence sans plomb conforme aux normes.

Les tableaux ci-dessous récapitulent les résultats de calculs de quantité des produits nécessaires pour la production d'essence sans plomb sans changement du catalyseur avec les deux additifs l'ETBE et le méthanol. (Annexe G)

**Tableau 20 :** Effet d'utiliser l'ETBE comme additif sur la qualité de l'essence sans plomb

	Reformat	Gazoline	ETBE	Essence S.P	Conformité
	<b>SANS CHANGEMENT DE CATALYSEUR</b>				
<b>Mélange A(%)</b>	<b>79.03</b>	<b>12.95</b>	<b>8.02</b>	<b>100.00</b>	
<b>TVR (bars)</b>	0.47	0.65	0.40	<b>0.49</b>	•
<b>RON (Actuel)</b>	86.00	63.00	117.00	<b>85.51</b>	○
<b>Densité</b>	0.76	0.68	0.74	<b>0.75</b>	•
<b>Mélange B(%)</b>	<b>82.01</b>	<b>11.05</b>	<b>6.94</b>	<b>100.00</b>	
<b>TVR (bars)</b>	0.47	0.65	0.40	<b>0.49</b>	•

## Chapitre V Résultats et discussions Formulation de l'essence sans plomb

<b>RON (Actuel)</b>	86.00	63.00	117.00	<b>85.61</b>	○
<b>Densité</b>	0.76	0.68	0.74	<b>0.75</b>	●
● <b>Conforme</b>			○ <b>Non conforme</b>		

**Tableau 21 :** Effet d'utiliser l'éthanol comme additif sur la qualité de l'essence sans plomb

	<b>Reformat</b>	<b>Gazoline</b>	<b>Ethanol</b>	<b>Essence S.P</b>	<b>Conformité</b>
	<b>SANS CHANGEMENT DE CATALYSEUR</b>				
<b>Mélange D(%)</b>	<b>81.00</b>	<b>14.00</b>	<b>5.00</b>	<b>100.00</b>	
<b>TVR (bars)</b>	0.47	0.65	2.00	<b>0.57</b>	●
<b>RON (Actuel)</b>	86.00	63.00	120.00	<b>84.48</b>	○
<b>Densité</b>	0.76	0.68	0.79	<b>0.75</b>	●
<b>Mélange D(%)</b>	<b>82.04</b>	<b>13.96</b>	<b>4.00</b>	<b>100.00</b>	
<b>TVR (bars)</b>	0.47	0.65	2.00	<b>0.56</b>	●
<b>RON (Actuel)</b>	86.00	63.00	120.00	<b>84.15</b>	○
<b>Densité</b>	0.76	0.68	0.79	<b>0.75</b>	●
● <b>Conforme</b>			○ <b>Non conforme</b>		

D'après les résultats obtenus dans les tableaux (21 et 22), on conclue qu'on ne peut pas produire une essence sans plomb d'indice d'octane 95 sans changer le catalyseur actuel malgré on a changé l'additif (PTE).

### V.2. Etude de stratégie 02

#### V.2.1. Optimisation de choix de catalyseur :

Pour éviter des changements radicaux dans les équipements (réacteur, pompe) de l'unité de reformage, le choix du nouveau catalyseur doit satisfaire les critères suivants :

##### V.2.1.1. Caractéristique structural du catalyseur :

Ce critère concentre sur la morphologie du catalyseur comme un matériau actif chimiquement

- Propriétés texturales :

Diamètre de gain : pour faciliter l'accès des réactifs aux sites actifs répartis sur la surface des pores des particules. La diminution de diamètre des grains est le moyen le plus efficace pour augmenter le contact avec la surface. La surface spécifique : pour avoir un transfert de masse équilibré entre la charge et la surface des grains, la surface d'échange doit être importante.

## Chapitre V Résultats et discussions Formulation de l'essence sans plomb

- Propriétés structurales :

Le rapport Pt/Rh : ce rapport est déterminé à partir de la nature de charge. En général :

- **Pt/Rh** = 1 pour les charges non sulfurés.
- **Pt/Rh** < 1 pour les charges sulfurées [16].

### V.2.1.2. Caractéristique de la charge (Naphta) design :

Le catalyseur choisi doit traiter et convertir rentablement des charges avec des caractéristiques identiques ou proches de ces données présentés dans le tableau

**Tableau 22** : Naphta produit par l'unité de topping RHM2

Composition chimique				Propriétés physiques		
Soufre	Paraffines	Naphtènes	Aromatiques	ASTM C°		Densité à 15 C°
%	% vol	% vol	% vol	PI	PF	à 15 C°
Des traces	60.7	32.6	6.7	98	160	0.7437

### V.2.1.3. Paramètres opératoire du process (design) :

La capacité de production et de fabrication de l'essence à RHM2 est pré-déterminée, le catalyseur doit assurer un bon fonctionnement avec les conditions opératoires de l'unité de reformage catalytique qui sont listées dans le tableau 24

**Tableau 23** : Conditions opératoires de l'unité de reformage catalytique

Température (C°)	Pression (bar)	Débit T/an
545	25	100000

### V.2.2. Caractéristique des catalyseurs proposés

Le coût économique des procédés catalytiques du raffinage est étroitement dépendant des propriétés et plus spécifiquement des caractéristiques du catalyseur, car la qualité d'un catalyseur est directement liée à son prix. L'utilisateur, le bailleur de procédé et le fabricant du catalyseur donnent beaucoup d'importance au contrôle des caractéristiques économiques du catalyseur. Il est aussi important de maîtriser les procédés de fabrication du catalyseur tout en assurant une reproductibilité de même matière après le vieillissement.

Selon le tableau ci-dessous, nous avons présenté les caractéristiques de deux catalyseurs (PR-15 et PR-36) qui remplacent notre catalyseur actuel (RG 451).

## Chapitre V Résultats et discussions Formulation de l'essence sans plomb

**Tableau 24 :** Caractéristiques des catalyseurs PR-15 et PR-36 (catalyseurs bimétallique).

PROPRIETES TYPIQUES	PR-15	PR-36
Platine, Rhénium et promoteur sur alumine de haute pureté		
Extrudâtes cylindriques		
Diamètre	1,6 mm	1/16 -1/12 po
Platine (Pt)	0,25% en poids	0,23% en poids
Rhénium (Rh)	0,25% en poids	0,37% en poids
Surface spécifique	200 m <sup>2</sup> / g	210 m <sup>2</sup> / g
Densité de chargement de la chaussette	640 kg / m <sup>3</sup>	39 - 40 lb / pi3
densité de chargement dense	750 kg / m <sup>3</sup>	45 - 47 lb / pi3

On a choisi PR-15 par ce que il satisfait les conditions président et il a des paramètres identique au catalyseur actuellement utilisé RG 451 dans l'RHM2.

### V.2.3. Description des catalyseurs (PR-15, PR-36)

Le PR-15 et Le PR 36 sont recommandé pour les procédés de reformage catalytique semi-régénératif ou cyclique. Ce catalyseur est utilisé dans des unités de reformage semi-régénératives ou cycliques. Ils sont utilisés dans la fabrication des carburants ou les réformateurs BTX.

#### ➤ PR-36

Le PR 36 est un catalyseur de reformage extrudé contenant du platine / rhénium de la plus haute valeur, fabriqué sur une base d'alumine de haute pureté. Le catalyseur est conçu pour fournir une combinaison de stabilité améliorée (longueur de cycle substantiellement plus longue) et de plus grand rendement en hydrogène et reformat. Lorsqu'il est appliqué dans des unités avec un contaminant d'alimentation approprié. En effet, plus le taux de coéfaction du catalyseur PR 36 est bas, plus le raffineur dispos d'une plus grande souplesse de fonctionnement pour générer des profits plus élevés. La base d'alumine de haute pureté utilisée pour fabriquer le catalyseur fournit un support capable de résister à de multiples régénérations [44].

#### ➤ PR-15

Le PR-15 est un catalyseur de reformage contenant du platine / rhénium. Il est offert comme un extrudât cylindrique. Le support de catalyseur est conçu pour être hydro-thermiquement stable pour une régénération fréquente avec une faible perte de surface. Le support de



## Chapitre V Résultats et discussions Formulation de l'essence sans plomb

$$q = \frac{D}{VVH} = \frac{15379}{2.9} = 6686.52$$

La quantité totale de catalyseur est de 6686.52 Kg

La répartition (massique) de la charge catalytique dans les réacteurs K801, K802, K803. Sont données dans le tableau 27

**Tableau 26 :** Répartition du catalyseur dans les réacteurs.

Réacteurs	K801	K802	K803
Répartition	15 %	25 %	60 %
Quantité totale	6686.52 Kg		
Quantité du catalyseur (Kg)	1002.98	1671.63	4011.91

### V.2.4.2. Détermination du volume occupé par le catalyseur PR-15:

Sachant la mass exact du catalyseur on peut calculer le volume occupe par le catalyseur dans les différent réacteurs.

$$d = \frac{m}{V}$$

Avec :

**d:** densité de remplissage (kg/l), **m :** masse du catalyseur (kg), **V:** volume occupé (l)

#### 1. Le réacteur K801 :

$$V = \frac{1002.98}{0.75} = 1337.3L = 1.34 \text{ m}^3$$

Le catalyseur occupe un volume de  $V = 1.34 \text{ m}^3$  dans le premier réacteur k801.

#### 2. Le réacteur K802 :

$$V = \frac{1671.63}{0.75} = 2228.8 \text{ L} = 2.23 \text{ m}^3$$

Le catalyseur occupe un volume de  $V = 2.23 \text{ m}^3$  dans le deuxième réacteur k802.

## Chapitre V Résultats et discussions Formulation de l'essence sans plomb

### 3. Le réacteur K803 :

$$V = \frac{4011.91}{0.75} = 5349.2 \text{ L} = 5.35 \text{ m}^3$$

Le catalyseur occupe un volume de  $V = 5.35 \text{ m}^3$  dans le troisième réacteur k803.

D'après le tableau ci-dessous (28), on constate que les réacteurs K801, K802 et K803 ont les volumes qui peuvent supporter cette quantité du catalyseur (6686.52Kg).

**Tableau 27 :** Quantité du catalyseur dans chaque réacteur

Réacteurs	K801	K802	K803
Qtte du catalyseur [Kg]	1002.98	1671.63	4011.91
Densité de remplissage [Kg/l]	0.75		
Volume occupé du catalyseur PR-15 (m <sup>3</sup> )	1.34	2.23	5.35
Volume occupé du catalyseur RG451 (m <sup>3</sup> )	1.34	2.26	5.41
Volume total	2.7	4.41	7.52

#### V.2.4.3. Volume total de support

La distribution des supports d'alumine dans les réacteurs K801, K802, K803 est donnée par le tableau 29.

**Tableau 28 :** Distribution des supports d'alumine dans les trois réacteurs

Réacteurs	K801	K802	K803
Alumine 3/4" (m <sup>3</sup> )	0.342	0.590	0.393
Alumine 1/4" (m <sup>3</sup> )	0.27	0.374	0.348
Alumine 3/4" (m <sup>3</sup> )	0.231	0.334	0.471
Alumine total (m <sup>3</sup> )	0.843	1.298	1.212
Volume vide (m <sup>3</sup> )	0.517	0.882	0.958

Le volume vide peut être calculé par l'équation

$$V_{vide} = V_{Total} - (V_{Catalyseur} + V_{AL2O3})$$

Donc d'après le tableau (10), on remarque que les réacteurs peuvent supporter les volumes de ce nouveau catalyseur (PR-15).

## Chapitre V Résultats et discussions Formulation de l'essence sans plomb

### V.2.5. Contraintes liées à la production de l'essence sans plomb :

Pour fabriquer une essence sans plomb de RON= 95 avec une TVR = 0.650 bars, par une gazoline de RON = 63 et une TVR = 0.650 bars, il nous faut un reformat de RON  $\geq 100$ . L'obtention de ce reformat est possible qu'avec la régénération continue, cependant, on peut aller à un reformat de RON  $\geq 100$  avec le PR-15 si on augmente la température d'entrée réacteur: une augmentation de la température de 2 °C entraîne une augmentation d'une unité d'indice d'octane, c'est-à-dire: si on fixe les paramètres cités précédemment, l'obtention de reformat d'un NO = 100 nécessite une température à l'entrée du réacteur égale à 529°C au début de cycle et 557°C à la fin de cycle.

Donc, pour éviter ce choix qui va réduire la durée de vie du catalyseur, on propose l'utilisation de l'éthanol dans l'essence. Parce que l'addition de l'éthanol nous donne une RON de 120 tandis que l'addition du ETBE nous donne un RON de 117 comme indique dans le tableau 6.

Les tableaux ci-dessous récapitulent les résultats de calculs de quantité des produits nécessaires pour la production d'essence sans plomb avec le nouveau catalyseur (PR-15)

**Tableau 29 :** Résultat de calculs de la quantité des produits nécessaires pour la production de l'essence sans plomb après le changement du catalyseur.

	Reformat	Gazoline	Ethanol	Essence S.P	Conformité
	<b>AVEC CHANGEMENT DE CATALYSEUR</b>				
<b>Mélange D(%)</b>	<b>81.00</b>	<b>14.00</b>	<b>5.00</b>	<b>100.00</b>	
<b>TVR (bars)</b>	0.47	0.65	2.00	<b>0.57</b>	•
<b>NO</b>	100.00	63.00	120.00	<b>95.82</b>	•
<b>Densité</b>	0.76	0.675	0.79	<b>0.75</b>	•
<b>Mélange D(%)</b>	<b>82.04</b>	<b>13.96</b>	<b>4.00</b>	<b>100.00</b>	
<b>TVR (bars)</b>	0.47	0.65	2.00	<b>0.56</b>	•
<b>NO</b>	100.00	63.00	120.00	<b>95.63</b>	•
<b>Densité</b>	0.76	0.675	0.79	<b>0.75</b>	•
• <b>Conforme</b>			○ <b>Non conforme</b>		

Le changement de catalyseur RG451 actuel par le nouveau catalyseur bimétallique proposé PR-15 permet à la fabrication d'un reformat avec des RON supérieur à ce produit

## Chapitre V Résultats et discussions Formulation de l'essence sans plomb

précédemment ans le changement des conditions opératoires qui satisfis les conditions présenté comme essentiel dans le développement de ce carburant.

Pour éviter la dégradation et le vieillissement rapide du nouveaux catalyseur due à l'augmentation de températures à l'entrée du réacteur on a proposé d'ajouter l'éthanol come un nouvelle additif qui assure une long vie au catalyseur et une amélioration dans l'indice d'octane de l'essence sans plomb. L'essence produit avec cette procède et formulation assure un RON comparable à celui produit par d'autre raffinerie algérien et international. Notre solution préconise l'incorporation d'une petite unité d'hydratation de l'éthane pour la production d'éthanol dans le RHM2 pour assurer une alimentation durable en éthanol.

## Conclusion

---

### Conclusion

Dans cette étude, nous avons proposé des solutions visant à produire de l'essence sans plomb au niveau de la nouvelle raffinerie de Hassi Messaoud RHM2. Afin de ce travail nous avons conclue :

- Le catalyseur actuel doit être remplacé par un autre tout en maintenant les mêmes conditions opératoire (charge, température, pression..) pour augmenter l'indice d'octane de Reformat car le RON assuré par le catalyseur actuel RG451 ne dépasse pas 86. Nous avons trouvé que le nouveau catalyseur PR-15 est plus efficace car il augmente l'indice d'octane à environ 96 quand l'éthanol est utilisé comme additif pour remplacer le PTE.
- L'éthanol offre à l'essence des propriétés de combustion similaire à ceux assuré par le PTE mais il possédé pas un effet destructif a l'environnement.

L'éthanol comme additif assure les exigences de la norme iso 14000 ce que fait qu'il est un choix idéal pour produire l'essence sans plomb ai raffinerie RHM2.

## Références bibliographiques

---

## Références bibliographiques

- [1]. LAZREG Soumia ; Rapport de stage.
- [2]. Auteur anonyme, Rapport Raffinerie. RHM2
- [3]. BARKAT Mohamed Mehdi ; Rapport de stage, 2015-2016.
- [4]. ABOURI Roumaïssa et SIAGH Hadjer : Mémoire de Master « Production de l'essence sans plomb par amélioration du procédé de reforming catalytique (RHM2) » 2016 Université Kasdi Merbah Ouargla
- [5]. Revue Algérienne de l' énergie, N°03, Mars 2015. ISSN :2437-0479
- [6]. BOURENANE Ala Eddine ; Rapport de stage, Décembre 2017.
- [7]. Saci HadeF Safouane : Projet professionnel de fin de formation « Etude et optimisation du système Hydraulique Jet Pump à Hassi Messaoud (puits OMJ661) » Janvier 2018, Ecole de Boumerdes (IAP).
- [8]. Document de référence sur les meilleures techniques disponibles « Raffineries de pétrole et de gaz » Février 2003
- [9]. Présentation de la raffinerie de Hassi Messaoud RHM-2, Mars 2007.
- [10]. Boubergoug Adel : Mémoire de Master « Régénération du catalyseur UOP (R86) du reforming catalytique », 2016 Université Badri Mokhtar- Annaba
- [11]. [Nptel.ac.in/courses/103107082/module6/lecture6/lecture6.pdf](http://Nptel.ac.in/courses/103107082/module6/lecture6/lecture6.pdf)
- [12].Manuel opératoire du SONATRACH « hydrocarbon engineering ». Institut français du pétrole. Division engineering – ventes.
- [13]. Wauquier. J.-P., Collectif Technip – « Le raffinage du pétrole - Tome 2 », Editeur : Technip, 1998
- [14]. Wauquier. J.-P., Collectif Technip – « Le raffinage du pétrole - Tome 4», Editeur : Technip, 1998
  
- [15]. LEPRINCE Pierre « 3 procédés de transformation ». Achevé d'imprimer en janvier 1998 par l'imprimerie nouvelle 45800 Saint-Jean-de-Braye. N° d'éditeur : 974. De dépôt légal : janvier 1998.
- [16]. Achou Djamel Eddine : Mémoire de Master « Etude de Production l'essence sans plomb à la raffinerie de hassi messaoud RHM2 » 2012 /2013 Université Kasdi Merbah Ourgla
- [17]. BENCHEBIBA Lahcene ; M. ABDELJELIL Mohamed : Etude de faisabilité de la production d'essence sans plomb au niveau de la nouvelle raffinerie de Hassi Messaoud RHM2 2013-2014

## Références bibliographiques

- [18]. LEATAMEN sara ; Rapport de stage, hassi Massaud 2015
- [19]. <https://www.connaissancedesenergies.org/quelle-est-la-difference-entre-l-essence-et-le-gazole-120626>
- [20]. <https://www.astm.org/Standards/D1298.htm>2017
- [21]. <https://www.astm.org/Standards/D4952.htm>2017
- [22]. <https://www.astm.org/Standards/D323.htm>
- [23]. <https://www.astm.org/Standards/D86.htm>
- [24]. [https://www.techstreet.com/standards/astm-d381-12-2017?product\\_id=1987515](https://www.techstreet.com/standards/astm-d381-12-2017?product_id=1987515).
- [25]. <https://reference.globalspec.com/standard/3828855/astm-d4084-07>
- [26]. Les analyses normalisé: Rapour de stage Hassi Massaud 2016
- [27]. <https://www.astm.org/Standards/D4367.htm>
- [28]. <http://culturesciences.chimie.ens.fr/la-chromatographie-en-phase-gazeuse-principe-et-exemples-dapplications-12>
- [29]. <http://www.jeuxvideo.com/forums/1-1000019-672253-1-0-1-0-1-essence-91.htm>
- [30]. Déciment interne; Qualité des production finis de Naphta2005
- [31]. [https://fr.wikipedia.org/wiki/Indice\\_d%27octane](https://fr.wikipedia.org/wiki/Indice_d%27octane)
- [32]. <https://www.senat.fr/rap/100-261/100-26163.html>
- [33]. <https://www.caradisiac.com/Diesel-ou-essence-52642.htm>
- [34]. <http://www.motors-dz.com/actualites/les-anciennes-voitures-continueront-elles-a-rouler.html>
- [35]. Document public, rapport final « Additifs oxygénés et composés NSO dans les carburants ». BRGM/RP-63966-FR, Décembre 2013.
- [36]. Rapport d'expertise: Filières, usages et expositions liées à la présence de substances reprotoxiques et/ou perturbatrices endocriniennes dans les produits de consommation : le méthyl tert-butyl éther (MTBE). (N° CAS 1634-04-4), Mai 2014.
- [37]. Review of Effect of Composite Additives on Performance and. Emission Characteristics of petrol Engine. 6<sup>th</sup> National Conference RDME 2017, 17-18 March. M.E.S. College of Engineering, Pune. 411001. DOI : 10.9790/1684-17010064952.
- [38]: <http://docplayer.fr/8260458-Programme-de-rehabilitation-des-raffineries-pour-la-production-des-carburants-propres-en-algerie.html>
- [39]. Wauquier. J.-P., Collectif Technip – « Le raffinage du pétrole - Tome 1 - Pétrole brut - Produits pétroliers - Schémas de fabrication », Editeur : Technip, 1998

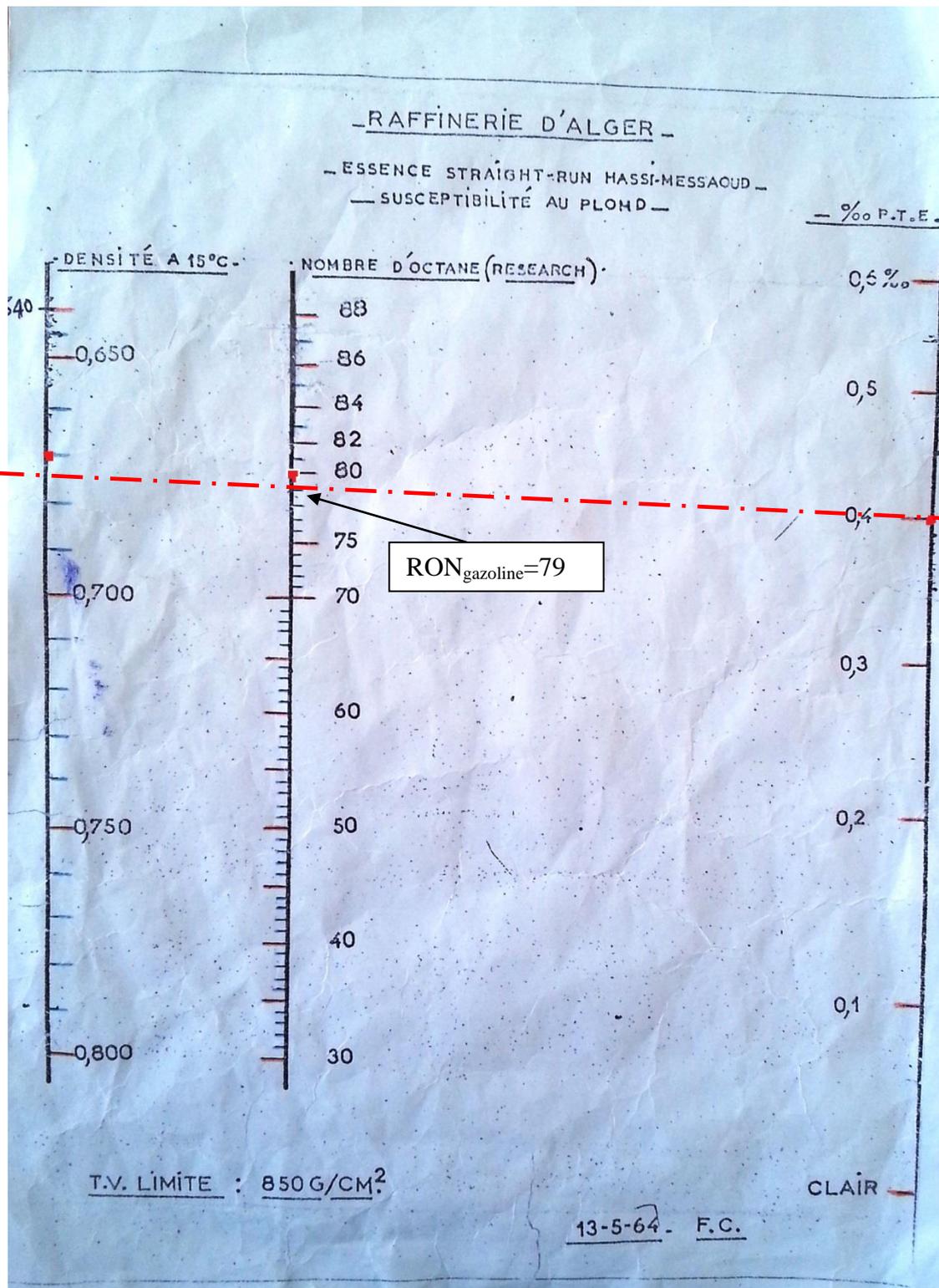
## Références bibliographiques

---

- [40]. Yoann Le Digabel. Etude de la diversité bactérienne et génétique dans des cultures dégradant l'ETBE ou le MTBE. Autre. Ecole Centrale de Lyon, 2013. Français. <NNT: 2013ECDL0026>.<tel-00966858>
- [41]. Eléments de chimie- produits. Principaux critères de qualité et spécifications des produits pétroliers.
- [42]. [Http://lodel.irevues.inist.fr/pollution-atmospherique/index.php?id=3794](http://lodel.irevues.inist.fr/pollution-atmospherique/index.php?id=3794)
- [43]. Chemicals-ethyl-tertiary-butyl-ether.pdf
- [44]. PR-36. Platinum/ Rhenium Reforming Catalyst
- [45]. [Https://www.axens.net/product/catalysts-a-adsorbents/256/pr-15.html](https://www.axens.net/product/catalysts-a-adsorbents/256/pr-15.html)

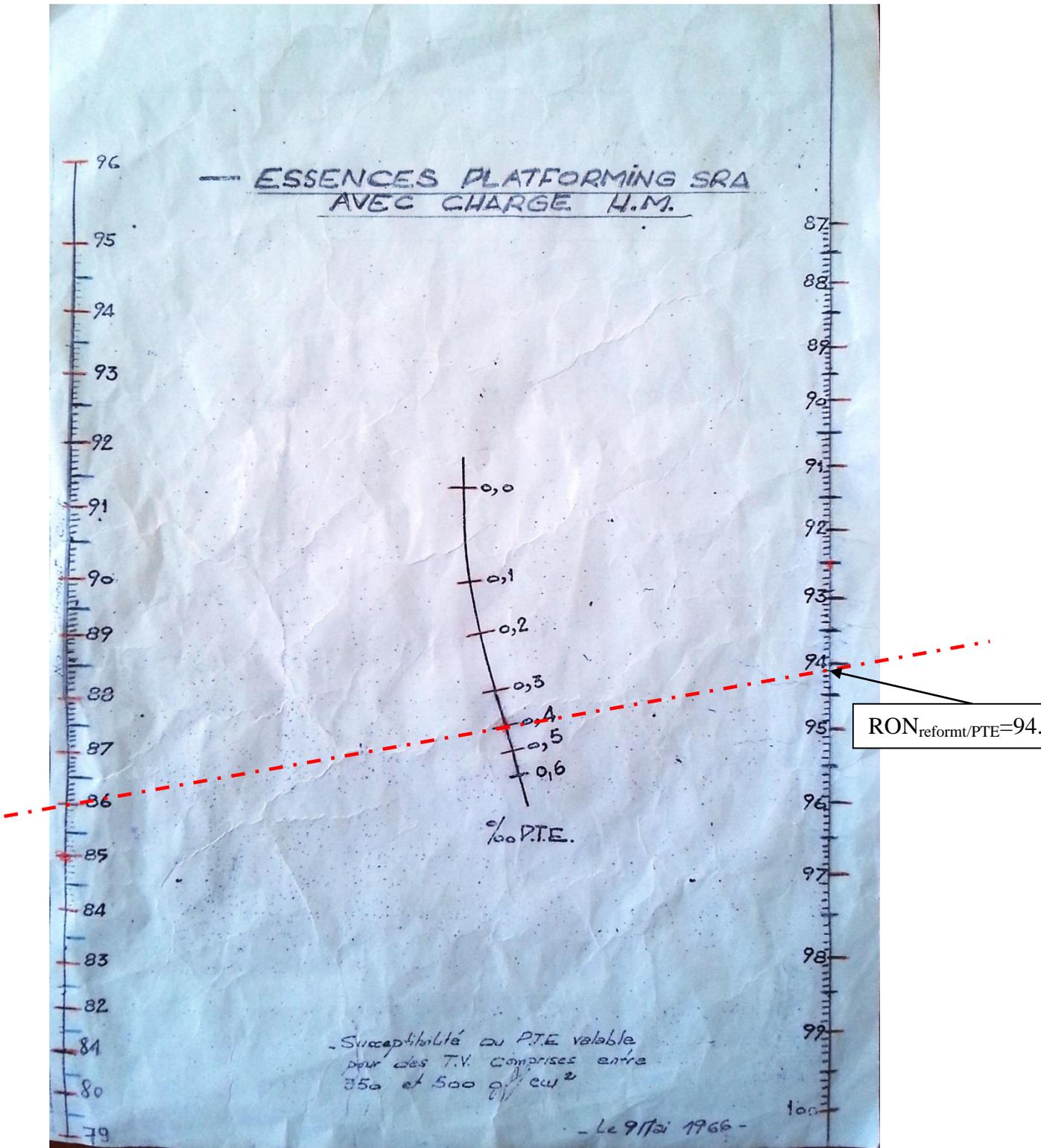
# **Annexes**

# Annexe



## Annexe A

# Annexe



## Annexe B

# Annexe

- REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE -

MINISTRE DE L'INDUSTRIE  
ET DE LA RESTRUCTURATION

Limite de validité : MAI 2018

OFFICE NATIONAL  
DE METROLOGIE LEGALE

ANNEXE AU CERTIFICAT DE Jaugeage

ANTENNE : OUARGLA

RESERVOIR : RS-910

SH/DP/HMD  
CIS HMD



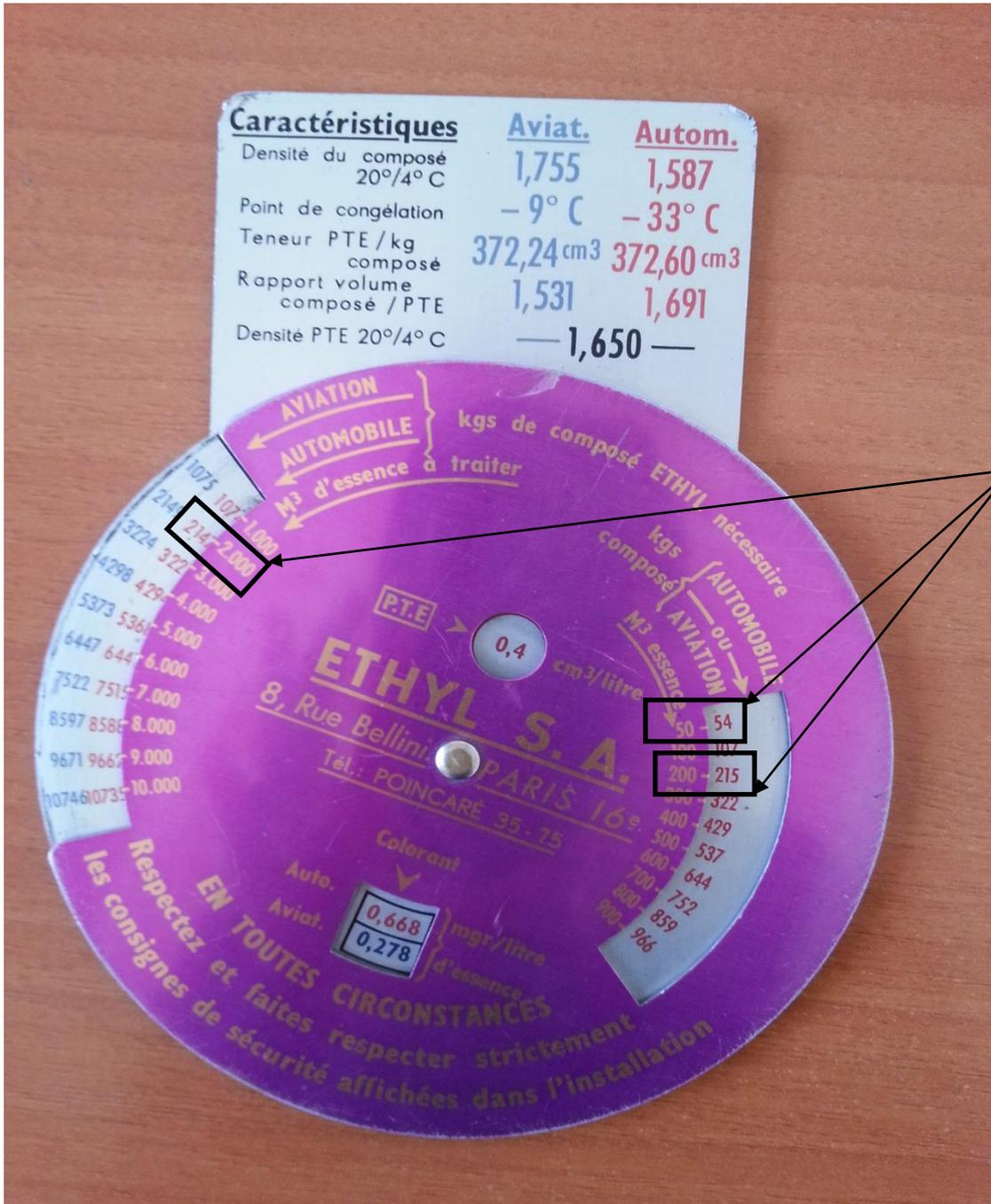
4<sup>e</sup> Feuillet

Barème donnant le volume en décimètres cubes du liquide existant dans le réservoir en fonction de la hauteur de plein en centimètres du niveau de ce liquide au dessus du plein de la verticale de pige repérée au plan par la hauteur témoin : 14180 mm

HAUTEUR		VOLUMES EN DECIMETRES CUBES POUR HAUTEURS EN CENTIMETRES A 20° C									
M	DM	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
9	0	1774 675	1776 649	1778 623	1780 598	1782 572	1784 546	1786 520	1788 494	1790 468	1792 442
	1	1794 416	1796 391	1798 365	1800 339	1802 313	1804 287	1806 261	1808 235	1810 209	1812 184
	2	1814 158	1816 133	1818 107	1820 082	1822 056	1824 030	1826 005	1827 979	1829 954	1831 928
	3	1833 903	1835 877	1837 852	1839 826	1841 800	1843 775	1845 749	1847 724	1849 698	1851 673
	4	1853 647	1855 621	1857 596	1859 570	1861 545	1863 519	1865 494	1867 468	1869 443	1871 417
	5	1873 391	1875 366	1877 340	1879 315	1881 289	1883 264	1885 238	1887 213	1889 187	1891 161
	6	1893 136	1895 110	1897 085	1899 059	1901 034	1903 008	1904 983	1906 957	1908 931	1910 906
	7	1912 880	1914 855	1916 829	1918 804	1920 778	1922 753	1924 727	1926 701	1928 676	1930 650
	8	1932 625	1934 599	1936 574	1938 548	1940 523	1942 497	1944 471	1946 446	1948 420	1950 395
	9	1952 369	1954 344	1956 318	1958 293	1960 267	1962 241	1964 216	1966 190	1968 165	1970 139
10	0	1972 114	1974 088	1976 063	1978 037	1980 011	1981 986	1983 960	1985 935	1987 909	1989 884
	1	1991 858	1993 832	1995 807	1997 781	1999 756	2001 730	2003 705	2005 679	2007 654	2009 628
	2	2011 602	2013 577	2015 551	2017 526	2019 500	2021 475	2023 449	2025 424	2027 398	2029 372
	3	2031 347	2033 321	2035 296	2037 270	2039 245	2041 219	2043 194	2045 168	2047 142	2049 117
	4	2051 091	2053 066	2055 040	2057 015	2058 989	2060 964	2062 938	2064 912	2066 887	2068 861
	5	2070 836	2072 810	2074 785	2076 759	2078 734	2080 708	2082 682	2084 657	2086 631	2088 606
	6	2090 580	2092 555	2094 529	2096 504	2098 478	2100 452	2102 427	2104 401	2106 376	2108 350
	7	2110 325	2112 299	2114 274	2116 248	2118 222	2120 197	2122 171	2124 146	2126 120	2128 095
	8	2130 069	2132 043	2134 018	2135 992	2137 967	2139 941	2141 916	2143 890	2145 865	2147 839
	9	2149 813	2151 788	2153 762	2155 737	2157 711	2159 686	2161 660	2163 635	2165 609	2167 583
11	0	2169 558	2171 532	2173 507	2175 481	2177 456	2179 430	2181 405	2183 380	2185 354	2187 329
	1	2189 304	2191 278	2193 253	2195 228	2197 202	2199 177	2201 152	2203 126	2205 101	2207 076
	2	2209 050	2211 025	2213 000	2214 974	2216 949	2218 924	2220 898	2222 873	2224 848	2226 823
	3	2228 797	2230 772	2232 747	2234 721	2236 696	2238 671	2240 645	2242 620	2244 595	2246 569
	4	2248 544	2250 519	2252 493	2254 468	2256 443	2258 417	2260 392	2262 367	2264 341	2266 316
	5	2268 291	2270 265	2272 240	2274 215	2276 189	2278 164	2280 139	2282 113	2284 088	2286 063
	6	2288 037	2290 012	2291 987	2293 961	2295 936	2297 911	2299 885	2301 860	2303 835	2305 809
	7	2307 784	2309 759	2311 733	2313 708	2315 683	2317 657	2319 632	2321 607	2323 581	2325 556
	8	2327 531	2329 505	2331 480	2333 455	2335 429	2337 404	2339 379	2341 353	2343 328	2345 303
	9	2347 277	2349 252	2351 227	2353 201	2355 176	2357 151	2359 125	2361 100	2363 075	2365 049

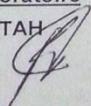
## Annexe C

# Annexe



**Annexe D**

# Annexe

 <p>سوناطراک sonatrach</p>		<p>ACTIVITE EXPLORATION-PRODUCTION DIVISION PRODUCTION DIRECTION REGIONALE HASSI MESSAOUD DIRECTION EXPLOITATION SERVICE CONTROLE</p>		<p><b>ESSENCE NORMALE</b> <u>CERTIFICAT DE QUALITE</u></p>	
<p>Analyse N°: 523/2018 Accord du Laboratoire du: 09/05/2018</p>			<p><b>RESERVOIR</b> N°: RS 910 du: 09/05/2018</p>		
<p>Distillation ASTM D 86 / NA 1445</p>		<p>ANALYSES</p>		<p>RESULTATS</p>	<p>NORMES</p>
Point initial °C	38	Densité à 15°C	0,7348	ASTM D 1298 / NA 417	
10 % .....	57	T.V.R. à 37,8 °C bars	0,530	ASTM D 323 / NA 422	
20 % .....	66	Corrosion lame de cuivre		ASTM D 130 / NA 566	
30 % .....	75	Gommes actuelles mg/100 cc	0,38	ASTM D 381 / NA 2654	
50% .....	93	Doctor Test -	N	ASTM D 484 / NA 8115	
65 % .....	109	PTE % V		OCTEL / NA 2803	
70 % .....	116	N.O.R.	89,1	ASTM D 908 / NA 2653	
90 % .....	148	Teneur en soufre % poids		ASTM D 1552 / NA 11046	
95 % .....	160	Eau par distillation			
Point final .....	176				
% Dist. ....	99				
Pertes % ...	1	<b>OBSERVATIONS :</b>			
Résidu % ....	0				
<p>P/Le Chef de Laboratoire B. BOUFATAH</p> 					

## Annexe E

## Annexe

---



**Annexe F : le catalyseur utilisé dans RHM2**

## Méthode de calcul

### La méthode du calcul de Tableau 22

On 'a :

Caractéristiques	Reformat	Gasoline	Ethanol
RON	86	63	120
TVR	0.47	0.65	2
$d^{15}_4$	0.76	0.68	0.79

D'après la loi linéaire de mélange :

$$\text{RON}_{\text{Essence}} = X_{\text{reformat}} \times \text{RON}_{\text{reformat}} + X_{\text{gasoline}} \times \text{RON}_{\text{gasoline}} + X_{\text{éthanol}} \times \text{RON}_{\text{éthanol}}$$

$$\text{TVR}_{\text{Essence}} = X_{\text{reformat}} \times \text{TVR}_{\text{reformat}} + X_{\text{gasoline}} \times \text{TVR}_{\text{gasoline}} + X_{\text{éthanol}} \times \text{TVR}_{\text{éthanol}}$$

$$d^{15}_4 \text{ Essence} = X_{\text{reformat}} \times d^{15}_4 \text{ reformat} + X_{\text{gasoline}} \times d^{15}_4 \text{ gasoline} + X_{\text{éthanol}} \times d^{15}_4 \text{ éthanol}$$

On va supposons que :

$$X_{\text{reformat}} = 81$$

$$X_{\text{gasoline}} = 14$$

$$X_{\text{éthanol}} = 5$$

Donc :

$$\text{RON}_{\text{Essence}} = 81.00 \times 86.00 + 14.00 \times 63.00 + 5.00 \times 120$$

$$\text{RON}_{\text{Essence}} = 84.4800$$

$$\text{TVR}_{\text{Essence}} = 0.81 \times 0.47 + 0.14 \times 0.65 + 0.05 \times 2$$

$$\text{TVR}_{\text{Essence}} = 0.5717$$

$$d^{15}_4 \text{ Essence} = 0.81 \times 0.7636 + 0.14 \times 0.675 + 0.79 \times 2$$

$$d^{15}_4 \text{ Essence} = 0.7525$$

Remarque : la même chose pour les autres calculs

## ***Résumé***

La production du carburant sans plomb à devenu une nessesiti due au effet nocif du plomb sur l'enveniment et la santé des humains. Les normes l'iso 14000 ont été Met pour réduire la fabrication de l'essence plombée. C'est pour cela l'essence sans plomb avec des nouveaux additifs ayant les mêmes caractéristiques que le PTE sera le choix idéal pour un carburant propre. Pour ce but nous avons fait cette étude sur quelque procédé qui pourra à nouveaux de la nouvelle raffinerie de RHM2.

Avec une qualité par les normes international notre étude concentré sur la modification du catalyseur RG451 avec un autre plus efficace PR-15 et le changement de l'additif PTE avec l'éthanol.

**Les mots clés :** Raffinerie ; Brut ; Reformat ; Essence ; Essence sans plomb ; RON ; TVR ; ISO 14000

## **Summary**

The production of unleaded fuel has become a nessesiti due to the harmful effect of lead on the environment and human health. ISO 14000 standards have been met to reduce the manufacture of leaded gasoline. This is why unleaded gasoline with new additives with the same characteristics as the PTE will be the ideal choice for a clean fuel. For this purpose, we have done this study on some processes, which will be able to new of the new refinery of RHM2.

With a quality by international standards, our study focused on the modification of the catalyst RG451 with another more efficient PR-15 and the change of the additive PTE with ethanol.

**Key words :** Raffinerie ; Brut ; Reformat ; Essence ; Essence sans plomb ; RON ; TVR ; ISO 14000