

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE



SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA



Faculté des Sciences appliquées
Département de Génie des Procédés

Mémoire fin d'études

MASTER ACADEMIQUE

Domaine : Sciences et technologies

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie Chimique

Présenté Par :

FERRADJI Yasmine

Thème :

Production de Gasoil qui répond aux spécifications internationales en matière du taux de soufre au niveau de la raffinerie de Hassi Messaoud

Devant le jury composé de :

Dr. LATI Moukhtar	MCA (UKM Ouargla)	Président
Dr. BENARIMA Zine el Abidine	MCA (UKM Ouargla)	Examineur
Dr. BENABIDI Bilal	MCB (UKM Ouargla)	Encadreur

Année Universitaire :2023/2024

Dédicace

À la mémoire de **mon père**, source de sagesse et de bienveillance, l'homme avec qui j'aurais tant aimé partager ces accomplissements et réussites, celui qui aurait été fier de la femme que je suis devenue.

A **ma mère**, source inépuisable de soutien, de force, d'inspiration et de sagesse. Celle qui a consacré sa vie pour la nôtre. Ton amour inconditionnel et tes encouragements constants ont été mes plus grandes motivations. Merci pour tout ce que tu as fait pour moi.

A ma petite famille, à mes sœurs « **Katia, Lylia, Sonia et Sarah** » celles qui n'ont jamais cessé de croire en moi et qui m'ont toujours poussée à aller de l'avant et à donner le meilleur de moi-même, à mes neveux ma source de bonheur infinie, à mes beaux-frères et à toute ma grande famille.

À **mes ami(e)s** tous ceux et celles qui ont partagé avec moi cette aventure, avec qui j'ai partagé les meilleurs des moments et créé les souvenirs les plus précieux.

Merci du fond du cœur d'être présents à mes côtés, votre soutien est une lumière qui guide ma route.

Remerciements

Tout d'abord, je remercie Allah, le Tout-Puissant, pour m'avoir accordé la santé, la patience et la force nécessaires pour mener à bien ce travail. Sans lui, ce projet n'aurait pas été possible.

Je tiens à remercier vivement mon encadrant Mr. BENABIDI Bilal, qui m'a initié à ce sujet intéressant dont je suis profondément reconnaissante.

Merci aux membres du jury d'avoir bien voulu évaluer ce modeste travail.

Je souhaite exprimer ma reconnaissance à tout enseignants qui a eu un impact sur mes études, qui a contribué à ma formation et m'as permis d'être la aujourd'hui.

Enfin, je tiens à remercier toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce mémoire. Votre soutien et votre présence ont été une source inestimable de motivation.

Résumé :

Le gasoil est un carburant dérivé du pétrole brut, utilisé principalement pour les moteurs diesel. La présence naturelle de soufre dans le gasoil engendre des émissions polluantes, nécessitant l'utilisation d'unités de désulfuration pour le purifier. Le procédé d'hydrodésulfuration permet de réduire la teneur en soufre en éliminant les impuretés comme les mercaptans, qui sont corrosifs et qui empoisonnent les catalyseurs. Les normes Euro 5 imposent la diminution du taux de teneur en soufre dans le gasoil ainsi la réduction des émissions de polluants, favorisant l'amélioration des technologies de post-traitement des gaz d'échappement. Ces réglementations contribuent ainsi à la protection de l'environnement et à la santé humaine. Afin d'aboutir à de bons résultats une simulation a dû être effectuée à l'aide du logiciel Aspen Hysys.

Mots clés : Gasoil – Soufre – Pollution – Désulfuration – Simulation – Hydrogène - Euro 5.

Abstract:

Diesel is a fuel derived from crude oil, used mainly in diesel engines. The natural presence of sulfur in diesel generates polluting emissions, necessitating the use of desulfurization units to purify it. The hydrodesulphurization process reduces the sulfur content by eliminating impurities such as mercaptans, which are corrosive and poison catalysts. Euro 5 standards require a reduction in the sulphur content of diesel fuel, which in turn reduces pollutant emissions, encouraging improvements in exhaust gas post-treatment technologies. These regulations help to protect the environment and human health. In order to achieve good results, a simulation had to be carried out using the Aspen Hysys software.

Keywords : Diesel – Sulfur – Pollution – Desulfurization – Simulation – Hydrogen - Euro 5.

ملخص:

الديزل هو وقود مشتق من النفط الخام، ويستخدم بشكل أساسي في محركات الديزل. إن الوجود الطبيعي للكبريت في الديزل يولد انبعاثات ملوثة، مما يستلزم استخدام وحدات إزالة الكبريت لتنقيته. تقلل عملية إزالة الكبريت من محتوى الكبريت عن طريق التخلص من الشوائب مثل الميركاتانات، التي تسبب التآكل وتسمم المحفزات. وتفرض معايير يورو 5 تخفيض محتوى وقود الديزل من الكبريت، مما يقلل بدوره من انبعاثات الملوثات، ويشجع على إدخال تحسينات على تقنيات ما بعد معالجة غاز العادم. تساعد هذه اللوائح على حماية البيئة وصحة الإنسان. من أجل تحقيق نتائج جيدة، كان لا بد من إجراء محاكاة باستخدام برنامج Aspen Hysys.

الكلمات المفتاحية: الديزل - الكبريت - التلوث - إزالة الكبريت - المحاكاة - هيدروجين - يورو 5.

Listes des tableaux

Tableau II.1 : Spécifications du gas-oil.....	24
Tableau.II.2. Ordre de grandeur des principaux polluants produits par les moteurs thermiques	25
Tableau.III.1 Influence de la pression partielle d'hydrogène sur l'hydrotraitement d'un gasoil de distillation primaire contenant 26,7% masse d'aromatiques et 1,3% masse de soufre	35
Tableau IV.1 : Les spécification techniques du gasoil selon RHM2.....	49
Tableau IV.2 : Caractéristique physico-chimiques de la coupe Gasoil Total RHM2 Raffinerie Hassi Messaoud.....	50
Tableau IV.3 : Spécification du gasoil selon les normes Européennes	51
Tableau IV.4 : Les exigences actuelles pour le carburant diesel dans l'UE	51
Tableau IV.5 : Conditions d'alimentation hydrogène	54
Tableau IV.6 : Condition d'alimentation de Gasoil.....	55
Tableau IV.7 : Résultats des analyses de gasoil obtenu	58

Liste des Formules :

Formule II.1 : Facteur de caractérisation Kuop.....	18
--	----

Liste des figures

Figure I.1 : Unité de raffinage de la RHM2	12
Figure I.2 : Shema de Process Topping / RHM2	15
Figure II.1 : Courbe expérimentale de correspondance entre l'indice de cétane et l'indice diesel	22
Figure III.1 : schéma général d'un procédé Claus et deux réacteurs catalytique	36
Figure III.2 : Diagramme typique d'une unité d'HDS	39
Figure III.3 : Processus simple de la désulfuration par adsorption	41
Figure IV.1 : Schéma explicatif du procédé de simulation	48
Figure IV.2 : Schéma de simulation de l'hydrodésulfuration	53
Figure IV.3 : Conditions d'alimentation de l'hydrogène	54
Figure IV.4 : Condition de l'alimentation du Gasoil	55
Figure IV.5 : Diagramme de conception du réacteur	56
Figure IV.6 : Diagramme de conception du séparateur	56
Figure IV.7 : Condition de sortie du Gas	57
Figure IV.8 : Condition de sortie du Gasoil produit	57
Figure IV.9 : Illustration de la réduction de teneur en soufre dans le gasoil par hydrodésulfuration	59

Liste des Abréviations

ASTM: American Society for Testing and Materials

BP : British Petroleum

CIS : Complexe Industriel Sud

DSA : Désulfuration par Adsorption

DSO : Désulfuration par oxydation

GPL : Gas pétrole liquéfié

H₂S : Sulfure d'hydrogène

HAP : Hydrocarbure aromatique polynucléaires

HCC : Catalyseurs d'hydrocraquage

HDS : Hydrodésulfuration

HDSA : Hydrodésulfuration Avancée

HDT : Hydrotraitement

OATS: Olefin Alkylation of Thiophene Sulfur

PPM : Parties Par Million

RHM : Raffinerie de Hassi Messaoud

TVR : Tension de Vapeur Reid

ULSD : Ultra Low Sulfur

SOMMAIRE

Dédicaces.....	1
Remerciements	2
Résumé	3
Liste des tableaux	4
Liste des figures.....	5
Liste des abréviations	6

Introduction générale.....	10
-----------------------------------	-----------

Chapitre I : Présentation de la raffinerie de Hassi Messaoud

I.1. Introduction.....	11
I.2. Présentation du CIS.....	11
I.2.1. La raffinerie (RHM2)	12
I.2.1.1. Section de distillation atmosphérique.....	13

Chapitre II : Généralités sur le gasoil

II.1. Introduction.....	17
II.1.1 Classification des pétroles	17
II.2. Le gasoil.....	19
II.2.1. Spécification du gasoil.....	19
II.2.2. Propriétés du gasoil	20
II.2.3. Production du gasoil	23
II.2.4. La consommation de gasoil	25
II.2.5. La pollution du gasoil	25
II.3. Les moteurs diesel	26
II.3.1. Les normes de polluants appliqués sur les moteurs diesel	27
II.4. Le processus de raffinages.....	28

Chapitre III : Procédé de désulfuration

Introduction	32
III.1. L'impact de soufre sur les catalyseurs, moteurs et l'environnement	32
III.1.1. Effet sur les catalyseurs.....	32
III.1.2. Effet sur les moteurs.....	33
III.1.3 Effet sur l'environnement.....	33
III.2. La Désulfuration.....	33
III.2.1. Traitement à la soude (NaOH)	34
III.2.2. Procédés d'adoucissement.....	34
III.2.3. L'hydrotraitement catalytique	34
III.2.4. Récupération du soufre (Procédés de Claus).....	36
III.2.5. Unité de désulfuration	37
III.3. L'Hydrodésulfuration (HDS)	38
III.3.1. Processus	40
III.3.2. Avantages Inconvénients de ces procédés	42
III.3.3. Intérêt de la limitation de la teneur en soufre.....	43
III.4. Les catalyseurs	43
III.4.1. Définition	43
III.4.2. Principaux types de catalyseurs.....	44
III.4.3. Caractéristiques et propriétés du catalyseur	45

Chapitre IV : Partie Simulation

IV.1. La simulation d'un procédé.....	48
IV.2 Les spécification techniques du gasoil selon la RHM2	49
IV.3. Spécification Européennes	51
IV.4. La simulation du procédé d'Hydrodésulfuration	53
Conclusion	61
Références	62

Introduction générale :

En 2022, la consommation nationale de carburant a atteint près de 17,7 millions de tonnes, enregistrant une hausse de 3% par rapport à 2021. Plus spécifiquement, la consommation du gasoil s'est élevée à 10,1 millions de tonnes, marquant une augmentation de 4% par rapport à l'année précédente. Cette tendance devrait se poursuivre en raison du développement économique en cours en Algérie. [26]

Les enjeux environnementaux récents ont fortement stimulé la recherche et le développement de procédés de désulfuration du gasoil, dont les spécifications se sont durcies. Cette évolution pousse les raffineurs à optimiser la désulfuration une étape cruciale des procédés de raffinage pour répondre aux exigences du marché. Les procédés industriels, comme l'hydrodésulfuration, sont couramment utilisés pour éliminer les composés soufrés. Aujourd'hui des régulations très strictes tels que les normes EURO 5, imposent aux raffineries de pétrole à travers le monde de produire des carburants à ultra basse teneur en soufre.

La présence de composés soufrés, comme les mercaptans et certains gaz acides, pose des problèmes majeurs pour les moteurs, les équipements, les catalyseurs et l'environnement. Les procédés de raffinage et d'élimination des composés soufrés, tels que l'hydrodésulfuration, la désulfuration par adsorption, par Alkylation ou bien encore par oxydation sont essentielle et largement utilisés pour atteindre les objectifs environnementaux et réglementaires.

Étant donné que la RHM2 n'arrive plus à relever ces défis, une nouvelle raffinerie, la RHM3, est en cours d'étude pour être mise en service.

- Ce travail se divisera en 4 chapitres significatives :

Chapitre I : Présentation de la raffinerie de Hassi Messaoud.

Chapitre II : Généralités sur le Gasoil.

Chapitre III : Procédé de désulfuration.

Chapitre IV : Simulation du Procédé.

Et portera sur l'étude de l'utilisation de l'unité de désulfuration pour réduire la teneur en soufre dans le gasoil et le rendre conforme aux réglementations et aux normes internationales.

CHAPITRE I :
Présentation de la raffinerie de
Hassi Messaoud

I. Présentation de la raffinerie de Hassi Messaoud

1. Introduction :

La raffinerie de Hassi Messaoud est l'un des plus grands complexes de raffinage de pétrole en Algérie, situé au cœur du Sahara. Elle comprend de nombreuses unités de distillation, de craquage et de traitement du pétrole brut, produisant gasoil, essence, kérosène et lubrifiants. Le gisement de Hassi Messaoud, découvert en 1956, est l'un des plus importants d'Afrique et du monde, avec une production régulière depuis 1958. Il compte plus de mille puits de production et un réseau étendu de canalisations en fibre de verre pour acheminer les fluides entre les puits et les unités satellites.

2. Présentation de CIS : [3]

Le complexe industriel sud comme son nom l'indique est situé dans la partie Sud du champ pétrolier de HMD, qui reçoit la production totale en huile de la zone Sud à partir des unités satellites, est une vaste installation de production pétrolière et gazière située dans le sud de l'Algérie. Avec ses installations de pointe et son activité industrielle intense, le CIS est un acteur clé dans la production d'hydrocarbures du pays

Le CIS est composé de plusieurs unités de raffinage, stockage et de traitement des effluents (huile, gaz, eau huileuse) en provenance des puits et des unités satellites qui permettent de transformer le pétrole brut en produits finis tels que le gasoil, l'essence et le gaz liquéfié, répondant ainsi aux besoins énergétiques nationaux et internationaux... La production provient essentiellement de ces dernières d'une part, et directement des puits d'autre part.

Ces unités assurent cinq fonctions :

- Traitement d'huile ;
- Traitement des gaz associés ;
- Traitement des eaux huileuses ;
- Raffinage d'une partie du brut pour la production du carburant ;
- La réinjection des gaz résiduels pour le maintien de la pression du gisement.
- L'injection d'eau pour le maintien de la pression du gisement.

Le complexe CIS se compose de plusieurs unités parmi elles :

Unité de traitement de brut – Unité de boosting – Unité de compression – Unité d'injection d'eau –
Unité de raffinage – Unités de compression de gaz de réinjection... et plusieurs autres

2.1. La raffinerie (RHM2) : [3]

A partir des années 1970 l'ancienne raffinerie (RHM1) (250.000 t/an) n'arrivait plus à satisfaire la demande de carburant de la région pour cela il a été nécessaire de construire une nouvelle unité pour répondre quotidiennement aux nouveaux besoins (RHM2). La nouvelle raffinerie située à quatre kilomètres au sud-est de la ville de Hassi-Messaoud, est conçue et étudiée pour traiter 1100000t/an de brut provenant de l'unité de traitement pour le transformer en produits finis commerciaux : gasoil, kérosène, essence normale, essence super.

Elle est composée de quatre unités :

U 200 : Distillation atmosphérique / **U 300** : Pré traitement du naphta (Hydrodésulfuration)

U 800 : Reforming Catalytique / **U 900** : Stockage, pompes d'expédition et Utilités

Service de la raffinerie :

L'objectif est de satisfaire les besoins de la région sud en matière de carburant à savoir :

- Gas-oil
- Essence normale / Essence super.
- Kérosène
- Mélange (Kérosène + Gas-oil)



Figure I.1 : Unité de raffinage de la RHM2

1.2.1. Section de distillation atmosphérique :

La charge de brut provenant de la pomperie d'expédition du service traitement à une pression de 3,5 bars est reprise par une pompe en amont de laquelle on lui injecte ~5% volume d'eau préalablement préchauffée dans un échangeur et ~5 ppm volume de désémulsifiant par rapport au débit volumique de la charge de brut.

Le mélange est préchauffé à ~70°C dans 02 échangeurs en parallèles ; puis amené dans le champ électrique du dessaleur.

Le brut dessalé est repris par une pompe, préchauffé dans une série d'échangeurs à ~170°C ; puis chauffé à 330°C dans le four pour pénétrer dans la zone d'expansion de la colonne de distillation atmosphérique ; cette colonne est équipée de 29 plateaux à clapets ;

Ces derniers sont répartis dans 02 zones :

- 1 re zone d'expansion 03 plateaux
- 2 e zone de fractionnement 26 plateaux

La partie vaporisée sort du sommet de la zone d'expansion à $\cong 220^{\circ}\text{C}$ pour alimenter la zone de fractionnement au 21ème plateau de la colonne DA201.

Les produits soutirés sont : Résidu ou brut réduit, Gas-oil, Reflux circulant, Kérosène, Naphta, Gasoline + gaz

• **Le résidu** : est soutiré à ~325°C du fond de la colonne (zone d'expansion); est envoyé vers slope après avoir cédé ses calories au préchauffage du kérosène et la charge de brut dans une batterie d'échangeurs ; puis refroidi dans une batterie d'aéro-réfrigérants à air humidifié pour être mélangé avec le brut au service traitement

• **Le gas-oil** est soutiré à ~325°C du fond de la colonne de fractionnement ; une partie est réchauffée à ~350°C dans un autre four pour élimination des fractions légères et maintien du gradient de température dans la colonne de fractionnement et l'autre partie est envoyée au stockage après avoir cédé ses calories au brut charge dans un échangeur ; puis refroidi dans une batterie d'aéro réfrigérants à air sec.

• **Le reflux circulant** est soutiré à $\sim 230^{\circ}\text{C}$ du 16^{ème} plateau de la colonne de fractionnement ; une partie est envoyée à travers deux rebouilleurs pour céder ses calories au rebouillage du naphta et de la gazoline.

Le retour des rebouilleurs et l'autre partie du reflux circulant retournent sur le 13^{ème} plateau de la colonne de fractionnement après avoir cédé ses calories au brut charge dans un échangeur puis refroidi à $\sim 110^{\circ}\text{C}$ sous dans une batterie d'aéro-réfrigérants à air sec.

• **Le kérosène** est soutiré à $\sim 200^{\circ}\text{C}$ du 12^{ème} plateau de la colonne de fractionnement, il s'écoule par gravité dans une petite colonne (Stripper) de 06 plateaux.

Le rebouillage du fond de Stripper se fait dans le rebouilleur à $\sim 240^{\circ}\text{C}$ par le résidu pour élimination des fractions légères (réglage du point d'éclair), les vapeurs de tête de cette colonne retournent sur le 11^{ème} plateau de la colonne de fractionnement.

Le kérosène, sortie stripper, est refroidi dans un aéro-réfrigérant humidifié après avoir cédé ses calories au brut charge dans l'échangeur ; une partie est envoyée vers le précipitateur électrostatique pour élimination des traces d'eau et subir un traitement à la soude pour le réglage de l'acidité ; avant d'être envoyée au stockage, on lui injecte un produit antistatique (STADIS 450) pour le réglage de la conductivité électrique et l'autre partie est mélangée au gas-oil.

• **Le naphta** est soutiré à $\sim 160^{\circ}\text{C}$ du 6^{ème} plateau de la colonne de fractionnement, il s'écoule par gravité dans un Stripper de 06 plateaux à clapets.

Le rebouillage fond de Stripper se fait par le reflux circulant dans le rebouilleur à $\approx 170^{\circ}\text{C}$ pour élimination des fractions légères (réglage du point initial), les vapeurs de tête de cette colonne retournent sur le 5^{ème} plateau de la colonne de fractionnement.

Le naphta, sortie stripper, est refroidi dans un aéroréfrigérant à air humidifié après avoir cédé ses calories au brut charge dans l'échangeur puis ; envoyé au stockage pour servir de charge à la section prétraitement du naphta et reforming.

Les vapeurs de tête de la colonne de fractionnement à la température de 90°C sont refroidies dans une batterie d'aéroréfrigérants à air sec ; puis condensées/séparées dans le ballon ; la phase gazeuse (riche en C3 - C4) est envoyée au service traitement vers l'unité de récupération 3^{ème} étage.

La phase liquide (condensat) une partie est envoyée à la colonne de fractionnement comme reflux de tête et l'autre partie est envoyée vers une colonne de stabilisation de 26 plateaux à clapets.

Le rebouillage fond de la colonne stabilisation se fait par le reflux circulant dans le rebouilleur à ~120°C pour le réglage de la TVR (0,700 à 0,900 bars) de la gazoline. La gazoline stabilisée est envoyée vers stock après avoir cédé ses calories à la charge de la colonne stabilisation dans l'échangeur ; puis refroidie dans un aéroréfrigérant à air humidifié pour être utilisée à la préparation des essences.

Les vapeurs de tête de la colonne de stabilisation sont refroidies dans une batterie d'aéroréfrigérants à air sec puis ; condensées et séparées dans un ballon ; la phase gazeuse (riche en C3-C4) est au service traitement vers l'unité de récupération 3ème étage et la phase liquide est envoyée comme reflux de tête de la colonne stabilisation.

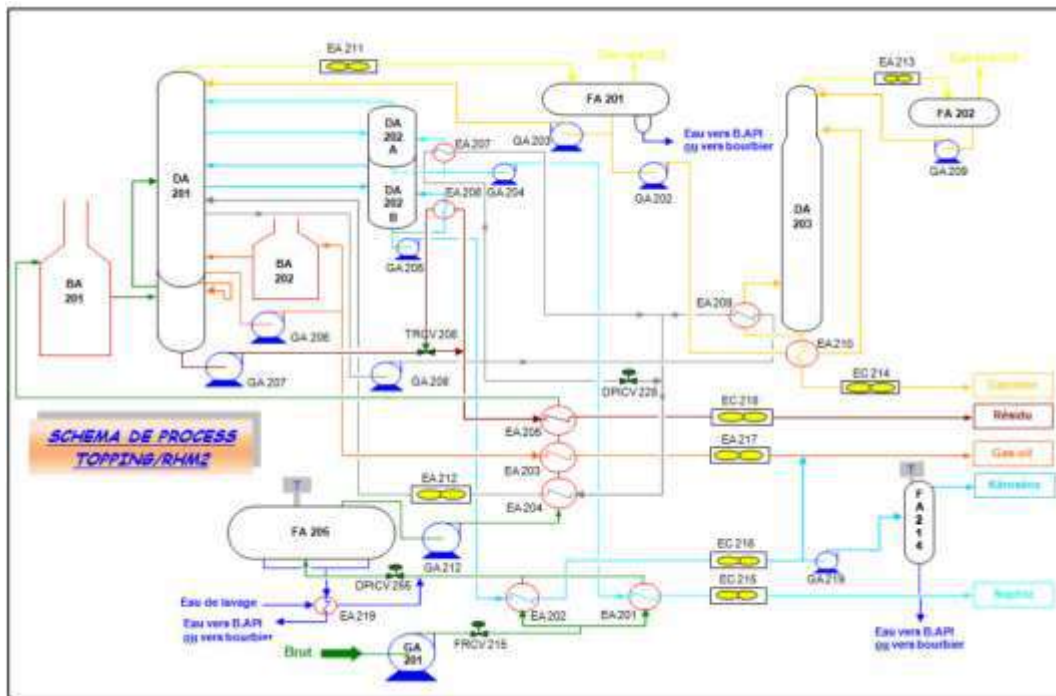


Figure I.2: Schéma de Process Topping / RHM2

CHAPITRE II :

Généralités sur le gasoil

II. Généralités sur le Gasoil

1. Introduction :

Tout comme le charbon, le pétrole brut est un produit naturel qui résulte de la transformation lente de matières organiques. Des résidus végétaux et animaux, recouverts par des sédiments depuis des dizaines de millions d'années et soumis à des pressions et températures élevées, sont lentement dégradés à l'abri de l'air. Des substances complexes provenant des tissus vivants ne subsistent que des molécules composées de carbone et d'hydrogène (hydrocarbures), dont la taille et les propriétés peuvent être largement variables. Les atomes d'hydrogène sont liés en chaîne aux atomes de carbone. Suivant le nombre d'atomes de carbone, l'existence éventuelle de ramifications ou de cycles dans la chaîne, on obtient un grand nombre de substances différentes, dont les propriétés dépendent de la structure [2].

1.1. Classification des pétroles : [7]

Après la découverte d'un gisement du pétrole et avant leur traitement en appliquant les divers procédés du raffinage, le pétrole doit subir au niveau du laboratoire, certaines analyses afin de le classer.

On distingue trois sortes de classifications :

a. Méthode chimique :

Cette classification est basée sur la prédominance d'une ou plusieurs familles d'hydrocarbures. Les types de pétrole suivants peuvent être distingués :

- Pétrole paraffinique (Etats unies)
- Pétrole naphténiq (république d'Azerbaïdjan)
- Pétrole aromatique (Indonésie)
- Pétrole paraffino-naphténique (Algérie)
- Pétrole naphteno-aromatique (la Californie)
- Pétrole paraffino-naphteno-aromatique.

b. Classification industrielle :

Le pétrole est classé selon la densité en :

- Pétrole léger avec : $\rho_{15}^{15} < 0,828$.
- Pétrole moyen avec : $0,828 < \rho_{15}^{15} < 0,884$.
- Pétrole lourd avec $\rho_{15}^{15} > 0,884$.

c. Méthode technologique (marchande) :

Cette méthode est basée sur la connaissance de la :

1. La teneur en soufre :

Le pétrole se divise en trois classes :

- Pétrole ne contenant pas plus de 0,5 %. Faible teneur en soufre.
- Pétrole contient entre 0,5 à 2%. Moyenne teneur en soufre.
- Sulfureux lorsque sa teneur est supérieure à 2%.

2. La teneur potentielle en fractions claires :

- Teneur élevée > 45% (pétrole léger).
- Teneur moyenne entre 30 et 45% (pétrole moyen).
- Teneur faible < 30% (pétrole lourd).

La méthode technologique est la plus complète pour choisir le schéma de traitement approprié. Cependant, l'efficacité de cette classification augmente au fur et à mesure avec le poids moléculaire.

Il est donc crucial de classer le pétrole brut au-delà de sa simple classe. À cette fin, divers facteurs ont été proposés, utilisant des relations plus ou moins complexes, permettant ainsi de regrouper le pétrole brut en catégories chimiquement bien définies. C'est le cas notamment du facteur de caractérisation K_{uop} . Nelson, Watson et Murphy de la société UOP (Universal – Oil – Products) ont proposé en 1937 la formule suivante qui définit le facteur de caractérisation K_{uop} :

$$K_{uop} = \frac{\sqrt[3]{T_m(^{\circ}R)}}{Sp\ gr\left(\frac{60}{60}\right)} \quad \text{ou} \quad K_{uop} = \frac{1.216\sqrt[3]{T_m(K)}}{\rho_{15}^{15}}$$

Formule II.1 : facteur de caractérisation K_{uop}

Où $T_m(K)$, $T_m(^{\circ}R)$: Température moyenne d'ébullition exprimée en Kelvin et en degré Rankine. [7]

2. Le Gasoil :

Le Gasoil, que l'on connaît aussi sous le nom de diesel, est l'un des carburants essentiels de notre époque, largement utilisé dans de nombreux secteurs comme celui de l'automobile, de l'agriculture, de l'industrie et même du transport maritime. Il est issu du processus de raffinage du pétrole brut, ce qui en fait une ressource précieuse pour notre mobilité quotidienne et pour le bon fonctionnement de nombreuses activités commerciales et industrielles.

Cependant, malgré son importance, le Gasoil présente des défis importants liés à son impact sur l'environnement. Les émissions de gaz à effet de serre, les particules fines et d'autres composants nocifs qu'il génère ont conduit à la mise en place de règles strictes et de normes internationales visant à limiter sa teneur en soufre. Ces normes sont essentielles pour réduire la pollution atmosphérique et préserver la qualité de l'air que nous respirons.

Il est donc crucial de comprendre ces enjeux pour garantir que la production et l'utilisation du Gasoil se fassent de manière responsable et respectueuse de l'environnement, tout en répondant aux besoins de mobilité et d'énergie de notre société en constante évolution.

2.1. Spécification du gasoil : [11]

Le Gas-oil est utilisé dans les moteurs à allumage par compression. Ils peuvent appartenir à un des trois groupes suivants :

- Combustibles pour diesels rapides
- Combustibles pour diesels auto et de tracteur, de locomotive et de navire
- Combustibles pour les diesels à régime moyens

Le diesel - oil se compose de distillats moyens de pétrole bouillant entre 180 et 350°C et de gas-oils légers de craquage catalytique ou thermique, de cokéfaction ou d'hydrocraquage.

Les moteurs diesel sont une variété des moteurs à explosion. Dans la chambre de combustion, le combustible s'enflamme de lui-même au moment où il est injecté dans l'air comprimé par un piston et ayant de ce fait une température élevée. Les diesels sont les machines thermiques les plus économiques : ils consomment moins de combustible et présentent un meilleur rendement que les moteurs à carburateur.

Par ordre d'importance, les qualités suivantes sont requises pour le Gas-oil :

- propreté (carbone Conradson, sédiments, eau, soufre).
- Combustion (Indice de cétane).
- Fluidité (viscosité et point de congélation).
- Volatilité (distillation, point d'éclair).

2.2. Propriétés du gasoil : [11]

Densité :

Comprise entre 0,810 et 0,890, la densité n'est pas un élément déterminant ; elle conditionne uniquement le pouvoir calorifique au litre. En fait, les Gas-oils commerciaux se situent entre 0,825 et 0,850.

Distillation :

Les spécifications ne touchent que les fractions lourdes du Gas-oil : moins de 65% distillés à 250°C et plus de 85% à 350°C. le Gas-oil a un point initial qui se situe aux environs de 220°C et ainsi, contient donc approximativement une gomme d'hydrocarbures compris entre 14 et C20. Le point 50% de la courbe de distillation A.S.T.M est représentatif des propriétés moyennes : viscosité, volatilité, point de congélation. Le point 85% inférieur à 350°C limite la teneur en produits lourdes et s'obtient aisément à l'unité de distillation. Le dépassement de cette norme correspond à une mauvaise sélectivité de la séparation Gas-oil et résidu et, en général, la couleur dans ce cas est mauvaise. Enfin, le point d'éclair doit être compris entre 55°C et 120°C.

Viscosité :

Inférieur à 9 Cst à 20°C, la viscosité conditionne l'écoulement et la finesse de la pulvérisation dont dépendra la qualité de la combustion. On estime que la viscosité doit être inférieure à 2 Cst et en aucun cas n'excéder 40 Cst en amont des trous d'injecteur pour que l'atomisation soit correcte.

La masse volumique :

La masse volumique du gas-oil est spécifiée par les normes ASTM D-1500 et NF EN ISO-3675 ; elle doit être comprise entre 0,820 et 0,845 kg/l à 15 °C dans les pays tempérés, et entre 0,800 et 0,845 kg/l dans les pays arctiques [4], elle s'exprime en kg/m³ avec une précision de 0,2 à 0,5 selon la catégorie d'appareils utilisés pour la mesure. Constituant ainsi une caractéristique importante,

principalement pour les carburants, car elle conditionne le dimensionnement et les particularités technologiques des organes d'alimentation (pompes, injecteurs)

Inflammabilité (<500°C) :

Pour que le gas-oil s'enflamme sans intervention d'une source d'allumage extérieure, il faut que sa température d'auto - intammation soit inférieure à la température de l'air comprimé dans les cylindres (500-550°C). Ce sont les arènes à courtes chaînes latérales qui ont la plus haute température d'auto - inflammation (= 600°C), celle des alcanes est la plus basse. Il est clair que l'aptitude à l'inflammation est meilleure chez le gas-oil riche en alcanes et pauvres en arènes. Ces combustibles possèdent un délai d'inflammation plus court et une température d'auto-inflammation moins élevée.

On caractérise l'aptitude à l'inflammation des huiles diesel en les comparants à des combustibles étalons ou en analysant leur composition chimique. Le plus souvent on a recours aux indices de cétane.

Point d'écoulement et test de friabilité :

Dérivant directement de la valeur du point final de distillation et de la teneur en paraffines cristallisable, le point d'écoulement du Gas-oil est fixé à -12°C en hiver et -7°C en été. Sa valeur détermine les conditions de réchauffage à envisager par temps froid et peut être abaissée par additifs appropriés. En outre, le test de friabilité doit être inférieur ou égal à -6°C en hiver.

Indice de cétane :

On appelle indice de cétane le pourcentage volumique de cétane (hexa décane ou C₁₆H₃₄) dans son mélange avec l'alpnaméthylnaphtalène, dont l'aptitude à l'auto - inflammation est équivalente à celle du combustible testé dans les conditions prévues par la norme.

L'indice de cétane de l'hexa décane est pris égal à 100, celui de l'alpnaméthylnaphtalène à 0.

Les spécifications imposent un indice de cetane supérieur à 50. Pour les moteurs de faible cylindrée, les valeurs élevées d'indice de cétane favorisent les départs à froid par la diminution de la température d'auto inflammabilité du Gas-il et rendent le fonctionnement du moteur diesel moins dur et moins bruyant, ce qui s'obtient également par l'adoption d'une préchambre de combustion. Toutefois, il ne faut pas également que l'indice de cétane soit trop élevé, car la réduction du délai d'allumage peut entraîner la cokéfaction du nez de l'injecteur. Enfin l'addition de nitrate d'éthyle, tel que le dope DB 36, permet d'améliorer légèrement l'indice de cétane. Par ailleurs, on cherché une

relation simple entre l'indice de cétane et la nature chimique du Gas-oil; pour cela, il suffit de caractériser le combustible par deux propriétés facilement mesurables: sa densité exprimée en A.P./ et son point d'aniline (température de dissolution d'un mélange équimoléculaire de Gas-oil et d'aniline pure).

On définit ainsi l'indice de cétane par la méthode graphique comme suit :

$$\text{Indice Diesel} = \text{point aniline } (^\circ\text{F}) \times \text{densité (A.P. 1)} \div 100$$

La figure ci-dessous établit la correspondance approximative entre les valeurs de l'indice de cétane et celles de l'indice Diesel de Gas-oils commerciaux courants.

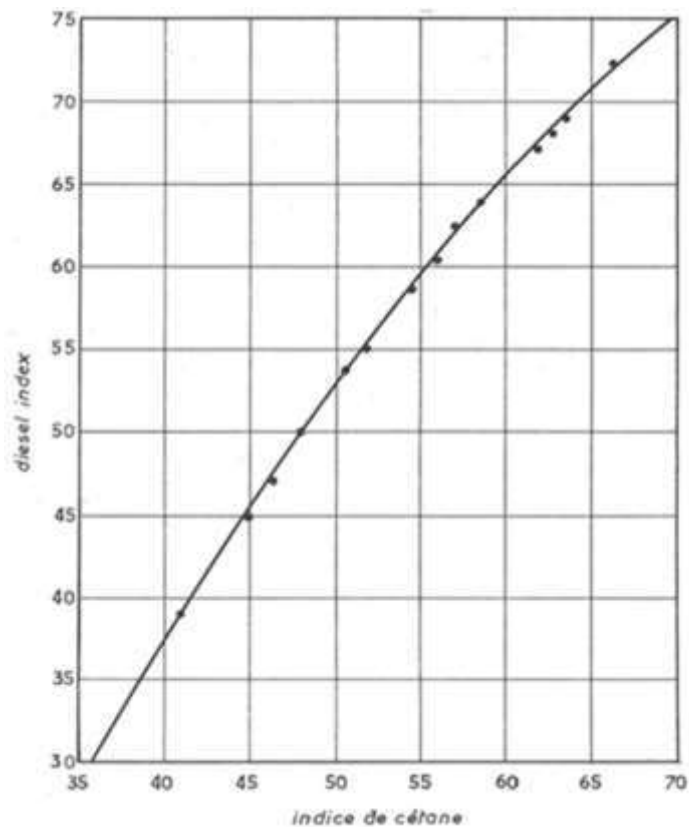


Fig. II.1 : Courbe expérimentale de correspondance entre l'indice de cétane et l'indice diesel [9]

Teneur en cendres :

Ce sont les sels et oxydes minéraux qui demeurent à l'état solide après combustion complète du Gas-oil ; parmi eux, on trouve principalement le silicium, le fer, le calcium, le sodium et le vanadium, ce dernier représentant dans certains cas 50% des cendres totales. Les spécifications prévoient des traces de cendres non dosables dans le Gas-oil pour éviter les dépôts solides sur les parties froides, en outre, la teneur en sédiments doit être nulle.

Teneur en eau :

En elle-même, l'eau ne serait pas gênante, mais elle contient généralement, soit dissoutes, soit en suspension, des matières organiques pouvant donner des cendres, en particulier des chlorures de sodium et magnésium. La teneur en eau est donc fixée à des traces non dosables. D'ailleurs la purification des combustibles lourds peut se réaliser par agitation avec de l'eau qui dissout les matières organiques solubles, puis par centrifugation qui élimine cette eau chargée ainsi que les matières en suspension.

Teneur en soufre :

Elle est comprise entre 0,45 et 0,55 % en poids. Quelle que soit la nature des composés sulfurés, ces derniers provoquent une corrosion des chemises, à froid, par l'acide sulfurique dilué qui se dépose et agissent sur la formation et la dureté des dépôts, formant de véritable vernis qui gomme les segments.

En résumé, le Gas-oil idéal sera constitué par une coupe de première distillation de nature paraffinique, contenant le moins de fractions lourdes possible. Sa propreté un critère de qualité, ainsi qu'une faible teneur en soufre.

2.3. Production du gasoil :

Le gas-oil est une base issue de la distillation atmosphérique dont la coupe vient après le kérosène et avant le fioul lourd (intervalle de distillation 180°C - 350°C). Il se caractérise par un indice de cétane, l'équivalent de l'indice d'octane des essences). Il peut également être le résultat de la distillation sous vide qui fractionne à nouveau les résidus de la distillation atmosphérique, ou bien obtenue dans les unités de conversion que sont le craqueur catalytique et le viscoréducteur à partir des résidus sous vide.

L'Algérie produit du gasoil en quantité suffisante pour répondre à sa demande nationale. En 2022, la production de diesel en Algérie a atteint 9 millions de tonnes par an, avec des projections visant à augmenter cette production à 12,5 millions de tonnes d'ici 2030, la production devrait atteindre près de 4 millions de tonnes. Ces chiffres indiquent que l'Algérie dispose des capacités opérationnelles nécessaires pour répondre efficacement à la demande nationale de diesel, démontrant ainsi sa capacité à produire du gasoil en quantité suffisante pour ses besoins internes

- *Spécification du Gas-oil selon les normes algériennes :*

- **Tableau II.1 : Spécifications du gas-oil [10]**

Spécifications Produit		Gas-oil	
Densité	-	0.810 à 0.860	
Couleur	-	2.5 max	
Point d'éclair	°C	55 min	
Point de congélation	En hiver du 01/04 au 30/03	°C	-12
	En été du 01/04 au 30/10	°C	-7
Distillation ASTM	Point 65% volume	°C	250 min
	Point 90% volume	°C	30 max
	Point final	°C	390 max
Viscosité à 20 °C		Cst	2 - 9
Teneur en soufre		% poids	0.25 max
Teneur en cendres		% poids	TND
Teneur en eau		% poids	TND
Indice de cétane		-	48 min
Carbon condradson		% poids	0.3 Max

2.4. La Consommation de gasoil :

Avec une croissance importante du secteur de l'énergie, le volume de carburant consommé en Algérie a légèrement augmenté pour atteindre 17,7 millions de tonnes en 2022, soit une augmentation de 3 % par rapport à 2021. Cette hausse s'explique en partie par la croissance économique du pays et la demande croissante dans divers secteurs tels que l'industrie, les transports et l'agriculture. Le gasoil reste un carburant essentiel en Algérie, représentant une part importante de la consommation nationale de carburant, et sa demande devrait continuer à augmenter en raison de la croissance économique du pays.

L'activité économique devrait d'avantage impacter la consommation algérienne de carburant. Tout en continuant de croître au rythme de 3 millions de tonnes par an, pour atteindre, à l'horizon 2050, 41 millions de tonnes. L'Algérie a les capacités opérationnelles lui permettant de répondre efficacement à cette demande.

2.5. La Pollution du gasoil :

La pollution par les gaz d'échappement des moteurs thermiques dans divers équipements industriels peut varier selon le site et le trafic. Ces moteurs sont largement utilisés pour leur efficacité dans l'industrie et les travaux publics malgré leur impact environnemental. Les gaz d'échappement contiennent des substances nocives comme le monoxyde de carbone, les oxydes d'azote, les particules et des composés organiques. Ces polluants affectent les personnes travaillant à proximité, notamment les conducteurs et les ouvriers exposés à l'air pollué. La pollution par le monoxyde de carbone (CO), les oxydes d'azote (NOx), les particules et certains composés organiques affectent les personnes exposées au trafic d'engins à moteur sur les lieux de travail ; aussi bien les conducteurs situés à proximité de l'échappement que les travailleurs appelés à séjourner ou circuler dans l'atmosphère polluée.

Tableau.II.2. *Ordre de grandeur des principaux polluants produits par les moteurs thermiques*

Polluant	Oxydes d'azote (NOx)	Particule fine (PM)	Hydrocarbures totaux (THC)	Monoxyde de carbone (CO)	Soufre
Limite EURO 5 (ppm)	180	5	230	500	<10
Ordre de grandeurs des émissions sans contrôle (ppm)	500-1000	50-200	200-400	1000-2000	50-500

2.5.1 Type de polluants émis par le gasoil : [1]

2.5.1.1 Polluants classiques :

Les polluants les plus importants émis par un moteur Diesel relativement à un moteur à essence sont : les hydrocarbures imbrulés, les particules de suie, le monoxyde de carbone et les oxydes d'azote.

2.5.1.2. Polluants spécifiques :

a) **Aldéhydes** : Les aldéhydes sont les plus abondants et probablement les plus gênants. Ils sont formés par oxydation lente.

b) **Hydrocarbures aromatiques polynucléaires (HAP)** : Les (HAP) sont des composés aromatiques se composant de deux jusqu'à six noyaux benzéniques condensés, contenus à des faibles doses dans les gaz d'échappement des moteurs. Ils sont formés au sein de la flamme à partir de radicaux vinyles ($\text{CH}_2=\text{CH}'$), qui se transforment en $\text{CH}\equiv\text{CH}+\text{H}'$

c) **Polluants apportés par les impuretés (anhydrides sulfureux et sulfuriques)** : La totalité du soufre présent dans les carburants est transformée en SO_2 au cours de la combustion. L'oxydation en SO_2 , puis éventuellement en acide sulfurique, intervient au cours des phases d'échappement, de passage éventuel sur un catalyseur d'oxydation ou de séjour dans l'atmosphère.

Le niveau de pollution sulfurique attribuable au moteur est donc directement proportionnel à la teneur en soufre dans le gasoil.

3. Les moteurs diesel :

Les moteurs diesel ont été historiquement préférés dans de nombreuses applications en raison de leur simplicité de conception, de leur puissance, de leur durabilité et de leur efficacité énergétique accrue. Les moteurs diesel se répartissent en trois catégories :

- Moteurs à basse vitesse
- Moteurs à moyenne vitesse
- Moteurs à grande vitesse

Moteurs à basse vitesse : Ils fonctionnent à moins de 300 tours par minute (rpm) et sont utilisés pour des applications nécessitant des charges lourdes soutenues à vitesse constante du moteur. Des exemples sont les principaux moteurs de propulsion dans les navires et les moteurs utilisés dans la production d'énergie électrique.

Moteurs à moyenne vitesse : Ceux-ci fonctionnent à une vitesse comprise entre 300 et 1000 tr / min et sont utilisés pour des applications avec des charges assez élevées et des vitesses relativement constantes. Les moteurs utilisés dans les centrales auxiliaires sur les navires et dans les petites centrales électriques sont des exemples de ce type de moteur diesel.

Moteurs à grande vitesse : Fonctionner à des vitesses supérieures à 1 000 tr / min et sont conçus pour variations fréquentes et larges de la charge et de la vitesse. C'est le type de moteur utilisé pour le transport routier et les locomotives diesel [7]

Par ordre d'importance, les qualités suivantes sont requises pour le Gas-oil :

- Propreté (carbone Conradson, sédiments, eau, soufre)
- Combustion (indice de cétane)
- Fluidité (viscosité et point de congélation)
- Volatilité (distillation, point d'éclair)

3.1. Les normes de pollutions appliquées sur les moteurs diesel :

En Algérie, les normes de pollution appliquées sur les moteurs diesel sont actuellement situées entre la norme Euro 2 et Euro 3 pour la plupart des véhicules en circulation. Ces normes impliquent des limites d'émissions spécifiques pour des polluants tels que le soufre et le plomb. Contrairement aux normes Euro 4 en vigueur en Europe, les véhicules en Algérie sous les normes Euro 2 et Euro 3 tolèrent des niveaux d'émissions plus élevés de ces polluants. Cela a un impact sur l'environnement et la santé publique, car des véhicules moins respectueux des normes peuvent entraîner une pollution atmosphérique plus importante, contribuant à des problèmes de santé comme l'asthme et le cancer. Il est également souligné qu'en Algérie, il n'existe pas actuellement d'organismes capables de vérifier de manière précise les taux de pollution émis par les véhicules importés, ce qui peut conduire à la circulation de véhicules ne répondant à aucune norme environnementale établie.

L'obtention du gasoil, également appelé diesel, peut se faire principalement par deux méthodes : la distillation du pétrole brut et le raffinage du pétrole.

4. Le processus de raffinage :

Le raffinage du pétrole est la transformation du pétrole brut en produits pétroliers finis. Sans transformation, le pétrole brut ne possède qu'une faible utilité. A travers la séparation et la transformation de ses composants, le raffinage permet d'en extraire aussi bien des produits nécessaires aux activités de la vie courante (chauffage, transport, cuisine...) que des produits dérivés utilisés dans des processus industriels (pétrochimie, revêtements routiers...). Cette gamme de produits illustre l'importance du raffinage dans l'économie. La grande variété de produits issus du pétrole brut s'explique notamment par la richesse de ses composants, aux propriétés chimiques multiples.

Il comporte trois types de transformations :

La distillation : C'est une méthode de séparation des composants du pétrole brut dans une colonne de distillation, en fonction de leur point d'ébullition et donc de leur structure moléculaire ; le gasoil est obtenu dans la fraction moyenne de cette distillation, entre l'essence légère et les huiles plus lourdes.

La conversion de ces composants, réalisée en général sous forte pression et haute température. Il existe plusieurs types de conversion :

➤ Le Craquage :

Craquage Catalytique : Il utilise des catalyseurs, généralement des zéolithes, pour casser les longues chaînes d'hydrocarbures en molécules plus courtes et plus légères, produisant de l'essence, du gazole et des oléfines légères (propylène, butylène) à des températures élevées (450-750°C) et sous pression modérée, afin de maximiser la production d'essence et de diesel de haute qualité, tout en nécessitant une gestion rigoureuse des catalyseurs et un contrôle des conditions de réaction pour éviter le cokage.

Hydrocraquage : Ce procédé combine le craquage thermique et l'hydrogénation pour convertir les hydrocarbures lourds en gasoil, kérosène et naphta à des températures de 250-450°C et sous haute pression (70-200 bars) en présence d'hydrogène, produisant ainsi des carburants à faible teneur en soufre et de meilleure qualité.

Cokéfaction : Elle convertit les résidus lourds du pétrole en coke de pétrole, gazole et gaz à des températures de 450-550°C, avec des variantes telles que la cokéfaction différée et la cokéfaction fluide.

Viscoréduction : Elle réduit la viscosité des résidus lourds en cassant les longues chaînes d'hydrocarbures à des températures de 420-480°C sous pression modérée, produisant un fioul plus léger, du gazole et du gaz, permettant ainsi de valoriser des résidus lourds difficiles à traiter autrement.

➤ **Alkylation :**

L'alkylation combine les oléfines légères (comme le butylène et le propylène) avec des isoparaffines (comme l'isobutane) pour produire des hydrocarbures plus lourds. Ce processus se réalise à des températures basses (0-100°C) sous haute pression en utilisant des catalyseurs d'acide sulfurique ou d'acide fluorhydrique. L'objectif est de produire des composants de gasoil de haute qualité avec une teneur réduite en soufre. Cependant, ce procédé présente des défis, notamment la manipulation des catalyseurs acides dangereux et le contrôle strict de la réaction pour éviter la formation de sous-produits indésirables. En optimisant ces processus, les raffineries peuvent produire un gasoil plus propre et plus performant, répondant ainsi aux normes environnementales strictes.

➤ **Hydrodésulfuration (HDS) :**

L'hydrodésulfuration réduit et élimine le soufre des hydrocarbures en les hydrogénant pour former du sulfure d'hydrogène (H₂S), réalisé à des températures de 300-400°C sous haute pression (30-130 bars) en présence d'hydrogène avec des catalyseurs à base de cobalt-molybdène ou de nickel-molybdène, produisant des carburants à faible teneur en soufre (diesel, essence) pour se conformer aux normes environnementales, avec des défis liés à l'efficacité des catalyseurs, au coût élevé de l'hydrogène et à la gestion des sous-produits (H₂S).

Le traitement des composants ainsi obtenus afin de les rendre consommables, par leur stabilisation et leur séparation de composants indésirables tels que le soufre et les acides gazeux.

Les raffineries utilisent également des installations industrielles spécialisés qui ne sont pas directement impliquées dans le processus du raffinage, mais sont indispensables au bon fonctionnement des unités, elles permettent de produire du gasoil répondant aux exigences de qualité et de performance nécessaires pour alimenter les moteurs Diesel des véhicules et équipements industriels

Le raffinage du pétrole est une étape incontournable avant de pouvoir l'utiliser. Il permet de transformer ce dernier pour mettre à la disposition des consommateurs et des industriels une palette de produits pétroliers.

CHAPITRE III :

Procédé de désulfuration

III. Procédé de désulfuration :

Introduction :

Le soufre contenu dans le gasoil se réfère à la présence d'éléments soufrés dans le carburant diesel. Le soufre est un élément chimique qui peut être naturellement présent dans le pétrole brut ou ajouté lors du processus de raffinage. Sa présence dans le gasoil peut avoir des implications environnementales et réglementaires, car les émissions de dioxyde de soufre (SO₂) provenant de la combustion du diesel contribuent à la pollution atmosphérique et peuvent avoir des effets néfastes sur la santé humaine et l'environnement.

La teneur en soufre du gasoil est généralement mesurée en parties par million (ppm) ou en pourcentage (%), et les normes environnementales imposent souvent des limites strictes sur cette teneur pour réduire les émissions de SO₂. Le gasoil à faible teneur en soufre (ULSD - Ultra Low Sulfur Diesel) contient généralement moins de 15 ppm de soufre, tandis que le gasoil à teneur normale en soufre peut contenir jusqu'à plusieurs milliers de ppm.

La désulfuration du gasoil est donc une étape importante du raffinage pour produire un carburant diesel plus propre et respectueux de l'environnement, conforme aux normes environnementales en vigueur.

- **Sulfure d'Hydrogène « H₂S » :**

Le sulfure d'hydrogène, ou hydrogène sulfuré, est un composé chimique de formule H₂S, constitué de soufre et d'hydrogène. C'est un gaz inflammable, incolore, à l'odeur nauséabonde d'œuf pourri, très toxique, faiblement soluble dans l'eau en donnant un acide faible, l'acide sulfhydrique. Il réagit avec les solutions aqueuses basiques et les métaux tels que l'argent ou l'acier, même inoxydable. [6]

1. L'impact de soufre sur le catalyseur, moteur et l'environnement :

1.1. Effet sur les catalyseurs : Le soufre peut empoisonner les catalyseurs utilisés dans les systèmes de contrôle des émissions. Les catalyseurs d'hydrotraitement (HDT) et d'hydrodésulfuration (HDS) utilisés pour éliminer le soufre du diesel peuvent également être affectés par la présence de soufre résiduel dans le carburant. Le soufre peut adsorber et bloquer les sites actifs des catalyseurs, réduisant ainsi leur efficacité et leur durée de vie.

1.2.Effet sur les moteurs : La combustion du diesel contenant du soufre produit des émissions de dioxyde de soufre (SO₂) et de particules fines, qui sont des polluants atmosphériques nocifs. Le SO₂ peut également réagir avec d'autres composés dans l'atmosphère pour former des aérosols acides, contribuant ainsi à la pollution atmosphérique et à l'acidification de l'environnement. De plus, les particules de suie issues de la combustion du diesel peuvent encrasser les moteurs et les systèmes d'échappement, réduisant ainsi leur efficacité et augmentant leurs émissions polluantes.

1.3.Effet sur l'environnement : Les émissions de SO₂ provenant de la combustion du diesel contenant du soufre contribuent à la formation de pluies acides, qui peuvent avoir des effets néfastes sur les sols, les cours d'eau et la végétation. De plus, les particules fines émises par les moteurs diesel, en particulier ceux utilisés dans les véhicules lourds, peuvent entraîner des problèmes de qualité de l'air, de santé publique et de changements climatiques.

Pour réduire ces impacts, de nombreuses réglementations environnementales imposent des limites strictes sur la teneur en soufre des carburants diesel, encourageant ainsi l'utilisation de carburants à faible teneur en soufre (ULSD) et le développement de technologies de contrôle des émissions plus efficaces.

2. La Désulfuration :

La désulfuration est une opération qui consiste à éliminer la majeure partie du soufre présent dans un produit (fumées de combustion, gaz naturel acide ou produits pétroliers). Cette opération peut être effectuée à haute pression et température avec de l'hydrogène, dont les atomes remplacent le soufre dans les molécules d'hydrocarbures. Le soufre est naturellement présent en quantités variables dans tous les combustibles fossiles.

Les composés soufrés tels que les mercaptans (H₂S, R-S-S-H...) sont :

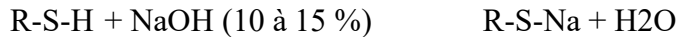
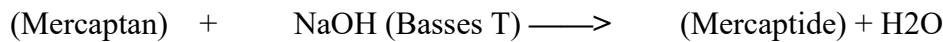
- Corrosifs :
- Il empoisonnent les catalyseurs
- Polluant de environnement

La désulfuration est opérée par hydrodésulfuration du carburant, c'est-à-dire qu'ils sont transformés sous l'action d'hydrogène chaud (350°C) sous pression (50 à 100 bars) en hydrocarbures et en hydrogène sulfuré qui sont corrosifs et malodorants. [6]

Il existe plusieurs procédés de traitement : [4]

2.1. Traitement a la soude (NaOH) :

Le traitement se fait avec une solution de NaOH limité pour les fractions légères (GPL, Naphta, Gas-oil...) : 10 a 15% massique



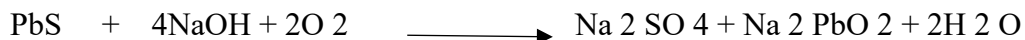
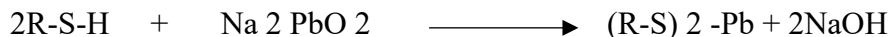
Limité pour R<4, Si R<4 la réaction devient difficile

2.2. Procédés d'adoucissement :

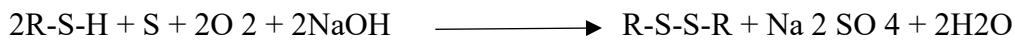
Il existe 2 procédés : le procédé docteur et le procédé de chlorure de cuivre

- **Le procédé Docteur :**

C'est un procédé semi-régénératif car on ajoute car on ajoute l'hydroxyde de sodium (NaOH) et le soufre (S), on souffle l'air (O₂) et on purge le sulfate de sodium (Na₂ SO₄) et l'eau (H₂O)

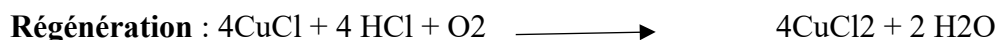
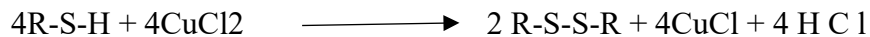


Bilan: _____

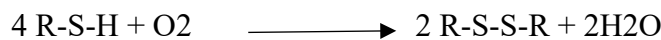


- **Procédés de chlorure de cuivre**

C'est un procédé régénératif utilisant le soufflage de l'air :



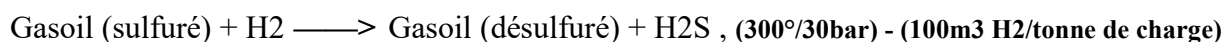
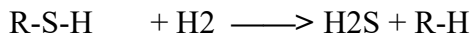
Bilan: _____



En résumé, pour transformer les mercaptans en disulfures inertes, on les fera passer par un lit fixe de (CuCl₂) puis on souffle de l'oxygéné (l'air).

2.3. L'hydrotraitement catalytique :

L'hydrotraitement est un procédé catalytique qui utilise la désulfuration en présence d'hydrogène (H₂) à haute température et haute pression afin d'éliminer les impuretés tel que (S, O et N) contenues dans les coupes pétrolières, sous forme de (NH₃, H₂S, H₂O)



L'élimination du soufre s'effectue principalement à partir du procédé d'hydrodésulfuration (HDS). Pour le traitement des essences, les raffineurs se doivent développer des techniques de désulfuration qui soient les plus sélectives possibles afin d'éliminer les composés soufrés.

2.3.1. La pression partielle d'hydrogène :

L'hydrogène étant l'un des réactifs principaux, le choix de son niveau de pression est capital pour le bon fonctionnement du procédé. La pression d'hydrogène nécessaire croît avec la lourdeur de la charge. Pour un gasoil donné, par exemple de distillation directe, elle varie avec les performances requises [95]:

- Hydrodésulfuration 15-25 bar
- Hydrostabilisation (hydrogénation modérée) 25-35 bar
- Hydrodéaromatisation (hydrogénation profonde) 35-60 bar

Pour augmenter l'indice de cétane et réduire la teneur en aromatiques, il est nécessaire d'utiliser des pressions partielles d'hydrogène élevées. La quantité d'hydrogène consommée chimiquement dépend des performances exigées, comme illustré dans le **tableau III.1**.

La pression d'hydrogène a donc pour but de déplacer les réactions dans le sens favorable et de minimiser les réactions parasites telles que la production de gaz et la formation de dépôts de coke. Ce qui permet l'amélioration du rendement du procédé et l'augmentation de la durée de vie du catalyseur [95].

Tableau.III.1 Influence de la pression partielle d'hydrogène sur l'hydrotraitement d'un gasoil de distillation primaire contenant 26,7% masse d'aromatiques et 1,3% masse de soufre [13].

Pression partielle d'hydrogène (bar)	Teneur en aromatique dans l'effluent (%masse)	Consommation chimique d'hydrogène (%masse)
30	25,7	0,4
40	20,0	0,6
65	10,0	0,9
85	5,0	1,1

2.3.2. Pourquoi utiliser l'hydrotraitement

- Améliorer les caractéristiques des produits finis en termes de spécifications requises
- Atteindre la qualité des produits et les normes de pollution
- Préparer les charges pour d'autres unités de transformation ou de conversion de la raffinerie

2.4. Récupération du soufre (Procédés de Claus) :

Le sulfure d'hydrogène (H₂S) issu des réactions de désulfuration est traité selon le procédé de Claus pour protéger l'environnement de l'impact de (H₂S) d'une part, et de récupérer le soufre (s) de l'autre part. **Figure III.1** [13] (Sellami)

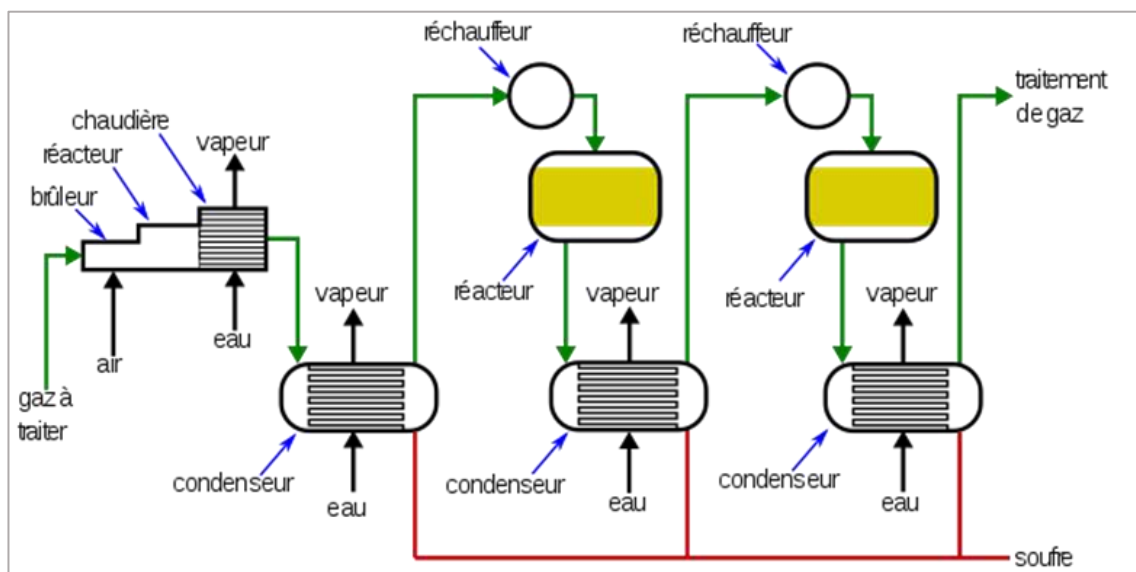


Figure III.1 : schéma général d'un procédé Claus et deux réacteurs catalytique [14]

La désulfuration du gasoil peut se diviser en 2 familles, L'Hydrodésulfuration (HDS) et la désulfuration (non-HDS)

2.5. Unité de désulfuration :

L'unité de désulfuration est un équipement essentiel dans les raffineries de pétrole, qui permet de réduire la teneur en soufre des produits pétroliers. Elle fonctionne en absorbant le soufre contenu dans les gaz de combustion (fumées) et en le transformant en soufre pur. Les unités de désulfuration utilisent généralement des procédés chimiques tels que l'hydrodésulfuration (HDS) ou la désulfuration par voie humide, qui impliquent l'utilisation d'hydrogène et d'un catalyseur pour éliminer le soufre. Ces procédés sont nécessaires pour répondre aux normes environnementales en vigueur, qui exigent une réduction significative des émissions de dioxyde de soufre (SO₂) dans l'air.

2.5.1. Intérêt de l'utilisation de l'unité de désulfuration :

L'utilisation de l'unité de désulfuration revêt plusieurs avantages, notamment :

Réduction des émissions de soufre : diminution des émissions de dioxyde de soufre (SO₂),

Protection de la santé publique : En réduisant les émissions de SO₂ et d'autres composés soufrés.

Conformité réglementaire : conformité aux normes et spécifications en matière de teneur en soufre, évitant ainsi des amendes et d'autres sanctions.

Amélioration de l'image et de la responsabilité sociale : En investissant dans des technologies de désulfuration pour la durabilité environnementale et la protection de l'environnement.

Préservation des équipements et des infrastructures : La désulfuration aide à prévenir la corrosion des équipements et des infrastructures, ainsi prolonger la durée de vie des installations industrielles.

○ D'un point de vue environnementale :

1. Réduction des pluies acides
2. Amélioration de la qualité de l'air
3. Réduction des particules fines
4. Protection des écosystèmes
5. Réduction des dommages matériels
6. Atténuation du changement climatique

3. L'Hydrodésulfuration (HDS) :

L'hydrodésulfuration est un procédé catalytique impliquant l'utilisation de gaz d'hydrogène et de catalyseurs très réactifs (qu'ils soient supportés ou massiques) contenant des métaux de transition, ainsi que divers adsorbants. Leur objectif est d'éliminer le soufre présent dans le gasoil d'améliorer les taux de conversion des réactions principales.

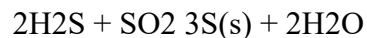
Le soufre est l'un des polluants importants en combustibles fossiles. Le contenu de soufre en pétrole brut peut être classé par catégorie aux groupes suivants : [1]

- Soufre élémentaire libre
- Mercaptans et Thiols (R-SH)
- Sulfure / Sulfure d'hydrogène
- Disulfides (R-S-S-R')
- Poly sulfures (R-Sn-R')
- Thiophènes et leurs dérivés

La réduction de soufre réduit la quantité de corrosion dans le processus de raffinage, améliore l'odeur du produit, et réduit la quantité de soufre qui peut empoisonner le convertisseur catalytique à une automobile

3.1.Processus :

Le processus d'hydrodésulfuration implique le traitement catalytique de l'hydrogène pour convertir les divers composés de soufre actuels en sulfure d'hydrogène. Le sulfure d'hydrogène est alors séparé et converti en soufre élémentaire par le processus de Claus. De ce point une partie du sulfure d'hydrogène est oxydée à l'anhydride sulfureux et du soufre est constitué par la réaction globale :



À l'origine l'intérêt pour l'hydrodésulfuration a été au commencement stimulé la disponibilité de l'hydrogène des réformateurs catalytiques. Cependant la demande de l'hydrogène pour l'hydrodésulfuration et l'hydrotraitement est maintenant souvent plus qui peut être produit par une raffinerie. Pour cette raison, la plupart des raffineries réutilisent l'hydrogène formé des réactions latérales de déshydrogénation de nouveau à l'admission. Puisque l'hydrogène est si cher de fabriquer, il est très important de courir tous les processus d'hydrodésulfuration et d'hydrotraitement à leur optimum pour réduire des coûts. **Figure III.2 [15]**

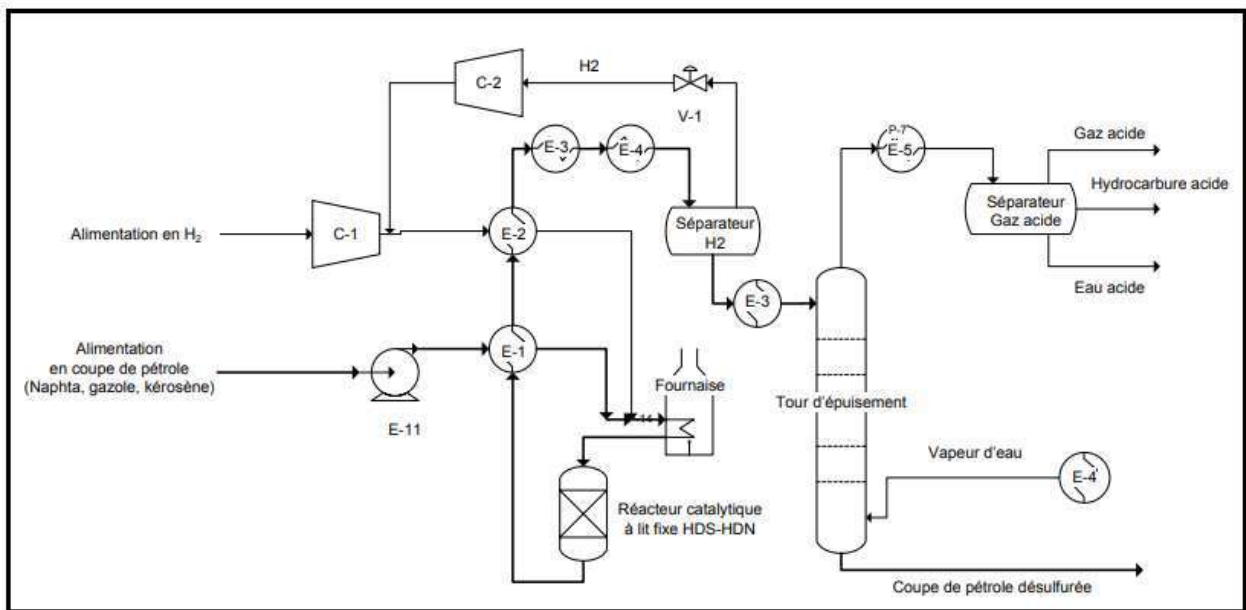


Figure III.2 : Diagramme typique d'une unité d'HDS

3.1.1. L'Hydrodésulfuration Conventiennelle (HDS) :

L'une des méthodes de désulfuration les plus couramment utilisées dans les raffineries. C'est un processus souvent réalisé en présence de catalyseurs (CoMo et NiMo), pour éliminer les molécules soufrées aliphatiques et acycliques du carburant diesel. L'élimination de soufre se fait par la conversion des organo-soufrés en H₂S. Ces procédés exigent des hautes températures allant jusqu'à 400 °C, des hautes pressions d'hydrogène allant jusqu'à 100 atmosphères et l'utilisation de catalyseurs métalliques dans des grands réacteurs. [16]

3.1.2. L'Hydrodésulfuration Avancée (HDSA):

Cette version améliorée de l'HDS traditionnelle permet d'obtenir des niveaux de soufre encore plus bas dans les produits pétroliers en utilisant des catalyseurs plus efficaces pour une désulfuration améliorée. La réalisation d'une HDS profonde dans les raffineries modernes est désormais possible grâce à une sévérité accrue du processus HDS.

Au lieu d'appliquer des conditions plus sévères, des nouveaux catalyseurs avec activité et sélectivité prouvées peuvent être utilisés. L'efficacité d'hydrotraitement peut être aussi améliorée par l'utilisation de nouveaux designs de réacteurs tels que des systèmes multi lits dans le même réacteur, des nouveaux types de catalyseurs ou des nouveaux supports. Les meilleurs résultats peuvent être obtenus par la combinaison des deux approches. [17]

3.1.3. Procédés de désulfurations basées sur « non-HDS » :

Faire face au coût élevé des équipements environnementaux, de nombreuses nouvelles technologies qui n'utilisent pas d'hydrogène pour la décomposition catalytique des composés organosulfurés ont été inventés. [24]

a. Désulfuration par précipitation :

La désulfuration par précipitation repose sur la formation d'un complexe insoluble de transfert de charge, suivi de son élimination par filtration. Une méthode utilisant le 2,4,5,7-tétranitro-9-fluorène comme p-accepteur a été étudiée pour traiter le 4,6-diméthylthiophène dans l'hexane et le gazole. Cette technique implique la création d'un complexe insoluble entre le p-accepteur et le 4,6-diméthylthiophène, suivi de la filtration pour retirer le complexe du gazole. Bien que moins coûteuse que l'hydrodésulfuration (HDS), cette méthode est moins efficace pour atteindre de très faibles teneurs en soufre et présente une faible sélectivité en raison de la compétition avec d'autres composés aromatiques ou azotés. De plus, un excès de p-accepteur est souvent nécessaire, nécessitant son élimination ultérieure du diesel.

b. Désulfuration par Alkylation :

La réaction d'alkylation des aromatiques est une réaction de substitution électrophile impliquant un agent alkylant fortement électrophile activé par un catalyseur acide. L'objectif de cette réaction est de transformer les composés sulfurés en produits plus facilement séparables. British Petroleum (BP) a développé un procédé de désulfuration par alkylation appelé OATS® (Olefinic Alkylation of Thiophenic Sulfur). Ce procédé, suivi d'une distillation pour éliminer les produits transformés, constitue une approche innovante et suscite un intérêt croissant pour la désulfuration des essences de FCC et du gasoil léger. Il complète l'HDS en permettant de respecter des spécifications très strictes en matière de teneur en soufre.

Selon la littérature, ce procédé permet l'élimination de plus de 99,5 % des composés sulfurés avec un taux final de soufre inférieur à 20 ppm. Il repose sur le principe de l'augmentation de la masse molaire des composés sulfurés par alkylation par les oléfines présentes dans la charge en présence de catalyseurs acides. Il est connu que sur les catalyseurs acides, les oléfines peuvent réagir entre elles pour former des oligomères, cette réaction devant être limitée, notamment grâce à l'utilisation de conditions opératoires appropriées. Généralement, les réactions d'alkylation de composés thiophéniques sont toujours étudiées entre 50 et 150°C. [17] [24]

c. Désulfuration par Adsorption (DSA) :

La désulfuration par adsorption (DSA) est une méthode utilisant des adsorbants solides pour retenir sélectivement les composés organo-soufrés présents dans les carburants. Cette méthode est prometteuse et économique pour éliminer les composés soufrés moins réactifs.

Les chercheurs ont identifié certains matériaux à forte capacité d'adsorption et ont ensuite proposé un nouveau processus de désulfuration qui combine trois étapes : l'adsorption sélective pour l'élimination du soufre, la récupération des composés sulfurés et l'hydrodésulfuration de la fraction récupérée riche en soufre. [19]

Un processus de désulfuration incluant deux étapes d'adsorption sur des fibres de carbone activées a été proposé pour la désulfuration profonde des fractions gazoils de distillation directe [1]. Le soufre et l'azote présents dans la matière première sont partiellement éliminés dans une première étape par adsorption. La charge prétraitée est ensuite hydrotraitée en présence d'un catalyseur conventionnel et sous des conditions opératoires modérées. Les composés sulfurés et azotés non hydrogénés seront éliminés dans une seconde étape d'adsorption pour obtenir un carburant diesel à très faibles teneurs en soufre (< 10 ppm) et en azote (0 ppm). La régénération de l'adsorbant à l'aide d'un solvant conventionnel tel que le toluène s'est révélée être très efficace pour la restauration de sa capacité d'adsorption. Certains auteurs ont proposé de combiner le procédé d'hydrodésulfuration catalytique des fractions pétrolières avec l'adsorption, le processus est appelé désulfuration par adsorption réactive. **Figure III.3** [20-21]

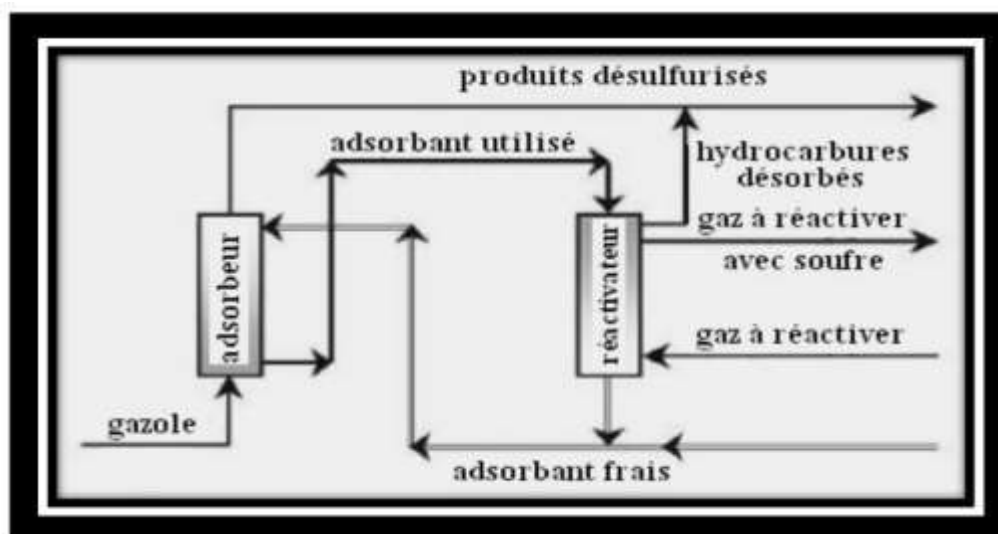


Figure III.3 : Processus simple de la désulfuration par adsorption.

d. Désulfuration par oxydation (DSO) :

La désulfuration par oxydation sélective se déroule en deux étapes principales : l'oxydation des composés soufrés et leur purification. Cette méthode est intéressante car elle augmente la réactivité de certains composés soufrés résistants à l'hydrodésulfuration (HDS) en raison de leur encombrement stérique. Elle peut être suivie d'une distillation pour éliminer les composés soufrés oxydés en augmentant leur température d'ébullition. La photo-oxydation s'est révélée très sélective pour extraire les composés soufrés, avec l'acétonitrile comme solvant efficace. L'utilisation des ultrasons pour l'oxydation du soufre a également été notée, suivie de l'élimination des sulfoxydes et sulfones par adsorption ou extraction au solvant. L'optimisation des combinaisons solvant-photosensibilisateur et la recherche de conditions de réaction améliorées rendent ce procédé viable techniquement et économiquement.

3.2. Avantages et Inconvénients de ces procédés :

Avantages :

1. Hydrodésulfuration (HDS) conventionnelle et avancée :

- Très efficace pour atteindre de très faibles teneurs en soufre dans les produits pétroliers.
- Procédé bien maîtrisé et largement utilisé dans l'industrie pétrolière.

2. Désulfuration par précipitation :

- Procédé moins coûteux que l'HDS.
- Ne nécessite pas l'utilisation d'hydrogène sous haute pression.

3. Désulfuration par adsorption (DSA) :

- Moins énergivore que l'HDS.
- Peut traiter des coupes pétrolières difficiles à désulfurer par HDS.

4. Désulfuration par oxydation :

- Permet de traiter des coupes pétrolières difficiles à désulfurer par HDS.
- Peut-être complémentaire à l'HDS pour atteindre des spécifications très sévères.

Inconvénients :

1. Hydrosulfuration (HDS) conventionnelle et avancée :

- Procédé coûteux en investissement et en fonctionnement.[1](#)
- Nécessite l'utilisation d'hydrogène sous haute pression et température.[1](#)

2. Désulfuration par précipitation :

- Moins efficace que l'HDS pour atteindre de très faibles teneurs en soufre.

3. Désulfuration par adsorption (DSA) :

- Capacité de traitement plus limitée que l'HDS.

4. Désulfuration par oxydation :

- Procédé plus complexe à mettre en œuvre que l'HDS.

3.3.Intérêt de la limitation de la teneur en soufre :

La teneur en soufre est limitée dans tous les produits pétroliers en raison de la corrosivité des composés sulfurés, de leur mauvaise odeur et de leur impact sur les catalyseurs. Ces composés se concentrent généralement dans les fractions lourdes, mais on les trouve aussi dans les fractions légères, en particulier l'H₂S et les mercaptans. À des températures élevées, les composés sulfurés se décomposent en produisant de l'hydrogène sulfuré et des mercaptans, ce qui entraîne une corrosion accélérée des métaux. De plus, les composés sulfurés réduisent l'indice d'octane des essences et favorisent la formation de gommages.

4. Les catalyseurs :

4.1. Définition :

Un catalyseur est une substance capable d'accélérer une transformation chimique d'une grande quantité de matière sans être consommée lors de la réaction. Il ne modifie pas les possibilités réactionnelles déterminées par la thermodynamique, mais favorise la production des produits souhaités tout en réduisant la formation de sous-produits. Un tel catalyseur est qualifié de sélectif. En présence d'un catalyseur, la réaction est caractérisée par une augmentation de la vitesse de la transformation des réactifs et la réduction de l'énergie d'activation. [25]

4.2. Principaux types de catalyseurs

a. Catalyseurs d'hydrodésulfuration (HDS) : Ces catalyseurs sont spécifiquement conçus pour éliminer le soufre des hydrocarbures, tels que le diesel et l'essence. Ils utilisent généralement des métaux de transition tels que le nickel, le cobalt, le molybdène ou le tungstène supportés sur des matériaux comme l'alumine ou la zéolithe. Les catalyseurs HDS sont essentiels pour réduire la teneur en soufre des carburants afin de respecter les normes environnementales.

b. Catalyseurs d'hydrotraitement (HDT) : Ces catalyseurs sont similaires aux catalyseurs HDS mais sont souvent utilisés pour traiter une gamme plus large d'impuretés, y compris le soufre, l'azote, l'oxygène et les métaux lourds. Ils peuvent être plus sophistiqués et nécessiter des conditions de réaction plus sévères que les catalyseurs HDS.

c. Catalyseurs d'hydrocraquage (HCC) : Bien que leur objectif principal ne soit pas la désulfuration, les catalyseurs d'hydrocraquage peuvent également contribuer à la réduction de la teneur en soufre des produits pétroliers en convertissant les molécules plus grandes contenant du soufre en molécules plus petites.

d. Catalyseurs d'oxydation sélective : Ces catalyseurs sont utilisés pour oxyder sélectivement les composés soufrés, tels que les sulfures organiques, en produits moins nocifs comme le dioxyde de soufre (SO₂) ou le sulfate. Ils peuvent être utilisés dans des processus de traitement des eaux usées ou des gaz d'échappement contenant du soufre.

4.3. Caractéristiques et propriétés du catalyseur :

Les caractéristiques économiques des procédés catalytiques du raffinage sont étroitement dépendantes des propriétés et plus spécifiquement des caractéristiques du catalyseur.

L'utilisateur, le bailleur de procédé et le fabricant du catalyseur attachent beaucoup d'importance à leur contrôle et, pour les deux derniers, à leur reproductibilité par une maîtrise achevée des techniques de préparation et de caractérisation.

4.3.1. Caractéristiques catalytiques fondamentales :

Trois grandeurs fondamentales caractérisent l'action du catalyseur : l'activité, la sélectivité et la stabilité et la surface spécifique, l'isolation. [6]

-
- **L'activité** : d'un catalyseur exprime la vitesse de transformation des réactifs dans des conditions opératoires données. Une bonne activité se traduit par une vitesse de réaction élevée permettant soit d'utiliser peu de catalyseurs, soit d'opérer dans des conditions peu sévères et notamment à une température relativement basse.
 - **La sélectivité** : caractérise l'aptitude d'un 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 dans le produit désiré, en rendant minimum les réactions parasites.
 - **La stabilité** : est définie par le temps pendant lequel l'activité et la sélectivité du catalyseur restent inchangées. En effet, ces propriétés évoluent plus ou moins vite dans le temps.
 - **Surface spécifique** : plus la surface augmente plus l'activité augmente.
 - **L'isolation** : plus catalyseur est facile à isoler plus sa stabilité augmente.

4.3.2. Les principaux types de catalyseurs utilisés :

Dans le processus d'hydrodésulfuration, plusieurs types de catalyseurs peuvent être utilisés en fonction des besoins spécifiques de l'application. Les catalyseurs les plus couramment utilisés sont à base de métaux tels que le *nickel (Ni)*, le *cobalt (Co)* et le *molybdène (Mo)*. Ces métaux sont souvent supportés sur des matériaux comme l'alumine (Al_2O_3) ou la silice (SiO_2).

-Les catalyseurs à base de molybdène sont efficaces pour éliminer les composés organosulfurés de taille moyenne à grande, tels que les thiophènes et les benzothiophènes.

-Les catalyseurs à base de nickel sont utiles pour éliminer les composés soufrés légers comme l'hydrogène sulfuré (H_2S) et le mercaptan.

-Les catalyseurs à base de cobalt sont parfois utilisés pour leurs propriétés spécifiques dans des conditions de traitement plus sévères ou pour des applications spéciales.

Le choix du catalyseur dépend donc des caractéristiques du flux d'alimentation (type et quantité de composés soufrés), des conditions opératoires de l'unité (pression, température) et des exigences de qualité du produit final.

CHAPITRE IV :

Simulation du procédé

IV. Simulation du procédé :

Introduction :

Le gasoil est un carburant essentiel dans de nombreux secteurs économiques, notamment dans le domaine des transports et de l'industrie. Cependant, la teneur en soufre dans ce dernier est une préoccupation majeure en raison de ses effets néfastes sur l'environnement et la santé humaine.

L'ouverture d'une nouvelle raffinerie à Hassi Messaoud est une mesure stratégique visant à répondre à la demande croissante de Gasoil, à respecter les normes environnementales internationales (EURO V) , à stimuler l'économie locale et à optimiser l'utilisation des ressources pétrolières du pays. Ainsi le renforcement de la production nationale en essence et gasoil, tout en s'orientant vers leur exportation.

Problématique :

Depuis 1994, la demande de gasoil a constamment augmenté, atteignant 2200 m³ par jour dans la zone d'activité de la RHM2. Cependant, ce gasoil ne respecte pas les nouvelles directives environnementales de la Commission européenne (EURO 5) en raison d'un taux de soufre pouvant atteindre 1400 ppm, posant ainsi des problèmes pour les moteurs, les équipements, les catalyseurs et l'environnement. L'Algérie étudie actuellement la faisabilité de nouveaux projets d'exploitation de brut à l'échelle internationale, comme la raffinerie RHM3. La raffinerie doit faire face à des contraintes d'exploitation imposées par les réglementations internationales qui limitent sa capacité de traitement.

Cette étude vise à fournir une analyse sur l'importance de l'installation de l'unité, pour produire un gasoil de qualité avec une teneur en soufre inférieur à 10 ppm, en mettant en évidence ses enjeux, ses opportunités et ses défis, afin de répondre à la demande de l'Algérie sur renforcement de la production tout en s'orientant vers leur exportation, d'améliorer la qualité des carburants, d'assurer la compétitivité sur les marchés internationaux et la réduction des impacts environnementaux.

1. La Simulation d'un procédé :

La simulation se réfère à l'utilisation d'un modèle mathématique pour décrire le comportement d'un système physique ou d'un procédé. Son principal avantage réside dans sa capacité à offrir une vision détaillée du comportement du système réel. Cette vision est souvent difficile à obtenir uniquement par l'expérience ou l'intuition, surtout dans le cas de systèmes complexes comportant de nombreuses variables interdépendantes. Lorsque le modèle mathématique peut être ajusté pour refléter les variations des paramètres comme dans un procédé réel, la simulation devient une méthode pratique, économique et sans risque pour comprendre le comportement du procédé réel sans interférer avec son fonctionnement en cours.

Différents logiciels sont disponibles pour concevoir de nouvelles unités et optimiser les procédés industriels, notamment ASPEN PLUS, ChemCAD-III, HYSIM, PRO-II et HYSYS. Parmi ceux-ci, HYSYS est spécifiquement conçu pour la simulation des procédés de génie chimique et a été développé par la société canadienne HYPROTECH. Il est capable de traiter une large gamme de problèmes, allant des séparations bi- et triphasiques simples à la compression, la distillation et la transformation chimique.

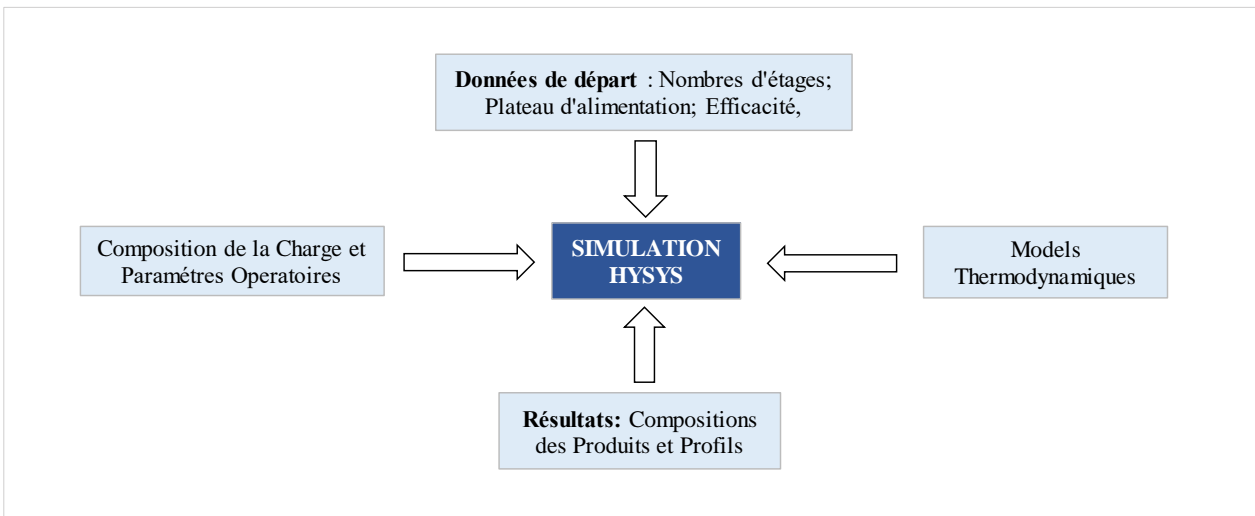


Figure IV.1 : Schéma explicatif du Procédé de Simulation

2. Les Spécifications Techniques du Gasoil selon la RHM2 :

Tableau IV.1 : Les spécifications techniques du gasoil selon RHM2

Caractéristiques	Unité	Méthodes d'essai	Limites
Masse volumique à 15°C	Kg/m3	NA 417	0.810 - 0.860
Distillation			
65% Vol	°C	NA 1445	250 Min
90% Vol	°C	NA 1445	360 Max
Distillation PF	°C	NA 1445	390 Max
Viscosité à 40°C	Cst	ASTM D445	2 – 9
Point d'éclair	°C	NA 2658	55 Min
Indice de cétane	-	NA 8117	48 Min
Teneur en cendre	% Poids	NA 1660	TND
Teneur en eau	% Vol	NA 421	TND
Teneur en soufre	% Poids	NA 2890	0.25 Max
	ppm		2500 Max
Température limite de filtrabilité (TLF)	°C	ASTM D 6371	5 Max
Du 1^{er} Avril au 31 Octobre			
Température limite de filtrabilité (TLF)	°C	ASTM D 6371	-5 Max
Du 1^{er} Novembre au 31 Mars			
Carbone Conradson	% Poids	ASTM D189	0.3 Max

Tableau IV.2 : Caractéristique physico-chimiques de la coupe Gasoil Total
Produit a la RHM2 Raffinerie Hassi Messaoud

Caractéristiques	Unité	GASOIL TOTAL 222°-383°C
Rendement sur pétrole	%Pds	29.5
	%Vol	27.3
Position sur pétrole	%Pds	52.0 - 81.5
	%Vol	56.9 – 84.2
*Masse volumique à 20°C	g/cm3	0.8474
*Masse volumique à 15°C	g/cm3	0.8509
Densité spécifique 60/60°F	-	0.8517
°API	-	34.6
Indice de réfraction a 20°C	-	1.4747
Viscosité cinématique à :	cSt	
• 20°C		7.157
• 37.8°C		4.369
• 40°C		4.179
Point de congélation	°C	-27
Point d'écoulement	°C	-24
Point de trouble	°C	-3
Température limite de filtrabilité	°C	-3
Point d'éclair vase fermé	°C	102
Pouvoir lubrifiant	um	260
Indice de cétane mesuré	-	52.3
*Teneur en soufre par Ray X	ppm	1410
Couleur ASTM	-	L 0.5
TAN	mg KOH/g	0.04
Pouvoir calorifique Supérieur	Kcal/Kg	10928.9
Pouvoir Calorifique Inférieur	Kcal/Kg	10198.6
Poids Moléculaire	g/mole	256
KUOP	-	11.84

Interprétation :

Ci-dessus est représenté les Caractéristique physico-chimiques du Gasoil au niveau de la RHM2, nous remarquons un niveau de soufre très élevé allons jusqu'à **1410ppm**, respectant ainsi les limite prescrit par la raffinerie mais ne respectant pas les normes **Euro 5** pour le carburant diesel (gasoil).

Ces résultats posent problème sur la qualité du gasoil.

3. Spécification Européennes :

Tableau IV.3 : spécification du gasoil selon les normes Européennes [1,16,33]

Caractéristiques	Unité	Année 2000 (EURO 3)	Année 2005 (EURO 4)	Depuis 2009 (EURO 5)
Masse volumique	Kg/m ³	845 max	845 max	845 max
Indice de Cétane		51 min	51 min	51 min
Distillation ASTM D86		360 °C max	360 °C max	360 °C max
Teneur en soufre	ppm	350	50	10

Ces spécifications indiquent une tendance à la baisse constante de la teneur en soufre autorisée dans le diesel au fil du temps. Cette réduction progressive vise à réduire les émissions de polluants atmosphériques tels que les particules fines et les oxydes d'azote (Nox) et les émissions de dioxyde de soufre (SOx), contribuant ainsi à améliorer la qualité de l'air et à réduire les impacts sur la santé humaine et l'environnement.

○ Spécification du gasoil selon les normes Euro 5 :

Tableau IV.4 : Les exigences actuelles pour le carburant diesel dans l'UE

Paramètres	Unité	Limite	
		Minimum	Maximum
Indice de Cétane		510	-
Densité à 15 °C	/	820	845
Distillation 95/ v/v récupéré à	C°	-	360
Point d'éclair	C°	55	-
Viscosité	Mm ² /s	2.0	4.5
Teneur en soufre	mg/Kg	-	10.0
Teneur en eau	mg/kg	-	200
Cendre sulfatique	% en masse	-	0.01
Stabilité à l'oxydation	heure	20	-
Contamination totale	mg/kg	-	24
Matière particulaire	mg/kg	-	10

Interprétation :

Indice de cétane : Un indice de cétane élevé assure une combustion plus complète et plus efficace du carburant, ce qui réduit les émissions de particules et d'autres polluants. Cela contribue également à une meilleure performance du moteur.

Masse volumique à 15°C : La plage de densité (820 - 845) garantit une certaine qualité et performance du carburant, influençant le rendement énergétique et les émissions.

Distillation à 95% : Une température maximale de 360°C pour la distillation à 95% du volume garantit que le carburant ne contient pas de composants trop lourds, ce qui pourrait affecter la performance du moteur et augmenter les émissions.

Point d'éclair : Un point d'éclair minimum de 55°C est important pour des raisons de sécurité, réduisant le risque d'incendie pendant le stockage et la manipulation.

Viscosité à 40°C : La plage de viscosité (2.0 - 4.5 mm²/s) garantit que le carburant a les bonnes propriétés de lubrification et de combustion pour protéger les composants du moteur et assurer une performance optimale.

Teneur en soufre : La limite de 10 ppm (parties par million) pour le soufre est stricte pour réduire les émissions de dioxyde de soufre (SO₂), un gaz toxique et contributeur aux pluies acides et à la pollution de l'air. Cela contribue également à l'efficacité des systèmes de post-traitement des gaz d'échappement.

Teneur en eau : La limite de 200 mg/kg pour la teneur en eau empêche la corrosion du système de carburant et la formation de dépôts qui pourraient affecter les performances du moteur

Cendres sulfatiques : La limite de 0.01% en masse pour les cendres sulfatiques assure que le carburant ne contiendra pas de résidus non combustibles qui pourraient encrasser les filtres et les injecteurs.

Stabilité à l'oxydation : Une stabilité à l'oxydation de minimum 20 heures indique que le carburant résiste à la formation de gommages et de vernis qui pourraient encrasser le moteur et les injecteurs.

Contamination totale : La limite de 24 mg/kg pour la contamination totale assure que le carburant est suffisamment propre pour éviter l'usure prématurée et les pannes des composants du moteur.

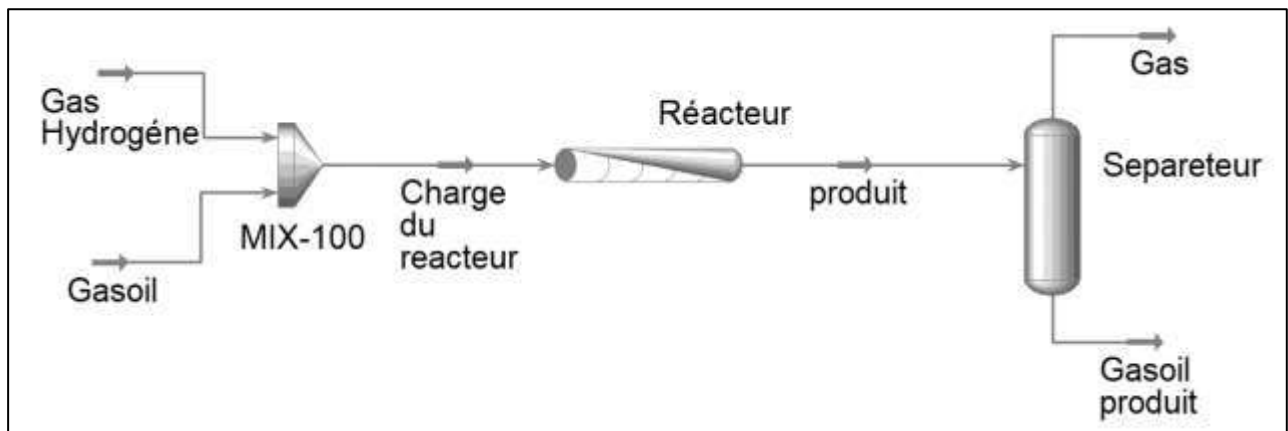
Matière particulaire : Une faible teneur en matière particulaires réduit les émissions de particules lors de la combustion, contribuant ainsi à une meilleure qualité de l'air

Conclusion :

Les normes Euro 5 pour le carburant diesel établissent des exigences strictes pour réduire les émissions polluantes, améliorer la qualité de l'air et protéger l'environnement et la santé publique. Elles imposent des limites sévères sur la teneur en soufre et d'autres caractéristiques du carburant, tout en favorisant l'utilisation de technologies avancées de post-traitement des gaz d'échappement. Ces réglementations reflètent l'engagement de l'Union européenne envers des pratiques plus durables et écologiques dans le secteur des transports

4. La simulation du procédé d'Hydrodésulfuration :

Figure IV.2 : Schéma de simulation de l'hydrodésulfuration



- Property Package Selected: **Peng Robinson.**

4.1. Données et paramètres de simulation :

1. Alimentation Hydrogène :

Gaz riche en hydrogène : *débit=6808,138 Kg/h* à $T=370^{\circ}\text{C}$ et $P=40\text{bar}$

Figure IV.3 : Conditions d'alimentation de l'hydrogène

Stream Name	Gas Hydrogène
Vapour / Phase Fraction	<empty>
Temperature [C]	370,0
Pressure [kPa]	4000
Molar Flow [kgmole/h]	327,8
Mass Flow [kg/h]	6808
Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]	<empty>
Molar Enthalpy [kJ/kgmole]	-5632
Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	56,00
Heat Flow [kJ/h]	<empty>
Liq Vol Flow @Std Cond [m3/h]	<empty>
Fluid Package	<i>Basis-1</i>
Utility Type	

Tableau IV.5 : Composition de l'alimentation hydrogène

Composant	Fraction molaire
Hydrogène	0,8302
Méthane	0,0856
Ethan	0,0470
Propane	0,0259
i-butane	0,0035
n-butane	0,0032
i-pentane	0,0013
n-pentane	0,0012
Hexane	0,0021
Totale	1,0000

4.2. Alimentation Gasoil :

Débit du gasoil : 128000Kg/h à T=370°C et P=40bar

Stream Name	Gasoil
Vapour / Phase Fraction	<empty>
Temperature [C]	370,0
Pressure [kPa]	4000
Molar Flow [kgmole/h]	154,7
Mass Flow [kg/h]	1,280e+005
Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]	<empty>
Molar Enthalpy [kJ/kgmole]	-7235
Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	153,0
Heat Flow [kJ/h]	<empty>
Liq Vol Flow @Std Cond [m3/h]	<empty>
Fluid Package	<i>Basis-1</i>
Utility Type	

Figure IV.4 : Conditions d'alimentation du Gasoil

Tableau IV.6 : Composition de l'alimentation Gasoil

Composant	Fraction molaire
Gasoil	0.859
Souffre	0,141
Totale	1,0000

Réacteur : PFR-100

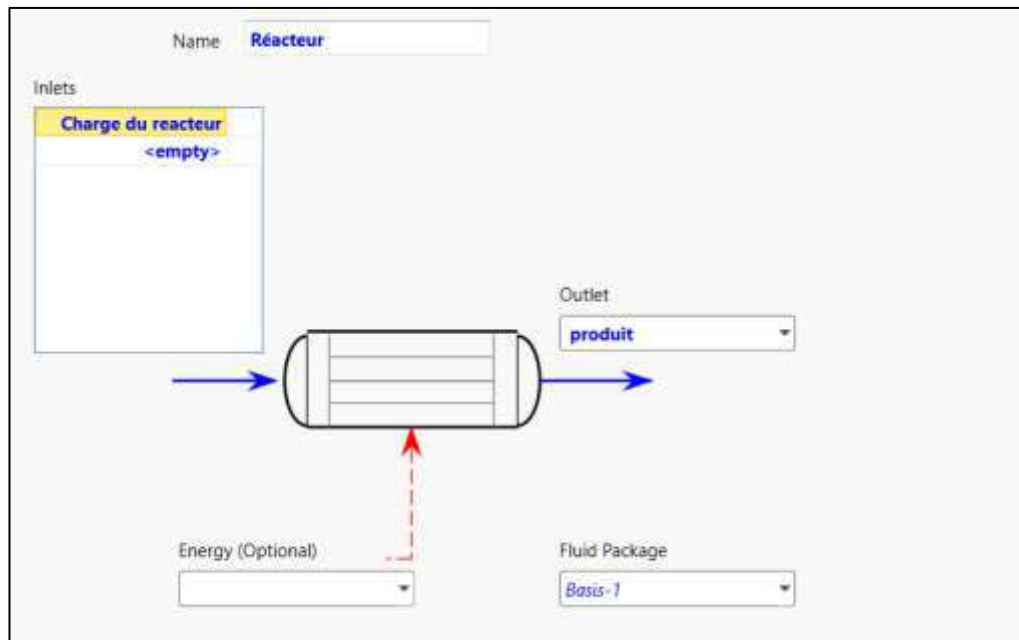


Figure IV.5 : Diagramme de conception du réacteur

Séparateur : V-100

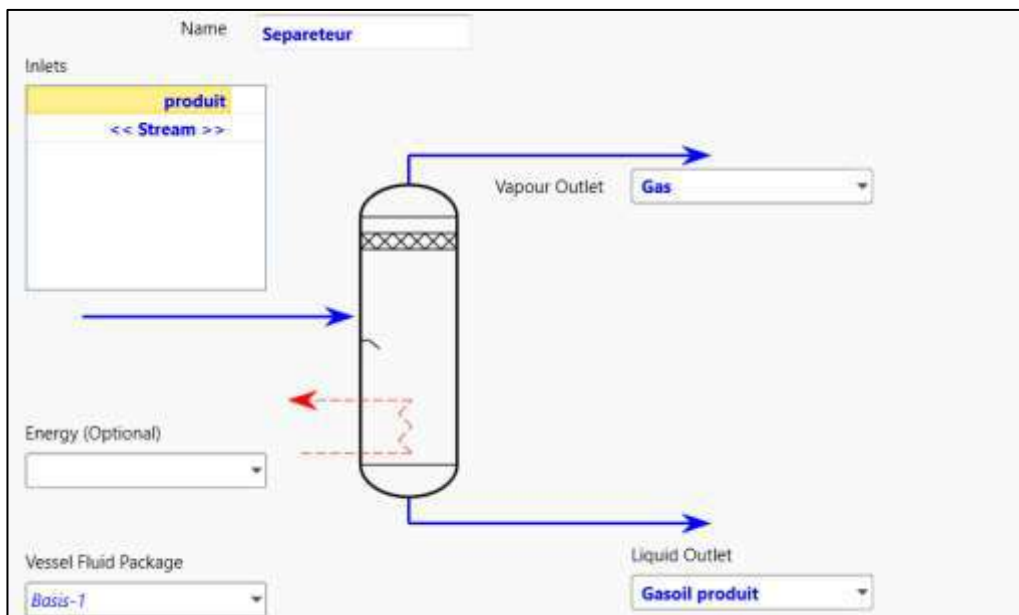


Figure IV.6 : Diagramme de conception du séparateur

4.3. Résultats :

➤ **Sortie du séparateur :**

Gas H₂S :

Stream Name	Gas
Vapour / Phase Fraction	1,0000
Temperature (C)	395,0
Pressure (kPa)	50,00
Molar Flow (kgmole/h)	441,0
Mass Flow (kg/h)	3583
Std Ideal Liq Vol Flow (m3/h)	<empty>
Molar Enthalpy (kJ/kgmole)	-5620
Molar Entropy (kJ/kgmole-C)	56,00
Heat Flow (kJ/h)	<empty>
Liq Vol Flow @Std Cond (m3/h)	<empty>
Fluid Package	Basis-1
Utility Type	

Figure IV.7 : Conditions de sortie du Gas H₂S

Gasoil produit :

Stream Name	Gasoil produit
Vapour / Phase Fraction	0,0000
Temperature (C)	395,0
Pressure (kPa)	50,00
Molar Flow (kgmole/h)	163.0
Mass Flow (kg/h)	1.298e+005
Std Ideal Liq Vol Flow (m3/h)	<empty>
Molar Enthalpy (kJ/kgmole)	-7230
Molar Entropy (kJ/kgmole-C)	153.0
Heat Flow (kJ/h)	<empty>
Liq Vol Flow @Std Cond (m3/h)	<empty>
Fluid Package	Basis-1
Utility Type	

Figure IV.8 : Conditions de sortie du Gasoil produit

Tableau IV.7 : Résultats des analyses du gasoil obtenu

Composant	Fraction molaire
Densité a 15°C	0,83
Densité a 40°C	0,82
Couleur ASTM	<0,5
Point d'éclair (°C)	84,00
Point d'écoulement (°C)	-6,00
Point d'aniline (°C)	76,70
Indice de cétane	58,70
Indice de Diesel	64,000
Teneur en soufre	10 ppm
ASTM (%)	233,80
5	247,10
10	250,00
15	254,40
20	257,40
30	266,10
40	276,5
50	294,8
60	309,2
70	325,5
80	343,6
90	366,6
95	368,9

Commentaire :

Le tableau ci-dessus montre que le gasoil analysé présente des caractéristiques de haute qualité, avec une faible teneur en soufre, une bonne densité, un point d'éclair élevé, un bon indice de cétane et une courbe de distillation appropriée. Cela signifie que le carburant devrait bien fonctionner dans les moteurs diesel modernes, avec des émissions réduites et une bonne efficacité de combustion.



Figure IV.9 : illustration graphique de la réduction de la teneur en soufre dans le gasoil par hydrodésulfuration

Interprétation :

Ce graphique montre clairement l'efficacité du processus d'hydrodésulfuration pour réduire la teneur en soufre du gasoil, passant de 1410 ppm à 10 ppm.

4.4. **Barre bleue (Avant HDS) :** La teneur en soufre est de 1410 ppm.

4.5. **Barre verte (Après HDS) :** La teneur en soufre est réduite à 10 ppm.

À la fin du chapitre sur l'hydrodésulfuration du gasoil, plusieurs conclusions importantes peuvent être tirées, enrichies par des calculs et des pourcentages pour une meilleure compréhension :

1. Importance de l'Hydrodésulfuration

L'hydrodésulfuration est un processus essentiel dans le traitement des carburants, permettant de réduire considérablement la teneur en soufre du gasoil. Cela est crucial pour répondre aux normes environnementales strictes visant à réduire les émissions de dioxyde de soufre (SO₂), un polluant atmosphérique majeur.

2. Efficacité des Unités HDS Modernes

Les technologies et les méthodes modernes d'hydrodésulfuration ont prouvé leur efficacité. Comme démontré, il est possible de réduire la teneur en soufre du gasoil de niveaux aussi élevés que 1400 ppm à aussi bas que 10 ppm. **Figure IV.9.** Ceci représente une réduction de :

$$\text{Réduction en pourcentage : } \frac{1400-10}{1400} \approx \mathbf{99.29\%}$$

Cette réduction spectaculaire souligne l'efficacité des unités HDS modernes.

3. Impact Environnemental et Réglementaire

La réduction de la teneur en soufre dans le gasoil a des bénéfices environnementaux significatifs. En passant de 1400 ppm à 10 ppm, les émissions potentielles de SO₂ sont considérablement réduites, contribuant à une meilleure qualité de l'air et à la réduction des pluies acides. Cette réduction de plus de 99% permet également aux raffineries de respecter les réglementations internationales strictes **EURO 5**, telles que la directive européenne sur la qualité des carburants qui impose une limite de 10 ppm de soufre pour le diesel.

4. Perspectives Futures

Les avancées continues dans les technologies des catalyseurs, les méthodes de traitement et l'optimisation des processus continueront à améliorer l'efficacité de l'hydrodésulfuration. L'innovation dans ce domaine est nécessaire pour répondre aux exigences croissantes en matière de réduction des émissions et de durabilité environnementale.

Conclusion générale :

En somme, ce mémoire a exploré les défis et les solutions liées à la production de gasoil répondant aux normes internationales de tolérance en matière de soufre EURO 5, en indiquant les impacts environnementaux du soufre dans le diesel et les techniques de désulfuration utilisées pour les minimiser. Parmi ces techniques, nous avons mentionné l'hydrodésulfuration en raison de son efficacité, de sa compatibilité avec les infrastructures existantes, de son coût relativement bas, de sa flexibilité et de sa capacité à produire des carburants de haute qualité tout en minimisant les polluants secondaires.

En analysant les différentes méthodes de désulfuration, nous avons démontré que la réduction du soufre dans le diesel améliore non seulement la qualité du carburant, mais aussi réduit significativement les risques pour l'environnement et la santé humaine.

Cependant, notre étude étant limitée par les données disponibles au sein du Complexe Industriel Sud (CIS) et par les informations sur les nouvelles technologies de désulfuration émergentes, cela nous a conduits à simuler une unité de désulfuration pour réduire la teneur en soufre (jusqu'à 10ppm) suivant les exigences et réglementations européenne en matière de taux de soufre contenue dans le gasoil EURO 5 ainsi obtenir des résultats concluants et un carburant propre.

En conclusion l'hydrodésulfuration du gasoil est une technologie, mature mais en constante évolution, jouant un rôle dans la production de carburant propres et conformes aux normes environnementales. La capacité des unités HDS modernes à réduire drastiquement la teneur en soufre du gasoil souligne leur importance dans l'industrie pétrolière et leur contribution essentielle à la protection de l'environnement et la santé publique.

Références :

- [1] Mr MALAININE Cheikh Malainine. Désulfuration du Gasoil Algérien Selon les Nouvelles Normes Européennes [Mémoire de Magistère]. Mostaganem : Université Abdelhamid ibn badis, Faculté des sciences et technologies. 2011
- [2] JAMES G. SPEIGHT. - Handbook of Petroleum Product Analysis, New York, 2002
- [3] Manuel Description du centre industriel Sud (CIS) ; 2012
- [4] Cour "Raffinage et pétrochimie" 2023-2024
- [5] R.A. Sanchez-Delgado: Organometallic Modeling of the Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation Reactions. 2002
- [6] HABES Marwa, LEZERGUI Nesrine, Désulfuration du naphta par l'Hydrotraitement-vérification de l'unité U300/RHM2/HMD. Diplôme de Master. Ouargla : Université de Kasdi Merbah. Facultés des Sciences Appliquées ; 2021/2022
- [7] BOUNEZRA Hamza, Mohammad Mahmoud Sudqi Hamad, Qaboa Fahd Hasan Mohammed. Etude de faisabilité d'augmentation de la production en Gasoil à la raffinerie de Hassi Messaoud 2 (Mémoire de Master). El Oued : Université Echahid Lakhdar. Faculté de la Technologie ; 2017
- [8] P. leprince, Procédés de transformation, Technip, 1998, page : 911.
- [9] SURINDER PARKAS.- Refining Processes Handbook. New York, 2003
- [10] JAMES G, SPEIGHT.- The Chemistry and Technology of Petroleum. 4th Edition, NewYork, 2006.
- [11] DAOUDI Hamza. Etude de la Faisabilité D'augmentation De La Production En Gasoil A RHM2 ; 2013.
- [12] F. Lallemand (Total); F. Lecomte (IFP) et C. Streicher (Prosernat), Highly Sour Gas Processing: "H2S Bulk Removal With the Sprex Process; International Petroleum Technology Conference " (21-23 Novembre 2005), Doha.
- [13] S. A. Giraldo, M. H. Pinzon, A. Centeno, "Behavior of catalysts with rhodium in simultaneous.
- [14] Cet article est partiellement issu de l'article de Wikipédia en anglais intitulé « Claus process ».
- [15] H. Topsøe, "The role of Co-Mo-S type structures in hydrotreating catalysts", Applied Catalysis a General, vol. 322, p. 3-8, 2007.
- [16] Organization of the Petroleum Exporting Countries - OPEC, World Oil Outlook 2016: http://www.opec.org/opec_web/static_files_project/media/downloads/publications/WOO%202016.pdf.

-
- [17] M. Kozak, J. Merkisz, The mechanics of fuel sulphur influence on exhaust emissions from diesel engines, TEKA Commission of Protection and Formation of Natural Environment. 5 (2005) 96–109.
- [18] I.V. Babich and J.A. Moulijn, “Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review [small star, filled],” Fuel, vol. 82, Apr. 2003, pp. 607-631.
- [19] X. Ma, L. Sun, C. Song, A new approach to deep desulfurization of gasoline, diesel fuel and jet fuel by selective adsorption for ultra-clean fuels and for fuel cell applications, Catalysis Today. 77 (2002) 107–116.
- [20] J. G. Park, C. H. Ko, K. B. Yi, J. H. Park, S. S. Han, S. H. Cho, J. N. Kim, Reactive adsorption of sulfur compounds in diesel on nickel supported on mesoporous silica, Applied Catalysis B: Environmental. 81 (2008) 244–250.
- [21] R. Ullah, P. Bai, P. Wu, Z. Zhang, Z. Zhong, U. J. Etim, F. Subhan, Z. Yan, Comparison of the Reactive Adsorption Desulfurization Performance of Ni/ZnO–Al₂O₃ Adsorbents Prepared by Different Methods, Energy & Fuels. 30 (2016) 2874–2881.
- [22] P. BRUN : Catalyse et Catalyseurs en Chimie Organique. Edition Masson et Cie Paris 1970.
- [23] Steven A. Treese, Peter R. Pujado, David S. J. Jones, Handbook of Petroleum Processing Second Edition, Springer International Publishing Switzerland, 2015, pages: 76-80 ; 654-665.
- [24] BRAHMI Rania, MEGHNOUDJ Zahra. ETUDE DE LA DESULFURATION DU GAS-OIL PAR DES METHODES CHIMIQUES. [Mémoire de Master]. Boumerdes : Université M’HAMED BOUGUERRA de Boumerdès, Faculté des sciences de l’ingénieur. 2018
- [25] AMEUR MESSAFAH Mohamed, TIRENIFI Mohammed Habib. PROCEDE D’HYDRODESULFURATION DES GASOILS [Mémoire de Master]. Mostaganem : Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, Faculté des Sciences et de la Technologie. 2019
- [26] (2023). Algérie : la consommation de carburant a augmenté de 3% en 2022. Algerie Eco. <https://www.algerie-eco.com/2023/04/23/algerie-la-consommation-de-carburant-a-augmente-de-3-en-2022>