



République algérienne démocratique et populaire  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la  
Recherche scientifique  
Université a. Mira de Bejaia



Faculté de Technologie  
Département de Génie des procédés

# Mémoire

## EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE Master

Domaine : Science et Technologie Filière : Génie des Procédés  
Spécialité : Génie chimique

Présenté par

Benmouhoub Katia

Bensidhoum Sara

*Thème*

**Essences sans plomb : Procédés de production et l'effet de l'ajout de  
MTBE sur l'indice d'octane – Raffinerie d'Alger –**

Soutenue le 07/07/2022

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom	Grade		
M <sup>me</sup> Rouba Nabila	MCB	Université de Béjaia	Président
Dr Zembouai idris	MCA	Université de Béjaia	Examineur
M <sup>me</sup> Zaidi Lynda	MCB	Université de Béjaia	Encadrant
M <sup>r</sup> Bourtala kamal	-	Raffinerie d'Alger	Co- Encadrant

Année Universitaire : 2021/2022



## Remerciements


*Avant tout, on remercie Dieu le tout puissant qui nous a donné l'envie, le Courage et la force pour terminer nos études et mener à terme ce travail, qui a été réalisé au sein de la raffinerie de Sidi Rcine - Alger.*

*Au terme de ce travail, on tient à exprimer nos gratitude et nos sincères remerciements à notre encadrant Mme. **L.Zaidi**, qui nous a accordé son soutien, son aide indéfectible et surtout sa patience et sa gentillesse.*

*On souhaite ensuite adresser nos remerciements à **Mr. Y.RECHIDI**, et **Mr.K. Bourtala** pour leurs confiances, disponibilité et la qualité de leurs encadrements en entreprise, et tout le personnel de laboratoire contrôle qualité pour leur aimable accueil.*

*Non respectueux remerciements aux membres qui l'ont fait l'honneur de Participer à l'évaluation de ce modeste travail*

*On désire aussi remercie à KahinaKandi et Aouragh Amina pour leurssoutiens et encouragement.*



Je remercie Dieu tout puissant de m'avoir aidé  
pour achever ce modeste travail que je dédie :

**À mes chers parents ;**

ma mère et mon père, pour l'éducation qu'ils m'ont prodiguée  
et au prix de tous les sacrifices qu'ils ont consentis à mon égard,  
pour leur patience, leur amour et leurs encouragements.

Que ce travail leur apporte joie et fierté ;

**A la mémoire de mes grands-parents,**  
qu'Allah vous accueille dans son vaste paradis.

**À mes chers frères ;**

Manis et Yanis et à toute ma famille;  
A tous mes oncles et tantes cousins et cousines.


**A mon binôme Sara ;**

pour son soutien moral, sa patience et Compréhension tout au long  
De ce projet.

A tous ceux que j'aime.  
Merci !



**KATIA**



Je dédie ce modeste travail à :

**Mon cher père**

Je te remercie pour tout tes sacrifices, ton soutien fut une lumière dans mon parcours.

**Ma chère mère**

Tous les mots ne pourraient témoigner de ma gratitude, tu es celle qui m'encourage et qui es toujours près de moi .

**Mes deux chères sœurs**

Je vous remercie pour tout le bonheur que vous m'apporté , que dieu vous garde pour moi et renforce notre fraternité

**Toute la famille**

Je vous remercie pour votre soutiens et encouragements **ma binôme Katia** pour sa patience et sa compréhension tout au long de ce mémoire.

**Sara**



# Sommaire

Liste des abréviations .....	I
Liste des figure.....	II
Liste des tableaux.....	III

Introduction .....	1
--------------------	---

## Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.1.Petrole brut.....	3
I.1.1. Définition.....	3
I.1.2. Composition chimique .....	3
I.1.3. Principales familles d’hydrocarbures.....	4
I.1.4. Classifications des pétroles.....	5
I.1.4.1. Classification selon la densité.....	6
I.1.4.2. Classification selon la teneur en soufre.....	7
I.1.4.3. Classification selon la prédominance.....	7
I.1.5. Pétrole Algérien.....	8
I.1.6. Pétrole algérien à l’échelle mondiale.....	9
I.2. Raffinage du pétrole brut algérien.....	9
I.2.1. Définition.....	9
I.2.2. Coupes pétrolières.....	11
I. 3. Essence.....	12
I.3.1. Définition.....	12
I.3.2. Différents types d’essence.....	12
I.3.3. Composition des essences.....	13
I.3.4. Caractéristiques de l’essence.....	13
I.3.4.1. Volatilité.....	13
I.3.4.2. L’indice d’octane.....	14

I.3.5. Additifs de performance des essences.....	14
I.3.5.1. MTBE.....	14
I.3.5.1.1. Définition.....	14
I.3.5.1.2. Composition.....	14
I.3.5.3. Avantages et inconvénients.....	15
I.3.6. Consommation d'essence sans plomb.....	15
I.3.6.1. A l'échelle internationale.....	15
I.3.6.2. A l'échelle national.....	16

## **Chapitre II : Procédés de production des essences sans plomb**

II.1. Présentation de la raffinerie d'Alger.....	17
II.2. Procédés de production des essences sans plomb.....	19
II.2.1. Procédé de distillation atmosphérique (U100).....	19
II.2.2. Module MS-BLOCK.....	21
II.2.2.1. Procédé d'hydrotraitement des naphthas NHT (U500).....	21
II.2.2.1.1. Description du procédé d'hydrotraitement.....	21
II.2.2.1.2. Mécanisme réactionnel.....	22
II.2.2.1.2.1. Réaction hydrosulfuration.....	22
II.2.2.1.2.2. Réactions d'hydrogénation.....	24
II.2.2.2. Procédé d'isomérisation (U510).....	25
II.2.2.2.1. Description du procédé d'isomérisation.....	25
II.2.2.2.2. Mécanisme réactionnel.....	26
II.2.2.3. Procédé de reformage catalytique (U520).....	27
II.2.2.3.1. Description du procédé de reformage catalytique.....	27
II.2.2.3.2. Mécanisme réactionnel.....	28
II.2.3. Procédé de craquage catalytique (U530).....	30
II.2.3.1. Description du procédé de craquage catalytique.....	30
II.2.3.2. Mécanisme réactionnel.....	31

## **Chapitre III : Protocole expérimental**

III.1. Echantillonnages et Prélèvements.....	32
--	----

III.1.1. Produits utilisés.....	32
III.1.2. Additif utilisé.....	32
III.2. Procédure de production des essences sans plomb.....	33
III.2.1. Modelé mathématique .....	34
III.2.2. Préparation de l'essence en présence et en absence de l'MTBE.....	36
III.3. Caractérisation physico-chimique des essences sans plomb.....	36
III.3.1. Distillation ASTM.....	37
III.3.2. Densité.....	38
III.3.3. Tension de vapeur Reid.....	38
III.3.4. Indice d'octane.....	39
III.3.5. Teneur en soufre.....	41
III.3.6. Chromatographie.....	42
III.3.7. Corrosion lame de cuivre.....	43
III. 8. Gommés actuelles.....	44
III.9. Couleur .....	45
III. 10. Teneur en plomb.....	46
III.11. Teneur en eau.....	47
III.12. Teneur en azote.....	49
III.13. Teneur en mercure.....	49

## **Chapitre IV : Résultats et discussions**

IV.1.Résultats obtenus dans les différentes unités de production des essences sans plomb.....	0
IV.1.1. Unité de distillation atmosphérique .....	50
IV.1.2.Résultats des Analyses physico-chimique des charges et des produits des autres unités de production de l'essence sans plomb.....	51
IV.1.2.1. Résultats des analyses chimique.....	51

IV.1.2.1.1. Unité d'hydrotraitement (NHT) .....	51
IV.1.2.1.1.1. Résultats dès l'analyse sur les contaminants de la charge et des produits de l'unité NHT.....	51
IV.1.2.1.1.2. Résultats d'Analyse de la chromatographie sur la charge et les produits de l'unité NHT.....	52
IV.1.2.1.2. Unité d'isomérisation.....	54
IV.1.2.1.3. Unité de reformage catalytique.....	55
IV.1.2.1.4. Unité de craquage catalytique (RFCC).....	56
IV.1.2.1.4.1. Résultats d'analyse de la charge de l'unité RFCC.....	56
IV.1.2.1.4.2. Résultats d'analyse du produit de l'unité RFCC.....	56
IV.1.2.2. Résultats des analyses physiques des la charges et des produits.....	57
IV.2. Résultats des formulations des essences sans plomb avec et sans l'additif de l'MTB.....	58
IV.2.1 Caractérisation de la formulation de l'essence non conforme.....	59
IV.2.2. Effet de l'ajout de l'MTBE sur les paramètres physico-chimiques des formulations de l'essence non conforme.....	59
IV.2.2.1. Résultats des analyses sur les différentes formulations d'essences.....	59
IV.2.2.2. Résultats d'analyses de la chromatographie et de l'indice d'octane des essences produites .....	60
IV.2.3. Caractérisation de la formulation l'essence 30.....	61
IV.2.3.1. Volatilité.....	61
IV.2.3.2. Densité.....	62
IV.2.3.3. Contaminants .....	62
IV.2.3.4. Indice d'octane.....	63
<b>Conclusion.....</b>	<b>64</b>

**Référence bibliographique.**



## Liste des abréviations

**API** : American Petroleum Institute.

**°API** : Densité des pétroles brut.

**ASTM**: American society for testing materials.

**ADU** : Unité distillation atmosphérique.

**CCR** : Continuous catalytic reforming.

**C<sub>5+</sub>** : Pentanes plus comprennent le pentane normal, l'isopentane, les hexanes-plus (essence naturelle) et les condensats.

**CO** : Monoxide de carbone.

**CO<sub>2</sub>** : Gas carbonique ou dioxyde de carbone.

**CO-MO** : Cobalt et molybdène

**Moteur CFR** : Moteur standard pour mesurer l'indice d'octane fabriqué par Company fuel Reseach.

**ETBE** : Ethyl- tertiobutylether.

**GPL** : Gaz de pétrole liquéfié.

**HGO** : High gas-oil.

**HCN**: Heavy cycle naphta

**LGO** : Low gas-oil.

**IFP** : Institut français du pétrole.

**IP**: Institute of petroleum.

**MTBE**: Méthyl tert-butyléther.

**MS-bloc**: Motor Spirit bloc

**NHT** : Naphta hydrotraitement.

**OPEP** : Organisation de payé exportateur de pétrole.

**PTE** : Plomb tétraéthyle.

**PI** : Point d'ébullition initiale.

**PF** : Point d'ébullition finale.

**TVR** : Tension de vapeur.

**T<sub>10</sub>** : Température à 10% du distillat.

**T<sub>50</sub>** : Température à 50% du distillat.

**P.I.O.N.A** : Paraffines, iso-paraffines, oléfines, naphènes et aromatiques.

**RA1G**: Raffinerie d'Alger.

**RFCC**: Residue fluid catalytic cracking.

**RCO**: Reduced crude oil.

**SPGr**: Specific gravity.

**UOP**: United oil products.

**X<sub>1</sub>**: Isomerat.

**X<sub>2</sub>** : Gasoline.

**X<sub>3</sub>** : Naphta lourd.

**X<sub>4</sub>**: Naphta leger.

**X<sub>5</sub>**: Reformat.

## Liste des figures

### Chapitre I : Synthèse bibliographique

<b>Figure I.1</b> : Classification du brut pétrolier selon leur °API.....	06
<b>Figure I.2</b> : Classifications des pétroles selon la densité.....	07
<b>Figure I.3</b> : Processus de raffinage du pétrole brut.....	10
<b>Figure I.4</b> : Localisation et capacité des traitements des raffineries en Algérie.....	.11
<b>Figure I.5</b> : Structure chimique de MTBE.....	15
<b>Figure I.6</b> : Formation de MTBE.....	15
<b>Figure I.7</b> : Demande pétrolière mondiale (1973-2020).....	16

### Chapitre II : Procédés de production des essences sans plomb

<b>Figure II.1</b> : Situation géographique de la raffinerie d'Alger RA1G.....	18
<b>Figure II. 2</b> : Capacité de production de la raffinerie d'Alger RA1G.....	18
<b>Figure II.3</b> : Schéma de l'unité de distillation atmosphérique.....	20
<b>Figure II.4</b> : Schéma synoptique du MS block.....	21
<b>Figure II.5</b> : Schéma du procédé d'hydrotraitement du Naphta.....	22
<b>Figure II .6</b> : Désulfuration de (A) amyl mercaptan, (B) diméthyle sulfure (C) di propyle disulfure, (D) méthyle thiophène.....	23
<b>Figure II.7</b> : (A) dénitrification de méthyle pyrrole, (B) dénitrification de pyridine.....	23
<b>Figure II.8</b> : Désoxygénation de phénol.....	24
<b>Figure II.9</b> : Hydrogénation de : (A) 2-pentene, (B) 1-héptene.....	24
<b>Figure II.10</b> : Schéma générale du procède d'isomérisation.....	25
<b>Figure II.11</b> : Hydrogénation de benzène dans le réacteur .....	26

<b>Figure II.12 :</b> (A), (B), (C), (D) Série de transformation de n-hexane en ses différents isomères dans le réacteur.....	26
<b>Figure II.13 :</b> Schéma générale du procédé de reformage catalytique.....	27
<b>Figure II.14 :</b> Déshydrogénation des naphènes.....	

<b>Figure II.15</b> : Ensemble de réactions de déshydrocyclisation des paraffines.....	29
<b>Figure II.16</b> : Réaction d'isomérisation des paraffines linéaires .....	29
<b>Figure II.17</b> : Réaction d'isomérisation des naphènes.....	30
<b>Figure II.18</b> : Schéma générale de RFCC.....	31

### **Chapitre III : Protocole expérimental.**

<b>Figure III.1</b> : Résolution du système mathématique.....	35
<b>Figure III.2</b> : Distillateur automatique herzog optidist.....	37
<b>Figure III.3</b> : Densimètre automatique ISL VIDA .....	38
<b>Figure III.4</b> : Appareil de mesure de la TVR SOTANHOP SETA.....	39
<b>Figure III.5</b> : Moteur CFR.....	40
<b>Figure III.6</b> : Spectromètre rayon X Panalytical zetium.....	41
<b>Figure III.7</b> : Chromatographe AC Agilent.....	42
<b>Figure III.8</b> :(a) Appareil de mesure de lame de cuivre (b) lames corrodées.....	43
<b>Figure III .9</b> : Appareil de mesure de la teneur en gommes actuelles .....	44
<b>Figure III.10</b> : Colorimètre Seybolt.....	45
<b>Figure III.11</b> : Spectrophotomètre HACH.....	46
<b>Figure III.12</b> : Appareil de KARL FISHER.....	47
<b>Figure III.13</b> : Analyseur de soufre et d'azote ANTEK.....	48
<b>Figure III.14</b> : Analyseur de mercure NIC PE 1000.....	49

### **Chapitre VI : Résultats et discussions.**

<b>Figure IV.15</b> : Bilan de valorisation en coupes larges du pétrole brute prélevé au niveau del'alimentation de l'unité 100 RAIG.....	50
---	----

## Liste des tableaux

### Chapitre I : Synthèse bibliographique.

Tableau I.1 : Composition massique des composés pétroliers .....4

Tableau I.2 : Classification générale des hydrocarbures ..... 5

Tableau I.3 : Caractéristiques du pétrole algérien (sonatrach 2022).....8

### Chapitre II : Procédés de production des essences sans plomb

Tableau II.1 : Point de fractionnement des coupes pétrolières ..... 19

### Chapitre III : Protocole expérimental

Tableau III.1 : Produits issus des unités de production des essences.....32

Tableau III.2 : Principales caractéristiques de MTBE.....33

Tableau III.3 : Principales caractéristiques de l'essence sans plomb commercialisé.....34

Tableau III.4 : Pourcentages volumiques des constituants de l'essence.....35

Tableau III.5 : Compositions chimiques des essences préparées.....36

### Chapitre IV : Résultats et discussions

Tableau IV.1 : Résultats d'analyse des contaminants de la charge et des produits de l'unité NH.....51

Tableau IV.2 : Rendement d'élimination des contaminants au niveau de l'unité NHT.....52

Tableau IV.3 : Composition en pourcentage volumique de P.I.O.N.A de naphta total.....53

Tableau IV.4 : Composition en pourcentage volumique de P.I.O.N.A de naphta léger.....53

<b>Tableau IV.5 :</b> Composition en % volumique de P.I.O.N.A dans le naphta lourd.....	54
<b>Tableau IV.6 :</b> Résultats d'analyse sur la chromatographie en phase gazeuse (P.I.O.N.A) et l'indice octane de la charge et de produit de l'unité d'isomérisation.....	54
<b>Tableau IV.7 :</b> Résultats d'analyse sur la chromatographie en phase gazeuse (P.I.O.N.A) et l'indice octane de la charge et de produit de l'unité reformage catalytique.....	55
<b>Tableau IV.8 :</b> Résultats d'analyse sur le résidu atmosphérique.....	56
<b>Tableau IV.9 :</b> Résultats d'analyse de la chromatographie en phase gazeuse (P.I.O.N.A) et l'indice octane du gasoline.....	57
<b>Tableau IV.10 :</b> Résultats d'analyse des produits intermédiaires pour la production de l'essence sans plomb issu des différentes unités.....	58
<b>Tableau IV.11 :</b> Comparaison entre les résultats théoriques obtenus du modèle mathématique et les résultats expérimentaux.....	59
<b>Tableau IV.12 :</b> Résultats d'analyse après l'ajout de MTBE.....	59
<b>Tableau IV.13 :</b> Résultats d'analyse de l'indice d'octane après l'ajout de MTBE.....	60
<b>Tableau IV.14 :</b> Résultats d'analyse de la chromatographie en phase gazeuse P.I.O.N.A et gasoline-oxy.....	60
<b>Tableau IV.15 :</b> Résultats d'analyse sur la volatilité.....	61
<b>Tableau IV.16 :</b> Résultat d'analyse de la densité.....	62
<b>Tableau IV.17 :</b> Résultat d'analyses des contaminants.....	62
<b>Tableau IV.18 :</b> résultats d'analyse sur l'indice d'octane.....	63

## Introduction

Le pétrole brut est devenu la principale source de puissance industrielle. Grâce à ses qualités exceptionnelles, il a pu remplacer le charbon comme énergie de référence. Le pétrole brut nommé aussi l'or noir est devenu le moteur invisible de la croissance économique, surtout à partir des années cinquante [1].

Toutefois le pétrole brut ne peut être utilisé directement comme combustible car il doit d'être raffiné et transformé en plusieurs coupes pétrolières distinctes telles que les carburants. A cet effet, vient l'industrie de raffinage avec ses techniques développées pour faire face à la demande et aux exigences mondiales de cette matière [2].

La coupe issue du pétrole brut la plus demandée est l'essence sans plomb, surtout avec l'essor de l'industrie automobile qui exige de plus en plus des critères de qualité qui permettent d'obtenir les meilleures performances du véhicule.

Les véhicules à essence plombée rejettent des polluants qui ont un effet nocif sur l'environnement et la santé humaine, pour cela les industries des carburants doivent aboutir à des modifications concernant la formulation des carburants, pour produire des supercarburants plus propres. De ce fait, la suppression complète du plomb des essences est devenue une nécessité, qui a entraîné les raffineurs à fournir d'importants efforts afin de maintenir l'indice d'octane à un niveau satisfaisant. Des solutions ont été trouvées, c'est celles d'adapter des stratégies plus fiables en installant de nouvelles unités comme l'unité de reformage catalytique et d'incorporer des produits oxygénés comme le MTBE permettant de réduire les concentrations des composants polluants et d'accroître l'indice d'octane [3].

L'objectif de ce travail, consiste d'une part à étudier les procédés de production des essences sans plomb à savoir ; l'isomérisation du naphta léger, le reformage catalytique du naphta lourd et le craquage catalytique du résidu atmosphérique, d'autre part l'effet de l'ajout de MTBE sur l'indice d'octane.

A base de ces objectifs, nous avons structuré l'ensemble de notre travail en quatre chapitres :

❖ Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur le pétrole brut, raffinage et les essences.



- ❖ Le deuxième chapitre décrit l'ensemble des procédés de production des essences sans plomb à savoir : distillation atmosphérique, hydrotraitement du naphtha, l'isomérisation, reformage catalytique et le craquage catalytiques.
- ❖ Le troisième chapitre est relatif à la présentation des analyses de caractérisation physico-chimique des charges et des produits issus des unités de production des essences et aussi à l'élaboration de la formulation et caractérisation d'une essence sans plomb non conforme par ajout de l'MTBE selon un modèle mathématique.
- ❖ Le quatrième chapitre, quant à lui, les résultats de l'étude et leurs interprétations.
- ❖ On termine par une conclusion.

# Chapitre I

## Synthèse bibliographique

Le pétrole est devenu, à partir des années 50, la première source d'énergie dans le monde. Il satisfait plus de 30 % des besoins énergétiques. Il est utilisé pour la production des carburants, des combustibles et comme matière première de la pétrochimie.

Ce chapitre est subdivisé en deux parties :

La première partie est consacrée à une étude bibliographique sur le pétrole brut (définition, composition, classification ...) et le raffinage.

La deuxième partie, consiste aux généralités sur les essences (définition, types, composition, aditif...).

### I.1. Pétrole brut

#### I.1.1. Définition

Le pétrole brut est une huile minérale constituée d'un mélange d'hydrocarbures d'origine naturelle ; issue de l'accumulation et de la transformation de matière organique ; de couleur variant du jaune au noir, d'une densité et d'une viscosité variable [1].

#### I.1.2. Composition chimique

Le pétrole est un mélange complexe d'hydrocarbures liquides ou gazeux, selon cette nomenclature, on distingue les deux mots : hydrogène et carbone, qui sont les composants essentiels de tous les pétroles bruts ; leurs teneurs sont (83%-87%) pour le carbone et (11%-14%) pour l'hydrogène.

Le pétrole renferme aussi une petite quantité des composé organique oxygènes, azoté et soufrés ainsi que des métaux chimiquement liés à des molécules organique, il est associé dans ses gisements à de l'eau Salée [2,3].

La composition élémentaire des bruts est représentée dans (tableau I.1).

**Tableau I.1:** Composition massique des composés pétroliers [4].

Composés	Pourcentage massique
Carbone	83 à 87%
Hydrogéné	11 à 14%
Soufre	0,04 à 6%
Azote	0,1 à 1,5%
Oxygène	0,1 à 0,5%
Métaux	0,005 à 0,015% Soit 5 à 15 g/l

### I.1.3. Principales familles d'hydrocarbures

On distingue trois grandes familles des hydrocarbures (tableau I.1).

➤ Les hydrocarbures saturés qui ne comportent que des liaisons carbonées - carbone simple, ils se divisent en deux catégories :

Les paraffines ou alcanes à chaîne carbonée ouverte.

1. Les naphthènes ou cyclanes dans lesquels les chaînes se ferment sur elles-mêmes pour former des cycles.


➤ Les hydrocarbures insaturés qui se répartissent eux-mêmes en deux groupes distincts :

1. Les oléfines avec une ou plusieurs doubles liaisons appelées dans la nomenclature officielle, alcènes ou cyclène selon qu'elles se présentent sous forme de chaînes ou de cycles.

2. Les acétyléniques ou alcynes caractérisés par l'existence d'au moins d'une triple liaison.

➤ Les hydrocarbures aromatiques qui contiennent un ou plusieurs cycles insaturés à six atomes de carbone du même type que celui qui constitue le benzène [5].

**Tableau I.2** : Classification générale des hydrocarbures [5].

Type de Famille	Désignation Courante	Désignation Officielle	Motif Structural	Formule Globale
<b>Saturé</b>	Paraffines	Alcane	$\begin{array}{c}   \quad   \\ - C - C - \\   \quad   \end{array}$	$C_nH_{2n+2}$
	Naphtène	Cyclanes	Cycle à 3,4,5 ou 6 carbones	$C_nH_{2n}$
<b>Insaturés</b>	Oléfines	Alcènes	$\begin{array}{c}   \quad   \\ - C = C - \\   \quad   \end{array}$	$C_nH_{2n}$
	Acétylénique	Alcynes	$\begin{array}{c}   \quad   \\ - C \equiv C - \\   \quad   \end{array}$	$C_nH_{2n-2}$
<b>Aromatiques</b>	Aromatique	-		$C_nH_{2n-6}$

#### I.1.4. Classifications des pétroles

La classification des pétroles est d'une extrême importance car elle nous permet de reconnaître l'ensemble des traitements à envisager et la qualité des produits pétroliers à obtenir. Les pétroles bruts peuvent être caractérisés par leurs propriétés globales ou par les classes moléculaires qui les composent [6].

On distingue quatre types de classification selon la densité API, densité  $d_4^{20}$ , la teneur en soufre et la prédominance.

### I.1.4.1. Classification selon la densité

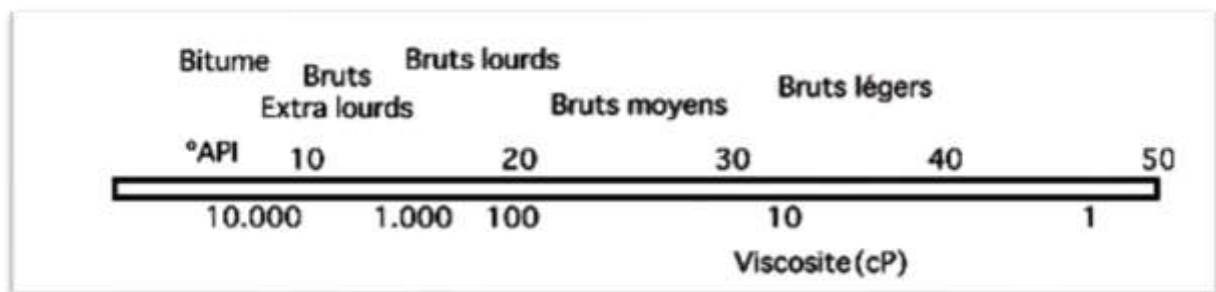
#### ➤ La densité API

°API est exprimée par la formule I.1 :

$$API = [141.5 / D (60^\circ F)] - 131.5 \quad (\text{Eq.I.1})$$

Avec D : densité à 60°F

- Pétrole léger (light) : ° API est supérieur à 31,1 ; **API > 31,1**
- Pétrole moyen (medium) : ° API compris entre 22,3 et 31,1 ; **22,3 < API < 31,1**
- Pétrole lourd (heavy) : ° API compris entre 10 et 22,3 ; **10 < API < 22,3**
- Pétrole extra lourd (extra heavy) : ° API inférieur à 10 ; **API < 10**.



**Figure I.1 :** Classification du brut pétrolier selon leur °API [8].

Les pétroles les plus légers sont les plus demandés par les raffineurs, car ils donnent directement beaucoup de coupes légères de grande valeur (diesel, essence, naphta). À l'inverse, les pétroles lourds donnent plus de produits lourds, tels que des bitumes et fioul résiduel, qu'il faut soit vendre tels quels à bas prix, soit convertir en coupes plus légères, notamment par hydrocraquage [7].

#### ➤ Densité $d_4^{20}$

Selon cette classification, on peut distinguer plusieurs types de pétrole selon la densité (Figure I.2)

➤ Brut léger : Densité : 0,8 et 0,836.

-Rendement élevé en essence.

-Mer du Nord, Sahara.

➤ Brut moyen : Densité : 0,825-0,875

-Moyen-Orient

➤ Brut lourd : Densité > 0.89

Rendement élevé en diesel et carburant lourd

-Canada, Iran, Venezuela [9]



**Figure I.2 :** Classifications des pétroles selon la densité [9].

#### I.1.4.2. Classification selon la teneur en soufre

La teneur en soufre des produits pétroliers est soumise à des réglementations strictes liées à la réduction de la pollution de l'air, la concentration en soufre du pétrole brut est un critère de qualité important, et le pétrole brut est classé en trois catégories : faible, moyenne et élevée selon sa teneur en soufre. (BTS, MTS, HTS) :

- Les BTS contiennent moins de (0,6%) de soufre et proviennent surtout d'Afrique ou de la mer du nord.
- Les MTS (0,6 à 2% de soufre) sont le plus souvent issues du moyen- orient.
- Les HTS (plus de 2% de soufre) par exemple de type vénézuélien ou arabe lourd [5].

#### I.1.4.3. Classification selon la prédominance

En fonction de la prédominance d'une ou plusieurs familles des hydrocarbures, on peut distinguer les pétroles suivants :

- Un pétrole paraffiniques (Etats Unis).
- Un pétrole naphténique (Rép d'Azerbaïdjan).
- Un pétrole paraffino-naphténique (Algérie).
- Un pétrole aromatique (Indonésie).

- Un pétrole naphthéno-aromatique (Californie).
- Un pétrole paraffino-naphthino-aromatique (mixte).

La classification prédominance ne reflète pas la vraie nature du pétrole car la répartition des légers dans les fractions est différente.

Les fractions lourdes contiennent des hydrocarbures Mixtes et donc cette classification ne peut pas nous renseigner complètement sur la quantité et la qualité des produits à obtenir [10].

### I.1.5. Pétrole Algérien

Le brut de référence est appelé « Sahara Blend », c'est un mélange de bruts issus de plusieurs champs du Sud Algérien.

Sahara Blend est un brut léger de très bonne qualité avec une basse teneur en poisons tel que le soufre, le sel et le plomb, il est de se fait apprécier des raffineurs, le tableau.I.3 présenter les caractéristiques physico-chimiques du brut algérien.

**Tableau I .3 :** Caractéristiques physico-chimiques du pétrole algérien (sonatrach 2022).

Caractéristiques	UNITE	Pétrole brut (la charge)	Méthode d'essai
Masse volumique à 15°C	(g/cm <sup>3</sup> )	0,7950	ASTM D5002
Tension de vapeur Ried (TVR) à 37,8°C (100°F)	KPA	64,8	ASTM D323
Point d'éclair		< -2,12	ASTM D65
Point de congélation		-39	ASTM D5853
Point d'écoulement		-36	ASTM D5853
Viscosité cinématique à 37,8°C	CST	2,174	ASTM D445
Teneur en soufre par Ray X	%Poids	0,0544	ASTM D4294
Pouvoir calorifique supérieur	Kcal /kg	11062,5	ASTM D240
Pouvoir calorifique inférieur	Kcal /kg	10281,9	Calcul
Poid moléculaires	g/mol	202,5	Abaque
Kuop		12,3	UOP 375
Teneur en eau et sédiments	% volumique	0	ASTM D96
Teneur en chlorure exprime en Nacl	ppm	22	ASTM D6474
Teneur en mercure	µg /l	<0,05	
		2,94	UOP 938

### **I.1.6. Pétrole algérien à l'échelle mondiale**

Les réserves pétrolières de l'Algérie sont de 9,2 milliards de barils ; et ses réserves prouvées représentent 0,9% des réserves mondiales totales, ce qui classe l'Algérie au quinzième rang mondial et au troisième rang en Afrique [11].

Le brut algérien est idéal, sa faible teneur en soufre le rend très facile à raffiner. La géologie du pays et sa proximité aux marchés européens sont propices ce qui lui permet de maintenir sa troisième place du brut le plus cher du panier des pétroles de l'organisation des pays exportateurs de pétrole (OPEP) en 2020.

L'essentiel des exportations algériennes d'hydrocarbures va vers les principaux marchés européens, par ordre de consommation : l'Italie, l'Allemagne, la France, les Pays-Bas, l'Espagne et le Royaume-Uni, ainsi que les marchés asiatiques dont la Chine, où la demande a évolué [11].

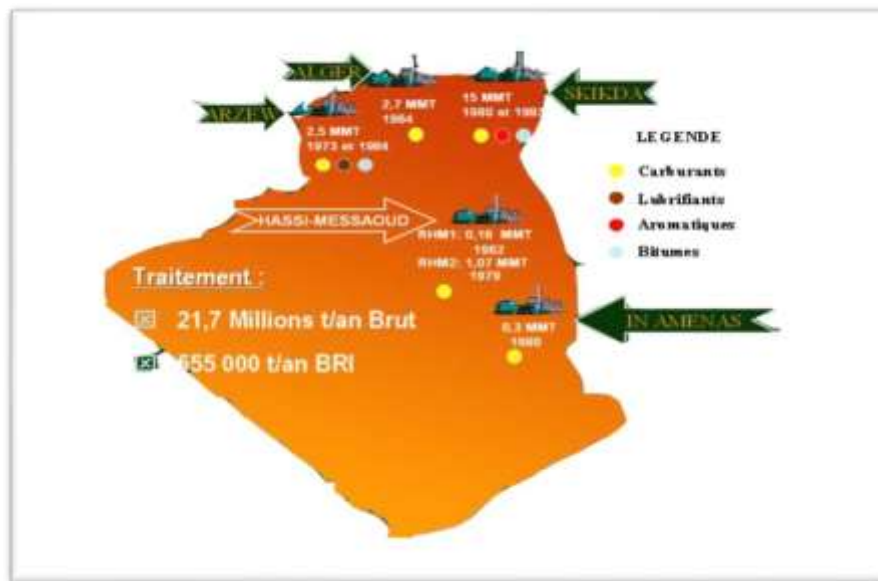
## **I.2. Raffinage du pétrole brut**

### **I.2.1. Définition**

Le raffinage consiste à transformer le pétrole brut en carburants, combustibles, matières premières pour la pétrochimie, ou encore des produits spécifiques tels que les huiles lubrifiantes et les bitumes (figure I.4). Cette transformation est réalisée dans le strict respect des spécifications propres à chaque produit, qui doivent s'adapter sans cesse à l'évolution des marchés et des normes environnementales.







**Figure I.4:** Localisation et capacité des traitements des raffineries en Algérie [15].

### I.2.2. Coupes pétrolières

Les coupes pétrolières désignent les différents produits issus du raffinage du pétrole brut, On distingue :

#### ➤ Les Produits lourds regroupent

-Fuel-oils lourds : se sont des combustibles pour les installations de chauffage de grande puissance telles que les centrales électriques ou carburants pour les gros moteurs Diesel fixes ou marins [16].

-Coke : utilisé comme combustible industriel ou pour la fabrication d'électrodes [16].

#### ➤ Les produits moyens

- Le kérosène : utilisé comme matière première pour le carburéacteur, essentiellement destiné à l'alimentation des avions à réaction [17].

-Le gazole : utilisé comme carburant des moteurs diesel et comme fuel oil domestique [18].

-Fuel-oil domestique : combustible pour installation de chauffage domestique ou installation industrielle de faible puissance [16].

➤ **Les produits légers**

-Gaz de pétrole liquéfié (GPL) : figure le propane et le butane ou un mélange de ces deux hydrocarbures, stocké à l'état liquide sous faible pression et utilisé, soit à l'état gazeux, soit à l'état liquide. Il est principalement employé comme combustible domestique ou industriel [19].

-Le naphta : utilisés dans la pétrochimie ainsi la production de plusieurs types d'essence comme essence auto, essence ordinaire, super, super sans plomb [16].

### **I. 3. Essences**

#### **I.3.1. Définition**

L'essence est un liquide incolore ayant une odeur caractéristique comme elle peut être colorée en jaune, c'est un mélange d'hydrocarbures volatiles et inflammables ayant des points d'ébullition entre environ 30°C (point initial) et 215°C (point final) ; elle renferme des hydrocarbures de butane à décane [C<sub>4</sub> - C<sub>10</sub>]. Ce liquide est traité de manière à atteindre un indice d'octane élevé, généralement entre 80 et 100.

Les essences sont utilisées comme carburant issu du raffinage du pétrole qui peut alimenter un moteur thermique ou les moteurs à combustion interne à allumage commandé [20,21].

#### **I.3.2. Différents types d'essence**

➤ **Essence ordinaire**

L'essence ordinaire est composée essentiellement d'un mélange d'hydrocarbures de différentes structures (paraffiniques, oléfiniques, naphthéniques, aromatiques (~ 4 % de benzène)) distillant à moins de 205 °C, auquel est ajouté un antidétonant à base de plomb. L'efficacité de la combustion est caractérisée par l'indice d'octane situé entre 89 et 92 [22].

➤ **Essence super**

Le super est de même nature que l'essence ordinaire, mais obtenu par un procédé de raffinage spécial afin d'améliorer l'indice d'octane qui est de 97 à 99. Sa composition diffère de l'essence par : la teneur en benzène plus élevée (4 à 6 %) due à la diminution du taux de plomb ; la teneur en soufre est plus élevée (0,5 %) [22].

### ➤ Essence sans plomb

L'essence sans plomb est principalement un mélange d'hydrocarbures et de composés «Oxygénés», sa teneur en benzène est légalement limitée (1 % depuis 2000).

Ce type d'essence tient son nom du fait qu'elle ne contient plus de plomb, matière qui a été supprimée dans l'essence de voiture ces dernières années. L'essence sans plomb est moins polluante pour l'environnement que l'essence plombée, et offre de meilleures performances pour les moteurs du fait de sa richesse en octane supérieur à 91 [23].

#### I.3.3. Composition des essences

Les essences ne sont pas de composition uniforme, Ce sont des mélanges d'hydrocarbures qui varient avec l'origine géographique du pétrole utilisé, Leur fabrication fait intervenir un grand nombre de constituants selon des proportions et qualité variables, notamment avec la structure du raffinage et la qualité des pétroles bruts traités, en moyenne nous trouvons dans l'essence :

- Une l'essence légère de première distillation
- Une l'essence de craquage, contenant en majorité des molécules insaturées oléfinique et aromatiques
- Une l'essence de reformage qui entre pour plus de la moitié dans la composition de l'essence, cette dernière est très riche en aromatique
- Du butane qui donne au carburant la pression de vapeur désirée

Des additifs (plomb tetraethyl, MTBE) [24, 25,26].

#### I.3.4. Caractéristiques de l'essence

Les carburants sont soumis à des spécifications réglementaires caractéristiques de leurs aptitudes à la carburation. Fixant notamment la tension de vapeur, la distillation, le nombre d'octane et la teneur en soufre et en gommes [27].

##### I.3.4.1. Volatilité

Un suivi strict de la volatilité de l'essence est essentiel pour garantir un bon fonctionnement du moteur dans toutes les conditions. La volatilité est trop faible, le moteur démarre difficilement par temps froid. Si elle est trop élevée, le moteur peut caler ou présenter des difficultés de redémarrage par temps chaud. 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 (tension de vapeur et la distillation) 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 [28].

#### **I.3.4.2. L'indice d'octane**

Cette caractéristique s'applique essentiellement aux carburants qui alimentent les moteurs à allumage commandé. Il a pour but de classer les carburants en fonction de leur résistance à la détonation. Par définition il correspond au pourcentage isooctane dans un mélange d'iso octane et d'heptane normal qui est utilisé pour un moteur CFR (cooperative fuel research) fonctionnant dans les conditions normalisées, provoque la même intensité de détonation que l'essence testée [27,29].

En dehors de ces qualités primordiales, l'essence ne doit pas contenir de composées sulfurées ni de produits acides susceptibles de corroder les réservoirs et les moteurs.

#### **I.3.5. Additifs de performance des essences**

Les additifs sont des substances ajoutées en faible quantité aux essences afin d'améliorer leur indice d'octane, parmi ces antidétonants (additifs) : PTE, ETBE, MTBE.

Les réglementations concernant la réduction de l'utilisation du plomb dans les essences ont eu un impact significatif sur les exigences environnementales, En effet, le MTBE a suscité un intérêt mondial pour compléter la qualité de l'indice d'octane. Pour cela la plupart des raffineries ont choisis de remplacer le plomb par méthyl tert-butyl éther [30].

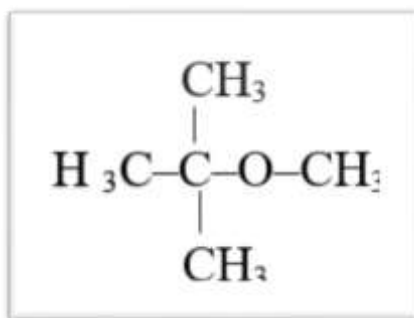
##### **I.3.5.1. MTBE**

###### **I.3.5.1.1. Définition**

Le méthyl tert-butyl éther ou MTBE est un composé organique oxygéné. C'est liquide, incolore, volatil et inflammable, non miscible à l'eau. Le MTBE a une odeur particulière, c'est un excellent composant d'essence à indice d'octane élevé, d'autre part le MTBE n'influence pas sur les autres performances des essences, TVR, Densité et Distillation [30,31].

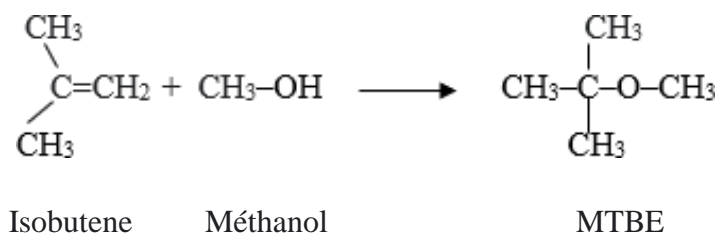
###### **I.3.5.1.2. Composition**

MTBE est un éther aliphatique de formule générale  $C_5H_{12}O$  et de formule Semi-développée (figure I.5), C'est une substance chimiquement stable qui ne se polymérise pas et ne se décompose pas à la température ambiante [32].



**Figure I.5 :** Structure chimique de MTBE.

On produit le MTBE par réaction de l'iso butylène avec le méthanol et un acide comme catalyseur selon la réaction suivante (figure I.6) [30] :



**Figure I.6:** Formation de MTBE [33].

### I.3.5.3. Avantages et inconvénients

L'utilisation du MTBE présente plusieurs avantages, Un indice d'octane de mélange élevé, une réduction en composés indésirables comme les aromatiques, une amélioration de l'efficacité du moteur, une accélération à basse vitesse, une solubilité dans les hydrocarbures, aucune précaution supplémentaire dans le système de distribution d'essence existant, réduction des émissions de monoxyde de carbone et d'hydrocarbures [31].

Par contre le principale impact environnemental de cette molécule est la contamination des eaux de surface, les rendant inconsommables par le gout et l'odeur, ceci est causé par sa forte solubilité dans l'eau et sa faible biodégradabilité [34].

### I.3.6. Consommation d'essence sans plomb

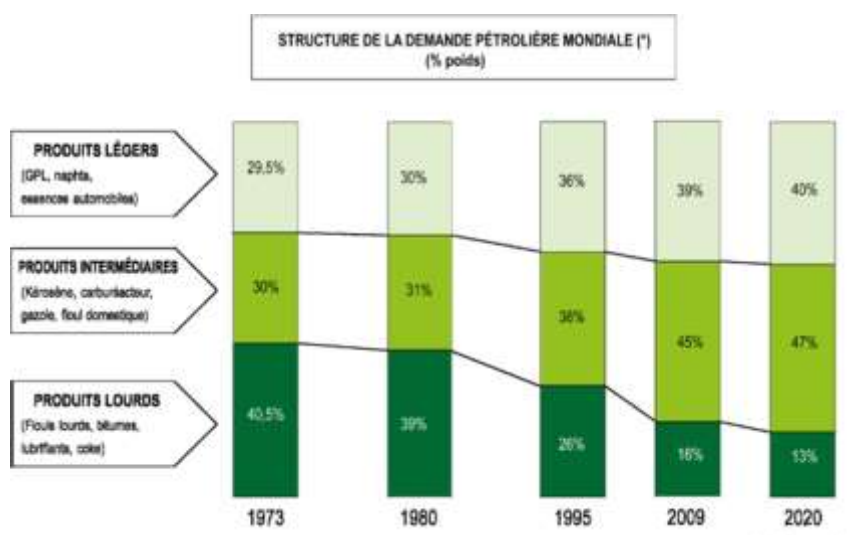
#### I.3.6.1. A l'échelle internationale

L'essence est largement utilisée dans le monde, avec une consommation annuelle d'environ 385 millions de tonnes (Mt) aux États-Unis, 113 Mt en Europe et 12 Mt en France.

Les États-Unis consomment deux fois plus d'essence que de diesel, En revanche, en France, où les voitures diesel sont largement diffusées, la situation est complètement inversée puisque la consommation de diesel dépasse les 30 Mt et que le rapport essence/diesel est désormais inférieur à 0,40.

L'Europe a connu une réduction progressive de la consommation des carburants plombés entre 1986 et 1992 et la disparition totale de ces derniers à partir de l'année 2000, d'autre part l'essence sans plomb occupe la totalité du marché après l'an 2000 [35].

La figure I.7 montre la demande mondiale des produits pétroliers.



**Figure I.7:** Demande pétrolière mondiale (1973-2020) [36].

### I.3.6.2. A l'échelle national

La consommation nationale de l'essence sans plomb a connu une croissance élevée, elle est passée de 107 tonnes en 1998 à 153000 tonnes en 2006.

En 2020, la consommation de l'essence sans plomb est de 1,3 million de tonnes par an. Ainsi, la part de l'essence sans plomb dans le mix carburant est passée de 29% en 2015 à 40% en 2020. Depuis le 1<sup>er</sup> juillet 2021, le carburant sans plomb devient la seule essence disponible sur le marché algérien, tous les carburants au plomb ont été supprimés afin d'éviter leurs impacts négatifs sur l'environnement et sur l'écosystème, notamment en raison de la nature dispersive de plomb minéral émis par les véhicules à l'échappement [37].

## Chapitre II

### Procédés de production des essences sans plomb.

Dans ce chapitre nous allons présenter les différents procédés de raffinage du Pétrole Brut utilisés au niveau de la raffinerie d'Alger, qui permettent de produire une essence de haute qualité.

La production des essences carburants commence par la séparation primaire du pétrole au niveau de l'unité de distillation atmosphérique qui permet d'obtenir plusieurs fractions pétrolières parmi lesquelles nous retrouvons la coupe naphta total et la coupe résidu atmosphérique auxquelles nous nous intéressons.

➤ Le naphta est acheminé vers la section MS- bloc « Motor Spirit Bloc » où se trouve les unités de : hydrotraitement, isomérisation et reformage catalytique.

L'unité d'hydrotraitement du naphta (U500) a pour but la séparation de ce dernier en deux sous-produits, à savoir le naphta léger pour alimenter l'unité d'isomérisation (U510) permettant la production d'isomerat, et le naphta lourd pour alimenter l'unité de reformage catalytique (U520) produisant du reformat.

➤ Le résidu atmosphérique est traité au niveau de l'unité de craquage catalytique (U530) dans le but de produire du « Gasoline ».

#### II.1. Présentation de la raffinerie d'Alger

La raffinerie d'Alger, par abréviation RA1G, est un complexe de traitement de pétrole brut qui appartient au leader algérien de pétrole et de gaz : SONATRACH. Implantée à Sidi Sidi Rezine (Baraki) à une vingtaine de kilomètres à l'est d'Alger et à 5km au sud d'El Harrach, sur une superficie de 182 hectares (figure II.1), cette raffinerie qui a été mise en service en février 1964 par un groupement de compagnies étrangères traite le Pétrole Brut provenant de Hassi Messaoud, pour satisfaire la demande, sans cesse, croissante du centre du pays en carburants (Essence, Kérosène et Gasoil) et exporter d'autres produits tels que le naphta et le résidu atmosphérique [38].

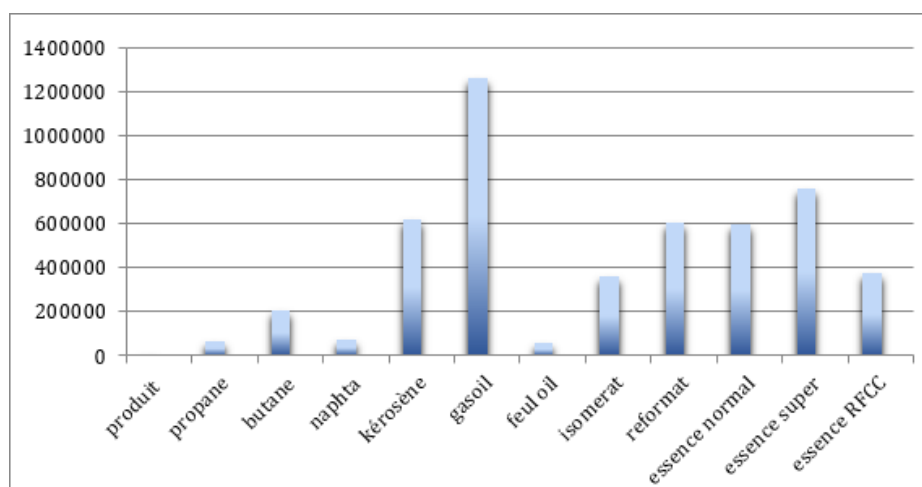




**Figure II.1** : Situation géographique de la raffinerie d'Alger RAIG [39].

Après ses réhabilitations en 2010 et en 2015, la raffinerie d'Alger RAIG a fait augmenter sa capacité de traitement de Pétrole Brut de 2,7 à 3,5 millions tonnes par an ; soit une allure de 10000 tonnes par jour, pour 350 jours de marche.

La Figure II.2 représente les quantités, exprimées en tonne par an, des différents produits après traitement de pétrole brut de Hassi Messaoud [40, 41].



**Figure II.2** : Capacité de production de la raffinerie d'Alger RAIG [42].

## II.2. Procédés de production des essences sans plomb

### II.2.1. Procédé de distillation atmosphérique (U100)

Le premier traitement subi par les Pétroles Bruts dans les unités de fabrication d'une raffinerie est un fractionnement essentiellement par distillation atmosphérique « topping » permettant d'obtenir plusieurs coupes pétrolières dont les volatils se rapprochent de celle des produits commerciaux. La distillation est un procédé physique se basant sur la différence des températures d'ébullition de chacun des produits purs obtenus dans le Pétrole Brut.

Tableau II.1 présente les points de fractionnement des coupes pétrolières [43].

**Tableau II.1** : Point de fractionnement des coupes pétrolières [43].

Fraction	Points de fractionnement TBP (°C)
Naphta stabilisé	C5 – 140
Naphta lourd	140 – 165
Kérosène	165 – 240
Gazole léger	240 – 345
Gazole lourd	345 – 365
Résidu atm.	365 +

#### II.1.1. Description du procédé de distillation atmosphérique

Le Pétrole Brut provenant des bacs de stockage est reçu à la limite de l'unité de distillation atmosphérique « ADU » aux conditions normales de pression et de température. Il est ensuite acheminé, grâce à des pompes volumétriques vers une batterie d'échangeurs tubulaires servant à le préchauffer à une température avoisinant les 100°C, pour atteindre subséquemment le dessaleur qui permet d'éliminer les impuretés comme l'eau, les sels minéraux et surtout les chlorures de sodium afin d'éviter les phénomènes d'encrassement et de corrosion pouvant endommager les équipements.

Durant cette étape, une quantité d'eau déminéralisée est injecté en continu dans le dessaleur et mélangé avec le Pétrole Brut au passage d'une électrovanne ayant pour fonction de créer un régime turbulent dans ce dernier. L'eau déminéralisée offre le rôle d'un solvant permettant l'élimination des sels minéraux et autres impuretés présentes dans le Pétrole Brut.

En présence d'un désémulsifiant administré grâce à une pompe doseuse, l'eau saturée de sels par électocoalescence, est ensuite retiré du bas du dessaleur par simple décantation.

Le Pétrole Brut dessalé et chauffé par la chaleur recyclée provenant des procédés, il va être acheminé vers le bas de la colonne de distillation à des pressions légèrement supérieures à la pression atmosphérique et à des températures allant de 343 °C à 371 °C.

Sous l'effet de la température les hydrocarbures contenus dans le pétrole brut sont vaporisés : d'abord les légers (naphta et essence), puis les moyens (kérosène et gasoil), et enfin une partie des lourds (l'huile et bitume). La température décroît au fur et à mesure que l'on monte dans la tour, permettant à chaque type d'hydrocarbure de se liquéfier afin d'être récupéré. Les plus légers sont récupérés tout en haut, et les plus lourds restent au fond de la tour, comme le montre la figure II.3 [44, 5,45].

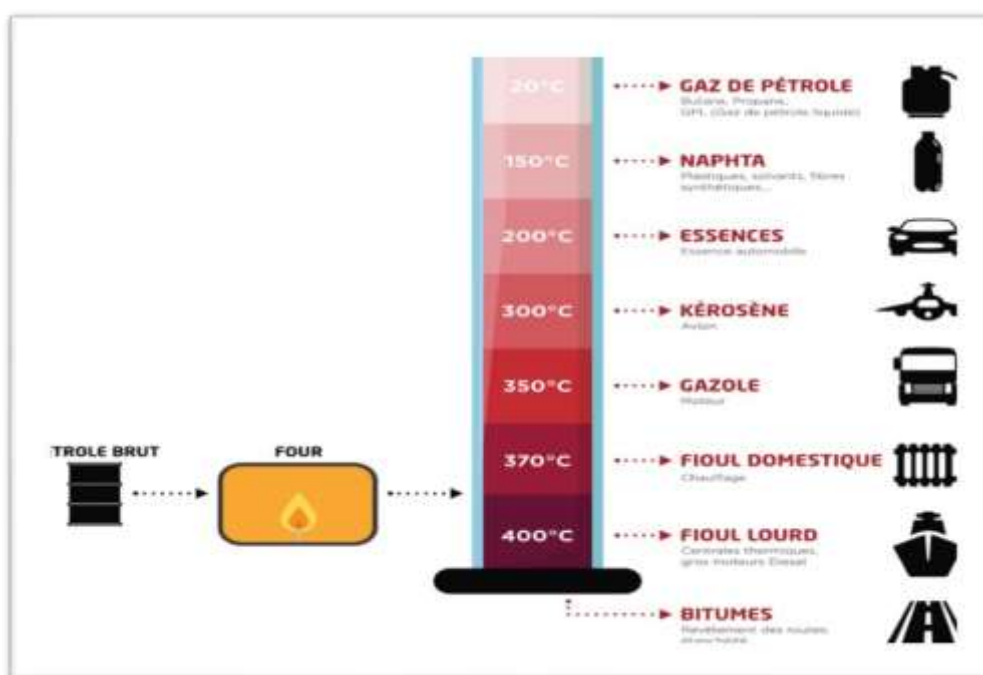


Figure II.3 : Schéma de l'unité de distillation atmosphérique [46].

## II.2.2. Module MS-BLOCK

Désigne les unités permettant de produire des bases qui passent directement à la formulation des pools carburants (essence), le bloc contient les unités décrites dans le synoptique ci-dessous (voir la figure II.4).

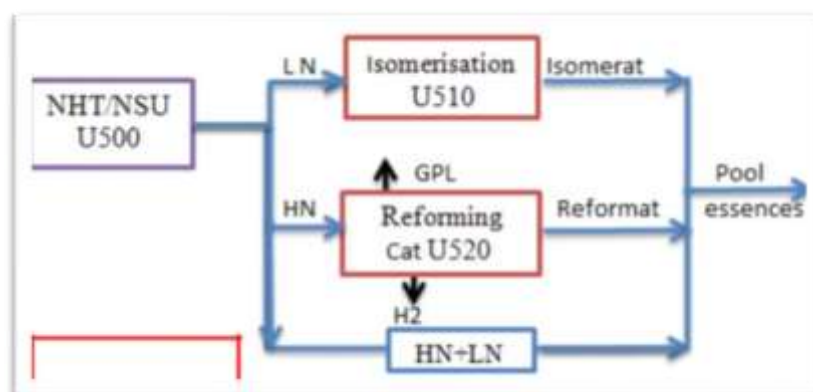


Figure II.4 : Schéma synoptique du MS block [47].

### II.2.2.1. Procédé d'hydrotraitement des naphas NHT (U500)

Le procédé d'hydrotraitement du Naphta est une unité permettant de produire des charges d'alimentation hydro-traitée propre suffisamment basse en contaminants, elle permet d'éliminer les impuretés, tels que le soufre, oxygène, azote, l'eau, l'arsenic, le mercure et d'autres métaux, qui provoque la pollution, corrosion et surtout l'empoisonnement des catalyseurs afin de ne pas affecter les unités en avals (isomérisation et reforming catalytique [47]).

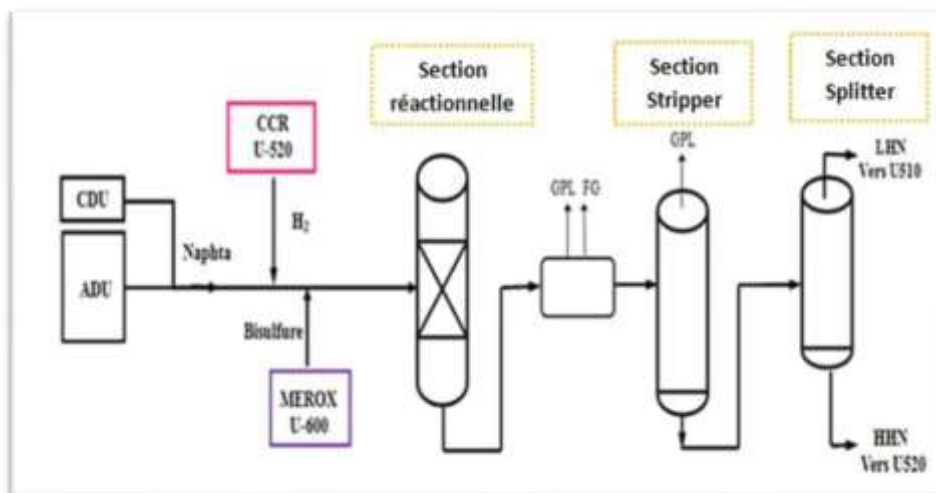
#### II.2.2.1.1 Description du procédé d'hydrotraitement

La charge de naphta mélangée avec de l'hydrogène, est introduite dans un réacteur sur un lit catalytique, à la sortie de ce dernier on aura un naphta hydrotraité,  $H_2S$ ,  $NH_3$  et un gaz riche en hydrogène.

Le naphta hydrotraité sera condensé dans un échangeur passant ensuite dans un aéroréfrigérant, puis il va être réchauffé et introduit dans deux autres réacteurs en série appelés stripper et splitter le premier permet la séparation des composés hydrogénés, l'eau et le naphta traité, le deuxième permet d'obtenir du naphta lourd en pied de splitter qui sera refroidi et condensé puis envoyé vers l'unité de reformage catalytique, et le naphta léger en tête de cette colonne qui sera récupéré et traité de la même façon et envoyé vers l'unité d'isomérisation .

Le gaz riche en hydrogène sera récupéré pour être utilisé dans d'autres procédés [47].

La figure II.5 résume le procédé de l'hydrotraitement.



**Figure II.5:** Schéma du procédé d'hydrotraitement du Naphta [47].

### II.2.2.1.2 Mécanisme réactionnel

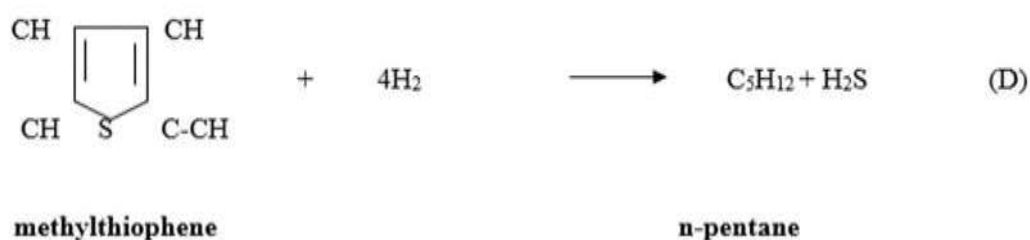
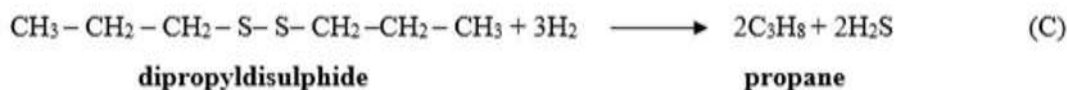
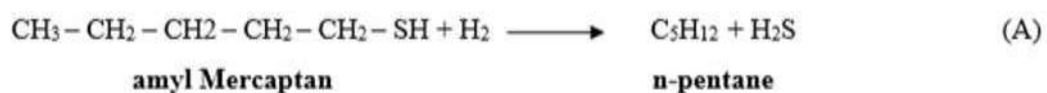
Le procédé d'hydrotraitement de naphta s'effectue par plusieurs réactions exothermiques à la présence d'un catalyseur bimétallique constitué de cobalt et de molybdène dispersé sur un support d'alumine de grande surface (Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) comme suit :

#### II.2.2.1.2.1 Réaction hydrosulfuration

Cela fait référence au remplacement de la molécule contaminant par de l'hydrogène.

##### • Désulfuration

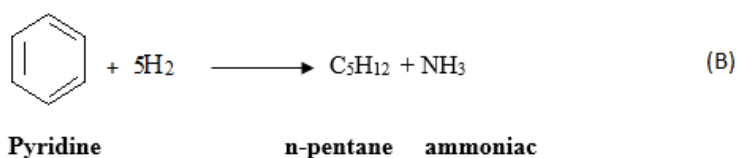
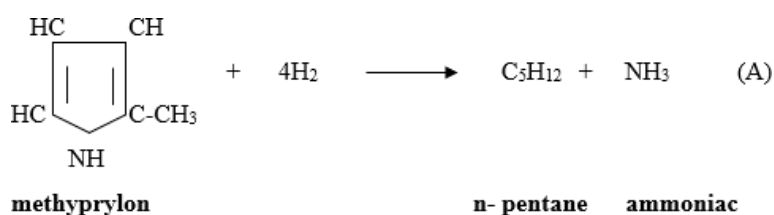
La réaction de désulfuration de naphta est de remplacer les C-S par C-H et S-H sous l'effet de l'hydrogène (figure II.6) ; dans le but de réduire la pollution et l'empoisonnement des catalyseurs [42].



**Figure II .6 :** Désulfuration de (A) amyl mercaptan, (B) diméthyle sulfure (C) di propyle disulfure, (D) méthyle thiophène [47].

#### • Dénitrification (ou dénitrogénéation)

La réaction de dénitrification consiste à éliminer l'azote dans l'hydrotraitement catalytique par la rupture du lien C-N qui produit l'aliphatique et l'ammoniac (figure II.7) [47].



**Figure II.7 :** (A) dénitrification de méthyle pyrrole, (B) dénitrification de pyridine [47].





### II.2.2.2. Procédé d'isomérisation (U510)

Procédé d'isomérisation permet la transformation du naphtha léger issu de l'unité hydrotraitement riche en paraffines linéaires, en isomérat riche en paraffines ramifiés dans le but d'augmenter leur indice d'octane. La conversion des paraffines normales en leurs isomères dépend du bilan réactionnel déterminé par les conditions de fonctionnement du réacteur [48].

#### II.2.2.2.1. Description du procédé d'isomérisation

La charge doit être d'abord séchée afin d'éliminer les CO, les CO<sub>2</sub> et l'eau qui pourraient endommager le catalyseur, puis l'envoyer vers la section réactionnelle qui se compose de deux réacteurs en cascade où se déroule les réactions d'isomérisation à la présence d'un catalyseur à base de platine (0,25 % en poids) déposé sur de l'alumine chlorée (Une injection continue d'un agent de chloration (C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>), afin de maintenir l'activité du catalyseur).

Dans le but d'éliminer le HCl et butane (C<sub>4</sub>) dans la charge, cette dernière est envoyée vers le stabilisateur afin de récupérer les GPL. Les vapeurs en tête de ce stabilisateur sont envoyées vers la section scrubbing pour éliminer le HCl, et l'isomérat stabilisé au fond de la colonne est envoyé dans la section déisohexaniser dans le but de prélever le methylpentanes et n-hexane qui le contient. L'isomérat lourde issu de la dernière section, riche en hexane (C<sub>6</sub>) et en heptane (C<sub>7</sub>) est condensée grâce à un condenseur à eau avant d'être envoyé vers la section de mélange ou il sera utilisé dans la production des essences sans plomb [48].

Le schéma de l'unité d'isomérisation est représenté dans la figure II.10.

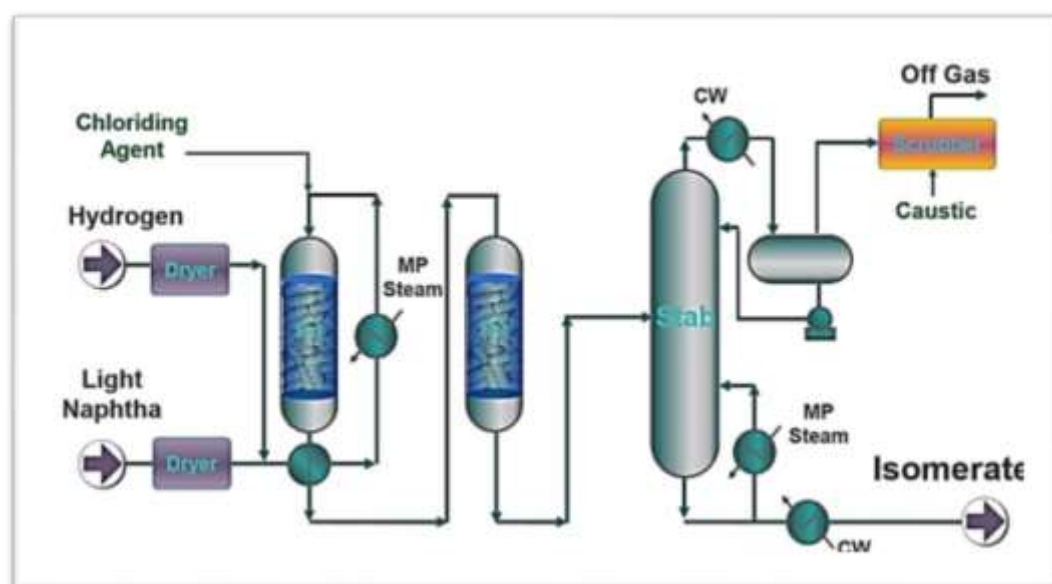


Figure II.10 : Schéma générale du procédé d'isomérisation [49].



### II.2.2.2. Mécanisme réactionnel

L'isomérisation est la conversion ou le réarrangement de la structure d'un composant à sa structure plus ramifiée, à indice d'octane plus élevé. Ces réarrangements sont décrits par la formule suivante :

#### • Hydrogénation du benzène :

Le benzène et l'hydrogène réagissent pour former le cyclohexane (figure II.11).

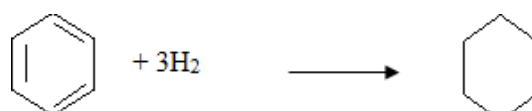


Figure II.11 : Hydrogénation de benzène dans le réacteur [48].

#### • Isomérisation

L'isomérisation est la conversion ou le réarrangement de la structure d'un composant à sa structure plus ramifiée, à indice d'octane plus élevé. Ces réarrangements sont décrits par les formules suivantes [48] :

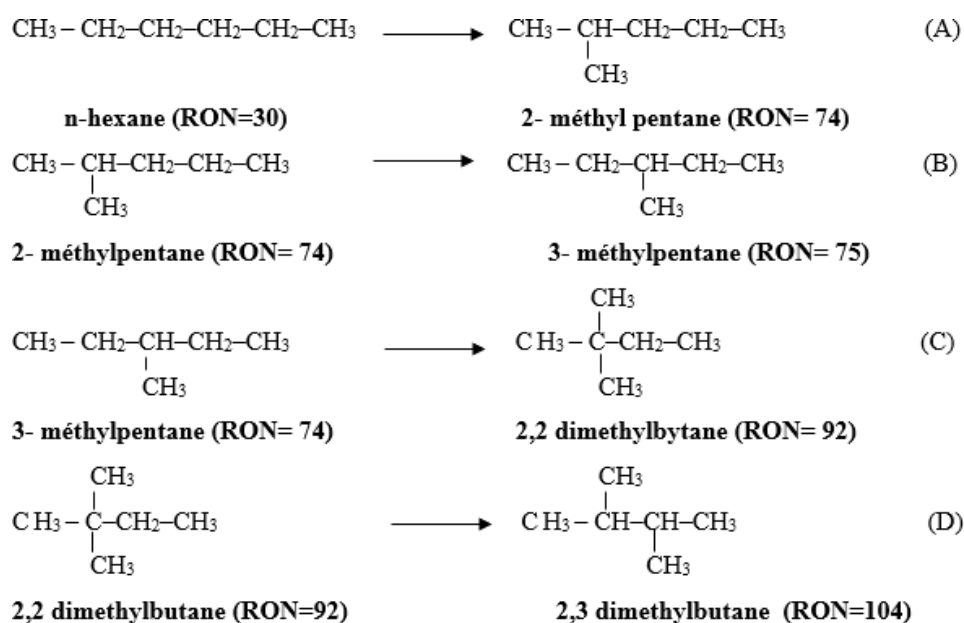


Figure II.12 : (A), (B), (C), (D) Série de transformation de n-hexane en ses différents isomères dans le réacteur [48].

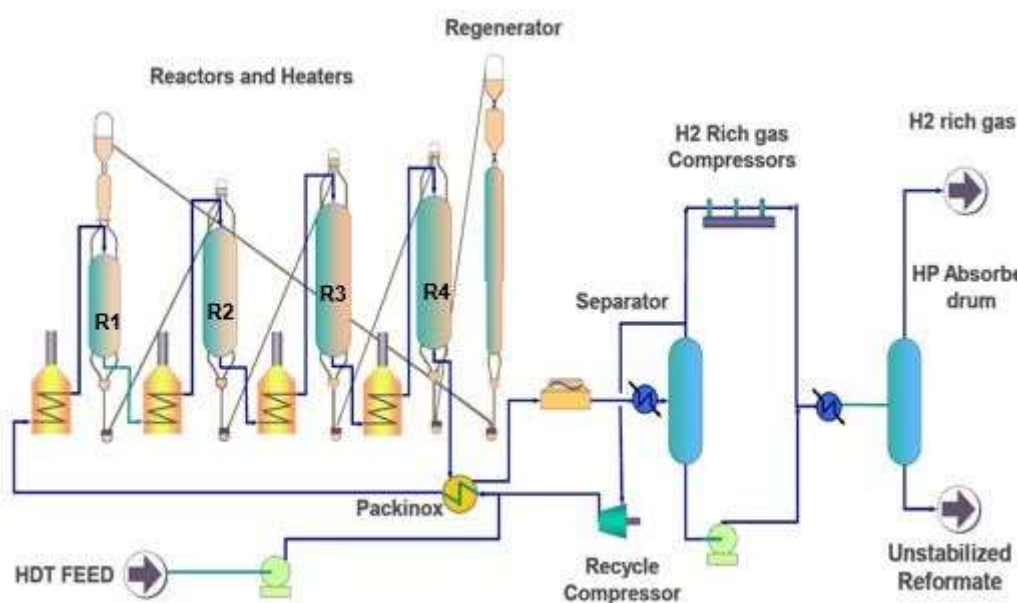
### II.2.2.3. Procédé de reformage catalytique (U520)

Le procédé de reformage catalytique alimenté par le naphta lourd, a pour objectif de convertir une grande partie des hydrocarbures naphténiques et paraffinique ayant un indice d'octane bas (40 à 60) en molécules cycliques (aromatiques) à haut indice d'octane (environ 102) appelées reformats. Ce processus est effectué dans une série de réacteurs fonctionnant à haute température et à basse pression [50].

#### II.2.2.3.1. Description du procédé de reformage catalytique

Ce procédé commence par le préchauffage de la charge en l'envoyant vers la section réactionnelle qui se compose de quatre réacteurs fonctionnant en série avec l'injection de d'eau, l'agent chlorurant tétrachloroéthylène ( $C_2Cl_4$ ), et l'agent sulfurant (diméthyle disulfure DMDS), afin d'optimiser le fonctionnement du catalyseur. Le mélange obtenu (reformat + hydrogène) est ensuite envoyé vers la colonne d'absorption, Cette dernière permet d'éliminer les traces de chlorure d'hydrogène et les composés lourd dans le gaz d'hydrogène à l'aide d'un absorbeur, l'hydrogène traité se dirige vers le réseau gaz pour alimenter d'autre unités, et le GPL condensé avec le reformat sont envoyés vers la colonne de stabilisation, ou on aura le GPL en tête et le reformat en pied de colonne qui sera par la suite refroidi et condensé avant d'être envoyé vers la section de mélange pour la production des essences sans plomb [50].

La figure II.13 présente le schéma général de l'unité de reformage catalytique.



**Figure II.13** : schéma générale du procédé de reformage catalytique [51].

### II.2.2.3.2. Mécanisme réactionnel

Les réactions chimiques indiquées dans ce procédé sont favorisées par un catalyseur à base de platine et d'étain déposé sur alumine ( $Pt+Sn / Al_2O_3$ )

On peut avoir deux types de réaction :

➤ Les réactions souhaitables avec production d'hydrogène

- **Déshydrogénation des naphènes**

Les composés naphéniques tels que cyclohexane, méthylcyclohexane jusqu'aux naphènes  $C_{10}$  sont déshydrogénés respectivement en benzène, toluène, xylènes, aromatiques en  $C_9$  et  $C_{10}$  avec la production de trois moles d'hydrogène par mole de naphène, la réaction est hautement endothermique [51].

La réaction du cyclohexane, s'écrit de la façon suivante (figure II.11)

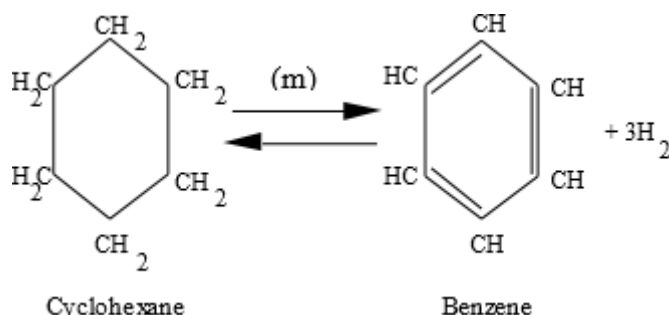
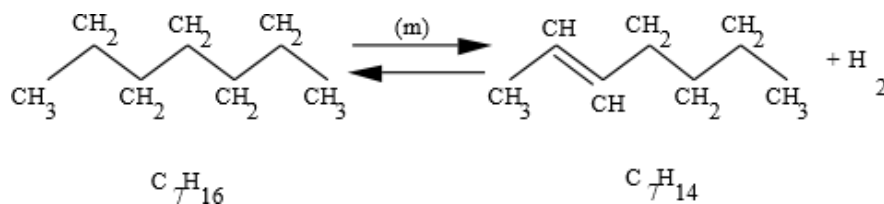
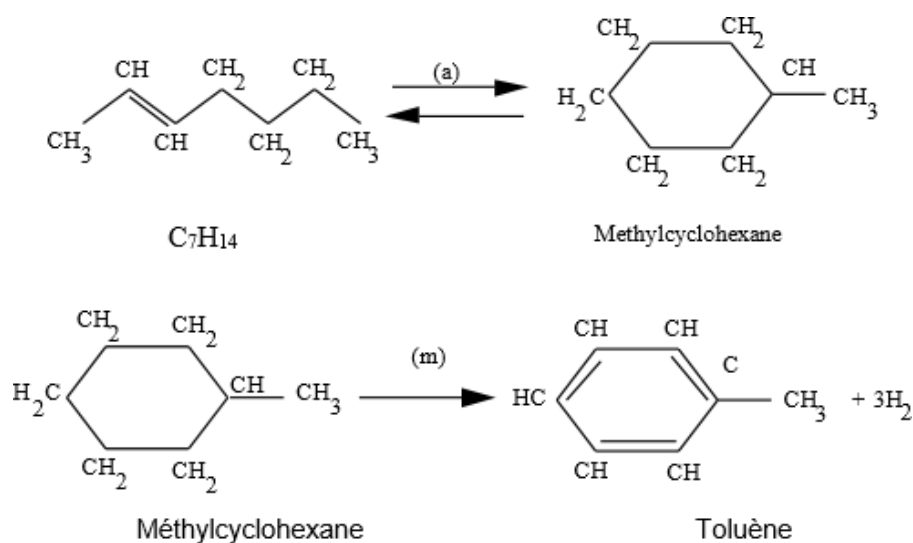


Figure II.14 : Déshydrogénation des naphènes [51].

- **Déshydrocyclisation des paraffines**

Il s'agit d'un procédé qui s'applique soit aux paraffines linéaires ou ramifiées, résumés en plusieurs étapes (déshydrogénation, réarrangement moléculaire et déshydrogénation du naphène) (figure II.12) Cependant, l'aromatisation du naphène qui s'ensuit procure une augmentation appréciable de l'indice d'octane .



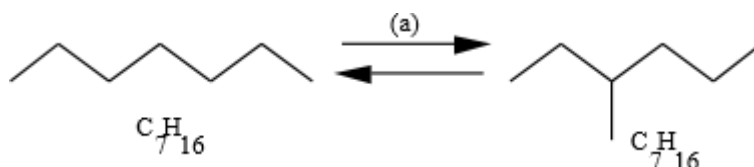


**Figure II.15 :** Ensemble de réactions de déshydrocyclisation des paraffines [51].

➤ Réaction souhaitable pour l'amélioration de l'indice d'octane sans production d'hydrogène :

- **Isomérisation des paraffines linéaires**

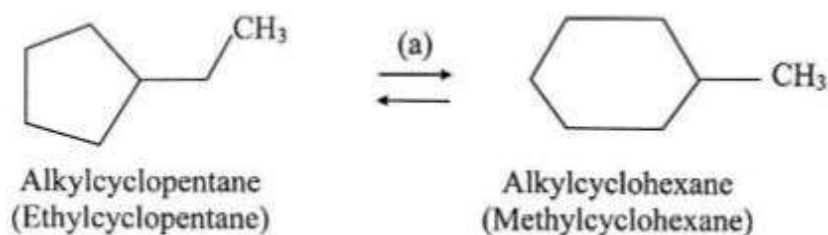
L'isomérisation est une réaction rapide légèrement exothermique et sans incidence sur le nombre d'atomes de carbone. De ce fait, elle est sensible à une variation de température et insensible à la pression. Elle est favorisée par la fonction acide du catalyseur mais peut être inhibée par les composés aromatiques formés dans la réaction globale de reformage. L'isomérisation des paraffines, schématisée sur la figure II.16, produit une légère augmentation de l'indice d'octane [51, 52, 53].



**Figure II.16 :** Réaction d'isomérisation des paraffines linéaires [51].

- **Isomérisation des naphènes**

L'isomérisation d'un alkylcyclopentane en alkylcyclohexane implique un réarrangement annulaire (figure II.17) et elle est souhaitable en raison de la déshydrogénation de l'alkylcyclohexane en aromatique [51].



**Figure II.17** : Réaction d'isomérisation des naphtènes [51].

### II.2.3. Procédé de craquage catalytique (U530)

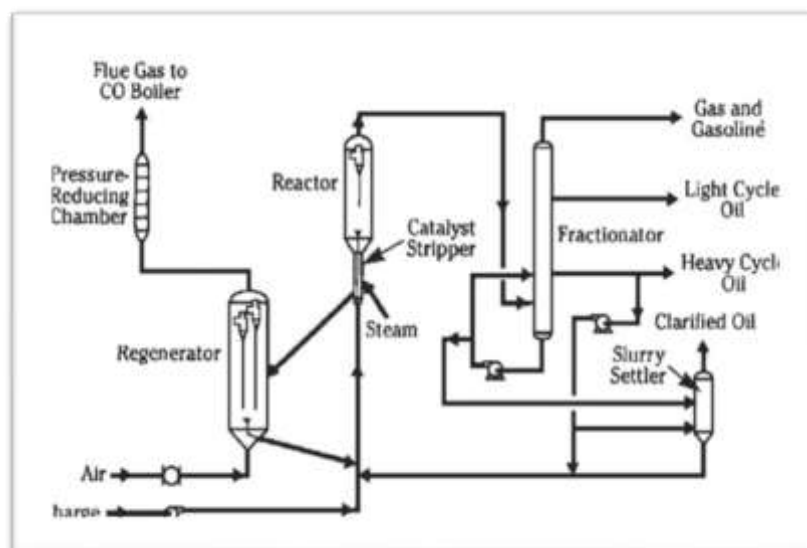
Le craquage catalytique est le procédé le plus important et le plus utilisé pour convertir les fractions lourdes en produits légers qui ont plus de valeurs, il consiste à la décomposition thermique des constituants d'hydrocarbure de pétrole en présence d'un catalyseur, ce dernier permet la production des essences très riches en paraffine ramifié, en cyclo paraffine et en composé aromatique qui servent à améliorer leur indice d'octane [54].

#### II.2.3.1. Description du procédé de craquage catalytique

La charge est mise en contact avec une quantité régulée de catalyseur où les réactions de craquage ont lieu, Lors de la réaction de craquage un sous-produit carboné dénommé « coke » se dépose sur le catalyseur en circulation. Les vapeurs des produits sortant du réacteur s'écoulent le long de la ligne de vapeur du réacteur jusqu'à une colonne principale où elles seront condensées et fractionnées en coproduits gazeux, essence (FCC) et gazoles de craquage catalytique et en produits de fond résiduel lourd.

Un mélange constitué de gasoline, de GPL et de traces de LCO est récupéré d'un même plateau de la colonne principale, puis envoyé à la section stripper afin de séparer les gaz (GPL) des liquides (LCO, gasoline). Afin de récupérer la gasoline on traite le mélange (gasoline et LCO) dans la section splitter qui sert à séparer les liquides, la gasoline obtenue sera envoyée vers la section de mélange pour la production des essences sans plomb [55].

La figure II.18 présente le schéma général du procédé craquage catalytique



**Figure II.18:** Schéma générale de RFCC [55].

### II.2.3.2. Mécanisme réactionnel

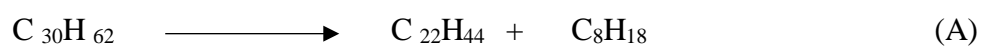
Le mécanisme réactionnel de RFCC est très complexe. Ce procédé sont favorisés par un catalyseur zéolite, constituée de silice et d'alumine [55].

Les principales réactions dominantes dans un RFCC sont :

- Réactions de craquages



Exemple :



- Réactions d'isomérisations



Exemple :



- Transfère d'hydrogène :



Exemple :



## Chapitre III

### Protocole expérimental

La partie expérimentale de notre travail a été réalisée au niveau de laboratoire de la raffinerie de Sidi Racine Sise à Alger pendant une durée de stage de deux mois. En premier lieu, nous avons décrit la méthode de prélèvement des échantillons et les produits utilisés pour la production des essences fabriquées au sein de la même raffinerie par différentes unités de production, en deuxième lieu nous avons présenté les différentes caractéristiques physico-chimiques des sous-produits (reformat, gasoline, isomerat...) et le produit fini (essence sans plomb).

#### III.1. Echantillonnages et Prélèvements

Afin de s'assurer du bon fonctionnement des procédés de fabrications de l'essence au niveau de la raffinerie d'Alger des prélèvements des produits intermédiaires sont effectués chaque jour les environs de 8H au niveau des bacs de stockages, par la suite ils sont analysés au niveau de laboratoire contrôle de qualité, avant leurs utilisations dans la production des essences.

##### III.1.1. Produits utilisés

Le tableau III.1 présente les différentes unités de la raffinerie avec leurs sous-produits.

**Tableau III.1** : Produits issus des unités de production des essences

Produits	Unité
Naphta léger	Hydrotraitement (U500)
Naphta lourd	Hydrotraitement (U500)
Isomerat	Isomérisation (U510)
Reformat	Reformage catalytique (U520)
Gasoline	Craquage catalytique (U530)

##### III.1.2. Additif "MTBE"

L'additif utilisé dans notre étude est le méthyl tert-butyl éther (MTBE), c'est un additif importé de Chine. Les principales caractéristiques de MTBE sont données dans le tableau III.2.

**Tableau III.2** : Principales caractéristiques de MTBE [55].

Nom	méthyl tert-butyl éther
Synonyme	MTBE
Formule brute	$C_5H_{12}O$
Masse molaire	88g/mol
Etat physique à 20 C	Liquide avec une odeur caractéristique
Densité a15 C	0,745
Tension de vapeur	700
NO	+115
Distillation	PI=50,6 PF=59

### III.2. Procédure de production des essences sans plomb

Au niveau de la raffinerie d'Alger, une unité de blinding consiste à mélanger les différents sous-produits obtenus dans différentes unités de production de la raffinerie pour la fabrication du produit fini qui est l'essence sans plomb commercialisé dont les caractéristiques sont données dans le tableau III.3.



**Tableau III.3** : Principales caractéristiques de l'essence sans plomb commercialisé [56].

Caractéristique		Limite	Méthodes D'essai	Normes algériennes
Densité à 15°C (kg/l)		0,720- 0,775	ASTM D1289	NA 417
Tension de vapeur	1 /11 au 31/03	0,800 max	ASTM D323	NA 422
	1/04 au 31/10	0,650 max		
Doctor test		Négatifs	ASTM D484	-
Teneur en gommes actuelles (mg/100ml)		10 max	ASTM D381	NA 2654
Nombre d'octane		91 min	ASTM D2699	NA 2653
Teneur en plomb (g/l)		0,020 max	IP 224	
Teneur en soufre (% pds)		0,01 max	ASTM D5453	-
Corrosion lame de cuivre		1 max	ASTM D130	NA 566
Distillation	Point initial		ASTM D86	NA 1445
	T <sub>5</sub>	70 max		
	T <sub>10</sub>	70 max		
	T <sub>50</sub>	140 max		
	Point final	210 max		
	Résidu %	2 max		

Au niveau de laboratoire de la raffinerie, on a préparé une essence non conforme où on a ajouté de l'additif MTBE dans le but d'améliorer les caractéristiques de cette essence en particulier l'indice d'octane.

### III.2.1. Modelé mathématique

Dans le but de produire une essence non conforme, un modèle d'équation relatif à la densité, la TVR et NO, a été réalisé par la méthode de substitution, après avoir effectué une série d'analyse sur les différentes compositions de l'essence (Isomerat, gasoline, naphta légère, naphta lourd, reformat).

#### ➤ Système d'équation

##### • Equation de la densité

$$D_{\text{mélange}} = D_1 * X_1 + D_2 * X_2 + D_3 * X_3 + D_4 * X_4 + D_5 * X_5 \quad (\text{Eq.III.1})$$

##### • Equation de TVR

$$\text{TVR}_{\text{mélange}} = \text{TVR}_1 * X_1 + \text{TVR}_2 * X_2 + \text{TVR}_3 * X_3 + \text{TVR}_4 * X_4 + \text{TVR}_5 * X_5 \quad (\text{Eq.III.2})$$

### • Equation de NO

$$\text{NO}_{\text{mélange}} = \text{NO}_1 * X_1 + \text{NO}_2 * X_2 + \text{NO}_3 * X_3 + \text{NO}_4 * X_4 + \text{NO}_5 * X_5 \quad (\text{Eq.III.3})$$

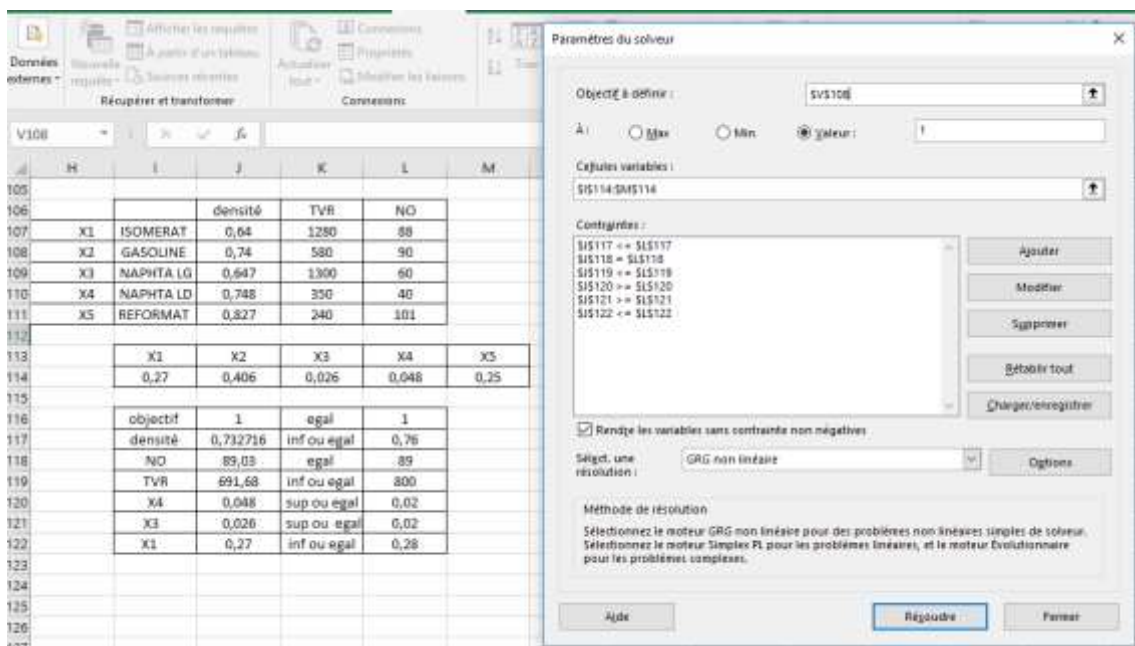
X<sub>1</sub>: isomerat ; X<sub>2</sub>: gasoline ; X<sub>3</sub>: naphta lourd ;

X<sub>4</sub>: naphta léger ; X<sub>5</sub>: reformat.

D: densite ; NO: indice d'octane ; TVR: tension de vapeur Reid.

### ➤ Résolution du système

Les résultats de calcul de formulation d'essence sans plomb s'effectue selon le solveur d'Excel (voir la figure III.1).



**Figure III.1** : Résolution du système mathématique.

Le tableau III.4 montre les pourcentages volumiques des constituant de l'essence sans plomb

**Tableau III.4** : Pourcentages volumiques des constituants de l'essence sans plomb.

Constituants de base	% volumique
Isomerat	27
Gasoline	40,6
Naphta lourd	4,8
Naphta léger	2,6
Reformat	25

### III.2.2. Préparation de l'essence en présence et en absence de l'MTBE

Avant de procéder à la préparation de l'essence sans plomb, ses constituants de base doivent être refroidis au moins 24H pour éviter leurs évaporations durant la manipulation.

Nous avons préparé cinq litres d'essence non conforme en versant successivement ses constituants de base en commençant par le produit le moins volatil pour minimiser les pertes, puis les verser dans une bouteille fermer soigneusement pour limiter les fuites de vapeur. La solution initiale préparée est subdivisée en cinq solutions secondaires de volume d'un litre puis on a ajouté dans chacune d'elle des volumes différents de MTBE.

Le tableau II.5 représente les compositions chimiques et les codes des essences sans plomb préparées.

**Tableau III.5 :** Compositions chimiques et les codes des essences sans plomb préparées.

Essences Constituants	Essence 0	Essence 10	Essence 20	Essence 30
Isomerat	270	270	270	270
Reformat	250	250	250	250
Gasoline	406	406	406	406
Naphta léger	26	26	26	26
Naphta lourd	48	48	48	48
MTBE	0	10	20	30

### II.3. Caractérisation physico-chimique des essences sans plomb

Cette partie regroupe la caractérisation physico-chimique des sous-produits semi finie et du produit fini de l'essence sans plomb.

Les méthodes d'analyse utilisées dans cette étude sont : distillation ASTM, densité, tension de vapeur, indice d'octane, chromatographie en phase gazeuse, corrosion lame cuivre, gommes actuelles, couleur, teneur en plomb, soufre, eau, mercure et azote.

### II.3.1. Distillation ASTM (ASTM D86)

#### ➤ Principe

La courbe de distillation d'une essence représente l'évolution de la fraction distillée en volume, à pression atmosphérique, en fonction de la température. Elle consiste à chauffer un liquide jusqu'à son point d'ébullition, puis condenser les vapeurs produites, en repérant la température pour différents volumes condensés. Cet essai normalisé s'applique à tous les principaux produits pétroliers sauf aux gaz de pétrole liquéfier et aux bitumes [16,56].

#### ➤ Mode opératoire

Pour effectuer cette analyse, on a utilisé un distillateur de marque Herzog Optidist (figure III.2). Les principales étapes sont énumérées ci-dessous.



**Figure III.2 :** Distillateur automatique herzog optidist.

- Verser l'échantillon dans une éprouvette de 100ml ;
- Dans un ballon de 125 ml on met quelque grain de pierre ponce pour réguler l'ébullition ensuite on verse notre solution ;
- On place le ballon sur la plaque en verre ;
- L'éprouvette graduée utilisée au départ est placée sans être séchée à la sortie du tube de condenseur ;
- Immédiatement après avoir observé le point initial, régler le chauffage afin que le volume de condensat recueilli dans l'éprouvette augmente de façon uniforme ;
- Entre le point initial et le point final noter les températures correspondantes aux volumes de condensat ;
- Noter le point final et arrêter le chauffage [36].

### II.3.2. Densité (ASTM D1298)

#### ➤ Principe

La densité d'une substance est le rapport de sa masse volumique à la masse volumique d'un corps de référence à une température de 15°C, En général, les corps de référence sont l'eau pour les liquides et l'air pour les gaz [58].

#### ➤ Mode opératoire

On a utilisé un densimètre automatique de marque ISL VIDA (figure III.3) pour la mesure de la densité. On a suivi le protocole expérimental ci-dessous.



**Figure III.3 :** Densimètre automatique ISL VIDA.

- Nettoyer la cellule de l'appareil en injectant à l'aide d'une seringue 5 ml de l'échantillon afin de se débarrasser des impuretés ;
- Remplir la seringue de l'échantillon une deuxième fois et retirer les bulles d'Aire de la seringue ;
- Réinjecter 10 ml de l'échantillon dans l'appareil ;
- Appuie sur démarrer ;
- La valeur est affichée en gramme par litre à 15°C [36].

### II.3.3. Tension de vapeur Reid (ASTM D323)

#### ➤ Principe

La tension de vapeur d'un hydrocarbure pur mesure la tendance des molécules à s'échapper de la phase liquide pour construire une phase vapeur en équilibre avec la phase liquide, elle mesure la teneur en fractions légères dans l'essence et caractérise sa volatilité et les pertes au cours du transport et du stockage. Elle est mesurée en bar ou en  $\text{kg/cm}^2$  ( $1\text{bar} = 0,981\text{kg/cm}^2$ ) [58].

➤ **Mode opératoire**

STANHOP SETA (figure III.4) nous permet de mesurer la tension de vapeur. On a suivi le protocole expérimental ci-dessous.



**Figure III.4 :** Appareil de mesure de la TVR STANHOP SETA.

- Refroidir l'échantillon et la chambre à carburant ;
- Noter la température à l'intérieur de la chambre à air ;
- Remplir la chambre à carburant avec l'échantillon et l'insérer avec une chambre à air ;
- Tenir l'appareil sans dessus et l'agiter de haut en bas ;
- Placer l'appareil dans un bain d'eau thermostaté à 37,8°C ;
- Après immersion pendant cinq minutes, tapoter légèrement le manomètre et effectuer la lecture ;
- Retirer l'appareil du bain, le renverser, l'agiter vigoureusement et le remplacer aussi rapidement ;
- Répéter cette opération au moins 5 fois à intervalle d'au moins 2 min jusqu'à ce que 2 lectures consécutives soient constantes [59].

### III.3.4. Indice d'octane (ASTM D2699)

➤ **Principe**

L'indice d'octane d'un carburant est déterminé en comparant sa tendance à la détonation avec celle de mélange de référence d'indice d'octane connus, dans un moteur conventionnel tournant à 650 trs/mn dans des conditions de fonctionnement normalisés.

Pour cela on fait varier avec la prise d'essai le taux de compression de manière à obtenir l'intensité de détonation normalisée, cette intensité de détonation est mesurée par un indicateur électronique de détonation [36].

### ➤ Mode opératoire

On a utilisé un moteur CFR « Coopérative Fuel Research » (Figure III.5) Pour déterminer la capacité de résistance au cliquetis d'un carburant donné. On utilise un moteur normalisé mis au point par la (C.F.R). C'est un moteur monocylindrique tournant à vitesse constante, pour faire apparaître ou disparaître le cliquetis on peut agir sur le taux de compression variable grâce au déplacement de l'ensemble cylindre-culasse par rapport au bâti du moteur ; la mesure u cliquetis est réalisée par un détecteur dont l'extrémité est placée dans la chambre de combustion, le signal est amplifié et transmis à un appareil de mesure le « knockmeter » [36].

On a suivi le protocole expérimental ci-dessous.



**Figure III.5 :** Moteur CFR.

- Chauffer le moteur avec un carburant de chauffage ;
- Pendant le temps de chauffage de moteur, Régler la température en fonction de la pression atmosphérique ;
- Remplir la cuve 3 de l'échantillon ;
- Préparer deux carburants d'encadrement (iso- octane +n-heptane), distants de deux points d'octane ;
- Remplir la cuve 1 avec le carburant d'encadrement le plus faible et la cuve 2 avec le carburant d'encadrement le plus fort ;
- Régler la hauteur micrométrique de cylindre par rapport au carburant d'encadrement ayant l'indice d'octane plus faible ;
- Comparer les cliquetis de la combustion de l'échantillon à ceux des deux carburants d'encadrements [36].

### III.3.5. Teneur en soufre (IFP 9303)

#### ➤ Principe

On a utilisé la méthode de fluorescence X qui permet la détermination du soufre totale dans les produits pétroliers liquides. Elle est basée sur le fait qu'un échantillon soumis à une irradiation réémet un rayonnement X en relation avec sa teneur en soufre.

Lorsque les rayons X sont envoyés sur un échantillon quelconque contenant des atomes dont la masse atomique est supérieur à 20, ils sont absorbés par les 2 électrons de la couche K proche du rayon. Les électrons quittent leur orbite et sont éjectés. Des électrons des couches supérieures L ou M viennent les remplacer et à ce moment émettent une radiation X dite de fluorescences. La longueur d'onde de la radiation est une caractéristique de l'atome qui l'a émise [36].

#### ➤ Mode opératoire

On a utilisé le spectromètre rayon X de marque panalytical zetium (figure III.6) pour mesure la teneur en soufre de notre essence. Les étapes d'utilisation sont montrées ci-dessous.



**Figure III.6 :** Spectrometer rayon X Panalytical zetium.

- Verser l'échantillon dans un coup sample cups XFR dont le fond est un film polymère ;
- Mettre l'échantillon au port d'analyse sur le spectromètre RX, l'opère sur logiciel et lancer l'analyse ;

Valeur de teneur en pourcentage en soufre s'affiche en ppm [36].



### III.3.6. Chromatographie (IFP 9301)

#### ➤ Principe

La chromatographie en phase gazeuse est un procédé de séparation pour les mélanges gazeux complexes ainsi que pour les liquides et les solides vaporisables sans décomposition. C'est sans doute la principale contrainte qu'il faut savoir apprécier avant de choisir cette technique, puisqu'elle limite son emploi. La CPG repose sur l'adsorption ou le partage d'un mélange en deux phases non miscibles. La phase mobile est un gaz qui balaie en permanence la colonne et qui est encore appelé gaz vecteur. La phase stationnaire est un solide (chromatographie d'adsorption) ou un liquide (chromatographie de partage). Les solutés à séparer doivent pouvoir être entraînés au sein de la phase mobile [60,61].

#### ➤ Mode opératoire

On a utilisé le chromatographe de marque AC agilent (figure III.7) pour la détermination de la compositions chimiques des constituant. On a suivi le protocole expérimental ci-dessous



**Figure III.7 :** Chromatographe AC Agilent.

- Remplir les petites fioles de notre échantillon ;
- Les placer dans le plateau de l'injecteur automatique du chromatographe en phase gazeuse avec détecteur ionisation ;
- Choisir la méthode P.I.O.N.A (paraffines, iso-paraffines, oléfines, naphènes, aromatiques) et la méthode gasoline-oxy dans le logiciel ;
- Lancer l'analyse et attendre les résultats.

Les résultats de la composition chimique sont donnés en pourcentage massique et volumique [36].

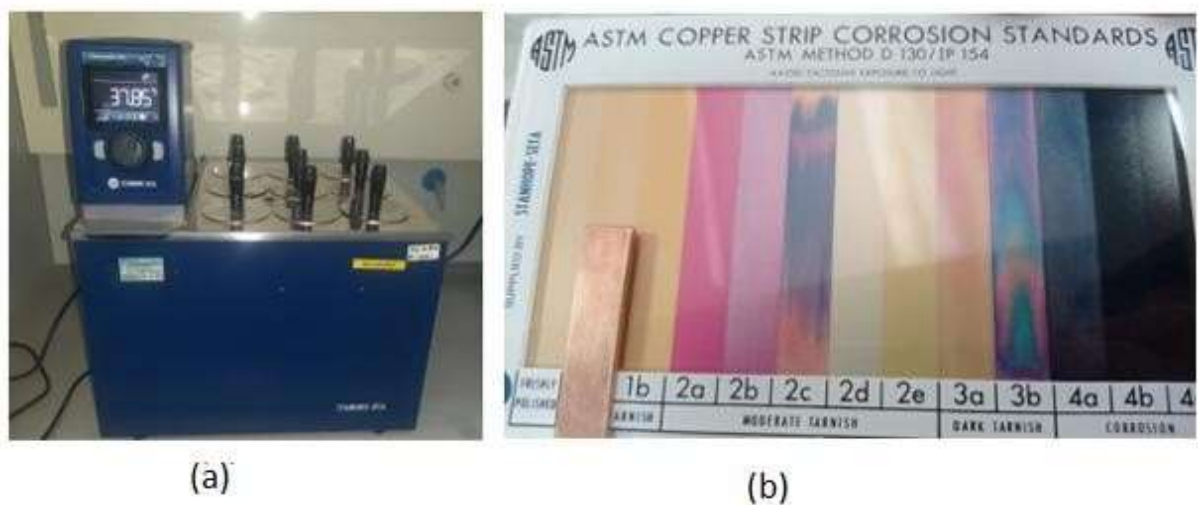
### III.3.7. Corrosion lame de cuivre (ASTM D130)

#### ➤ Principe

Une lame de cuivre polie est immergée dans une quantité donnée de prise d'essai que l'on chauffe à une température donnée et pendant une durée bien déterminée dépendant du produit à examiner, la lame de cuivre est ensuite retirée, rincée et séchée puis comparée avec la bande de la série type [62].

#### ➤ Mode opératoire

On a utilisé un appareil de mesure de lame de cuivre de marque STANPHOPE- SETA (figure III.8) pour la mesure de la corrosivité. On a suivi le protocole expérimental ci-dessous.



**Figure III.8 :** (a): appareil de mesure de lame de cuivre type STANPHOPE- SETA  
(b) : lames corrodées types.

- Eliminer toutes les taches sur les faces et cotés des lames en utilisant du papier au carbure de silicium ;
- Nettoyer la lame avec un solvant de nettoyage ;
- Dans un tube à essai propre introduire 40 ml l'échantillon et introduire la lame à cuivre dans la minute qui suit ;
- Placer le tube dans la bombe et l'immerger complètement dans le bain ;
- Vider le contenu de tube dans le bécher et retirer la lame avec des pinces ;
- Comparer la lame avec les lames corrodées ;
- Noter la corrosivité de l'échantillon en relevant le numéro correspondant de la série des lames de référence [36].

### III.8. Gommages actuelles (ASTM D381)

#### ➤ Principe

Une quantité déterminée de carburant est évaporée dans des conditions définies de température et de débit d'air ou de vapeur, pour les carburants le résidu est pesé, noté en milligramme par 100 ml.

#### ➤ Mode opératoire

On utilise l'appareil de mesure de la teneur en gomme de marque STANPHOPE- SETA (figure III.9) pour déterminer la quantité de gomme que notre échantillon contient. On a suivi le protocole expérimental ci-dessous.



**Figure III .9 :** appareil de mesure de la teneur en gommages actuelles.

- Porter le bloc évaporateur à la température voulue et mettre la surchauffeur en service et régler l'arrivée de l'air et la température ;
- Peser les vases vides ;
- Verser 50 ml d'échantillon dans chaque vase sauf dans le vase vide et porter les dans le bloc évaporateur ;
- Laisser les vases prendre l'équilibre de température pendant 3 minutes ;
- Centrer les buses probablement chauffées dans leurs compartiments ;
- Laisser évaporer la prise d'essai pendant 30 min ;
- Retirer les vases, les refroidir à la température ambiante pendant deux heures ;
- Peser le vase et le vase vide et noter les masses ;
- Calculer et exprimer le résultat selon l'équation suivante :

$$A=2000*((B-C)-(X-Y)) \quad \text{(Eq.III.5)}$$

A : Teneur en gomme actuelle en milligramme par 100 ml

B : : masse originale du vase vide en gramme

C : masse finale du vase vide en gramme

X : masse de gommes actuelle +masse de vase en gramme

Y : masse de vase vide d'échantillon en gramme [36].

Exemple de calcule pour le cas Eessence3 :

B=52,3767 ; C=52,3747 ; X=54,5303 ; Y=54,5299

A=3,2 milligrammes par 100 ml.

L'essence3 est conforme à la norme.

### III.9. Couleur (ASTM D156)

#### ➤ Principe

Le test Saybolt Color est utilisé à des fins de contrôle qualité et d'identification de produits, sur des produits raffinés ayant une couleur ASTM de 0,5 ou moins. Les produits de cette gamme comprennent des essences moteur et aviation non colorées, des carburants pour propulsion par réaction, des naphtas et kérosène. La couleur est une caractéristique de qualité importante pour de nombreux produits et peut également être utilisée pour détecter la contamination du produit. Le chromomètre Saybolt mesure la couleur en comparant une colonne d'échantillon à des disques de couleur standard [63].

#### ➤ Mode opératoire

On a utilisé le calorimètre de marque Seybolt color (figure III.10) pour déterminer la couleur de notre échantillon On a suivi le protocole expérimental ci-dessous.



**Figure III.10** : Colorimètre Seybolt.

- Remplir l'éprouvette graduée de calorimètre avec un échantillon ;
- Varier le niveau de l'échantillon sur le calorimètre à l'aide d'un robinet ;
- Comparer l'échantillon au disque standard ;

- Les valeurs de couleur varié entre -16 et +30 [36].

### III. 10. Teneur en plomb (IP 224)

#### ➤ Principe

Prendre un volume connu d'échantillon est le secouer avec de mono chlorure d'iode. Le Pb organique est converti en forme inorganique en bouillant la solution. L'excès de réactif est détruit avec du sulfite de sodium, après l'addition de solution tampon le Pb est extrait par la ditizone et détermine par colorimétrie [36].

#### ➤ Mode opératoire

On a utilisé le spectrophotomètre Hach (figure III.11) pour déterminer la quantité de plomb que notre échantillon contient. On a suivi le protocole expérimental ci-dessous.



**Figure III .11** : Spectrophotomètre HACH.

- Dans une ampoule à décanté de 250 ml introduire 100ml de solution mono chlorure d'iode ;
- Ajouter 100g d'échantillon, fermer l'ampoule dépend 3minute, laisser reposer ;
- Récupérer la phase aqueuse dans un erlenmeyer ;
- Laver la phase organique avec 3 doses de 10ml d'eau distillé et récupère les eaux de lavage dans le meme erlenmeyer ;
- Chauffer l'erlenmeyer et son contenue sur une plaque chauffante jusqu'à ébullition ;
- Retire l'erlenmeyer et le laisse refroidir à la température ambiante ;
- Ajouter goutte a goutte du sulfite de sodium jusqu'à ce que l'iode précipité se dissolve et la solution devienne jaune ;
- Pour rendre le milieu alcalin ajouter goutte à goutte de l'ammoniaque jusqu'à la disparition de la coloration jaune ;
- Mettre la solution dans une ampoule de 250 ml ;

- Ajouter 50 ml de solution tampon ; bien agiter et ajouter 10 ml de la solution de dithizone ;
- Agiter pendant 30 secondes. Laissez reposer jusqu'à ce que les deux couches soient séparées ;
- Récupère la phase inférieure dans une cellule de 10ml ;
- Faire la lecture sur le spectrophotomètre UV-visible en appliquant le programme 9003 [36].
- La correction en plomb dans l'échantillon et donne par expression suivante :

$$\text{Teneur en plomb (ppb)} = \text{valeur lue} * 10 \quad (\text{Eq.III.6})$$

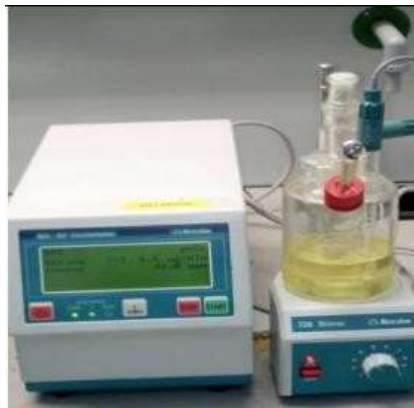
### III.11. Teneur en eau (ASTM 6304)

#### ➤ Principe

La détermination de l'eau par Karl Fisher consiste à faire réagir l'eau avec l'iode et le dioxyde de soufre en présence de méthanol et une base [36].

#### ➤ Mode opératoire

On a utilisé l'appareil de Karl Fisher de type Mettler (figure III.12) pour déterminer la quantité d'eau que notre échantillon contient. On a suivi le protocole expérimental ci-dessous.



**Figure III .12 :** Appareil de Karl Fisher type Mettler.

- Injecter à l'aide d'une seringue une masse déterminée d'échantillon dans la cellule de l'analyseur Karl Fisher ;
- Appuyer sur « start » ;
- Une valeur de la teneur en eau s'affiche en ppm [36] .

### III.12. Teneur en azote (ASTM 4629)

#### ➤ Principe

Elle consiste à introduire l'échantillon dans le tube de combustion où il subit une pyrolyse suivie d'une oxydation, une partie du gaz issu de cette combustion est dirigé vers le détecteur d'azote où a lieu la chimiluminescence et l'autre partie est dirigé vers le détecteur de soufre [36].

### ➤ Mode opératoire

On a utilisé Analyseur de soufre et d'azote de marque ANTEK (figure III.13) pour déterminer la quantité d'azote que notre échantillon contient. On a suivi le protocole expérimental ci-dessous.



**Figure III.13 :** Analyseur de soufre et d'azote ANTEK.

- Mettre un flacon rempli d'échantillon dans le plateau de l'injecteur automatique ;
- Introduire l'identification de l'échantillon sur le logiciel de l'analyseur de soufre ;
- Lancer l'analyse ;
- Les valeurs de la teneur en azote seront affichées simultanément en ppm [36].

### III.13. Teneur en mercure (UOP 938)

#### ➤ Principe

L'analyseur de mercure est une méthode pour déterminer les niveaux de mercure dans les hydrocarbures à bas point d'ébullition. Cette méthode est utilisée pour des niveaux de détection de 0,1 à 10 000 mg/ml, L'échantillon est décomposé en le chauffant à 700°C. Le mercure est vaporisé et collecté sur un piège en or pour être mesuré [36].

#### ➤ Mode opératoire

On a utilisé Analyseur de mercure de marque NIC PE 1000 (figure III.14) pour déterminer la quantité de mercure que notre échantillon contient. On a suivi le protocole expérimental ci-dessous [36].



**Figure III.14 :** Analyseur de mercure NIC PE 1000.

- Poser un flacon d'échantillon au passeur automatique d'analyseur de mercure ;
- Ouvrir le logiciel tout en entrant l'identification de l'échantillon ;
- Lancer l'analyse , et lire la valeur de la teneur en mercure (ppb) [36].



## Chapitre IV

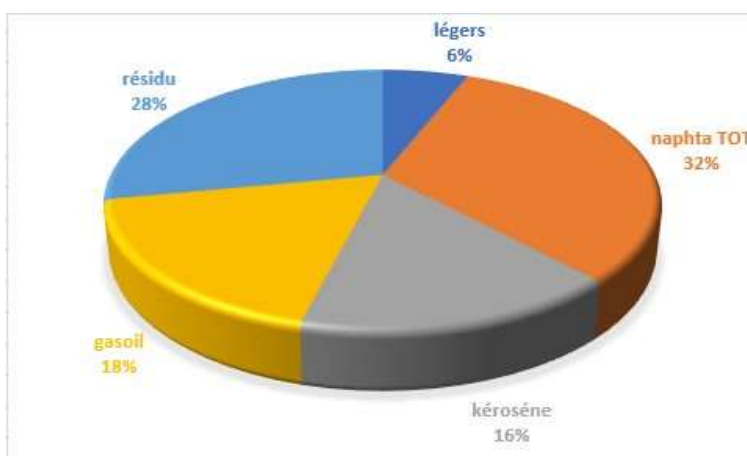
### Résultats et discussions

Dans ce chapitre, nous allons présenter en premier lieu les résultats des analyses obtenus sur les charges et les produits des cinq unités à savoir ; l'unité de distillation atmosphérique du pétrole brut, l'unité d'hydrotraitement du naphta total, l'unité d'isomérisation du naphta léger, l'unité de reformage catalytique du naphta lourd et l'unité de craquage catalytique en déterminant le rôle de chaque unité ,en deuxième lieu, nous allons évaluer l'effet de l'ajout de MTBE sur l'amélioration de l'indice d'octane d'une essence non conforme préparé au niveau de laboratoire de la raffinerie d'Alger .

#### IV.1. Résultats obtenus dans les différentes unités de production des essences sans plomb

##### IV.1.1. Unité de distillation atmosphérique

L'unité de distillation atmosphérique a fournis cinq principales coupes pétrolières avec différents pourcentages (figure IV.1). Dans notre étude, on s'intéresse au naphta total et au résidu atmosphérique qui vont être comme charge des deux unités hydrotraitement et craquage catalytique respectivement.



**Figure IV .1** : Bilan de valorisation en coupe large du Pétrole Brut prélevé au niveau de l'alimentation de l'unité 100 RAIG.

D'après la figure IV.1, enregistre que le pétrole alimentant l'unité de distillation atmosphérique contient : 32% en naphta totale, 28% en résidu atmosphérique ,18% en gasoil, 16% en kérosène et 6% en légers. La charge contient une quantité importante en naphta totale (fractions légers), cela est dû à la qualité du brut alimentant l'unité de distillation atmosphérique.

#### IV.1.2. Résultats des Analyses physico-chimiques des charges et des produits des autres unités de production de l'essence sans plomb

##### IV.1.2.1. Résultats des analyses chimiques

###### IV.1.2.1.1. Unité d'hydrotraitement (NHT)

Le but de cette unité, d'une part, est de traiter la charge (naphta totale) en éliminant les contaminants comme le soufre et le plomb (tableau IV.1), d'autre part est de séparer le naphta total en deux fractions naphta léger et naphta lourd qui vont alimenter les unités isomérisation et reformage catalytique respectivement.

###### IV.1.2.1.1.1. Résultats des analyses sur les contaminants de la charge et des produits de l'unité NHT

Le tableau VI.1 montre les résultats d'analyses sur les contaminants de la charge et des produits de l'unité hydrotraitement.

**Tableau IV.1:** Résultats d'analyse des contaminants de la charge et des produits de l'unité NHT.

		Charge		Produits			
		Naphta total		Naphta lourd		Naphta léger	
Contaminants	Méthode d'essai	Résultat	Limite	Naphta Lourd	Limite	Résultat	Limite
Plomb (ppb)	IP 224	16	<b>50 max</b>	4,5	<b>5 max</b>	3,2	<b>5 max</b>
Soufre (ppm)	ASTM D5453	5,8	<b>50 max</b>	0,35	<b>0,5 max</b>	0,28	<b>0,5 max</b>
Mercure(ppb)	UOP 938-10	2,6	<b>5 max</b>	0,95	<b>5 max</b>	0,83	<b>5 max</b>
Azote (ppm)	ASTM D4629	0,52	<b>1 max</b>	0,8	<b>0,5 max</b>	0,05	<b>0,1max</b>
Eau (ppm)	ASTM D6304	75	<b>15max</b>	15	<b>4max</b>	18	<b>10 max</b>

D'après le tableau IV.1, les teneurs en soufre, azote, plomb et mercure de la charge et des produits de l'unité NHT sont en dessous de la limite exigée (conforme aux normes), par contre la teneur en eau dépasse la limite fixée pour la charge et les produits.

On constate que le naphta lourd contient une quantité plus grande en contaminants que le naphta léger et cela est dû à la composition chimique des contaminants.

Dans le but de vérifier l'efficacité (rendement) de cette unité on a procédé au calcul des différents rendements d'élimination des contaminants après traitement pour les deux fractions produites (voir le tableau IV.2).

**Tableau IV.2** : Rendement d'élimination des contaminants au niveau de l'unité NHT.

Contaminants	Rendement dans naphta léger (%)	Rendement dans Naphta lourd (%)
Plomb	80	71,87
Soufre	95,17	93,96
Mercure	68,07	63,46
Azote	90,38	84,61
Eau	76	80

D'après le tableau IV.2, Les rendements d'éliminations du plomb, soufre, mercure, et l'azote sont bon. Concernant le rendement d'élimination de l'eau ; et malgré le bon résultat (76% naphta léger et 80% naphta lourd) ça reste insuffisant puisque sa teneur dépasse la limite exigée.

#### **IV.1.2.1.1.2. Résultats d'Analyse de la chromatographie sur la charge et les produits de l'unité NHT**

Dans cette partie on va se baser sur la composition de la charge et des produits issus de l'unité NHT dans le but de déterminer le mode de séparation de la charge.

Le tableau IV.3 représente la composition chimique du naphta totale

**Tableau IV.3:** Composition en pourcentage volumique de P.I.O.N.A du naphta total.

Cnr	Naph.	i-Par.	n-Par.	Cycl Ol.	i-Olef.	n-Olef.	Arom.	Total
4	-	7.28	2.09	-	-	-	-	9.38
5	1.01	9.26	16.85	-	-	-	-	27.11
6	-	15.61	11.85	-	-	-	0.77	28.23
7	-	5.70	5.08	-	-	-	0.69	11.47
8	7.11	3.08	2.19	-	-	-	0.57	12.96
9	3.11	3.12	1.08	-	-	-	0.37	7.69
10	-	1.49	0.56	-	-	-	-	2.06
11	-	-	0.73	-	-	-	-	0.73
12+	-	0.24	-	-	-	-	-	0.24
Poly	0.15	-	-	-	-	-	-	0.15
Total	11.38	45.78	40.43	-	-	-	2.40	100.00

D'après les résultats du tableau IV.3, La chromatographie en phase gazeuse a révélé que le naphta total est paraffinique à 86,21 en pourcentage volumique en normal et en iso paraffines, s'étalant sur la coupe C<sub>5</sub> jusqu'à C<sub>10</sub>. le tableau IV.4 représente la composition chimique du naphta léger

**Tableau IV.4 :** Composition en pourcentage volumique de P.I.O.N.A du naphta léger

Cnr	Naph.	i-Par.	n-Par.	Cycl Ol.	i-Olef.	n-Olef.	Arom.	Total
4	-	1.77	-	-	-	-	-	1.77
5	1.98	16.00	31.48	-	-	-	-	49.46
6	2.61	21.14	19.55	-	-	0.01	1.94	45.26
7	3.29	-	0.03	0.03	-	0.12	-	3.48
8	-	-	0.01	-	-	-	0.01	0.02
9	-	-	-	-	-	-	-	-
10	-	-	-	-	-	-	-	-
11	-	-	-	-	-	-	-	-
12+	-	-	-	-	-	-	-	-
Poly	0.01	-	-	-	-	-	-	0.01
Total	7.89	38.91	51.08	0.03	-	0.14	1.95	100.00

D'après les résultats tableau IV.4, le naphta léger est une fraction très légère paraffinique qui se compose essentiellement de 47,48% en C<sub>5</sub> (n-paraffine +iso- paraffine) et de 40,69% en C<sub>6</sub> (n-paraffine + iso-paraffine).

Le tableau IV.5 représente la composition chimique du naphta lourde.

**Tableau IV. 5** : Composition en % volumique de P.I.O.N.A dans le naphta lourd.

Cnr	Naph.	i-Par.	n-Par.	Cycl Ol.	i-Olef.	n-Olef.	Arom.	Total
4	-	-	-	-	-	-	-	-
5	-	-	0.03	-	-	-	-	0.03
6	0.01	1.40	0.01	-	-	-	-	1.42
7	-	12.52	9.86	-	-	-	1.87	24.24
8	7.11	10.03	7.48	-	-	0.01	2.56	27.19
9	14.77	7.52	5.76	-	-	0.02	3.02	31.09
10	0.28	8.91	2.68	-	-	0.01	0.27	12.16
11	0.43	1.41	0.78	-	-	-	-	2.62
12+	-	0.27	-	-	-	-	0.05	0.33
Poly	0.91	-	-	-	-	-	-	0.91
<b>Total</b>	<b>23.51</b>	<b>42.06</b>	<b>26.60</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>0.04</b>	<b>7.78</b>	<b>100.00</b>

D'après les résultats du tableau IV.5, le naphta lourd est une fraction paraffinique avec un pourcentage volumique de 68,66%, elle se compose essentiellement de C<sub>7</sub> jusqu'à C<sub>10</sub>, cette fraction est plus lourde que le naphta léger.

#### IV.1.2.1.2. Unité d'isomérisation

Le naphta léger est produit de l'unité NHT et l'alimente l'unité isomérisation. Cette dernière sert à transformer les chaînes linéaires (paraffine) en chaînes ramifiées (iso-paraffine), dans le but d'augmenter son indice d'octane. Le produit obtenu dans cette unité est l'isomérat va d'être utilisé comme produit intermédiaire dans la production des essences sans plomb. Le tableau IV.6 regroupe les résultats d'analyses de la composition chimique et de l'indice d'octane de la charge et du produit de l'unité d'isomérisation.

**Tableau IV.6** : Résultats d'analyses sur la chromatographie en phase gazeuse (P.I.O.N.A) et l'indice octane de la charge et de produit de l'unité d'isomérisation.

Caractéristiques		Méthode d'essai	Naphta léger (charge)	Isomérat (produit)
Composition en % volumique	n-paraffine	IFP 9301	51,08	12,96
	Iso-paraffine		38,91	57,47
	Oléfine		0,17	0
	Naphtènes		7,89	29,56
	Aromatique		1,95	0,01
Indice d'octane		ASTM D2699	60	88

D'après les résultats de la chromatographie en phase gazeuse illustré dans tableau IV.6, on peut tirer quelques observations :

Le procédé d'isomérisation a généré une diminution de la composition d'isomérat en n-paraffine de 51,08% jusqu'à 12,96%, en revanche l'augmentation de i-paraffine de 38,91% jusqu'à 57,47% ayant un indice d'octane élevé suite à la réaction d'isomérisation cela a provoqué une augmentation de l'indice octane de 60 à 88. Ainsi, on constate une diminution de la composition en aromatique de 1,95% à 0,01% suite à une réaction d'hydrogénation de noyau benzénique [48].

#### IV.1.2.1.3. Unité de reformage catalytique

L'unité de reformage catalytique est alimentée par le naphta lourd afin de produire du reformat qui sera un sous-produit dans la production des essences.

Ce procédé permet la transformation des paraffines et des naphènes en aromatiques et cela pour augmenter son indice d'octane.

Le tableau IV.7 donne les résultats d'analyse de la chromatographie en phase et du produits gazeuse et de l'indice d'octane de la charge de l'unité reformage catalytique.

**Tableau IV.7:** Résultats d'analyse sur la chromatographie en phase gazeuse (P.I.O.N.A) et l'indice octane de la charge et de produit de l'unité reformage catalytique.

Caractéristiques		Méthode d'essai	Naphta lourd (Charge)	Reformat (Produit)
Composition en % volumique	n-paraffine	IFP 9301	26,6	6,1
	Iso-paraffine		42,06	18,86
	Oléfine		0,04	0,58
	Naphtènes		23,51	1,03
	Aromatique		7,8	73,48
Indice d'octane		ASTM D2699	40	101

D'après le tableau IV.7, le résultat de la chromatographie en phase gazeuse montre une diminution de la composition des paraffines et des naphènes (de 26,6% jusqu'à 6,1% pour les paraffines et de 23,51% jusqu'à 1,03% en naphène), en revanche l'augmentation des aromatiques de 7,8% jusqu'à 73,48%.

Le procédé de reformage catalytique a fourni deux réactions essentielles à savoir : La réaction de déshydrogénation des naphènes qui a permis une conversion considérable des naphènes en aromatique et la réaction de déshydrocyclisation des paraffines en aromatique ce qui a provoqué une augmentation de l'indice d'octane de 40 jusqu'à 101 [51].

#### IV.1.2.1.4. Unité de craquage catalytique (RFCC)

L'unité de craquage catalytique est alimentée par le résidu atmosphérique afin de produire du gasoline qui sera un sous-produit dans la production des essences sans plomb. Ce procédé permet la transformation de longues chaînes en courtes chaînes afin d'augmenter l'indice d'octane.

##### IV.1.2.1.4.1. Résultats d'analyse de la charge de l'unité RFCC

Les méthodes d'analyses utilisées pour la caractérisation du résidu atmosphérique (charge de l'unité RFCC) sont pas les mêmes que celle utilisée pour les autres charges car c'est une fraction lourde.

Le tableau IV.8 regroupe les résultats d'analyse du résidu atmosphérique (ces résultats sont donnés au niveau de la raffinerie).

**Tableau IV.8 :** Résultats d'analyse sur le résidu atmosphérique (charge).

Caractéristiques	Méthode d'essai	Résultat	Normes
Densité à 15 °C	ASTM D1298	0,9105	0,890-0,930
Point éclair (Pensky) (°C)	ASTM D5191	120	69 ≥
Viscosité (cst) à 37,8 (°C)	ASTM D6304	188,39	32 ≥
Point d'écoulement (°C)	ASTM D97	+15	30 ≤

D'après les résultats du tableau IV.8, les valeurs de la densité, viscosité et le point d'écoulement confirment que le résidu atmosphérique est riche en fractions lourdes. On remarque aussi que ces caractéristiques dépendent aux normes exigées.

##### IV.1.2.1.4.2. Résultats d'analyse du produit de l'unité RFCC

Le tableau IV.9 représente les résultats d'analyses de la chromatographie en phase gazeuse et de l'indice d'octane du gasoline issu de l'unité craquage catalytique.

**Tableau IV.9 :** Résultats d'analyse de la chromatographie en phase gazeuse (P.I.O.N.A) et l'indice octane du gasoline.

Caractéristiques		Méthode d'essai	Gasoline (Produit)
Composition en % volumique	n-paraffine	IFP 9301	30,32
	Iso-paraffine		40,08
	Oléfine		0,34
	Naphtènes		16,37
	Aromatique		12,89
Indice d'octane		ASTM D2699	90

D'après le tableau on remarque que la gasoline est composée essentiellement de 70,4% en paraffine, 16,87% en naphtène et 12,89% en aromatique, ces pourcentages sont issus des réactions du craquage primaire qui consistent à transformer les hydrocarbures aliphatiques saturés de résidu atmosphérique en iso-paraffine, naphtène et en aromatique ce qui a permis d'obtenir un indice d'octane élevé(90).

#### IV.1.2.2. Résultats des analyses physiques des charges et des produits de chaque unité

Le tableau IV.10 donne les caractéristiques physiques des produits intermédiaires issus des quatre unités de production de l'essence sans plomb.

Le tableau IV.10 montre les caractéristiques des produits intermédiaires issus des différentes unités.



**Tableau IV.10 :** Résultats d'analyse physique des produits intermédiaires issu des différentes unités.

Caractéristiques		Méthode d'essai	Naphta lourd	Naphta léger	Reformat	Isomerat	Gasoline
Densité à 15°C		ASTM D1298	0,748	0,647	0,827	0,640	0,740
Aspect		Visuel	L	L	L	L	L
Couleur		ASTM D156	+30	+30	+30	+30	+30
Distillation (°C)	PI	ASTM D86	94,7	27	47,9	25	28,2
	PF		179,5	79	205,1	54	191,6
TV Ried (g/cm <sup>2</sup> )		ASTM D5191	350	1300	240	1280	580

D'après les résultats du tableau IV.10, Les analyses de, densité, distillation et tension de vapeur Reid, on peut déduire que :

- La fraction légère augmente aux cours de l'isomérisation
- la fraction lourde augmente aux cours de reformage catalytique due à la formation des aromatiques

## **IV.2. Résultats des formulations des essences sans plomb avec et sans l'additif de l'MTBE**

L'objectif de cette partie est la caractérisation des formulations des essences sans plomb non conformes avant et après l'ajout d'un additif de l'MTBE préparées au niveau de laboratoire de la raffinerie d'Alger en utilisant un modèle mathématique (décrit dans le chapitre III) validé par cette raffinerie. On présentera les résultats de cette partie comme suite :

- Tout d'abord, on va présenter les résultats de la caractérisation de l'essence non conforme ;
- Ensuite, on va étudier l'effet de l'ajout des différents volumes de l'additif de l'MTBE sur la l'indice d'octane et les autres paramètres physico-chimiques de l'essence non conforme ;
- Enfin, nous allons caractériser la formulation de l'essence conforme à la norme où l'indice d'octane est supérieur à 91.

### IV.2.1. Caractérisation de la formulation de l'essence non conforme

D'après le modèle mathématique utilisé dans notre étude, on a obtenu les résultats théoriques de l'essence 0 (sans l'ajout de l'MTBE) et comparés avec ceux des résultats expérimentaux (voir le tableau IV.11).

**Tableau IV.11** : comparaison entre les résultats théoriques et expérimentaux de l'essence 0.

Caractéristiques	Résultats théoriques	Résultats expérimentaux	Erreur (%)
Densité	0,732	0,730	0,27
TVR	691,68	710	0,64
NO	89,03	89	0,03

D'après les résultats du tableau IV.11, on remarque que les valeurs de la densité, tension de vapeur et le nombre d'octane calculés sont très proche à ceux obtenus expérimentalement, donc notre formulation est assimilable à celle proposée par le modèle.

### IV.2.2. Effet de l'ajout de l'MTBE sur les paramètres physico-chimiques des formulations de l'essence non conforme

#### IV.2.2.1. Résultats des analyses sur les différentes formulations d'essences

Le tableau IV.12, présente Les résultats d'analyses effectuées sur les différentes essences

**Tableau IV.12** : Résultats des analyses physiques après l'ajout de MTBE.

Essence	Volume MTBE (ml)	Densité 15°C	TVR (g/cm <sup>2</sup> )	Distillation (°C)
Essence 0	0	0,730	710	PI=29 PF=184
Essence 10	10	0,7319	730	PI=29,5 PF=191,3
Essence 20	20	0,732	732	PI=31,3 PF=190,5
Essence 30	30	0,73212	736	PI=29,4 PF=192,3

D'après les résultats du tableau IV.12, les valeurs de TVR, densité et distillation sont presque stables pour les différents pourcentages donc le MTBE n'influence pas sur ces paramètres, par contre on remarque une augmentation de l'indice d'octane après chaque ajout, ce qui indique qu'il influe seulement sur l'indice d'octane.

Le tableau IV.13 présente les résultats d'analyse de l'indice octane.

**Tableau IV.13** : Résultats d'analyse de l'indice d'octane après l'ajout de MTBE

Essence	Essence 0	Essence 10	Essence 20	Essence 30
NO	89	89,9	91,33	92,44

D'après le tableau IV.13, on remarque une augmentation de l'indice d'octane après chaque ajout, ce qui indique qu'il influe seulement sur l'indice d'octane.

Afin de déterminer l'effet de MTBE sur l'indice d'octane on a procédé à l'analyse chromatographie avec deux méthodes différentes P.I.O.N.A et gasoline oxy.

#### IV.2.2.2. Résultats d'analyses de la chromatographie et de l'indice d'octane des essences produites

Le tableau IV.14 présente les résultats d'analyse de la chromatographie en phase gazeuse P.I.O.N.A et gasoline oxy et l'indice d'octane de différentes solutions.

**Tableau IV.14** : Résultats d'analyse de la chromatographie en phase gazeuse P.I.O.N.A et gasoline oxy et l'indice d'octane de différentes solutions

Formulation	P.I.O.NA (vol%)				Gasoline oxy (% vol)	Indice d'octane
	Benzène	Saturante	Oléfine	Aromatique	Oxygénates	
Essence 0	1,55	70,08	0,18	29,74	0	89
Essence 1	1,42	70,92	0,15	28,93	1,3	89,9
Essence 2	1,51	70,71	0,20	29,09	2,3	91,33
Essence 3	1,51	72,65	0,18	27,16	3	92,44

D'après les résultats obtenus dans le tableau IV.13, on remarque qu'après l'ajout des différents volumes 10, 20 et 30 ml de l'MTBE, les pourcentages volumiques de benzène, saturante, oléfine et aromatique ne varie pas, par contre on enregistre une augmentation des oxygénates suivie d'une augmentation de l'indice d'octane.

L'oxygène présent dans l'MTBE aide l'essence à bruler complètement et réduire les émissions d'achoppement des véhicules, et les phénomènes de cliquetis [5].

### IV.2.3. Caractérisation de la formulation l'essence 30

#### IV.2.3.1 Volatilité

La volatilité est une caractéristique importante du rendement de l'essence, 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,

Le tableau IV.15, montre les résultats d'analyse de la tension de vapeur et la distillation de l'essence 30

**Tableau IV.15** : Résultats d'analyse sur la volatilité.

Caractéristiques		Méthode d'essai	Essence 30	Limites
Tension de vapeur Ried		ASTM D323	736 g/cm <sup>2</sup>	800 max
Distillation	PI	ASTM D86	29,4 °C	-
	T <sub>10</sub>		48,3 °C	70 max
	T <sub>50</sub>		87,0 °C	140 max
	PF		192,3°C	210 max
	Résidu		1 ml	2 max

D'après les résultats du tableau IV.15, on remarque que la tension de vapeur Ried et la distillation ASTM sont au-dessous de la limite exigée.

La distillation ASTM représente l'évolution de la fraction distillat en volume en fonction de la température.

- T<sub>10</sub> ne doit pas dépasser 70°C car cela provoque une vaporisation insuffisante de l'essence et le moteur ne démarre pas.
- T<sub>50</sub> doit être inférieur à 140°C afin d'avoir une bonne combustion qui permettra de tirer le maximum d'énergie et de puissance.
- le point finale doit être inférieur à 210°C, si ce point dépasse sa limite cela conduit à une présence importante des fractions lourd ce qui donne une combustion incomplète et provoque certain nombre d'inconvénient comme la formation dépôts charbonneux sur la tête du piston [64].

### IV2.3.2.Densité

Le tableau IV.16 montre le résultat d'analyse de la densité de l'essence 30

**Tableau IV.16** : Résultat d'analyse de la densité de l'essence 30.

Caractéristique	Méthode d'essai	Essence 30	Limite
Densité <sup>15°C</sup>	ASTM D1298	0,7321	0,720-0,775

D'après les résultats du tableau IV.16, la densité de l'essence 30 est conforme à la norme, une essence de densité élevée peut provoquer une perturbation au niveau des réglages et une augmentation de la consommation de cette essence.

### IV. 2.3.3. Contaminants

Le tableau IV.17 regroupe les résultats d'analyses des contaminants de l'essence 30.

**Tableau IV.17** : Résultats d'analyses des contaminants de l'essence 30.

Contaminants	Méthode d'essai	Essence 30	Limite
Teneur en gommes actuelles (mg/100ml)	ASTM D381	3,2	10 max
Teneur en plomb (g/l)	IP224	0,00029	0,02 max
Teneur en soufre (%)	ASTM D5453	0,0019	0,01 max
Teneur en soufre (Corrosion lame cuivre)	ASTM D130	1A	1 max

D'après le tableau IV.17, on remarque que la teneur en gommes actuelles est inférieure à la limite, cette teneur ne doit pas dépasser la limite afin d'éviter les pots sur le système d'admission ainsi le colmatage et l'étanchéité des soupapes.

D'après les résultats du même tableau, on constate des traces en plomb très inférieures à la limite fixe, les particules de plomb constituant un polluant très nocif pour l'environnement et un poison pour les pots catalytiques.

D'après le même tableau on remarque que le résultat de la teneur en soufre obtenue par l'essai de lame de cuivre est dans l'intervalle [1a, 1b], ce qui indique la présence des composés sulfurés dans l'essence sans plomb qui ne sont pas corrosifs donc notre essence 3 est conforme. Dans le cas inverse la présence de soufre se trouve combiné organiquement se transforme en

anhydride sulfureux qui en présence de la vapeur d'eau forment un acide sulfurique dilué particulièrement corrosif et quand le moteur tourne, ses fumées nocives polluent l'atmosphère à l'arrêt, le moteur se refroidit et par condensation les produits de combustion piquent la corrosion directe des réservoirs et des conduites d'aspiration [16].

#### IV.3.4.3. Indice d'octane

Le tableau IV.18 présente les résultats de l'analyse de l'indice octane de l'essence 30 mesuré avec un moteur CFR.

**Tableau IV.18 :** Résultats d'analyse sur l'indice d'octane.

Caractéristique	Méthode d'essai	Essences 30	Limite
Indice d'octane	ASTM D2699	92,3	91 min

D'après le tableau IV.18, on remarque que l'indice d'octane de cette essence est conforme aux limites imposées, plus l'indice d'octane de l'essence est élevé, plus la combustion est maîtrisée, protégeant ainsi les performances et la longévité du moteur [3].

D'après l'ensemble des résultats obtenus pour la formulation de l'essence 30 on peut dire qu'ils sont conformes aux normes.

## Conclusion

L'objectif de ce travail, consiste d'une part à étudier les procédés de production des essences sans plomb à savoir ; l'isomérisation du naphta léger, le reformage catalytique du naphta lourd et le craquage catalytique du résidu atmosphérique, d'autre part l'effet de l'ajout de MTBE sur l'indice d'octane. Ce travail a été effectué au niveau de la raffinerie de sidi rcine d'Alger.

Au terme de ce travail, nous avons obtenu les principaux résultats suivants :

- Le procédé de l'hydrotraitement permet de fournir deux fractions (naphta léger et naphta lourd) suffisamment hydrotraitées avec un bon rendement d'élimination en contaminants.
- Le procédé d'isomérisation du naphta léger a permis l'augmentation de l'indice d'octane de 60 à 88 en transformant les paraffines en iso-paraffines.
- Le procédé du reformage catalytique du naphta lourd apparait un excellent rendement en améliorant le nombre d'octane de 40 à 101, en transformant les paraffines et les naphtènes en aromatiques.
- Le procédé de craquage catalytique a permis d'exploiter une charge très lourde (résidus) et produire une fraction légère avec un indice d'octane élevé de 90 qui est la gasoline.
- L'ajout de l'additif chimique ( MTBE ) a permis d'obtenir une essence sans plomb de bonne qualité avec un indice d'octane élevé suite à sa composition chimique qui optimise l'oxydation pendant la combustion. L'MTBE a permis aussi de réduire la consommation des aromatiques qui ont un effet nocif sur la santé humaine.
- Il existe d'autres caractéristiques qu'on doit respecter pour produire une essence sans plomb conforme à la norme algérienne à part l'indice d'octane qui sont : la densité, TVR, distillation, teneur en (gommes, plomb, soufre).

En perspectives :

on recommande quelques points à savoir :

- Modélisations des procédés d'isomérisation et du reformage catalytique, en utilisant les méthodes d'intelligence artificielle (Neurone floue).
- Utilisation des additifs bio pour l'amélioration de l'indice d'octane comme le bioéthanol.

### Références bibliographiques

- [1] É. Tecqué et C.Travers, Pétrole, Techniques de l'ingénieur, France ,2010.
  - [2] G .Lefèbre, Chimie des hydrocarbures, Technip, Paris ,1978.
  - [3] J.P. Wauquier, Le Raffinage du pétrole brut, Tome 1, Technip, France, 1994.
  - [4] ENSPM (Ecole nationale supérieure du pétrole et des moteurs), document de formation industrie, France ,1986.
  - [5] J.C. Guibet, Carburants et moteurs tome (1), Technip, France ,1987.
  - [6] S. Abed et S. Aggoun, Etude de valorisation des bruts provenant des champs pétroliers algérien,mémoire master, Université de Boumerdes ,2017.
  - [7] M.S. Adjir et R. Benkezim, Raffinage du pétrole et caractéristique d'un sous -produit « huile moteur commerciale pour véhicules lourd de type diesel », mémoire master, Université de Bejaïa ,2018.
  - [8] F. Djelti, Contribution à l'étude des propriétés des asphaltènes, Mémoire de Magister, université Tlemcen, 2012.
  - [9] M.S. Miloud, Pétrole brut et produits pétroliers, institut algérienne du pétrole école d'Arzew, Algérie, 2018
  - [10] W.Mebarki, Etude physico-chimique des rejets pétroliers de l'entreprise Sonatrach de Bejaia, mémoire master , université de bejaia,2021.
  - [11] B. Tahchi, les ressources de l'Algérie, Dans Outre-Terre (N°47), Algérie ,2016.
  - [12] D. Uzio, catalyse a raffinage, Division catalyse, Société Chimique de France, 2011.
  - [13] Rapport annuel Sonatrach ,Algérie , 2017.
  - [14] J.M. Stellman, Encyclopédie de sécurité et de santé au travail, Vol 3, International Labour Organisation, Genève, 2002.
  - [15] Manual Naftec Spa, raffinage, Algérie, 2008.
  - [16] P. Wuithier, le pétrole, raffinage et génie chimique Tome1, Technip, France, 1972.
  - [17] A.L. Messai et A.I Messai, L'étude De La Possibilité D'utilisation D'une Colonne De Prédistillation Avec L'augmentation De La Capacité 20% De L'unité 11 De La Raffinerie De Skikda, Mémoire master, Algérie, 2015.
  - [18] M.H. Sellami, Cours Raffinage et Pétrochimie, Université Ouargla ,2018.
  - [19] X. Montage, J.-C. Guibet, "Carburants liquides : Essences et carburants pour moteurs à allumage commandé". Techniques de l'ingénieur, France 2011.
  - [20] J.C. Guibet, Carburants liquides, caractéristiques et principes généraux, technique d'ingénieur, France ,2011.
-



- [21] N. Jovanovic et al ,Conférence européenne des ministres des Transports, Glossaire des statistiques de transport, 3ème Éditions Nations Unies, France, 2006.
- [22] C. Pilorget et al, Éléments techniques sur l'exposition professionnelle aux carburants et solvants pétroliers, Institut de veille sanitaire, France ,2007.
- [23] F.X. Merlin, essence sans plomb, guide pratique, France, 2008.
- [24] H. Demirdjian, Les carburants : une source d'énergie chimique, France, 2006.
- [25] X. Normand, leçon sommaire de raffinage, technique, France, 1987.
- [26] E. Vellinge, l'industrie du pétrole, Edition Dunod, France, 1976.
- [27] C.Chitour,Les propriétés physiques des hydrocarbures et des fractions petrolieres , Raffinage, tome 1 ,Algerie ,1999.
- [28] Z. M. Ayissi, Essai d'élaboration et caractérisation d'un biocarburant à base de manihot esculenta grantz, cameroun 2007.
- [29] J.C. Guibet, Caractéristiques des produits pétroliers, technique d'ingénieur, France 1997.
- [30] M. Ashraf Ali, H. Hamid, Handbook of MTBE and other gasoline oxygenates, King Fahd University of Petroleum and Minerals, thèse,Saudi Arabia, 1995.
- [31] R.sahih, l'actualité chimique, le journal de la société chimique de France, N°473-474, 2022.
- [32] Le Comité fédéral-provincial-territorial sur l'eau potable du Comité fédéral-provincial-territorial sur la santé et l'environnement, document technique – L'éther de méthyle et de tert-butyle (MTBE), Canada ,2006.
- [33] M. Ashraf Ali, synthesis of methyl tertiary butyl ether form methanol and isobutene using aluminum- fluoride -modified zeolite catalysts, the Research Institute, King Fahd University of Petroleum and Minerals, thèse, Saudi Arabia,2002.
- [34] D.Elhadi, contribution à la détermination de la composition des fractions pétrolières, thèse de magistères génie chimique, école nationale polytechnique d'Alger, Algérie , 1995.
- [35] D. Ballerine, J Guibet, X. Montagne, Carburants, France ,2008.
- [36] M. A. Dupuy, Operation Manual : Procèdes en raffinage et pétrochimie hydrocarbure et produit pétrolière, Algérie, 2015.
- [37] K.Chakib, Journée mondiale d'étude sur le gasoil, ministre de l'énergie et des mines, Algérie , 2007.
-

- [38] Plan de construction de la raffinerie d'Alger RA1G, Fooster Wheeler, 1964.
- [39] Rapport annuel, Sonatrach, Algérie ,2017.
- [40] Réhabilitation de la raffinerie d'Alger : les travaux avancent bien, l'effectif renforcé, Algérie presse service, 2017.
- [41] Rapport annuel, Projet de réhabilité de la raffinerie d'Alger RA1G, sonatrach ,2019.
- [42] Bilan de la production annuel, Service planinig et prévision, Raffinerie d'Alger, sonatrach ,2015.
- [43] P. Paul, T. Barrachin, B. Zekiri. Operation manual, Atmospheric distillation unit & gas plant unit,Technip , France, 2015.
- [44] R.S.Kraus, Le raffinage du pétrole, Encyclopédie de sécurité et de santé au travail,Occupational Safety and Health Administration (OSHA) , États-Unis ,1996 .
- [45] M.Lopez, Occupational safety and health administration (OSHA), États-Unis , 1996.
- [46] CPDP (Comité Professionnel du pétrole), le raffinage : distillation atmosphérique - traitement, France, 2016.
- [47] P. Paul, T. Barrachin, B. Zekiri. Operation manual, Naphtha hydrotreating NHT U500, Technip, France, 2014.
- [48] P. Paul, T. Barrachin, B. Zekiri. Operation manual, Light naphtha isomerization Isom U510, Technip, France, 2015.
- [49] Isomerization training-Alger refinery 2019 (Axens).
- [50] G. Martino, J.P. Frank, Deactivation and Regeneration of Catalytic-Reforming Catalysts, Technip, France, 1978.
- [51] P. Paul, T. Barrachin, B. Zekiri. Operation manual:Naphtha reforming CCR U520, Technip, France, 2015.
- [52] J. François, Méthodologie pour tenir compte de l'impact environnementale d'un procédé lors de sa conception, institut nationale polytechnique de Lorraine, France, 2008.
- [53] G. Lefebvre, Grandes réactions de transformation chimiques des hydrocarbures, technip Paris,1959.
- [54] H. pines, The chemistry of catalytic Hydrocarbon conversion, academic press, États-Unis ,1981.
- [55] P. Paul, T. Barrachin, B. Zekiri. Operation manual, Residual fluid catalytic cracking RFCC U530, Technip, France, 2015.
-

- [55] A.M.Tahir ,Production of methyl tertiary butyl ether (MTBE),Kurdistan :Minstry of Higher Education end scientific Research.
- [56] Fiche technique : Certificat de qualité -essence sans plomb, Raffinerie d'Alger ,2022.
- [57] J. Weissmann, Carburants et combustibles pour moteurs à combustion interne,Technip France , 1970.
- [58] R. Mazouzi, B. Khelidj, A. Karas et A. Kellaci. Régénération des huiles lubrifiantes usagées par processus de traitement à l'acide. Laboratoire des Fluides Industriels, Mesures et Applications, FIMA, Université de Khemis-Miliana. 2014.
- [59] Book of ASTM standard Section 5, 2009
- [60] S. Ghezali, Cours méthodes physiques d'analyses, formation ingénieur spécialisé. Institut Algérien de Pétrole IAP, Boumerdes, 2015.
- [61] J.Tranchant et P.Chovin , Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse, Masson , 2017.
- [62] Instruction action corrosive sur lame de cuivre, ASTM D 130, fiche technique, laboratoire NAFTAL,2012.
- [63] N.Y. Bohemia, Koehler Instrument K13009 Colorimètre Saybolt , fiche technique États-Unis,2006.
- [64] P.Geng et al, Gasoline Distillation Effect on Vehicle Cold Start Driveability, Technical paper, United States, 2007.
-

## **Résumé**

Notre travail est consacré sur la production d'une essence sans plomb au sein de la raffinerie de Sidi Rcine Baraki d'Alger, dans le but de produire une essence moins polluante avec un indice d'octane élevé. Afin de maintenir cette caractéristique, différentes méthodes ont été mises en place.

D'une part, l'essence sans plomb est produite à partir des constituants issus des procédés de production à savoir : l'isomérisation du naphtha léger qui consiste à la transformation des n-pentanes et des n-hexanes en leur isomères ayant un haut indice d'octane, le reformage catalytique qui se fait par les réactions de déshydrogénation des naphthènes et de déshydro-cyclisation des paraffines afin d'obtenir des aromatiques ayant un indice d'octane élevé ,ainsi le craquage catalytique qui a permis la transformation des fractions lourdes en produits légers.

D'autre part, l'ajout de l'MTBE comme additif chimique a permis l'augmentation de l'indice d'octane sans influencer les autres paramètres de cette essence.

**Mots clés :** Indice d'octane, Naphta, Isomérisation, Reformage catalytique, Craquage catalytique, MTBE.

## **Abstra**

Our work is devoted to the production of an unleaded gasoline within the refinery of Sidi Rcine Baraki of Algiers, in order to produce a less polluting gasoline with a high-octane number. In order to maintain this characteristic, different methods have been put in place.

On the one hand, unleaded gasoline is produced from the components of the production process, namely the isomerization of light naphtha which consists in the transformation of n-pentanes and n-hexanes into their isomers having a high octane number, the catalytic reforming which is done by the reactions of dehydrogenation of naphthenes and dehydro-cyclisation of kerosenes in order to obtain aromatics having a high octane number ,as well as the catalytic cracking which allowed the transformation of the heavy fractions into light products.

On the other hand, the addition of MTBE as a chemical additive has allowed the increase of the octane number without influencing the other parameters of this gasoline.

**Keywords:** Octane number, Naphtha, Isomerization, Catalytic reforming, Catalytic cracking, MTBE.