République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE YAHIA FERES DE MEDEA



Faculté de la Technologie

Département de Génie des Procédés et Environnement

Mémoire de Fin d'Etudes pour l'obtention du diplôme de Master en
Génie des Procédés

Spécialité : Génie des procédés des matériaux

THEME

Production de l'essence sans plomb par amélioration du procédé de reformage catalytique de RHM2

Présenté par

M. MENASRIA Hafidhe

Proposé et dirigé par

M. BELAISSA Yahia

2019-2020

الملخص:

تم تكريس دراستنا لتحسين جودة البنزين *الخالي من الرصاص داخل مصفاة HASSI MESSAOUD RHM2 ولتلبية متطلبات المعايير* الدولية مع تقليل الآثار الضارة للرصاص على الحيوانات والنباتات صحة الإنسان.

تم اقتراح العديد من الطرق لتحقيق هذا الهدف، تتعلق الأولى باستبدال محفز GR 451 بصرف النظر عن محفز GR 682 الآخر الأكثر ملاءمة لزيادة عدد الأوكتان لإعادة التشكيل؛ الجزء الثاني هو تحسين جودة البنزين بتركيب وحدة أزمرة. والطريقة الأخيرة التي تمت دراستها هي استبدال المواد المضافة الأقل خطورة من PTE، مثل البوتان؛ مما سيحسن الجودة النهائية للبنزين المراد إنتاجه.

الكلمات المفتاحية:بنزين، بنزين خالي من الرصاص،مصفاة، رقم أوكتان،محفز، أزمرة. غازولين، PTE

Résumé :

Notre étude est consacrée sur l''amélioration la qualité d'une essence sans plomb au sein de la raffinerie de HASSI MESSAOUD RHM2 et de répondre aux exigences des normes internationales tout en minimisant les effets nuisibles du plomb sur la faune, la flore et la santé humaine.

Plusieurs méthodes en été proposé pour arriver à ce but, la première concerne le remplacement du catalyseur GR 451 part un autre catalyseur GR 682 plus adéquat pour augmenter l'indice d'octane du reformat ; le deuxième volet est le perfectionnement de la qualité de la gazoline par la mise en place d'une unité d'isomérisation ; et la dernière méthode envisagée, c'est la substitution des additifs moins dangereux que le PTE comme le butane ; qui vont améliorer la qualité finale de l'essence à produire.

Les mots clé *:* Essence, essence sans plomb, raffinerie, indice d'octane, catalyseur, isomérisation, Gazoline, PTE

Summary:

Our study was dedicated to improving the quality of unleaded gasoline within the HASSI MESSAOUD RHM2 refinery and to meet the requirements of international standards while minimizing the harmful effects of lead on animals and plants human health.

Several methods have been proposed to achieve this goal, the first relating to the replacement of the GR 451 catalyst regardless of the other GR 682 catalyst most suitable for increasing the number of octane for reformulation; the second part is to improve the quality of gasoline by installing a pipeline unit. The last method studied is replacing less dangerous additives from PTE, such as butane; this will improve the final quality of the gasoline to be produced.

Key words: petrol, unleaded petrol, refinery, octane number, catalyst, isomer.Gasoline, PTE

Remerciement

En premier lieu je tiens à remercier dieu notre créateur pour nous avoir donné la force pour accomplir ce travail

Je tiens à remercier Mr. Belaissa. Y mon promoteur pour sons grande soutient et ses conseils

Considérable

Je remercier également tous les enseignaient de département de génie de procédé Que toute personne ayant participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail accepte mon grand et sincère remerciement



Dédicaces

Je le grand plaisir de didie ce modeste travail à :

- Mon père pour leur soutient durant mon cycle d'étude que dieu nous protège
- Ma mère que dieu le repose et la mette au paradis
- Mes frère et sœur et tout ma famille
- Ma famme et mes enfants
- Tout mes amis sans exceptions surtout le groupe de GPM Tout ce qui m'on aidé de loin et de prés



Sommaire

INTRODUCTION.....1

CHAPITRE I: généralité sur le pétrole et les essences 3

I. Introduction : 3

I.1 Historique.....3

I.2 Origine de pétrole.....3

I.3 Composition du pétrole brut : 4

I.4 Caractérisation du pétrole 5

I.5 Le facteur de caractérisation kuop 6

I.6 Raffinage du pétrole : 6

I.6.1 Procédés de raffinage du pétrole : 7

I.7 Les principaux produits pétroliers :.....8

I.8 Généralité sur les essences.....8

I.8.1 Définition de l'essence :.....8

I.9 Caractéristiques des essences :.....8

I.10 Caractéristiques de rendement 10

I.10.1 Indice d'octane : 10

I.10.2 Paramètres affectant l'indice d'octane :.....11

I.10.3 Incidence de l'indice d'octane sur le fonctionnement des moteurs.....11

I.10.4 Propriété antidétonantes des essences :.....12

I.10.5 Volatilité :.....12

I.10.6 Détergence :.....13

I.11 Les catalyseurs 13

I.11.1 Définition : 13

I.12 Caractéristiques catalytiques fondamentales : 14

I.12.1 Activité des catalyseurs :.....14

I.13 Classification des catalyseurs : 15

I.14 Les poisons catalytiques 15
I.15 Vieillissement des catalyseurs : 16
I.16 Régénération du catalyseur : 16
I.17 Les catalyseurs commerciaux : 17
I.18 Consommation des essences en Algérie : 17
Chapitre II : présentation de la raffinerie de hassi messaoud 18
II. Introduction : 18
II.1 La raffinerie : 18
II.2 Présentation de la raffinerie de Hassi Messaoud : 18
II.3 Section 200 distillation atmosphérique "Topping" : 19
II.4 Section 300 : Prétraitement du Naphta : 21
II.5 Section 800 Reformage catalytique : 23
II.6 Performance du catalyseur RG 451 : 25
II.7 Section 900 stockage et utilités : 26
II.8 Laboratoire centrale : 27
II.9 Production d'essence actuelle : 27
II.10 Essais normalisées : 27
II.10.1 Matériels 27
II.11 Techniques d'analyses : 28
II.12 Spécification de la charge et le produit obtenu 29
II.13 Préparation des essences : 30
Chapitre III : partie expérimentale : 32
III. Introduction : 32
III.1 Passage aux essences sans plomb : 32
III.2 Production de l'essence sans plomb à la RHM2 33
III.2.1 Objectifs : 33
III.3 Problématique : 33
III.4 Méthodes à envisager : 36

Chapitre IV : Résultat et discussion 37
IV. Changement du catalyseur de reformage catalytique : (Proposition) 37
IV.1.1 Choix du catalyseur : 37
IV.1.2 Influence du catalyseur RG 682 A 1.2 sur le processus de reformage 39
IV.2 Choix de l'additif : 43
IV.2.1 Injection du butane dans l'essence sans plomb :.....43
IV.3 Procédé d'isomérisation : 45
IV.3.1 Définition : 45
IV.3.2 Les catalyseurs d'isomérisation :.....45
IV.3.3 Les procédés d'isomérisation :.....46
IV.4 Unité d'isomérisation à la RHM2 (proposition) : 49
IV.5 Préparation après l'injection du butane :.....52
IV.6 Aspect économique de l'isomérisation :.....54
Conclusion 56
Références bibliographiques

Liste des tableaux

Tableau I:1Composition du pétrole brut.[7] 4

Tableau I:2Caractéristique de l'essence éthyle[13].....9

Tableau II:1: Propriétés physiques du catalyseur HR306.....21

Tableau II:2: Performance du catalyseur RG 451. 25

Tableau II:3Caractéristique du catalyseur RG 451. [12].....26

Tableau II:4: Liste du matériel, réactifs et appareils 28

Tableau II:5: caractéristique du naphta 29

Tableau II:6: caractéristique du reformat 29

Tableau II:7: Caractéristiques des constituants de base 31

Tableau II:8 Capacité de production[7].....31

Tableau III:1 Influence du PTE sur l'indice d'octane.[13].....34

Tableau III:2 Détermination de NO de reformat à partir de la loi du mélange. 35

Tableau IV:1 Bulletin de performance des catalyseurs.[12].....38

Tableau IV:2 Caractéristique du catalyseur RG 682 A 1.2 (bimétallique).[15] 39

Tableau IV:3 Nature et propriétés de la charge (Naphta). 39

Tableau IV:4 paramètres de marche de l'unité reforming avec le nouveau catalyseur.....40

Tableau IV:5 Répartition du catalyseur dans les trois réacteurs**Error! Bookmark not defined.**

Tableau IV:6 Les volumes maximaux supportés par les réacteurs 42

Tableau IV:7Principales caractéristique des additifs. [10] 43

Tableau IV:8Résultat de calculs de la quantité des produits nécessaire pour la production de l'essence sans plomb, avant et après le changement du catalyseur 44

Tableau IV:9 conditions opératoires et performances de deux types de catalyseurs utilisés pour le procédé d'isomérisation**.** [10] 45

Tableau IV:10 analyse chromatographique de la Gasoline. 50

Tableau IV:11calculs du NO d'isomérisat selon la loi du mélange.....50

Tableau IV:12 calcul du NO d'isomérisat selon la loi du mélange 51

Tableau IV:13caractéristiques des constituants de base.....52

Tableau IV:14caractéristiques des constituants de base.....53

Tableau IV:15Résultats de calcul de la TVR et la densité de l'isomérat.....53

Tableau IV:16 Bilans quantitatifs 54

Tableau IV:17comparaison entre les trois procédés d'isomérisation 55

Listes des figures

Figure I-1Consommation des essences en Algérie, année 2019. [2].....17

Figure II-1schéma du procédé de toping du RHM2.....20

Figure II-2 schéma de prétraitement de naphta RHM2 22

Figure II-3 schéma du procédé de reformage catalytique RHM2.....24

Figure IV-1Procédé d'isomérisation sans recyclage (catalyseurs Pt/Al2O3) [9]. 46

Figure IV-2Procédé d'isomérisation avec recyclage partiel (catalyseur zéolithique).....47

Figure IV-3Procédé TIP de l'UOP d'isomérisation avec recyclage Total.....48

Figure IV-4composition de la charge (gasoline).....49

Liste des abréviations

ASTM	American Society for Testing and Materials.
CFPA	Centre de Formation Professionnelle et Apprentissage.
C.F.R	Cooperative Fuel Research.
CIS	Complexe Industriel Sud.
DA203	Colonne de stabilisation.
d_{but}	Densité de butane
d ess	Densité d'essence.
d_{gas}	Densité de gazoline.
d_{PTE}	Densité de plomb.
d ref	Densité de reformat.
ENGTP	Entreprise Nationale des Grands Travaux Pétroliers.
H.E	Hydrocarbon Engineering.
Iso	International system organisation.
IFP	Institut Français du Pétrole.
K801	Réacteurs.
K802	Réacteurs.
K803	Réacteurs.
M PTE	Masse de plomb.
NO_{but}	Nombre d'Octane de butane.
NO ess	Nombre d'Octane d'essence.
NO_{gas}	Nombre d'Octane de gazoline
NOM	Nombre d'Octane Moteur.

NO ref	Nombre d'Octane de reformat.
NOR	Nombre d'Octane Research.
PTE	Tétra-Ethyle de Plomb.
P.F	Point Final.
P.I	Point Initial.
Qtte	Quantité total.
RA1G	Raffinerie d'Alger.
RHM2	Raffinerie de Hassi-Messaoud 2.
TVR	Tension de Vapeur Reid.
TVR but	Tension de Vapeur Reid butane.
TVR ess	Tension de Vapeur Reid d'essence.
TVR gas	Tension de Vapeur Reid gasoline.
TVR ref	Tension de Vapeur Reid de reformat.
UTBS	Unité de Traitement de Brut Sud.
VVH	La vitesse spatiale.
X but	Fraction molaire de butane.
X ess	Fraction molaire d'essence.
X gas	Fraction molaire de gasoline.
X ref	Fraction molaire de reformat.

INTRODUCTION

L'élimination graduelle de l'essence plombée et la demande accrue d'essence à haut indice d'octane, influent fortement sur l'industrie du raffinage, Les industries pétrolières n'ont pas cessé d'améliorer la qualité des essences depuis l'apparition de l'automobile sur le marché. Les raffineurs ont travaillé dans le but de satisfaire la demande croissante du marché en carburant de bonne qualité et quantité importante et répondre aux exigences des normes internationales tout en minimisant les effets nuisibles sur la faune, la flore et la santé humaine[14].

L'utilisation des carburants a pris une grande importance dans le monde, c'est pour cette raison que les unités de production des carburants constituant le trait dominant du développement de l'industrie du raffinage et figurent parmi les premiers procédés utilisés à grande échelle dans cette industrie**.**

En Algérie, l'essence plombée représente la majorité de la consommation nationale en essence. La prise de conscience mondiale concernant l'effet nocif du plomb tant sur l'environnement que sur la santé humaine a conduit les gouvernements à engager des études visant l'élimination du plomb de ces essences, en préservant une qualité d'essence convenable.[15]

Les objectives de cette étude, est d'abord l'application de la norme ISO14000. Il s'agit d'une norme environnementale qui exiger l'élimination totale de PTE injecté dans les essences ainsi que la fabrication des essences sans plomb avec une quantité satisfaisant les besoins du marché et bien entendu l'économie du pays.[16]

Notre étude portera sur la production d'essence sans plomb au niveau de la nouvelle raffinerie de Hassi-Messaoud (RHM2).

Afin de mettre en examen notre travail et pour mieux exposer les résultats trouvés, notre mémoire sera organisée comme suit :

L'étude est entamée par une introduction qui donne une idée de l'importance du thème abordé tout en exposant clairement les objectifs visés ;

Le premier chapitre présent des généralités sur le pétrole et le raffinage de pétrole et les essences ;

Le troisième chapitre représente la présentation de la raffinerie de hassimessaoud

Le quatrième et cinquième chapitres sont réservés à la partie expérimentale adoptée pour cette recherche et à la présentation des principaux résultats trouvés ;

Une conclusion générale ainsi que quelques perspectives seront présentées à la fin de ce manuscrit.

CHAPITREI: généralité sur le pétrole et les essences

I.Introduction :

Le pétrole est un liquide d'origine naturelle, une huile minérale composée d'une multitude de composés organiques, essentiellement des hydrocarbures, piégé dans des formations géologiques particulières. L'exploitation de cette source d'énergie fossile et d'hydrocarbures est l'un des piliers de l'économie industrielle contemporaine, car le pétrole fournit la quasi-totalité des carburants liquides. Le pétrole dans son gisement est fréquemment associé à des fractions légères qui se séparent spontanément du liquide à la pression atmosphérique, ainsi que diverses impuretés comme le dioxyde de carbone, sulfure d'hydrogène, l'eau de formation et des traces métalliques. [17]

I.1 Historique

L'humanité connait le pétrole depuis les temps reculés. On l'emploie comme matière incendiaire (Babylonie, Byzance), on s'en enduisit avant de se mettre en campagne (indiens).

Dès le XVIIIe siècle, le pétrole lampant est utilisé pour éclairer les maisons et les rues. Enfin avec l'apparition du moteur à explosion en XIXe siècle le pétrole devient source de carburants pour les divers transporte.

A partir de 1950 le pétrole brut est exploité d'abord en Roumanie, puis aux États-Unis, dans l'État de Pennsylvanie Dès le début du XXe siècle, il devient une matière première mondialement stratégique aux niveaux économique et politique. La période entre 1950 et 1970 est imprégnée d'une série de grandes découvertes de gisements, principalement au Moyen-Orient, qui font la convoitise des grands pays consommateurs

I.2 Origine de pétrole

Parmi les hypothèses de l'origine du pétrole on cite les plus importantes :

Hypothèse 1 : **l'origine minérale (non organique)** : l'hypothèse cosmique de *Sokolov* 1892 : L'apparition des hydrocarbures pétroliers à partir de carbone et d'hydrogène à l'époque de la formation de la terre et des autres planètes du système solaire. Lorsque la terre se consolidait, les hydrocarbures préalablement formés auraient été engloutis par le magma et, une fois le magma refroidi, auraient pénétré par les fissures et fractures dans les roches sédimentaires de

l'écorce terrestre. Selon cette hypothèse, le pétrole du sous-sol de la terre serait donc un produit des transformations des hydrocarbures de l'espace que notre planète se serait appropriés avec d'autres éléments de la matière cosmique.

La théorie du carbure de *Mendeleïev* 1877 : la formation du pétrole se présentait à partir d'eau pénétrait à l'intérieure de la terre par des fissures profondes de plusieurs dizaines de kilomètres. Les carbures métalliques du sous-sol entraient en réaction avec cette eau et donnaient naissance aux hydrocarbures.[18]

Hypothèse 2 **: l'origine organique :** les preuves de l'origine organique du pétrole résident dans l'existence dans le brut, de molécules optiquement actives, qui ne peuvent avoir été synthétisées que par des êtres vivants, de porphyrines dérivant de celles de la chlorophylle des plantes ou de l'hémine du sang des animaux et de structures hydrocarbonées vestiges de molécules typiques de la matière vivant. [19]

I.3 Composition du pétrole brut :

La composition initiale du pétrole dépend de sa provenance. Il s'agit bien entendu d'un mélange de plusieurs centaines de produits différents, allant du gaz méthane jusqu'au résidu bitumeux ayant des caractéristiques physico-chimiques différentes.

Tableau I:1Composition du pétrole brut.[20]

<table>
<tr><th colspan="4">Les composés</th></tr>
<tr><th colspan="3">Constituants purs</th><th>Chimiquement mal définis</th></tr>
<tr><td colspan="2">Les hydrocarbures</td><td colspan="2">Autres composés</td><td rowspan="5">Asphaltène

Résines</td></tr>
<tr><td>Composés</td><td>Composés</td><td>Organiques hétéro-atomiques</td><td>Organométalliques</td></tr>
<tr><td>Paraffines</td><td>C_nH_{2n+2}</td><td>Soufrés</td><td>Nickel</td></tr>
<tr><td>Naphtènes</td><td>C_nH_{2n}</td><td>Oxygénés</td><td rowspan="2">Vanadium</td></tr>
<tr><td>Aromatiques</td><td>C_nH_{2n-6}</td><td>Azotés</td></tr>
</table>

I.4 Caractérisation du pétrole

La connaissance des caractéristiques physico-chimiques globales des pétroles bruts va conditionner le traitement initial (séparation des gaz associés et stabilisation sur le champ de production), le transport, le stockage, et bien entendu, le prix. [20]

a)La densité

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

$$d_4^{15} = d_4^t + \gamma\ (T - 15)$$.....[14]

Ou :

- $d^{15}{}_4$: densité à la température de l'essai.
- γ : coefficient de dilatation volumétrique.
- T : température de l'essai en degrés Celsius.

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

- Les brutes légères : $d^{15}{}_4 < 0.825$.
- Les brutes moyens : $0.825 < d^{15}{}_4 < 0.875$.
- Les bruts lourds : $0.875 < d^{15}{}_4 < 1.000$.
- Les bruts extra lourds : $d^{15}{}_4 > 1.000$. [20]

b) La viscosité

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

$$\mu = \frac{Fdx}{Sdv}$$.....[21]

Ou :

- F : force.
- dx : longueur.
- S : surface.
- dv : vitesse. [22]

I.5 Le facteur de caractérisation k_{uop}

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

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

- K_{UOP} = 13 : pour les paraffines et iso-paraffines.
- K_{UOP} = 12 : pour les hydrocarbures mixtes à cycles.
- K_{UOP} = 11 : pour les cyclanes et les aromatiques légèrement substitués.
- K_{UOP} = 10 : pour les aromatiques**.** [18]

I.6 Raffinage du pétrole :

a) Définition :

Le raffinage du pétrole débute par la distillation, ou fractionnement, du pétrole brut en vue de le séparer en différents groupes d'hydrocarbures. Les produits obtenus dépendent directement des caractéristiques du brut traité. On transforme ensuite la plupart de ces produits de distillation en produits plus facilement utilisables, en modifiant leurs structures physique et moléculaire par craquage, reformage et par d'autres procédés de conversion, puis on soumet les produits obtenus à divers procédés de traitement et de séparation tels que l'extraction, l'hydrocraquage et l'adoucissement pour aboutir aux produits finis.

b) Naissance de l'industrie du raffinage :

Au cours du XVIII$_e$ siècle le pétrole acquiert une valeur industrielle. En Russie, la première raffinerie fut construite en 1745 sur l'OUKHTA. En 1821-1823, les frères *Doubinine*créent une première distillerie industrielle aux alentours de la ville Mozdok (Caucase Nord). Aux Etats-Unis, la première distillerie apparait en 1860 à Titusville (Pennsylvanie). [18]

En Algérie les deux premières raffineries d'Alger RA1G et Hassi-Messaoud RHM1 mise en service en 1964. [20]

I.6.1 Procédés de raffinage du pétrole :

Le pétrole brut contient souvent de l'eau, des sels inorganiques, des solides en suspension et des traces de métaux solubles dans l'eau. La première étape du raffinage commence par le dessalage (déshydratation) pour réduire la corrosion, le colmatage et l'encrassement des installations et empêcher l'empoisonnement des catalyseurs dans les unités de production[21].

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

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

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

Les fractions plus lourdes à point d'ébullition plus élevé (appelées résidus, queues de distillation ou résidus de première distillation) qui se condensent ou qui restent dans la partie inférieure de la tour sont utilisées comme fiouls ou matières premières pour les unités de production de bitume ou de craquage, ou sont acheminées vers un réchauffeur et une tour de distillation sous vide pour subir un fractionnement plus poussé. [21]

I.7 Les principaux produits pétroliers :

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

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

-Les gaz de pétrole liquéfiés (G.P.L.) - les essences

-Le propane - kérosène

- Le butane -gaaz-oil

I.8 Généralité sur les essences

I.8.1 Définition de l'essence :

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

- 20 % à 30 % d'alcanes, hydrocarbures saturés ;
- 5 % de cycloalcanes, hydrocarbures saturés cycliques ;
- 30 % à 45 % d'alcènes, hydrocarbures insaturés ;
- 30 % à 45 % d'hydrocarbures aromatiques, de la famille du benzène[14]

I.9 Caractéristiques des essences :

L'essence a longtemps été la partie la mieux valorisée du pétrole : on avait donc tendance à favoriser les bruts légers, conduisant facilement à des coupes à haut indice d'octane. Au contraire, les bruts lourds qui contiennent plus de composés à longue chaîne, étaient mal valorisés, et nécessitaient des traitements supplémentaires pour casser ces molécules et en faire des produits vendables. Les impuretés telles que le soufre sont particulièrement peu souhaitées, elles font donc l'objet de traitements spécifiques supplémentaires, ce qui ajoute au coût de traitement. Les spécifications de l'essence éthyle et de l'essence sans plomb sont représentées dans les tableaux suivants[23]

Tableau I:2: Caractéristique de l'essence sans plomb.

Caractéristiques moyennes	Essence sans plomb
Densité(kg/m^3)	0 .650
RON	95
MON	85
Benzènes % vol	5
T.V.R (Hiver /Eté) Bar à 37.8°C	0.650 \ 0.800
Teneur en soufre (ppm)	100

Tableau I:2Caractéristique de l'essence éthyle[23]

Caractéristiques moyennes	Essence normale	Supercarburant
Densité (kg/m^3)	0.7259	0.7659
T.V.R (Hiver / Eté) Bar à 37.8°C	0.65 / 0.80	0.65 / 0.80
Corrosion lame cuivre	1a	1a
Doctor test	N	N
Gomme actuelle mg /100	0.41	0.53
PTE % Poids	0.04	0.04
N.O.R	90.0	96.4
Distillation ASTM P. I °C	34	38
P.F	178	182
% Distillé	98	98
% Pertes	02	20
Teneur en soufre ppm	100	100
Teneur en plomb g/l	0.4	0.4
Masse volumique kg/cm"	710 - 765	730 - 770

Le supercarburant et l'essence ordinaire renferment respectivement un indice d'octane minimal de 96 et 90. Comme l'indice d'octane d'une essence mesure sa résistance à la détonation provoquée par un allumage prématuré, le pouvoir antidétonant d'une essence augmente avec son indice d'octane. La teneur en plomb des deux qualités d'essence est la même et égale à 0,4g/l maxi. Le gasoil quant à lui ne contient pas de plomb.

Le sans plomb il doit présenter un RON « indice d'octane recherche » minimal de 95 et un MON « indice d'octane moteur » minimal de 85. Il est le type d'essence le plus répandu en Europe.

Le super 98 parfois appelé « super plus », présente des RON et MON supérieurs ou égaux, respectivement, à 98 et 87. 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.

I.10 Caractéristiques de rendement

I.10.1 Indice d'octane :

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

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

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

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

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

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

I.10.2 Paramètres affectant l'indice d'octane :

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

- la longueur des chaînes carbonées diminue.
- le nombre de chaînes secondaires augmente (pour un même nombre d'atomes de carbone)

le nombre de structures cycliques (cyclo alcanes et aromatiques) augmente.

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

I.10.3 Incidence de l'indice d'octane sur le fonctionnement des moteurs

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

L'incidence directe d'un taux de compression élevé est que le rendement est amélioré, mais les contraintes deviennent plus importantes dans la chambre de combustion.

L'augmentation de la pression augmente la température des gaz qui, en cas de surpression, n'attendent plus l'étincelle de la bougie pour s'enflammer. On parle alors d'auto inflammation ou auto-allumage.

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

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

I.10.4 Propriété antidétonantes des essences :

Les essences de différentes origines se distinguent selon leur tendance à la détonation. Les hydrocarbures paraffiniques à chaîne droite ont la plus grande tendance à la détonation alors que les hydrocarbures aromatiques et iso paraffiniques possèdent la plus petite tendance à la détonation. Les hydrocarbures naphténiques occupent une position intermédiaire.

L'indice d'octane dépend de la composition chimique des essences. Plus élevée est la teneur de l'essence en hydrocarbures paraffiniques isomères et en hydrocarbures aromatiques, plus haut est son indice d'octane. De ce fait, les essences résultant de différents procédés du traitement d'un même pétrole ont de divers indices d'octane.

Les caractéristiques antidétonantes des essences peuvent être améliorées par un mélange des essences à des produits synthétiques ayant un indice d'octane élevé mais à faibles teneur, parmi lesquels on cite l'isooctane technique, l'alcool benzène, ainsi que l'isopentane.

L'indice d'octane des combustibles pour moteur à allumage par étincelle électrique se voit également s'élever lorsqu'on y additionne une faible quantité d'agents antidétonants spéciaux comme le tétra-éthyl de plomb généralement utilisé. On l'utilise d'ordinaire sous forme de mélange avec le dibromo-éthane, le monochlor-naphtalène et un colorant spécial soluble dans l'essence. Ce mélange est appelé liquide éthylique, qui est très toxique.

L'indice d'octane de différents genres d'essences, lorsqu'on y ajoute une même quantité de liquide éthylique s'élève de manière différente et dépend de la composition chimique des essences. La valeur à laquelle s'élève l'indice d'octane après l'addition de 1ml de liquide éthylique par 1 kg d'essence est appelée sensibilité des essences au liquide éthylique.[14]

Il s'agit aujourd'hui de remplacer le liquide éthylique par d'autres additifs antidétonants comme le «MMT méthyl-cyclo-pentadiényl-manganèse-tricarbonyle».

I.10.5 Volatilité :

Une autre importante caractéristique du rendement de l'essence est sa volatilité, c'est à dire la vitesse à laquelle elle s'évapore à une température donnée. La volatilité de l'essence est importante parce que l'essence liquide doit se mélanger à l'air et être pulvérisée afin de pouvoir brûler dans le moteur.

Les caractéristiques de volatilité de l'essence sont de première importance pour les conditions de conduite, la facilité de démarrage et la performance. Une essence très volatile se pulvérise plus facilement. Par temps chaud, une essence trop volatile peut cependant provoquer un bouchon de vapeur et faire caler le moteur. En revanche, par temps froid, une essence peu volatile peut rendre les démarrages difficiles et compliquer le réchauffement du moteur. En hiver, par exemple, le moteur d'une voiture est extrêmement froid avant d'être mis en marche et l'essence doit être suffisamment volatile pour pouvoir se pulvériser facilement dans ces conditions. La volatilité de l'essence est soigneusement dosée selon les saisons géographiques de façon à présenter les caractéristiques de pulvérisation nécessaires pour assurer la bonne marche du moteur.

I.10.6 Détergence :

La détergence est la caractéristique de rendement d'une essence qui est en relation avec sa capacité de nettoyer et de protéger le circuit d'alimentation en carburant : le carburateur ou les injecteurs, les soupapes d'admission et les orifices d'amenés du carburant. Un détergent pour essence est une molécule qui vient se fixer aux particules de saleté. Quand l'essence circule dans le moteur de la voiture, la molécule aide à éliminer les particules de saleté et prévient la formation de dépôts dangereux.

Au regard de tout ce qui précède, il apparaît clairement que, le passage à l'essence sans plomb implique pour les raffineries africaines des contraintes d'ordre technique et financière. Les contraintes techniques sont relatives à la qualité du pétrole brut « son origine » à raffiner et à la technologie de raffinage qu'il sera nécessaire de modifier pour répondre à la qualité de produit à livrer sur le marché. La contrainte financière suppose qu'il faut investir pour adapter les technologies actuelles aux nouvelles exigences de qualité des produits à livrer sur le marché.

I.11 Les catalyseurs

I.11.1 Définition :

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

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

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

I.12 Caractéristiques catalytiques fondamentales :

Tous les catalyseurs actuels sont dérivés du platine sur alumine chloré introduit en 1949 par **U.O.P**. (**U**niversal**O**il**P**roducts). Un bon catalyseur doit accélérer chacune des réactions élémentaires, toutes en traitant la formation parasite du coke et qui permettra d'obtenir des chiffres les plus élevés du rendement et de l'indice d'octane. [18]

I.12.1 Activité des catalyseurs :

C'est la capacité du catalyseur à activer la transformation d'une charge en produits. Elle est réduite par deux phénomènes :

La formation du dépôt de coke au cours du traitement. Le dépôt est éliminé lors de la régénération.

La présence des poisons dans la charge qui sont en partie éliminés par un prétraitement à savoir les composés sulfurés, azotés, oxygénés et les métaux.

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

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

a)Sélectivité :

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

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

c)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**. [12]**

I.13 Classification des catalyseurs :

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

Chacune de ces classes se rattache à un groupe de réactions catalysées. Les supports des catalyseurs doivent répondre à des exigences physiques d'une part (texture, résistance mécanique) et chimiques, d'autre part, notamment s'ils doivent être portés à haute température en présence d'air ou de vapeur d'eau lors de la régénération. Les supports les plus employés sont l'alumine, la silice, le charbon actif, les silico-aluminates, les oxydes céramiques**.** [24]

I.14 Les poisons catalytiques

Les poisons peuvent se diviser en deux catégories principales :

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

a)Poisons permanents :

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

b) Poisons temporaires :

Ceux sont les composées sulfurées, azotées, oxygénées, l'eau et le coke. Ces poisons doivent être éliminés par un prétraitement. Le coke dépose sur le catalyseur et empêche le contact entre les hydrocarbures et les centres actifs. Dès que le coke soit brulé, le catalyseur recouvre son activité d'équilibre**.** [25]

I.15 Vieillissement des catalyseurs :

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

Le vieillissement résulte :

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

Une perte significative d'activité et/ou sélectivité entraine généralement la régénération du catalyseur. [26]

I.16 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 bruler le coke présent sur le catalyseur, par introduction d'air porté à des températures progressivement divisées en trois paliers, le premier palier de combustion à une température de 370°C, le deuxième palier à une température de 440°C et le troisième à une température de 480 à 510 °C dont la teneur en oxygène est portée graduellement de 0.5 à 2%, de façon à éviter les surchauffes locales préjudiciables au système catalytique.

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

À la fin de la régénération, une étape d'Oxychlorations est effectuée afin de fixer le chlore sur le catalyseur et de disperser les cristallites de platine**.** [27]

I.17 Les catalyseurs commerciaux :

On peut distinguer deux types de catalyseurs, catalyseurs monométalliques et bimétalliques selon leurs compostions : les monométalliques comportent du platine sur alumine chloré (Pt/Al_2O_3), les bimétalliques comportent du platine associé à un deuxième métal tel que le Rhénium (Rh), L'Iridium (Ir), le Germanium (Ge) ou L'étain (Et)

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.

I.18 Consommation des essences en Algérie :

En 2019, Le marché Algérien consomme 3 millions de Tonnes/An d'essences (figure III-1), sous trois formes de produits :

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

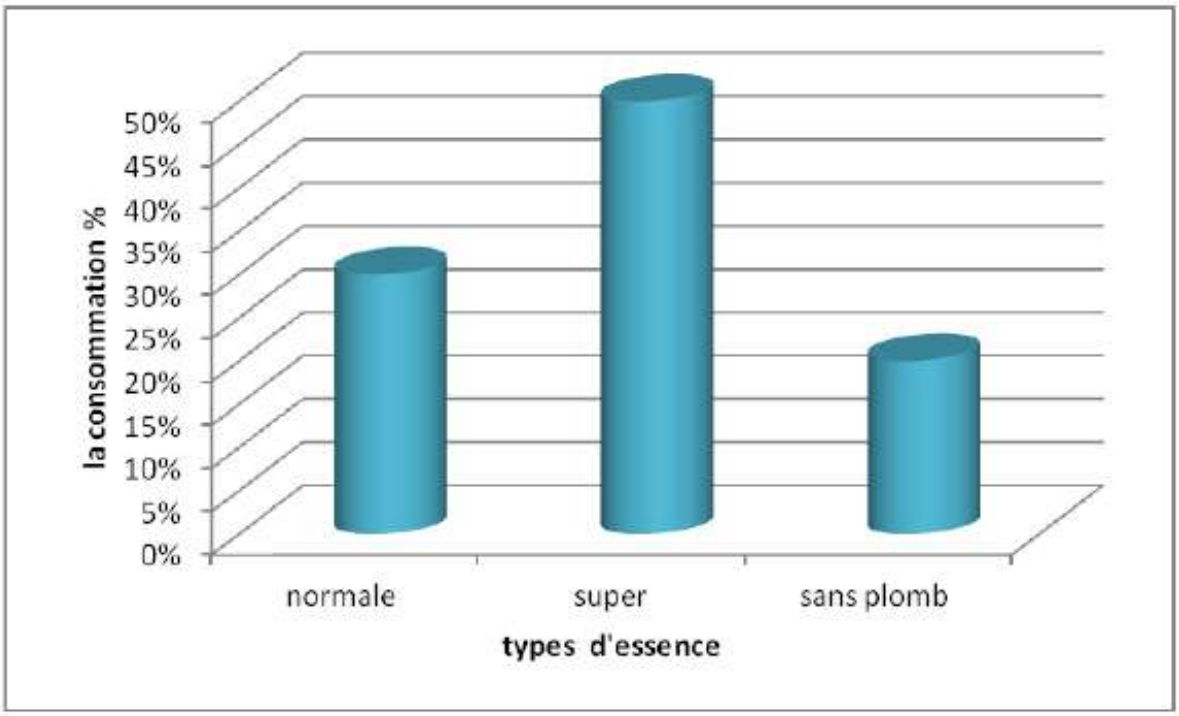


Figure I-1Consommation des essences en Algérie, année 2019. [15]

Chapitre II : présentation de la raffinerie de hassimessaoud

II. Introduction :

Le raffinage a pour objet de séparer et d'améliorer la qualité des produits composant le pétrole de façon à répondre à la demande en différents produits commerciaux. Ces produits peuvent aller des gaz jusqu'aux asphaltes en passant par les cokes.

L'industrie du raffinage est une industrie de transformation dynamique et moderne.

Sa structure évolue constamment pour satisfaire la demande quantitative et qualitative d'un marché de l'énergie chaque jour plus exigeant. Dans ces conditions, les temps d'amortissement du matériel doivent être très courts, la recherche de nouveaux procédés et l'amélioration des rendements demeurent un objectif permanent. Plusieurs étapes composent le procédé de raffinage du pétrole brut. Permis lesquels nous pouvons citer la distillation, le reforming, le cracking, l'isomérisation,… dans ce qui suit, nous intéresser aux étapes qui interviennent dans la préparation des essences. [21]

II.1 La raffinerie :

La raffinerie traite le pétrole brut par plusieurs étapes afin de produire plusieurs constituantes qui vont servir par la suite dont la production de produits divers entre autre la production des carburants dont l'essence qui a besoin des reformat de la gasoline pour sa préparation

La raffinerie comporte à titre d'exemple les unités de distillation atmosphérique, pré traitement du naphta (Hydrodésulfuration), reformage (Reforming) Catalytique, stockage, Utilités et pomperie d'expédition, etc…

II.2 Présentation de la raffinerie de Hassi Messaoud :

A partir des années 70, l'ancienne raffinerie RHM1 qui produisait 250 000 t/an, n'arrivait plus à satisfaire la demande de la région sud en carburant, d'où la nécessité d'une nouvelle raffinerie RHM2 en 1979 qui traite environs 1 070 000t/an .pour assurer l'approvisionnement du sud –est algérien en carburant : essence ; kérosène ; gasoil

La capacité de production design est :

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

La RHM2 comportequatre unités :

- **U 200 :** Distillation atmosphérique
- **U 300 :** Pré traitement du naphta (Hydrodésulfuration).
- **U 800 :** Reformage (Reforming) Catalytique.
- **U 900 :** Stockage, Utilités et pomperie d'expédition.

II.3 Section 200 distillation atmosphérique "Topping" :

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

- Gasoline Naphta
- Kérosène Gasoil Résidu

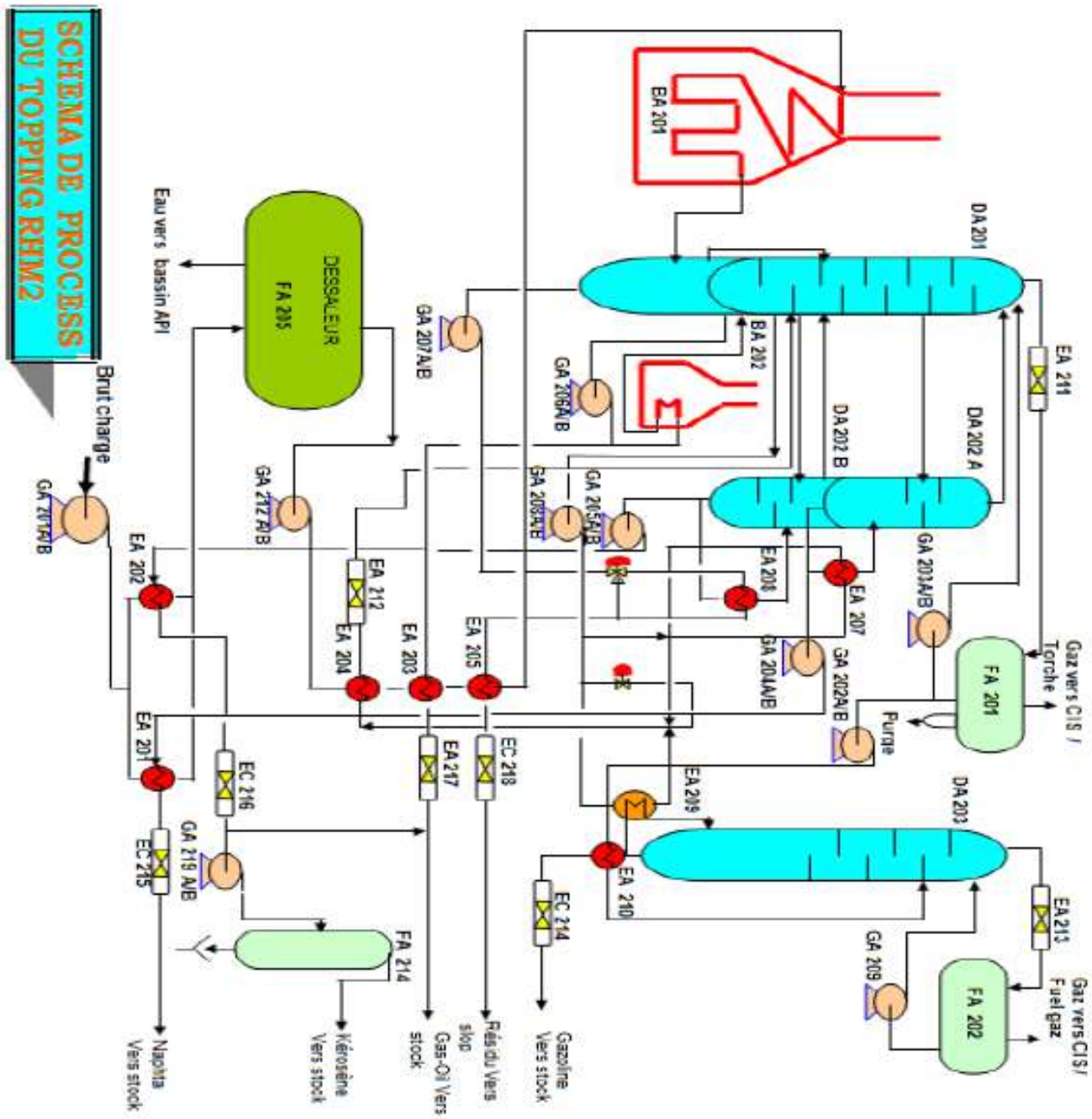


*Figure II-1*schéma du procédé de toping du RHM2

II.4 Section 300 : Prétraitement du Naphta :

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

Le catalyseur choisi pour cette unité est le catalyseur PROCATALYSEHR HR306 dont les caractéristiques sont regroupées dans le tableau ci-dessous[26]

Tableau II:1: Propriétés physiques du catalyseur HR306.

Densité moyenne de remplissage (g/cm3)	**0 ,75**
Surface spécifique (m2/g)	**180**
Volume poreux total (cm3/g)	**0,43**
Résistance moyenne à l'écrasement (kg/cm2)	**10**
Composition minimale en MoO3 (% pds)	**14**
CoO	**3**

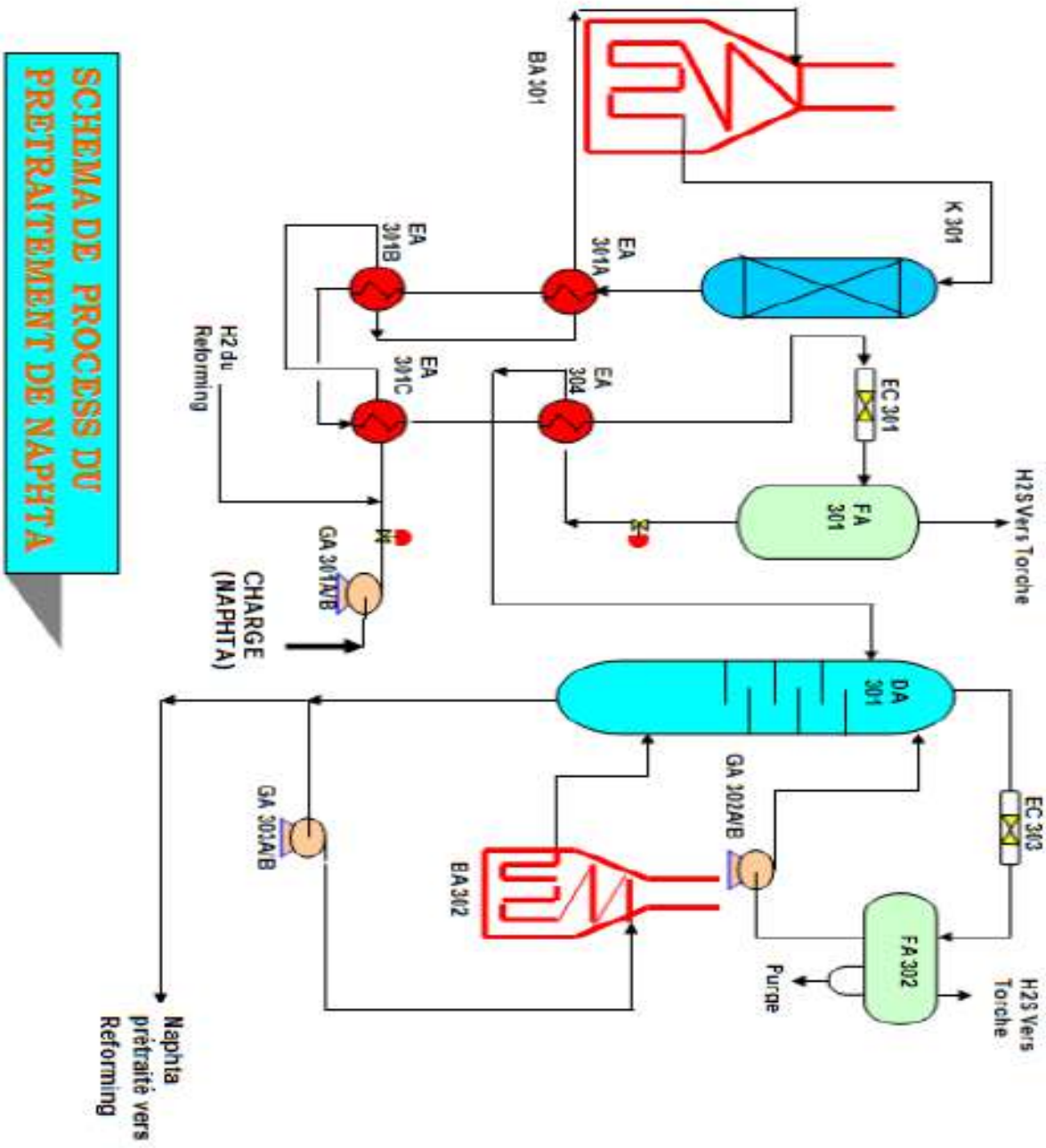


Figure II-2schéma de prétraitement de naphta RHM2

II.5 Section 800 Reformage catalytique :

La figure II -2 représente le schéma technologique de la section Reformage catalytique. La capacité annuelle de production de la section reforming (design) est de 100 000 tonnes de reformat.

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

Le nombre d'octanes d'une essence est une caractéristique fondamentale pour un carburant, son augmentation permet d'augmenter le rapport de compression des moteurs, et donc d'améliorer leurs performances. [27]

Les réactions mise en jeu dans les trois réacteurs sont :

- La déshydrogénation des naphtènes.
- L'isomérisation des paraffines et des naphtènes.
- L'hydrocraquage des paraffines et des naphtènes.
- La déshydrocyclisation des paraffines en aromatiques

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

1^{ere}réacteur	**2eme réacteur**	**3eme réacteur**
- Déshydrogénation - Isomérisation	- hydrocraquage - Déshydrocyclisation	- déshydrogénation. – hydrocraquage - isomérisation. –déshydrocyclisation

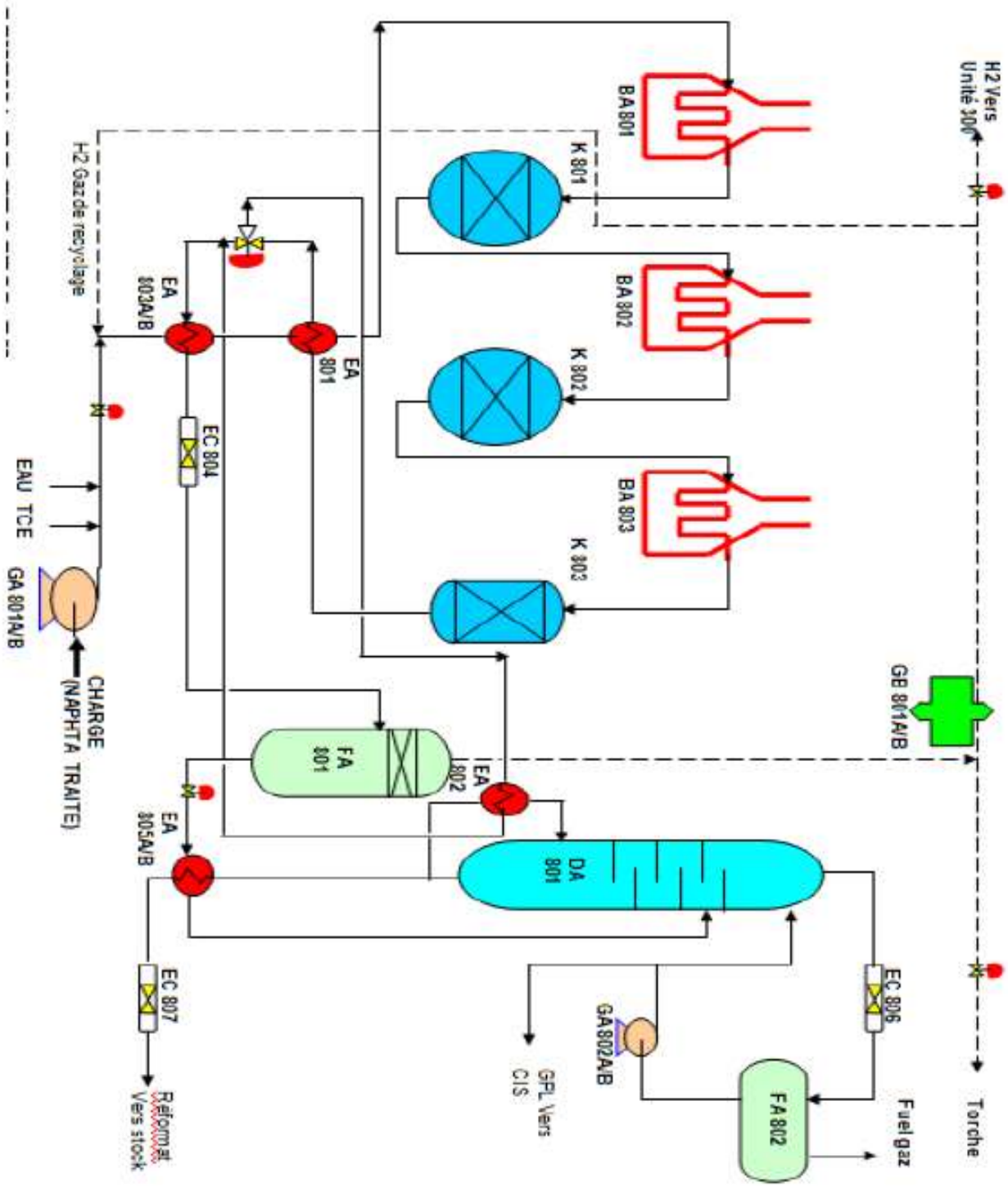


Figure II-3 schéma du procédé de reformage catalytique RHM2

II.6 Performance du catalyseur RG451 :

Le tableau ci-dessous montre la limite de performance du catalyseur RG 451 qui utilisé dans le procédé de reformage catalytique par rapport au cas recherché.[24]

Tableau II:2: Performance du catalyseur RG 451.

	Actuel	**Design**	**recherché**
NO du reformat	**87-89**	**96**	**≥ 98**
Durée du cycle	**11 moi**	**1O mois**	**≥ 10 mois**

Le catalyseur GR 450 comporte :

– un élément de déshydrogénation, hydrogénation qui soit actif et stable à des températures supérieures à 450°C. La concentration de cet élément devra être contrôlée pour diminuer les réactions de déméthanisations. Cet élément est le platine.

_ Un élément acide d'isomérisation des hydrocarbures, qui soit stable et actif à des températures supérieures à 450°C, cette fonction acide du catalyseur est due au support et à l'addition d'un composé halogène, elle devra être contrôlée pour éviter des réactions d'hydrocraquage trop importantes.[24]

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

Tableau II:3Caractéristique du catalyseur RG 451. [24]

Forme	**Bille**
Diamètre (mm)	**1.8**
Densité de remplissage (kg / l)	**0.7 ± 0.05**
Teneur en platine (% massique)	**0.35**
Métaux lourd ppm	**125**
Support	**AL_2O_3**
NO (design)	**96**

II.7 Section 900 stockage et utilités :

Seize réservoirs sont installés pour satisfaire les besoins internes de la raffinerie ou externe par livraison des produits. Il s'agit uniquement du stockage des produits raffinés, la charge d'alimentation "brut" provient directement du centre CIS ou de UTBS sans être stockée, dont [27]

- 05 bacs de réformat.
- 02 bacs d'essence normale.
- 03 bacs de kérosène.
- 01 bac de naphta.
- 01 bac de gasoline.
- 03 bacs de gas –oil.

Un groupe de pomperiez assure :

- Le transfert entre bacs ;
- Le brassage (formulation de l'essence) ;
- Remplissage des citernes. [16]

➢ Utilités :

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

II.8 Laboratoire centrale :

Le laboratoire central de la raffinerie travaille en étroite collaboration avec le service exploitation, son rôle est :

- Le contrôle de la qualité des produits chimiques et l'évolution du procédé.
- Le contrôle de la corrosion des installations.
- L'établissement des certificats de qualité conforme aux spécifications liées aux normes internationales.

II.9 Production d'essence actuelle :

L'essence normale est préparée au sein de la RHM2 en faisant un mélange de deux constituants de base reformât et gazoline et une quantité de plomb tétra-éthyle (PTE) pour obtenir un nombre d'octane bien déterminé.

- Reformât : c'est le produit obtenu après réformation de la coupe naphta du topping par le reforming catalytique.
- Gazoline : c'est la phase hydrocarbure liquide obtenue après condensation du gaz de tête de la colonne de stabilisation DA203 afin d'ajuster sa TVR.
- Tétra-éthyle de plomb: utilisé comme additifs, permis d'augmenter l'indice d'octane autorisant ainsi des taux de compression plus élevés.

II.10 Essais normalisées :

- On utilise les valeurs de chaque essai pour la réalisation des scénarios.

II.10.1 Matériels

- Le matériel employé dans cette étude est recensé dans le tableau ci –dessous

Tableau II:4: Liste du matériel, réactifs et appareils

Essais	appareil	Réactif	matériels
densité	Aéromètre		Eprouvette (250ml)
Tension de vapeur raid TVR	Appareil TVR Bain thermostatique Bain marie Bain thermostatique		
Distillation ASTIM	Source de chaleur Thermomètre		Ballon à fond rond ($125cm^2$) Plaque support Grille Eprouvette (100ml) Pierre pence Condenseur
L'indice d'octane	Moteur CFR (cooparative fuel researsh)	Heptane normal Isooctane	

II.11 Techniques d'analyses :

Dans les paragraphes qui suivent, nous avons décrit les modes opératoires relatifs à chacun des paramètres analysés dans le cadre de cette étude.

a)Mesure de la densité :

- Remplir l'éprouvette avec le produit a analysé et Introduire un aéromètre adéquat et un thermomètre
- Noter la valeur de la densité et la température correspondante.
- Convertir la valeur à 15°C en utilisant les tables de correction.

b) Mesure de la Tension de Vapeur Reid (TVR) :

- Remplit la chambre à carburant avec le produit a analysé.
- Relier la chambre à air et la chambre à carburant et les fermer.
- Agiter en exerçant une pression sur l'appareil.
- Plonger l'appareil dans le bain thermostatique 37,8°C (100°F) et ouvrir le robinet pointeau pour permettre au manomètre de mesurer la pression due aux vapeurs émis par l'échantillon

- Déduire la TVR en bar ou en psi.

c) Distillation ASTM :

- Verser 100 ml de produit (essence) dans le ballon contenant de la pierre ponce.
- Allumer la source de chaleur.
- Observer la première goutte (PI) et noter la température correspondante.
- Noter la température pour des pourcentages déterminés et celle de point final

d) Mesure de l'indice D'octane :

- Préparer un mélange de 2 carburants étalons : L'heptane-normal qui cliquette facilement, auquel on a affecté l'indice d'octane 0. l'isooctane (2,2,4-triméthylpentane) qui a une très bonne résistance au cliquetis, auquel on a attribué l'indice 100.
- Par définition l'indice d'octane de ce carburant est donné par le pourcentage volumique d'isooctane dans le mélange de normal-heptane et d'isooctane

II.12 Spécification de la charge et le produit obtenu

Les analyses ci-dessous sont faites en Mai 2020 au niveau du service contrôle (Laboratoire 2, département du raffinage), sur le naphta **(charge)** et le reformat (produit obtenu lors de reforming catalytique).

a) caractéristique du naphta :

Tableau II:5: caractéristique du naphta

Densité	Distillation ASTM (°c)										
0.7404	PI	5%	10%	20%	30%	50%	70%	80%	90%	95%	PF
	80	94	99	108	112	119	128	134	143	150	162

b) caractéristique du reformat :

TableauII:6: caractéristique du reformat

Densité	TVR	Distillation ASTM (°C)										
0.7608	0.500	PI	5%	10%	20%	30%	50%	70%	80%	90%	95%	PF
		41	63	74	90	101	116	132	142	157	166	174

II.13 Préparation des essences :

L'essence normale et supercarburant sont préparés au sein de la RHM2 en faisant un mélange des deux constituants de base : reformat et gazoline de taux bien déterminés et une quantité de plomb tétra éthyle (PTE) pour obtenir une essence à indice d'octane voulu.

Reformat : c'est le produit obtenu après réformation de la coupe naphta du topping par le reforming catalytique.

Gasoline : c'est la phase hydrocarbure liquide obtenue après condensation du gaz de tête de la colonne de stabilisation afin d'ajuster sa TVR.

PTE : plomb tétra éthyle joue le rôle d'un additif lubrifiant et augmente l'indice d'octane (NO) des essences. il est ajouté au Reformat et gasoline en pourcent, nommé par le taux d'éthylation.

En fonction de l'essence à préparer, le taux d'éthylation (pourcentage de PTE) varie généralement entre 0.2 à 0.4 % pour une essence normale et l'essence super.

- À partir d'un NO donné du reformât et un taux d'éthylation fixé on déduit le NO du reformât éthylé.

- À partir d'une densité donnée de la gasoline et un taux d'éthylation fixé, on déduit le NO de la gasoline éthyle dans le mélange.

a) Caractéristiques élémentaires des constituants de base :

La préparation des essences nécessite la connaissance des spécifications du reformat et de la gazoline, afin d'obtenir un produit conforme.

Le tableau suivant montre un exemple sur les caractéristiques de ces deux constituants de base ainsi que leurs valeurs limitent. Ces analyses sont faites le mai 2020 pour le reformat et la gazoline (été), et le janvier 2020 pour la gazoline (hiver).

TableauII:7: Caractéristiques des constituants de base

caractéristiques	Reformat		Gasoline		
	Actuel	Design	Hiver	Eté	Design (hiver /été)
d^{15}_4	0.7608	0.770	0.6785	0.6746	(0.6683-0.6732)
PI-PF (°C)	41-174	44-160	41-104	38-100	(25-98/41-98)
TVR 37.8°C (g/cm^2)	0.500	0.450	0.650	0.780	(1-100/0-800)
NO	88.5	96	-	-	-

b) Capacité de production :

Pour l'année 2020, le tableau ci-dessous représente le bilan de production de certains produits en tonne/an.

Tableau II:8Capacité de production[20]

Produit	Capacité de production	Commercialisations
Gazoline	17 998	-
Reformat	52 955	3600
Naphta	63 141	-
Essence normal	66 661	4200

Chapitre III : partie expérimentale :

III. Introduction :

C'est une essence exempte de plomb qui possède un indice d'octane de 95 pour l'ordinaire et 98 pour le super, La protection de l'environnement et la lutte contre la pollution

Ont conduit la plupart des pays à adopter des normes très sévères pour éliminer les essences plombées.

III.1 Passage aux essences sans plomb :

a) Avantage de l'essence sans plomb :

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

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

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

Par ailleurs, il est à noter que les essences sans plomb contiennent des quantités importantes de composants aromatiques qui sont dangereux pour la santé**.** [14]

III.2 Production de l'essence sans plomb à la RHM2

III.2.1 Objectifs :

Notre but consiste à sélectionner le choix le plus réalisable et le plus économique, en tenant compte des contraintes liées aux processus existants, afin de pouvoir donner une proposition pour produire une essence exempte du plomb au sein de la raffinerie Hassi Messaoud.

Les objectifs de notre étude sont :

- *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 causes de leurs impacts sur la nature.

- *Production d'une essence sans plomb conformes aux normes :*

Produire une essence qui répond aux normes nationales et internationale.

- *Satisfaction des besoins du marché :*

Afin de remplacer les essences plombées par des essences sans plomb et pour éviter toutes perturbations sur le marché, la RHM2 devrait produire une quantité moyenne supérieure à 100 000 T/an.

- *Orientation vers le choix le plus économique :*

Produire une essence sans plomb avec des procédés économique et moins couteux et qui nécessite une modification sur les sections réactionnelles de l'unité.

III.3 Problématique :

Les nouvelles normes d'antipollution ISO 14000 exigent la suppression totale des additifs de plomb dans les essences. La plupart des pays développés ont déjà interdit ou sont en train d'interdire l'ajout du plomb aux essences, par contre ils produisent des essences à haut indice d'octane sans l'addition du plomb (PTE), et ça après des études qui ont montré les effets de ce dernier sur l'environnement et les êtres vivants.

D'autres problèmes qui nous empêchent à atteindre notre objectif sont **:**

a) **Affection de NO après l'élimination de PTE**

L'élimination de PTE des essences se traduit par des pertes d'indice d'octane de plusieurs points comme indique le tableau ci-dessous :

Tableau III:1Influence du PTE sur l'indice d'octane.[23]

Mélange 100% (%reformat / %gasoline)	**83.33/16.67**	**83.33/16.67**
Indice d'octane	90	90
%PTE	0.4	0
NO essence	96	90
Gain NO	6	0

b) Qualité des produits de base :

La fabrication de l'essence s'effectue à partir du mélange (reformat/gasoline) additionnée au PTE, si ce dernier est éliminé ; il est impossible d'obtenir une essence sans plomb de NO = 95, la solution envisagée consiste à modifier la qualité des produits de base pour la fabrication d'une essence de qualité.

Actuellement les caractéristiques du reformat et la gasoline ne conviennent pas à la fabrication de l'essence sans plomb.

La fabrication de l'essence sans plomb nécessite la modification qualité-quantité des constituants de base :

La méthode de calcul employée pour déterminer les proportions est la loi linéaire du mélange :

$$\mathrm{N0ess} = \mathrm{Xref} * \mathrm{NOref} + \mathrm{Xgaz} * \mathrm{NOgaz} <=> \mathrm{NOref} = \frac{1}{\mathrm{Xref}}\,\mathrm{NOess} - \frac{\mathrm{Xgaz}}{\mathrm{Xerf}}\,\mathrm{NOgaz}$$

$$\text{Avec : } \mathrm{Xref} + \mathrm{Xgaz} = 1$$

Xref: fraction volumique du reformat dans le mélange

Xgas : fraction volimique du gasoline dans le mélange

- On fixe**NO**du mélange a 95, le cas du l'essence sans plomb
- On fixe le $\mathbf{NO}_{gas}$= 68.2 cas actuel
- On donne les fractions volumiques de tel sort que $\sum Xi = 1$
- On calcul $NOref$

  On résume les résultats de calcul dans le tableau ci-dessous :

Tableau III:2Détermination de NO de reformat à partir de la loi du mélange.

cas	X_{ref}	X_{gaz}	NO_{gaz}	NO_{ref}	NO_{ess}
1	**1**	**0**	**68.2**	**95**	**95**
2	**0**	**1**	**68.2**	**-**	
3	**0.95**	**0.05**	**68.2**	**96.4**	**95**
4	**0.9**	**0.1**	**68.2**	**97.9**	**95**
5	**0.8**	**0.2**	**68.2**	**104**	
6	**0.75**	**0.25**	**68.2**	**104**	
7	**0.7**	**0.3**	**68.2**	**106.4**	

D'après le tableau ci-dessus on peut déduire que pour produire une essence sans plomb ; il nous faut un reformat avec un indice d'octane de 98 au minimum ; donc ça nécessite des modifications sur la qualité des produits de base.

- pour les cas 1 et 2, les résultats montre qu'on ne peut pas utiliser le reformat ou la gazoline tous seuls comme une essence.
- Pour le cas 3, La quantité de la gazoline est négligeable par rapport celle du reformat, ce qui influe sur TVR du mélange.
- pour les cas 4, 5, 6 et 7. Ces mélanges permettent de produire une essence sans plomb.

III.4 Méthodes à envisager :

Dans ce qui suit, nous allons tenter d'apporter une solution adéquate à la problématiques exposées précédemment par :

- Amélioration de la qualité du reformat par changement du catalyseur du reforming catalytique.
- Amélioration de la qualité de la gazoline, par la mise en place d'une unité d'isomérisation.
- Addition d'autres additifs moins dangereux que le PTE.

Chapitre IV : Résultat et discussion

IV. Changement du catalyseur de reformage catalytique : (Proposition)

IV.1.1 Choix du catalyseur :

Les propriétés catalytiques **:**

- **Composition du catalyseur :**

Platine: cet élément assure les fonctions hydrogénant et déshydrogénant sa proportion est établie de telle sorte à favoriser sa fonction principale et de minimiser les réactions parasites

Rhénium : il assure en plus des fonctions hydrogénant et déshydrogénations une grande stabilité du catalyseur en lui conférant une plus grande résistance aux dépôts progressifs du coke. Ceci contribue à l'augmentation de la durée de sa vie.

Le support acide : c'est une alumine de type gamma avec une surface spécifique de 200 m_2/g et une teneur en chlore de 2% en poids.

Pour maintenir une acidité optimale du catalyseur un composé à base de chlore (CCl_4) est injecté durant le cycle en amant des réacteurs afin de compenser la perte en charge. L'excès du chlore est corrigé par l'injection de l'eau en formant le groupe (OH).

a) Propriétés texturales

Diamètre des grains *:* pour faciliter l'accès des réactifs aux sites actifs répartis sur la surface des pores de la particule, la diminution de diamètre des grains est le moyen le plus efficace.

La surface spécifique *:* pour avoir un transfert de masse équilibré entre la charge et la surface des grains, la surface d'échange doit être élevé.

b) Propriétés structurales

Le rapport ***Pt/Rh :*** dans le cas d'un catalyseur bimétallique, ce rapport est déterminé à partir de la nature de charge ; En général **:**

- **Pt/Rh = 1** pour les charges non sulfurées.

- **Pt/Rh < 1** pour les charges sulfurées.

On doit faire une sélection technico–économique entre les catalyseurs PROCATALYSE proposés par l'IFP. Le tableau ci-dessous montre la performance de chaque catalyseur mentionnée par un caractère : (1) pour performant, (0) non performant :

Tableau IV:1Bulletin de performance des catalyseurs.[24]

		GR482 1.2	GR482 1.6	GR492	GR582	GR482	GR682 A1.2
charge	**sulfurée**	0	0	1	0	0	1
produit	**NO > 95**	1	1	1	1	1	1
	NO ≥ 100	0	0	0	0	0	1
Paramètre opératoire	**450 – 540 °C**	1	1	1	1	1	1
	25 bar	1	1	1	1	1	1
morphologie	**Ø de grain**	1	0	1	1	0	1
	Surface spécifique	1	1	0	0	0	1
Durée de cycle	**10 – 12 mois**	0	0	0	0	0	1

Donc d'après le tableau, notre sélection se base sur le catalyseur le plus performant qui est le

RG 682 A 1.2.

Les propriétés physicochimiques de ce catalyseur : Les caractéristiques principales du catalyseur bimétallique le RG 682 A 1.2 sont regroupées dans le tableau ci-dessous

Tableau IV:2Caractéristique du catalyseur RG 682 A 1.2 (bimétallique).[28]

Propriétés physique	**Min**	**Max**	**Unité**
Densité de remplissage	0.63	0.71	Kg / l
Surface spécifique	100	350	M^2/g
Volume poreux totale	0.5	0.62	Cm^2/g
Tentions superficiel	0.9	-	Dyn /mm
Durée de cycle	-	40	Mois
Indice d'octane	92	105	-
Composition chimique	**Min**	**Max**	**Unité**
Platine	0.25	0.29	%massique
Rhénium	0.38	0.42	%massique

IV.1.2 Influence du catalyseur RG 682 A 1.2 sur le processus de reformage

- **Composition de la charge (Naphta)**

La composition chimique du Naphta employé ainsi que les propriétés physique nécessaire pour notre étude sont rassemblés dans le tableau suivant :

Tableau IV:3Nature et propriétés de la charge (Naphta).

Compositions chimiques				Propriétés physiques	
Paraffine %	Naphtène %	Aromatique %	Soufre %	ASTM	d_4^{15}
60	30	10	Des traces	80 - 170	0.743

a) Les conditions opératoires recherchées

La température entrée réacteur = la température des réactions.

La vitesse spatiale VVH = le temps de séjour des gaz au travers du catalyseur (Gaz/catalyseur).

Les paramètres de marche de l'unité reforming avec le nouveau catalyseur **:**

Tableau IV:4paramètres de marche de l'unité reforming avec le nouveau catalyseur

Débit de charge	12 tonne/ an
Pression de service	25 bars
Pression de séparation	20 bars
Température au débit de cycle **Température au débit de cycle**	496 °C 510°C
H_2/HC (fraction molaire)	7
Volume totale de catalyseur	6.02 m^2
Quantité totale de catalyseur	6.13 tonne
VVH	1.97 h^{-1}

- **Détermination de la quantité du catalyseur utilisé pour les trois réacteurs :**

On a:

$$VVH = \frac{D}{q} = \frac{Vc}{Vq\ .\ t}$$

VVH: Vitesse spatiale (h^{-1})**.** ***Vc :*** Volume de la charge (m^3).

D : Débit massique (kg/h). ***Vq***: Volume de catalyseur (m3).

q : Quantité du catalyseur (kg). t : Temps (h).

Avec :

Le débit massique = 12 000 kg/h (design), la VVH= 1.97 h^{-1}

$$q = \frac{D}{VVH} = \frac{12000}{1.97} = 6091.3kg$$

- La quantité de catalyseur est de**6 091.3 kg**

Le tableau ci-dessous donne la répartition de la charge catalytique dans les réacteurs K801, K802, K803.

Tableau IV:5 Répartition du catalyseur dans les trois réacteurs

Réacteur	**K801**	**K802**	**K803**
Répartition	15%	25%	60%
Quantité totale	6091.3		
Quantité du catalyseur (kg)	913.7	1522.8	3654.8

- **Détermination du volume occupé par le catalyseur**

On a :

$$d = \frac{m}{v} \Leftrightarrow v = \frac{m}{d}$$

d: densité de remplissage (kg/l)

m : masse du catalyseur (kg)

v: volume occupé (l)

Pour K801 :

$$v = \frac{m}{d} = \frac{913.7}{0.67} = 1363.73L \Leftrightarrow v = 1.36m^3$$

V = 1.36m³

Le catalyseur occupe un volume de 1.36 m3 dans le premier réacteur qui est le K801.

PourK802 :

$$v = \frac{m}{d} = \frac{1522.8}{0.67} = 2272.83L \Leftrightarrow v = 2.27m^3$$

V= 2.27m³

Le catalyseur occupe un volume de 2.27 m3 dans le deuxième réacteur qui est le K802

Pour K803 :

$$v = \frac{m}{d} = \frac{3654.8}{0.67} = 5454.92L \Leftrightarrow v = 5.45m^3$$

V= 5.45m³

Le catalyseur occupe un volume de 5.45 m3 dans le troisième réacteur qui est le K803.

- **Le volume occupé par le catalyseur**

Par mesure de sécurité, il est impératif de connaitre les quantités du catalyseur nécessaire et les capacités des réacteurs employés. D'après le tableau ci-dessous, on remarque que les réacteurs peuvent supporter les volumes de ce nouveau catalyseur.

Tableau IV:6Les volumes maximaux supportés par les réacteurs

Réacteur	**K801**	**K802**	**K803**
Volume Max m^3	2.7	4.41	7.52
Volume du catalyseur m^3	1.36	2.27	5.45

Donc d'après le tableau ci-dessus, on remarque que les réacteurs peuvent supporter les volumes de ce nouveau catalyseur.

b) Les contraintes liées à la production de l'essence sans plomb :

Pour fabriquer une essence sans plomb de NO = 95 et TVR = 0.650 bars, par une gazoline de NO = 68.5 et une TVR = 0.750 bars (cas été), il nous faut un reformat de NO >100.

L'obtention de ce reformat est possible qu'avec la régénération continue, cependant, on peut aller à un reformat de NO ≥ 100 avec le RG 682A 1.2 si on augmente la température d'entrée réacteur : une augmentation de la température de 2.4 °C entraine une augmentation de l'indice d'octane de 1, c'est-à-dire : si on fixe les paramètre cités précédemment, l'obtention de reformat d'un NO = 100 nécessite une température à l'entrée du réacteur égale à 512.2°C au début de cycle et 531.2°C à la fin de cycle.

Bien que cette solution soit économiquement rentable, son application technique est difficile en raison de la régénération continue du catalyseur qui influe considérablement sur sa durée de vie et impose un régime haut sévérité de l'unité. Ainsi nous recommandons l'injection d'autres additifs moins dangereux que le PTE dans l'essence ce qui nous mène vers la deuxième proposition.

IV.2 Choix de l'additif :

Dans cette partie nous avons procédé au test des additifs (oxygénés et non oxygénés) dont les principales caractéristiques sont présentées dans les tableaux suivants :

Tableau IV:7Principales caractéristique des additifs. [26]

Caractéristiques	MTBE	Méthanol	Butane
Densité	0.746	0.793	0.570
Température d'ébullition (°c)	55.3	64.7	0
Pression de vapeur (bar)	0.550	5.240	5.2
Pouvoir calorifique (kJ/l)	26260	15870	49.51 mg/kg
Chaleur d'vaporisation (kj/kg)	337	1100	385.2
Teneur en oxygène (%massique)	18.2	49.9	0

IV.2.1 Injection du butane dans l'essence sans plomb :

Nous avons un mélange de 03 produits (reformat, gasoline, Butane) avec des proportions bien déterminées, on fait des calculs à partir de la loi linéaire du mélange pour obtenir une essence sans plomb conforme aux normes.

Les mélanges A, B => avec changement du catalyseur.

Les mélanges A', B' => sans changement du catalyseur.

La loi linéaire du mélange :

$$\begin{cases} TVRm = \sum TVRi \,.\, Xi \\ NOm = \sum NOi \,.\, Xi \\ dm = \sum di \,.\, Xi \end{cases} \qquad Avec \ \sum Xi = 1$$

Le tableau ci-dessous récapitule les résultats de calculs, et montre l'efficacité du catalyseur :

Tableau IV:8Résultat de calculs de la quantité des produits nécessaire pour la production de l'essence sans plomb, avant et après le changement du catalyseur

	reformat	gazoline	butane	Essence S.P	Conformité
Mélange A	**AVEC CHANGEMENT DE CATALYSEUR (CAS HIVERS)**				
	83%	**14.50%**	**2.50%**	**100.00%**	
TVR (bar)	0.45	1	5.2	**0.6485**	•
NO	100	68.2	96.2	**95.294**	•
Densité	0.770	0.668	0.570	**0.75021**	•
Mélange B	**AVEC CHANGEMENT DE CATALYSEUR (CAS ETE)**				
	83%	**13.60%**	**3.40%**	**100.00%**	
TVR (bar)	0.45	0.75	5.2	**0.6523**	•
NO	100	64.5	96.2	**95.0428**	•
Densité	0.770	0.6762	0.570	**0.7500352**	•
Mélange A'	**SANS CHANGEMENT DE CATALYSEUR (CAS HIVER)**				
	83%	**14.50%**	**2.50%**	**100.00%**	
TVR (bar)	0.45	1	5.2	**0.6485**	•
NO (design)	96	68.2	96.2	**91.974**	○
Densité	0.770	0.668	0.570	**0.75021**	•
Mélange B'	**SANS CHANGEMENT DE CATALYSEUR (CAS ETE)**				
	83%	**13.60**	**3.40%**	**100.00%**	
TVR (bar)	0.45	0.75	5.2	**0.6523**	•
NO (design)	96	64.5	96.2	**91.7227**	○
Densité	0.770	0.6732	0.570	**0.7500352**	•
• **Conforme** o **Non Conforme**					

D'après les résultats obtenus, la production d'une essence sans plomb avec le butane comme additif est possible.

IV.3 Procédé d'isomérisation :

IV.3.1 Définition :

L'isomérisation des alcanes connait un nouvel intérêt, depuis que la législation a prévu, par souci de protection de l'environnement. Cette réaction catalytique permet de transformer les paraffines normales de faible indice d'octane, issues du reformage catalytique ou de la distillation directe du pétrole brut, en iso-paraffines présentant un indice d'octane beaucoup plus élevé.

Elle est thermodynamiquement favorisée à basse température et nécessite par conséquent l'utilisation des catalyseurs développant une acidité importante. Deux types de catalyseurs sont actuellement utilisés industriellement : les catalyseurs à base de platine sur alumine chlorée et les catalyseurs zéolythiques à base de platine**.** [21]

IV.3.2 Les catalyseurs d'isomérisation :

On trouve deux types de catalyseurs : les catalyseurs très acides et les catalyseurs zéolythiques. Les deux types étant diffèrent, notamment ils sont employés dans des conditions opératoires bien distinctes.

Le tableau suivant résume les conditions opératoires et les performances des deux types de catalyseurs :

Tableau IV:9 conditions opératoires et performances de deux types de catalyseurs utilisés pour le procédé d'isomérisation.[26]

	Pt/Al_2O_3	**Catalyseur zéolite**
Température (°c)	120-180	250-270
Pression (bar)	20-30	15-30
VVH (h^{-1})	1-2	1-2
RON	83-84	78-80

IV.3.3 Les procédés d'isomérisation :

a) Procédé sans recyclage :

Avec le catalyseur Pt/Al_2O_3, le procédé doit notamment comporter des sécheurs sur la charge et sur l'Hydrogène pour éliminer quelques traces d'eau, et une injection de chlore en

Continue pour maintenir la teneur en chlore du catalyseur, il est aussi équipé d'un ballon laveur nécessaire pour éliminer l'acide chlorhydrique présent dans les gaz.

Le mélange est chauffé puis entre dans un réacteur, l'effluent qui sort au bas de ce dernier est récupéré dans un ballon de flash. L'isomérat séparé du gaz de recyclage entre dans une colonne de stabilisation. Une quantité retourne vers la colonne pour assurer le rebouillage et l'autre partie après refroidissement sera envoyée vers stock.

Les vapeurs de tête sont condensées puis entrent dans un ballon de séparation pour séparer la phase vapeur de la phase liquide, les gaz seront après envoyés vers le ballon laveur pour les éliminer de l'acide chlorhydrique

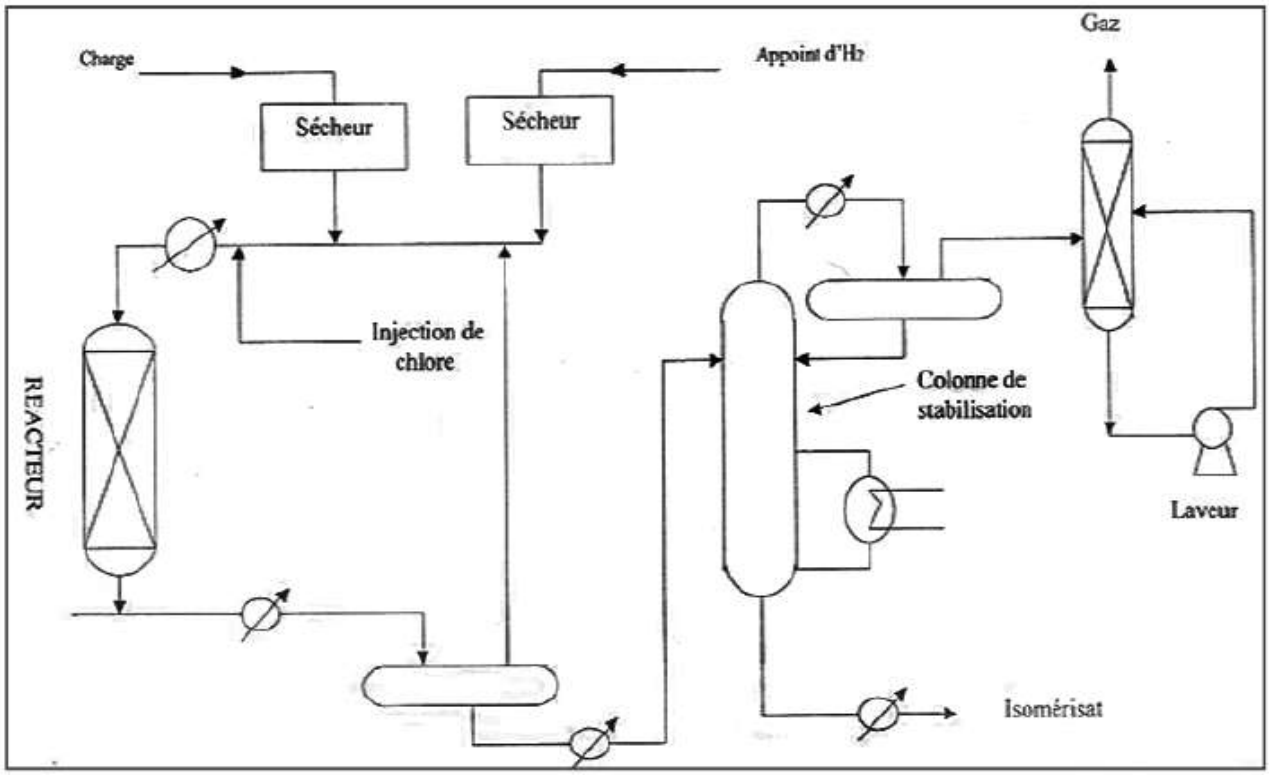


Figure IV-1Procédé d'isomérisation sans recyclage (catalyseurs Pt/Al2O3) [9].

b) Procédé avec recyclage :

Dans le cas des catalyseurs zéolythiques, le procédé doit comporter un compresseur permettant de recycler l'hydrogène, afin de pouvoir recycler les n-paraffine non transformés (Il faut séparer les isomères mono branchés des isomères débranchés).

On peut distinguer deux méthodes de séparation **:**

- **Séparation par distillation (recyclage partiel) :**

Ce procédé comporte deux sections : réaction et séparation, avec un catalyseur zéolythiques.

La charge mélangée avec le gaz de recyclage provenant du compresseur entre dans un réacteur d'isomérisation. L'effluent mélangé avec l'hydrogène de recyclage est chauffé puis entre dans un ballon de flash pour séparer l'hydrogène de l'isomérat ce dernier est récupéré dans une colonne de stabilisation. Une quantité de cet isomérat retourne vers la colonne et l'autre partie après refroidissement sera envoyée vers stock. Les vapeurs de tête entre dans un ballon de séparation après la condensation pour séparer la phase liquide de la phase vapeur.

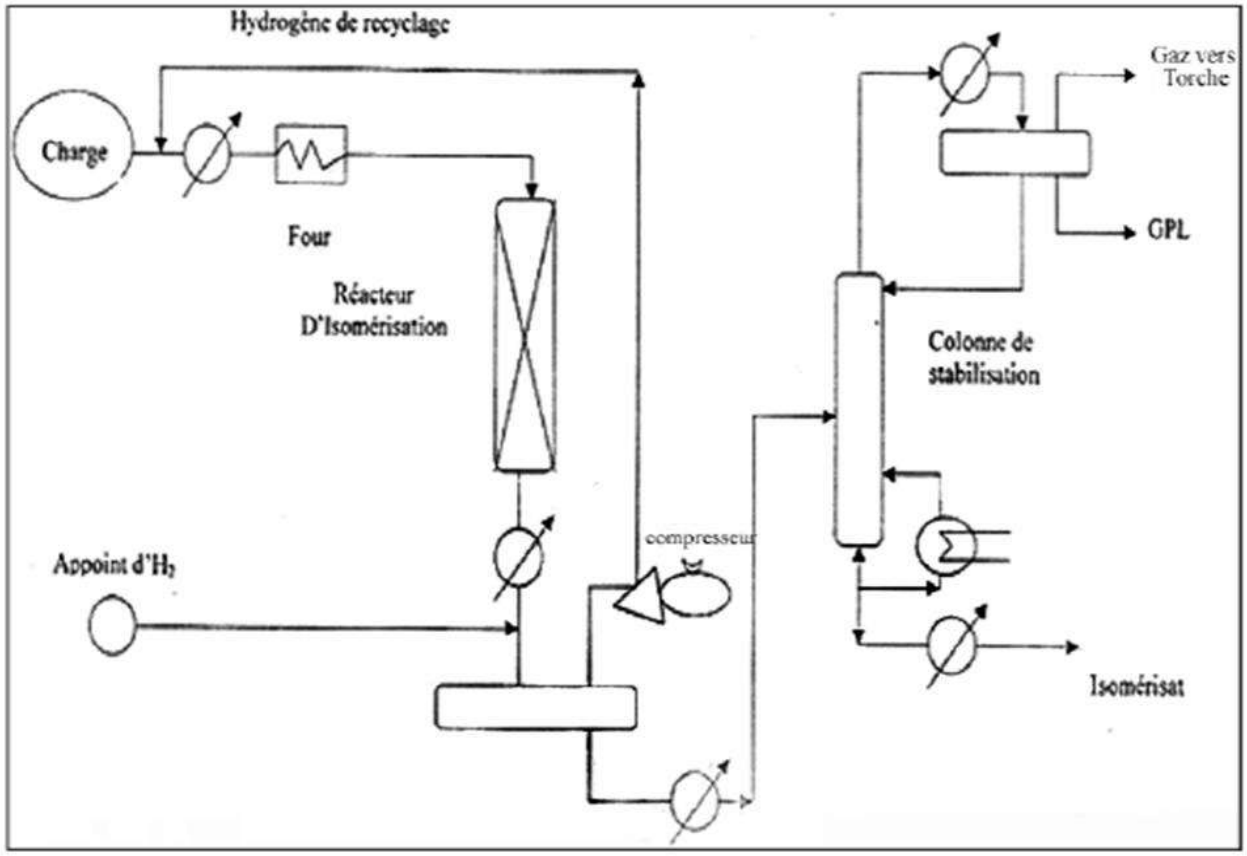


Figure IV-2Procédé d'isomérisation avec recyclage partiel (catalyseur zéolithique).

- **Séparation par adsorption (recyclage total)**

Le procédé TIP (Totale IsomerisationProcess) de l'UOP intègre une section de séparation des n- paraffines / iso- paraffines sur tamis moléculaire. L'adsorption s'effectue par les tamis moléculaire et la désorption s'effectue par l'hydrogène chaud.

L'hydrogène et les n-paraffines non convertis sont mélangés avec la charge puis entrent dans un réacteur d'isomérisation. L'effluent mélangé avec l'hydrogène entre dans un ballon de séparation. Après la séparation la partie gazeuse contenant l'hydrogène de recyclage assure la désorption et revient au cycle, la partie liquide après son chauffage et son adsorption sera envoyée ensuite vers la colonne de stabilisation.

L'isomérat qui sort au bas de la colonne est divisé en deux parties, une assure le rebouillage et l'autre sera refroidie puis envoyée vers stockage, les vapeurs de tête entrent dans un ballon de séparation après la condensation pour séparer la phase liquide de la phase vapeur.

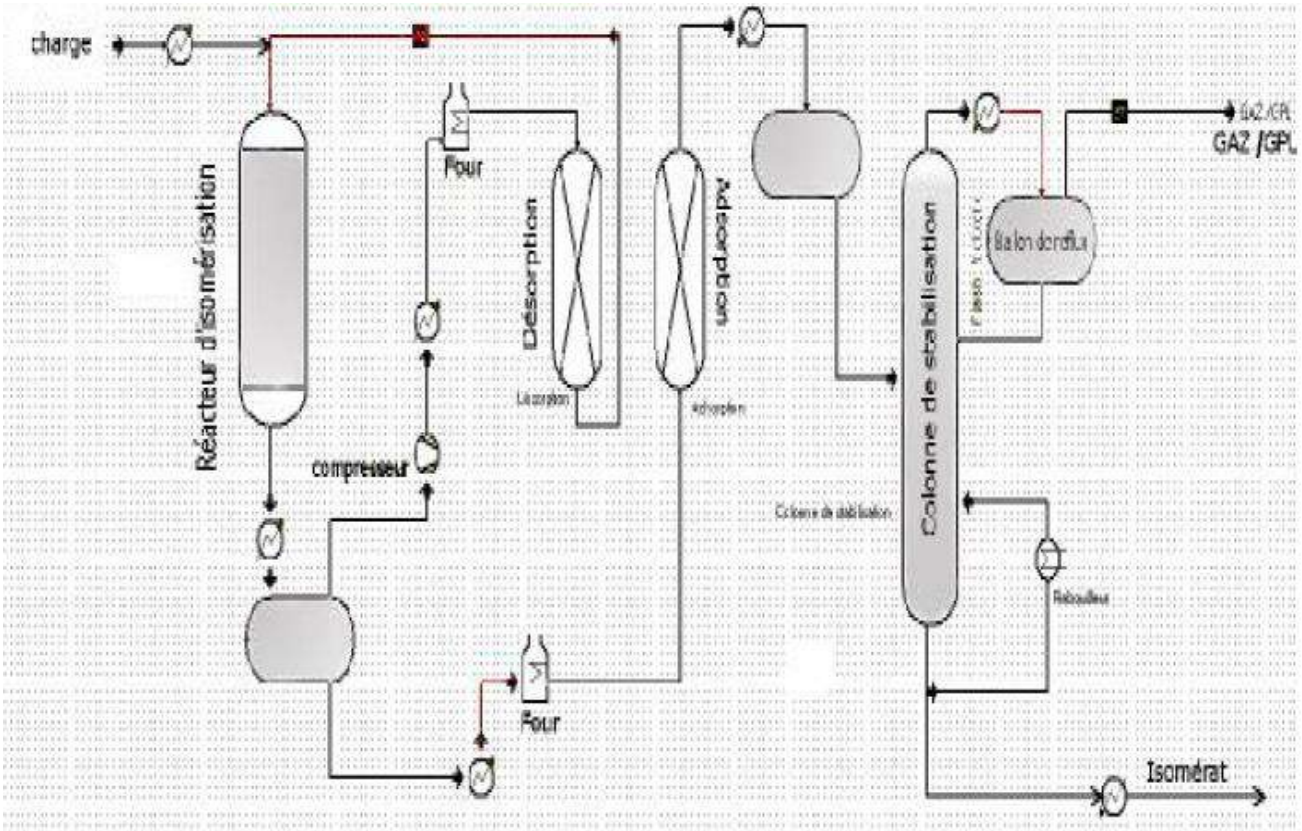


Figure IV-3Procédé TIP de l'UOP d'isomérisation avec recyclage Total.

IV.4 Unité d'isomérisation à la RHM2 (proposition) :

La préparation des essences s'effectue à partir du mélange entre une charge du naphta traitée et reformer (reformat) et la Gasoline additionnée de PTE. Lorsqu'on cherche à produire une essence sans plomb, le PTE n'est plus additionné au mélange, ce qui génère un produit non conforme aux normes (NO faible). C'est pour cela on propose la mise en place d'une unité d'isomérisation pour améliorer l'indice d'octane de la gasoline sans modifier le procès actuel.

La charge :

On considère la gazoline issue de distillation atmosphérique comme charge pour l'unité d'isomérisation. L'histogramme ci-dessous montre la composition en pourcentage massique de la Gasoline.

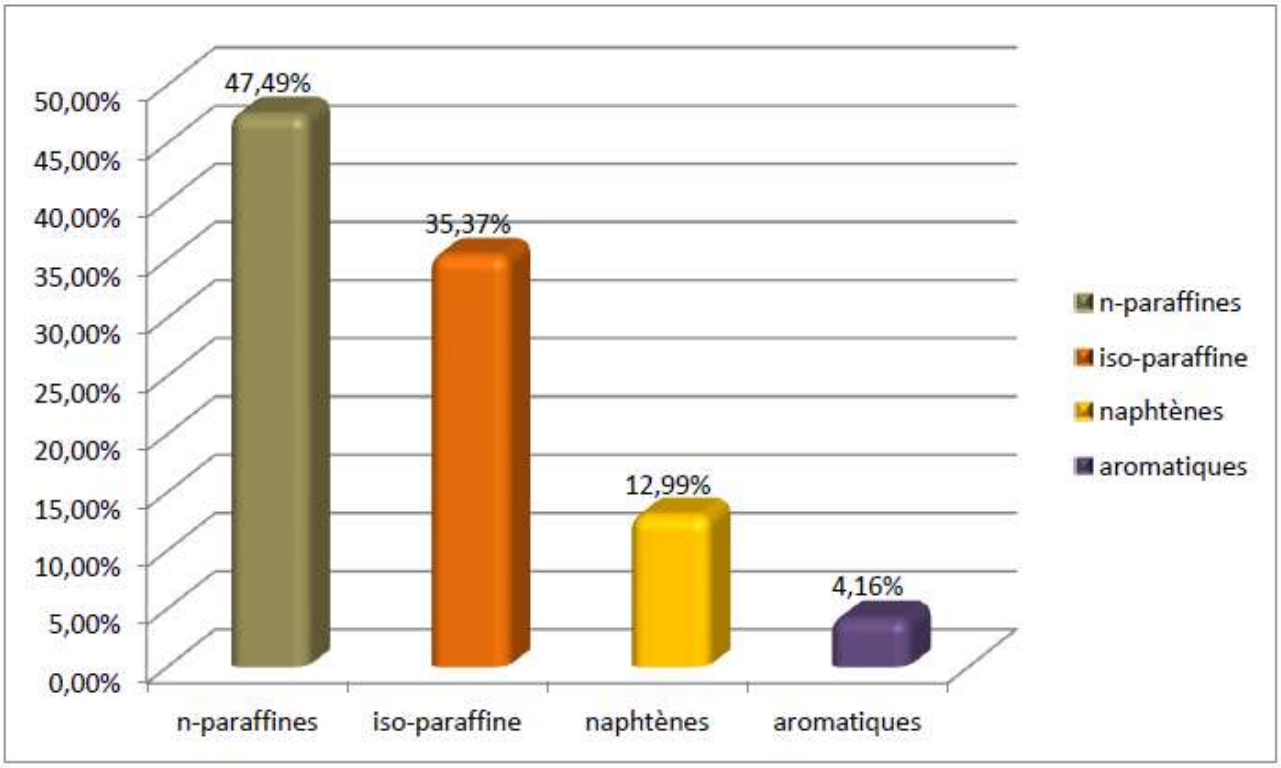


Figure IV-4composition de la charge (gasoline).

D'après l'histogramme, la Gasoline contient des fractions massiques de paraffines normales beaucoup plus importantes que celles des iso-paraffines. (% de paraffines = (82.86)

Le procédé d'isomérisation est relativement flexibles vis- à –vis des charges utilisées qui sont C_5 et C_6.

Le Tableau regroupe les données concernant l'analyse chromatographique de la Gasoline représente le profil de la composition de la charge.

Tableau IV:10analyse chromatographique de la Gasoline.

Composition	C2	C3	IC4	NC4	IC5	NC5	IC6	NC6	C7	C8	C9
%Massique	-	-	0.19	6.47	12	22.33	22.97	14.98	18.47	2.59	-

D'après le tableau on constate que la Gasoline contient une quantité importante de C5 et C6 (72,28 %), la présence de ces composés permet d'obtenir une bonne qualité d'isomérat.

a) Préparation avec le reformat actuel :

Actuellement, le reformat au niveau de la RHM2 a un indice d'octane maximal de 88, le tableau suivant collecte des essais qui illustrent la validité d'utilisation du reformat avec l'isomérat pour obtenir une essence sans plomb conforme aux normes.

- **Détermination de l'indice d'octane (NO) d'isomérat :**

La Méthode de calcul employée pour déterminer les valeurs est La loi linéaire du mélange **:**

Tableau IV:11calculs du NO d'isomérisat selon la loi du mélange

NO_{ess}	**NO_{ref}**	**X_{ref}**	**X_i**	**NOi**	**Remarque**
95	87	1	0	-	On ne peut pas utiliser le reformat ou l'isomirat comme essence
95	87	0	1	95	
95	87	0.9	0.1	167	Ce mélange ne permettent pas de produire une essence sans plomb
95	87	0.5	0.5	105	
95	87	0.1	0.9	95.88	

D'après le tableau précédent on peut déduire qu'on ne peut pas produire une essence sans plomb avec le reformat actuel, il nous faut un reformat d'indice d'octane minimum 96

Et pour cela on propose de changer le catalyseur avec l'installation de l'unité d'isomérisation

Avec le changement du catalyseur on obtient un reformat avec un indice d'octane de 96 au minimum.

Le tableau suivant nous donne les valeurs nécessaires pour obtenir une essence sans plomb conforme aux normes à partir du reformat et l'isomerat.

b) Détermination de l'indice d'octane (NO) d'isomérat :

La Méthode de calcul employée est La loi linéaire du mélange

Tableau IV:12calcul du NO d'isomérisat selon la loi du mélange

NO_{ess}	NO_{ref}	X_{ref}	Xi	NOi	Remarque
95	96	0.95	0.05	76	La quantité de l'isomirat et négligeable a par apport celle du reformat
95	96	0.9	0.1	86	Ces mélange permettant du produire une essence sans plomb
95	96	0.85	0.15	89.33	

D'après le tableau précédent on peut déduire que pour produire une essence sans plomb, il nous faut un isomérisat avec un indice d'octane de 86.

c) Détermination de la densité (d) et la Tension de Vapeur Reid (TVR) d'isomérat :

D'après la loi linéaire du mélange :

$$\begin{cases} \text{NOess} = \text{NOref.}\ \text{Xref} + \text{NOi.Xi} \\ \text{TVRess} = \ \text{TVRref.Xref} + \text{TVRi.Xi} \\ \text{dess} \ = \text{dref.Xref} + \text{di.Xi} \end{cases} \textit{Avec} \sum Xi = 1$$

Tableau IV:13caractéristiques des constituants de base

caractéristique	Essence sans plomb à produire	Reformat
Indice d'octane	95	96
Densité	0.750	0.770
TVR (bar)	0.650	0.450

La méthode de calcul passe par les étapes suivantes :

- On fixer le ***NO*** du mélange et du réformât.

- On donne les valeurs des fractions volumiques du réformât et d'isomérat pour un $\boldsymbol{NO_i}$= 86, qui sont (Xref = 0.9, Xi= 0.1)

- On calcule la densité et la TVR d'isomérat.

$TVR_{ess}=TVR_{ref}.X_{ref}+ TVR_i. X_i \Leftrightarrow TVR_i=\frac{TVRess-(TVRref\ .\ Xref)}{Xi} = \frac{0.650-(0.450*0.9)}{0.1} = 2.45\ bar$

TVRi = 2.45 bar

$dss = dref\ .\ Xref + di\ .Xi \Leftrightarrow di = \frac{dess-(dref\ .\ Xref)}{Xi} = \frac{0.750-(770*0.9)}{0.1} = 0.570$ ***di = 0.570***

D'après les calculs, on a trouvé une TVR et une densité d'isomérat nécessaires pour produire une essence sans plomb conforme aux normes. Cependant, on ne peut pas obtenir un isomérat ayant une TVR de 2.54 bars (valeur énorme), et pour la densité, elle est inversement proportionnelle à la TVR (TVR augmente, la densité baisse).

Donc on recommande l'ajout d'une quantité bien déterminée de butane au mélange (reformat + isomérat), pour avoir une TVR d'isomérat dans les normes (de l'ordre 0.700 à 1 bars).

IV.5 Préparation après l'injection du butane :

L'ajout du butane au mélange s'effectue par une proportion volumique bien déterminée.

a) Caractéristiques des constituants de base :

Soit le mélange de trois (03) constituants : reformat, isomérat et butane, on détermine les quantités proportionnelles de ces trois produits pour avoir une essence conforme.

Tableau IV:14caractéristiques des constituants de base

caractéristique	Essence sans plomb	Reformat	Butane
Indice d'octane	95	96	96.2
Densité	0.750	0.770	0.570
TVR (bar)	0.650	0.450	5.2

b) Détermination de la densité et TVR d'isomérat après l'ajout du butane :

Les résultats sont obtenus par application de la loi linéaire des mélanges

$$\begin{cases} NOm = \sum NOc.Xc \\ TVRm = \sum TVRc;Xc \\ dm = \sum dc.Xc \end{cases} \quad \text{Avec} \quad \begin{matrix} m: \text{mélange} \\ c: \text{constituant} \end{matrix}$$

Pour un mélange de (80.58% du reformat, 16.12% d'isomérat, 3.3% du butane) on détermine les valeurs de la densité et la TVR$_i$d'isomérat. Les tableaux ci-dessous représentent les résultats de calculs :

Tableau IV:15Résultats de calcul de la TVR et la densité de l'isomérat

TVRess	***TVRref***	***TVRb***	***Xref***	***Xb***	***Xi***	***TVRi***
0.650	0.450	5.200	80.58%	3.30%	16.12%	0.718

dess	***dref***	***db***	***Xref***	***Xb***	***Xi***	***di***
0.750	0.770	0.570	80.58%	3.30%	16.12%	0.6868

c) Bilans quantitatifs :

Le tableau suivant nous donne une estimation quantitative des 3 produits nécessaires pour fabriquer une essence sans plomb conforme aux normes.

Tableau IV:16Bilans quantitatifs

Produits	NO	TVR (bar)	Densité	Qtt(t/an)
Essence sans plomb	95	0.630	0.730 à 780	80 000
Reformat	96	0.450	0.770	74 500
Isomirat	86	0.710	0.780	12 000
Butane	96.2	5 .2	0.570	50 000

La production annuelle de la Gazoline à RHM2 est environ 17 998 t/an (selon le bilan annuel 2014). Cette quantité est largement suffisante pour produire la quantité d'isomérat désirée.

La qualité de l'essence sans plomb produite par ce procédé est conforme aux normes et répond aux spécifications.

IV.6 Aspect économique de l'isomérisation :

Le tableau suivant nous donne une comparaison entre les trois procédés d'isomérisation.

Tableau IV:17comparaison entre les trois procédés d'isomérisation

Les critères de chois	S.R	Avec R.P	Avec R.T
Essence sans plomb (t/an)	80 000	80 000	80 000
Indice d'octane de l'ess sans plomb	95	95	95
Reformat disponible 't/an)	74 500	74 500	74 500
Indice d'octane du reformat	96	96	96
Isomirat à produire (t/an)	12 000	12 000	12 000
Indice d'octane (dédié)	80	86.2	90
Indice d'octane (désiré)	86	86	86
Le cout (million €)	4.21	6.85	8.3
S.R : sans recyclage	**R.P :** recyclage partiel	**R.T :** recyclage totale	

D'après le tableau précédent :

- Le premier procédé d'isomérisation (sans recyclage), n'est pas adéquat car le NO d'isomérat de ce procédé est inférieure à 86.
- Le deuxième procédé (avec recyclage partiel), répond aux normes et il est rentable.
- Le dernier procédé (avec recyclage totale) répond aux normes mais il est coûteux.

Vu les critères de choix, le procédé qui répond le mieux aux exigences (NO ≥ 86, rentable, économique) est le deuxième procédé avec recyclage partiel.

Conclusion

Notre travail est basé sur l'élimination des essences plombées par la production d'une essence exempte de plomb moins polluante et qui répond aux normes environnementales à la raffinerie de HASSI MESSAOUD RHM2. En a élaboré plusieurs variantes pour atteindre notre objectif :

1. changer le catalyseur présent le RG 451 par le catalyseur RG 682 1.2 A, plus performant et plus rentable permettant d'augmenter l'indice d'octane du reformat à 100.

2.mettre en place une unité d'isomérisation permettant de transformer la charge qui est la gasoline en isomérat en lui augmentant son indice d'octane de 68.2 à 86. Cette phase nécessite une injection d'une quantité bien déterminée de butane au mélange (isomérat + reformat).

3.Construire une unité d'isomérisation avec changement du catalyseur du reforming catalytique.

Le choix le plus rentable et le plus réalisable et qui assure un cycle long au niveau de notre raffinerie c'est ***l'installation de l'unité d'isomérisation avec le changement du catalyseur du reforming catalytique.***

- A cause de la nouvelle réglementation qui impose l'élimination complète de l'essence plombée dans le monde, le souci de l'élaboration d'une essence sans plomb ayant des propriétés convenable devient une nécessité urgente.

Notre travail est réalisé au niveau de la raffinerie de Hassi- Messaoude RHM2 lors de la présente étude qui s'inscrit dans cette optique, nous avons testé des propositions actuellement disponible. Qui donne un résultat acceptable pour des motivations économiques et des dispositifs environnementaux.

Références bibliographiques

[1] sonatrach, Journée d'études sur la médiatisation de l'essence sans plomb SONATRACH – Division Raffinage Production des Essences sans Plomb Post-Réhabilitation des Raffineries 23 Mai 2012.

[2] P. LEPRINCE, Procédés de transformation (tome 3) Edition Technip-Paris 1998..

[3] A. a. al:, A simulation study of the removal efficiency of granular activated carbon on cadmium and lead. Desalination 206 (2007) 9 - 16..

[4] E. :, Se désintoxiquer des métaux lourds, une approche alimentaire globale (extrait d'un article paru dans biocontact) (2002) 1 - 17..

[5] K. e. a. :, Évaluation comparée de la toxicité des moules de deux sites du littoral atlantique marocain sur les souris. Comptes.Rendus Biologies 328 (2005) 281 - 283..

[6] O. a. al:, Adsorption of lead (II) ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from biomass material of Euphorbia rigida. Chemical Engineering Journal 132 (2007) 289 - 297..

[7] F. a. al:, Adsorption of heavy metals onto sewage sludge derived materials. Bioresource Technology 99 (2008) 6332- 6338..

[8] «http://www.energ-y.gov.dz/francais/index.php/page=introduction-de-l-essence-sansplomb.,» m

[9] «https://raffinagecar.wordpress.com/presentation-de-ra1g/.,» juill 2008. [En ligne].

[10] «http://gwenaelm.free.fr/Physique/Physchim/capes/Doc/Julien_Durero/C9%20-%20Catalyse.pdf.,» 2020. [En ligne].

[11] «http://cbhg.org/wp-content/uploads/2008/06/carburants-eu.pdf .,» 2020. [En ligne].

[12] http://www.linternaute.com/science/environnement/pourquoi/05/essence-sans-plomb/essence-sans-plomb.shtml., décembre 2005. [En ligne].

[13] «www.axens.net.,» Avril 2020. [En ligne].

[14] IPIECA, Association internationale de l'industrie pétrolière pour la sauvegarde de l'environnement "Élimination du plomb, Stratégies et ressources aval en matière d'élimination progressive de l'essence plombée"..

[15] K. SEBAI, Article de " DJAZERIES " Publié dans Le Temps d'Algérie le 13 - 06 - 2009..

[16] K. SOUYAH, DIRECTION RÉGIONALE HASSI-MESSAOUD DIRECTION EXPLOITATION "Rapport de Training", 2012.

[17] O. N. d. l. [archive], « Les sables bitumineux du Canada – Perspectives et défis jusqu'en, 2015.

[18] R.MILCENT, chimie organique, Stéréochimie, entités réactives et réactions" EDP, 2003.

[19] J.-L. W. ", La Vie après le pétrole" éd. Autrement, 2005.

[20] A. HAKMI, DIRECTION RÉGIONALE HASSI-MESSAOUD DIRECTION EXPLOITATION "Mémoire élimination des essences plombées, production de l'essence sans plomb à RHM 2 ", 2013.

[21] W. ". P, le pétrole, raffinage et génie chimique" ED TECHNIP, 1972.

[22] P. e. J. S. R, "chimie industrielle, Raffinage de pétrole" ,, 1995.

[23] L. P, Raffinage de pétrole, Procédés de transformation" Tome 3, ED TECHNIP 1994..

[24] IFP, Handbook Procatalyse, Catalyst RG series, 2001.

[25] REPTOX, "« Plomb tétraéthyle » dans la base de données de produits chimiques de la CSST" (organisme québécois responsable de la sécurité et de la santé au travail),, avril 2009.

[26] V. C, cours sur les catalyseurs" Faculté de médecine et de pharmacie, Université Joseph Fourier, GRENOBLE1, 2009/2010.

[27] M. opératoire, nouvelle raffinerie HASSI MESSAOUD, 1979..

[28] PFE, Les catalyseurs de reformage catalytique" Université de Skikda, 2004.

[29] D.CORNET, Catalyse hétérogène" Technique de l'ingénieur, J1250.

[30] P. e. J. S. R, chimie industrielle, Les carburants " 1995..