



Faculté des sciences et sciences de l'ingénieur

Département du génie des procédés

Mémoire de fin d'étude

En vue de l'obtention du diplôme

D'ingénieur d'Etat en Génie des Procédés

Option : Génie Chimique

Présenté par

- HELLALI Naima

- TRABELSI Ichrak

Thème

Production de l'essence sans plomb à la nouvelle raffinerie de Hassi-Messaoud

Soutenu publiquement le : 18/09/2005

Devant le jury :

- | | | | | |
|---------|-----------------------------|---------|-----------------------|------------|
| • Mr. | KOURICHI Mourad | M.A.C.C | Université de Ouargla | Président |
| • Mr. | SELLAMI .M ^{ed} .H | M.A.C.C | Université de Ouargla | Examineur |
| • Mlle. | KETEBE Lamaya | M.A | Université de Ouargla | Examineur |
| • Mr. | DOUNIT Salah | M.C | Université de Ouargla | Rapporteur |
| • Mr. | KRAMA Mohamed | Chef. S | Sonatrach | |

Année Universitaire 2004/2005

Remerciements

Nous tenons à exprimer nos vifs remerciements à tous nos professeurs qui ont contribué à notre formation en particulier notre promoteur Mr Dounit pour ses conseils et l'aide qu'il nous a apporté.

Nous voulons aussi exprimer toute notre gratitude et nos remerciements à tout le personnel du département génie des procédés.

Nous tenons aussi à remercier le chef de service de la raffinerie de HMD Mr Krama, Mr Sebai, Mr Khanfer, Mr Gessoum, le service de laboratoire de la RHM2 et tous ceux qui nous ont aidés de loin ou de près.

Nous ne saurions enfin oublier tous ceux qui de près ou de loin ont contribué à la réalisation de ce modeste travail.

Naima et Ichrak

DEDICACES

Je dédie ce modeste travail à mes chers parents, à qui nous souhaitons une très longue vie, pleine de joie, de bonheur et de prospérité.

A mes très chers parents à, qui, nous devront toute la reconnaissance, pour tous ce qu'ils ont fait et donné pour nous, depuis notre naissance, jusqu'à ce que nous puissions atteindre ce niveau là, mes sœurs et frères je vous réserve toujours une place dans mon cœur et mes pensées ; vous ensuite car j'ai appris avec vous et grâce à vous jusqu'aux moindres notions de la vie. A toi Maamar, Ahmed, Mohamed, Abdarrahmane, Oumelkier, Bahria, Hiba, Amina .

Je dédie cette thèse à Ma grande famille A vous aussi mes amies

Et également à mon encadreur qui fut pour moi l'exemple, le conseil et le soutien. Mes reconnaissances à tous mes enseignants qui sans ménage m'ont appris des choses qui me serviront, sans doute, toute ma vie.

Naima



**RESUME :**

A cause de la nouvelle réglementation qui impose l'élimination complète de l'essence plombée du marché Algérien à l'horizon de 2009, le souci de l'élaboration d'une essence sans plomb ayant des propriétés convenable devient une nécessité urgente.

Lors de la présente étude qui s'inscrit dans cette optique, nous avons testé quatre méthodes susceptibles de nous fournir de l'essence sans plomb sans pour autant affecter les propriétés chimiques et physiques de l'essence. Il s'agit en l'occurrence du changer des paramètres de marche de l'unité reforming, du changer le catalyseur de reforming, de la substitution des dérivés plombés par d'autres additifs et de l'installation d'une unité d'isomérisation.

Les conclusions de cette étude ont montre qu'il est possède de réaliser la substitution de l'essence plombée par une essence sans plomb moyennant un changement dans le procédé de fabrication. La solution la plus adéquate serait le remplacement du catalyseur RG 451 actuellement un marche pour le RG 682 A plus performant, l'installation d'une unité d'isomérisation pour le gasoline et le remplacement des PTE par un mélange d'éthanol, méthanol, butane, MMT.

ملخص:

بفضل التعاون بين دائرة هندسة الطرائق بجامعة ورقلة و شركة سوناطراك بحاسي مسعود تم انجاز هذا العمل الذي يتلخص فيما يلي:

نظرا لصدور قوانين جديدة تنص على إنهاء التعامل الكلي للبنزين المحتوي على الرصاص لكون هذا الأخير يتسبب في تلويث البيئة و في أخطار جسيمة. و لهذا فان إنتاج الوقود غير المحتوي على رصاص أصبحت ضرورة حتمية. وعلى هذا الأساس قمنا بدراسة أربعة سبل لإنتاج بنزين غير محتوي على رصاص بمقاييسه الجزائرية. و تتمثل في دراسة حول إمكانية معالجة الوضع الحالي بتشغيل الوحدة في أقصى ظروف العمل أو تغيير المحفز الحالي "RG 451" بأخر أكثر فاعلية و هو "RG 682 A" مع إنشاء وحدة لتحسين خواص البنزين الخفيف "isomérisation"، و في الأخير قمنا بدراسة حول إمكانية استبدال الرصاص بمركب آخر يسمح لنا بإعطاء نفس ميزات الرصاص كالمركبات الكحولية و الاثيرية

Liste des figures

Figure (I.1) : Evolution de la consommation des divers carburants en EUROPE.....	13
Figure (I.2) : Production actuelle des essences super et normale et prévisions à l'horizon de 2009.....	14
Figure (I.3) : L'influence de la (Rh) sur la stabilité du platine.....	21
Figure (I.4) : évaluation de NO en fonction le temps.....	21
Figure (II.1) : Schéma synoptique de la nouvelle raffinerie.....	31
Figure (II.2) : Schéma de procédé de reforming.....	35
Figure (II.3) : Schéma des principales caractéristiques du catalyseur actuel RG 451.....	38
Figure (II.4) : Schéma de fabrication de l'essence.....	42
Figure (III.1) : L'évolution de la production de l'essence.....	46
Figure (III.2) : L'évolution de la vitesse des réaction en fonction de la température.....	49
Figure (III.3) : Les courbes de performance RG 451.....	53
Figure (III.4) : Procédé sans recyclage.....	68
Figure (III.5) : Procédé avec recyclage partiel.....	69
Figure (III.6) : Procédé avec recyclage total.....	70
Figure (III.7) : Profil de la composition de la gasoline.....	72

Liste des principaux tableaux

CHAPITRE I : Analyse Bibliographique

Tableau (I.1) : Spécifications de l'essence.....	07
Tableau (I.2) : L'indice d'octane des essences obtenues par dévers procédé.....	09
Tableau (I.3) : Constituants a indice d'octane élevé des essences.....	10
Tableau (I.4) : Les principales caractéristiques du catalyseur mono- métalliques.....	20
Tableau (I.5) : Les métaux des catalyseurs.....	20

CHAPITRE II : Partie Technique

Tableau (II.1) : Les teneurs en impuretés résédas dans le naphta non traiter.....	29
Tableau (II.2) : Caractéristiques de la charge et de produit.....	33
Tableau (II.3) : Composition de la charge.....	33
Tableau (II.4) : Paramètres de fonctionnement de l'unité 800.....	34
Tableau (II.5) : Le bilan annuel de la section de reforming.....	34
Tableau (II.6) : Chargement du catalyseur RG 451 dans les différents réacteurs.....	37
Tableau (II.7) : Spécification des deux constituants de base	39

CHAPITRE III : Partie Calcul

Tableau (III.1) : Influence du PTE sur l'indice d'octane.....	43
Tableau (III.2) : Tableau de résulta	44
Tableau (III.3) : Les performances du catalyseur actuel.....	45
Tableau (III.4) : Spécification principal de l'essence sans plomb	45
Tableau (III.1.1) : Comparaison économique	50
Tableau (III.1.2) : Influence de l'abaissement de débit	52
Tableau (III.1.3) : Distributions « catalyseur, alumine » avec le catalyseur RG 451.....	54
Tableau (III.1.4) : L'influence de l'augmentation de la charge.....	55
Tableau (III.2.1) : Caractéristiques des catalyseurs de changement	57
Tableau (III.2.2) : Sélection du catalyseur de changement	58
Tableau (III.2.3) : Les propriété physique et chimique du catalyseur sélectionné.....	58
Tableau (III.2.4) : Les paramètres de marche de l'unité 800 avec le RG682A 1.2	60
Tableau (III.2.5) : La répartition de la charge catalytique entre les trois réacteurs.....	61

Tableau (III.2.6) : La quantité du catalyseurs dans chaque réacteurs	61
Tableau (III.2.7) : La distribution des supporte d'alumine dans les trois réacteurs.....	61
Tableau (III.2.8) : Spécification du butane GPL.....	62
Tableau (III.2.9) : La composition des effluents à la sortie du réacteur	64
Tableau (III.2.10) : Estimation de la température à l'entre et à la sortie du réacteur	65
Tableau (III.2.11) : Evaluation économique.....	65
Tableau (III.3.1) : conditions opératoires et performances des deux types de catalyseurs.....	66
Tableau (III.3.2) : La composition de la gasoline de l'RHM2.....	71
Tableau (III.3.3) : Analyse chromatographique " gasoline RHM2"	71
Tableau (III.3.4) : La variation du X_{rf} en fonction du NO_{rf}	73
Tableau (III.3.5) : Caractéristiques des essences sans plomb et du reformât	73
Tableau (III.3.6) : La qualité d'isomérât à produire.....	74
Tableau (III.3.7) : La qualité des trois produits nécessaire.....	75
Tableau (III.3.8) : La quantité de la gasoline en fonction de la quantité d'isomérât à produire.....	75
Tableau (III.3.9) : données économiques des unités d'isomérisation.....	76
Tableau (III.3.10) : Donnés économiques de l'unité de RHM2.....	76
Tableau (III.3.11) : Comparaison entre les trois procédés commerciaux	77
Tableau (III.4.1) : Quelque marques d'additifs organométallique.....	79
Tableau (III.4.2) : Quelque exemple des substances oxygénées employées comme additifs..80	
Tableau (III.4.3) : Avantage et inconvénients des principaux additif oxygénés.....	81
Tableau (III.4.4) : Les caractéristiques du réformât et gasoline	81
Tableau (III.4.5) : Principales caractéristiques des additifs	82
Tableau (III.4.6) : Caractéristiques des mélange « reformât + gasoline+ additifs »	82
Tableau (III.4.7) : Tableau de résulta.....	82
Tableau (III.4.8) : Caractéristiques des différents mélanges (hiver).....	84
Tableau (III.4.9) : La composition de chaque mélange (hiver).....	84
Tableau (III.4.10) : La densité et la TVR de chaque mélange (été).....	85
Tableau (III.4.11) : La composition de chaque mélange (été).....	85
Tableau (III.4.12) : Estimer les quantités des additifs utilisé annuellement.....	86
Tableau (III.4.13) : Evaluation économique	86

Nomenclatures

1) REACTEURS :

K301 : Réacteur cylindrique de faible dimensions par rapport aux réacteurs de reforming (réacteur de pré traitement).

K 801 : Réacteur de reforming sphérique de faible dimension par rapport aux K 802 et K 803

K 802 : Réacteur de reforming sphérique de faible dimension par rapport aux K 803

K 803 : Réacteur cylindrique de grande dimension

2) FOURS :

BA 201: four pour chauffer la charge sortie au EA 205.

BA 301 : Four pour chauffer la charge naphta à traiter, ayant un seul brûleur.

BA 801: four pourtant le Naphta prétraité à la température de réaction dans le réacteur K 801 ayant 4 brûleurs.

BA 802 : four du réacteur K802, ayant 3 brûleurs.

BA 803: four du réacteur K803, ayant 3 brûleurs.

3) COLONNES :

DA 201 : colonne de distillation atmosphérique

DA 203 : colonne de stabilisation de Gasoline

DA 301 : stripper de la section de pré traitement où on élimine en tête les gaz (H_2S , H_2O , NH_3)

DA 801 : colonne de stabilisation du réformât

4) BALLONS :

FA 205 : dessaleur de brut

FA 801: ballon de détente qui réalise la séparation du gaz de recyclage du réformât non stabilisée

FA 802 : ballon de reflux de la colonne de stabilisation du réformât

5) ECHANGEURS

EA 201 : échangeur de brut contre le Naphta

EA 202 : échangeur de brut contre le Kérosène

EA 203 : échangeur de brut contre le gas-oil

EA 204 : échangeur de brut contre le RCI

EA 205 : échangeur de brut contre le résidu

EA 801, EA 803A/B : deux échangeurs de préchauffage du Naphta traite par les effluents des réacteurs (K801, K802 et K803) sortant du dernier réacteur.

EA 802 : rebouilleur du fond de colonne de stabilisation par échange avec les effluents sortant du dernier réacteur K803.

EA 805A/B : échangeur de préchauffage de l'alimentation du DA 801 par échange avec le réformât stabilisé sortant du fond de la colonne DA801.

6) AEROREFRIGERANTS :

EC 804 : aérocondenseur de l'alimentation du ballon séparateur FA 801

EC 806 : aérocondenseur de tête de la colonne de stabilisation DA 801

EC 807 : aérocondenseur de réformât stabilisé du fond de colonne de stabilisation DA 801

7) COMPRESSEURS :

GB 801A/B : compresseur du gaz de recyclage

GB 802 : compresseur de stockage de l'hydrogène dans le ballon FA 807

9) POMPES :

GA 201A/B : pompe de la charge de brut

GA801A ou B : pompe de charge de reforming

GA802A ou B : pompe de reflux de la colonne de stabilisation DA 801.

GA 902A/B : pompe pour refouler le réformât

GA 903 : pompe pour aspirer le réformât (pompe de la préparation d'essence)

10) VANNE :

HLCV : hays level controller valve

11) NOMS GENERALES :

A : Aromatique

ARS : anti-récession des soupapes

ASTM : American society of testing and materials

B.T.X : Benzène Toluène Xylène

CFR : Cooperative Fuel Research

D (d) : densité

EOR : Fin de cycle

GPL : Gaz de Pétrole Liquéfier

MON : Motor Octane Number

NO : Nombre d'Octane

N : Naphténique

Kuop : facteur de caractérisation

O : Oléfinique

P : Paraffinique

PF : point final

PI : point initiale

PTE: Plomb tétra- éthyle

RCI : reflux circulant intermédiaire

RHM2 : la nouvelle raffinerie de HASSI-MESSAOUD

RON : Research Octane Number

RUFIT: Rational Utilisation of Fuel In parirate Transport

TVR : Tension de Vapeur Reid

SOR : Début de cycle

Le sommaire



Introduction Général	01
----------------------------	----

CHAPITRE I : Analyse Bibliographique

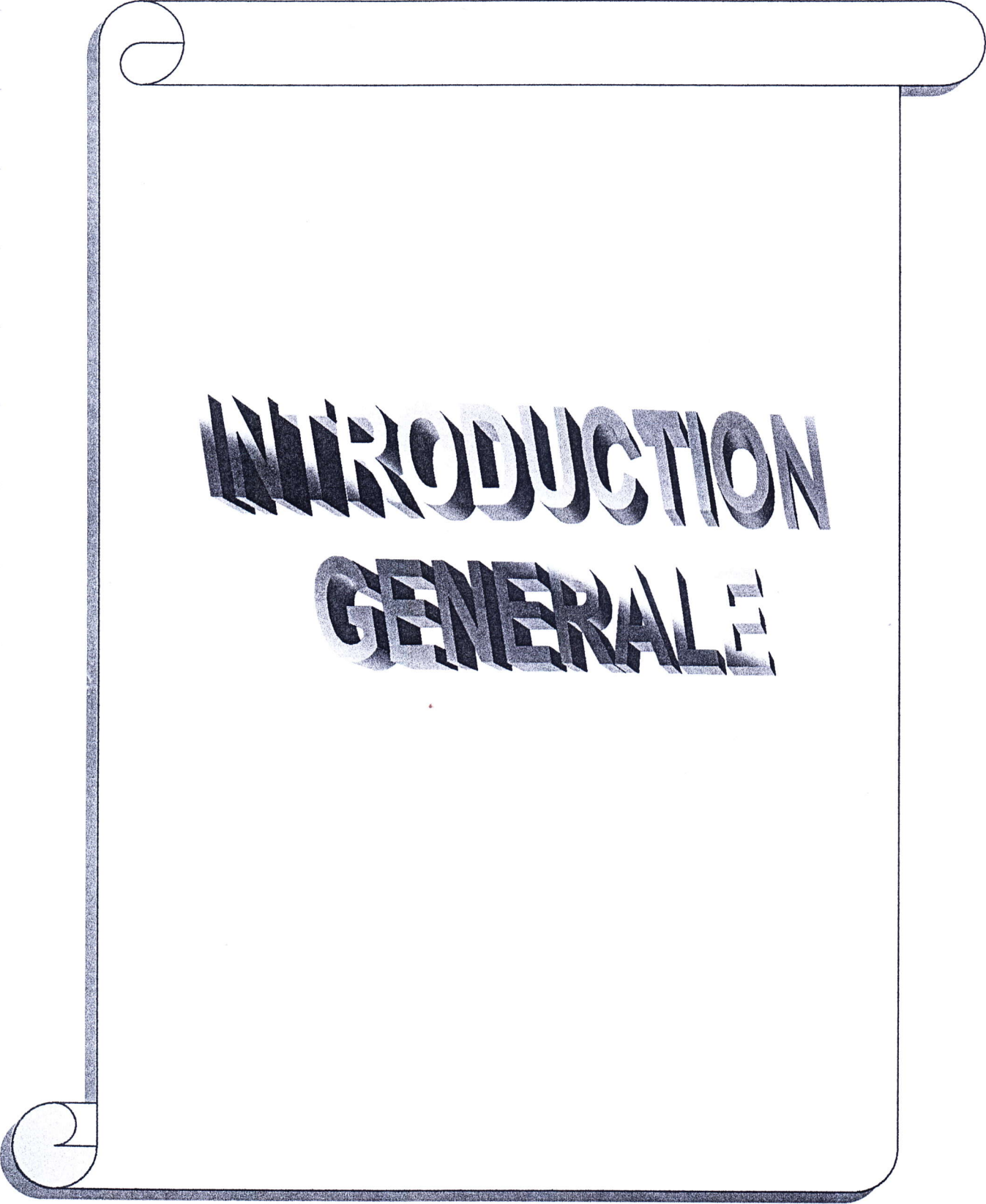
I.1 Raffinage du pétrole et spécificité technique des essences.....	02
I.1.1 Caractéristiques physico-chimiques du pétrole brut	02
I.1.2 Raffinage du pétrole	04
I.1.3 Spécificité technique des essences	06
I.1.4 Caractéristiques de rendement	07
I.1.5 Relation entre la composition des essences et les émissions de polluants.....	11
I.1.6 Les essences et le plomb	12
I.2 Les catalyseurs industriels.....	18
I.2.1 Généralité.....	18
I.2.2 Caractéristiques et propriétés des catalyseurs	18
I.2.3 Les catalyseurs de reformage.....	19
I.2.4 Les différents types de catalyseur.....	20
I.2.5 Désactivation de catalyseur.....	22
I.2.6 Effet des agents désactivant sur les catalyseurs au platine.....	22
I.2.7 Régénération du catalyseur.....	23
I.2.8 Réaction fondamentale.....	24
I.2.9 Les variables opératoires	26

CHAPITRE II : Partie Technique

II.1 Présentation de la raffinerie de HASSI MESSAOUD.....	28
II.2 Description de l'unité 800.....	32
II.2.1 Caractéristique de la charge et de produit.....	33
II.2.2 Fonctionnement de l'unité.....	34
II.2.3 Catalyseur actuel RG451.....	36
II.3 Fabrication des essences plombée	39
II.3.1 Caractéristiques des deux constituants de base	39
II.3.2 Préparation.....	39

CHAPITRE III : Partie Calcul

I.	Problématiques.....	43
II.	Objectifs.....	45
III.	Solutions proposes.....	47
III.1	La marche actuel a haute sévérité.....	48
III.2	Le Changement Du Catalyseur	56
III.3	L'isomérisation.....	66
III.3.1	Les catalyseurs d'isomérisation.....	66
III.3.2	Les procédés utilisées.....	66
III.3.3	L'unité d'isomérisation RHM2.....	71
III.3.4	Aspect économique de l'isomérisation.....	76
III.3.5	Choix de procédé.....	78
III.3.6	Conclusion	78
III.4	les Additifs	78
	Conclusion générale.....	88
	Recommandation.....	89
	Bibliographie.....	
	Annexes	

A decorative border resembling a scroll, with a thick black line and rounded corners. The top-left and bottom-left corners feature a scroll-like flourish.

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION

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

En Algérie, l'essence plombée représente la majorité de la consommation nationale en essence. la prise de conscience mondiale concernant l'effet nocif du plomb tant sur l'environnement (air + sol) que sur la santé humaine a conduit les gouvernements à engager des études visant l'élimination du plomb de ces essences, en préservant une qualité d'essence convenable. La politique Algérienne dans le secteur des hydrocarbures suit la même logique et projette l'élimination complète du plomb des essences à l'horizon 2009. La présente étude s'inscrit dans ce cadre et est réalisée en collaboration avec la raffinerie de HASSI MESSAOUD afin d'apporter des éléments de réponse concernant la procédure à adopter afin de réaliser ce changement. Quatre voies ont été testées :

- 1- changement des paramètres de marche de l'unité reforming jusqu'à atteindre la haute sévérité.
- 2- Changement du catalyseur de la section reforming.
- 3- Recherche d'additifs autres que les substances plombées susceptibles d'apporter les mêmes avantages que le PTE.
- 4- Voir la possibilité d'installation d'une unité d'isomérisation pour produire des hydrocarbures ramifiés.

Ce mémoire est divisé en trois parties :

- dans la première partie, un exposé des principales caractéristiques, de la méthode d'obtention et des additifs de l'essence normale et super a été présenté un aperçu sur les catalyseurs utilisés, leurs élaborations et leurs modes d'action à été également présenté.
- la deuxième partie est consacrée à la présentation de la RHM2 et de ses différentes sections.
- la dernière partie est relative à la présentation et à la discussion des différents résultats obtenus.

Nous terminerons ce mémoire par notre conclusion générale et quelques recommandations

CHAPITRE I
ANALYSE
BIBLIOGRAPHIQUE





I.1 RAFFINAGE DU PETROLE ET SPECIFICITE TECHNIQUE DES ESSENCES :

Le pétrole brut est un mélange de nombreux hydrocarbures provenant de la décomposition d'organismes marins. Sa composition dépend du lieu d'où il est extrait. Les pétroles sont classifiés en fonction de leur densité (d) par rapport à l'eau :

- pétrole léger si $d < 0,8$
- Pétrole lourd si $d > 1$

I.1.1 Caractéristiques physico-chimiques du pétrole brut :

↳ Caractéristiques chimiques :

La détermination des caractéristiques physico-chimiques d'un pétrole brut est le début de toute étude de valorisation. Ces caractéristiques sont obtenues à partir d'essais simples, dont la plupart sont normalisés.

□ La densité :

La densité est l'une des grandeurs les plus facilement accessibles. Elle est souvent utilisée pour classer d'une manière approximative les pétroles en bruts lourds ceux dont la densité se situe vers 0.95, en pétroles légers ceux dont la densité présente des valeurs intermédiaires.

Elle est définie comme étant le rapport du poids d'un certain volume d'échantillon à une température donnée, au poids du même volume d'eau pris à 4°C.

La densité standard se mesure à 20°C et a pour symbole d_4 .

□ Tension de vapeur Reid (TVR) :

La tension de vapeur Reid est une indication de la pression développée à différentes températures par les vapeurs d'un pétrole brut, lorsqu'il est contenu dans un appareil clos normalisé à 37.8°C. Cette caractéristique est liée principalement à la teneur en hydrocarbures légers contenus dans le brut, qui conditionne la sécurité au cours du transport et de stockage du brut.

□ Distillation ASTM :

La distillation ASTM permet de prévoir le comportement globale d'un pétrole brut durant la distillation TBP. Elle fournit à l'utilisateur de précieux renseignements sur la composition d'un



produit pétrolier. En effet selon la composition, les points initiaux et finaux de distillation seront différents, de même que les points intermédiaires peuvent être distribués différemment.

L'essai de la distillation ASTM est régi par des normes, et présente l'avantage d'être rapide. Généralement, cet essai est utilisé pour fournir les spécifications de distillation de produits pétroliers.

↳ Caractéristiques physiques :

□ La qualité de la charge (PONA) :

La charge de reforming est généralement définie par son PONA qui donne sa composition en hydrocarbures de base :

P..... Paraffinique

O..... Oléfinique

N..... Naphténique

A..... Aromatique

Comme la réaction la plus rapide est la déshydrogénation des hydrocarbures naphténiques en aromatiques la valeur d'une charge spécifique sera donnée par sa concentration en naphténiques et aromatiques. Un indice de reformage pour une essence peut être définie par la $N+2A$ obtenue en additionnant 2 fois les aromatiques contenue aux naphténiques. Donc si, dans une unité calculée pour traiter une charge avec un $N+2A$ donné, on désire traiter une autre charge ayant un $N+2A$ plus élevée, pour obtenir un produit au même nombre d'octane, on pourra soit

- Diminuer la température
- Charge moins de catalyseur

Cependant, d'une façon générale, une unité existante calculée pour une charge donnée, ne fonctionne pas d'une façon satisfaisante avec une charge différente, même si celle-ci est de qualité meilleure. Avec une charge plus lourde ayant un indice de reforming plus élevée, la teneur en hydrocarbures, naphténiques est généralement plus grande. La chaleur de réaction endothermique est augmentée et l'on est alors limité par la puissance calorifique des fours.

Ou, au contraire la pureté en hydrogène du gaz de recyclage diminue et l'on est limitée par la capacité du compresseur de recyclage.

**□ Facteur de caractérisation Kuop :**

NELSON , WATSON et MURPHY de société « United Oil Products » ont proposé en 1973 un paramètre liant la température d'ébullition à la densité, ce paramètre appelée facteur de caractérisation est définie comme suit :

$$Kuop = 12.6 - \frac{N+2A}{100}$$

La valeur Kuop nous renseigne sur la composition du pétrole et de ces fractions pétrolières.

□ Intervalle de distillation :

La charge de reforming est issue de la fraction légère du brut avec un point initial de distillation autour de 70°C et un point finale de 180°C.

A première vue il pourrait avantageux d'alimenter un reforming avec des fractions plus lourdes car leurs teneurs en hydrocarbures naphéniques et aromatiques sont plus importantes que dans les fractions légères et cela permettrait des conditions opératoires plus faciles et un rendement meilleur, mais ces fractions lourdes contiennent aussi des composées instables qui conduisent à la formation de coke sur le catalyseur et à sa désactivation.

D'autre part, les fractions légères sont très pauvres en hydrocarbures naphéniques et aromatiques, il n'est donc pas intéressant d'alimenter l'unité avec des fractions contenant des constituants stables qui ne sont pas modifiés par le catalyseur.

1.1.2 Raffinage du pétrole:

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

L'industrie du raffinage est une industrie de transformation dynamique et moderne. Sa structure évolue constamment pour satisfaire la demande quantitative et qualitative d'un marché de l'énergie chaque jour plus exigeant. Dans ces conditions, les temps d'amortissement du matériel doivent être très courts, la recherche des nouveaux procédés et l'amélioration des rendements demeurent un objectif permanent. Plusieurs étapes composent le procédé de raffinage du pétrole brut. Permis lesquels nous pouvons citer la distillation, le reforming, le cracking,



L'isomérisation,... dans ce qui suit nous intéressons aux étapes qui interviennent dans la préparation des essences [1].

□ **Distillation :**

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

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

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

- entre 30°C et 70°C une fraction légère dont on extrait par la suite avec d'autres procédés des gaz (méthane, éthane, propane et butane) et une essence légère composée d'alcane en C5 et C6.
- entre 70°C et 205°C essence lourde
- entre 205°C et 285°C kérosène
- entre 285°C et 310°C gas-oil léger
- entre 310°C et 350°C gas-oil lourd
- entre 350°C et 380°C résidus

□ **Procèdes de production des essences :**

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

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

Le reforming catalytique constitue le trait dominant du développement de l'industrie du raffinage. Il a pour but de transformer une coupe pétrolière à faible indice d'octane (naphta) en une essence à indice d'octane élevé. Au cours de ce processus il se produit une isomérisation des alcanes linéaires en alcanes ramifiés et une augmentation de la teneur en composés aromatiques par déshydrogénation des cycloalcanes, cette opération est effectuée au contact d'un catalyseur et



rapproche beaucoup du procédé pétrochimique de production des aromatiques (B.T.X) ce procédé est actuellement le seul utilisé en Algérie.

Nous remarquons que les essences légères de la distillation directe ont des indices d'octane de 60 à 70, les essences lourdes ou naphta ont des indices d'octane encore plus bas compris entre 30 et 45. L'essence sortie donc de ce process n'est pas commercialisée. Telle qu'elle est, mais mélangée avec d'autres additifs pour obtenir une essence aux spécifications bien définies. Ces essences après avoir subi toutes les transformations sont conduites par pipelines dans les dépôts puis acheminées vers les consommateurs [1].

I.1.3 Spécificité technique des essences:

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

Le tableau (I .1) regroupe les principales caractéristiques des essences commerciales [1, 2].



octane contenu dans le mélange iso-octane/heptane qui possède les mêmes caractéristiques antidétonantes que le carburant.

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

- Indice d'octane Recherche (Research Octane Number - RON) : reflète le comportement d'un carburant dans des conditions de bas régime moteur de vitesse : 600 tr/min.
- Indice d'Octane Moteur (Motor Octane Number- MON) : caractérise la résistance d'un carburant au cliquetis dans des conditions de régime élevé de vitesse : 900 tr/min.

La mesure des indices d'octane s'effectue au moyen d'un moteur de référence appelé CFR (cooperative fuel research). En souvenir du groupe de travail constitué en 1928 au Etats-unis pour standardiser les méthodes de caractérisation des carburants[1,2].

a) Paramètres affectant l'indice d'octane :

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

- la longueur des chaînes carbonées diminue
- le nombre de chaînes secondaires augmente (pour un même nombre d'atomes de C)
- le nombre de structures cycliques (cycloalcanes et aromatiques) augmente. L'indice d'octane peut également être amélioré par l'utilisation d'additifs. Dans ce domaine les composés organométalliques sont les plus efficaces, mais les plus toxiques.

Exemple :

L'ajout de 0.5 gramme de plomb (tétraméthyl ou tétraéthyl) par litre de carburant permet de gagner environ 5 points d'indice d'octane ce pendant la nocivité du plomb pour les organismes vivants a fait que son utilisation est aujourd'hui interdite.

b) Incidence de l'indice d'octane sur le fonctionnement des moteurs :

La valeur de l'indice d'octane de l'essence à utiliser est conditionnée par le taux de compression du moteur. Ce dernier est défini comme le rapport entre le volume de la chambre de



combustion lorsque le piston est à sa position la plus basse et celui de la chambre lorsque le piston est à sa position la plus haute. Plus le taux de compression est élevé, plus l'indice d'octane doit être élevé.

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

Le résultat de cette auto-inflammation se traduit sur le piston par le sablage de ce dernier, ou plus grave l'arrachage d'un morceau de la calotte du piston avec un risque de détérioration du cylindre. La culasse peut aussi faire l'objet d'une attaque identique.

Afin de combattre ces détonations destructrices pour la santé du /ou des pistons, l'essence est dopée avec des additifs antidétonants.

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

c) Propriété antidétonantes des essences :

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

L'indice d'octane dépend de la composition chimique des essences. Plus élevée est la teneur de l'essence en hydrocarbures paraffiniques isomères et en hydrocarbures aromatiques, plus haut est son indice d'octane. De ce fait, les essences résultant de différents procédés du traitement d'un même pétrole ont de divers indices d'octane voir le tableau (I. 2).

Procédé d'obtention de l'essence	Distillation Directe	Cracking Thermique	Cracking catalytique	Reforming catalytique
Indice d'octane	57	64	78	77

Tableau (I. 2) : l'indice d'octane des essences obtenues par de divers procédé



Les caractéristiques antidétonantes des essences peuvent être améliorées par un mélange des essences à des produits synthétiques à indice d'octane élevé. Présent on généralement dans l'essence mais à faibles teneur, parmi lesquels on cite l'iso octane technique, l'alcoyl benzène, ainsi que l'isopentane.

Les caractéristiques des constituants des essences à indice d'octane élevé sont résumées au tableau (I.3).

Constituant	Densité d_4^{20}	Point d'ébullition limite en °C	Indice d'octane
Alcoylate	0,700	60-175	90-93
Alcoyl benzène	0,865	135-180	100
Isooctane technique	0,700	45-185	100
Iso pentane	0,625	25-32	90
Pyrobenzène	0,845	82-175	87-93
Toluène	0,885	110-111	100

Tableau (I.3) : Constituants à indice d'octane élevé des essences

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

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

Il s'agit aujourd'hui de remplacer le liquide éthylique par d'autres additifs antidétonants comme le MMT « méthylcyclopentadiénylmanganèse-tricarbonyle ». Au regard de tout ce qui précède, il apparaît clairement que, le passage à l'essence sans plomb implique pour les raffineries africaines des contraintes d'ordre technique et financière. Les contraintes techniques sont relatives à la qualité du pétrole brut « son origine » à raffiner et à la technologie de raffinage qu'il sera



nécessaire de modifier pour répondre à la qualité de produit à livrer sur le marché. La contrainte financière suppose qu'il faut investir pour adapter les technologies actuelles aux nouvelles exigences de qualité des produits à livrer sur le marché.

↳ Volatilité :

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

Les caractéristiques de volatilité de l'essence sont de première importance pour les conditions de conduite, la facilité de démarrage et la performance. Une essence très volatile se pulvérise plus facilement. Par temps chaud, une essence trop volatile peut cependant provoquer un bouchon de vapeur et faire caler le moteur. En revanche, par temps froid, une essence peu volatile peut rendre les démarrages difficiles et compliquer le réchauffement du moteur.

En hiver, par exemple, le moteur d'une voiture est extrêmement froid avant d'être mis en marche et l'essence doit être suffisamment volatile pour pouvoir se pulvériser facilement dans ces conditions. La volatilité de l'essence est soigneusement dosée selon les saisons géographiques de façon à présenter les caractéristiques de pulvérisation nécessaires pour assurer la bonne marche du moteur.

↳ Détergence :

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



I.1.5 Relation entre la composition des essences et les émissions de polluants :

la mise en œuvre, sur les véhicules, de dispositifs anti-pollution très efficace, comme les pots catalytiques permet d'atteindre des niveaux d'émissions à l'échappement très faibles, lorsque les températures sont suffisantes pour amorcer et réaliser les réactions catalytiques ; cependant, il existe de nombreuses conditions de fonctionnement (démarrage à froid, mise en action) pour lesquelles le catalyseur n'est pas pleinement efficace . Il est alors nécessaire de rechercher les caractéristiques du carburant qui permettent de minimiser les émissions [3].

I.1.6 L'essence et le plomb:

↳ Rôle du tétra-éthyl de plomb dans l'essence:

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

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

- **les essences ordinaires**
- **les supercarburants plombées**
- **les essences sans plomb (98 et 95)**

Par ailleurs, il est à noter que les essences sans plomb (95 et 98) contiennent en quantités importantes des composants aromatiques tels que le benzène qui sont très dangereux pour la santé [2,4].

La figure (I.1) représente les pourcentages relatifs des carburants consommés en Europe.

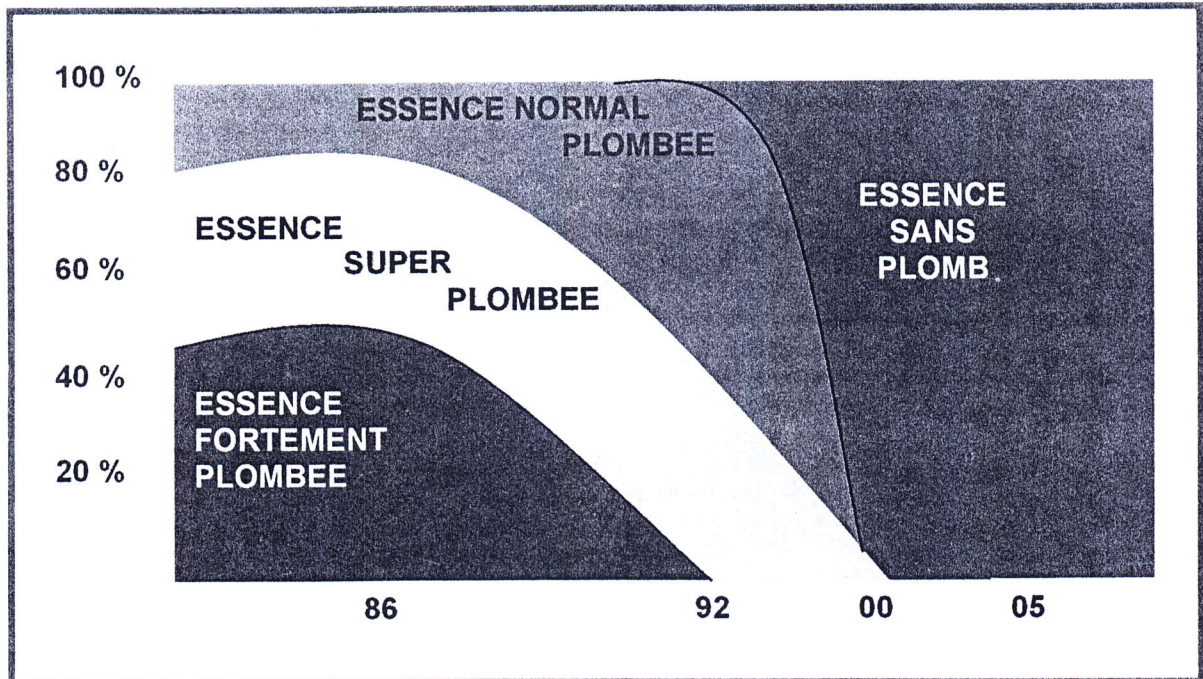


Fig (I.1) : Evolution de la consommation des divers carburants en EUROPE.

La figure I.1 montre :

- La disparition progressive des carburants plombés entre 1986-1992.
- La disparition totale des carburants plombés à partir de 2000.
- La pénétration des carburants sans plomb pour occuper la totalité du marché après l'an 2000.

L'essence sans plomb doit présenter un RON minimal de 95 et un MON minimal de 85. ces valeurs ont été fixées en 1983 à la suite d'une étude technico-économique appelée RUFIT (Rational Utilisation of fuels in Private Transport). Celle-ci a permis d'établir un compromis entre les dépenses énergétiques de raffinage et la consommation des véhicules. Cette évolution rapide des normes internationales notamment environnementales relatives aux produits pétroliers et à la formulation des essences va conduire à une modification du schéma de raffinage existant en Algérie.



↳ Evolution de production de l'essence en Algérie :

La figure (I.2) représente un schéma descriptif de l'évolution de la consommation nationale en essence normale et super ainsi que scénario possible concernant la diminution progressive de taux d'éthylation.

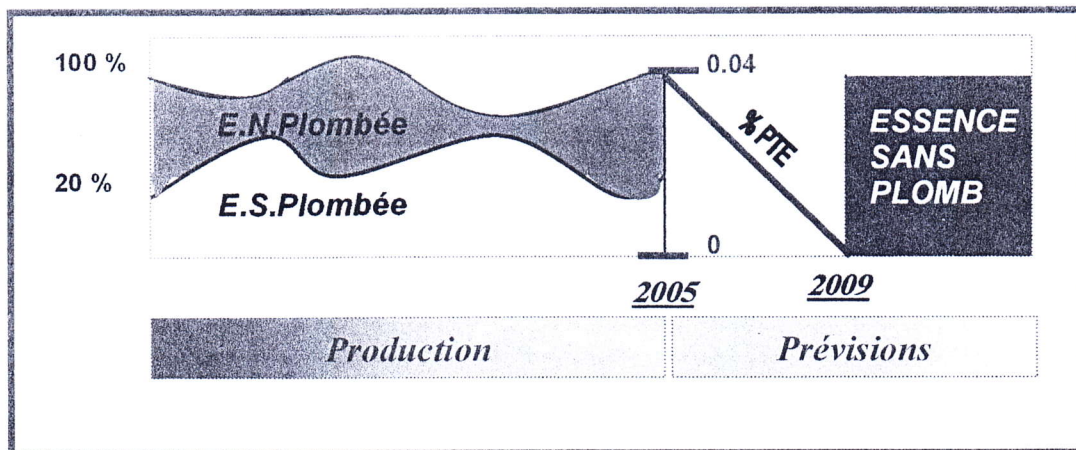


Fig (I.2) : production actuelle des essences normale, super et prévisions à l'horizon 2009

↳ L'élimination de l'essence au plomb:

L'essence au plomb a plus de répercussions sur l'organisme humain qu'aucune autre source. Cela est en grande partie dû à la nature dispersive de son utilisation. Quand l'essence au plomb est brûlée, des particules de composés du plomb extrêmement fines sont émises dans l'air, où elles peuvent rester en suspension pendant des semaines. Ces particules peuvent être déplacées sur des distances considérables et sont très facilement absorbées à travers les poumons.

Le plomb finit par tomber dans le sol et la poussière, créant ainsi un réservoir de plomb qui peut constituer un risque pour la santé durant des décennies, voire des siècles. Les jeunes enfants, qui sont les plus vulnérables aux effets nocifs du plomb et qui ont l'habitude de porter ce qu'ils touchent à la bouche, ingèrent souvent le plomb qui se trouve dans la poussière et le sol.

Ces trois facteurs – la nature dispersive de l'utilisation de l'essence au plomb, la facilité avec laquelle le plomb pénètre dans le corps humain et la vulnérabilité particulière des enfants aux effets nocifs du plomb – concourent à faire de l'élimination progressive de l'essence au plomb une priorité urgente, au niveau international, en matière d'hygiène de l'environnement et de développement durable. L'augmentation prévue, au niveau planétaire, de l'utilisation des



véhicules à moteurs, ainsi que l'accumulation de plomb dans le sol et la poussière provoquée par la combustion de l'essence au plomb, rendent cette élimination encore plus urgente[4].

↳ Les effets du plomb sur la santé:

Le plomb est le plus étudié des toxines dangereuses pour l'homme et la quantité de preuves démontrant ses effets destructeurs sur la santé et l'environnement est accablante. Il y a convergence des données produites par des centaines d'études cliniques, en laboratoire, épidémiologiques et cellulaires, qui mettent en évidence la toxicité du plomb sur différents organes et systèmes. Après un examen exhaustif des études menées dans ce domaine, la National Academy of Sciences des États-Unis a réaffirmé, sans équivoque, que même de faibles intoxications par le plomb avaient des effets néfastes sur la santé humaine. Cette conclusion a été publiée dans son rapport définitive de 1993 : *Measuring Lead Exposure in Infants, Children, and Other Sensitive Populations*. A des hauts degrés d'intoxication, le saturnisme provoque le coma, des convulsions et la mort. Chez les enfants, des niveaux d'intoxication trop bas provoquant des diminutions de la capacité intellectuelle et de la capacité de concentration, ainsi que des troubles de la lecture et de l'apprentissage, des problèmes de comportement, des troubles de la croissance et des pertes d'acuité auditive. Chez les adultes, le saturnisme provoque une augmentation de la tension artérielle, des lésions du foie et des reins et une diminution de la fécondité.

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

Les effets du plomb dans une région particulière peuvent être dévastateurs. Par exemple, la Banque mondiale estime que le plomb provoque chaque année, la mort de centaines de nourrissons et celle d'environ dix mille adultes au Caire. La Banque a également découvert que l'enfant moyen vivant dans les zones urbaines de Manille a perdu, à cause de l'ingestion de plomb de 2.2 à 6.4 points de sa capacité intellectuelle.

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



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

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

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

Ce lien ne varie pas de manière significative d'un pays à l'autre, parce que les produits chimiques dégagés par la combustion de l'essence au plomb, les canaux de contamination et la biologie du corps humain restent les mêmes [4, 5].

↳ Avantages de l'essence sans plomb:

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

Les avantages pour l'automobiliste du passage à l'essence sans plomb sont bien connus et peuvent inclure des coûts moindres en matière d'entretien (intervalles prolongés entre les vidanges d'huile, bougies d'allumage plus propres, capacité à accroître les économies de carburant en réduisant les probabilités de ratés d'allumage). Bien que l'on constate des écarts importants entre les différentes études réalisées, les économies sont tangibles [4].



↳ Passage aux essences sans plomb:

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

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

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

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

Des cinq principales caractéristiques ci-dessus, nous allons nous intéresser particulièrement, le cadre de ce projet aux propriétés antidétonantes des essences [4].



1.2 LES CATALYSEURS INDUSTRIELS :

1.2.1 Généralités :

Les catalyseurs industriels constituent le cœur des procédés de raffinage . De plus en plus les procédés catalytiques se développent et suivent la vitesse de la découverte de nouveaux catalyseurs. A titre d'exemple, pour le procédé du reforming catalytique, après l'introduction du catalyseur bifonctionnel à base de platine déposé sur une alumine, une nouvelle génération des catalyseurs est apparue dans lequel un deuxième métal tel que le rhénium (Rh), l'iridium (Ir) ou l'étain (Et) est associé au platine (Pt).

1.2.2 Caractéristiques et propriétés des catalyseurs :

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

L'utilisateur et le fabricant des catalyseurs attachent beaucoup d'importance à leur contrôle et à leur reproductibilité en utilisant diverses techniques de préparation et de caractérisation.

Trois grandeurs caractéristiques fondamentales caractérisent l'action du catalyseur l'activité, la sélectivité et la stabilité.

↳ L'activité :

L'activité d'un catalyseur exprime sous différentes formes 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 catalyseur, soit d'opérer dans des conditions opératoires peu sévères. Elle s'exprime en % du réactif converti [6].

↳ La sélectivité :

La sélectivité caractérise l'aptitude du catalyseur à orienter préférentiellement 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 en le produit désiré.

Elle s'exprime en pourcentage par rapport à la fraction de réactif transformé ou aux produits formés [6].

↳ La stabilité :

La stabilité est définie par le temps pendant lequel l'activité et la sélectivité du catalyseur restent inchangées. Elle exprime en quelque sorte la durée de vie du catalyseur [6].

1.2.3 Les catalyseurs de reformage:

Les catalyseurs de reformage qui restent actuellement les plus utilisés à l'échelle industrielle sont le Pt/Al₂O₃ et le Pt Re/Al₂O₃.

Ces derniers (les catalyseurs bimétalliques) ont une sélectivité supérieure à celle des meilleurs catalyseurs monométalliques. Cette augmentation de sélectivité se traduit par une formation très faible de coke, ou à une meilleure résistance à l'encrassement par le coke. En plus la vitesse de décroissance du NO et du rendement en C₅⁺ et en hydrogène est très faible à température constante, ce qui n'exige qu'une lente augmentation de la température pour maintenir la valeur du NO.

↳ Le support « acide » :

L'augmentation de la surface spécifique de la phase active était initialement un des buts de l'utilisation de catalyseurs supportés. On sait maintenant que les supports jouent un rôle plus complexe.

La fonction acide est représentée par l'oxyde d'aluminium qui détermine l'activité catalytique dans les réactions d'isomérisation et d'hydrocraquage. Pour renforcer l'acidité, on y ajoute 0,3% de fluor ou 0,5 à 2% de chlore. Ce dernier est un meilleur promoteur, Il favorise moins les réactions de craquage. Alors l'acidité de l'alumine est principalement liée à la quantité de chlore déposé [7].

↳ Le métal :

En reformage, les catalyseurs sont composés des particules métalliques de platine, des tailles inférieures à 20 °A , dispersées sur un support de très grande surface spécifique, plus de 200 m² g⁻¹.

le platine a une activité déshydrogénante et hydrogénante bien supérieure à celle d'autre élément. Il favorise la formation d'aromatiques et l'hydrogénation des oléfines intermédiaires, évitant ainsi la cokéfaction. La teneur en platine du catalyseur est ordinairement de 0,3 à 0,65%

Plus la concentration en platine est élevée plus le catalyseur est active et plus l'indice d'octane est bon. Toutefois, si le catalyseur renferme trop de platine, on voit croître l'importance des réactions de déméthylation et de coupure des cycloalcanes qui diminuent le rendement en essence [7].

1.2.4 Les différents types de catalyseur :

↳ Les catalyseurs mono- métalliques :

Sont constitués du platine seul sur alumine chloré Pt/Al_2O_3 mis sur le marché en 1949 et largement utilisé jusqu'à la fin des années 60, le tableau (I.4) nous donne les principales caractéristiques

Diamètre de grains	Surface spécifique	Volume poreux total	Diamètre des pores	Teneur en platine	Support
Mm	M ² /g	Cm ³ /g	Nm	%masse	Al ₂ O ₃
1.2-2.2	150-250	0.5-0.8	8-10	0.2-0.6	

Tab (I.4) : les principales caractéristiques du catalyseur mono- métalliques

↳ Les catalyseurs bimétalliques :

une nouvelle génération des catalyseurs dans lesquels un deuxième métal tel que le rhénium (Rh) l'iridium (Ir) le germanium ou l'étain (Et) est associé au platine et apparu. Ces catalyseurs bimétalliques comparés au monométallique Pt/Al_2O_3 , possèdent où une meilleure sélectivité en produits recherchés ou une stabilité plus grande, ils présentent parfois les deux avantages en même temps. Le tableau(I.5) nous donne la teneur en deuxième métal .

Métal N°2	Ir	Rh	Et
C%(masse)	0.02-0.2	0.2-0.6	0.05-0.5

Tab (I.5) : les métaux des catalyseurs



Les métaux (Ir, Rh, Et) ont un effet positif sur les propriétés suivantes :

↳ La stabilité de la dispersion au cours de temps :

La figure (I.3) représente l'influence de la (Rh) sur l'évolution de la surface platine au cours de temps par rapport au platine seul.

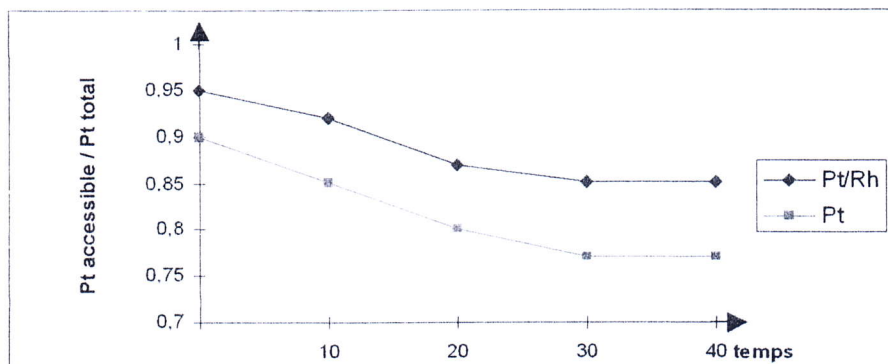


fig (I.3) : l'influence de la (Rh) sur la stabilité du platine

↳ La résistance au cockage :

la figure (I.4) montre que le catalyseur bimétallique Pt/Rh est plus stable et plus résistant au cockage.

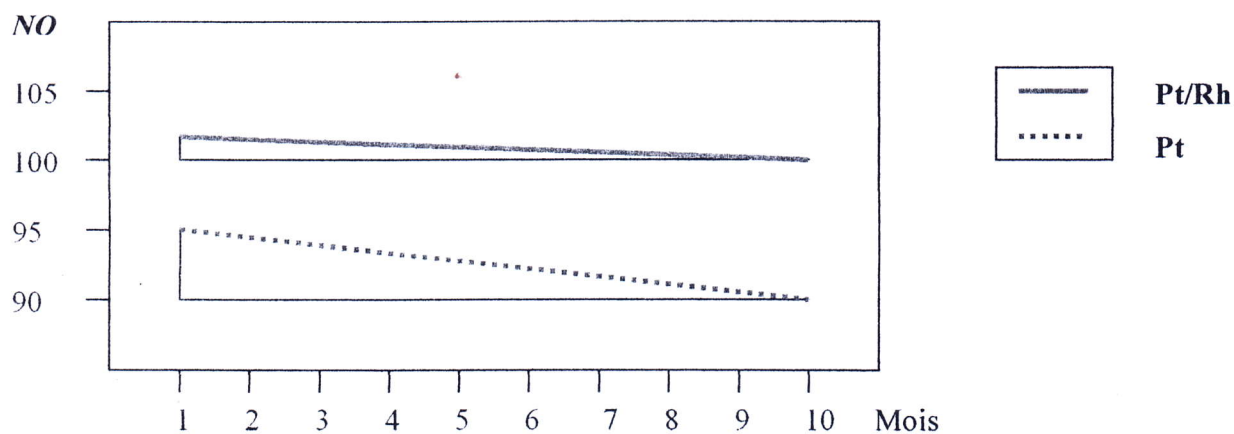


Fig (I.4) : Evolution de NO en fonction le temps



↳ Les avantages de l'addition d'un deuxième métal :

Pour le composé PtRe/Al₂O₃-Cl, la sulfuration ne conduit pas à de profondes modifications de la phase métallique. Une fois la réduction effectuée, le nombre de liaisons Pt-M et Re-M reste inchangé. D'autre part le nombre de liaisons rhénium-soufre est plus élevé que le nombre de liaisons platine-soufre, ce qui confirme l'affinité plus grande du rhénium pour cette espèce.

1.2.5 Désactivation de catalyseur :

Une perte significative d'activité et/ou de sélectivité entraîne généralement la régénération du catalyseur. Dans tous les cas, cette diminution des performances correspond à une diminution du nombre de sites accessibles pour l'acte catalytique.

La perte d'activité pourra être compensée par une élévation de la température opératoire. A titre d'exemple une augmentation de 10°C de la température opératoire (300-310°C) compense une perte d'activité de 25%.

les catalyseurs de reformage se désactivent normalement par dépôt de coke et au cours du temps. la dispersion du platine diminue très lentement, cette évolution peut être accélérée par divers incidents comme la perte de chlore par exemple [7].

1.2.6 Effet des poisons et des agents désactivant sur les catalyseurs au platine :

Les catalyseurs au platine sont très sensibles à l'empoisonnement, le support peut également être empoisonné. En fait, les problèmes d'empoisonnement sont toujours très complexes.

L'arsenic est le plus dangereux à cause de sa très grande affinité pour le platine. Le plomb, le cuivre et le mercure sont aussi, à un degré moindre des poisons pour le catalyseur. Ces poisons métalliques sont généralement éliminés par le prétraitement qui joue le rôle de filtre.

↳ Formation de coke et des oléfines :

La formation de coke se fait par l'intermédiaire de composés oléfiniques et dioléfiniques.

Le cokage s'accroît considérablement avec l'augmentation des polycycliques, promoteurs directs de cokage.

Avec le choix des conditions opératoires de fonctionnement du catalyseur, on arrive à limiter la formation de coke. Ce dépôt de coke agit sur l'activité du catalyseur d'une façon physique en



diminuant la surface de contact. L'opération de régénération aura pour but d'enlever ce coke par combustion et de restituer ainsi l'activité initiale [7].

↳ Effet du soufre :

Les composés sulfurés produisent des H_2S qui provoque une inhibition des fonctions hydrogénantes par adsorption de H_2S sur le platine, réduisant ainsi la déshydrogénation, la déshydrocyclisation sans que l'isomérisation et l'hydrocraquage soient touchés. En raison des performances de plus en plus élevées demandées aujourd'hui au catalyseur, il est devenu nécessaire de réaliser une élimination du soufre. Si les catalyseurs au platine seul acceptent 10 à 15 ppm de soufre dans la charge, les nouveaux catalyseurs bimétalliques exigent un taux aussi faible que 1ppm. Ceci implique l'utilisation d'une unité de prétraitement pour une quelconque réformation [7].

↳ Effet de l'azote :

les composés azotés produisent le NH_3 qui réduisant la fonction acide du catalyseur et touche ainsi l'isomérisation, l'hydrocraquage et la déshydrocyclisation.

↳ Effet de l'eau et des halogènes :

L'effet nocif essentiel d'un excès d'eau réside dans l'élimination des halogènes ce qui perturbe l'équilibre des fonction acides - métal du catalyseur et défavorise les réactions d'isomérisation, d'hydrocraquage et d'aromatisation. Il est donc très important de limiter la quantité d'eau introduite dans la charge. Toutefois si la quantité d'eau dans le gaz de recyclage était inférieure à 15 ppm il serait nécessaire d'en injecter pour rétablir l'équilibre des fonction acide - métal du catalyseur. Au niveau optimum de 15-25 ppm d'eau dans le gaz de recyclage il est nécessaire d'injecter du chlore en continu pour maintenir la teneur initiale [7].

1.2.7 Régénération du catalyseur :

Les désactivants provoquent la mise hors services rapide du catalyseur, détruisant ainsi la balance des deux fonctions, donc on procède alors à la régénération. Cette dernière est une opération délicate qui nécessite des moyens de préparation et d'analyse importantes. La régénération consiste d'une part à brûler le coke présent sur le catalyseur dont la concentration peut aller



jusqu'à 20% et d'autre part à retransformer les cristallites de platine en précurseurs qui après réduction permettront de retrouver l'activité du catalyseur initial. Les problèmes posés concernent essentiellement le contrôle de la température pour éviter la diminution de la surface spécifique du support. Les supports alumine sont stables dans les conditions normales d'utilisation. La combustion du coke, surtout si sa concentration est élevée peut amener localement des points chauds qui peuvent dégrader l'alumine ; elle perde sa surface et par conséquent son activité [7].

1.2.8 Réactions fondamentales:

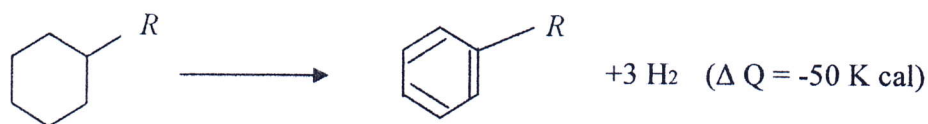
Les procédés de réformation sont mis en œuvre sur des catalyseurs dits à double fonction, constitué par un métal déposé sur un support acide. cette association apporte :

- Une fonction hydrogénant et déshydrogénant due au métal.
- Une fonction acide due au support.

Sur les charges pétrolières, ces catalyseurs permettent de réaliser les réactions suivant :

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

↳ la déshydrogénation des naphènes en aromatiques :

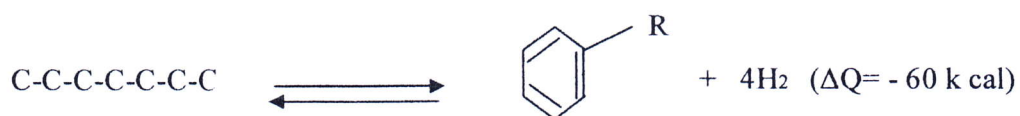


cette réaction est favorisée par une augmentation de température, une diminution de pression et de rapport H_2/HC et une augmentation du nombre de carbones.

La vitesse de déshydrogénation diminue quand le nombre des carbones augmente, mais elle reste toujours très grande devant les autres vitesse, qui portant, augmentent avec le nombre de carbone.

L'énergie d'activation de cette réaction est de 20 k cal.

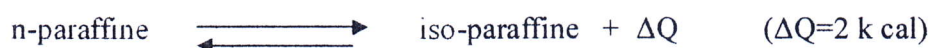
↳ Déshydrocyclisation des paraffines en aromatique:



Cette réaction présente les mêmes caractères qualitatifs de la déshydrogénation mais en moins favorable. Elle est effectuée à haute pression et basse température, la transformation est très défavorisée pour les C₆, ce qui est très gênant en raison de la formation parallèle d'aromatique par déshydrogénation. Elle présente aussi des caractères voisins de la déshydrogénation, mais elle est beaucoup plus lente, sa vitesse augmente considérablement avec le nombre de carbones.

Avec une charge entièrement paraffinique, on arrive cependant à cycliser une fraction importante mais sur une charge complexe contenant des aromatiques, la cyclisation est plus difficile.

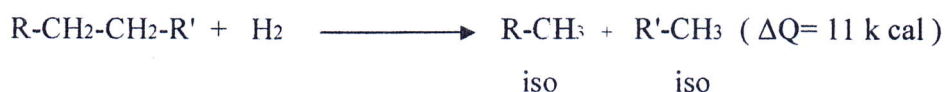
↳ l'isomérisation des paraffines :



cette réaction est équilibrée. Elle est peu sensible à la température et insensible à la pression. La vitesse augmente avec le nombre de carbone et la structure iso.

Pour les pressions et les rapports H₂/HC trop élevés, on pourrait cependant prévoir une chute de vitesse due à la diminution de formation d'oléfine de départ.

↳ Hydrocraquage des paraffines et des naphthènes :



cette réaction a un ordre positif par rapport à l'hydrocarbure et à l'hydrogène, donc par rapport à la pression totale, une augmentation de vitesse avec le nombre de carbones et la structure iso. Cette réaction devient rapide dès 480°C, aux températures élevées.

Finalement, l'hydrocraquage réalise une amélioration du NO des paraffines lourds, bien supérieure à celle de l'isomérisation, mais cependant moins intéressante que la déshydrogénation et avec un rendement faible en volume [2].



1.2.9 Les variables opératoires:

Les principales variables de contrôle sont les suivantes :

- La température à l'entrée de chaque réacteur
- Pression
- Vitesse spatiale
- Taux de recyclage

↳ La température :

Le reformât produit par le reforming est caractérisé par son nombre d'octane. Ce nombre est principalement fonction de la quantité d'aromatique qu'il contient. Les aromatiques sont formés à partir des naphènes et des paraffines contenus dans la charge. En règle générale, toute augmentation de la température d'entrée aux réacteurs se traduit par une augmentation de la sévérité de l'opération.

les réaction l'hydrocraquages sont plus sensibles que les réactions d'aromatisation à l'élévation de températures, ce qui se traduit par un accroissement du dépôt de coke, c'est pour quoi les températures d'entrée devront être aussi basse que possible pour obtenir l'octane désiré . Une élévation de température de 2 °C élève le nombre d'octane d'environ 1point. Pratiquement la température d'entrée de chaque réacteur est identique. Toute fois, il peut être intéressant d'opérer avec des températures d'entrée décroissantes.

↳ La pression :

Bien que la pression soit fixée et ne puisse être changée, elle influence pour une large part, la qualité du produit. Une augmentation de pression augmente l'hydrocraquage et diminue l'aromatisation . Une pression élevée détermine une teneur plus importante on hydrogène dans le gaz de recyclage et limite la formation de coke.

Une baisse de pression favorise les réactions d'aromatisation, qui sont le but recherché du reforming, et en même temps limite l'hydrocraquage qui est une réaction parasite.

Une pression basse permet un rendement élevé en H₂ et une diminution de la quantité de constituant légers, de méthane à butane. En contrepartie, la désactivation du catalyser est plus rapide à cause de la diminution de la pression partielle d'hydrogène favorisant la formation du coke. Cette désactivation peut être compensée par une augmentation du taux de recyclage.



↳ La vitesse spatiale VVH :

Cette caractéristique est définie comme le rapport du débit horaire de charge sur le poids du catalyseur chargé.

$$VVH = \frac{\text{Débit de charge (m}^3\text{/h)}}{\text{Volume total de catalyseur (m}^3\text{)}}$$

Une diminution de la vitesse spatiale (diminution du débit de charge) favorise les réactions lentes telles que l'hydrocraquage et les réactions d'aromatisation. Ainsi une diminution de la vitesse spatiale à température constante, augmente l'indice d'octane mais diminue les rendements.

Pour maintenir ces caractéristiques il faudra donc les températures d'entrée aux réacteurs lors de toute réduction de débit.

↳ Le rapport hydrogène sur hydrocarbure H₂/HC :

Ce rapport molaire est exprimé par quantité d'hydrogène contenue dans les gaz recyclés sur la quantité de charge introduite.

Le rôle de recyclage d'hydrogène est réduire la formation de coke sur le catalyseur.

L'augmentation du recyclage au dessus de la valeur de calcul n'a que peu d'influence sur les réactions mise en œuvre [2].

CHAPITRE II

PARTIE TECHNIQUE



II.1 PRESENTATION DE LA NOUVELLE RAFFINERIE DE HASSI- MESSAOUD :

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

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

L'alimentation de cette unité se fait à partir de brut de HASSI- MESSAOUD provenant du complexe de traitement sud où il est déjà traité la charge entre à température ambiante et une pression de 4.4 bars et possède une densité d'environ 0.783 – 0.787.

• LA SECTION 200 :

Cette section a pour mission de fractionner le brut en série de coupes élémentaires, constituant la matière première pour d'autres installations. A l'entrée on injecte l'eau avec la charge qui est aspiré par la pompe GA 201A/B pour être refroidie à la pression 18.5 bars dans les deux échangeurs en parallèles EA 201 et EA 202 contre le naphta et le kérosène respectivement. A la sortie de ces échangeurs , les deux courants se rejoignent et la totalité du brut entre dans le dessaleur FA 205 à une température de 50-60°C avec l'eau de lavage qui est injectée actuellement en amont de la pompe de charge GA 201A/B. Avant l'entrée des brut au four BA 201, il est passé par trois échangeurs placées en série EA 204, EA 203, EA 205 pour récupérer la chaleur de RCI, gasoil, résidu respectivement. Le brut sortie du four à 340°C entre dans la colonne de distillation atmosphérique DA 201. les coupes soutirées de la colonne sont :

- ↳ Résidu : après refroidissement envoyé vers slop.
- ↳ Gasoil : une quantité est retournée vers la colonne DA 201 pour assurer le rebouillage et l'autre partie est mélangée avec le kérosène pour donner un gasoil commercial.
- ↳ Kérosène : après traitement, il sera commercialisé comme carburant avion, une quantité non traitée est mélangée avec le gasoil.
- ↳ Naphta : après traitement et reforming, elle donne le reformât qui est la base de préparation de l'essence super et normale.



↳ Gasoline : après stabilisation dans la colonne DA 203, elle est utilisée pour la fabrication des essences normale et super.

LA SECTION 300 :

Le pré traitement du naphta est un procédé d'hydroraffinage dont l'objectif est de réduire au maximum, dans les fractions pétroliers, les impuretés qui risquent de nuire à la transformation catalytique, ou de créer, lors de l'utilisation des produits finis, des problèmes de corrosion ou d'encrassement des équipements utilisés. C'est un procédé d'hydrogénation catalytique réalisée dans un réacteur contenant un catalyseur de type Co-Mo/Al₂O₃.

Le tableau (II.1) regroupe quelques impuretés éliminées par ce procédé ainsi que leurs teneurs dans le naphta.

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

Tab (II.1): les teneurs en impuretés dans le naphta non traiter

Les principales réactions sont : désulfuration, dénitrification, déoxygénation, démétallisation. Elles sont effectuées à l'aide de l'hydrogène provenant de l'unité de reforming .les gaz issus de cette unité après stabilisation du naphta sont torchés en totalité vue leurs nature sulfureuse.

SECTION 800 : REFORMING CATALYTIQUE :

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



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

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

SECTION 900 :

① Stockage :

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

- Kérosène : 03 bacs à toit flottant de 2500 m³ chacun.
- Gasoil : 03 bacs à toit fixe 16000 m³ chacun.
- Réformât : 02 bacs à toit flottant de 2500 m³ chacun.
- Gasoline : 02 bacs à toit flottant de 2500 m³ chacun.
- Essence normale : 02 bacs à toit flottant de 2500 m³ chacun.
- Essence super : 02 bacs à toit flottant de 2500 m³ chacun.
- Une pomperie assurant
 - le transfert entre les bacs.
 - Le brassage (formulation d'essence)
 - Le remplissage des citernes.

② Utilités :

La zone utilité comprend :

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

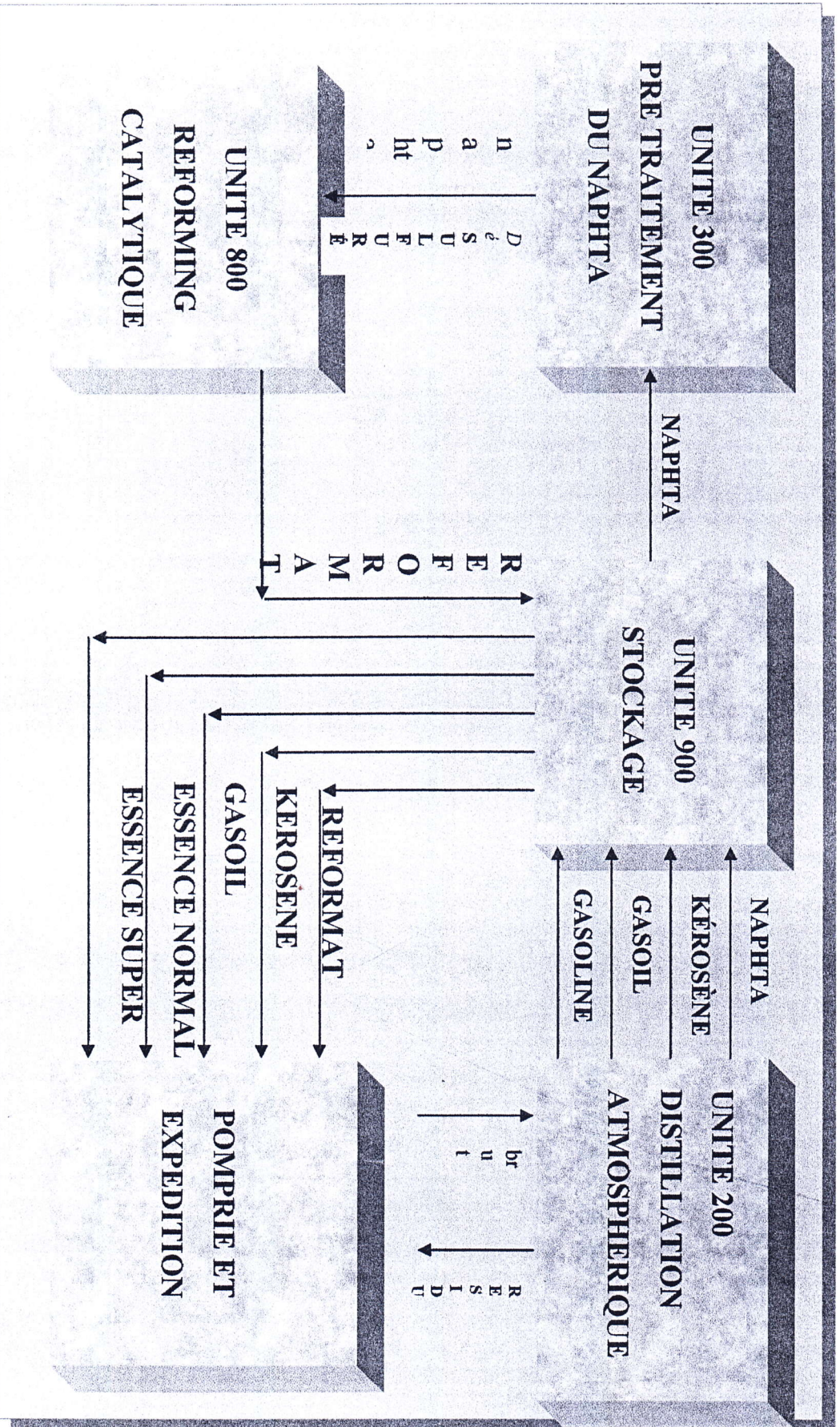
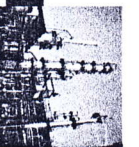


Figure (II.1) : schéma synoptique de la nouvelle raffinerie



II.2 DESCRIPTION DE L'UNITE 800 :

Le naphta désulfuré avec un débit de $13.5 \text{ m}^3/\text{h}$ est mélangé au refoulement de la pompe GA 801A/B avec le gaz de recyclage provenant du compresseur GB 801A/B. Le mélange qui constitue la charge des réacteurs, et préchauffé dans les échangeurs EA 803B/A, puis dans l'échangeur EA 801, jusqu'à la température de 405°C par échange thermique avec l'effluent des réacteurs. Il est ensuite porté à la température de réaction dans le four BA 801 qui est de l'ordre de 520°C avant d'entrer dans le réacteur K 801.

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

Dans ce but, le catalyseur est réparti dans trois réacteurs K 801, K 802, K 803 et la charge est successivement réchauffée dans les fours BA 802 et BA 803.

A la sortie du dernier réacteur K 803, les effluents sont d'abord refroidis dans EA 801 par échange thermique avec la charge des réacteurs. Une partie des effluents est ensuite utilisée en tant que fluide chaud réchauffer dans l'échangeur EA 802 pour rebouillir la colonne DA 801.

Le partage des effluents assurant le rebouillage est réglé par une vanne à trois voies à l'entrée de EA 802. Les effluents remélangés sont refroidis dans les échangeurs EA 803 A et B, puis condensés dans aéroréfrigérants EC 804, portés à la température de 40°C , ils sont ensuite flashés dans le ballon séparateur FA 801.

La phase vapeur est entièrement reprise par le compresseur de recyclage GB 801A/B. La purge de l'unité sous contrôle de pression est envoyée vers l'unité de prétraitement, le reste du gaz constitue le recyclage qui est mélangé avec la charge du reforming. La phase liquide constitue le recyclage qui est mélangé avec la charge du reforming. La phase liquide constitue l'alimentation de la colonne de stabilisation DA 801, elle est réchauffée dans les échangeurs EA 805B/A et portée à la température de 145°C Avant d'être envoyée à la colonne. Le rebouillage de la colonne est assuré dans le rebouilleur EA 802 par échange thermique avec l'effluent des réacteurs.

Les gaz de tête sont condensés dans l'aéroréfrigérant EC 806 jusqu'à la température de 25°C puis flashé dans le ballon FA 802. Le distillat vapeur est purgé au fuel gaz, la phase liquide est divisée en deux parties. Le distillat liquide envoyé au stockage du GPL, le reflux renvoyé en tête de la colonne par la pompe GA 802. Le produit de fond qui est le reformât stabilisé est refroidi dans les échangeurs EA 805A/B par échange thermique avec l'alimentation de la colonne.



Il est ensuite amené à la température de stockage dans l'aéroréfrigérant EC 807 qui est de l'ordre de 28°C.

II.2.1 Caractéristique de la charge et de produit :

En date du 01/05/2005, une analyse de la charge entrant de la section reforming et du produit issu de cette unité a permis d'obtenir les caractéristiques regroupées dans le tableau (II.2) :

Cas	La charge		Produit (réformât)	
	Design	actuel	design	Actuel
ASTM°C	80-160	87-167	44-158	42-188
D	0.7	0.7444	0.795	0.7660
Kuop/NO	12.17	11.8 *	95	89.3
TVR	0.45	0.1	0.273	0.45

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

* cette valeur est calculé par la relation : $Kuop = 12.6 - \frac{N+2A}{100}$

La charge du reforming est généralement définie par son PONA qui donne sa composition des hydrocarbures de base.

Hydrocarbures	Pourcentage%
Paraffiniques	60.00
Oléfiniques	0.00
Naphténiques	30.00
Aromatiques	10.00

Tableau (II.3) composition de la charge



II.2.2 Fonctionnement de l'unité :

Le tableau (II.4) résume les conditions design et actuelle de fonctionnement de l'unité reforming catalytique et le tableau (II.5) les quantités produites annuellement issues de cette unité.

Paramètres	Design	Actuel	Unités
Température d'entrer réacteur	519	494	°C
Taux de recyclage H ₂ /HC	5	5-10	molH ₂ /mol HC
Pression moyenne	25.4	26	Kg/cm ²
Vitesse spatiale VVH	2.3	1.5 calculé	h ⁻¹

Tableau (II.4) paramètres de fonctionnement de l'unité

Cas	Design	Actuel (2004)
Naphta traité	121900t/an	67762 t/an
Réformât	93863 t/an	52848 t/an
Essence normale	42000 t/an	70461 t/an
Essence super	42000 t/an	13418 t/an

Tableau (II.5) le bilan annuel de la section de reforming

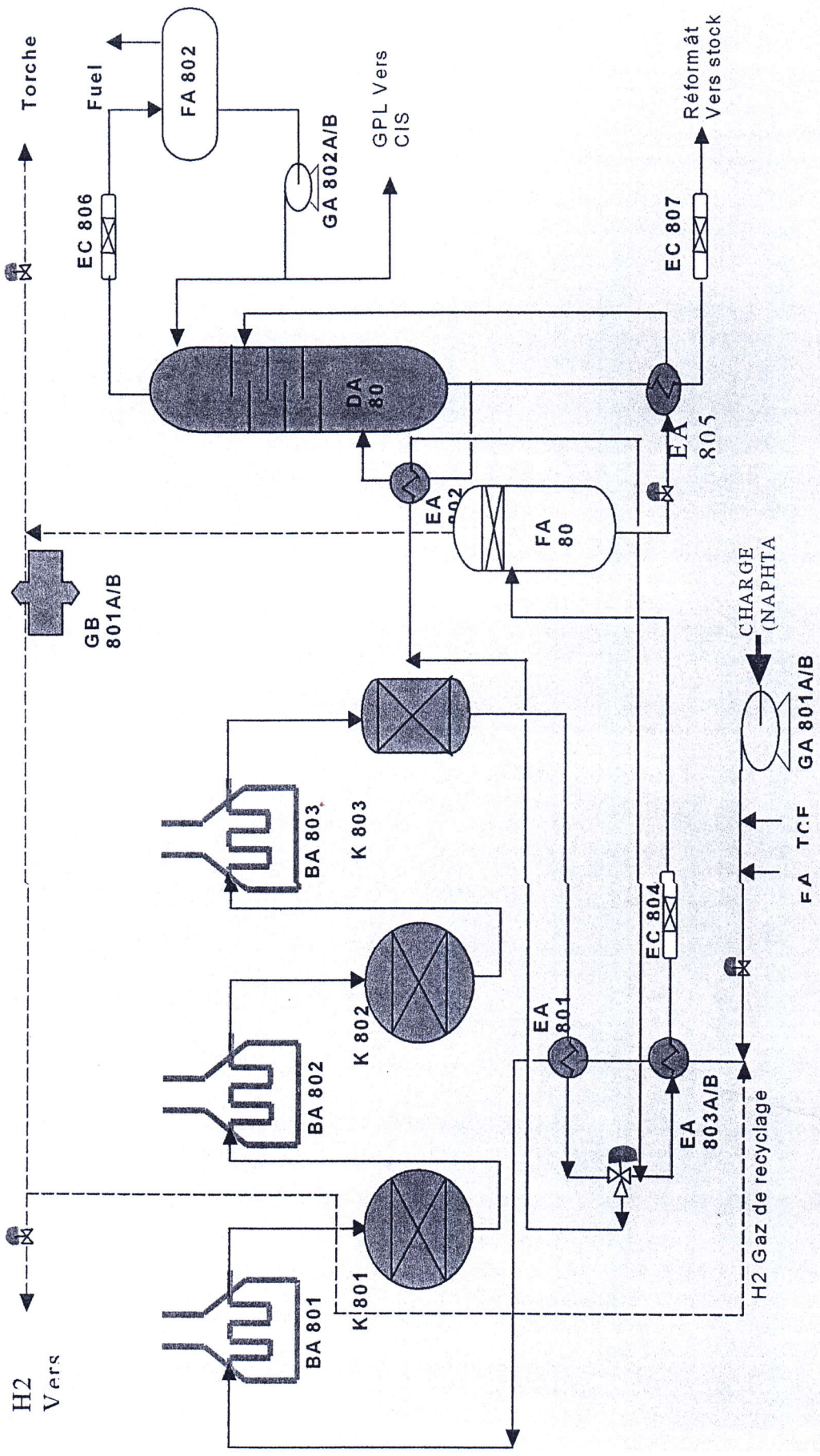
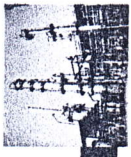


Figure (II.2) : schéma de procédé du reforming



II.2.3 Catalyseur actuel RG451 :

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

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

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

TypeRG 451.
Formebille.
Diamètre 1.8 mm.
Densité de remplissage..... 0.7 ± 0.05 .
Teneur en platine..... 0.35 %pd.
Métaux lourds..... 125 ppm.

Le chargement des billes d'alumines puis du catalyseur. Se fait selon les indications données dans le tableau (II-6).



	De bas en haut	Volume (m ³)	Hauteur (m)	Poids (kg)
K801	Alumine $\phi^{3/4''}$	0.342	0.390	940(design)
	Alumine $\phi^{1/4''}$	0.270	0.150	1050(réel)
	Catalyseur RG451	1.34		
	Alumine $\phi^{3/4''}$	0.231	0.150	
K802	Alumine $\phi^{3/4''}$	0.590	0.473	1580(design)
	Alumine $\phi^{1/4''}$	0.274	0.150	1750(réel)
	Catalyseur RG451	2.26	0.754	
	Alumine $\phi^{3/4''}$	0.334	0.150	
K803	Alumine $\phi^{3/4''}$	0.393	Fond	3790(design)
	Alumine $\phi^{1/4''}$	0.348	0.150	4060(réel)
	Catalyseur RG451	5.41	1.305	
	Alumine $\phi^{3/4''}$	0.471	.150	

Tableau N° (II.6) : chargement du catalyseur RG451 dans les différents réacteurs.

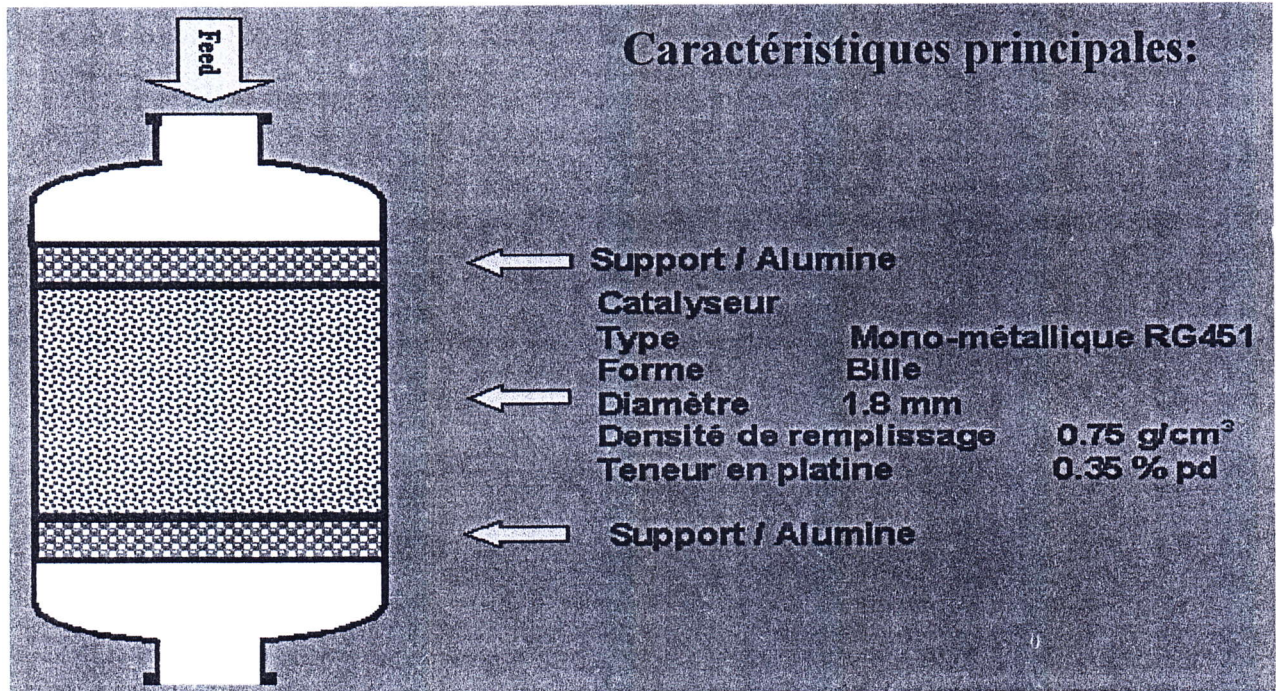
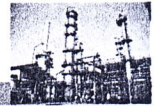


Figure (II.3) : schéma des principales caractéristiques du catalyseur actuel RG451.



II.3 FABRICATION DES ESSENCES PLOMBEES :

L'essence normale ou super est préparée au sein de la RHM2 en faisant un mélange de deux constituants de base réformât et gasoline et une quantité de plomb tétra éthyle (PTE) pour avoir le nombre d'octane voulu.

- Reformât : c'est le produit obtenu après réformation de la coupe naphta du topping par le reforming catalytique.
- Gasoline : c'est la phase hydrocarbure liquide obtenue après condensation du gaz de tête de la colonne de stabilisation DA 203 afin d'ajuster sa TVR.

II.3.1 Caractéristiques des deux constituants de base :

Lors d'une préparation d'essence, celui qui est chargé de cette tâche doit disposer de certaines données afin de déterminer la qualité de chaque constituant pour avoir une qualité donnée d'essence à préparer. Parmi ces données il doit connaître en premier lieu le NO du réformât et la densité de la gasoline.

Le tableau (II.7) montre les caractéristiques de ces deux constituants de base.

Caractéristiques	Reformât		Gasoline (hiver)		Gasoline (été)	
	Design	Actuel	Design	Actuel	Design	Actuel
D_4^{15}	0.7917	0.7700	0.6683	0.6666	0.6732	0.6754
PI-PF	44-158	43.5-186.5	25-98	27-106	41-98	30-108
TVR	0.273	0.39	1.02	1.15	0.75	1.05
NO	95	88.3	68.2	-	64.5	

Tableau (II-7): spécifications des deux constituants de base.

II.3.2 Préparation :

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

L'essence est préparée en mélangeant réformât, gasoline et PTE {plomb tétra éthyle $(Pb(C_2H_5)_3)$ } pour avoir le nombre d'octane voulu.

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

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



$$N_m = N_{rf} \cdot X + N_G (1 - X)$$

N_m : nombre d'octane du mélange.

N_{rf} : nombre d'octane du réformât éthyliée.

N_G : nombre d'octane du gasoline éthyliée dans le mélange.

X : fraction volumique du réformât dans le mélange.

Les deux NO dans le cas éthyliée sont obtenus par les deux diagrammes représentés par l'annexe A.

En fixant un taux d'éthylation qui est généralement en fonction de l'essence à préparer, il varie pour une essence normale entre 0.2 à 0.4 ‰ et entre 0.4 et 0.6 ‰ pour une essence super.

- A un NO donné du réformât et taux d'éthylation fixé on tire le NO du réformât éthyliée.
- A une densité donnée de la gasoline et un taux d'éthylation fixé, on tire le NO de la gasoline éthyliée dans le mélange.

La procédure suivant pour réaliser le mélange comporte les étapes suivantes :

- Déterminer la quantité de réformât et de la gasoline.
- Disposer les vannes sur la ligne de sortie réformât du bac.
- Disposer les vannes sur la ligne entrée essence du bac à préparer.
- Disposer la vanne d'aspiration de la pompe GA 902A/B.
- Démarrer la GA 902A/B.
- Ouvrir la HICV 901 en fonction de la pression de refoulement de la pompe GA 902A/B.
- Préparer le circuit d'éthylation à partir de la GA 902A/B.
- Démarrer la GA 903.
- Disposer le circuit pour obtenir la dépression nécessaire.
- Transvaser la quantité de réformât qui est déjà déterminé.
- Afficher la quantité de P.M50 (PTE) à injecter pendant la préparation.



II.3.3 Quantité de PTE injectée :

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

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

Où :

Q_{PTE} : quantité de PTE en litres.

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

%PTE : taux d'éthylation en %.

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

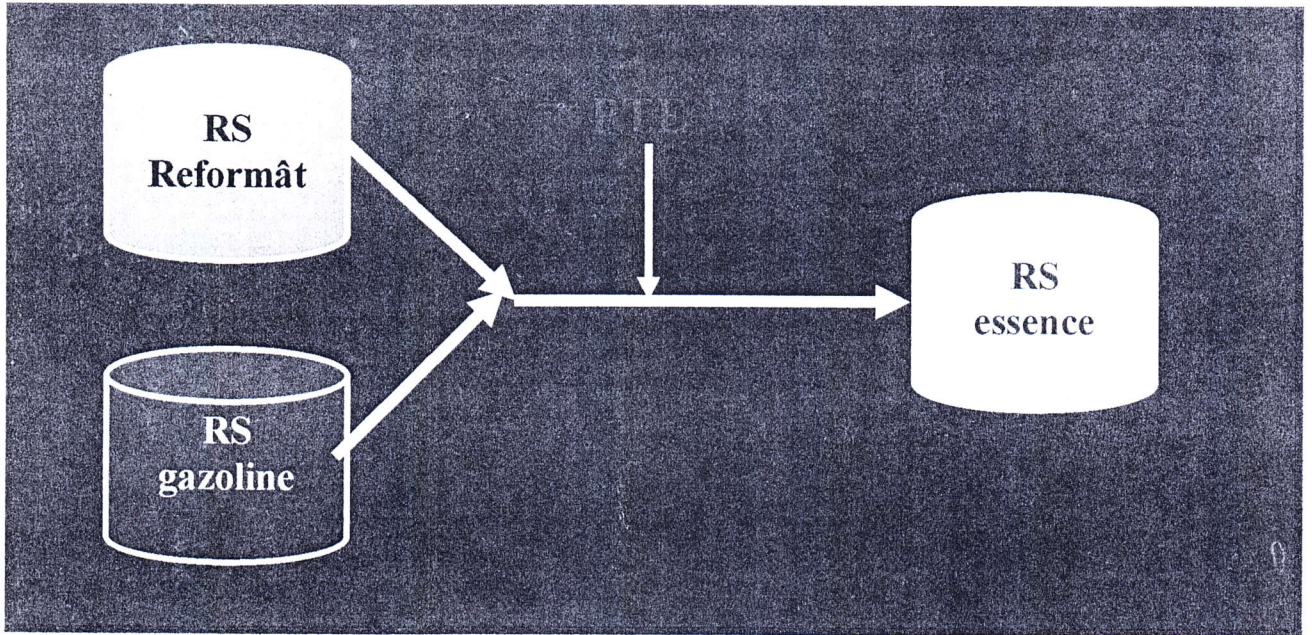


Figure (II.4) : schéma de fabrication de l'essence



CHAPITRE III
PARTIE CALCUL



I. PROBLEMATIQUE :

PROBLEME 1 : LA QUALITE DES ESSENCES A PRODUIRE.

L'élimination de PTE des essences se traduit par des pertes d'indice d'octane de plusieurs points comme indiqué dans le tableau (III.1):

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

Tableau (III.1) : influence du PTE sur l'indice d'octane

PROBLEME 2 : QUALITE DES PRODUITS DE PREPARATION.

La fabrication de l'essence à la RHM2 s'effectue à partir d'un mélange (réformât/gasoline) additionné au PTE, si ce dernier est éliminé ; il est impossible d'obtenir une essence sans plomb de NO = 95, la solution envisagée consiste à modifier la qualité des produits de base pour la fabrication d'une essence de qualité. Le tableau (III.2) illustre qu'actuellement les caractéristiques du réformât et du gasoline ne conviennent pas à la fabrication de l'essence sans plomb.

La fabrication de l'essence sans plomb nécessite la modification qualité/quantité des constituants de base : La Méthode de Calcul employée pour déterminer les proportions des tableau (III.2) est La loi linéaire du mélange :

$$NO_E = X_{rf} * NO_{rf} + NO_G * X_G \quad , \text{ Avec}$$

rf : réformât

G : gasoline

E : essence

$$\text{et : } 1 = X_{RF} + X_G$$

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

X_G : fraction volumique de la gasoline dans le mélange.

La procédure de calcul passe par les étapes suivantes :



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

On résume les résultats de calcul dans le tableau (III.2) :

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

Tableau (III.2)

- Cas 1 : représente le cas design du réformât et la gasoline produites actuellement.
- Cas 2 : représente le mélange réformât + isomirât
- Cas 3 : représente le mélange réformât "après le changement du catalyseur" + gasoline (hiver).
- Cas 4 : représente le mélange réformât "après le changement du catalyseur" + gasoline (hiver).
- Cas 5 : représente le mélange réformât "après le changement du catalyseur" + gasoline (été).
- Cas 6 : représente le mélange réformât "après le changement du catalyseur" + isomirât.



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

PROBLEME 3 : PERFORMANCE DU CATALYSEUR RG451.

Le tableau (III.3) montre clairement la limite de performance de RG451 avec les paramètres de design par rapport au cas recherché.

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

Tableau (III.3) : les performances du catalyseur actuel RG 451

II. OBJECTIF DE L'ETUDE :

OBJECTIF 1 : APPLICATION DE LA NORME ISO 14000

C'est une norme environnementale qui exige l'élimination totale de PTE "plomb-tétraéthyle" injecté dans les essences à la fin de 2009 à cause de leurs impacts toxique sur l'environnement.

OBJECTIF 2 : FABRICATION DES ESSENCES SANS PLOMB CONFORMES A LA NORME

Le tableau (III.4) illustre les spécifications principales d'une essence sans plomb présente dans les normes Algérienne et internationales.

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

Tableau (III.4) : spécifications principales de l'essence sans plomb.



OBJECTIF 3 : SATISFACTION DES BESOINS DU MARCHE

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

La figure (III.1) montre l'évolution de la production de l'essence, et l'influence de l'introduction de l'essence sans plomb.

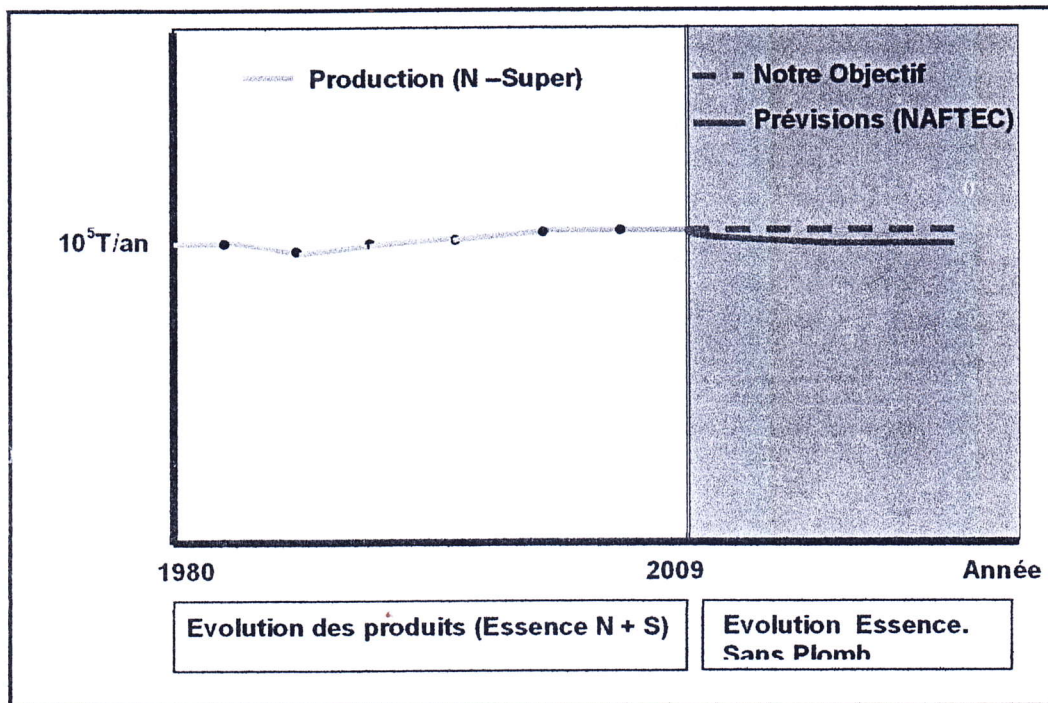


Fig (III.1) : l'évolution de la production de l'essence

OBJECTIF 4 : ORIENTATION VERS LE CHOIX LE PLUS ECONOMIQUE

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

Notre objectif est de produire l'essence sans plomb tout en minimisant le coût.



III. LES SOLUTIONS PROPOSEES :

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

- amélioration de la qualité du réformât par deux techniques différentes :
 - modifications des paramètres de marche de l'unité jusqu'à la haute sévérité.
 - Changement du catalyseur utilisé actuellement.
- ajout d'additifs autres que le PTE au mélange réformât + gasoline.
- Amélioration de la qualité de la gasoline en faisant passer à travers un procédé d'isomérisation.

la haute sévérité



III.1 LA MARCHÉ ACTUELLE A HAUTE SEVERITE :

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

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

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

↳ paramètres opératoires

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

↳ la charge catalytique :

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

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

III.1.1 PARAMETRES OPERATOIRES

1) augmentation de la température à l'entrée du réacteur :

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

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

Cette opération est limitée par des contraintes d'ordres cinétique et économiques .

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



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

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

Où :

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

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

E : énergie d'activation.

R : constante de gaz parfait.

T : la température de la réaction.

T_0 : la température de départ.

La figure (III.2) montre l'influence de l'augmentation de la température sur les vitesses des réactions désirables [2].

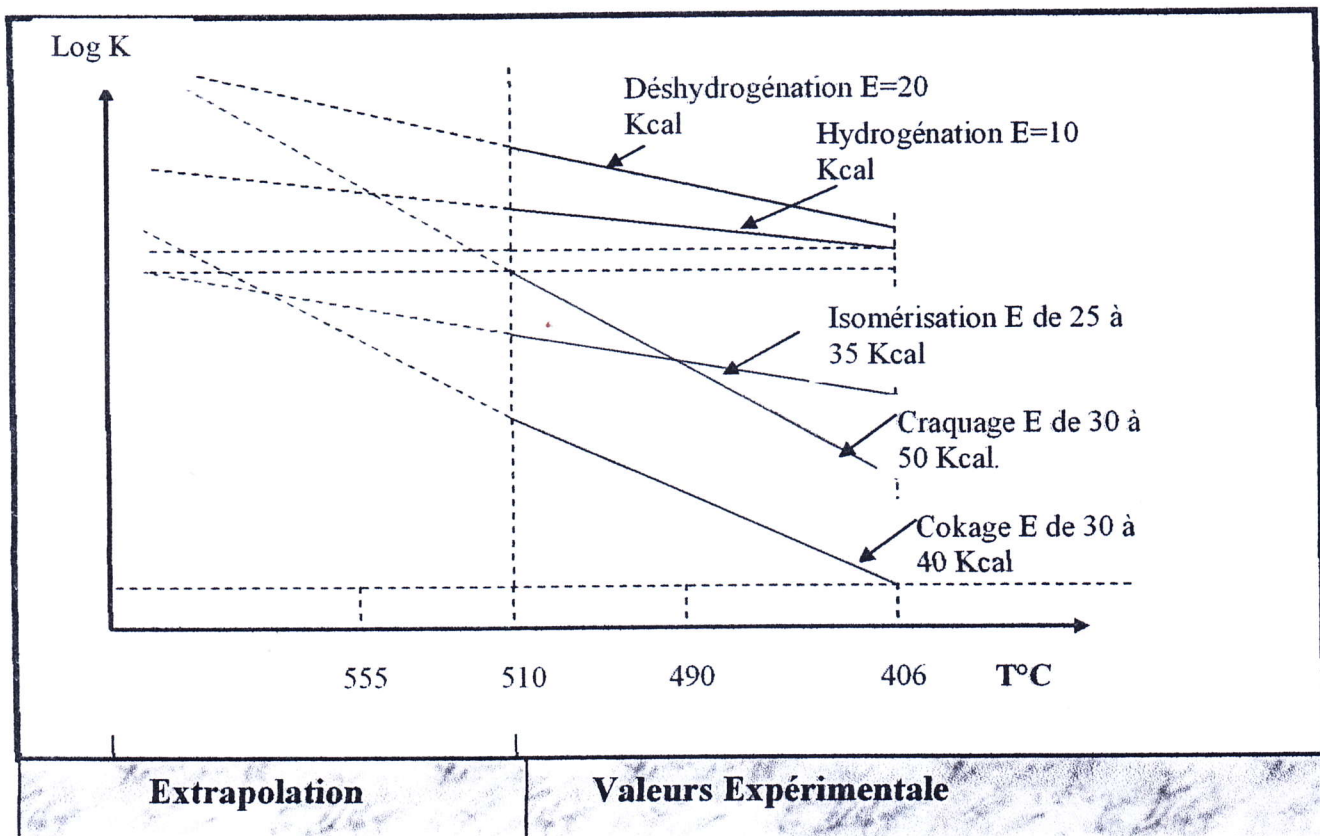


Fig. (III2) : l'évolution de la vitesse des réaction en fonction de la température

**Zone N° 01 : 406-490°C :**

La vitesse des réactions : déshydrogénation, hydrogénation, isomérisation et déhydro-cycliation est supérieure à la vitesse de craquage ceci explique l'augmentation de rendement en C_5^+ et l'indice d'octane.

Zone N°02 : 490- 555 °C :

L'augmentation de la température accélère les réactions de craquage par rapport à l'isomérisation à cause des énergies d'activation ceci influe sur les transformations :

Isomérisats -aromatiques.

Zone N°03 T > 555 °C :

Dans cette zone la vitesse des transformations (paraffine \longrightarrow aromatique) est négligeable par rapport à la vitesse de transformation (décomposition)

(Aromatiques \longrightarrow paraffines) on aura donc un faible rendement en C_5^+ d'autre part le cokage possède une énergie d'activation élevée. De ce fait la désactivation augmente si l'on opère à température élevée.

Il apparaît ainsi que l'énergie d'activation de l'isomérisation est de l'ordre de 25 Kcal/ mol, celle de la déshydrocyclisation environ 35 Kcal/ mol et celle du craquage 45 Kcal/ mol, ceci explique que lorsque le catalyseur est opéré aux températures supérieures au design, le craquage l'emporte sur les autres réactions, diminuant ainsi le rendement en réformât et l'indice d'octane.

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

Le tableau (III.1.1) nous donne une comparaison économique pour un passage de NO= 95 à NO=100 avec le catalyseur RG 451 est opéré à haute sévérité.

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

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

Tableau (III.1.1) : comparaison économique



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

D'après les résultats précédents, on peut conclure :

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

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

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

2) l'abaissement de débit de charge :

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

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

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

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

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

Méthode de calcul :

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

Cette méthode nous permet de dresser le tableau (III.1.2).



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

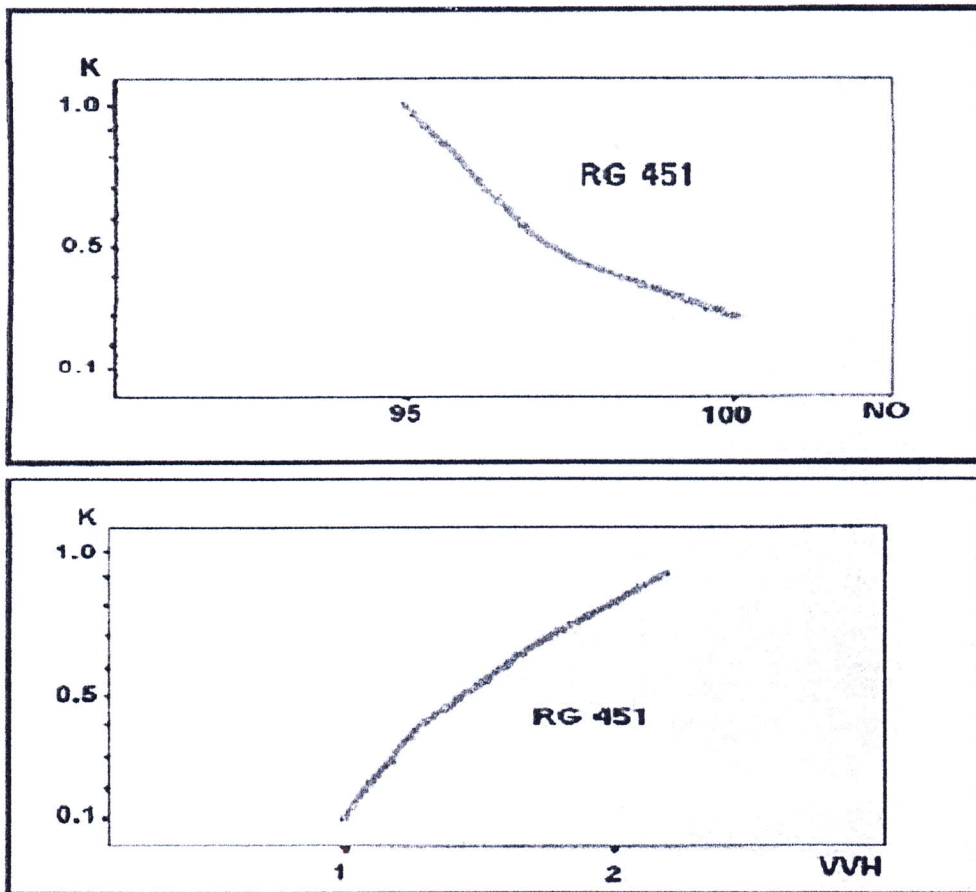
Tableau (III.1.2) : influence de l'abaissement de débit

↳ **Analyse des résultats :**

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



COURBES DE PERFORMANCE RG 451



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

Fig (III.3) : Courbes de performance de RG 451



3) augmentation de la charge catalytique :

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

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

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

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

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

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

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

Le tableau (III.1.3) nous donne les distributions "catalyseur, alumine", volume de vide dans chaque réacteur et la quantité du catalyseur supportée par les réacteurs.

Réacteurs	K801	K802	K803
Alumine $\phi^{3,4}$ m ³	0.324	0.59	0.393
Alumine $\phi^{1,4}$ m ³	0.27	0.374	0.348
Catalyseur m ³	1.34	2.26	5.41
Alumine $\phi^{3,4}$ m ³	0.231	0.334	0.471
Volume occupé m ³	2.183	3.558	6.622
Volume totale m ³	2.7	4.41	7.52
Volume vide m ³	0.517	0.852	0.898
Densité de remplissage kg/ m ³	750	750	750
Quantité de catalyseur ajoute (kg)	387.75	639	673.5
Quantité initiale du catalyseur (kg)	1050	1750	4060
Quantité totale du catalyseur en kg	8510.25		

Tableau (III.1.3) : distributions "catalyseur, alumine" avec le catalyseur RG 451



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

On constate que les réacteurs peuvent supporter une quantité de 8510.25 kg qui représente 124.96 % \approx 125 % de la charge catalytique initiale.

b) contrainte économique :

Le tableau (III.1.4) montre l'influence de l'augmentation de la charge catalytique pour un débit fixe sur la vitesse spatiale, l'indice d'octane et la durée de cycle.

La quantité initiale du catalyseur : 6810 kg

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

Tableau (III.1.4) : l'influence de l'augmentation de la charge catalytique

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



le changement du catalyseur



II.2 LE CHANGEMENT DU CATALYSEUR :

↳ CHOIX DU CATALYSEUR :

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

A) données liées à la charge traitée :

% Pvol	% Nvol	% Avol	K _{UOP}	ASTM	D ₄ ¹⁵	TVR	% Soufre
60.00	30.00	10.00	11.8	80 - 170	0.743	0.45	0.5

B) données liées aux paramètres de marche :

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

C) données liées au produit (Réformât) :

Indice d'octane	Densité	Tension de vapeur
100 - 105	0.770	0.45 bars

D) données liées à la morphologie du catalyseur :

Les propriétés catalytiques :

□ Propriétés texturales :

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

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

□ Propriétés structurales :

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

En général : - **Pt/Rh** = 1 pour les charges non sulfurés.

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



↳ LES CATALYSEURS COMMERCIAUX :

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

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

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

Leurs caractéristiques sont regroupées dans le tableau (III.2.1) :

	Diamètre (mm)	Surface spécifique (m ² /g)	Volume poreux totale (cm ³ /g)	Teneur PT% massique	Teneur Rh % pd	Densité de remplissage (kg/l)
RG 482 1.2	1.2	220	0.6	0.3	0.3	0.6
RG 482 1.6	1.6	220	0.6	0.3	0.3	0.6
RG 492	1.2	210	0.6	0.3	0.6	0.6
RG 582 1.2	1.2	210	0.6	0.3	0.3	0.6
RG 582 1.6	1.6	210	0.6	0.3	0.3	0.6
RG 682 1.2	1.1-1.3	100-350	0.5-0.62	0.27	0.40	0.67

Tableau (III.2.1): caractéristiques des catalyseurs de reforming



SELECTION DU CATALYSEUR

Le tableau (III.2.2) donne une sélection technico-économique entre les catalyseurs proposés

Catalyseurs		RG482 1.2	RG482 1.6	RG492	RG582 1.2	RG582 1.6	RG682 A 1.2
La charge	sulfure	0	0	1	0	0	1
Produit	NO > 95	1	1	1	1	1	1
P- opératoire Supportable par le catalyseur	450 – 540 °C	1	1	1	1	1	1
	25 bars	1	1	1	1	1	1
Morphologie	Ø de grain	1	0	1	1	0	1
	S. spécifique	1	1	0	0	0	1
Cycle	10 – 12 mois	0	0	0	0	0	1
Sélection		05 Pt	04 Pt	05 Pt	04 Pt	03 Pt	07 Pt

Tableau (III.2.2) : la sélection du catalyseur de changement

Nous avons affecté 1 point si la propriété est bonne et 0 si elle est mauvaise on voit ainsi que le catalyseur adéquat est le RG 682A 1.2 ce catalyseur possède les spécifications présentées dans le tableau (III.2.3):

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

Tableau (III.2.3) : les propriétés physiques et chimiques du catalyseur sélectionné



↳ LA MISE EN ŒUVRE DU CATALYSEUR RG 682A 1.2 :

Les conditions opératoires :

↳ La nature et le débit de charge.

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

↳ La pression moyenne entrée réacteur $P = 25$ bars.

Les conditions opératoires recherchées.

La température entrée réacteur "la température des réactions".

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

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

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

↳ LES PARAMETRES DE MARCHE DE L'UNITE REFORMING AVEC

RG 682A 1.2 :

Le tableau (III.2.4) montre les paramètres de marche de l'unité reforming avec le nouveau catalyseur pour :

NO = 92 et

$A + 0.85N = 35.5$



Débit de charge	12	T/ an
Pression de service	25	bars
Pression de séparation	20	bars
Température		
SOR(débit de cycle)	493	°C
EOR (fin de cycle)	512	°C
H ₂ /HC (fraction molaire)	7*	
Température de séparateur	40	°C
Volume total des catalyseurs	9.02	m ³
Quantité totale du catalyseur	6.13	tonne
VVH	1.97	h ⁻¹

Tableau (III.2.4) : les paramètres de marche de l'unité 800 avec le catalyseur RG682A 1.2

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

↳ ADAPTATION DU RG 682A 1.2 AU PROCESS ACTUEL :

↳ LA CHARGE CATALYTIQUE.

La quantité du catalyseur totale :

Qtte : quantité du catalyseur en kilogramme.

Φ : débit massique en kilogramme par heure.

VVH : la vitesse spatiale en heure -1

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

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

On aura : **Qtte = 6130 Kg**

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

Le tableau (III.2.5) donne la répartition de la charge catalytique entre les réacteurs K801, K802, K803.



Réacteurs	K801	K802	K803
Distribution	15 %	25 %	60 %
Qtte totale	6130 Kg		
Qtte du catalyseur [Kg]	919.5	1532.5	3678

Tableau (III.2.5) : la répartition de la charge catalytique entre les trois réacteurs

↳ LES CONTRAINTES LIEES AU PROCESS ACTUEL

La capacité des réacteurs :

D'après le tableau (III.2.6) ci-dessous, on constate que les réacteurs K 801, K 802 et K 803 ont les volumes qui peuvent supporter cette quantité du catalyseur (6130 Kg).

Réacteurs	K 801	K 802	K 803
Qtte du catalyseur [Kg]	919.5	1532.5	3678
Densité de remplissage [Kg/l]	0.67		
Volume occupé (m ³)	1.372	2.287	5.489
Volume total	2.7	4.41	7.52

Tableau (III.2.6) : la quantité du catalyseur dans chaque réacteur

Le volume total de support :

La distribution des supports d'alumine dans les réacteurs K 801, K 802, K 803 est donnée par le tableau (III.2.7) :

Réacteurs	K 801	K 802	K 803
Alumine 3/4" (m ³)	0.342	0.59	0.393
Alumine 1/4" (m ³)	0.270	0.374	0.348
Alumine 3/4" (m ³)	0.231	0.34	0.471
Alumine total (m ³)	0.843	1.304	1.212
Volume vide (m ³)	0.485	0.819	0.819

Tableau (III.2.7) : La distribution des supports d'alumine dans les trois réacteurs



↳ LES CONTRAINTES LIEES AU TYPE DE PROCEDE

Pour fabriquer une essence sans plomb de NO = 95 et TVR = 0.65 avec un gasoline de NO = 64.5, TVR = 0.75 (cas été) il faut un réformât de NO = 105. L'obtention de ce réformât n'est possible qu'avec les nouveaux procédés (lit mobile – régénération continue),

Mais aussi on peut aller à un réformât de NO de 100 avec le RG682A 1.2 si on augmente la température d'entrée réacteur. Pour cela on a estimé qu'une augmentation de la température de 2.4 °C entraîne une augmentation de l'indice d'octane de 1, c'est à dire l'obtention de réformât de NO=100 nécessite une température à l'entrée du réacteur égale à 512.2°C au début de cycle et 531.2°C en fin de cycle si on fixe les paramètres cités précédemment.

Dans notre cas et pour éviter ce choix on propose l'injection du butane dont les caractéristiques sont regroupés dans le tableau (III.2.8).

L'injection du butane dans l'essence sans plomb est justifié par le fait qu'il possède un nombre d'octane élevé et une TVR importante qui permettra d'ajuster la TVR du mélange.

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

Tableau (III.2.8) : spécification du butane GPL.

La quantité du Butane à ajouter :

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

Données de calcul

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



Méthode de calcul : loi linéaire de mélange

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

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

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

Résultats obtenus :

Le tableau suivant nous donne les quantités annuelles (réformât, gasoline, Butane) nécessaires pour fabriquer une essence sans plomb.

Produits		NO	TVR	d_4^{15}	% Vol	Qtte (m ³ /an)	Qtte total (m ³ /an)	Qtte (T/an)
Es .Sans plomb		95	0.65	0.75	100		111839	83879
Réformât	Hiver	100	0.45	0.77	83	54148.72	92826.37	71476.3
	Eté	100	0.45	0.77	83	38677.65		
Gasoline	Hiver	68.2	1.02	0.6683	14.5	9459.715	15797.26	10588.36
	Eté	64.5	0.75	0.6732	13.6	6337.543		
Butane	Hiver	96.2	5.2	0.57	2.5	1630.985	3215.371	1832.761
	Eté	96.2	5.2	0.57	3.4	1584.386		

ESTIMATION DES PARAMETRES EN DEBUT ET FIN DE CYCLE :

a) *Les effluents du réacteur :*

Le tableau (III.2.9) donne la composition des effluents à la sortie du réacteur en pourcentage massique.

SOR : début de cycle

EOR : fin de cycle



<i>Composant</i>	<i>% massique en</i>	
	<i>SOR</i>	<i>EOR</i>
H ₂	2.0	1.8
C ₁	1.6	1.8
C ₂	2.4	2.5
C ₃	3.3	3.7
I C ₄	1.9	2.1
N C ₄	2.5	2.6
C ₅ ⁺	86.4	85.4
C ₅ ⁺ (vol%)	82.1	81.1

Tableau (III.2.9) : la composition des effluents à la sortie du réacteur

a) la pureté de gaz de recyclage :

les études de performance montre que le pourcentage de l'hydrogène dans le gaz de recyclage au débit de cycle est égale à 82.1 % (en volume) mais en fin de cycle est égale à 79.3 % (en volume).

b) température entre au réacteur :

le tableau (III.2.10) donne la température à l'entrée et à la sortie du réacteur en débit en fin de cycle.



Début de cycle (SOR)			
	Température entrée réacteur	Température sortie réacteur	ΔT
Réacteur 1	493	437	56
Réacteur 2	493	473	20
Réacteur 3	493	484	9
Fin de cycle (EOR)			
Réacteur 1	512	462	50
Réacteur 2	512	494	18
Réacteur 3	512	504	8

Tableau (III.2.10) : estimation de la température à l'entrée et à la sortie du réacteur

d) La durée de cycle :

La durée de cycle de la nouvelle charge RG 682A-1.2 est de ≈ 40 mois pour donner un réformat de NO = 92.

↳ **PARTIE ECONOMIQUE**

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

Le tableau (III.2.11) donne le coût du catalyseur avec / sans récupération de platine (RG 451).

	Quantité Kg	Prix	Coût
RG 682A 1.2	6195	18000.00 €/To	554562.76 €
Le coût de RG 682A 1.2 sans récupération de Pt/RG 451			554562.76 €
Platine / RG 451	22.085	24051.00 €/kg	531166.335 €
Platine récupérable	20.980	24051.00 €/kg	504589.98 €
PTE (design)	180 T/an	11316.057 €/To	2036890.347 €
PTE (2004)	160 T/an	-	1422404.5442 €

Tableau (III.2.11) : évaluation économique

Il apparaît d'après ces données que la substitution du RG 451 par le RG 682A soit une opération rentable économiquement. En effet, avec récupération du platine du RG451, on arrive à gagner (14174072.8 €) et sans récupération de platine l'économie est de (13669482.8 €) annuellement.



l'isomérisation



III-3-ISOMERISATION :

La préparation des essences s'effectue à partir du mélange entre une charge du naphta traitée (qui est le réformât) et la Gasoline additionnée de PTE. Lorsqu'on cherche à produire une essence sans plomb, le PTE n'est plus additionnée au mélange, ce qui génère un produit non conforme aux normes (NO faible). En effet, le mélange de réformât à NO=100 avec la Gasoline à NO=64.5 ne permet pas d'atteindre un NO du mélange égale à 95 (en respectant la norme concernant la TVR).

II-3-1-Les catalyseurs d'isomérisation:

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

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

Le tableau (III.3.1) résume les conditions opératoires et les performances des deux types de catalyseurs :

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

Tableau (III.3.1) : conditions opératoires et performances des deux types de catalyseurs

III-3-2-Les procédés utilisées:

A chaque type de catalyseur correspond un schéma de procédé.

↳ Procédé sans recyclage :

Avec le catalyseur Pt/Al₂O₃, le procédé doit notamment comporter des sécheurs sur la charge et sur l'Hydrogène pour éliminer les quelques traces d'eau et une injection de chlore en continue pour maintenir la teneur en chlore du catalyseur. Les composés chlorés les plus couramment



utilisés sont CCL_4 ou C_2CL_4 . Le mélange est chauffé puis entre dans un réacteur, l'effluent qui sort au bas de ce dernier est récupéré dans un ballon de flash.

L'isomérisat séparé du gaz de recyclage entre dans une colonne de stabilisation. Une quantité retourne vers la colonne pour assurer le rebouillage et l'autre partie après refroidissement est envoyée vers stock [6].

Les vapeurs de tête sont condensées puis entrent dans un ballon de flash pour séparer la phase vapeur de la phase liquide. Il existe un ballon laveur qui est également installé pour éliminer l'acide chlorhydrique présent dans les gaz, voir la figure (III.4).

↳ Procédé avec recyclage :

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

Afin de pouvoir recycler les n-paraffines non transformés et éventuellement les isomères mono branchés, il faut séparer ces composés des isomères débranchés [6].

↳ Procédé avec recyclage partiel :

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

La charge mélangée avec le gaz de recyclage provenant du compresseur entre dans un réacteur d'isomérisation. L'effluent mélangé avec l' H_2 et chauffé puis entre dans un ballon de flash pour séparer l'hydrogène de recyclage de l'isomérisat qui est récupéré dans une colonne de stabilisation. Une quantité de ce dernier retourne vers la colonne et l'autre partie après refroidissement envoyée vers stock. Les vapeurs de tête entrent dans un ballon de flash après la condensation pour séparer la phase liquide de la phase vapeur, voir la figure (III.5).

↳ Procédé avec recyclage total :

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

L' H_2 et les n-paraffines non converties sont mélangés avec la charge puis entrent dans un réacteur d'isomérisation. L'effluent mélangé avec l' H_2 entre dans un ballon de séparation.

La désorption des n-paraffines adsorbées sur le tamis est réalisée à l'aide de l'hydrogène chaud.

L'isomérisat qui sort au bas de la colonne est divisé en deux parties. Une assure le rebouillage et l'autre refroidie puis envoyée vers stock.

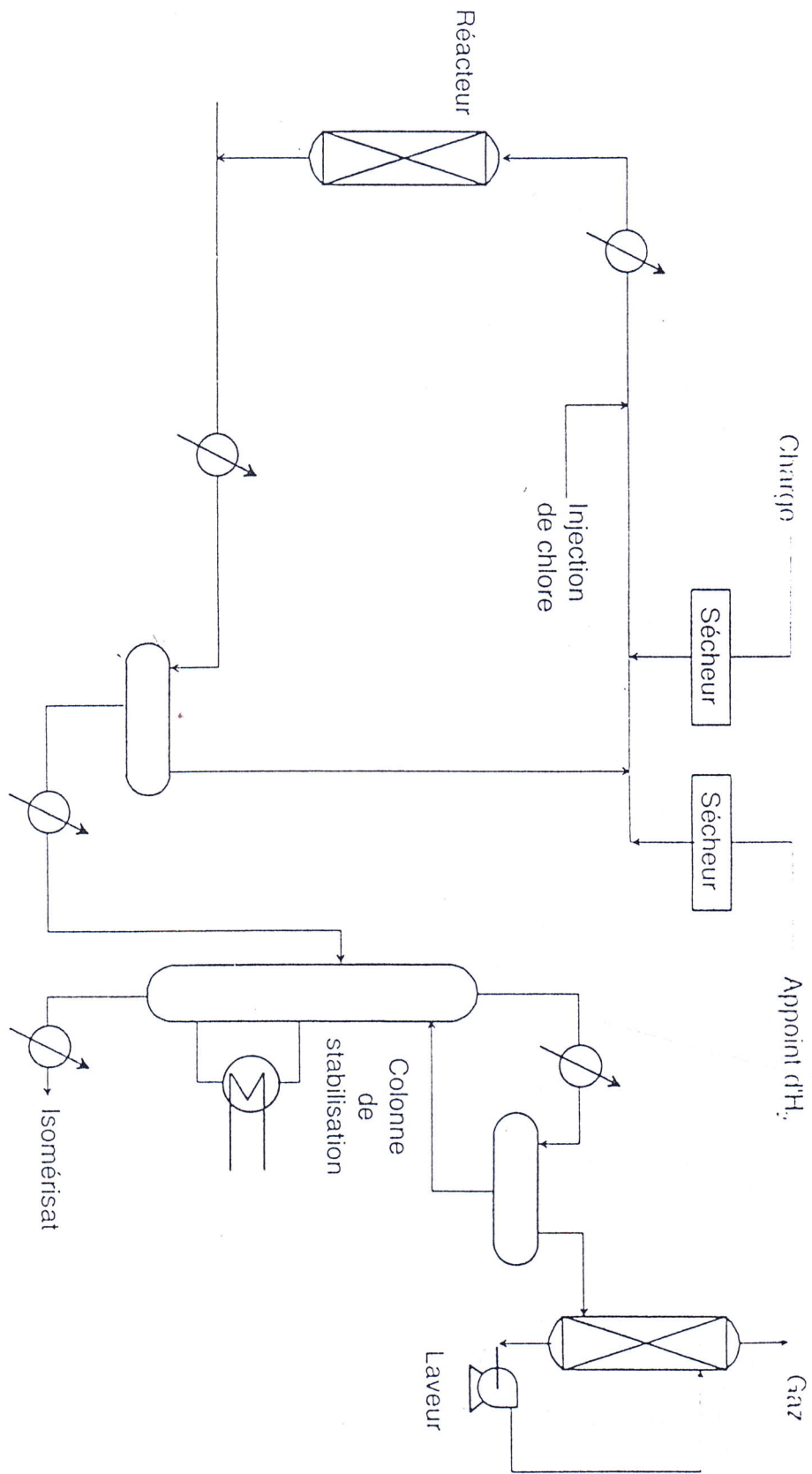


Figure (III.4) schéma de procédé pour l'isomérisation sur catalyseurs Pt/Al₂O₃ chlorée

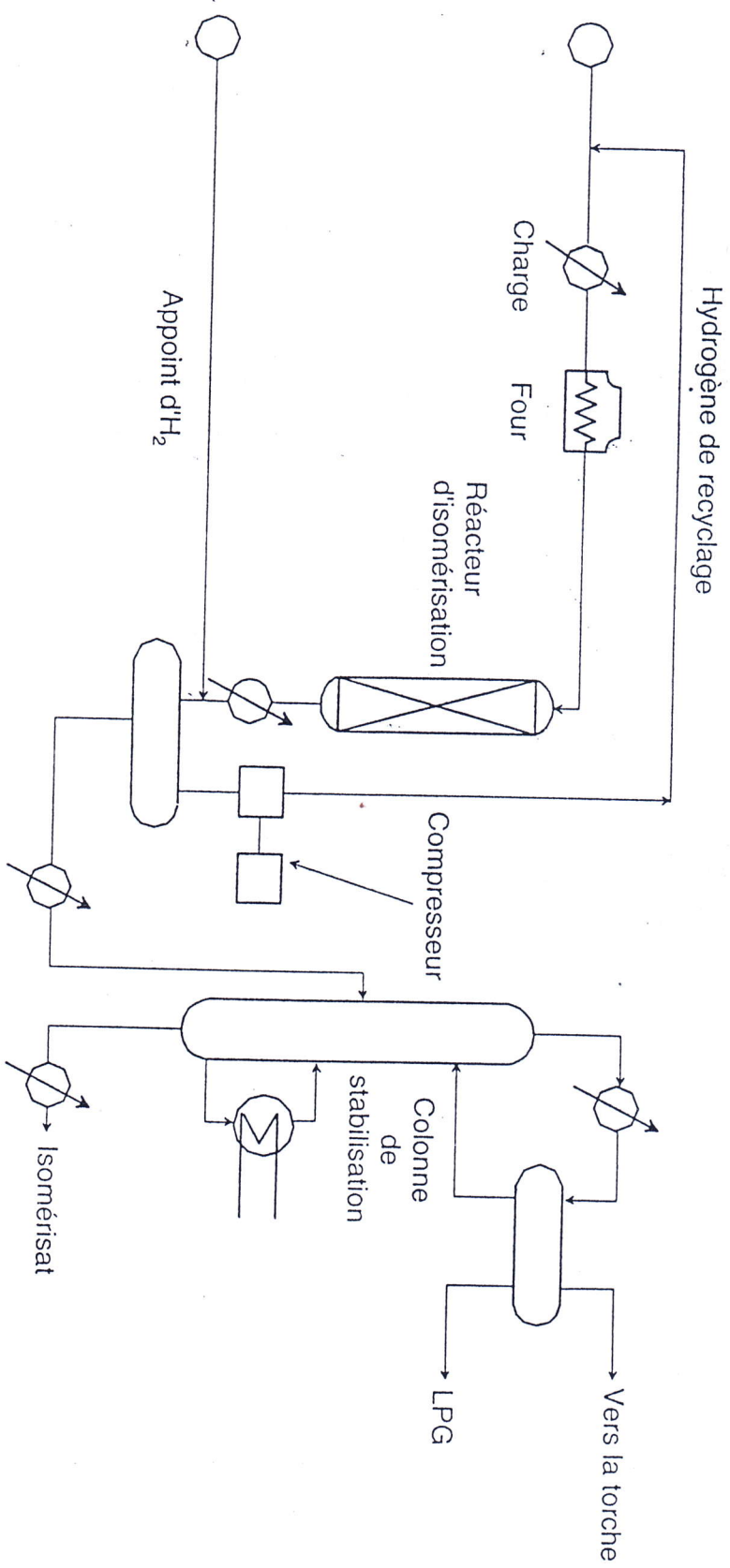


Figure (III.5) schéma de procédé pour l'isomérisation sur catalyseurs zéolithiques avec recyclage partiel

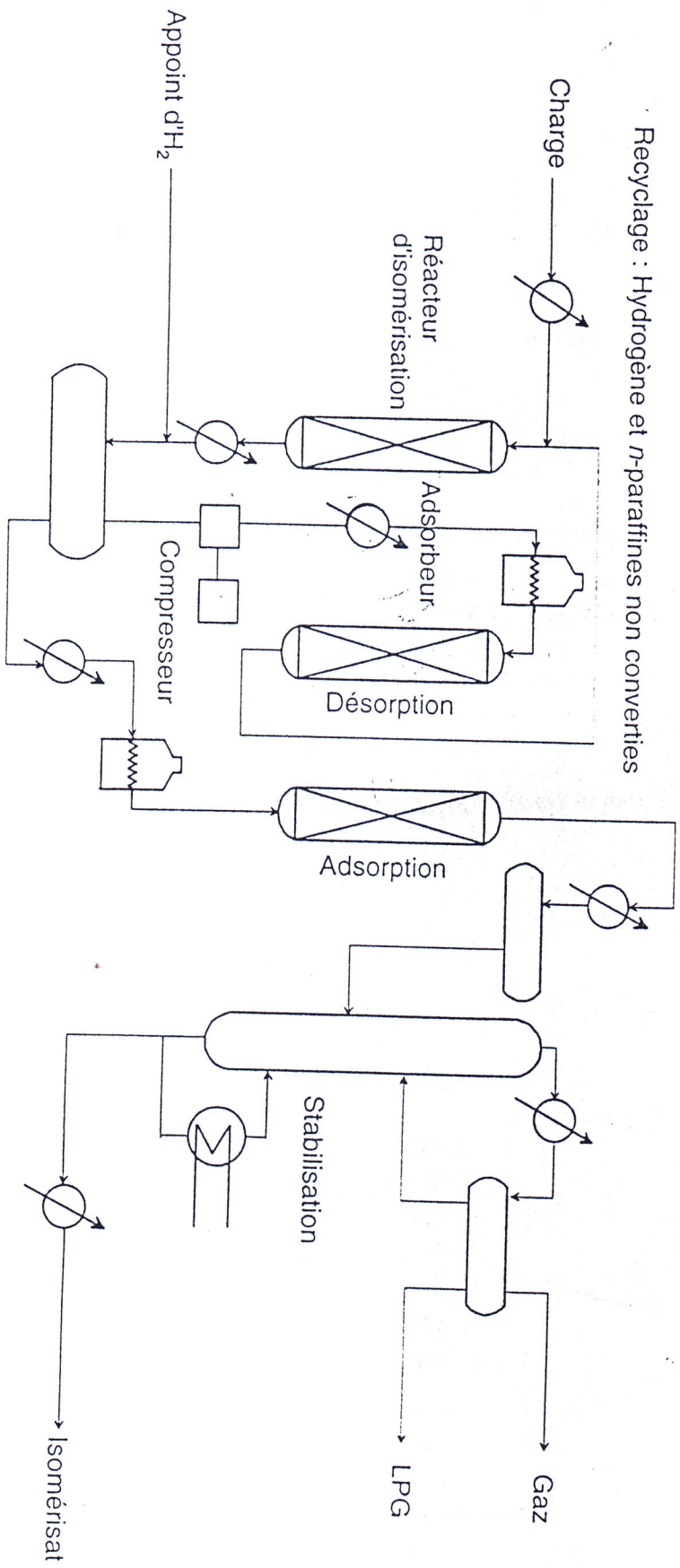


Figure (III.6) schéma simplifié du procédé TIP (Total Isomerization Process) avec recyclage total



les vapeurs de tête entrent dans un ballon de séparation après la condensation pour séparer la phase liquide de la phase vapeur, voir la figure (III.6) [6].

III-3-3-1. L'unité d'isomérisation RHM2 :

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

a-La charge :

On cite comme charge pour l'unité d'isomérisation à RHM2 la Gasoline produite de l'unité topping.

Le tableau (III.3.2) regroupe les données concernant la composition de la Gasoline.

<i>constituants</i>	<i>Gasoline % pd</i>
n-paraffines	47,49
i-paraffine	35,37
naphtènes	12,99
aromatiques	4,16

Tableau (III.3.2) : la composition de la Gasoline de l'RHM2

Il apparaît de ce tableau que globalement la Gasoline contient des fractions massiques de paraffines normaux beaucoup plus importantes que celles des isoparaffines. Ainsi, l'opération d'isomérisation constitue un procédé approprié pour l'amélioration de l'indice d'octane de la Gasoline.

b-Bilan qualitatif de la charge :

les procédés d'isomérisation sont relativement flexibles vis-à-vis des charges utilisées qui sont C₅ et C₆.

Le tableau (III.3.3) regroupe les données concernant l'analyse chromatographique de la Gasoline RHM2 et la figure (III.7) représente le profile de composition de la charge.

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

Tableau (III.3.3) : analyse chromatographique « Gasoline RHM2 »

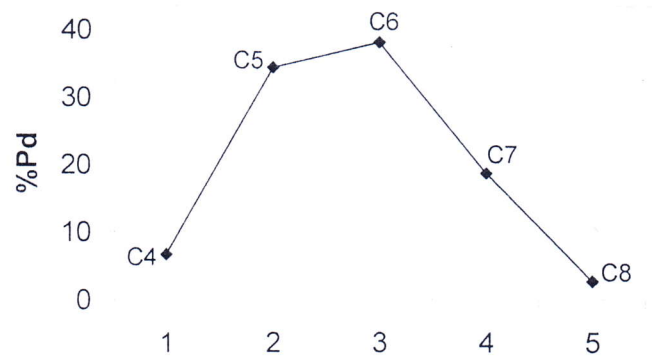


Figure (III.7) Profil de la composition de la gasoline

D'après le tableau et la courbe on constate que la Gasoline contient une quantité importante de C_5 et C_6 (72,28 %). La présence de ces composés nous permet d'obtenir une bonne qualité d'isomérat.

c-La qualité du réformât disponible :

Le naphta était traité par un procédé de reforming. Actuellement, au niveau de la RHM2 le NO maximal de réformât peut atteindre 95 et le tableau suivant (III.3.4) collecte des calculs qui illustrent la validité d'utilisation du réformât de RHM2 avec l'isomérat pour obtenir une essence sans plomb conforme aux normes.

Pour calculer les grandeurs de ce tableau on a appliqué la loi linéaire du mélange

$$NO_E = NO_{rf} \cdot X_{rf} + NO_I \cdot X_I$$

Avec

E : essence

rf : réformât

I : isomérat

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

X_I : fraction volumique d'isomérat dans le mélange

La méthode de calcul passe par les étapes suivantes :

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



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

Tableau (III.3.4) : la variation du X_{rf} en fonction du NO_{rf}

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

d-La qualité d'isomérisat à produire :

Le tableau (III.3.5) regroupe les caractéristiques des essences sans plomb à produire et le réformât obtenu après changement du catalyseur. Et le tableau (III.3.6) regroupe les propriétés de l'isomérisât à produire.

caractéristiques	Essence sans plomb à produire	réformât
Indice d'octane	95	97
Densité	0,73 à 0,78	0,77
TVR	0,65	0,450

Tableau (III.3. 5) : caractéristiques des essences sans plomb et du réformât

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

$$NO_E = NO_{rf} \cdot X_{rf} + NO_I \cdot X_I \dots\dots(1)$$

$$TVR_E = TVR_{rf} \cdot X_{rf} + TVR_I \cdot X_I \dots(2)$$

$$d_E = d_{rf} \cdot X_{rf} + d_I \cdot X_I \dots\dots\dots(3)$$

Avec :

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

X_I : fraction volumique d'isomérisat dans le mélange

La méthode de calcul passe par les étapes suivantes :

Puisque la densité de l'isomérisât change très peu en fonction du procédé employé, nous avons retenu la valeur design.



- à partir de l'équation (3), calculer X_1 et X_{ref}
- fixer la valeur de NO_{ref} et NO_I
- calculer la valeur de NO_I par l'équation (1).
- calculer la valeur de TVR_1 par l'équation (2).

Indice d'octane	Densité	TVR	X_{rf}	X_i
85	0,65	0,72	0,8334	0,1666

Tableau (III.3.6) : la qualité d'isomérat à produire

Après les calculs on constate que la TVR du mélange est inférieure à 0,65 bars, donc pour régler la TVR d'essence sans plomb produite on recommande une injection d'une quantité de Butane dont les spécifications sont regroupées dans le tableau (III.2.8)

e-La quantité de Butane ajouter :

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

Données de calcul :

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

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

$$NO_m = \sum NO_i X_i$$

$$TVR_m = \sum TVR_i X_i$$

$$d_m = \sum d_i X_i$$

Avec :

m : mélange

i : constituant

Le tableau (III.3.7) nous donne les quantités des 3 produits nécessaires pour fabriquer une essence sans plomb conforme aux normes.



Produit	NO	TVR(bars)	densité	% Volumique	Qtte (t /an)
Essence sans Plomb	95	0,65	0,73 à 0,78	100	111838,67
Réformât	97	0,45	0,77	80.58	100512,98
Isomérat	85	0,72	0,65	16.12	18028,39
Butane	96,2	5,2	0,570	3.29	90119,60

Tableau (III.3.7) : les quantités des trois produits nécessaire

f-Bilan quantitatif de la charge :

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

Les grandeurs du tableau (III.3.8) ont été calculées à partir du rendement et de la quantité d'isomérat nécessaire

Isomérisation (t/an)	procédés	Gasoline (t/an)
18028,39	NO = 80, $\eta = 98,3$	18340,17
18028,39	NO = 85,5, $\eta = 97,7$	18452,80
18028,39	NO = 90, $\eta = 97,3$	18528,67

Tableau (III.3.8) : la quantité de la Gasoline en fonction de la quantité d'isomérat à produire

La production annuelle de la Gasoline à RHM2 est environ 150000 t/an (voir bilan annuel 2004 annexe B). Cette quantité est largement suffisante pour produire la quantité d'isomérisat désirée.

**III.-3-4-Aspect économique de l'isomérisation :**

Les données économiques des unités d'isomérisation pour une charge de 1t/ an sont rassemblées dans le tableau (III.3.9) :

.Procédé	Sans recyclage	Avec R. partielle	Avec R. totale
Capacité (t /an)	1	1	1
Investissement (M €)	42	75	93
Consommation pour une tonne de charge			
Hydrogène (t)	0,005	0,01	0,01
Vapeur (t)	0,14	1,27	2,46
Electricité (kwh)	20	34,2	77
Eau (m³)	3,9	5,2	9,2

Tableau (III.3.9) : données économiques des unités d'isomérisation

Le coût de l'unité d'isomérisation au RHM2 est donné dans le tableau (III.3.10) :

Procédé	Sans recyclage	Avec R. partielle	Avec R. totale
Capacité (t/an)	18340.17	18452,80	18528,67
Investissement (M€)	774505.38	1388204.1	1723187.7
Consommation des unités			
Hydrogène (t)	917	184.528	1885.28
Vapeur (t)	2567.62	23435.05	463780.52
Electricité (kwh)	366803.4	631085.76	14516707.59
Eau (m³)	71526.67	95954.56	1734463.76

Tableau (III.3.10) : données économiques de l'unité de RHM2

III.3.5 Choix de procédé:

↳ Comparaison entre les trois procédés commerciaux :

Le tableau (III.3.11) nous donne une comparaison entre les trois procédés.

Les critères de choix	Sans recyclage	Avec R. partielle	Avec R. totale
Essence sans plomb (t/an)	83879	83879	83879
Indice d'octane	95	95	95
<i>Réformât disponible (t/an)</i>	<i>52847</i>	<i>52847</i>	<i>52847</i>
Indice d'octane	97	97	97
Isomérat à produire (t/an)	18028,39	18028,39	18028,39
Indice d'octane	80	85,5	90
Indice d'octane désiré	85	85	85
Le coût (M€)	5,05	8,22	9,96

Tableau (III.3.11) : comparaison entre les trois procédés commerciaux

- 1-le premier procédé d'isomérisation ; sans recyclage, n'est pas adéquat puisque le NO d'isomérat de ce procédé est inférieur à 85.
- 2-le deuxième procédé ; avec recyclage partiel, répond aux normes et il est rentable.
- 3-le dernier procédé ; avec recyclage total, répond aux normes mais il est très coûteux.

III.3.6 Conclusion :

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



l'ajout des additifs



III.4 LES ADDITIFS :

Pour préparer la cessation de la commercialisation des essences plombées, interdites dans certains pays depuis de nombreuses années, l'industrie pétrolière et l'industrie de fabrication des additifs ont entrepris des études de recherche et de mise au point d'additifs spécifiques anti-récession des soupapes (ARS) compensant la disparition des additifs au plomb (plomb tétra éthyle essentiellement) et évitant l'usure mécanique prématurée de certains équipements du moteur tels que les soupapes des gaz d'échappement.

Après l'élimination du plomb, l'indice d'octane de l'essence baisse, cependant l'octane peut être augmenté en utilisant des composants ou des additifs à indice d'octane élevé. Parmi ces additifs appartiennent à trois grandes classes à savoir : les organométalliques, les alcools et les éthers.

A) Additifs organométalliques:

Historiquement, les carburants de substitution au carburant plombé ont été formulés avec un certain nombre d'additifs métalliques principalement le sodium, le potassium, le phosphore et le manganèse mais aucun n'est à même de protéger aussi efficacement que le plomb dans toutes les conditions d'utilisation. Les additifs au sodium (et, dans une moindre mesure, les additifs au potassium) ont été parfois mis en cause dans les mécanismes de corrosion à chaud des soupapes et des turbocompresseurs et ne sont pas recommandés. Parmi les additifs restants, il est généralement admis que la hiérarchie en termes de protection est phosphore, potassium, manganèse, bien que tous ces additifs protègent dans certaines conditions. Les additifs au phosphore ne sont pas préconisés pour les véhicules équipés de pots catalytiques parce que le phosphore, comme le plomb, est un poison du catalyseur. Toutefois, le comité relatif à la Charte mondiale sur les Carburants a accepté les additifs au potassium pour éviter la récession des sièges de soupapes dans les cas où un additif s'avère nécessaire. Le tableau (III.4.1) énumère quelques marques courantes d'additifs utilisés dans le cadre du passage à l'essence sans plomb et au carburant de substitution au carburant plombé à noter qu'aucun de ces éléments n'est équivalent dans ses effets : certains améliorent l'indice d'octane, d'autres fournissent une protection contre la récession des sièges de soupapes, d'autres encore intègrent les deux propriétés [4].



Additif	Matière active	Améliorant d'octane
Castrol Valvemaster	P	Non
Millers VSP-Plus	Mn	Oui
Red Line Lead Substitute	Na	Non
Superblend Zero Lead 2000	K	Non
Castrol Valve master Plus	P + Fe	Oui
GTA Power Plus Formula 2000	K + ?	Oui (?)
Nitrox 4 Lead Substitute	Mn	Oui
Nitrox 4 Star Lead Treatment	K	Non
MMT	Mn	Oui

Tableau (III.4.1) : quelques marques d'additifs organométalliques.

↳ **Utilisation du manganèse pour remplacer le plomb dans l'essence sans plomb:**

L'utilisation du méthylcyclopentadiényl manganèse tricarbonyl (MMT), comme pour la plupart des composés d'additivation d'essence sans plomb, est sujet à controverse. Cet additif intéresse les raffineurs et les distributeurs de carburants, non seulement parce qu'il offre une augmentation modeste de l'indice d'octane, mais également parce qu'il a un effet avéré comme additif anti-récession des sièges de soupapes.

Le méthylcyclopentadiényle manganèse tricarbonyle (MMT) est un dérivé organique du manganèse (Mn) utilisé comme additif antidétonant pour l'essence sans plomb. Il vise à améliorer l'indice d'octane. Le composé pur contient environ 24,7 % à 25,2 % de Mn au poids. Typiquement, 72 mg de MMT contenant 18 mg de Mn peuvent être utilisés dans un litre d'essence. Cependant, au Canada, une étude a montré que la concentration moyenne de MMT et de Mn retrouvée dans l'essence sans plomb à laquelle il y a eu ajout de MMT est respectivement de 26,5 mg / l et 6,5 mg / l.

Le MMT est fabriqué par Ethyl Corporation qui en produit 34 000 000 kg par an. Même si les propriétés antidétonantes du MMT ont été découvertes à la fin des années 1950, au Canada, ce n'est qu'en 1976 que le MMT a fait son apparition dans l'essence. Toutefois,



depuis quelques années, il sert de substitut au tétraéthyle de plomb dans l'essence et son utilisation a augmenté de façon substantielle. En effet, en 1990, le Canada a autorisé une substitution complète du tétraéthyle de plomb par le MMT.

Par manque de données relatives à ces composées, les tests de la répercussion d'une addition de ces composés au reformât sur la qualité de celle-ci n'ont pas été réalisées [4].

B) Additif oxygéné:

Généralement, les composés oxygénés utilisés en tant que composants de l'essence auto, sont soit des alcools (principalement l'éthanol) soit des éthers (essentiellement du MTBE). Ces additifs améliorent la qualité de la combustion dans les moteurs par l'apport d'oxygène. Par conséquent, on arrive à réduire notablement les teneurs en imbrûlés de monoxyde de carbone (CO), hydrocarbure (HC) qui sont des polluants atmosphériques et responsables de la formation de l'ozone troposphérique, et des gaz à effet de serre les plus toxiques.

Le tableau (III.4.2) donne quelques exemples des produits oxygénés classiques [4] :

Oxygéné classiquement utilisés dans l'essence	
Alcool	Ether
Méthanol	MTBE (méthyl-tert-butyléther)
Ethanol	ETBE (éthyle-tert-butyléther)
	TAME (amyle-tert-méthyléther)

Tableau (III.4.2) : quelques exemples des substances oxygénées employées comme additifs.

L'utilisation des oxygénés dans l'essence est contrainte par :

L'apport d'oxygène dans l'essence (c'est à dire l'appauvrissement chimique du Mélange carburant/air)

La tension de vapeur du mélange.

Les précautions de lutte anti-incendie dans les terminaux.

Afin de pouvoir opérer un choix entre ces différentes substances, nous avons regroupé dans le tableau (III.4.3) leurs avantages et leurs inconvénients [9].



Produit	avantages	Inconvénients
MTBE	<ul style="list-style-type: none">• Bon indice d'octane	<ul style="list-style-type: none">• Contaminant de eaux souterraines.• toxicité potentielle
Ethanol	<ul style="list-style-type: none">• bon indice d'octane• sa toxicologie est connue• améliore la combustion• matière renouvelable	<ul style="list-style-type: none">• formation d'acétaldéhyde (cancérogène)• problème de la TVR• procédé coûteux.
Méthanol	<ul style="list-style-type: none">• bon indice d'octane• combustion propre	<ul style="list-style-type: none">• formation d'acétaldéhyde (cancérogène)• réduit les performances du moteur• procédé coûteux

Tableau (III.4.3) : Avantages et inconvénients des principaux additifs oxygénés.

Pour préparer une essence ayant les spécifications suivantes :

RON=95

TVR=0.65

D=0.73-0.78

On utilise le reformât et la gasoline ayant les caractéristiques illustrées dans le tableau (III.4.4) :

Caractéristique	Réformât	Gasoline (hiver)	Gasoline (été)
NO	95	68.2	64.5
TVR	0.450	1.02	0.75
D	0.77	0.6693	0.6732

Tableau (III.4.4) : les caractéristiques du reformât et de la gasoline

Pour cela, il est nécessaire de connaître les caractéristiques des additifs. Le tableau (III.4.5) regroupe les principales parmi ces caractéristiques.



Additif	RON (moyenne)	TVR*	D
MTBE	115	0.5487	0.7450
Ethanol	125	0.159	0.7936
Méthanol	130	0.3169	0.7959

Tableau (III.4.5) : principales caractéristiques des additifs

* les TVR des ces composés ont été calculées à partir des corrélations reportées en annexe B.

La procédure consiste alors aux étapes suivantes :

- utiliser le NO du mélange contient 0.9 de réformât et 0.1 gasoline (hiver).
- Calculer pour chaque additif :
 - la fraction volumique de l’additif dans le mélange (X_{ad}) qui permet de vérifier la loi du mélange :

$$NO_M = X_{ad} * NO_{ad} + (1 - X_{ad}) * NO_{ref}$$
 - Connaissant X_{ad} , calculer grâce aux lois de mélange, la tension de vapeur Reid du mélange (TVR_M) et la densité du mélange (D_M).
 - On obtient alors à partir de cette procédure les données regroupées dans le tableau (III.4.6).

Additif	NO _M	NO _{ad} (moyenne)	NO _{ref+gas}	X _{ad}	TVR _M	D _M
MTBE	95	115	92.32	0.118166	0.5119	0.758
Ethanol	95	125	92.32	0.082007	0.478	0.7625
Méthanol	95	130	92.32	0.071125	0.493	0.7623

Tableau (III.4.6) : caractéristiques des mélange réformât+gasoline+additifs

↳ **Discutions des résultats :**

Dans le tableau (III.4.7), nous avons reporté les avantages et les inconvénients de chacun des mélanges que l’on peut réaliser :

Mélange	Avantage	Inconvénient
(0.9%Ref+0.1gasolin)+MTBE	Densité acceptable	La TVR de mélange n’est pas conforme à la norme
(0.9%Ref+0.1gasolin)+ethanol		
(0.9%Ref+0.1gasolin)+méthanol		

Tableau (III.4.7) : tableau de résultats

A partir de ces résultats on remarque que les mélanges réformât + gasoline + un seul additif ne donne pas une essence conforme à la norme. Cela nous amène à proposer un mélange composé de plusieurs additifs plus le reformât et la gasoline de RHM2. De plus, nous allons ajouter une quantité de butane de GPL. Afin de pouvoir augmenter la valeur de la TVR du mélange.

Les spécifications techniques du butane GPL sont regroupées dans le tableau (III.2.8).

Dans ce qui suit, nous allons déterminer les pourcentages relatifs des quatre constituants de l'essence, à savoir réformât, gasoline, butane, mélange d'additifs, qui permettent d'avoir une essence aux spécifications citées précédemment. La procédure consiste alors à faire :

- 1- fixer le pourcentage du réformât et la gasoline dans le mélange (re/ga) utilisé dans la préparation.
- 2- Déterminer les spécifications NO/TVR/D de ce mélange.
- 3- Varier les % volumiques de chaque constituant en prenant en compte les contraintes environnementales et financières de chaque additif, et de calculer à chaque fois les principales caractéristiques du mélange (NO_M , TVR_M , D_M).
- 4- Varier la composition du mélange (reformât/gasoline) et faire le même calcul que le premier mélange.

Le calcul se fait en deux cas :

- cas hiver.
- Cas été.

↳ Cas hiver :

Avec la méthode de calcul citée précédemment, nous sommes partis d'un mélange initial contenant : 0.002 de MTBE, 0.04 de l'éthanol, 0.04 de le méthanol, 0.05 de butane et le reste mélange de reformât et gasoline de pourcentage variable, ensuite nous avons commencé à améliorer le mélange initial jusqu'à l'obtention d'un mélange ayant les spécifications d'une essence sans plomb conforme au norme Algérienne. le tableau (III.4.8) regroupe les résultats obtenus.



Cas 1					
%ref/%gasoline		réformât /gasoline	M ₀	M ₁	M ₂
0.9/0.1	NO	92.32	95.3737	95.00	95.001
	TVR	0.507	0.72	0.651	0.651
	D	0.759	0.753	0.755	0.755
Cas 2					
%ref/%gasoline		Réformât/gasoline	M ₀ '	M ₁ '	M ₂ '
0.95/0.05	NO	93.66	96.536	95.008	95.002
	TVR	0.4785	0.695	0.653	0.65
	D	0.764915	0.757	0.758	0.758

Tab (III.4.8) : caractéristiques des différents mélanges (hiver)

Les compositions des mélanges M₀, M₁, M₂, M₀', M₁', M₂' sont regroupées dans le tableau (III.4.9) :

mélange	La composition en % volumique					
	MTBE	Ethanol	méthanol	butane	réformât	gasoline
M ₀	0.2	4	4	5	78.12	8.68
M ₁	0	3.6	3.63	3.5	80.343	8.927
M ₂	0	3.64	3.6	3.5	80.334	8.926
M ₀ '	0.2	4	4	5	82.46	4.34
M ₁ '	0	1.9	1.8	3.9	87.78	4.62
M₂'	0	1.84	1.84	3.84	87.856	4.624

Tab (III.4.9) : la composition de chaque mélange (hiver)

D'après ces résultats, on remarque que les mélanges M₀, M₀', M₁' possèdent des indices d'octane et des densités acceptables mais des TVR supérieurs à 0.65 bar, Toutefois, les mélanges « M₁, M₂, M₂' » on atteint notre objectif , mais reste le mélange M₂'est plus intéressant car le pourcentage des additifs qu'il contient est moins important par rapport aux mélanges M₁, M₂.

En conclusion, il apparaît qu'un mélange constitue de 1.84 % de l'éthanol, 1.84% de méthanol, 3.84% de butane, 87.856% de réformât et 4.624 % de gasoline constitue une bonne essence à NO=95.002 qui peut substituer l'essence au plomb , toutefois, ce mélange peut s'avérer

relativement cher à cause du coût élevé du méthanol et de l'éthanol.

↳ Cas été :

Le cas été est traité de la même manière que le cas hiver sauf que les caractéristiques de la gasoline sont différentes.

Les résultats de calcul sont regroupés dans le tableau (III.4.10).

Cas 1					
%ref/%gasoline		Réformât/ gasoline	M ₀	M ₁	M ₂
0.9/0.1	NO	91.95	95.052	95.1	95.0013
	TVR	0.48	0.696	0.6528	0.653
	D	0.76032	0.753	0.755	0.7553
Cas 2					
%ref/%gasoline		Réformât/ gasoline	M ₀ '	M ₁ '	M ₂ '
0.95/0.05	NO	93.475	96.376	95.0185	95.009
	TVR	0.465	0.6837	0.6543	0.65
	D	0.76716	0.7577	0.7582	0.758

Tableau (III.4.10) : la densité et la TVR de chaque mélange (été)

Et la composition de chaque mélange est représentée dans le tableau (III.4.11)

Mélange	La composition en % volumique					
	MTBE	éthanol	méthanol	Butane	réformât	gasoline
M ₀	0.2	4	4	5	78.12	8.68
M ₁	0	4.4	4	4.1	78.75	8.75
M ₂	0	4.1	4	4.1	79.02	8.78
M ₀ '	0.2	4	4	5	82.46	4.34
M ₁ '	0	2.1	2.1	4.2	87.02	4.58
M ₂ '	0	2.09	2.09	4.11	87.1245	4.5855

Tableau (III.4.11) : la composition de chaque mélange (été)

Après l'analyse de ces résultats on remarque que :

- les mélanges « M₀, M₀' , M₁' » possèdent des indices d'octane, densités
- acceptables mais des TVR élevés par rapport à la TVR de l'essence sans plomb



- les mélanges « M₂, M₁ » possèdent des densités et des TVR d'une essence sans plomb mais les quantités des additifs utilisés sont importantes.
- le mélange M₂' semble être adéquat car d'une part il possède les caractéristiques d'une essence sans plomb aux spécifications Algériennes, et d'autre part contient des teneurs de méthanol et d'éthanol acceptables.

Donc on sélectionne le dernier mélange qui contient : 2.09% de l'éthanol, 2.09% du méthanol, 4.11 % du butane, 87.1245% du réformât et 4.5855% de la gasoline. Pour préparer une essence sans plomb au niveau de l'RHM2 en été.

↳ Estimation de la quantité des additifs :

A partir des résultats obtenus précédemment, nous avons dressé le tableau (III.4.12).

Le produit	% en été	Qtté m ³	% en hiver	Qtté m ³	Qtté (m ³ /an)
Essence sans plomb	100	46599.58	100	65239.42	111839
Réformât	87.1245	40599.65	87.856	57316.74	97916.39
Gasoline	4.5855	2136.824	4.624	3016.671	5153.495
Ethanol	2.09	973.9313	1.84	1200.409	2174.336
Méthanol	2.09	973.9313	1.84	1200.409	2174.336
Butane	4.11	1915.243	3.84	2505.194	4420.437

Tableau (III.4.12) : Estimer les quantités des additifs utilisé annuellement

PARTIE ECONOMIQUE

Le coût des additifs -le coût de PTE

Le tableau (III.4.13) donne les coûts des additifs utilisés [3]:

	Quantité m ³ /an	Prix €/m ³	Coût €/an
Ethanol	2174.336	589.22	1281162
Méthanol	2174.336	370.75	806135.1
TOTAL	3261.496	-	2087297
PTE	180 T/an	11316.057 EUR/To	2036890.347
Le coût des additifs - le coût de PTE			48406.75

Tableau (III.4.13) évaluation économique



Conclusion:

L'utilisation de l'éthanol et le méthanol comme additif à la place de PTE est coûteuse économiquement.

CONCLUSION

et

Recommendation

CONCLUSION :

En conclusion de la présente étude, il apparaît que l'objectif que nous sommes fixé, et l'occurrence la fabrication de l'essence sans plomb à la RHM2, peut être atteint par différentes méthodes selon le temps et les moyennes disponibles. En effet, la majorité des voies que nous avons proposées permettent d'aboutir à une solution acceptable moyennant un petit changement dans le procédé

- la première voie explorée était celle de l'ajustement des paramètres opératoires sans affecter le process. Les résultats obtenus ont montré qu'il est impossible de fabriquer de l'essence sans plomb avec les moyennes existant actuellement même si l'unité travaille à haute sévérité.
- La seconde voie testée celle du changement du catalyseur actuel le RG 451 par autre catalyseur bimétallique appelé RG 682A 1.2. Ce changement permet d'améliorer l'indice d'octane du reformât, et par conséquent compensé l'élimination du PTE. Cette voie est possible à condition qu'elle soit accompagnée d'une injection de butane pour l'ajustement de la TVR.
- La troisième solution proposée était l'installation d'une unité d'isomérisation de la gasoline pour améliorer son indice d'octane. Cette solution apparaît prometteuse car la gasoline de l'RHM2 contient une proportion élevée de n- paraffine. Parmi les procédés disponibles, celui avec recyclage partiel apparaît le plus adéquat. L'essence aura la composition suivante : 80.58 % de reformât (NO =97), 16.12 % d'isomirats (NO=85), 3.29 % du butane.
- La dernière voie testée est celle de la substitution du PTE par d'autres produits tels que le MMT (Méthylocyclopentadiényl Manganèse Tricarbonyl) ou quelques produits oxygénés (méthanol, éthanol). Cette voie est intéressante car on a montré qu'il est possible de fabriquer une essence sans plomb ayant la composition suivante :
 - 1.84 % de l'éthanol, 1.84% de méthanol, 3.84% de butane, 87.856% de reformât (NO=95) et 4.624 % de gasoline en hiver
 - 2.09% de l'éthanol, 2.09% du méthanol, 4.11 % du butane, 87.1245% du reformât (NO=95) et 4.5855% de la gasoline en été.

Avec la composition précédente, on utilise une faible quantité de MMT pour améliorer la qualité d'essence à produire.

RECOMMANDATION :

Cette raffinerie présente en général peu de flexibilité, ce qui limite les possibilités de fabrication de l'essence à des mélanges entre le réformât et la gasoline. Par conséquent, toute évolution vers l'essence sans plomb conduirait à un indice d'octane faible et/ou à une teneur en composés aromatiques et en benzène élevée, à moins d'avoir recours à l'une des voies suivantes :

- ❖ Change le catalyseur RG 451 par un autre qui est le RG682A 1.2 pour améliorer l'indice d'octane du réformât à produire.
- ❖ Investissements des capitaux dans une unité d'isomérisation, faisant passer l'indice d'octane 'Recherché' de la gasoline. Les installations d'isomérisation sont connues pour être un moyen à moindre coût d'obtenir une augmentation de l'indice d'octane.
- ❖ Achat de constituants de mélange à indice d'octane élevé, à teneur en composés aromatiques faible ou nulle : par exemple, l'éthanol et le méthanol, divers composés oxygénés ou des composés organométalliques comme le MMT (Méthylcyclopentadiényl Manganèse Tricarbonyl)
- ❖ La quantité du réformât produite actuellement est insuffisante pour satisfaire le marché, c'est à dire il faut augmenter la charge traitée.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

[1] **Raoufou BADAROU, Catherine SEDDOR**, "Raffinage du pétrole et spécificités techniques de l'essence. Evolution des consommations actuelles d'essence, Passage aux essences sans plomb et répercussion pour les Raffineries", Ministère des Mines, de l'Energie et de l'Hydraulique du Bénin. 1 .2. 3. 4. 5. 6 ,7. 8, 9

[2] **P. Wuithier** " Le pétrole, Raffinage et Génie Chimique",
ed technip (1972).

[3] **paul degober** " Automobile et pollution", ed technip paris (1992),487

[4] "**Élimination du plomb Stratégies et ressources aval en matière d'élimination progressive de l'essence plombée**", **IPIECA** Association internationale de l'industrie pétrolière pour la sauvegarde de l'environnement (2003),6, 7, 8, 9, 16, 17, 29.

[5] "**mythes et réalité de l'élimination progressive de l'essence au plomb**" format de fichier. PDF/Adobe Acrobat- version HTML www.globalleadnet.org/pdf/mr.pdf, 1, 2

[6] **P. Leprince** " Raffinage du pétrole" tomp3-procédé de transformation-
ed .technip (1994), 237, 240, 245, 248. 250. 251, 254, 259.

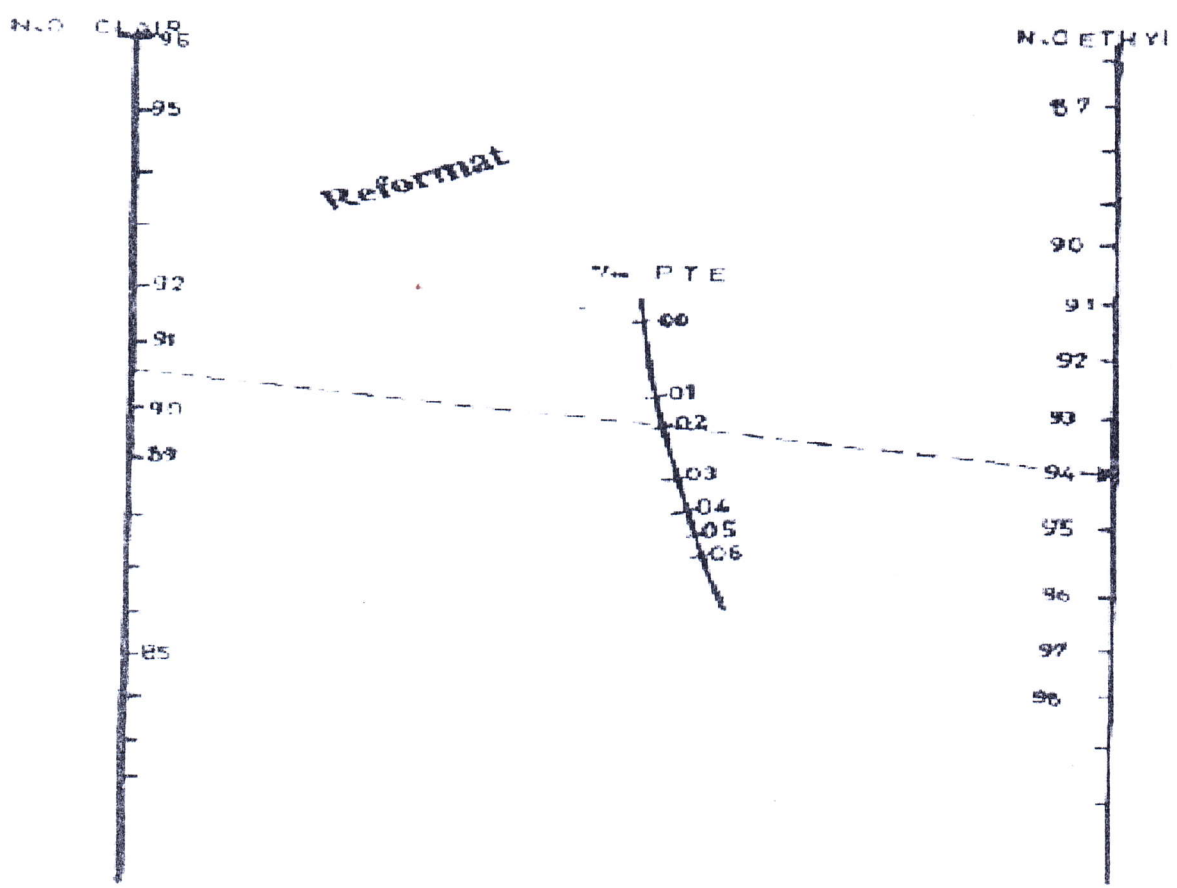
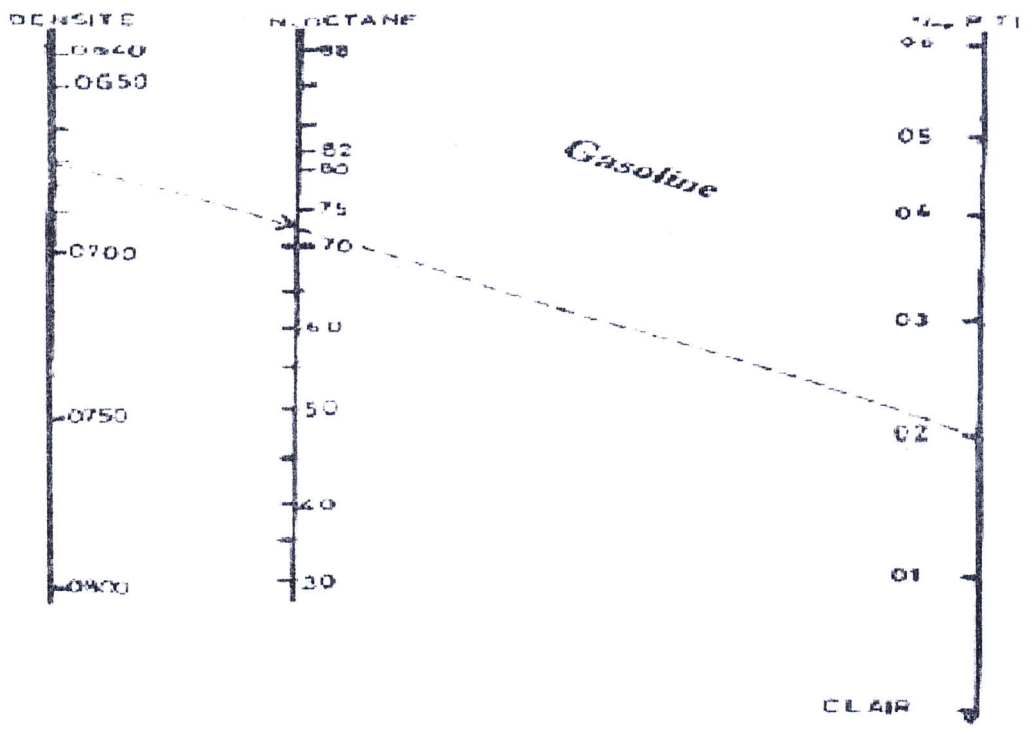
[7] "**Manuel Opérateur**", Nouvelle Raffinerie Hassi Messaoud (1979).

[8] **J.p. wauquier** " Raffinage du pétrole" tomp1- pétrole brut produits pétroliers schémas de fabrication - ed .technip (1994), 206, 212, 213

[9] journal "**MD média**", N°2-juin 2003. (P, 13, 14,17)

[10] **Robert H. perry, Don w .Green, MC Graw HILL** " Perrys Chemical Engineer's Handbook", Edition (1997).

ANNEXE A



ANNEXE B

Calcul de la TVR des additifs [10] :

$$\text{TVR} = \exp [C_1 + C_2/T + C_3 \cdot \ln(T) + C_4(T^{C_5})]$$

Où

T : la température en K

Et

C_1, C_2, C_3, C_4, C_5 : sont des constantes et pour chaque additifs on donne ces valeurs dans le tableau suivant :

	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5
Méthanol	81.768	- 6876	- 8.7078	$7.1926 \cdot 10^{-6}$	2
Ethanol	74.475	-7164.3	-7.327	$3.1340 \cdot 10^{-6}$	2
MTBE	55.875	-5131.6	-4.9604	$1.9123 \cdot 10^{-17}$	6

Avec la TVR calcule en pascale.

BILAN GENERALE DE LA RAFFINERIE :

1) Cas Design (tonne/ an) :

produits	production	Produits commerciaux	Gaz combustible	GPL non stabilisés	Slop
Gaz + légères	40000		57500	5000	
Gasoline	96500				81000
Naphta	206400				84500
Reformât	100000	31500			
Essence normale		42000			
Essence super		42000			
Kérosène.jet	221700	40500			
Gas- oil	230800	412000			
Résidu	274600				274600
	1070000	568000	57500	5000	440100

- gasoline pour fabrication des essences : 15500 T/ an
- naphta vers unité 800 : 121900 T/ an
- kérosène vers mélange..... : 181200 T/an

fabrication des essences :

	Tonne/an	Densité	M ³ /an	NO. Clair	NO. à 0.3%
Gasoline	15500	0.6683	23193	67	78.8
Réformât	68500	0.7950	86163	95	99.3
	84000		109356		

2) Cas Actuel : Année 2005 (tonne)

charge brute traitée :

produits commercialisés :

	Gasoil	Kérosène	Essence super	Essence normal
Production	336940.033	45340.356	13336.528	70419.217
Ventes	3440336.260	46140.260	13336.528	72011.977

Produits intermédiaires :

résidu	Naphta		Gasoline		Réformât		
	stock	Slop	Stock	Slop	Stock	Slop	Vents
210458	67762	122949	30595	119775	57359	1385	1727

- la production de RHM1 en gasoil est incluse dans les ventes de RHM2.
- La production de GPL de l'unité 800 est nulle (reflux total de la DA 801).