

UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA

Faculté des sciences et technologie

Département Génie des procédés



Mémoire

MASTER ACADEMIQUE

Domaine : science et technique

Filière : Génie des procédés

Spécialité : raffinage et technologie des hydrocarbures

Présenté par :

Achou Djamel Eddine

Thème :

**Etude de Production l'essence sans plomb à la
raffinerie de hassi messaoud RHM2**

Soutenu publiquement

Le : 26/06/2013

Devant le jury :

M	D.SIDROHOU	Président	UKM Ouargla
M	A.LAKHDARI	Encadreur	UKM Ouargla
Melle	H.IZZA	Examineur	UKM Ouargla

Année universitaire : 2012 /2013

Remerciements

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

Remerciement spécial à tous nos profs qui ont contribué à notre formation de Master

Je désire aussi exprimer mes essentiels remerciements :

- Aux ingénieurs de sonatrach : Oussama et Hamza.*
- Tous les opérateurs de l'unité de nouvel raffinerie hassi messacud, spécial pour Badr Eddine et Mohamed.*
- Tous les mes amie de G. des procédés*

Enfin mes remerciements à tous ceux qui ma contribué de près ou de loin pour l'aboutissement de ce travail. Djamel

Djamel

Dédicaces

- *A ma Mère.*

- *A mon père.*

Je dédie ce modeste travail à l'être qui m'est le plus cher sur cette terre, celle qui a tant donné pour ses enfants : ma Mère.

A ma très chère Mère et mon cher Père, en témoignage et en gratitude de leurs patience et leurs soutien permanent et illimité durant toutes mais années d'étude, leurs sacrifices et réconfort moral, eux qui ont consenti tant d'effort pour mon éducation, et pour me voir atteindre ce but, pour tout cela et pour ce qui ne peut être dit, mes remerciement sans limite, que dieu protégé et gardé mais chère parent.

Et à mes frères Mchammed, Amine, et Yassine, A mes deux yeux, mes deux sœurs

A ma tante Saida et ses enfants

A tous mes amie de hassi messacoud, et de Ouenza, et mes amie de Skikda' seddik et housem', et a azzou, et a la belle wissam,

Aussi pour tout la classe de raffinage.

Djamel

Sommaire

Sommaire

Introduction général

Chapitre I : production des essences

I.1. définition.....	1
I.2. les essences en Algérie.....	1
I.3. raffinage de pétrole.....	1
I.4. Distillation	2
I.5. Procédés de production des essences.....	2
I.6. Spécificité technique des essences.....	3
I.7. Caractéristiques des essences.....	3
I.8. L'essence et le plomb.....	5
I.8.1. Rôle du tétra-éthyle de plomb dans l'essence (PTE).....	5
I.8.2. L'essence sans plomb sera généralisé en 2013 en Algérie.....	6
I.8.3. Les effets du plomb sur la santé.....	6
I.8.4. Avantages de l'essence sans plomb.....	8
I.8.5. passage aux essences sans plomb.....	8

Chapitre II : La raffinerie du pétrole de HASSI- MESSAOUD

II.1. Présentation de la raffinerie de HASSI MESSAOUD.....	9
II.1.1. La section de topping.....	10
II.1.2. La section de pré traitement de naphta.....	10
II.1.3. La section de reformage catalytique.....	11
II.1.4. La section de stockage et utilités.....	11
II.2. Description de l'unité 800 (reformage catalytique).....	12
II.2.1. Caractéristique de la charge et de produit.....	13
II.2.2. condition opératoire de l'unité du reformage.....	14
II.2.3. Catalyseur actuel RG451.....	14
II.3. Fabrication des essences plombées.....	15
II.3.1. Caractéristiques des deux constituants de base.....	15
II.3.2. Préparation.....	16
II.3.3. Quantité de PTE injectée.....	16

Chapitre III : problématique et solutions

III.les traitements suggérées pour exemptée l'essence par le plomb.....	18
--	-----------

Sommaire

III.1.1. Problématique.....	18
III.1.2. Objectif de l'étude.....	20
III.1.3. Les solutions proposées.....	21
III.2. Optimisation des conditions opératoires de l'unité de reformage.....	21
III.2.1. Les paramètres opératoires influencés sur l'indice d'octane.....	21
III.2.2. L'augmentation de la température de réacteur.....	22
III.2.3. La diminution du débit de la charge.....	23
III.2.4. augmentation de la quantité da catalyseur.....	24
III.3. Changement de la composition du catalyseur.....	26
III.3.1. généralités sur les catalyseurs de reformage.....	26
III.3.2. optimisation de choix de catalyseur.....	26
III.3.3. caractéristique des catalyseurs proposés.....	27
III.3.4. sélection du catalyseur.....	28
III.3.5. Les paramètres de marche de l'unité reformage avec RG 682A 1.2.....	29
III.4. Modifié une unité d'isomérisation.....	34
III.4.1. Définition.....	34
III.4.2. Les type de catalyseurs d'isomérisation.....	34
III.4.3. Les procédés de chaque type de catalyseur utilisés.....	35
III.4.3.1. Procédé sans recyclage.....	35
III.4.3.2. Procédé avec recyclage.....	36
III.4.4. Installation d'une unité d'isomérisation à RHM2.....	38
III.4.5. les données économiques de l'unité d'isomérisation.....	41
III.4.6. Comparaison entre les trois procédés commerciaux.....	42

Conclusion

Bibliographe

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tab (I-1): Spécifications de l'Essences.....	3
Tab (II-1): le teneur en impuretés dans le naphta non traité.....	11
Tab (II-2): caractéristiques de la charge et de produit.....	13
Tab (II-3): paramètres de fonctionnement de l'unité.....	13
Tab (II-4): les quantités des produits traité annuellement.....	13
Tab (II-5): spécifications des deux constituants de base.....	16
Tab (III.1.1): influence du PTE sur l'indice d'octane.....	18
Tab (III.1.2): caractéristique de réformât et gazoline pour produire essence sans.p.....	19
Tab (III.1.3): la performance du catalyseur actuel RG 451.....	20
Tab (III.1.4): spécifications principales de l'essence sans plomb.....	21
Tab (III.2.1): comparaison économique.....	23
Tab (III.2.2): influence de l'abaissement de débit.....	24
Tab (III.2.3): distributions "catalyseur, alumine " avec le catalyseur RG 451.....	25
Tab (III.2.4): l'influence de l'augmentation de la charge catalytique.....	26
Tab (III.3.1): caractéristiques des catalyseurs de reformage.....	28
Tab (III.3.2): la sélection du catalyseur de changement.....	28
Tab (III.3.3): la propriété physique et chimique du catalyseur sélectionné.....	29
Tab (III.3.4): les paramètres de marche de l'unité 800 avec RG682A 1.2.....	29
Tab (III.3.5): la répartition de la charge catalytique entre les trois réacteurs.....	30
Tab (III.3.6): la quantité du catalyseur dans chaque réacteur.....	31
Tab (III.3.7): La distribution des supports d'alumine dans les trois réacteurs.....	31
Tab (III.3.8): spécification du butane GPL.....	32
Tab (III.3.9): la quantité des produits nécessaires pour une essence sans plomb.....	32
Tab (III.3.10): évaluation économique.....	33
Tab (III.4.1): conditions opératoires des deux types de catalyseurs.....	34
Tab (III.4.2): la composition de la Gazoline.....	38
Tab (III.4.3): analyse chromatographique de Gazoline RHM2.....	38
Tab (III.4.4): la variation du Xrf en fonction du NORf.....	39
Tab (III.4.5): caractéristiques des essences sans plomb et du réformât.....	39
Tab (III.4.6): la qualité d'isomérat à produire.....	40
Tab (III.4.7): les quantités des trois produits nécessaire.....	40
Tab (III.4.8): la quantité de la Gazoline en fonction d'isomérat à produire.....	41
Tab (III.4.9): données économiques des unités d'isomérisation.....	41

Liste des tableaux

Tab (III.4.10): données économiques de l'unité de RHM2.....	41
Tab (III.4.11): comparaison entre les trois procédés commerciaux.....	42
Tab (III.5) : Tableau comparatif entre les 3 cas.....	43

Liste des schémas et figure

Liste des schémas et figure

Schéma(II.1) : schéma synoptique de la raffinerie RHM2.....	9
Schéma(II.2) : schéma de l'unité 800 (reformage catalytique).....	13
Schéma(II.3) : schéma de fabrication de l'essence.....	17
Figure (III.1) : courbes de performance de RG 451.....	24
Schéma (III.1) : de procédé simplifié pour l'isomérisation sur catalyseur pt/Al ₂ O ₃ chlorée.....	35
Schéma (III.2) : de procédé pour l'isomérisation sur catalyseurs zéolithiques.....	36
Schéma(III.3) : simplifié de procédé TIP (totale isomérisation process).....	37

Nomenclature

IC : indice d'octane

NO : nombre d'octane

CFR : moteur d'essai monocylindrique

TVR : tension de vapeur REID

D₄¹⁵ : densité

ASTM: American Society for Testing and Materials

PTE : plomb tétra-éthyle

PTM : plomb tétra-méthyle

RON : nombre d'octane recherché

MON : nombre d'octane mesuré

RUFIT : Rational Utilisation of fuels in Private Transport

GPL : gaz de pétrole liquéfié

RHM2 : nouvelle raffinerie de HASSI MESSAOUD

VVH : Vitesse spatiale

PI-PF : point initial-final

RS : réservoir de stockage

ISO14000 : norme environnementale qui exige l'élimination totale de PTE

SOR : début de cycle

EOR : fin de cycle

IFP : institut français de pétrole

TIP : Totale Isomérisation Process

Introduction général

Introduction général

Le développement de l'automobile et du moteur à essence à taux de compression de plus en plus élevé, a entraîné une demande croissante en carburant à haut indice d'octane. Cette dernière mesure les propriétés antidétonantes du carburant, il dépend de la base hydrocarbonée et est amélioré par l'adjonction d'additifs tels que les dérivés organométalliques et notamment les dérivés d'alkyles de Plomb [tétra méthyle de plomb (PTM), tétra éthyle de Plomb (P.T.E)]. Les essences additionnées de cette matière s'appellent essences plombées.

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 (air + sol) 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. La politique Algérienne dans le secteur des hydrocarbures suit la même logique et projette l'élimination complète du plomb des essences à l'horizon 2007. La présente étude s'inscrit dans ce cadre et est réalisée en collaboration avec la raffinerie de HASSI MESSAOUD afin d'apporter des éléments de réponse concernant la procédure à adopter afin de réaliser ce changement. Les objectifs de cette étude, est d'application de la norme ISO14000, est une norme environnementale qui exige l'élimination totale de PTE injecté dans les essences, aussi de fabrication des essences sans plomb conformes à la norme, avec une quantité satisfaisant les besoins du marché et une orientation vers le choix le plus économique.

Ce mémoire est divisé en trois parties :

- dans la première partie, un exposé des principales caractéristiques, de la méthode d'obtention de l'essence, et la relation avec le plomb.
- la deuxième partie est consacrée à la présentation de la RHM2 et de ses différentes sections.
- la dernière partie est relative à la présentation et à la discussion des différents résultats obtenus.

Nous terminerons ce mémoire par notre conclusion générale.

I généralité sur Les essences :**I.1. Définition :**

L'essence désigne les carburants, les combustibles liquides et volatiles utilisés dans les moteurs à allumage par étincelle (essence moteur). Elle n'est généralement pas une fraction simple obtenue en raffinerie ; mais un mélange de produits provenant de divers procédés auxquels on ajoute des additifs pour leur permettre de satisfaire les exigences du marché. Les essences produites en raffineries sont des liquides incolores fortement inflammables. Ce sont des fractions du pétrole de température d'ébullition comprise entre 30°C et 200°C allant de C₄ à C₁₀. Elles sont obtenues à partir de divers procédés qui en donnent différentes qualités.

I.2. Les essence en Algérie :

L'Algérie est classé troisième pays où le prix du carburant est le moins cher au monde, selon une enquête réalisée par une maison de courtage française spécialisée dans la location de voitures.

La consommation des les essences en Algérie et Selon les données chiffrées de la Sonatrach, la croissance de la demande nationale en carburants (gasoil et essence) dépasse la moyenne annuelle de 7%. En 2003, le pays consommait 7,5 millions de tonnes de carburant automobile. En 2011, cette quantité est passée à près de 12 millions de tonnes (8,9 millions de tonnes de gasoil et 3 millions de tonnes d'essence). Ce qui représente une forte hausse, dépassant les 70% en neuf ans. Ce qui est énorme. En parallèle, les capacités nationales théoriques de raffinage ont stagné autour de 22 millions de tonnes de pétrole brut. La totalité des raffineries en activité dans le pays sont dotées d'une capacité avoisinant les 22 millions de tonnes. Et pour faire face à la forte croissance de la demande la compagnie pétrolière nationale a décidé de lancer un important plan de modernisation des trois grandes raffineries [12].

I.3. Raffinage du pétrole :

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. Parmi 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 [1].

I.4. Distillation :

Ce procédé est effectué après le dégazage et le dessalage du brut. Ces derniers sont réalisés sur les sites d'extraction.

L'unité de distillation initiale ou le topping a pour but de fractionner le pétrole brut en un certain nombre de coupes ou fractions classées en fonction des températures d'ébullition des hydrocarbures.

La distillation du brut est effectuée selon la densité de ce dernier généralement, la distillation initiale dite « distillation atmosphérique » est réalisée entre 30°C et 380°C. Il se produit alors les coupes suivantes :

- entre 30°C et 70°C une fraction légère dont on extrait par la suite avec d'autres procédés des gaz (méthane, éthane, propane et butane) et une essence légère composée d'alcane en C5 et C6.

- entre 70°C et 205°C essence lourde
- entre 205°C et 285°C kérosène
- entre 285°C et 310°C gas-oil léger
- entre 310°C et 350°C gas-oil lourd
- entre 350°C et 380°C résidus

I.5. Procédés de production des essences :

Le craquage catalytique et le reformage catalytique sont les deux procédés de base pour la production des essences à hauts indices d'octane.

Le craquage catalytique des gas-oils lourds qui a lieu entre 480°C et 500°C en présence d'un catalyseur «zéolithe » permet d'obtenir de l'essence ayant un indice d'octane supérieur à 90.

Le reformage catalytique constitue le trait dominant du développement de l'industrie du raffinage. Il a pour but de transformer une coupe pétrolière à faible indice d'octane (naphta) en une essence à indice d'octane élevé. Au cours de ce processus il se produit une isomérisation des alcanes linéaires en alcanes ramifiés et une augmentation de la teneur en composés aromatiques par déshydrogénation des cyclo-alcane, cette opération est effectuée au contact d'un catalyseur et rapproche beaucoup du procédé pétrochimique de production des aromatiques (B.T.X) ce procédé est actuellement le seul utilisé en Algérie.

Remarquons que les essences légères de distillation directe ont des indices d'octane de 60 à 70, les essences lourdes ou naphta des indices d'octane encore plus bas compris entre 30 et 45. L'essence sortie donc de ce processus n'est pas commercialisée. Telle qu'elle mais mélangée avec d'autres additifs pour obtenir une essence aux spécifications bien définies.

Ces essences après avoir subi toutes les transformations sont conduites par pipelines dans les dépôts puis acheminées vers les consommateurs [1].

I.6. Spécificité technique des essences :

Les principales caractéristiques de rendement d'une essence sont déterminées par son pouvoir antidétonant (combustion sans problème), sa volatilité (facilité d'allumage, formation d'un mélange combustible) et sa détergence (protection du circuit d'alimentation en carburant).

Le tableau (I.1) regroupe les principales caractéristiques des essences commerciales :

Tab (I-1): Spécifications de l'Essences

Spécifications	Super carburant	Essences ordinaire
Densité à 15°C suivant la provenance	0.730/0.760/0.780	0.710/0.740/0.775
Couleur	Jaune citron	Jaune pâle ou rouge
10%	45 à 60°C	45 à 60°C
50%	110 Max	75 à 100°C
Point final	170 à 250°C	160 à 195°C
Résidu	1.5 Max	2 Max
Teneur en soufre : % poids	0.25 Max	0.25 Max
Gommes actuelles : mg/100ml	4 Max	4 Max
Teneur en plomb : cm ³ /l	0.5 Max	0.5 Max
Nombre d'octane :	95 min	90 min
Tension de vapeur Reid 100 Fg/cm ² :	600 à 630 Max	600 à 630 Max
Corrosion 3h à 50°C suivant la provenance	1A à 1B	1A à 1B

Le supercarburant et l'essence ordinaire renferment respectivement un indice d'octane minimal de 95 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 0,5 cm³/l maxi. Le gasoil quant à lui ne contient pas de plomb [1,2].

I.7. Caractéristiques des essences :

I.7.1. Indice d'octane :

L'indice d'octane est une caractéristique essentielle qui détermine la qualité de l'essence et

ces conditions optimales d'utilisation sont liées au rendement thermodynamique du moteur qui lui, augmente quand le taux de compression augmente. Mais ce rendement a une limite au-delà de laquelle il y'a apparition d'un cognement appelé cliquetis « Knock ».

Il caractérise les propriétés antidétonantes d'une essence. La détermination de l'indice d'octane est obtenue avec un moteur d'essai monocylindrique (CFR) dans lequel le carburant de référence est un mélange d'isooctane et de n-heptane.

- l'isooctane (2,2, 4- triméthylpentane) : pas détonant NO=100.
- n-heptane : très détonant NO =0.

On dira qu'une essence à un NO=X si dans ce moteur elle se comporte au point de vue détonation comme un mélange étalon composé de X% volumique d'isooctane et de (100-X%) de n-heptane.

I.7.2. Tension de vapeur :

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.

TVR= 0.650 kg / cm² en été.

TVR= 0.800 kg / cm² en hiver.

La TVR conditionne directement les fuites et les pertes pendant le stockage.

I.7.3. La densité :

La densité est le rapport du poids d'un certain volume d'échantillon à une température T°C au poids du même volume d'eau à une température standard.

Elle caractérise dans une certaine mesure la puissance du moteur et la consommation en Carburant. Si la densité diminue, la consommation spécifique augmente inversement. Pour l'essence super on prend la densité de 0.77 et pour la normale 0.73 ; hors de ces limites la puissance diminue.

I.7.4. Distillation ASTM :

La distillation ASTM s'effectue au laboratoire. La température à laquelle distille un certain volume d'essence, nous permet d'obtenir des points qui se réunissent entre eux en donnant la courbe de distillation ASTM.

La courbe de distillation ASTM donne une idée suffisante des proportions relatives d'hydrocarbures légers, moyen, et lourds contenus dans un produit.

I.7.5. Teneur en Plomb (PTE et PTM) :

Les agents chimiques PTE et PTM ou le mélange des deux ont la propriété d'inhiber la formation des peroxydes et de retarder la détonation du carburant sa combustion dans le cylindre du moteur. Ces additifs ont la détonation.

- a) Le PTE est un liquide toxique et polluant, insoluble dans l'eau avec une $T^{\circ}C_{eb} = 200^{\circ}C$ et densité = 1,6. il est ajouté sous forme de mélange fabriqué et distribué par ethylfuide.
- b) Le PTM : la $T_{eb} = 100^{\circ}C$, est un composé plus léger dont l'action est plus sensible sur les parties légères de l'essence ce qui permet un meilleur équilibrage de NO le long de la ASTM.

I.8. L'essence et le plomb :**I.8.1. Rôle du tétra-éthyle de plomb dans l'essence (PTE) :**

Le tétra-éthyle de plomb est ajouté à l'essence, pour deux raisons. D'abord il sert à lubrifier les soupapes des moteurs, mais aussi il joue le rôle d'agent antidétonant permettant d'éviter au mélange de l'air et de l'essence d'exploser trop tôt. Cette caractéristique est symbolisée par « l'indice d'octane ». Avec l'évolution des moteurs à essence (le plomb n'existe pas dans le diesel), la demande en indice d'octane a augmenté et l'additif de plomb est devenu de plus en plus nécessaire. Avant les années 30, l'essence ne contenait pas de plomb, ce qui nécessitait de rectifier les sièges de soupapes (les frettes) et de roder les soupapes tous les 15000 km. L'adjonction de plomb a supprimé cette contrainte. Les particules de plomb se déposant sur les frettes agissaient comme des coussins amortisseurs. L'usure provoquée par le choc soupape/siège avait diminué de manière importante. Noter que le plomb a également permis d'augmenter l'indice d'octane autorisant ainsi des taux de compression plus élevés et donc de meilleurs rendements des moteurs.

Aujourd'hui il existe différents types d'essence, classés en trois classes :

- les essences ordinaires
- les super carburants plombés
- les essences sans plomb (98 et 95)

Par ailleurs, il est à noter que les essences sans plomb (95 et 98) contiennent en quantités importantes des composants aromatiques tels que le benzène qui sont très dangereux pour la santé.

L'essence sans plomb doit présenter un RON minimal de 95 et un MON minimal de 85. Ces valeurs ont été fixées en 1983 à la suite d'une étude technico-économique appelée RUFIT

(Rational Utilisation of fuels in Private Transport). Celle-ci a permis d'établir un compromis entre les dépenses énergétiques de raffinage et la consommation des véhicules.

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 [2,3].

I.8.2. l'essence sans plomb sera généralisée en 2013 en Algérie :

A partir de l'annonce du directeur général des hydrocarbures de NAFTAL, l'essence sans plomb sera généralisée en 2013, avec l'achèvement du programme de réhabilitation des raffineries de Sonatrach, l'appareil de raffinage aura la capacité de produire uniquement de l'essence sans plomb. Actuellement, seule la raffinerie de Skikda produit de l'essence sans plomb. Les travaux de réhabilitation de la raffinerie d'Arzew seront achevés en juin 2012, ceux de Skikda en 2013 et ceux de la raffinerie d'Alger en 2014. Toutes ces raffineries rénovées produiront de l'essence sans plomb pour satisfaire les besoins domestiques.

En effet, plus de 60% des véhicules en Algérie ont plus de 20 ans d'âge. Plus précisément, les véhicules mis en service avant janvier 1987 ne sont pas adaptés à fonctionner à l'essence sans plomb. Cette catégorie de véhicules ne consomme donc que de l'essence avec plomb. Tant que ces véhicules ne sont pas retirés de la circulation, il y aura une demande en essence avec plomb. Le premier responsable de NAFTAL, filiale à 100% de Sonatrach, a affirmé que l'essence est disponible. Il n'y a pas de pénurie d'essence. L'essence sans plomb notamment est disponible. NAFTAL commercialise 12 millions de tonnes de produits raffinés en Algérie dont 2 millions de tonne de GPL annuellement. Mais ce qui est clair, c'est que les quantités d'essence sans plomb commercialisées seront beaucoup plus importantes, avec l'introduction sur le marché national d'environ 300 000 véhicules neufs par an et l'achèvement du chantier de rénovation des raffineries [13].

I.8.3. Les effets du plomb sur la santé :

Le plomb est le plus étudié des toxines dangereuses pour l'homme et la quantité de preuves démontrant ses effets destructeurs sur la santé et l'environnement est accablant. Il y a convergence des données produites par des centaines d'études cliniques, en laboratoire, épidémiologiques et cellulaires, qui mettent en évidence la toxicité du plomb sur différents organes et systèmes. Après un examen exhaustif des études menées dans ce domaine, la National Academy of Sciences des États-Unis a réaffirmé, sans équivoque, que même de faibles intoxications par le plomb avaient des effets néfastes sur la santé humaine. Cette conclusion a été publiée dans son rapport définitif de 1993 : **Measuring Lead Exposure in**

Infants, Children, and Other Sensitive Populations. A des hauts degrés d'intoxication, le saturnisme provoque le coma, des convulsions et la mort. Chez les enfants, des niveaux d'intoxication trop bas provoquant des diminutions de la capacité intellectuelle et de la capacité de concentration, ainsi que des troubles de la lecture et de l'apprentissage, des problèmes de comportement, des troubles de la croissance et des pertes d'acuité auditive. Chez les adultes, le saturnisme provoque une augmentation de la tension artérielle, des lésions du foie et des reins et une diminution de la fécondité.

L'hypertension provoquée par l'intoxication par le plomb est responsable de la mort de milliers d'individus chaque année, en particulier de personnes du sexe masculin, âgées de 35 à 50 ans.

Les effets du plomb dans une région particulière peuvent être dévastateurs. Par exemple, la Banque mondiale estime que le plomb provoque, chaque année, la mort de centaines de nourrissons et celle d'environ dix mille adultes au Caire. La Banque a également découvert que l'enfant moyen vivant dans les zones urbaines de Manille a perdu, à cause de l'ingestion de plomb, de 2,2 à 6,4 points de sa capacité intellectuelle.

Les opposants à l'élimination progressive de l'essence au plomb soutiennent souvent que l'essence au plomb n'est pas une source importante d'intoxication par le plomb. Ils affirment que d'autres sources, comme la peinture au plomb ou les boîtes de conserve soudées au plomb, sont responsables de ce fléau. Ceux qui perpétuent ce mythe disent qu'il est de la responsabilité de chaque pays d'entreprendre des travaux approfondis pour mesurer les sources de saturnisme, avant d'entreprendre une élimination progressive de l'essence au plomb.

L'existence d'autres sources de plomb dans l'environnement ne réduit en aucun cas l'importance de l'essence au plomb dans l'intoxication des êtres humains. Des études ont démontré la corrélation directe, au niveau des populations, entre l'utilisation de l'essence au plomb et les taux de plomb dans le sang. Aux États-Unis, l'élimination quasi totale de l'essence au plomb a permis une baisse de 77 % du taux moyen de plomb dans le sang parmi la population, entre 1976 et 1991. Au Royaume-Uni, une baisse de 50 % des taux de plomb dans l'essence a provoqué une baisse de 20 % des taux de plomb dans le sang.

De plus, les études qui ont utilisé l'analyse isotopique, grâce à laquelle il est parfois possible de remonter jusqu'à la source de cette contamination sanguine, ont prouvé que l'utilisation de l'essence au plomb influe de manière considérable sur ces taux de plomb dans le sang.

À Turin, en Italie, par exemple, l'analyse isotopique a montré que l'essence au plomb était Responsable de 30 % à 40 % des taux de plomb dans le sang, parmi la population de la ville.

Ce lien ne varie pas de manière significative d'un pays à l'autre, parce que les produits chimiques dégagés par la combustion de l'essence au plomb, les canaux de contamination et la biologie du corps humain restent les mêmes [3,4].

I.8.4. Avantages de l'essence sans plomb :

L'avantage le plus important associé à l'introduction de l'essence sans plomb réside dans le fait qu'il permet d'introduire des pots d'échappement catalytiques, seul procédé efficace pour réduire la nocivité des gaz d'échappement des véhicules. Cette raison pourrait à elle seule justifier l'introduction de l'essence sans plomb et l'élimination des carburants plombés pour éviter toute erreur d'utilisation. De plus, la réduction des émissions de composés du plomb dans l'atmosphère et l'infiltration du plomb dans le sol limite la pollution globale par le plomb supportée par les personnes et l'environnement.

Les avantages pour l'automobiliste du passage à l'essence sans plomb sont bien connus et peuvent inclure des coûts moindres en matière d'entretien (intervalles prolongés entre les vidanges d'huile, bougies d'allumage plus propres, capacité à accroître les économies de carburant en réduisant les probabilités de ratés d'allumage). Bien que l'on constate des écarts importants entre les différentes études réalisées, les économies sont tangibles [3].

I.8.5. passage aux essences sans plomb :

Il existe trois principales stratégies permettant de passer des essences plombées aux essences an plomb :

- Passage immédiat à l'essence sans plomb avec ou sans amélioration de l'indice d'octane.
- Passage à l'essence sans plomb à moyen terme (dans moins de 5 ans).
- Passage à l'essence sans plomb à plus long terme (entre 5 et 10 ans).

La qualité des essences est déterminée par les caractéristiques principales suivantes :

- composition fractionnée.
- pression des vapeurs saturées.
- propriétés antidétonantes.
- pourcentage et nature des composés sulfurés.
- tenue à l'oxydation.

Des cinq principales caractéristiques ci-dessus, nous allons nous intéresser particulièrement, le cadre de ce projet aux propriétés antidétonantes des essences [3].

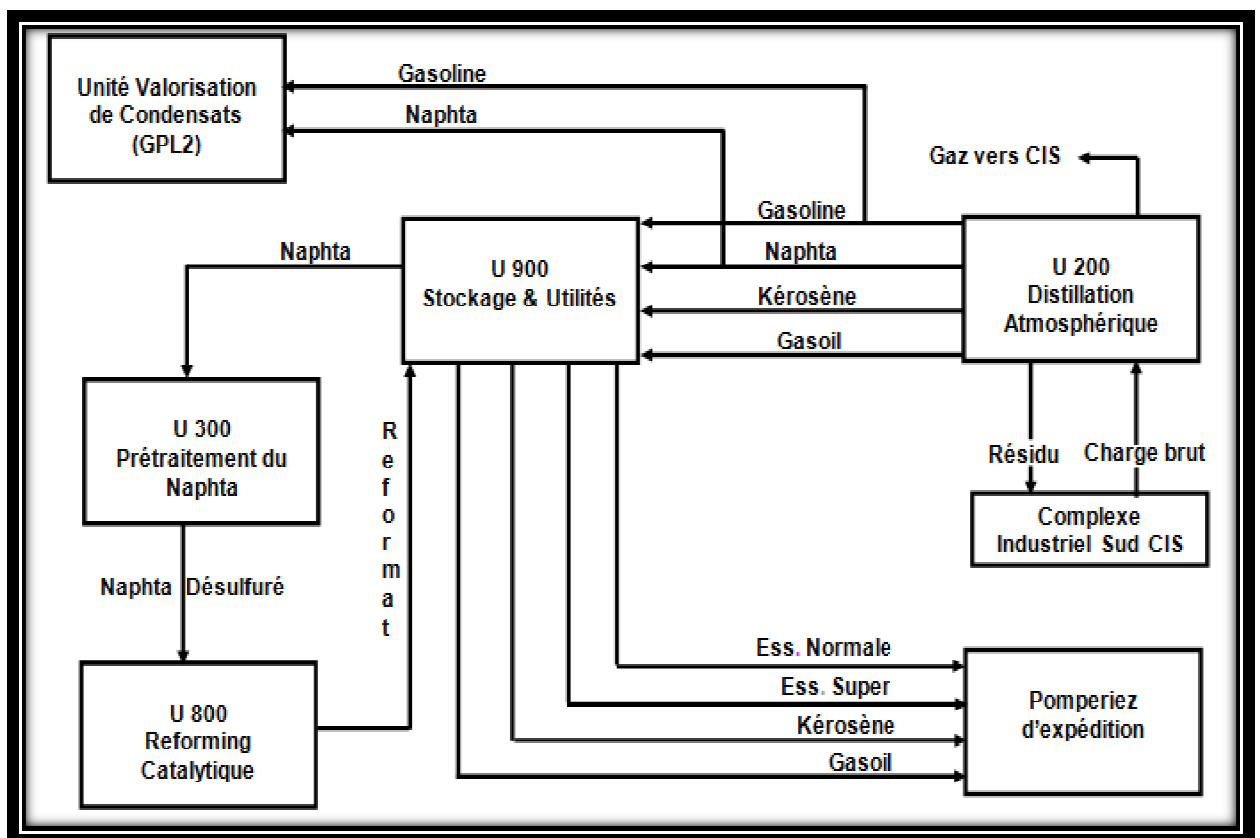
Chapitre II : La raffinerie du pétrole de HASSI- MESSAOUD

II.1 Présentation de la raffinerie de HASSI MESSAOUD :

Vu les besoins de la région sud du pays à l'époque, une raffinerie RHM2 a été construite en 1979 pour la production des produits commerciaux à savoir : essence, kérosène, gasoil,... elle a été étudiée, pour traiter 1.070.000 tonnes/an de brut de HASSI-MESSAOUD. Cette raffinerie se compose de quatre sections :

- **Section 200** : distillation atmosphérique (TOPPING).
- **Section 300** : pré traitement du naphta.
- **Section 800** : reformage catalytique.
- **Section 900** : stockage et utilités.

L'alimentation de cette unité se fait à partir de brut de HASSI- MESSAOUD provenant du complexe de traitement sud et l'unité de 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 0.783 – 0.787.



Schéma(II.1) : schéma synoptique de la raffinerie RHM2

II.1.1 La section de topping :

Cette section a pour mission de fractionner le brut en série de coupes élémentaires, constituant la matière première pour d'autres installations. A l'entrée on injecte l'eau avec la charge qui est aspiré par la pompe GA201A/B pour être refroidie à la pression 18.5 bars dans les deux échangeurs en parallèles EA201 et EA202 contre le naphta et le kérosène respectivement. A la sortie de ces échangeurs, les deux courants se rejoignent et la totalité du brut entre dans le dessaleur FA205 à une température de 50-60°C avec l'eau de lavage qui est injectée actuellement en amont de la pompe de charge GA201A/B. Avant l'entrée du brut au four BA201, il est passé par trois échangeurs placés en série EA204, EA203, EA205 pour récupérer la chaleur de RCI, gasoil, résidu respectivement, Le brut sorti du four à 340°C entre dans la colonne de distillation atmosphérique DA201. Les coupes soutirées de la colonne sont :

- Résidu : après refroidissement envoyé vers slop.
- Gasoil : une quantité est retournée vers la colonne DA201 pour assurer le rebouillage et l'autre partie est mélangée avec le kérosène pour donner un gasoil commercial.
- Kérosène : après traitement, il sera commercialisé comme carburant avion, une quantité non traitée est mélangée avec le gasoil.
- Naphta : après traitement et reforming, elle donne le reformât qui est la base de préparation de l'essence super et normale.
- Gazoline : après stabilisation dans la colonne DA203, elle est utilisée pour la fabrication des essences normale et super [7].

II.1.2 La section de pré traitement de naphta :

Le pré traitement du naphta est un procédé d'hydrorafinage dont l'objectif est de réduire au maximum, dans les fractions pétrolières, les impuretés qui risquent de nuire à la transformation catalytique, ou de créer, lors de l'utilisation des produits finis, des problèmes de corrosion ou d'encrassement des équipements utilisés. C'est un procédé d'hydrogénation catalytique réalisée dans un réacteur contenant un catalyseur de type Co-Mo/Al₂O₃. Le tableau (II-1) regroupe quelques impuretés éliminées par ce procédé ainsi que lors teneurs dans le naphta.

Poisons	Teneur maximale
Arsenic	50 ppm
Plomb	50 ppm
Cuivre	50 ppm
Azote	2 ppm
Clore	2 ppm
Eau	30 ppm
Soufre	200 ppm

Tab (II-1): le teneur e n impuretés dans le naphta non traité

Les principales réactions sont : désulfuration, dénitrification, désoxygénation, démétallisation.

Elles sont effectuées à l'aide de l'hydrogène provenant de l'unité de reforming .les gaz issus de cette unité après stabilisation du naphta. Sont torchés en totalité vue leur nature sulfureuse.

II.1.3 La section de reformage catalytique :

Cette section à pour but d'augmenter l'indice d'octane du naphta base de l'essence normale. Le naphta, après avoir été hydro-traité, passe dans cette unité où il sera transformé en complexe d'hydrocarbures aromatiques se traduisant par une augmentation d'une caractéristique fondamental pour un carburant automobile qui est l'indice d'octane.

Dans notre cas, le reforming catalytique est une unité où à partir d'une essence de faible indice d'octane de première distillation constituée d'hydrocarbures paraffiniques, Naphténiques et aromatiques.

On fabrique une essence de base appelé réformât destinée avec d'autre produits à produire les essences normale et super. Le catalyseur utilisé est le RG 451.

II.1.4 La section de stockage et utilités :

❶ Stockage :

L'aire de stockage de la raffinerie comprend 14 bacs de stockage pour les différents produits :

- Kérosène : 03bacs à toit flottant de 2500 m³ chacun.
- Gasoil : 03bacs à toit fixe 16000 m³ chacun.
- Reformât : 02 bacs à toit flottant de 2500 m³ chacun.
- Gazoline : 02 bacs à toit flottant de 2500 m³ chacun.
- Essence normale : 02 bacs à toit flottant de 2500 m³ chacun.
- Essence super : 02 bacs à toit flottant de 2500 m³ chacun.
- Une pomperiez assurant
 - le transfert entre bacs.
 - Le brassage (formulation d'essence)

- Le remplissage des citernes.

② Utilités :

La zone utilités comprend :

- La production d'air service et instrument (compresseurs alternatifs).
- Le réseau de fuel gaz
- La production de l'eau distillée (procédé SIDEM)
- Une chaudière pour la production de la vapeur d'eau.

II.2 Description de l'unité 800 (reformage catalytique):

Le naphta désulfurée avec un débit de 13.5 m³/h est mélangé au refoulement de la pompe GA801 A/B avec le gaz de recyclage provenant du compresseur GB 801 A/B. le mélange qui constitue la charge des réacteurs, et préchauffé dans les échangeurs EA803B/A, puis dans l'échangeur EA801, jusqu'à la température de 405°C par échange thermique avec l'effluent des réacteurs. Il est ensuite porté à la température de réaction dans le four BA801 qui est de l'ordre de 520°C avant d'entrer dans le réacteur K801.

Le bilan des réactions mise en jeu lors du processus de reformage étant endothermique, il est nécessaire de réchauffer le mélange au cours de la réaction pour maintenir un niveau de température constant.

Dans ce but, le catalyseur est réparti dans trois réacteurs K801, K802, K803 et la charge est successivement réchauffée dans les fours BA802 et BA803.

A la sortie du dernier réacteur K803, les effluents sont d'abord refroidis dans EA801 par échange thermique avec la charge des réacteurs. Une partie des effluents est ensuite utilisée en tant que fluide chaud réchauffé dans l'échangeur EA802 pour rebouillir la colonne DA801.

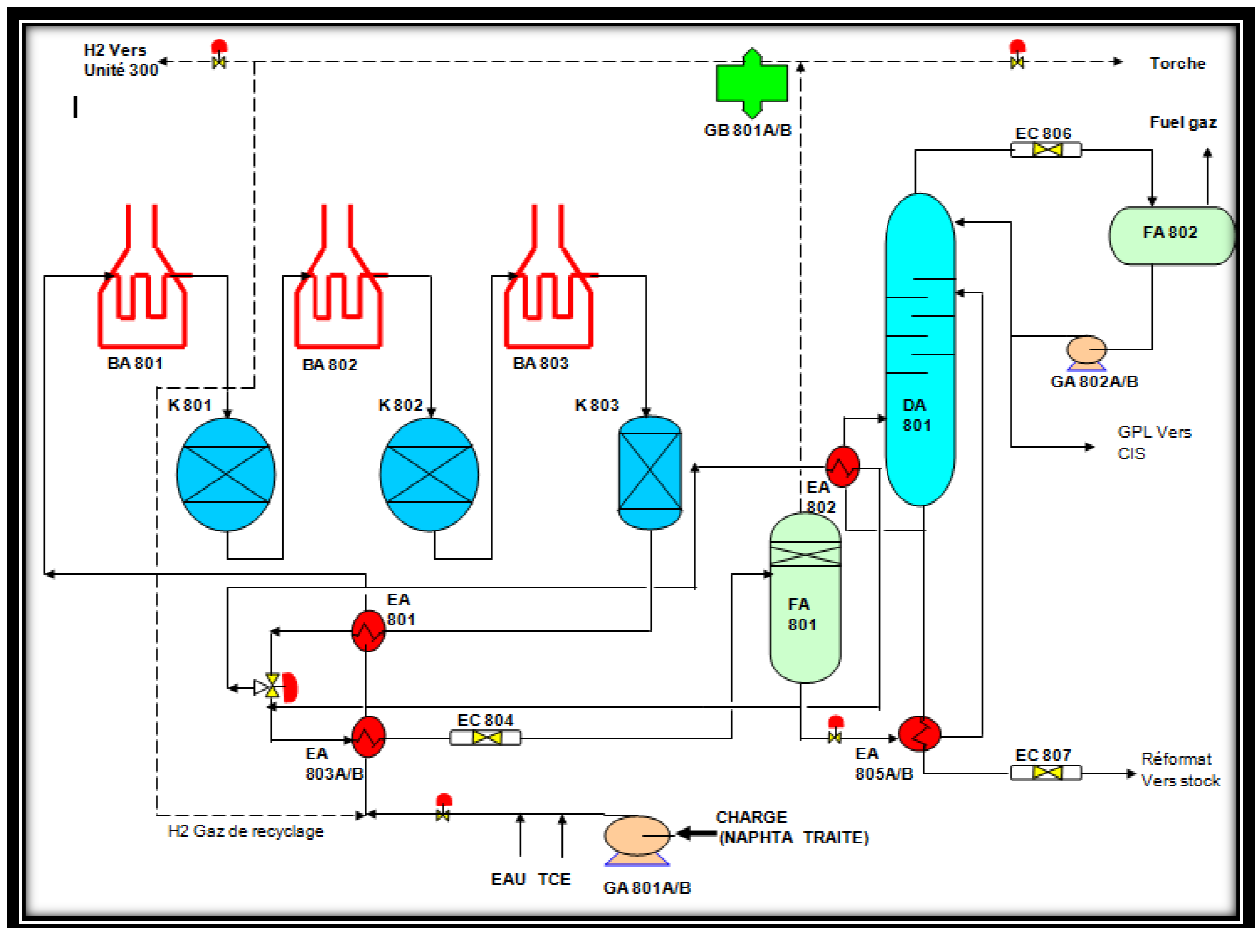
Le partage des effluents assurant le rébouillage est réglé par une vanne à trois voies à l'entrée de EA802. les effluents remélangés sont refroidis dans les échangeurs EA803 A et B, puis condensés dans aéroréfrigérants EC804, portés à la température de 40°C. ils sont ensuite flashés dans le ballon séparateur FA801.

La phase vapeur est entièrement reprise par le compresseur de recyclage GB801 A/B. la purge de l'unité sous contrôle de pression est envoyée vers l'unité de pré traitement, le reste du gaz constitue le recyclage qui est mélangé avec la charge du reforming. La phase liquide constitue le recyclage qui est mélangé avec la charge du reforming. La phase liquide constitue l'alimentation de la colonne de stabilisation DA801, elle est réchauffée dans les échangeurs EA805B/A et portée à la température de 145 °C Avant d'être envoyée à la colonne. Le

rébouillage de la colonne est assuré dans le rebouilleur EA802 par échange thermique avec l'effluent des réacteurs.

Les gaz de tête sont condensés dans l'aéroréfrigérants EC806 jusqu'à la température de 25°C puis flashé dans le ballon FA802. Le distillat vapeur est purgé au fuel gaz, la phase liquide est divisée en deux parties. Le distillat liquide envoyé au stockage du GPL, le reflux renvoyé en tête de la colonne par la pompe GA802. Le produit de fond qui est le reformât stabilisé est refroidi dans les échangeurs EA805A/B par échange thermique avec l'alimentation de la colonne.

Il est ensuite amené à la température de stockage dans l'aéroréfrigérants EC807 qui est de l'ordre de 28°C [7].



Schéma(II.2) : schéma de l'unité 800(reformage catalytique)

II.2.1. Caractéristique de la charge et de produit :

En date du 09/04/2013, une analyse de la charge entrant de la section reformage et du produit issu de cette unité a permis d'obtenir les caractéristiques suivantes [8] :

Cas	La charge		Produit (réformât)	
	Design	Actuel	design	actuel
ASTM°C	80-160	84-172	44-158	44-183
D	0.7	0.7400	0.795	0.7584
TVR	0.45	0.1	0.273	0.47

Tab (II-2) : caractéristiques de la charge et de produit.

II.2.2. condition opératoire de l'unité du reformage :

Le tableau (II-3) résume les conditions design et actuel de fonctionnement de l'unité reformage catalytique et le tableau (II-4) les quantités produites annuellement issues de cette unité. [8]

Tab (II-3) paramètres de fonctionnement de l'unité

Paramètres	Design	Actuel	unités
Température d'entrer réacteur	519	494	°C
Taux de recyclage H ₂ /Hc	5	10-5	molH ₂ /mol Hc
Pression moyenne	25.4	26	Kg/cm ²
Vitesse spaciale VVH	2.3	1.5	M ³ Hc/ M ³ catalyseur

Tab (II-4) les quantités des produits traité annuellement

Cas	Design	Actuel (2012)
Naphta traité	121900t/an	54551 t/an
Réformât	93863 t/an	40387 t/an
Essence normale	42000 t/an	55821 t/an

.Remarque : les mois de juin et juillet, l'unité en arrêt pour la régénération de catalyseur pour l'unité de reformage. Et aussi pour les problèmes de déclenchement électrique quelque fois dans l'année.

II.2.3. Catalyseur actuel RG451 :

Les réactions souhaitées, montre que le catalyseur de reforming devra avoir les caractéristiques suivantes :

- contenir 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.

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

Le catalyseur choisi pour cette unité est le catalyseur de PORCATALYSE RG 451 qui est un catalyseur multi métalliques présentant donc par rapport à un catalyseur conventionnel des qualités de plus grande stabilité de performance dans le temps ainsi qu'une amélioration des rendements en hydrogène et en reformât produits. Ses caractéristiques techniques sont [7].

Type	RG 451.
Forme	bille.
Diamètre	1.8 mm.
Densité de remplissage.....	0.7 ± 0.05 .
Teneur en platine.....	0.35 %pd.
Métaux lourds.....	125 ppm.

II.3 Fabrication des essences plombées :

L'essence normale ou super 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 avoir le nombre d'octane voulu.

- Reformât : c'est le produit obtenu après réformation de la coupe naphta du Topping par le reformage 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.

II.3.1 Caractéristiques des deux constituants de base :

Lors d'une préparation d'essence, celui qui est chargé de cette tâche doit disposer de certaines données afin de déterminer la qualité de chaque constituant pour avoir une qualité donnée d'essence à préparer. Parmi ces données il doit connaître en premier lieu en NO du reformât et la densité de la gazoline. Le tableau (II-5) montre les caractéristiques de ces deux constituants de base [8].

Caractéristiques	Reformat		Gazoline (hiver)		Gazoline (été)	
	Design	Actuel	Design	Actuel	Design	Actuel
D_4^{15}	0.7917	0.7597	0.6683	0.6666	0.6732	0.6734
PI-PF	44-158	43-184	25-98	27-106	41-98	39-102
TVR	0.273	0.450	1.02	1.15	0.75	0.720
NO	95	88.3	68.2	-	64.5	

Tab (II-5): spécifications des deux constituants de base.

II.3.2 Préparation :

En générale les carburants commerciaux sont obtenus par mélange de deux ou plusieurs essences de base ayant des indices d'octane et des structures chimiques différentes.

L'essence est préparée en mélangeant reformât-gazoline- PTE {plomb tétra éthyle($Pb(C_2H_5)_3$)} pour avoir le nombre d'octane voulu.

La gazoline est ajoutée nécessairement pour ajuster la TVR de l'essence obtenue.

Tout d'abord on détermine les proportions volumiques de chaque constituant, on applique la loi linéaire du mélange :

$$N_m = N_{ref} \cdot X + N_{gas} (1 - X)$$

N_m : nombre d'octane du mélange.

N_{ref} : nombre d'octane du reformât éthyle.

N_{gas} : nombre d'octane de la gazoline éthyle dans le mélange.

X : fraction volumique du reformât dans le mélange.

En fixant un taux d'éthylation qui est généralement fonction de l'essence à préparer, il varie pour une essence normale entre 0.2 à 0.4 %.

- A un NO donné du reformât et taux d'éthylation fixé on tire le NO du reformât éthyle.
- A une densité donnée de la gazoline et un taux d'éthylation fixe, on tire le NO de la gazoline éthyle dans le mélange [7].

II.3.3 Quantité de PTE injectée :

Cette quantité est déterminée en fonction de la quantité et la qualité d'essence à préparer. Elle est calculée à partir de l'équation suivante :

$$Q_{PTE} = Q_{essence} \cdot \frac{\% PTE}{0.6148}$$

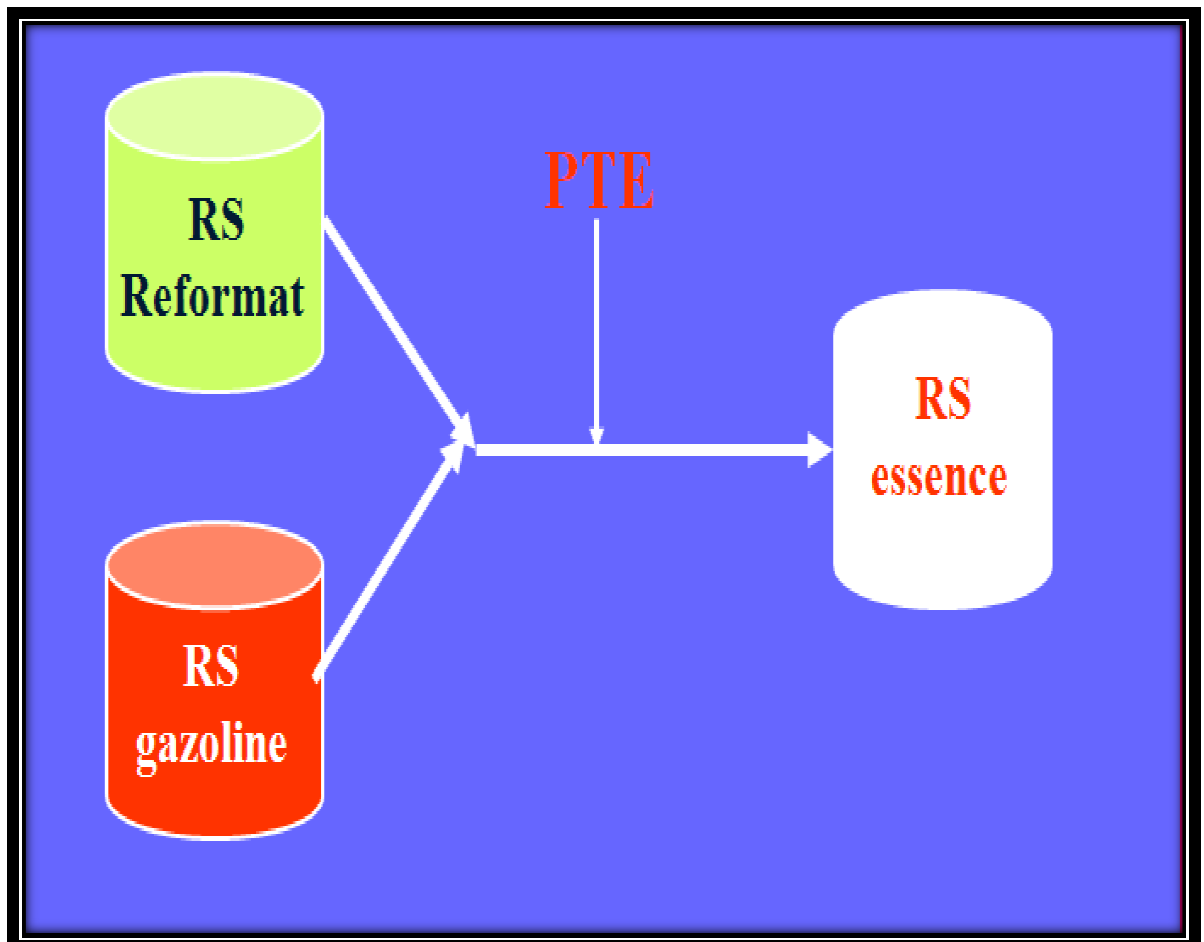
Où :

Q_{PTE} : quantité de PTE en litres.

$Q_{essence}$: quantité d'essence à préparée en m^3 .

%PTE : taux d'éthylation en %.

0.6148 : le pourcentage de plomb tétraéthyle pur dans le mélange utilisé pour l'éthylation.



Schéma(II.3) : schéma de fabrication de l'essence

Chapitre III : les traitements suggérées pour exemptée l'essence par le plomb**III.1.1. Problématique :****Problème 1 : la qualité de l'essence à produire**

L'élimination de PTE des essences se traduit par des pertes d'indice d'octane de plusieurs points comme indiqué dans le tableau (III.1.1):

Mélange (% reformat / % gazoline)	83.33/16.67	83.33/16.67
% PTE	0.4	0
Indice d'octane	90	90
NO Essence	96	90
Gain en NO	6	0

Tab (III.1.1) : influence du PTE sur l'indice d'octane.

Problème 2: la qualité de mélange (réformât/gazoline) additionnée au PTE :

La fabrication de l'essence à la RHM2 s'effectue à partir d'un mélange (réformât/gazoline) 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.

Le tableau (III.2) illustre qu'actuellement les caractéristiques du réformât et de la gazoline 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 :

Parmi ces modifications, changement du catalyseur, dont on envisage un catalyseur d'où son indice d'octane NO varie entre 97 et 105

La Méthode de Calcul : employée pour déterminer les proportions des tableaux (III.2) est

La loi linéaire du mélange :

$$NO_E = X_{rf} * NO_{rf} + NO_G * X_G$$

avec

rf : reformât

G : gazoline

E : essence

Et

$$1 = X_{RF} + X_G$$

X_{RF} : fraction volumique du réformât dans le mélange.

X_G : fraction volumique de la gazoline dans le mélange.

La procédure de calcul passe par les étapes suivantes :

- fixer le NO du mélange à 95.
- Donner les valeurs de NO pour le réformât et la gazoline.
- Calculer X_{RF} nécessaire.

On résume les résultats de calcul dans le tableau (III.1.2) :

Cas	NO _{rf}	NO _G	NO _E	X _{rf}	Remarques
1	95	68.2	95	1	On ne peut pas utiliser le réformât comme essence sans plomb
2	95	90	95	1	
3	97	68.2	95	0.93	La quantité de la gazoline est négligeable par rapport à celle du réformât, ce qui influe sur la TVR du mélange.
4	100	68.2	95	0.8421	Ces mélanges peuvent être considérés comme une essence sans plomb.
5	105	64.5	95	0.754502	
6	97	90	95	0.71428	

Tab (III.1.2) : caractéristique de réformât et gazoline pour produire essence sans plomb

- Cas 1 : représente le cas design du réformât et la gazoline produites actuellement.
- Cas 2 : représente le mélange réformât + isomirât
- Cas 3 : représente le mélange réformât "après le changement du catalyseur" + gazoline.
- Cas 4 : représente le mélange réformât " après le changement du catalyseur " + gazoline (hiver).

- Cas 5 : représente le mélange réformât "après le changement du catalyseur" + gazoline (été).
- Cas 6 : représente le mélange réformât "après le changement du catalyseur" + isomirât.

Les résultats obtenus dans le tableau (III.2) montrent que la production d'une essence à NO = 95, nécessite des modifications sur la qualité des produits de base.

Problème 3: performance du catalyseur RG451 :

Le tableau (III.1.3) montre clairement la limite de performance de RG451 avec les paramètres de design par rapport au cas recherché.

Cas	Actuel	Design	Recherché
NO	89-93	95	100-105
Durée de cycle	11 mois	10 mois	≥ 10 mois

Tab (III.1.3) : la performance du catalyseur actuel RG 451

III.1.2. Objectif de l'étude :

- **application de la norme ISO14000**

C'est une norme environnementale qui exige l'élimination totale de PTE "plomb-tétraéthyle" injecté dans les essences à la fin de 2007 à cause de leurs impacts (toxique) sur l'environnement.

- **satisfaction des besoins du la région à l'essence sans plomb :**

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

- **production l'essence sans plomb tout en minimisant le coût :**

La production de l'essence sans plomb au niveau de la RHM₂ nécessite une modification de l'unité existante actuellement. à partir du simple changement jusqu'à la transformation de l'ensemble de la section réactionnelle.

- **fabrication des essences sans plomb conforme à la norme**

Le tableau (III.1.4) illustre les spécifications principales d'une essence sans plomb présente dans les normes Algériennes et internationales.

Caractéristiques	Norme internationale	Norme Algérienne
Aspect	Clair –limpide	Clair -limpide
Couleur	Vert	Vert
Densité d_4^{15}	0.73 à 0.78	0.73 à 0.78
Teneur en plomb	0.00 g/L	0.00 g/L
Tension de vapeur	0.4 à 0.7	0.65
PF (°C)	215 °C	215 °C
Indice d'octane	95 à 98	95

Tab (III.1.4): spécifications principales de l'essence sans plomb

III.1.3. Les solutions proposées :

Dans ce qui suit, nous allons tenter d'apporter quelques solutions aux problématiques exposées précédemment. Deux types de solution seront examinés :

- amélioration de la qualité du réformât par deux techniques différentes :
 - Optimisation des conditions opératoires de l'unité de reformage.
 - Changement du catalyseur utilisé actuellement.
- Amélioration de la qualité de la gazoline en faisant passer à travers un procédé d'isomérisation.

III.2. Optimisation des conditions opératoires de l'unité de reformage

III.2.1. Les paramètres opératoires influencés sur l'indice d'octane :

Les paramètres susceptibles d'influencer le NO du réformât sont :

- la température
- le débit de la charge
- la quantité du catalyseur

Le changement de ces trois paramètres augmente la sévérité de marche de l'unité.

- paramètres opératoires :

Pratiquement, sur l'unité en service, on n'a pas la totale liberté concernant le changement des paramètres. En fait la température de l'entrée des réacteurs et le débit de la charge sont les seules variables avec lesquelles nous pouvons jouer pour s'adapter aux changements souhaités.

- la charge catalytique :

Le temps laissé aux réactions chimiques pour se développer est un facteur important. En effet, un temps de contact plus long, c'est-à-dire une vitesse spatiale (VVH) plus faible permet d'obtenir une conversion plus élevée.

La VVH s'exprime comme débit de charge rapportée à la quantité de catalyseur utilisé. Pour une VVH faible et un débit de charge constant cet objectif nécessite une augmentation de la charge catalytique (quantité de catalyseur).

III.2.2. L'augmentation de la température de réacteur :

La température du milieu réactionnel est parmi les paramètres les plus influents sur le mécanisme réactionnel, et cela d'après la relation d'Arrhenius.

Le but de l'opération étant de favoriser la production des aromatiques, par l'intermédiaire de l'augmentation de la température d'entrée au réacteur.

Cette opération est limitée par des problèmes d'ordres cinétiques et économiques.

a) problème cinétique : l'augmentation de la température influe sur les vitesses des réactions indésirables telles que le craquage et favorise la formation du coke qui se dépose sur le catalyseur et conduit à sa désactivation.

Ce phénomène s'effectue par l'intermédiaire de la variation des constantes de vitesse k des réactions. D'après la relation d'Arrhenius :

$$K_T = K_{T_0} * \exp(E/R(1/T_0 - 1/T))$$

Où :

K_T : constante de vitesse de la réaction à température T .

K_{T_0} : constante de vitesse de la réaction à température T_0 .

E : énergie d'activation.

R : constante de gaz parfait.

T : la température de la réaction.

T_0 : la température de départ.

b) problème économiques : en conséquence du cokage la durée de cycle diminue, ce qui nécessite des arrêts et des régénérations fréquents cela entraînera une diminution du bénéfice de l'unité.

Le tableau (III.2.1) nous donne une comparaison économique pour un passage de $NO=95$ à $NO=100$ avec le catalyseur RG 451 opéré à haute sévérité.

On obtient ces résultats par l'utilisation de courbe de performance du RG451.

NO	Durée de cycle	Arrêt/an	Durée de vie	consommation
95	10 mois	1 fois	10 ans	631 kg/10 an
100	4 mois	4 fois	3.3 ans	1893 kg/10 an

Tab (III.2.1) : comparaison économique

La comparaison montre que ce passage est indésirable économiquement à cause de la consommation du catalyseur (très chère) et la diminution de production.

D'après les résultats précédents, on peut conclure :

1°/ chimiquement : une augmentation de la température à l'entrée du réacteur favorise les réactions indésirables (craquage, cokage).

2°/ économiquement : une augmentation de température à l'entrée du réacteur nécessite :

- une consommation plus importante des utilités (fuel gaz).
- une consommation plus importante de catalyseur.
- diminution de production (nombre d'arrêts).

III.2.3. La diminution du débit de la charge :

Objectifs : un réformât à NO =100-105 avec durée de cycle supérieure ou égale à 10 mois.

Le deuxième paramètre qu'on a testé est le débit de charge. Donc pour augmenter le NO de Sortie il faut diminuer le débit des réactifs, ce qui donne une vitesse spatiale (VVH) faible et un temps de séjour élevé (temps laissé aux réactions chimiques pour se développer).

Malgré tout, cette méthode est limitée par des contraintes à savoir :

- les cycles catalytiques
- le rendement de l'unité.

On peut expliquer ces contraintes à partir des courbes "performances de RG451"

Méthode de calcul :

- fixer la quantité du catalyseur à 6810 kg avec un débit égale à 120800 T/an.
- La VVH qui correspond au donné design est égale à 2.3 h⁻¹.
- A partir de la courbe (1) on tire la valeur du k et on calcule la durée de cycle qui est égale à k*10.
- On utilise la valeur de k pour tirer le NO à partir la courbe (2).
- Répéter ce calcul avec différentes valeurs de débits et vitesse spatiale.

Cette méthode nous permet de dresser le tableau (III.2.2) :

%	Débit [T/an]	Quantité [kg]	VVH [h^{-1}]	NO	Cycles [mois]
100	120800	6810	2.3	95	10
90	108720	6810	2.07	96	9
80	96940	6810	1.84	97.5	7
70	84560	6810	1.61	98.5	6
60	72480	6810	1.38	99	5

Tab (III.2.2) : influence de l'abaissement de débit

Analyse des résultats :

Une diminution de débit de charge avec les paramètres de design favorise les réactions de poly cyclisation qui ont des effets positifs sur l'indice d'octane mais pour une durée de cycle courte à cause de la formation de coke.

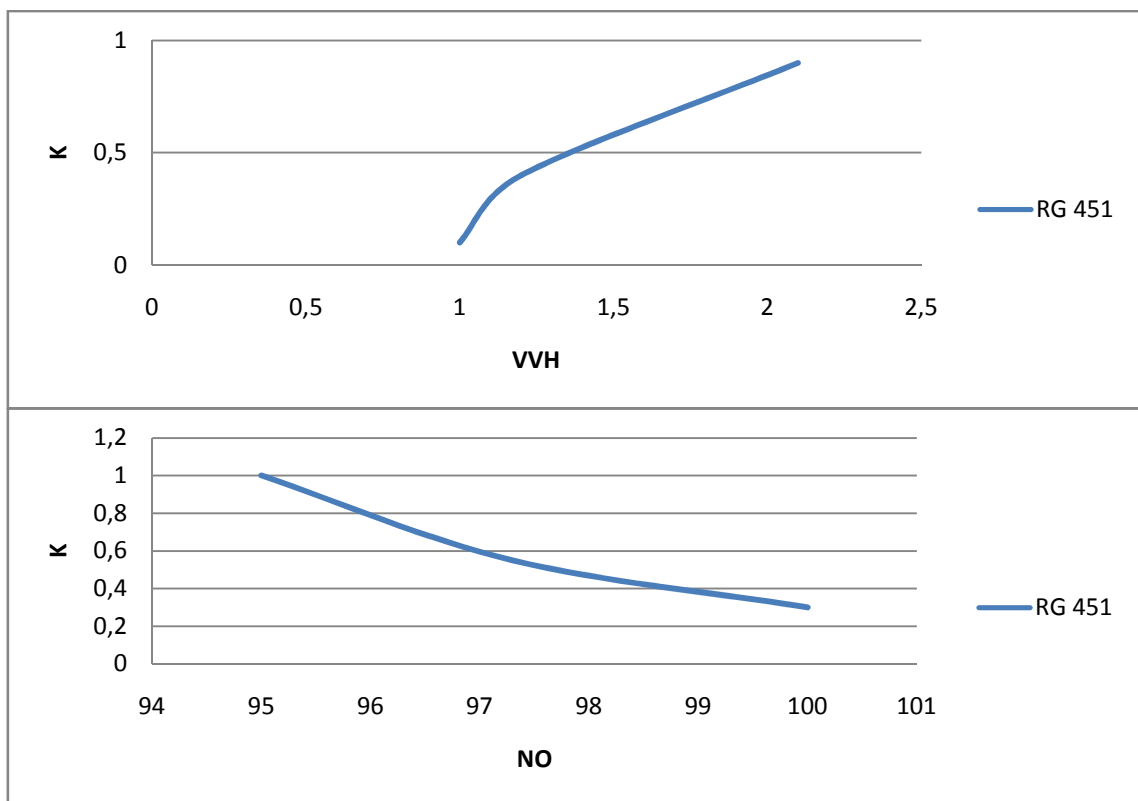


Figure (III.1) : courbes de performance de RG 451

NO : indice d'octane / VVH : vitesse spatiale / K : coef-relative de durée de cycle

III.2.4. augmentation de la quantité de catalyseur :

L'objectif est toujours de produire un réformât de NO supérieur à 100 avec une durée de cycle moyennement longue (≥ 10 mois).

La quantité du catalyseur est parmi les facteurs importants dans le déroulement des réactions de reforming catalytique, et théoriquement si on augmente ce facteur le rendement des réactions lentes augmente (paraffine \longrightarrow aromatique)

A partir de ce principe nous considérons que l'augmentation de la charge catalytique donne les résultats suivants :

- favorise les réactions lentes.
- Un temps de séjours élevé (vitesses spatiale faible).

En contre partie, on va voir apparaître des contraintes telles que :

- contrainte technique : la capacité des réacteurs.
- contrainte économique : le cycle catalytique.

a) contrainte technique :

L'augmentation de la charge catalytique est limitée par la capacité des réacteurs, et la quantité maximale que l'on peut ajouter va occuper le volume de vide.

Le tableau (III.2.3) nous donne les distributions "catalyseur, alumine", volume de vide dans chaque réacteur et la quantité du catalyseur supportée par les réacteurs. [9]

Réacteurs	K801	K802	K803
Alumine $\phi^{3/4''}$ m ³	0.324	0.59	0.393
Alumine $\phi^{1/4''}$ m ³	0.27	0.374	0.348
Catalyseur m ³	1.34	2.26	5.41
Alumine $\phi^{3/4''}$ m ³	0.231	0.334	0.471
Volume occupé m ³	2.183	3.558	6.622
Volume totale m ³	2.7	4.41	7.52
Volume vide m ³	0.517	0.852	0.898
Densité de remplissage kg/ m ³	750	750	750
Quantité de catalyseur ajoute (kg)	387.75	639	673.5
Quantité initiale du catalyseur (kg)	1050	1750	4060
Quantité totale du catalyseur en kg	8560.25		

Tab (III.2.3): distributions "catalyseur, alumine" avec le catalyseur RG 451

D'après les résultats obtenus dans le tableau (III.1.3) :

On constate que les réacteurs peuvent supporter une quantité de 8560.25 kg qui représente 124.78 % de la charge catalytique initiale.

b) contrainte économique :

Le tableau (III.2.4) montre l'influence de l'augmentation de la charge catalytique pour un débit fixe sur la vitesse spatiale, l'indice d'octane et la durée de cycle.

La quantité initiale du catalyseur : 6810 kg

%charge catalytique	Débit T/an	VVH. h	NO	Cycles [mois]
100	120800	2.3	95	10
110	120800	2.09	95.5	8.8
115	120800	2	95.65	8
120	120800	1.91	95.92	7.8
125	120800	1.84	96.18	7

Tab (III.2.4) : l'influence de l'augmentation de la charge catalytique

Il apparaît que l'augmentation de la charge catalytique entraîne une petite augmentation en indice d'octane au détriment de la durée de cycle qui passe de 10 à 7 mois. Cette solution n'apparaît pas, à priori avantageuse.

III.3. Changement de la composition du catalyseur :**III.3.1. généralités sur les catalyseurs de reformage :**

Il est constitué par de l'**alumine chlorée** sur laquelle sont dispersée des métaux (platine, rhénium,)

Son prix est très élevé (environ 153 €/Kg), et il faut en utiliser environ 70 tonnes dans une unité qui traite 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 [11].

III.3.2. optimisation de choix de catalyseur :

Le choix du catalyseur susceptible de substituer le catalyseur actuel se fait sur la base des critères suivants :

a) données liées à la charge traitée :

%P vol	% N vol	% A vol	K _{UOP}	ASTM	D ₄ ¹⁵	TVR	%Soufre
60.00	30.00	10.00	11.8	80– 170	0.743	0.45	0.5

b) données liées aux paramètres de marche :

Température	Pression	Débit
450 – 540 °C	25 Bar	120800 T/an

c) données liées au produit (Réformât) :

Indice d'octane	Densité	Tension de vapeur
100 – 105	0.77	0.45 Bar

d) données liées à la morphologie du catalyseur :

Les propriétés catalytiques :

a) Propriétés texturales :

Diamètre de gain : 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 équilibre entre la charge et la surface des grains, la surface d'échange doit être importante.

b) Propriétés structurales :

Le rapport **Pt/Rh** : ce rapport est déterminé à partir de la nature de charge ;

En général : $-\text{Pt/Rh} = 1$ pour les charges non sulfurées.

$-\text{Pt/Rh} < 1$ pour les charges sulfurées.

III.3.3 caractéristique des catalyseurs proposés :

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

L'IFP (PROCATALYSE) et afin d'améliorer la performance de ses unités, a proposé une série des catalyseurs bimétalliques a savoir [10].

RG482 1.2, RG482 1.6, RG492 , RG582 1.2 , RG582 1.6, RG682 1.2

Leurs caractéristiques sont regroupées dans le tableau (III.3.1) :

catalyseur	Diamètre (mm)	Surface spécifique (m²/g)	Volume poreux totale (cm³/g)	Teneur PT% massique	Teneur Rh % pd	Densité de remplissage (kg/l)
RG482 1.2	1.2	220	0.6	0.3	0.3	0.6
RG482 1.6	1.6	220	0.6	0.3	0.3	0.6
RG 492	1.2	210	0.6	0.3	0.6	0.6
RG582 1.2	1.2	210	0.6	0.3	0.3	0.6
RG582 1.6	1.6	210	0.6	0.3	0.3	0.6
RG682 1.2	1.1-1.3	100-350	0.5-0.62	0.27	0.40	0.67

Tab (III.3.1): caractéristiques des catalyseurs de reformage

III.3.4. sélection du catalyseur :

Le tableau (III.3.2) donne une sélection technico-économique entre les catalyseurs proposés :

Catalyseurs		RG482 1.2	RG482 1.6	RG492	RG582 1.2	RG582 1.6	RG682A1.2
La charge	sulfure	0	0	1	0	0	1
Produit	NO > 95	1	1	1	1	1	1
P- opératoire Supportable par le catalyseur	450-540°C	1	1	1	1	1	1
	25 Bars	1	1	1	1	1	1
Morphologie	Ø de grain	1	0	1	1	0	1
	S. spécifique	1	1	0	0	0	1
Cycle	10-12mois	0	0	0	0	0	1
Sélection		05 Pt	04 Pt	05 Pt	04 Pt	03 Pt	07 Pt

Tab (III.3.2) : la sélection du catalyseur de changement

Nous avons affecté 1 point si la propriété est bonne et 0 si elle est mauvaise on voit ainsi que le catalyseur adéquat et le RG 682A 1.2 ce catalyseur possède les spécifications présente dans le tableau (III.3.3):

Propriétés physiques	min	Max	Unité
Densité de remplissage	0.63	0.71	Kg/l
Surface spécifique	100	350	M ² /g
Volume poreux total	0.5	0.62	Cm ³ /g
Tension superficiel	0.9	-	DaN/mm
Propriétés chimiques	Min	Max	Unité
Platine	0.25	0.29	% Pd
Rhénium	0.38	0.42	% Pd

Tab (III.3.3) : la propriété physique et chimique du catalyseur sélectionné

La mise en œuvre du catalyseur RG 682A 1.2 :

Les conditions opératoires :

Les conditions opératoires fixées.

La nature et le débit de charge.

% P	% N	% A	ASTM	d_4^{15}	TVR	Débit [T/an]
60	30.00	10.00	80 - 170	0.743	0.45	120800

La pression moyenne entrée réacteur P = 25 bar.

Les conditions opératoires recherchées.

La température entrée réacteur "la température des réactions".

La vitesse spatiale "le temps de contact gaz/solide catalyseur".

III.3.5. Les paramètres de marche de l'unité reformage avec RG 682A 1.2 :

Le tableau (III.3.4) montre les paramètres de marche de l'unité reformage avec le nouveau catalyseur pour :

NO = 92, A + 0.85N = 35.5

Débit de charge	12	T/ an
Pression de service	25	bars
Pression de séparation	20	bars
Température		
SOR (début de cycle)	493	°C
EOR (fin de cycle)	512	°C
H₂/HC (fraction molaire)	7*	

Température de séparateur	40	°C
Volume total des catalyseurs	9.02	m ³
Quantité totale du catalyseur	6.13	tonne
VVH	1.97	h ⁻¹

Tab (III.3.4) : les paramètres de marche de l'unité 800 avec RG682A 1.2

* il a supposés 20.000 N m³/h de gaz de recyclage.

III.3.5.1. Adaptation du RG682A 1.2 au processus actuel :

-La charge catalytique :

La quantité du catalyseur totale :

Qtte : quantité du catalyseur en kilogramme.

Φ : débit massique en kilogramme par heure.

VVH : la vitesse spatiale en heure⁻¹

On a $VVH = \text{Quantité du catalyseur} / \text{Débit}$.

Pour $VVH = 1.97 \text{ h}^{-1}$, $\Phi = 12000 \text{ Kg/h}$ (Design)

On aura : **Qtte = 6091 Kg**

La quantité du catalyseur RG 682A 1.2 dans chaque réacteur :

Le tableau (III.3.5) donne la répartition de la charge catalytique entre les réacteurs K801, K802, K803.

Réacteurs	K801	K802	K803
Distribution	15 %	25 %	60 %
Qtte totale	6091 Kg		
Qtte du catalyseur [Kg]	913.5	1522.75	3654

Tab (III.3.5) : la répartition de la charge catalytique entre les trois réacteurs [9]

III.3.5.2. Les problèmes liés au type procédé

Pour fabriquer une essence sans plomb de NO = 95 et TVR = 0.65 avec une gazoline de NO = 64.5, TVR = 0.75 (cas été) il faut un reformât de NO = 105. L'obtention de ce reformât est possible qu'avec les nouveaux procédés (lit mobile – régénération continue), mais aussi on peut aller à un reformât de NO de 100 avec le RG682A 1.2 si on augmente la température d'entre réacteur. pour cela on a estimé qu'une augmentation de la température de 2.4 °C entraîne une augmentation de l'indice d'octane de 1, c'est à dire l'obtention de reformât de

NO=100 nécessite une température à l'entrée du réacteur égale à 512.2°C au début de cycle et 531.2°C en fin de cycle si on fixe les paramètres cités précédemment.

Dans notre cas et pour éviter ce choix on propose l'injection du butane dans l'essence.

a) Les capacités des réacteurs :

D'après le tableau (III.3.6) ci-dessous, on constate que les réacteurs K801, K802 et K803 ont les volumes qui peuvent supporter cette quantité du catalyseur (6091 Kg). [9]

Réacteurs	K801	K802	K803
Qtte du catalyseur [Kg]	913.5	1522.75	3654
Densité de remplissage [Kg/l]	0.67		
Volume occupé (m ³)	1.372	2.287	5.489
Volume total	2.7	4.41	7.52

Tab (III.3.6) : la quantité du catalyseur dans chaque réacteur

b) Le volume total de support :

La distribution des supports d'alumine dans les réacteurs K801, K802, K803 est donnée par le tableau (III.3.7) : [9]

Réacteurs	K801	K802	K803
Alumine 3/4" (m ³)	0.342	0.59	0.393
Alumine 1/4" (m ³)	0.270	0.374	0.348
Alumine 3/4" (m ³)	0.231	0.34	0.471
Alumine total (m ³)	0.843	1.304	1.212
Volume vide (m ³)	0.485	0.819	0.819

Tab (III.3.7) : La distribution des supports d'alumine dans les trois réacteurs

Les essais de performance sur le catalyseur RG 682A 1.2 « source IFP ».

La complexité de charge à traiter, la complexité des schémas réactionnels rendent impossible toute étude théorique, visant à établir des équations de vitesse représentatives des diverses transformations. Industriellement les essais de performance sont la solution unique. Les résultats obtenus par l'IFP concernant les essais de performance de ce catalyseur sont limités pour donner un réformât d'indice d'octane égale à 92 avec une pression de service de 25 bars et un débit de charge de 12 T /an mais il peut donner un réformât de NO supérieur à 100 avec des conditions de marche différentes [10].

III.3.5.3. L'injection du butane dans l'essence sans plomb

L'injection du butane dans l'essence sans plomb est justifiée par Les spécifications du butane ; sont regroupés dans le tableau (III.3.8)

Composition	C3	IC4	NC4	IC5	NC5
%	20.52	16.6	62.6	0.23	0.04
NO	100	100	94	92.3	61.7
NO du butane	96.20				
TVR	5.2				
d_4^{15}	0.570				

Tab (III.3.8) : spécification du butane GPL

La quantité du Butane à ajouter :

Nous avons un mélange de 03 produits (reformât, gazoline, Butane), on va déterminer les produits à mélanger pour obtenir une essence conforme

Données de calcul

	NO	TVR	d_4^{15}
Reformât	100	0.45	0.77
Gazoline	64.5	0.75	0.6732
Butane	96.2	5.2	0.570
Essence sans plomb	95	0.65	0.75

Méthode de calcul : loi linéaire de mélange

$$\text{TVR}_m = \sum \text{TVR}_i \cdot X_i$$

$$\text{NO}_m = \sum \text{NO}_i \cdot X_i$$

$$d_m = \sum d_i \cdot X_i$$

Résultats obtenus :

Le tableau suivant nous donne les quantités (réformât, gazoline, Butane) nécessaire pour fabriquer une essence sans plomb annuellement.

Produits	NO	TVR	d_4^{15}	% Vol		Qtte (m ³ /an)	Qtte (T/an)	
Es .Sans plomb	95	0.65	0.75	100		111839	83879	
Réformât	Hiver	100	0.45	0.77	83	54148.72	92826.37	71476.3
	Eté	100	0.45	0.77	83	38677.65		

Gazoline	Hiver	68.2	1.02	0.6683	14.5	9459.715	15797.26	10588.36
	Eté	64.5	0.75	0.6732	13.6	6337.543		
Butane	Hiver	96.2	5.2	0.57	2.5	1630.985	3215.371	1832.761
	Eté	96.2	5.2	0.57	3.4	1584.386		

Tab(III.3.9): la quantité des produits nécessaires pour une essence sans plomb

Partie économique :

Le coût du catalyseur RG 682A 1.2 /le coût de PTE

Le tableau (III.3.11) donne le coût du catalyseur avec / sans récupération de platine (RG 451)

	<i>Quantité Kg</i>	<i>Prix</i>	<i>Coût</i>
RG 682A 1.2	6195	18000.00 EUR/To	111510.00 EUR
Le coût de RG 482 1.2 sans récupération de Pt/RG 451			111510.00 EUR
Platine / RG 451	22.085	24051.00 EUR/kg	531166.335EUR
Platine récupérable	20.980	24051.00 EUR/kg	504589.98 EUR
Le coût de récupération	6310	30 F	0.1893 MF
Le coût de RG 682A 1.2 avec récupération de Pt/RG 451			5.3478 MF
PTE	180 T/an	11316.057 EUR/To	2036890.347

Tab (III.3.10) : évaluation économique

Résultat et discussions :

Le changement de catalyseur RG451 actuel par la nouveau catalyseur bimétallique proposé RG682A 1.2, cette changement et efficace permet d'amélioré l'indice de reformat, cette solution est possible mais à condition d'injection le butane pour ajusté la TVR.

En à des autres études pour cette solution de changement de catalyseur par le RG682A 1.2 mais à cause de la manque de les références en peut pas terminer cette solution.

III.4. Modifié une unité d'isomérisation:**III.4.1. Définition :**

L'isomérisation des essences légère tire son intérêt de la faible sensibilité (NOR-NOM) des produits qu'elle fournit, malgré un indice d'octane recherche (NOR), modeste en comparaison des produit issus des autre procédés (reformage-alkylation...).

But :

La réaction d'isomérisation permet de transformer les paraffines normales à 5 et 6 atomes de carbone, présentant de faible indice d'octane, en iso-paraffines présentant des indices d'octane plus élevés [5].

La préparation des essences s'effectue à partie du mélange entre une charge du naphta traitée (qui est le réformât) et la Gazoline additionnée de PTE. Lorsqu'on cherche à produire une essence son plomb, le PTE n'est plus additionnée au mélange, ce qui génère un produit non conforme à la norme (NO faible). En effet, le mélange de réformât à NO=100 avec la Gazoline à NO=65 ne permet pas d'atteindre un NO du mélange égale à 95 (en respectant la norme concernant la TVR).

III.4.2. Les type de catalyseur d'isomérisation :

Les catalyseurs d'isomérisation doivent être intrinsèquement très acides pour promouvoir la formation et l'isomérisation d'un carbocation.

On trouve deux types de catalyseurs : les catalyseurs très acides et les catalyseurs zéolithiques. Les deux types étant différent, notamment ils sont employés dans des conditions opératoires bien distinctes [6].

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

	Pt/Al₂O₃	Catalyseurs zéolithe
Température (°c)	120-180	250-270
Pression (bars)	20-30	15-30
VVH (h⁻¹)	1-2	1-2
RON	83-84	78-80

Tab(III.4.1):conditions opératoires des deux types de catalyseurs

III.4.3. Les procédés de chaque type de catalyseur utilisés :

A chaque type de catalyseur correspond un schéma de procédé.

III.4.3.1. Procédé sans recyclage : Avec le catalyseur Pt/Al₂O₃, le procédé doit notamment comporter des sécheurs sur la charge et sur l'Hydrogène pour éliminer les quelques traces d'eau et une injection de chlore en continue pour maintenir la teneur en chlore du catalyseur. Les composés chlorés les plus couramment utilisés sont CCl₄ ou C₂Cl₄.

Le mélange est chauffé puis entre dans un réacteur l'effluent qui sort au bas de ce dernier récupérer dans un ballon de flash. L'isomérisat 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 envoyée vers stock [5].

Les vapeurs de tête sont condensées puis entre dans un ballon de flash pour séparer la phase vapeur de la phase liquide. Il existe un ballon laveur qui est également installé pour éliminer l'acide chlorhydrique présent dans les gaz.

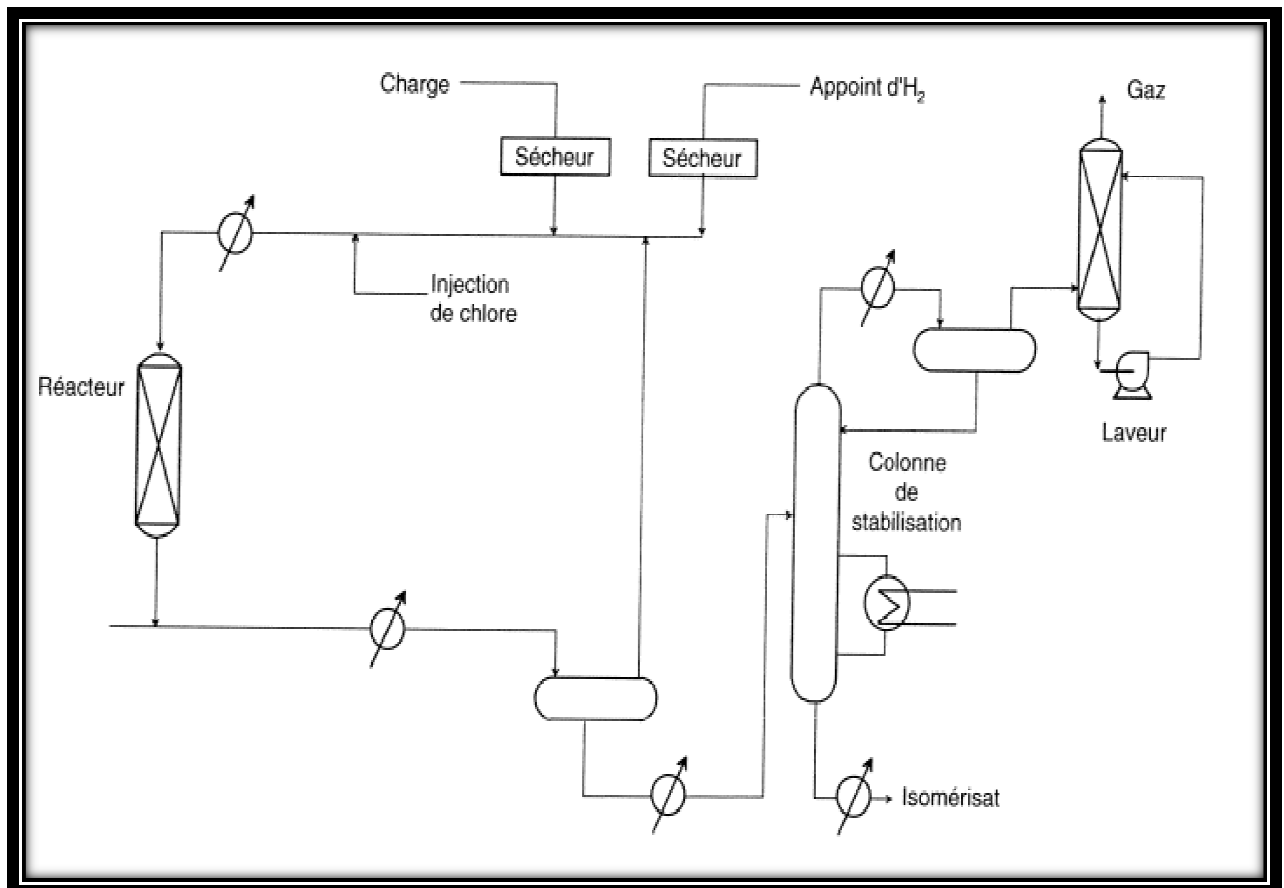


Schéma (III.1) : de procédé simplifié pour l'isomérisation sur catalyseur pt/Al₂O₃ chlorée

III.4.3.2. Procédé avec recyclage :

Dans le cas des catalyseurs zéolithiques, le procédé doit comporter un compresseur permettant de recycler l'hydrogène.

Afin de pouvoir recycler les n-paraffine non transformés et éventuellement les isomères mono branchés, il faut séparer ces composés des isomères débranchés [5].

a) Procédé avec recyclage partielle :

Ce procédé comporte deux sections réaction et séparation, avec un catalyseur zéolithiques. Les schémas de procédé mettant en jeu plusieurs colonnes de distillation mais dépend bien sûr de l'économie du procédé.

La charge mélangée avec le gaz de recyclage provenant du compresseur entre dans un réacteur d'isomérisation. L'effluent mélangé avec l'H₂ et chauffé puis entre dans un ballon de flash pour séparer l'hydrogène de recyclage de l'isomérisat qui est récupéré dans une colonne de stabilisation. Une quantité de ce dernier retourne vers la colonne et l'autre partie après refroidissement envoyer vers stock. Les vapeurs de tête entre dans un ballon de flash après la condensation pour séparer la phase liquide de la phase vapeur.

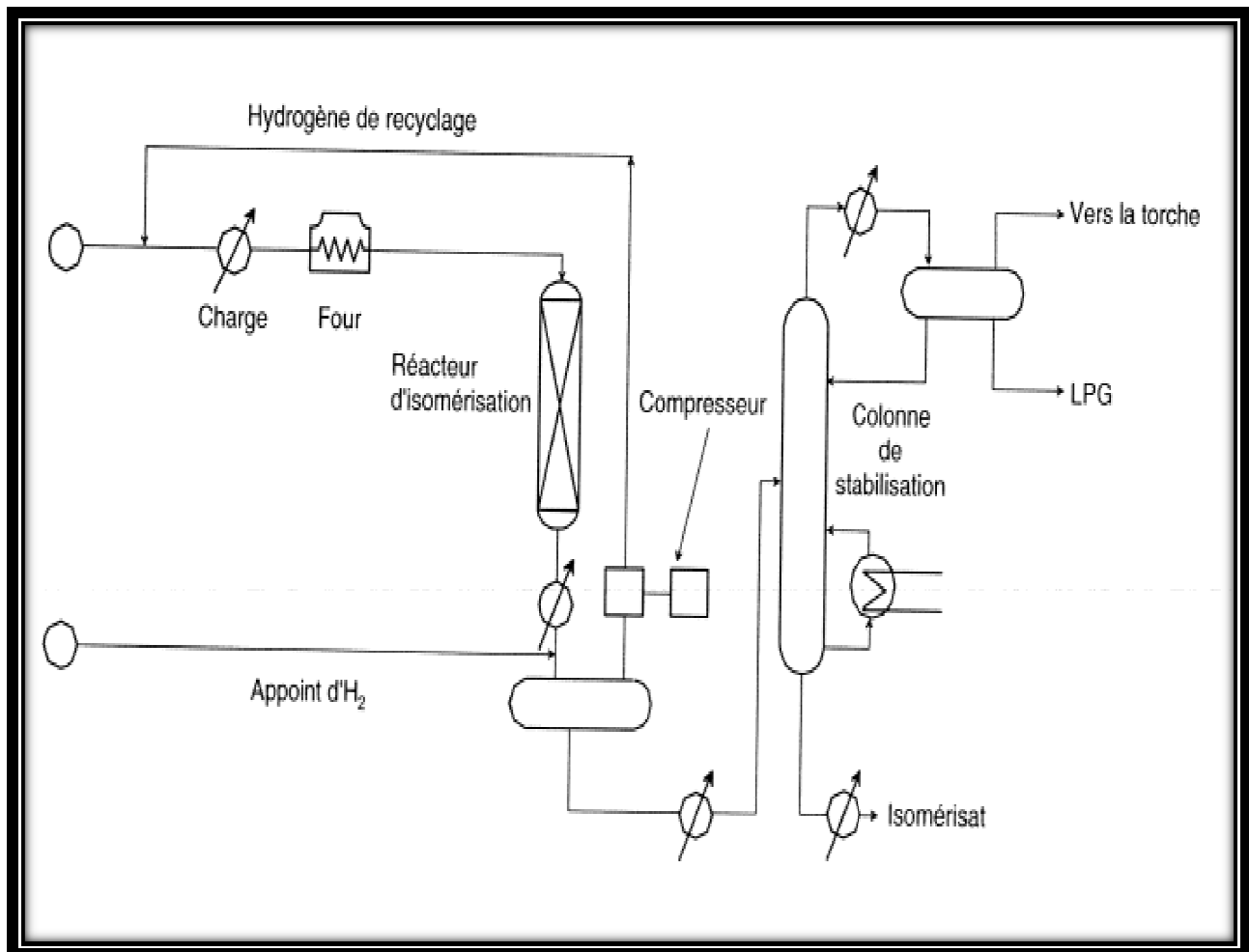


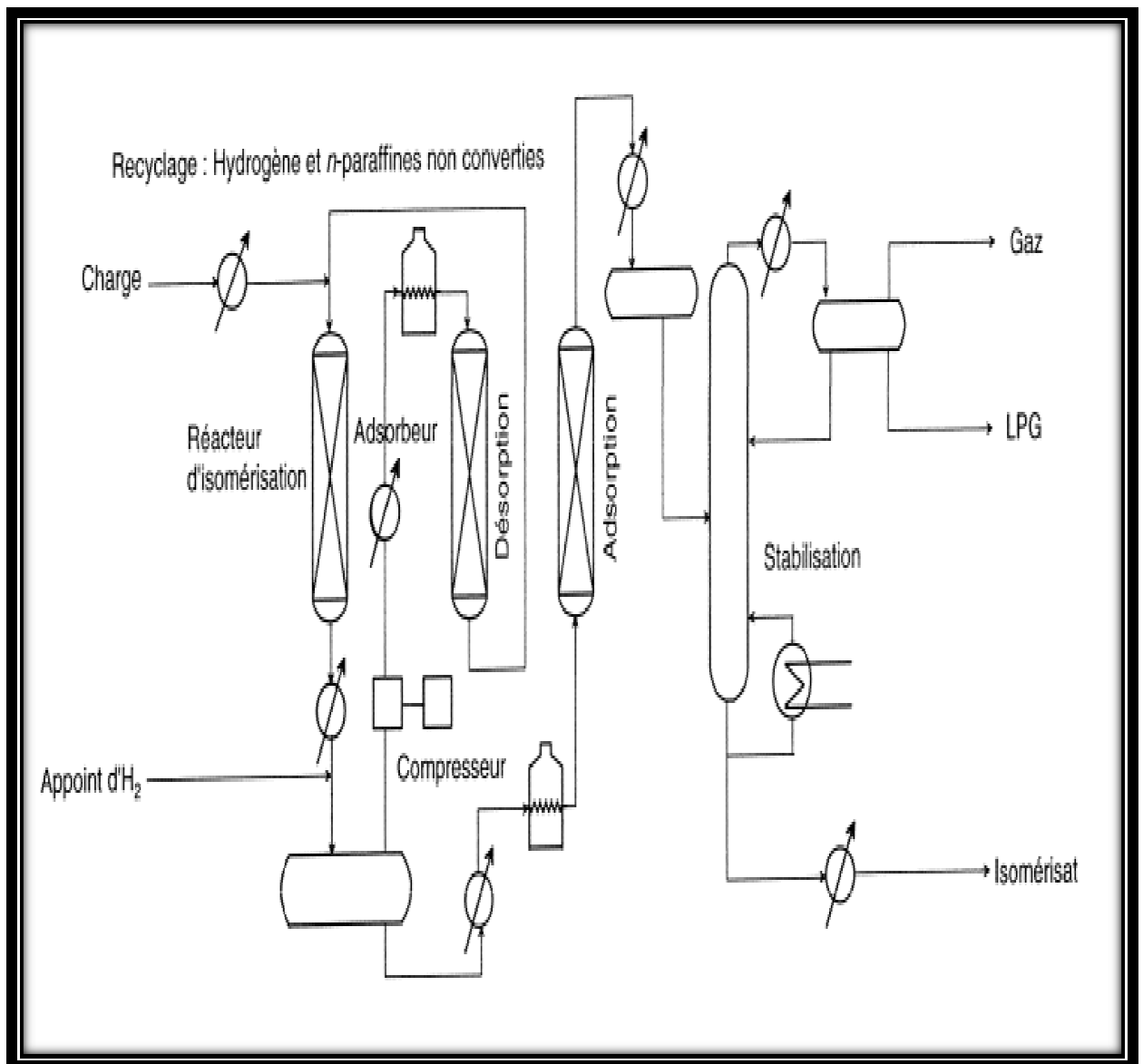
Schéma (III.2) : de procédé pour l'isomérisation sur catalyseur zéolithiques

b) Procédé avec recyclage totale :

Le procédé TIP (Totale Isomérisation Process) intégrant une section d'isomérisation sur catalyseur zéolithiques et une section séparation n- paraffines /iso- paraffines sur tamis moléculaire.

L' H_2 et les n-paraffines non converties sont mélangé avec la charge puis entre dans un réacteur d'isomérisation. L'effluent mélangé avec l' H_2 entre dans un ballon de séparation, La désorption des n-paraffines adsorbées sur le tamis est réalisée à l'aide de l'hydrogène chaud, L'isomérisat qui sorte au bas de la colonne divisé en deux parties. Une assure le rebouillage et l'autre refroidie puis envoyée vers stock.

Les vapeurs de tête entrent dans un ballon de séparation après la condensation pour séparer La phase liquide de la phase vapeur [5].



Schéma(III.3) : simplifié de procédé TIP (totale isomérisation process)

III.4.4. Installation d'une unité d'isomérisation à RHM2 :

Pour produire une essence sans plomb à la norme sans modifier le process actuel on propose une installation d'unité d'isomérisation en parallèle à l'unité reforming existante.

a) La charge :

On site comme charge pour l'unité d'isomérisation à RHM2 la Gazoline produite de l'unité Topping.

Le tableau (III.4.2) regroupe les données concernant la composition de la Gazoline.

constituants	Gazoline %pd
n-paraffines	47,49
i-paraffine	35,37
naphènes	12,99
aromatiques	4,16

Tab(III.4.2) : la composition de la Gazoline

Il apparaît de ce tableau que globalement la Gazoline contient des fractions massiques de paraffines normales beaucoup plus importantes que celles des iso-paraffines.

Ainsi, l'opération d'isomérisation constitue un procédé approprié pour l'amélioration de l'indice d'octane de la Gazoline.

b) Bilan qualitatif de la charge :

Les procédés d'isomérisation sont relativement flexibles vis-à-vis des charges utilisées qui sont C5 et C6. Le tableau (III.4.3) regroupe les données concernant l'analyse chromatographique de la Gazoline RHM2.

Com	C2	C3	IC4	NC4	IC5	NC5	CC5	IC6	NC6	C7	C8	C9
%pd	-	-	0,19	6,47	12	22,33	00	22,97	14,98	18,47	2,59	-

Tab (III.4.3) : analyse chromatographique de Gazoline RHM2

D'après le tableau on constate que la Gazoline contient une quantité importante de C5 et C 6 (72,28 %). la présence de ces composés nous permet d'obtenir une bonne qualité d'isomérat.

c) La qualité du réformât disponible :

Le naphtha était traité par un procédé de reforming. Actuellement, au niveau de la RHM2 le NO maximale de réformât peut être atteindre jusqu'à 95 et le tableau suivant collecte des essais qui illustre la validité d'utilisation du réformât de RHM2 avec l'isomérat pour obtenir une essence sans plomb conforme aux normes.

Pour calculer les propositions du tableau (III.4.4) on a appliqué la loi linéaire du mélange

$$NOE = NO_{rf} \cdot X_{rf} + NO_i \cdot X_i, \text{ avec :}$$

E : essence

rf : réformât

i : isomérat

Xrf : fraction volumique de réformât dans le mélange

Xi : fraction volumique d'isomérat dans le mélange

La méthode de calcul passe par les étapes suivantes :

- fixer le NO du mélange et d'isomérat
- donner la valeur de NO du réformât
- calculer la fraction volumique du réformât

Cas	NO _{rf}	NO _i	NO _E	X _{rf}
1	95	90	95	1
2	97	90	95	0,7142

Tab (III.4.4) : la variation du X_{rf} en fonction du NO_{rf}

D'après ces résultats on constate qu'on ne peut pas utiliser le réformât avec un NO ≤ 95 obtenu par le catalyseur RG 451, car le NO_i maximal obtenu théoriquement est de l'ordre de 90 donc on ne peut pas produire une essence conforme aux normes. Pour cela on est obligé à améliorer l'indice d'octane de réformât par changement du catalyseur (**La mise en œuvre du catalyseur RG 682A 1.2**)

d) La qualité et la quantité d'isomérisat à produire :

Le tableau (III.4.5) regroupe les caractéristiques des essences sans plomb à produire et le réformât obtenu après changement du catalyseur.

Caractéristiques	Essence sans plomb à produire	réformât
Indice d'octane	95	97
Densité	0,73 à 0,78	0,77
TVR	0,65	0,450
La quantité à produire (t/an)	83879	52847

Tab (III.4.5) : caractéristiques des essences sans plomb et du réformât

Les résultats au dessous obtenus à partir de l'application de la loi linéaire des mélanges.

$$\text{NOE} = \text{NO}_{\text{rf}} \cdot X_{\text{rf}} + \text{NOI} \cdot X_{\text{I}}$$

$$\text{TVRE} = \text{TVR}_{\text{rf}} \cdot X_{\text{rf}} + \text{TVRI} \cdot X_{\text{I}}$$

$$\text{dE} = \text{drf} \cdot X_{\text{rf}} + \text{dI} \cdot X_{\text{I}} \text{ avec :}$$

X_{rf} : fraction volumique du réformât dans le mélange

X_I : fraction volumique d'isomérat dans le mélange

La méthode de calcul passe par les étapes suivantes :

- Fixer le NO du mélange et du réformât.
- Déterminer les fractions volumiques du réformât et d'isomérat.
- calculer le NO d'isomérat.

Indice d'octane	densité	TVR
85	0,65	0,72

Tab (III.4.6) : la qualité d'isomérat à produire

Par suite on va vérifier la TVR du mélange.

Après les calculs on constate que la TVR du mélange inférieure à 0,65 bars, donc pour régler la TVR d'essence sans plomb produite on recommande une injection d'une quantité de butane dont les spécifications regroupées dans le tableau (III.4.7)

e) La quantité de butane ajouté :

On a un mélange de trois (03) constituants: réformât, isomérat et butane, on détermine les quantités proportionnelles de ces trois produits pour avoir une essence conforme.

Données de calcul :

	NO	TVR	densité
Essence sans plomb	95	0,65	0,73 à 0,78
Réformât	97	0,450	0,77
Isomérat	85	0,72	0,65
Butane	96,2	5,2	0,570

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

$$NO_m = \sum NO_i X_i$$

$$TVR_m = \sum TVR_i X_i$$

$$dm = \sum d_i X_i \quad \text{avec :}$$

m : mélange

i : constituant

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

Produite	NO	TVR(bars)	densité	Qtte(m ³ /an)	Qtte(t /an)
Essence sans Plomb	95	0,65	0,73 à 0,78	111838,67	83879
Réformât	97	0,45	0,77	100512,98	77395
Isomérat	85	0,72	0,65	18028,39	11718,45
Butane	96,2	5,2	0,570	90119,60	51368,17

Tab (III.4.7) : les quantités des trois produits nécessaire

f) Bilan quantitatif de la charge :

Le tableau suivant exprime la quantité de la Gazoline RHM2 (charge d'isomérisation) en fonction de la quantité d'isomérat produite à partir des trois procédés connus.

On a calculé les propositions du tableau (III.4.8) passant par les étapes suivantes :

-A partir du rendement et de la quantité d'isomérat nécessaire on détermine la quantité de C5/C6

-Sachant la quantité C5 / C6 trouvée et le pourcentage de C5/C6 dans la Gazoline on obtient la quantité de la Gazoline nécessaire.

isomérisation	Procédés	Qtte C5/C6 (t/an)	Gasoline (t/an)
11718,45	NO = 80, $\eta = 98,3$	11921,10	16492,95
11718,45	NO = 85,5, $\eta = 97,7$	11994,31	16594,24
11718,45	NO = 90, $\eta = 97,3$	12043,62	16662,46

Tab (III.4.8) : la quantité de la Gazoline en fonction d'isomérat à produire

La production annuelle de la Gazoline à RHM2 est environ 15000 t/an (voir bilan annuelle 2012). Cette quantité est largement suffisante pour produire la quantité d'isomérisat désirée.

III.4.5. les données économiques de l'unité d'isomérisation :

Les données économiques des unités d'isomérisation pour une charge de 1t/ an sont rassemblées dans le tableau (III.4.9) :

Procédé	Sans recyclage	Avec R. partielle	Avec R. totale
Capacité (t /an)	1	1	1
Investissement (M €)	35	62,5	77,5
Consommation pour une tonne de charge			
Hydrogène (t)	0,005	0,01	0,01
Vapeur (t)	0,14	1,27	2,46
Electricité (kwh)	20	34,2	77
Eau (m3)	3,9	5,2	9,2

Tab (III.4.9) : données économiques des unités d'isomérisation

Le coût de l'unité d'isomérisation au RHM2 est donne dans le tableau (III.4.10) :

Procédé	Sans recyclage	Avec R. partielle	Avec R. totale
Capacité (t/an)	157236,44	16594,24	16662,46
Investissement (M€)	4,21	6,85	8,3

Hydrogène (t)	786,18	165,94	166,62
Vapeur (t)	22013,10	21074,68	40989,65
Electricité (kwh)	3144728,8	567523	
Eau (m3)	613222,11	86290,04	

Tab (III.4.10) : données économiques de l'unité de RHM2

III.4.6.Comparaison entre les trois procédés commerciaux :

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

Les critères de choix	Sans recyclage	Avec R. partielle	Avec R. totale
Essence sans plomb (t/an)	83879	83879	83879
Indice d'octane	95	95	95
Réformât disponible (t/an)	77395	77395	77395
Indice d'octane	97	97	97
Isomérait à produire (t/an)	11718,45	11718,45	11718,45
Indice d'octane	80	85,5	90
Indice d'octane désiré	85	85	85
Le coût (M€)	4,21	6,85	8,3

Tab(III.4.11) : comparaison entre les trois procédés commerciaux

1-le premier procédé d'isomérisation ; sans recyclage, n'est pas adéquat puisque le NO d'isomérait de cet procédé est inférieure à 85.

2-le deuxième procédé ; avec recyclage partielle, répond aux normes et il est rentable.

3-le dernier procédé ; avec recyclage totale, répond aux normes mais il est très coûteux.

Résultat et discussion :

Vu les critères de choix, le procédé qui répond aux exigences (NO \geq 85, quantité, rentabilité) c'est le deuxième procédé en l'occurrence procédé avec recyclage partielle.

Le tableau (III.5) représente la comparaison entre les trois solutions proposées pour produire l'essence sans plomb à la raffinerie de RHM2, à partir de notre objectifs que nous somme fixé au début de l'étude

Objectif	Changement des conditions opératoire	Changement de catalyseur	isomérisation
La norme Iso14000	Pas	Répondre au norme	Répondre au norme
Besoin du marché	D'essence	Qualité/ Quantité conformes	Qualité non conforme
Qualité d'essence	Sans	Teneur élevé en aromatiques	Teneur faible en aromatiques
Côté économique	Plomb	rentable	Très chère

Tab(III.5) : Tableau comparatif entre les 3 cas

Conclusion

Conclusion

A la fin de cette modeste travaille, en conclure que les objectifs que nous somme fixé au début de l'étude pour la fabrication de l'essence sans plomb à la raffinerie de hassi messaoud RHM2. Peut être atteint par différent méthodes sa dépend le temps et les moyennes disponible. Alors la majorité des solutions que nous avons proposé nous proche a des solutions acceptable avec un petit changement dans le procédé actuelle.

- La premier solution exploré était l'optimisation et l'ajustement des paramètres opératoire sans modifie le process actuelle, les résultats obtenus ont montré qu'il est impossible de produire l'essence sans plomb avec les moyenne existant actuellement même si l'unité marche avec la haute sévérité.
- La second solution qu'ont testé était le changement de catalyseur actuel RG 541 par un autre catalyseur bimétallique RG 682A 1.2, cette changement permet d'amélioré l'indice d'octane de reformat, et par conséquent compense l'élimination de PTE, cette solution et possible mais à condition d'injection du butane pour l'ajustement de la TVR.
- La dernier solution proposé était l'installation d'une unité d'isomérisation de la gazoline pour améliorer son indice d'octane, cette solution apparait prometteuse parce que la gazoline de RHM2 contient une proportion élevé de n-paraffine, parmi les procédés disponibles, c'est l'isomérisation avec recyclage partiel le plus favorable, parce que cette procédés nous aidée pour produire une essence sans plomb sur les normes à partir de nous équipement et moyen disponible.

Bibliographe

Bibliographe

[1] : RAOUFOU BADAROU, CATHERINE SEDDOR, 'raffinage du pétrole et spécificités techniques de l'essence, évolution des consommations actuelles d'essence, passage à l'essence sans plomb et répercussion pour les raffineries, 'Ministère des Mines, de l'énergie et de l'hydraulique du Bénin.

[2] : P.WUITHIER "le pétrole, raffinage et génie chimique"

[3] : " élimination, du plomb stratégies et ressources aval en matière d'élimination progressive de l'essence plombée", IPIECA association internationale de l'industrie pétrolière pour la sauvegarde de l'environnement (2003)

[4] : "mythes et réalité de l'élimination progressive de l'essence au plomb",
www.globalleadnet.org

[5] : P.LEPRINCE " raffinage du pétrole", tome-3 _procédés de transformation.

[6] : J.P.WAUQUIER " raffinage du pétrole", tome-1 _pétrole brut et produit pétroliers

[7] : "manuel opératoire", nouvelle raffinerie, HASSI MESSAOUD (1979)

[8] : "feuille de marche", nouvelle raffinerie RHM2, le : 09/04/2013

[9] : institue français de pétrole, prétraitement –reforming .SONATRACH 3100 BPSD (vol 1)

[10] : L'IFP (PROCATALYSE)

[11] : ENSPM formation industrie-IFP B5

[12] : <http://www.algeria-watch.org/fr/article/>, el watan 16/08/2011-02:35

[13] : <http://www.liberte-algerie.com/actualite/la-consommation-d-essence-sans-plomb-generalisee-en-2013/>.jeudi 24 mai 2012- 09:15

Résumé

Résumé

Cette étude est présentée quelque méthode pour la production de l'essence sans plomb au niveau de la nouvelle raffinerie de Hassi Messaoud, au début en parlant sur l'essence en Algérie et les procédés de la production et les caractéristiques de l'essence, la relation avec le plomb et ses effets sur l'environnement et la santé, en passant après à la description de la raffinerie de Hassi Messaoud, et les sections de l'unité avec la préparation des essences plombées.

À la discussion, on discute les traitements suggérés pour exempter l'essence du plomb, et les solutions proposées pour obtenir une essence sans plomb conforme aux normes et aussi pour satisfaire les besoins du marché, les traitements au début sont pour changer les conditions opératoires de l'unité soit la température et le débit aussi la charge catalytique jusqu'à la marche à haute sévérité, on propose aussi comme solution le changement de catalyseur de reformage actuel RG451 par un autre catalyseur bimétallique RG682A 1.2, on étudie la marche de l'unité avec le nouveau catalyseur, aussi on étudie le cas de modifier le processus de l'unité et ajoute un procédé d'isomérisation en parallèle avec l'unité de reformage existant, à la fin on trouve que notre étude nous procure notre objectif avec un petit changement sur le processus actuel, le changement de catalyseur est efficace à condition de l'ajustement du butane, aussi on trouve que l'installation d'une unité d'isomérisation avec recyclage partiel de la gazoline est très prometteuse, et efficace pour notre objectif.

Mots clés : essence, essence sans plomb, raffinerie, reformage catalytique, plomb, catalyseur RG682A 1.2, isomérisation, indice d'octane, TVR

Summary

This study is presented some method for the production of the unleaded gas at the level of the new refinery of Hassi Messaoud, at the beginning about of spoken on the gasoline in Algeria and the processes about the production and the characteristic about the gasoline, the relationship to lead and its effect on the environment and health, passes from there afterwards in the description of the refinery of Hassi Messaoud, and the sections of the unit with the preparation of the leaded gasoline's.

With discussed, of discussed the treatments suggested for exempted the gasoline by lead, and the solution proposed to obtain unleaded gas in conformity has the standard and also for satisfaction the need for market, the treatment the beginning for are changed the operating condition of the unit is the temperature and the flow also the catalytic load until walk has high severity, in also proposed as solution the change of catalyst of current reforming RG451 by another bimetallic catalyst RG68A 1.2, in studied the walk of the unit with new catalyst, also in studied the case of modifies the process of the unit and addition processes of isomerization existing reforming,

With the end finds of it that our study near has us our objective with a small change on the current process, the catalyst change is effective A condition of butane adjustment, as finds of it as the installation of a unit of isomerization with recycling partial of gasoline is very promising, and effective for our objective

Key words: gasoline, unleaded gas, refinery, catalytic reforming, lead, catalyst RG68A 1.2, isomerization, number octane, TVR