



UNIVERSITE
ABDELHAMID IBN BADIS
DE MOSTAGANEM

UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS DE MOSTAGANEM

FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE

Département de Génie des Procédés

N° D'ORDRE : M.../2010

Mémoire

Présenté pour obtenir le

DIPLOME DE MAGISTER

SPECIALITE : GENIE CHIMIQUE

OPTION : TRAITEMENT DU PETROLE ET DU GAZ

Par

Mr MALAININE Cheikh Malainine

Désulfuration du Gasoil Algérien Selon les Nouvelles Normes Européennes

Soutenu le 21/06/2011, devant le jury suivant :

Président : M. BENEDDRA Abdelkader	Maitre de conférence/A	Université de Mostaganem
Examineur : M. BELHAKEM Ahmed	Maitre de conférence/A	Université de Mostaganem
Examineur : M. FEDDAG Ahmed	Maitre de conférence/A	Université de Mostaganem
Rapporteur : M. BELLOUL Mohamed	Maitre de conférence/A	Université de Mostaganem

ANNÉE UNIVERSITAIRE : 2010-2011

DEDICACES

J'ai le grand honneur de dédier ce modeste travail à :

*A celle qui a inséré le goût de la vie et le sens de la
responsabilité. ...Ma très chère mère*

*A celui qui a été toujours la source d'inscription
et de courage. ...Mon très cher père*

Mes très chers frères et sœurs

Toute ma grande famille

A tout mes amis que j'ai connus dans ma vie

A tous les enseignants et toutes les enseignantes qui ont contribué

A ma formation tout au long de ma vie d'étudiant.

*A tous ceux qui m'ont aidé de loin ou de près durant les moments
difficiles.*

*MALAININE
CHEIKH MALAININE*

2011

REMERCIEMENTS

Mes vifs remerciements *en premier lieu* **ma famille** pour le courage qu'ils m'ont donné afin de mener ce travail à terme.

Mes remerciements, les plus respectueux vont à mon encadreur **M^R BELLOUL.M** pour ses conseils judicieux.

J'adresse avec tout mon respect mes remerciements au responsable d'option **M^R BENEDDRA ABDELKADER** pour sa contribution à cette formation.

Mes vifs remerciements vont aux Membres du jury pour avoir accepté de présider ce jury.

Ma profonde gratitude va aussi à tous les ingénieurs, les opérateurs et les tableautistes sans exception de la raffinerie d'Arzew.

*Merci à tous ceux qui ont contribué de près ou de
loin à l'élaboration de ce mémoire.*

MALAININE CHEIKH MALAININE

Sommaire

Introduction	
.....	1
I. Le	
gasoil	
.....	3
I.1.Introduction.....	
.....	3
I.2. Propriétés du gasoil et Méthodes d'essai.....	3
I.2.1.Acidité.....	
.....	3
I.2.2. Apparence et odeur.....	4
I.2.3. Cendres	
.....	4
I.2.4. Pouvoir calorifique (chaleur de combustion).....	5
I.2.5. Résidu de carbone (carbone Conradson)	6
I.2.6. Indice de cétane.....	7
I.2.7. Point de trouble	8
I.2.8. Composition	8
I.2.9. Densité (poids spécifique).....	11
I.2.10. Indice du Diesel	11
I.2.11. Point d'éclair	11
I.2.12. Point de congélation et le point de filtrabilité	12
I.2.13. Nombre de neutralisation.....	14
I.2.14. Point d'écoulement.....	14
I.2.15. Stabilité	
.....	15
I.2.16. Viscosité	
... ..	17

I.2.17.	Volatilité							
	...	17						
I.2.18.	L'eau			et			les	
	sédiments							18
I.2.19.				Teneur			en	
	soufre							19
I.3.	Spécifications algériens			et	spécification		européennes	du
	gasoil							21
I.4.	Les				additifs			pour
	gasoil							21
I.4.1.	Additifs		améliorant		l'indice	de	cétane	des
	gazoles							22
I.4.2.	Additifs				détergents			pour
	gasoil							22
I.4.3.	Additifs améliorant la combustion et réduisant les émissions de fumées et de suies							
								22
I.4.4.	Additifs		améliorant		le	comportement	à	froid
	gasoil							du
								22
I.5.			Méthode			d'obtention		du
	gasoil							23
I.5.1.			Distillation			atmosphérique		(Topping
	unit)							23
I.5.2.			Distillation		sous	vide		(Vacuum
	Unit)							25
I.5.3.	Viscoréduction (Visbreaking)							
								26
I.5.4.							Cokéfaction	
	(coking)							28
I.5.5.	Craquage catalytique en lit fluidisé FFC (Catalytic Cracking) de distillat sous vide							
								30
I.5.6.	Hydrocraquage (hydrocracking) de résidu atmosphérique désasphalté et distillat sous vide							
								31
I.5.7.	L'oligomérisation des oléfines légères comme source de carburants diesel							
								33
I.6.	Caractéristiques des différentes bases de raffinage utilisées pour la formulation du gasoil							
								34
I.7.	Biodiesel							
								36
I.7.1.	Généralités							
								36
I.7.2.					fabrication			du
	biodiesel							36

I.7.3.	Processus	37
I.7.4.	Produit	37
I.7.5.	Coproduits	38
I.7.6.	Spécification	38
I.7.7.	Les grands chiffres	39
I.7.8.	Producteur	39
I.7.9.	L'utilisation	39
I.7.10.	L'intérêt	40
I.7.11.	De grands bénéfiques	41
I.8.	Production et consommation du gasoil en Algérie	41
II.	La pollution du gasoil	49
II.1.	Introduction	49
II.2.	Type de polluants émis par le gasoil.	50
II.2.1.	classiques	50
II.2.2.	Polluants spécifiques	50
II.3.	Impact des polluants sur l'environnement.	51
II.4.	Caractéristiques des gaz émis par les moteurs Diesel et à allumage commandé	51
II.5.	Effets sur la santé des émissions	53
II.5.1.	Effets aigus	53
II.5.2.	Effets chroniques	54
II.5.3.	Effets allergiques et immunologiques	55
II.5.4.	Effets cardiovasculaires	56
II.5.5.	Effets sur la reproduction et le développement	56

II.6.Valeurs limites et évaluation de l'exposition aux gaz d'échappement	56	
II.7.Cas spécifiques de la pollution par les moteurs Diesel en espace confiné	58	
II.8.Mesure de prévention	58	
II.9.Influence des caractéristiques du Gasoil sur les émissions	59	
II.10.Réduction de la pollution du carburant	60	
II.10.1.Réduction des polluants à la source	60	
II.10.2.Les caractéristiques du carburant	61	
II.10.3.L'entretien des moteurs diesel	62	
III. L'hydrotraitement	63	du
gasoil	63	
III.A. L'hydrotraitement	63	du
III.A.1. Introduction	63	
III.A.2. Caractéristiques générales	64	
III.A.2.1. Les réactions de l'hydrotraitement	64	
III.A.2.1.1. Caractéristiques thermodynamiques	64	
III.A.2.1.2. Cinétique des réactions	66	
III.A.2.2. Les catalyseurs	67	
III.A.3. Variables opératoires	69	
III.A.3.1. La pression partielle d'hydrogène	70	
III.A.3.2. La température moyenne pondérée du lit catalytique	70	
III.A.3.3. La vitesse spatiale horaire	72	
III.A.3.4. Taux d'hydrogène ou taux de recyclage	73	
III.A.3.5. Concentration en hydrogène sulfuré dans le gaz de recyclage	74	
III.A.4. Technologies du procédé	75	
III.A.4.1. Le réacteur	76	
III.A.4.2. Schémas du procédé	76	

IV.1.	Introduction.....	93
IV.2.	Présentation du problème	93
IV.3.	Détermination de la teneur en soufre dans le mélange du gasoil.....	98
IV.4.	La disponibilité en hydrogène à la raffinerie RA1/Z	107
IV.5.	Calcul du réacteur	109
IV.6.	La simulation du procédé	119
	Conclusion.....	122
	Références bibliographiques	
	Liste des tableaux	
	Liste des figures	
	Annexe	

I. Le gasoil :

I.1.Introduction :

Le carburant gasoil est destiné à l'alimentation des moteurs Diesel équipant des voitures particulières et des véhicules utilitaires depuis la camionnette légère jusqu'au poids lourd de 38 tonnes en charge. Une telle diversité des usages peut compliquer la recherche de critères de qualité pertinents ; mais dans chaque situation ce sera le type d'application le plus exigeant très souvent en l'occurrence la voiture particulière qui déterminera les spécifications du carburant.

On notera également que d'autres types de moteurs Diesels non routiers – bateaux de pêche engins de travaux publics, tracteurs agricoles et gros navires ... utilisent des carburant distincts du gazole (Diesel marine, fuel domestique, fuel lourd). Certaines caractéristiques imposées ou recommandées pour ces produits tiennent compte du fait qu'ils sont destinés à subir une combustion de type Diesel.

I.2. Propriétés du gasoil et Méthodes d'essai :

Comme pour tous les combustibles, les propriétés d'un produit définissent la capacité de servir un objectif déclaré. Une fois les propriétés requises sont déterminées, elles sont contrôlées par des essais appropriés et des analyses. Les critères de qualité et méthodes d'essai des combustibles pour les moteurs Diesel, tels que l'indice de cétane, s'appliquent aux carburants.

[1]

I.2.1. Acidité :

Les produits pétroliers contiennent des constituants acides qui sont présentes comme additifs ou produits de dégradation, tels que les produits d'oxydation. La valeur relative de ces constituants peut être déterminée en titrant un échantillon de ce produit à la base, et l'indice d'acide est une mesure de la quantité de substances acides dans le produit dans les conditions de l'essai.

L'une des méthodes d'essai (ASTM D-664) résolve les constituants dans les groupes contenant des acides faibles et des fortes propriétés d'ionisation acide. Dans cette méthode d'essai, l'échantillon est dissous dans un mélange de toluène et d'alcool isopropylique contenant une petite quantité d'eau et après la solution est titrée par potentiomètre avec de l'hydroxyde de potassium alcoolique à l'aide d'une électrode en verre et en indiquant une référence au calomel. Le relevé des compteurs est tracé manuellement ou automatiquement contre les volumes respectifs de solution titrant, et les points d'extrémité sont pris uniquement aux inflexions bien définies dans la courbe qui en résulte. La méthode d'essai est utilisée pour indiquer les changements relatifs qui se produisent dans le gasoil dans des conditions de l'oxydation indépendants de la couleur ou d'autres propriétés de l'huile qui en résulte. Il existe trois autres

méthodes d'essai pour la détermination du nombre d'acide (ASTM D-974, ASTM D-3339, ASTM D-4739) qui sont utilisés pour mesurer l'acidité inorganiques et totale du carburant et d'indiquer sa tendance à corroder les métaux qu'il est en contact. [1,2,3]

L'acidité totale du gasoil est en mg KOH/g, 1.50 mas ASTM D 664.

I.2.2. Apparence et odeur :

La couleur du gasoil est un indicateur utile contre la contamination d'eau ou de particules fines solides. Par conséquent, il est nécessaire de faire une inspection visuelle que le carburant clair est mis en œuvre (ASTM D-4176). La couleur devrait également être déterminée parce que la couleur des produits pétroliers est utilisée au contrôle fin de la fabrication.

Dans certains cas, la couleur du gasoil est une indication du degré de raffinage. Plusieurs échelles de couleurs sont utilisées pour la détermination (ASTMD-156, ASTMD-1209, ASTM D-1500, ASTM D-1544, IP 196). Généralement, les méthodes exigent une détermination visuelle de la couleur avec des disques de verre de couleur.

De même, l'acceptation le gasoil contient des contaminants des odeurs, tels que les Mercaptans, qui donnent des odeurs désagréables pour le carburant (ASTM D-4952, IP 30). [1,2,4]

La couleur du gasoil est jaune clair. La spécification de la couleur pour le gasoil est de 2,5 max suivant les normes ASTM D1500

I.2.3. Teneur en cendres (Ash) :

Les cendres sont un résidu [alcalin](#) de [combustion](#) ou [incinération](#) de [matières organiques](#), et par extension de produits tels que le [charbon](#), le [lignite](#) ou divers déchets brûlés dans les incinérateurs, en plein air ou dans les [cheminées](#) ou fours. Dans l'essai pour la détermination quantitative des cendres (ASTM D - 482, IP 4), un petit échantillon du carburant est brûlé dans un récipient jusqu'à ce que toute la matière combustible est consommé, afin que le résidu va atteindre un poids constant. La quantité de résidus non combustibles est la teneur en cendres.

Les cendres dans le gasoil (ASTM D-2880) sont généralement faibles qu'ils n'ont pas d'effet ni fâste sur les performances des moteurs Diesel, de plus, les espèces corrosives comme le sodium, le potassium, le plomb, ou le vanadium soient présents. Toutefois, il existe des recommandations pour la manipulation de ces carburants (ASTM D-4418) afin de minimiser la contamination potentielle.

Le vanadium peut se former à bas point de fusion des composés tels que vanadium pentoxide, qui fond à 691 °C (1275 ° F) et provoque la corrosion sévère sur tous les alliages à haute température utilisé pour les soupapes du moteur Diesel. S'il ya suffisamment de magnésium dans le carburant, il va se combiner avec le vanadium pour former des composés avec des

points de fusion plus élevées et donc de réduire le taux de corrosion à un niveau acceptable. Les cendres résultant vont former des dépôts dans le moteur. L'utilisation d'un additif de silicium de base sera de réduire le taux de corrosion par l'absorption et de dilution des composés de vanadium.

Le sodium et le potassium peuvent se combiner avec du vanadium pour former des particules, qui fondent à des basses températures que 565 ° C (1050 ° F), et avec du soufre dans le carburant pour donner des sulfates avec des points de fusion dans l'échelle de fonctionnement de la turbine à gaz. Ces composés produisent une corrosion sévère pour les turbines fonctionnant à des températures d'entrée de gaz au-dessus 649 ° C (1200 ° F). Ainsi, la quantité de sodium et du potassium doit être limitée. Pour les turbines à gaz fonctionnant en dessous de 649 ° C (1200 ° F), la corrosion due à des composés de sodium est importante et elle peut être réduite par le silicium-additive de base.

Le calcium n'est pas aussi nocif et peut servir à inhiber l'action corrosive du vanadium. Toutefois, la présence de calcium peut provoquer des dépôts. Le plomb peut provoquer la corrosion, et, en outre, il peut diminuer l'effet inhibiteur du magnésium utile par l'addition sur la corrosion du vanadium. Parce que le plomb ne se trouve que rarement dans des quantités significatives dans le pétrole brut, sa présence dans le mazout est principalement le résultat d'une contamination pendant la transformation ou le transport. [1,5,6]

Le teneur en cendres est de 0,01% poids max suivant les normes ISO 6245 et ASTM D 482.

I.2.4. Pouvoir calorifique (chaleur de combustion) :

La chaleur de combustion (ASTM D-240, ASTM D-1405, ASTM D-2382, ASTM D-2890, ASTM D-3338, ASTM D-4529, ASTM D-4809, ASTM D – 4868, ASTM D-6446, IP 12) est une mesure directe de la teneur énergétique du combustible et elle est déterminée comme étant la quantité de chaleur libérée par la combustion d'une unité de quantité de carburant avec de l'oxygène dans une bombe calorimétrique standard. Il y a deux chaleurs de combustion, ou des valeurs calorifiques, pour tous les carburants pétroliers, pouvoir calorifique supérieur et pouvoir calorifique inférieur.

Quand la détermination expérimentale de la chaleur de la combustion n'est pas disponible et elle ne peut être effectuée idéalement, une estimation pourrait être considérée satisfaisante (ASTM D-6446). Dans cette méthode d'essai de la chaleur nette de combustion est calculée à partir de la densité et la teneur en soufre et d'hydrogène, mais ce calcul ne se justifie que lorsque le carburant appartient à une catégorie bien définie pour lesquels une relation entre ces quantités ont été tirées de précises mesures expérimentales sur des échantillons représentatifs. Ainsi, la teneur en hydrogène (ASTM D-1018, ASTM D-1217, ASTM D-1298, ASTM D-

3701, ASTM D-4052, ASTM D-4808, ASTM D-5291 IP 160, IP 365), la densité (ASTM D-129, ASTM D-1250, ASTM D-1266, ASTM D-2622, ASTM D-3120, IP 61, IP 107), et du soufre (ASTM D-2622, ASTM D-3120, ASTM D-3246, ASTM D-4294, ASTM D-5453, ASTM D-5623, IP 336, IP 373) de l'échantillon sont déterminées par des méthodes d'essais, et la production nette de chaleur de combustion est calculée avec les valeurs obtenues, par ces méthodes de test basées sur des corrélations signalées.

Un autre critère de la teneur énergétique est la gravité aniline du produit (AGP), qui est liée à la valeur calorifique (ASTM D-1405, IP 193). La gravité aniline du produit est le produit de la gravité API (ASTM D-287, ASTM D-1298) et le point d'aniline du gasoil (ASTM D-611, IP 2). Le point d'aniline est la plus basse température à laquelle le carburant est miscible avec un volume égal d'aniline et est inversement proportionnelle à la teneur en composés aromatiques. La relation entre le produit de la gravité d'aniline et le pouvoir calorifique est donnée dans la méthode. Dans une autre méthode (ASTM D-3338), la chaleur de combustion est calculée à partir de la densité du carburant, les 10%, 50% et 90% des températures de distillation, et la teneur en aromatiques. Cette méthode est légalement acceptable, et d'autres (ASTM D-240, ASTM D - 1655, ASTM D-4809) sont préférées. [1,7]

Le pouvoir calorifique du gasoil est de 43 000 kJ/kg.

I.2.5. Résidu de carbone (carbone Conradson) :

Les résidus de carbone d'un produit pétrolier constituent une indication de la propension de l'échantillon à former des dépôts carbonés (coke thermique) sous l'influence de la chaleur. Dans le contexte actuel, les résultats des tests de résidus de carbone sont largement cités dans les spécifications du gasoil. Toutefois, les distillats de gasoil qui sont satisfaisant à d'autres égards ne sont pas les hautes valeurs des résidus de carbone Conradson, et le test est principalement utilisé sur les combustibles résiduels.

Essais de résidu de carbone Conradson (ASTM D-189, IP 13), le résidu de carbone Ramsbottom (ASTM D-524, IP 14), et le résidu de carbone micro carbone (ASTM D-4530, IP 398) sont souvent inclus dans les données de la spécification pour le Diesel. Les données donnent une indication de la quantité de coke qui sera formé au cours des processus thermiques ainsi que l'indication de la quantité de constituants d'ébullition élevée du pétrole. [1,7,8]

Le carbone Conradson sur résidu 10% est de 0,15 à 0,2 %pds suivant ASTM D 189 et pour Carbone Ramsbottom sur même résidu est de 0,02 %pds maximum suivant ASTM D 524.

I.2.6. Indice de cétane (cetane index):

L'indice de cétane est une propriété importante de gasoil. Dans la majorité des moteurs Diesel, le délai d'allumage est plus court que la durée de l'injection.

L'indice de cétane de gasoil est le résultat numérique d'un essai de moteurs CFR conçus pour évaluer le délai d'allumage du carburant. Pour établir l'échelle de l'indice de cétane, deux carburants de référence étaient sélectionnés. Un, cétane normal, a d'excellentes qualités d'inflammation et, par conséquent, un délai d'allumage très court. Un certain nombre de cétane de 100 a été attribué arbitrairement à ce carburant. Le second carburant, α -méthyl-naphtalène, a des qualités d'allumage pauvres et a été attribué un indice de cétane de 0. α -méthyl-naphtalène a été remplacé comme un carburant de référence primaire par heptaméthyl-nonane, qui a un indice de cétane de 15 qui est déterminé par l'usage des deux carburants de référence originale primaire.

Pour déterminer le nombre de cétane de tout combustible, son retard à l'allumage est comparé à un moteur d'essai standard avec un mélange de carburants de référence (ASTM D-613, IP 41).

L'indice de cétane d'un carburant Diesel est défini comme le nombre entier le plus proche de la valeur déterminée par le calcul du pourcentage en volume de cétane normal (indice de cétane = 100) en mélange avec heptaméthyl-nonane (indice de cétane de cétane = 15), qui correspond la qualité d'allumage du carburant d'essai en comparaison avec cette méthode. Les pourcentages correspondants mélange à la première décimale sont insérés dans l'équation suivante pour obtenir l'indice de cétane :

Indice de cétane = % n-cétane + 0.15 (% heptaméthyl-nonane)

Le grand indice de cétane du carburant indique La courte période de délai d'allumage et la petite quantité de carburant dans la chambre de combustion lorsque le carburant s'enflamme. Par conséquent, l'utilisation du carburant à haut indice de cétane réduit le bruit de combustion et de permettre un meilleur contrôle de combustion, donc l'efficacité et la puissance du moteur sont grandes.

De plus de ce qui précède, le haut indice de cétane des carburants se traduit par un démarrage plus facile, particulièrement par temps froid et un plus rapide échauffement. Les hautes vitesses des moteurs Diesel sont normalement fournies avec des combustibles de l'ordre de 45-55 indice de cétane.

Puisque la détermination de l'indice de cétane par des essais de moteur a besoin d'équipements spéciaux, en plus d'être longues et coûteuses, les méthodes alternatives ont été développées pour calculer les estimations de l'indice de cétane. Les calculs sont basés sur des équations comportant des valeurs d'autres caractéristiques connues du carburant.

Une des méthodes les plus couramment utilisées sont basées sur la formule de calcul l'indice de cétane. Cette formule représente une méthode d'estimation de l'indice de cétane des distillats

de la densité API et le mi-point d'ébullition. La valeur de l'indice calculé par la formule est désignée comme un indice de cétane calculé (ASTM D-976, IP 218). Puisque la formule est complexe dans sa manipulation, un nomogramme fondé sur l'équation a été élaborée pour sa solution. [1,8]

L'indice de cétane a la limite minimale 45 à 50 suivant ASTM D 613, ASTM D-976.

I.2.7. Point de trouble (cloud point):

Dans des conditions de basses températures, les constituants paraffiniques de gasoil sont précipités sous forme d'une cire. Cela se dépose et bloque les lignes du circuit de carburant et de filtres, donc elles entraînent un mauvais fonctionnement où le moteur cale. La température à laquelle la précipitation se produit dépend de l'origine, du type et de l'ébullition du carburant. Plus le carburant ne contient pas des paraffines, plus la température de préprécipitations et la moins adaptée au moteur pour un fonctionnement à basse température.

La température à laquelle la cire est d'abord précipitée de la solution peut être mesurée par le test de point de trouble (ASTM D-2500, ASTM D-5771, ASTM D-5772, ASTM D-5773, IP 219). Le point de trouble d'un carburant Diesel est un guide à la température à laquelle elle obstrue les systèmes de filtrage et de limiter le débit. Le point de trouble est plus important pour les combustibles utilisés à grande vitesse des moteurs Diesel, notamment en raison de la tendance à équiper ces moteurs avec des filtres plus fins. Plus le filtre est fin plus il sera cassé facilement par de petites quantités de précipités de cire.

Dans la méthode de test simple du point de congélation (ASTM D-2500), l'échantillon est d'abord chauffé à une température supérieure au point de trouble puis refroidie à une vitesse spécifiée et examinés périodiquement. La température à laquelle un flou est d'abord observé sur le fond du récipient d'essai est inscrite comme point de trouble. [1,8]

Le point de trouble du gasoil est de 1°C suivant les normes ASTM D2500.

I.2.8. Composition :

La composition chimique du combustible gasoil est extrêmement complexe. Pour cette raison, il n'est pas généralement possible d'analyser le gasoil pour les composés individuels, mais il est souvent avantageux de définir les composés présents comme large classifications des types de composés, comme les aromatiques, les paraffines, les naphènes et les oléfines.

L'un des paramètres physiques les plus importants de définir le gasoil et d'autres produits de distillat moyen, est la distribution d'ébullition (ASTM D-86, ASTM D-2887, ASTM D-2892). Toutefois, le niveau des premiers grands éléments d'information de composition est un groupe de type totales tels qu'il déduit par chromatographie d'adsorption (ASTM D-1319) pour donner un pourcentage du volume de saturation, des taux, les oléfines et les aromatiques dans les

matières ci-dessous que l'ébullition 315 °C (600 °F). À la suite de cette séparation, l'analyse de la composition du gasoil et d'autres distillats moyens est alors déterminée par une série Z spectrale de masse sur lequel Z dans la formule empirique C_nH_{2n+Z} est une mesure de la déficience en hydrogène de la molécule (ASTM D-2425, ASTM D-2786, ASTM D-3239, ASTM D-6379).

La spectrométrie de masse peut fournir plus de détails de composition que l'analyse chromatographique. Toutefois, cette méthode exige que l'échantillon soit séparé en saturé et fractions aromatiques (ASTM D-2549) avant l'analyse par spectrométrie de masse. Cette séparation est applicable au gasoil, mais pas au kérosène, parce qu'il est impossible d'évaporer le solvant utilisé dans la séparation sans perdre aussi la lumière extrémités du carburéacteur. [1,9,10]

La teneur en hydrocarbures aromatiques du gasoil influe sur le nombre de cétane et les émissions d'échappement. Une méthode d'essai (ASTM D-5186) est applicable au gasoil et n'est pas affecté par la coloration du carburant. La concentration des composés aromatiques dans la fraction 75% de masse et des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans la gamme 50% de masse peut être déterminée par cette méthode d'essai. Dans la méthode, de petites quantités de l'échantillon de carburant sont injectées sur une colonne d'adsorption remplie par la silice éluée et du dioxyde de carbone en phase mobile. Les mono et polycycliques aromatiques dans l'échantillon sont séparés et détectés avec une détection par ionisation de flamme. La réponse du détecteur d'hydrocarbures est enregistrée tout au long du temps d'analyse. Les zones correspondant à la chromatographie en phase gazeuse correspondent aux constituants aromatiques, et la masse de contenu de ces groupes est calculée en normalisation interne.

Considérant que la résonance magnétique nucléaire peut être utilisée pour déterminer la masse de l'hydrogène en pourcentage dans le gasoil (ASTM D-3701, ASTM D-4808), le pourcentage d'atomes d'hydrogène aromatique et des atomes de carbone aromatique peut être déterminé par résonance haute résolution magnétique nucléaire (ASTM D - 5292). Toutefois, les résultats de cet essai ne sont pas équivalents à la masse ou au volume aromatique déterminé par les méthodes chromatographiques. Les méthodes chromatographiques déterminent la masse ou le pourcentage du volume des molécules qui ont un ou plusieurs cycles aromatiques. Tout substituant alkyl sur les bagues de contribuer au pourcentage d'aromatiques déterminé par des techniques chromatographiques. [1,9]

L'importance de la teneur totale en soufre du gasoil ne peut pas être estimée et il est d'une grande importance en raison de la production d'oxydes de soufre qui contamine

l'environnement. En règle générale, seuls les légers des composés soufrés restent dans le gasoil après raffinage et le gasoil doit répondre aux spécifications de soufre.

Le traitement de raffinage comprend parmi ses objectifs la suppression de ces produits indésirables le sulfure d'hydrogène, le soufre mercaptan et le soufre libre ou corrosif. Le sulfure d'hydrogène et les mercaptans causent des odeurs désagréables et les deux sont corrosifs. La présence de ces composés peut être déterminée par l'essai Doctoral (ASTM D-484, ASTM D-4952, IP 30). Le test de docteur (ASTM D-235) assurant la concentration de ces composés est insuffisant pour causer de tels problèmes en utilisation normale. Dans le test, l'échantillon est agité avec une solution de sodium, une petite quantité de soufre est ajoutée et le mélange est agité à nouveau. La présence de mercaptans, le sulfure d'hydrogène, ou les deux, est indiquée par une décoloration du soufre qui flotte à l'interface huile-eau ou par une décoloration de l'une des phases.

La petite quantité du soufre libre pourrait se traduire dans l'action corrosive sur les éléments métalliques d'un appareil. L'action corrosive est d'une importance particulière dans le cas du brûleur à vaporisation des tubes de pression qui fonctionnent à des températures élevées. Le test habituel appliqué à cet écart est la corrosion (bande de cuivre) test (ASTM D-130, ASTM D-849, IP 154).

Les méthodes d'essai bande de cuivre sont utilisées pour déterminer la corrosivité de pièces de moteur Diesel et la mesure du degré relatif de corrosivité de gasoil. La plupart des composés du soufre dans le pétrole sont supprimés pendant le raffinage. Toutefois, certains composés du soufre résiduel peuvent avoir une action corrosive sur les différents métaux et l'effet est dépendant des types de composés soufrés présents. Une méthode (ASTM D-130, IP 154) utilise une bande de cuivre immergé dans une quantité donnée de l'échantillon et chauffé à une température pour une période de temps caractéristique du matériau testé. À la fin de cette période, la bande de cuivre est retirée, lavée et comparée aux normes bande de la corrosion du cuivre (ASTM, 2000). Il s'agit d'une réussite ou d'échec d'essai. Dans une autre méthode (ASTM D-849), une bande de cuivre est plongé dans 200 ml d'échantillon dans une fiole d'un réfrigérant et placé dans l'eau bouillante pendant 30 minute. À la fin de cette période, la bande de cuivre est éliminée et comparée avec les normes d'une bande de cuivre à la corrosion ASTM.

Les composés azotés dans le gasoil et les distillats moyens peuvent être sélectivement détecté par chimiluminescence. Les composés azotés individuels peuvent être détectés jusqu'à 100 ppm d'azote. [1,10]

Généralement la nature du gasoil constitue des hydrocarbures paraffiniques, naphthéniques, aromatiques et oléfiniques, avec principalement des hydrocarbures de C₉ à C₂₀.

I.2.9. Densité (poids spécifique) :

La densité (ou poids spécifique) est une indication de la densité ou le poids par unité de volume du carburant Diesel. Le principal usage de la spécifique gravity (ASTM D-298, IP 160) est de convertir les poids de l'huile en volumes ou en volumes à des poids. La densité est également nécessaire pour calculer le volume de pétrole ou de produits pétroliers à une température différente de celle à laquelle le volume d'origine a été mesuré.

API gravity (ASTM D-1298, IP 160) est un chiffre arbitraire lié à la spécifique gravité, conformément à la formule suivante :

$$^{\circ}\text{API} = 141.5 / (\text{specific gravity } 60/60^{\circ}\text{F}) / 131.5$$

Quand un combustible nécessite la centrifugation, la densité est une propriété critique et que la densité du carburant se rapproche de la densité de l'eau (densité API à 10 ° C) donc l'efficacité de la centrifugation diminue (ASTM D-2069). Quand la séparation de l'eau du carburant n'est pas requise, la densité n'est pas une mesure significative de la qualité des carburants, mais elle donne des informations utiles lorsqu'il est utilisé lors d'autres tests.

La densité élevée est associée à des hydrocarbures aromatiques ou naphthéniques et faible densité avec des hydrocarbures paraffiniques. En outre, la valeur calorifique (chaleur de combustion) diminue avec l'augmentation de la densité ou la spécifique gravité. Toutefois, le pouvoir calorifique exprimé par volume de carburant augmente avec une augmentation de la densité ou la spécifique gravité. [1,10,11]

La densité du gasoil à 15°C est de 0,820 à 0,860 g/cm³ suivant les normes ASTM D1298 et ASTM D4052.

I.2.10. Indice du Diesel :

L'indice du Diesel est dérivé de la densité API et du point d'aniline (ASTM D-611, IP 2), la température minimale à laquelle le carburant est complètement miscible avec un volume égal de l'aniline :

$$\text{Diesel index} = \text{point d'aniline } (^{\circ}\text{F}) \times \text{API gravity} / 100$$

L'équation ci-dessus est rarement utilisée parce que les résultats peuvent être erronés, surtout lorsqu'ils sont appliqués aux carburants mélangés. [1,10]

I.2.11. Point d'éclair (flash point):

Le point d'éclair du gasoil est c'est la température à laquelle les vapeurs libérées par le produit explosent en présence d'air lors de l'application d'une flamme. La limite est minimale. L'essai

du point d'éclair est un guide pour les risques d'incendie liés à l'utilisation du combustible et peut-être déterminé par plusieurs méthodes d'essai, mais les résultats ne sont pas toujours strictement comparables.

Le point d'éclair minimal est habituellement défini par la méthode Abel (IP 170), bien que la méthode Pensky-Martens (ASTM D-93, IP 34) soit également précisée. La méthode de TAG (ASTM D-56) est utilisée à la fois pour les limites minimales et maximales, tandis que certaines spécifications militaires peuvent aussi donner des limites obligatoires par la méthode Pensky-Martens (ASTM D-93, IP 34). La méthode Abel (IP 170) peut donner des résultats jusqu'à 2-3 ° C (3-5 ° F) de moins que la méthode de TAG (ASTM D-56).

De même, pour le gasoil, le point d'éclair est un guide pour les risques d'incendie liés à l'énergie et peut-être déterminé par les mêmes méthodes de test tel qu'indiqué ci-dessus (ASTM D-56, ASTM D-93, ASTM D-3828, IP 34, IP 170, IP 303).

Il convient de noter que les différentes méthodes de point d'éclair peuvent donner des résultats différents et dans le cas des deux méthodes les plus couramment utilisés (Abel et TAG), il a été constaté que l'ancienne (IP 170) peut donner des résultats jusqu'à 1 - 2 ° C de moins que cette dernière méthode (ASTM D-56). Set flash (ASTM D-3828, IP 303) les résultats sont généralement très proches des valeurs Abel.

Dans la pratique, le point d'éclair est important, surtout pour le carburant gasoil. Un point d'éclair trop bas cause une combustion et un risque d'incendie et d'explosion. En outre, un faible point d'éclair indique une contamination par des combustibles plus volatil et explosive, comme l'essence. [1,11]

Le point d'éclair du gasoil est de 52 à 66 ° C suivant des normes ASTM D-93.

I.2.12. Point de congélation (freezing point) et le point de filtrabilité (CFPP (Cold Filter Plugging Point)) :

Trois méthodes de test sont disponibles pour la détermination du point de congélation. Les trois méthodes ont été trouvées pour donner des résultats équivalents. Cependant, quand une spécification est demandée pour un test spécifique, seul cet essai doit être utilisé.

Dans le premier test (ASTM D-2386, IP 16), un échantillon du combustible est placé dans un tube à double enveloppe de l'échantillon qui porte aussi un thermomètre et un agitateur. Le tube est placé dans une fiole à vide contenant le fluide de refroidissement. Différents liquides de refroidissement utilisés sont l'acétone, l'alcool méthylique, l'alcool éthylique ; l'alcool isopropylique, le dioxyde de carbone solide ou l'azote liquide. Comme l'échantillon se refroidit, il est constamment agité. La température à laquelle apparaissent les cristaux d'hydrocarbures

est enregistrée. L'échantillon à double enveloppe est retiré du liquide de refroidissement et autorisé à chauffer, sous agitation continue. La température à laquelle les cristaux disparaissent complètement est enregistrée.

Dans le second test (ASTM D-5901, IP 434), une méthode optique automatisée est utilisée pour la gamme de température à -70 °C (-94 °F). Dans cette méthode, après 25 minutes, une partie du combustible est placée dans une chambre d'essai qui est refroidie en permanence tout en étant agitée et surveillée par un système optique. La température de l'échantillon est mesurée avec un appareil électronique de mesure et la température à laquelle les cristaux apparaissent en premier et ensuite, elles disparaissent par le réchauffement est enregistrée. [1,11,12]

Dans la troisième méthode (ASTM D-5972, IP 435), une méthode automatisée en phase de transition est utilisée dans les températures comprises entre -80 et 20 °C (-112 °F à 68 °F). Dans ce test, un échantillon est refroidi à une vitesse de $15 \pm 5\text{ °C / min}$ tout en étant continuellement éclairé par une source lumineuse. L'échantillon est contrôlé en permanence par un réseau de détecteurs optiques pour la première formation de cristaux d'hydrocarbures solides. Après que l'échantillon est chauffé au taux de $10 \pm 0,5\text{ °C / min}$ jusqu'à ce que tous les cristaux retournent à la phase liquide et que la température est également enregistrée.

Le point de congélation ne doit pas être confondu avec le point d'écoulement, qui est un indice de la plus basse température à laquelle le pétrole brut s'écoule dans certaines conditions. [1,11]

Le point de congélation du gasoil est de 0 °C à -15 °C suivant les normes ASTM D-5972, IP 435.

Une propriété analogue, la température du point de la filtrabilité est adaptée pour estimer la température minimale à laquelle un combustible Diesel introduit le trouble libre dans certains systèmes à carburant (ASTM D-6371, IP 309). Dans ce test, soit on utilise des appareils manuels ou automatisés, un échantillon de combustible est refroidi dans des conditions spécifiées et, à intervalles de 1 °C , l'échantillon est aspiré dans une pipette sous vide contrôlé à travers un filtre normalisé métallique. Comme l'échantillon continue à refroidir, la procédure est répétée pour chaque 1 °C en dessous du premier test de température. L'essai se poursuit jusqu'à ce que la quantité de cristaux de cire, qui se sont séparés de la solution est suffisante pour arrêter ou ralentir l'écoulement de sorte, que le temps nécessaire pour remplir la pipette est supérieur à 60 secondes où le carburant ne retourne pas totalement au récipient d'essai après le carburant est refroidi par 1 °C . [1,11,12]

La température indiquée au cours de laquelle la dernière filtration a été introduite est enregistrée comme la température du point de la filtrabilité CFPP (Cold Filter Plugging Point). Généralement, dans les essais de débit à faible température (ASTM D-4539), les résultats sont

une indication du rendement à basse température, du débit de carburant dans certains véhicules Diesel. Cette méthode d'essai est particulièrement utile pour l'évaluation des carburants contenant des additifs améliorant l'écoulement. Dans cette méthode d'essai, la température d'une série d'échantillons d'essai de carburant est abaissée à une vitesse de refroidissement prescrit. A la température à compter et à chaque intervalle de 1 ° C par la suite, un taux de la série est filtré à travers un filtrant de 17 mm jusqu'à ce qu'un minimum à basse température, température de l'essai de débit de passage soit obtenu. Le minimum à faible débit de température d'essai de passage est la plus faible température, exprimée en multiple de 1° C, à laquelle un spécifique essai peut être filtré en 60 secondes ou moins. [1,12]

Dans un autre test (ASTM D-2068), qui a été initialement conçu pour le distillat du mazout, le colmatage du filtre à tendance du carburant Diesel ne permet pas être déterminé en faisant passer un échantillon à un débit constant (20 ml / min) grâce à un support en fibre de verre filtrant. La baisse de pression à travers le filtre est contrôlée lors du passage d'un volume fixe de carburant d'essai. Si une baisse de la pression maximale prescrite est atteinte avant le volume total de carburant filtré, le volume réel du carburant filtré au moment de la chute de pression maximale est enregistré. L'appareil doit être calibré à intervalles réguliers. [1,12]

La Température limite de filtrabilité du gasoil est de 0°C à -20°C suivant les normes ASTM D 6371, IP 309, EN 116.

I.2.13. Nombre de neutralisation :

L'indice de neutralisation (ASTM D-974, IP 139 IP 182) est une mesure de l'acidité minérale et totale du carburant non utilisé et indique sa tendance à corroder les métaux avec lesquels elle se met en contact. La corrosivité est également déterminée par une variété de méthodes de corrosion du cuivre testé (ASTM D-130, ASTM D-849, IP 154). [1,12]

L'indice de neutralisation du gasoil doit être inférieur ou égal à 3 mg de potasse par 100 cm³ suivant les normes ASTM D-974, IP 139 ; et pour la corrosion, le gasoil doit donner un essai de corrosion négatif à la lame de cuivre (échelle 1b) suivant les normes ASTM D 130 EN ISO 2160.

I.2.14. Point d'écoulement (pour point) :

Le point d'écoulement (ASTM D-97, IP 15) d'un combustible est une indication de la température la plus basse à laquelle le carburant peut s'écouler. Le point d'écoulement se produit souvent entre 8-10 °C en dessous du point de trouble, et les différences de 15-20 °F ne sont pas rares. Le gasoil est en particulier l'un des carburants qui contiennent de la cire, et sera dans certains cas en dessous de leur débit testé point d'écoulement. Toutefois, le point

d'écoulement donne un guide utile à la température minimale à laquelle un carburant peut être refroidi sans réglage.

Le point d'écoulement est utilisé en particulierité d'autres mesures du comportement d'écoulement à froid et les données sont particulièrement utiles pour le filtrage de l'effet des modes d'interaction de cire sur le comportement des flux de pétrole. Dans l'original (et est encore largement utilisé) d'essai pour le point d'écoulement (ASTM D-97, IP 15), un échantillon est refroidi à une vitesse déterminée et examinées à des intervalles de 3 °C (5,4 °F) pour les caractéristiques de l'écoulement. La plus basse température à laquelle le mouvement de l'huile est observé est inscrite comme point d'écoulement.

Une méthode d'essai plus tard (ASTM D-5853) porte sur deux procédures de détermination du point d'écoulement des huiles brutes jusqu'à -36 °C. Une méthode permet de mesurer la durée maximale (en haut) du point d'écoulement. La seconde méthode mesure la plus faible (minimum) du point d'écoulement. Dans ces méthodes, l'éprouvette d'essai est refroidie (après le chauffage préliminaire) à un taux spécifié et examinée à intervalles de 3 °C (5,4 °F) pour les caractéristiques de flux. Encore une fois, la température minimale à laquelle le mouvement de l'éprouvette est observé est inscrite comme point d'écoulement. [1,12,13]

En tout état de détermination du point d'écoulement de pétrole qui contient de la cire produit un comportement de débit irrégulier quand la cire commence à se séparer. Telle fraction pétrolière possède des relations de viscosité qui sont difficiles à utiliser à l'exploitation des pipelines. En outre, certaine cire pétrolière est sensible à un traitement thermique qui peut aussi affecter les caractéristiques de viscosité. Ce problème complexe limite la valeur de la viscosité et du point d'écoulement. Toutefois, les tests de laboratoire (ASTM D-3245, IP 230) sont disponibles et donnent une estimation de la température minimale de manipulation et la température minimale de stockage.

Parfois, les additifs sont utilisés pour améliorer la fluidité à basse température des carburants Diesel. Ces additifs travaillent généralement en modifiant les cristaux de paraffine afin qu'ils soient moins probables à former une structure rigide. Ainsi, bien qu'il n'y ait aucun changement du point de trouble, le point d'écoulement est abaissé. Malheureusement, l'amélioration des performances du moteur est inférieure à l'amélioration du point d'écoulement. Par conséquent, les températures du point de trouble et d'écoulement ne peuvent pas être utilisées pour indiquer le rendement du moteur avec précision. [1,13]

Le point d'écoulement du gasoil est de -9 °C maximum suivant les normes ASTM D 97, ISO.

I.2.15. Stabilité :

Dans les réservoirs, le carburant est mis en contact avec l'air et l'eau. Si le carburant comprend des éléments instables, qui sont le cas pour les carburants contenant des produits de craquage, le stockage, en présence d'air peut entraîner la formation de gommages et de sédiments. L'instabilité peut provoquer le blocage du filtre, la formation de dépôts dans la chambre de combustion et le blocage des composants du système d'injection avec collage qui en résulte et l'usure.

Un test d'accélération de la stabilité (ASTM D-2274) est souvent appliqué aux carburants afin de mesurer leur stabilité. Un échantillon de carburant est chauffé pendant une période fixée à une température donnée, parfois en présence d'un métal catalyseur et la quantité de sédiments et de la gomme formée est considérée comme une mesure de la stabilité.

En outre, la mesure de l'oxydation du gasoil est déterminée par mesure du nombre hydroperoxyde (ASTM D-6447) et le nombre de peroxyde (ASTM D-3703). La formation des peroxydes ainsi que d'autres composés contenant l'oxygène dans le gasoil sont des indications de la quantité de constituants d'oxydants présents dans l'échantillon qui est déterminée par la mesure des composés qui oxydent l'iodure de potassium. [1,14]

La détermination du nombre des hydroperoxydes est significative en raison de l'effet négatif des hydroperoxydes sur certains élastomères dans les systèmes de carburant. Cette méthode (ASTM D-6447) mesure les mêmes espèces de peroxydes, les hydroperoxydes primaires dans le gasoil. Cette méthode de test n'utilise pas la substance appauvrissant la couche d'ozone 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane (ASTM D - 3703) et est applicable à tout insoluble dans l'eau, le liquide organique, en particulier d'essence, de kérosène et de gasoil. Dans cette méthode, une quantité d'échantillon est mise en contact avec de l'iodure de potassium aqueux (KI), en présence d'acide. Les hydroperoxydes présents sont réduites par l'iodure de potassium, libération une quantité équivalente d'iode, qui est quantifiée par analyse voltamétrique.

La détermination du nombre de peroxyde de gasoil est importante en raison des effets adverses des peroxydes sur certains élastomères dans le système de carburant. Dans le test, l'échantillon est dissous (contrairement à la norme ASTM D-6447) dans le 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane et est contacté dans une solution aqueuse d'iodure de potassium. Les peroxydes présents sont réduits par la suite de quoi l'iodure de potassium une quantité équivalente d'iode est libérée qui est titrée avec une solution standard de thiosulfate de sodium et d'un indicateur à ajouter. [1,14]

D'autres tests de stabilité de stockage donnent la détermination de la formation de la couleur et des sédiments (ASTM D-4625, ASTM D-5304) dans lesquels la réactivité à l'oxygène à haute

température est déterminée par la quantité de sédiments formés ainsi que tout changement de couleur.

Pour le gasoil, la stabilité à l'oxydation est maximum 25 g/m³ suivant les normes ASTM D 2274, EN ISO 12205.

I.2.16. Viscosité (viscosity) :

La viscosité (ASTM D-445, IP 71) est une mesure de la résistance à l'écoulement d'un liquide et est généralement mesurée en enregistrant le temps nécessaire pour un volume donné de combustible à une température constante, s'écoule à travers un petit orifice de dimensions standard. La viscosité du gasoil est importante, surtout en raison de son effet sur la manipulation du combustible par la pompe et le système d'injection. [1,15]

La viscosité de carburant exerce également une forte influence sur la forme de la pulvérisation du combustible dans la mesure où une viscosité élevée peut entraîner une atomisation pauvre, de grandes gouttelettes et à haute pénétration pulvérisée. En conséquence, le combustible n'est pas distribué, ou mélangées avec l'air nécessaire pour brûler. Il résulte une mauvaise combustion, accompagnée de perte de puissance. En particulier dans les moteurs plus petits, le flux de pénétration trop de carburant peut affecter sur les parois du cylindre, de cette façon cause le lavage du film d'huile de graissage et donc la dilution de l'huile. D'autre part, les combustibles à faible viscosité peuvent produire la poussière qui est trop donc la pénétration n'est pas suffisante. La combustion est réduite, et la puissance est diminuée.

La viscosité du carburant pour moteurs à haute vitesse varie de 2 cSt à 6 cSt et à 37,8 °C (100 °F). Habituellement, la limite inférieure de viscosité est établie pour éviter les fuites dans les équipements d'injection de combustible usé, ainsi que de fournir de lubrification des composants du système d'injection de certains types de moteurs. Pendant le fonctionnement à la température atmosphérique basse, la limite de viscosité est parfois réduite à 4 cSt et à 100 °F pour obtenir une volatilité croissante et assez faible point d'écoulement. Le carburant ayant viscosités de plus de 6 cSt est généralement limité dans leur application aux moteurs à vitesse plus lente. Les carburants très visqueux sont souvent utilisés dans les grands moteurs fixes et marins. [1,15]

Pour le gasoil, la viscosité cinématique est de 2cst - 9 sct et à 40 °C suivant les normes ASTM D 445, EN ISO 3104.

I.2.17. Volatilité (volatility) :

La volatilité du gasoil exerce une grande influence sur ses performances, en particulier dans les moteurs à moyenne et grande vitesse. Les caractéristiques de distillation sont mesurées avec

une procédure (ASTM D-86, IP 123) dans laquelle un échantillon du carburant est distillé et les températures de vapeur sont enregistrées dans les pourcentages de l'évaporation. [1,15,16]

L'exigence de la volatilité du gasoil varie avec la vitesse du moteur, la taille et le design. Toutefois, les carburants ayant une volatilité trop faible ont tendance à réduire la puissance et l'économie de carburant par atomisations pauvres et celles ayant une volatilité trop élevée peuvent réduire la puissance et la quantité du carburant grâce à la pression de vapeur dans le circuit carburant où la pénétration insuffisante des gouttelettes du carburant. En général, l'intervalle de distillation doit être aussi faible que possible sans grande influence sur le point d'éclair, la qualité de la combustion, la chaleur, et la viscosité du combustible. Si le point à 10% est trop élevé résulte le démarrage faible. Une trop grande diversité d'ébullition de 10% à 50% évaporée provoque l'augmentation du temps de préchauffage. Un point élevé de 50% est souhaitable dans la diminution de la fumée et l'odeur. Après le point 90% provoque un faible résidu de carbone et la dilution minimale.

La température de 50% évaporé, connu comme le point à demi-ébullition, est généralement considéré comme une indication globale de la caractéristique de carburant de distillation où une seule valeur numérique est utilisée seul. Par exemple, dans les moteurs à haut débit, d'un point situé à 50% au-dessus 575 °F (302 °C) serait probablement causé par la formation de fumée, et donner lieu à odeur désagréable, la cause de lubrification du pétrole, et de former des dépôts dans le moteur. À l'autre extrême, un carburant excessif à bas de 50% aurait une trop faible viscosité et une trop faible teneur calorifique par unité de volume. Ainsi, un point situé à 50% dans l'intervalle de 450-535 F (232-280 °C) est le plus souhaitable pour la majorité des moteurs d'automobiles de type Diesel. Cette gamme moyenne est généralement portée à une température plus élevée pour les moteurs à vitesse plus lente. [1,16]

La pression de vapeur du gasoil à différentes proportions vapeur-liquide est une propriété physique importante pour le transport, le stockage et l'utilisation. La détermination de la volatilité du gasoil est généralement effectuée par une distribution d'ébullition (ASTM D-86, IP 123), détermination de la pression de vapeur Reid (ASTM D-323, IP 69) peut également être utilisée avec d'autres méthodes (ASTM D-5190, ASTM D-5482, ASTM D-6378). [1,16]

L'essai de distillation du gasoil suivant les normes ASTM D-86 doit permettre de recueillir les volumes ci-après de distillats, y compris les pertes :

65 % vol à 250°C mini.

90 % suivant la provenance 357°C/ 362°C.

Point final à 385°C max.

I.2.18. L'eau et les sédiments :

L'eau peut contribuer au blocage du filtre et de provoquer une corrosion des composants du système d'injection. De plus l'encrassement des filtres, les sédiments peuvent causer le blocage du filtre et à créer des dépôts dans le système d'injection et dans le moteur lui-même. Ainsi, la teneur en eau et les sédiments (ASTM D-1796, IP 75), est le résultat de traitement et des pratiques de stockage à partir du moment où le carburant quitte la raffinerie jusqu'au moment où il est fourni au système d'injection du moteur.

L'instabilité et la dégradation du combustible en contact avec l'air contribuent la formation de sédiments organiques, en particulier pendant le stockage et la manipulation à des températures élevées. Les sédiments sont généralement constitués de la matière carbonée, des métaux, ou d'autres matières inorganiques. Il y a plusieurs causes de ce type de contamination : (1) la rouille ou la saleté présente dans les réservoirs et les lignes, (2) saleté introduite par de manipulation des pratiques, et (3) la saleté dans l'air respiré dans les installations de stockage à la variation des températures atmosphériques des pratiques. [1,17]

Les sédiments peuvent être déterminés individuellement (ASTM D-2276, ASTM D - 6217) ou par une méthode de test qui détermine l'eau en même temps (ASTM D – 2709). Dans la méthode de test, un échantillon est centrifugé à un cadre de coopération régionale de 800 tour pendant 10 minute à 21-32 ° C dans un tube de centrifugeuse, lisible à 0.005 ml et mesurables pour 0,01 ml. Après centrifugation, le volume d'eau et les sédiments qui se sont déposées dans le tube de centrifugeuse est plus proche de la lecture à 0,005 ml. [1,17]

La teneur d'eau en gasoil est de maximum 0.05 %Vol suivant les normes ASTM D 95, traces d'eau non dosables. Pour la teneur en sédiment est de maximum 0.01 %Pds suivant les normes ASTM D 473.

I.2.19. Teneur en soufre :

La teneur en soufre du gasoil (ASTM D-129, ASTM D-1266, ASTM D-L551, ASTM D-1552, ASTM D-2622, ASTM D-4294, IP 61, IP 63) dépend de l'origine du pétrole brut et sur les méthodes de raffinage. Le soufre peut être présent dans un certain nombre de formes, par exemple, comme les thiols, de sulfures, disulfures, ou des composés hétérocycliques tels que les thiophènes.

Le soufre est mesuré sur la base de la quantité et la corrosivité potentielle. Les mesures quantitatives peuvent être faites au moyen d'une bombe de combustion (ASTM D-129, IP 61). La mesure de la corrosivité potentielle peut être déterminée au moyen d'une procédure de bande de cuivre (ASTM D-L3, IP 154). La détermination quantitative est une indication de la tendance corrosive des produits de combustion de combustibles, tandis que le potentiel de

corrosivité indique le degré de corrosion à prévoir du combustible non brûlé, en particulier dans le système d'injection de carburant. [1,18]

Dans le carburant de turbine à gaz, de composés soufrés (ASTM D-2880, notamment l'hydrogène sulfuré, le soufre élémentaire, et polysulfures) peut être corrosif (ASTM D-130, IP 30) dans la manipulation du combustible des systèmes et des mercaptans peuvent attaquer n'importe quel élastomère présent. Ainsi, le soufre mercaptan (ASTM D-235, ASTM D - 3227, IP 30, IP 104) est limité à des niveaux bas en raison des odeurs désagréables, les effets adverses sur certains élastomères de carburant du système, et la corrosivité pour les métaux des systèmes de carburant. [1,18]

La teneur en soufre dans le gasoil est de :

- Après 2005, elle doit être inférieure à 50 ppm suivant les normes ASTM D 4294
- Après 2009, elle doit être inférieure à 10 ppm suivant les normes européennes

Généralement les spécifications du gasoil sont classées dans le tableau suivant : [1,2,3,16]

propriétés	unité	valeur	Normes
Couleur		2,5 max	ASTM D1500
Densité 15/4	g/cm ³	0,820 à 0,860	ASTM D4052
Distillation			ASTM D86
65%	°C	250 min	
90%	°C	357 à 362 max	
PF	°C	385 max	
Point d'éclair	°C	52 à 66 min	ASTM D93
Point d'écoulement 01/11 au 31/03	°C	-12 max	ASTM D97
Point d'écoulement 01/04 au 31/10	°C	-9max	ASTM D97
Indice de cétane		45 à 50 min	ASTM D976
Teneur en cendre	%Pds	0,01 max	ASTM D482
Teneur en eau	%Vol	0,05	ASTM D95
Viscosité à 40°C	Sct	2 à 9 max	ASTM D445
Teneur en soufre	%Pds	0,2 max	ASTM D4294
Acidité	mg KOH/g	1,5 max	ASTM D 664
Pouvoir calorifique	kJ/kg	43 000	ASTM D-240
Carbone résidu 10% de Conradson	%pds	0,15 à 0,2	ASTM D 189
Carbone résidu 10% de Ramsbottom	%pds	0,02	ASTM D 524
Point de trouble	°C	1	ASTM D2500
point de congélation	°C	0 à -15	ASTM D5972

point de filtrabilité	°C	0 à -20	ASTM D6371
corrosion sue lame de cuivre		négatif	ASTM D130
stabilité à l'oxydation	g/m ³	25	ASTM D2274
teneur en sédiment	%Pds	0,01	ASTM D473

Tableau.I.1. spécification du gasoil

I.3. Spécifications Algériennes et spécifications Européennes du gasoil :

1. Spécifications Algériennes :

Selon la norme Algérienne NA 8110 : Norme Algérienne NA 8110

propriétés	unité	valeur	Normes
Couleur		2,5 max	ASTM D1500
Densité 15/4	g/cm ³	0,81-0,68	ASTM D4052
Distillation			ASTM D86
65%	°C	250 min	
90%	°C	350 max	
PF	°C	390 max	
Point d'éclair	°C	55min	ASTM D93
Point d'écoulement 01/11 au 31/03	°C	-12 max	ASTM D97
Point d'écoulement 01/04 au 31/10	°C	-7 max	ASTM D97
Indice de cétane		48 min	ASTM D976
Teneur en cendre	%Pds	TND	ASTM D482
Teneur en eau	%Vol	TND	ASTM D95
Viscosité à 20°C	mm ² /s	9 max	ASTM D445
Teneur en soufre	%Pds	0,15max	ASTM D4294

Tableau.I.2. spécification du gasoil selon les normes Algériennes [33]

2. Spécification Européennes :

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

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

I.4. Les additifs pour gasoil :

Le gasoil comme les essences est formulé avec des additifs destinés à intervenir sur le processus de combustion : il s'agit des améliorants d'indice de cétane. Il contient aussi des produits détergents pour le circuit d'injection, mais il doit en outre posséder des composés améliorant le comportement rhéologique à basse température. Enfin, on se préoccupe de plus en plus de diminuer l'émission de particules dans les gaz d'échappement, mais pour cet effet, le mécanisme d'action à promouvoir n'est pas clairement éclairci. [1,2,14]

I.4.1. Additifs améliorant l'indice de cétane des gazoles :

A l'inverse des moteurs à allumage commandé pour lesquels le carburant doit résister à l'auto-ignition, dans le cas des moteurs Diesel, on recherche des combustibles, dont la référence est le cétane, susceptibles de s'auto-enflammer facilement, les additifs améliorant l'indice de cétane favoriseront l'oxydation des paraffines, en général, le seul composé utilisé est le nitrate d'éthyl-2-hexyle. [14,32]

I.4.2. Additifs détergents pour gasoil :

Le rôle des additifs détergents est de maintenir les injecteurs propres afin d'assurer une bonne répartition du gasoil dans le cylindre. La structure de ces composés est semblable à celle des détergents pour les circuits d'admission des moteurs en essence. Les composés commercialisés sont de la famille des succins imides.

En outre, ces structures tensio-actives, qui favorisent la dispersion des gouttelettes de carburant dans la chambre de combustion, jouent semblablement un vrai rôle pour la réduction des émissions de particules. [14]

I.4.3. Additifs améliorant la combustion et réduisant les émissions de fumées et de suies :

Le mécanisme d'action de ces produits n'est pas clair, mais on a observé que l'introduction de composés organométalliques (sels de baryum ou de fer en solution colloïdale) ont une action bénéfique sur la combustion du gasoil dans les moteurs et réduisent les fumées. Cependant, l'utilisation de ces produits provoque des dépôts car ils sont utilisés en proportion relativement importante (de l'ordre de 0,6 à 0,8% en poids) pour être efficaces. [14]

I.4.4. Additifs améliorant le comportement du gasoil à froid :

Le gasoil de distillation directe a une teneur en paraffines élevée, qui est d'ailleurs souhaitée pour obtenir un indice de cétane élevé. Plus le point final de distillation est élevé, plus la teneur en paraffines lourdes (avec un nombre de carbone supérieur à C_{24}) est grande.

La nature de ces paraffines et leur concentration dans le gasoil influent sur les trois températures qui caractérisent le comportement à froid. Le point de trouble est la température à laquelle les cristaux de paraffines apparaissent lorsque la température est abaissée. La

température limite de filtrabilité est définie comme étant la température au dessous de laquelle la suspension ne s'écoule plus à travers un filtre normalisé. Enfin, le point d'écoulement est la température au dessous de laquelle le gazole ne s'écoule plus par simple gravité dans un tube normalisé. Ces trois températures sont définies par la réglementation et le raffineur dispose de trois additifs pour améliorer la qualité du gasoil d'hiver.

Les additifs efficaces sur le point de trouble sont encore peu employés ; Cependant, il a été montré que certains polymères portant des ramifications paraffiniques reconnaissent les paraffines de taille équivalente et les maintiennent en solution. Il est donc possible de complexer sélectivement les paraffines les plus longues et diminuer ainsi le point de trouble de 3 à 4°C. [3,4,14,32]

Les additifs efficaces sur la température de filtrabilité sont aussi des copolymères. Les plus courants sont des copolymères d'oléfines et d'esters de vinyle (éthylène-acétate de vinyle par exemple) ou oléfine et fumarate d'alkyle ou copolymère d'oléfines alpha. Le mécanisme d'action de ces copolymères est basé sur le fait qu'ils cristallisent légèrement avant les paraffines du milieu ; ils ont donc un effet sur la germination. Ces formulations permettent aussi de contrôler la croissance et la morphologie cristalline en s'adsorbant sur une des faces du cristal. Les cristaux de paraffines ainsi modifiés sont plus petits et peuvent traverser la grille des filtres.

Les additifs agissant sur le point d'écoulement modifient aussi la taille des cristaux et en outre diminuent les forces cohésives entre les cristaux, permettant un écoulement à plus basse température. Ces additifs sont aussi des copolymères avec des parties : ester de vinyle, acrylate d'alkyle ou fumarate d'alkyle. De plus, des formulations contenant des tensio-actifs tels que des amides ou des sels d'acides gras et de dialkyl-amine à longues chaînes ont un effet à la fois sur la température de filtrabilité et le point d'écoulement. [14]

La composition des carburants pour moteurs est en constante évolution en vue d'améliorer les performances tout en respectant l'environnement.

La désulfuration du gasoil va entraîner une reformulation importante du gasoil qui impliquera la mise au point d'additifs spécifiques permettant au raffineur d'optimiser les coûts pour atteindre les spécifications requises.

I.5. Méthodes d'obtention du gasoil :

I.5.1. Distillation atmosphérique (Topping unit) :

La distillation sous pression atmosphérique produit les fractions d'hydrocarbures qui devront encore subir des traitements complémentaires pour donner, notamment, de l'essence, du gasoil,

du kérosène et des fiouls légers et lourds. La distillation atmosphérique se fait dans une colonne de forme cylindrique munie d'un certain nombre de plateaux perforés et munis de clapets, en général de 30 à 50 plateaux. Le pétrole brut, préalablement chauffé dans un four, puis évaporé, est injecté à mi-hauteur dans cette colonne, cette dernière comporte différentes sorties (ou soutirages) pour extraire les différents produits pendant la distillation. [1,2,3,4,5]

La distillation qui s'effectue sur le principe suivant: les composés gazeux montent, tandis que les composés condensés liquides descendent au fond de la colonne. Le prélèvement et la réinjection appropriés de composants gazeux et liquides donnent lieu, dans la colonne à distiller, à un contre-courant continu entre le flux ascendant des composés plus volatiles (à points d'ébullition moins élevés) et le flux descendant des composés à volatilité moindre (à points d'ébullition plus élevés). Au fond de la colonne, la fraction liquide de pétrole brut est en outre débarrassée de ses constituants peu volatiles par injection de vapeur d'eau.

Par des soutirages latéraux, placés aux bons endroits tout au long de la hauteur de la colonne, on recueille en tête de colonne la fraction la plus légère contenant des gaz liquéfiés et du naphta, ensuite un peu plus bas du kérosène, du gazole léger, des gazoles moyen et lourd et enfin du résidu atmosphérique.

Les fractions soutirées latéralement sont soumises, en plus, à un fractionnement complémentaire appelé « stripping » dans des colonnes annexes appelées « strippers », afin d'éliminer les fractions légères dissoutes. Ceci se fait par injection de vapeur d'eau, à contre-courant.

Le résidu peut être utilisé directement dans la fabrication de fuels lourds commerciaux ou subir une nouvelle distillation appelée distillation sous vide.

Conditions de travail

Pression: de 1,1 à 3,0 bars dans l'ensemble de colonnes

Température à la sortie du four: de 350 à 380 °C

Pour les soutirages de produits, en tête de la colonne, on trouve la sortie des gaz. Sur le côté de la colonne, et de haut en bas on trouve le soutirage :

- du naphta léger
- du naphta lourd,
- du kérosène,

- du gazole léger,
- du gazole lourd

Et en fond de colonne la sortie du résidu atmosphérique

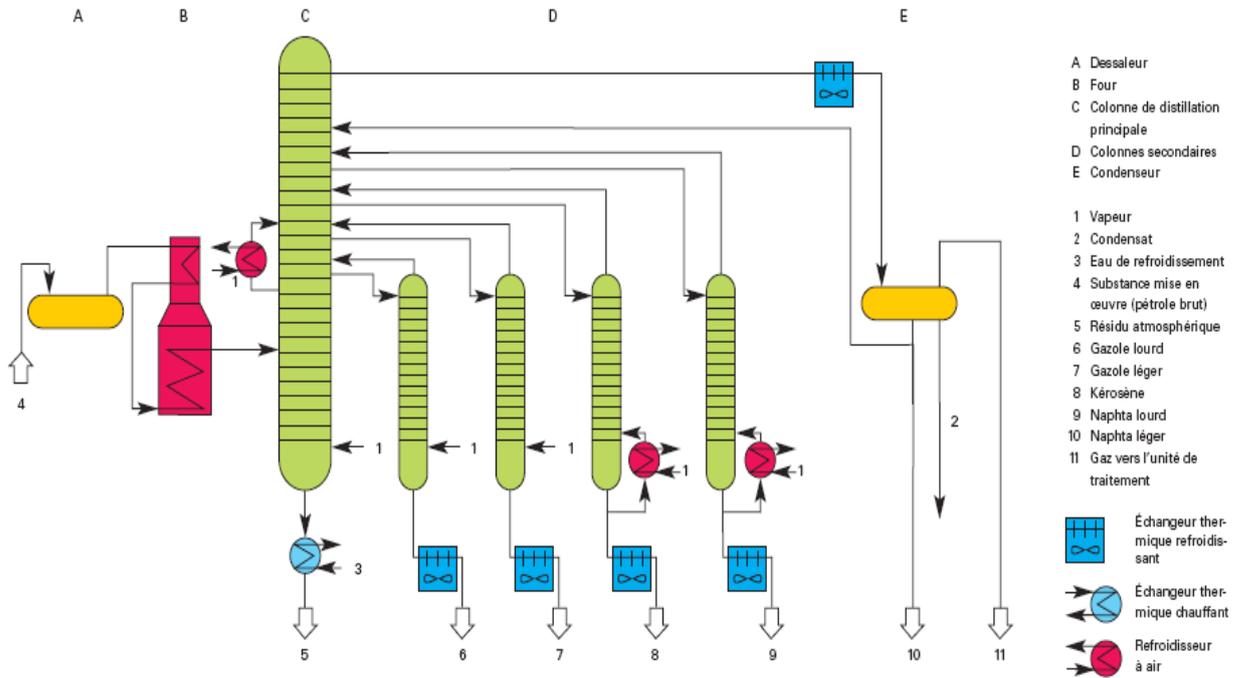


Figure.I.1. Procédé de Distillation atmosphérique. [2,3,4]

I.5.2. Distillation sous vide (Vacuum Unit) :

Le résidu atmosphérique est envoyé comme charge à l'entrée de la colonne sous vide. En effet, tous les composants hydrocarbonés qui ne peuvent être soutirés dans la colonne atmosphérique, sans subir un phénomène de craquage thermique, à cause de leur point d'ébullition trop élevé à la pression atmosphérique, sont distillés sous un vide relatif. La colonne sous vide est constituée seulement de 8 à 20 plateaux ou de garnissage (ou une alternance des deux), fonctionnant sous une pression de l'ordre de 40 mm de Hg (mercure), la pression atmosphérique est égale à 760 mm de Hg. [23,4,5,]

La vaporisation de la charge est favorisée par une injection de vapeur d'eau et le vide est réalisé à l'aide d'une série d'éjecteurs à vapeur.

Donc, on peut soutirer à la sortie de la colonne sous vide du:

- Gazole sous vide,
- Distillat léger sous vide,
- Distillat lourd sous vide,
- Résidu sous vide.

Les deux premières fractions peuvent servir de compléments dans les différents mélanges de produits finis, mais aussi comme charges pour une unité de craquage catalytique. Le résidu sous vide va servir de charge au viscoréducteur. Il faut signaler aussi qu'on peut envoyer également le résidu atmosphérique comme charge du viscoréducteur si celui-ci est trop visqueux.

Conditions de travail :

Pression: environ 0,035 bar

Température à la sortie du four: de 350 à 400 °C, suivant la substance mise en œuvre et le produit final

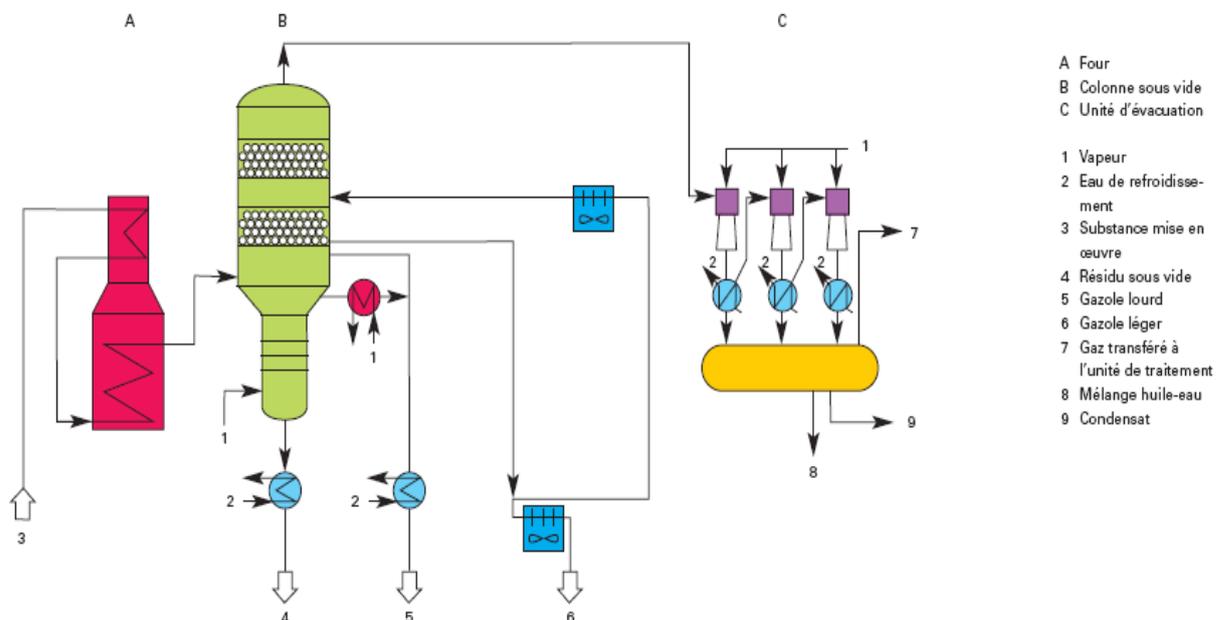


Figure.I. 2. Procédé de Distillation sous vide [2,6,7]

I.5.3. Viscoréduction (Visbreaking):

Le procédé du viscoréduction (visbreaking) qui a pour but de transformer en partie les produits lourds en produits légers et en même temps réduire la viscosité du résidu. En effet, c'est un craquage thermique de résidu atmosphérique ou sous vide, à sévérité, en général, modérée. Les

divers procédés de visbreaking opèrent en phase liquide entre 450 °C et 500 °C sous une pression comprise entre 5 et 20 bars. [3,4,6]

Buts :

1. Abaisser la viscosité des fuels lourds
2. Récupérer une certaine quantité d'essence et de gazole

Les charges qui alimentent cette unité de raffinage viennent des distillations atmosphérique et sous vide et du craquage catalytique, ce sont :

- le résidu atmosphérique,
- le résidu sous vide,
- le gazole lourd de FCC.

À la sortie de l'unité, on trouve toute une gamme de produits suivants :

- le fuel gaz (est envoyé au réseau fuel gaz)
- la coupe C3/C4 (est dirigée vers le gas plant)
- l'essence de visbreaking (est dirigée vers le HDT (hydrotraitement))
- le distillat léger de visbreaking : gasoil (est envoyé à l'hydrodésulfuration)
- le distillat lourd de visbreaking : fioul (est envoyé comme charge vers l'hydrocraqueur)
- le résidu de visbreaking (est envoyé au pool de fioul ou de bitume).
- Actuellement le procédé de viscoreduction est remplacé par le craquage catalytique et l'hydrocraquage

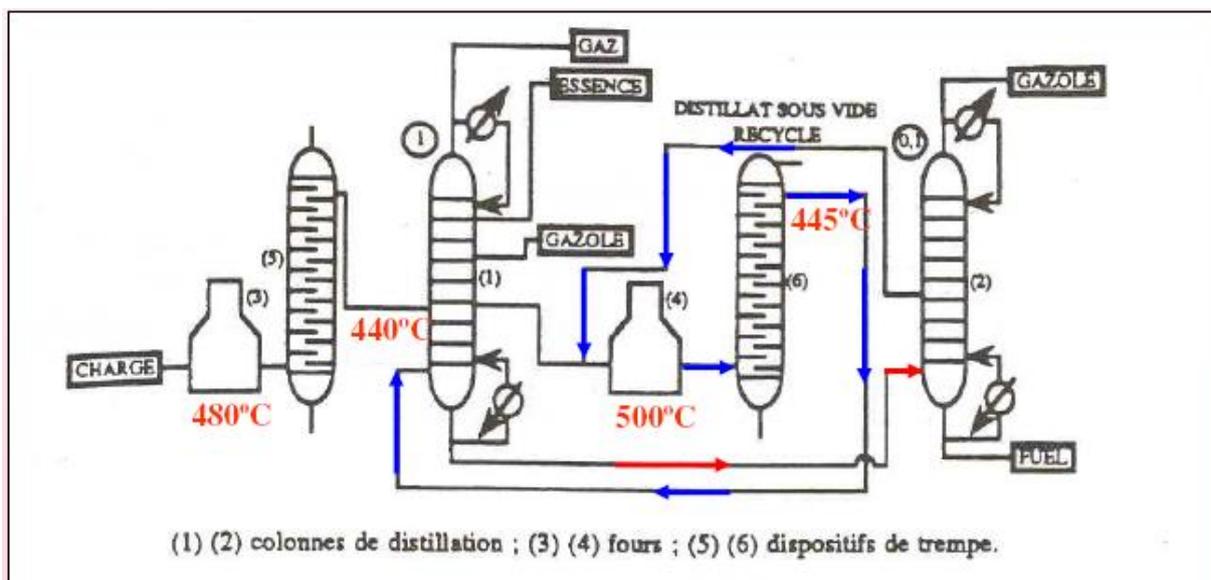


Figure.I.3. Procédé de Viscoréduction [3,4,6]

I.5.4. Cokéfaction (coking) :

Le processus de cokéfaction est un processus thermique de conversion qui convertit complètement des fractions lourds du pétrole. Ce procédé est mis en œuvre pour valoriser les résidus lourds. Il existe deux types : [2,4,5,6]

La cokéfaction retardée :

La cokéfaction retardée est la technologie la plus largement utilisée dans l'industrie du raffinage. la cokéfaction retardée est un procédé très flexible qui peut s'adapter à des types de charges variées et produire différentes qualités de coke suivant les besoins du marché.

Types de charges :

Les unités de cokéfaction retardée sont généralement alimentées par des résidus lourds, tel que :

- Résidus sous vide ;
- Résidus de craquage catalytique ;
- Résidus de viscoréduction ou goudron de craquage thermique ;
- Asphalte ou extraits d'huiles lubrifiantes.

Les rendements et la qualité des produits dépendent de quatre caractéristiques : la teneur en carbone résiduaire et en soufre, la teneur en métaux, le point de coupe TBP. À la sortie de l'unité, on trouve toute les fractions de produits suivants :

- Coke
- Gaz de craquage
- Essence riche en oléfines
- Gazole
- Fraction lourde

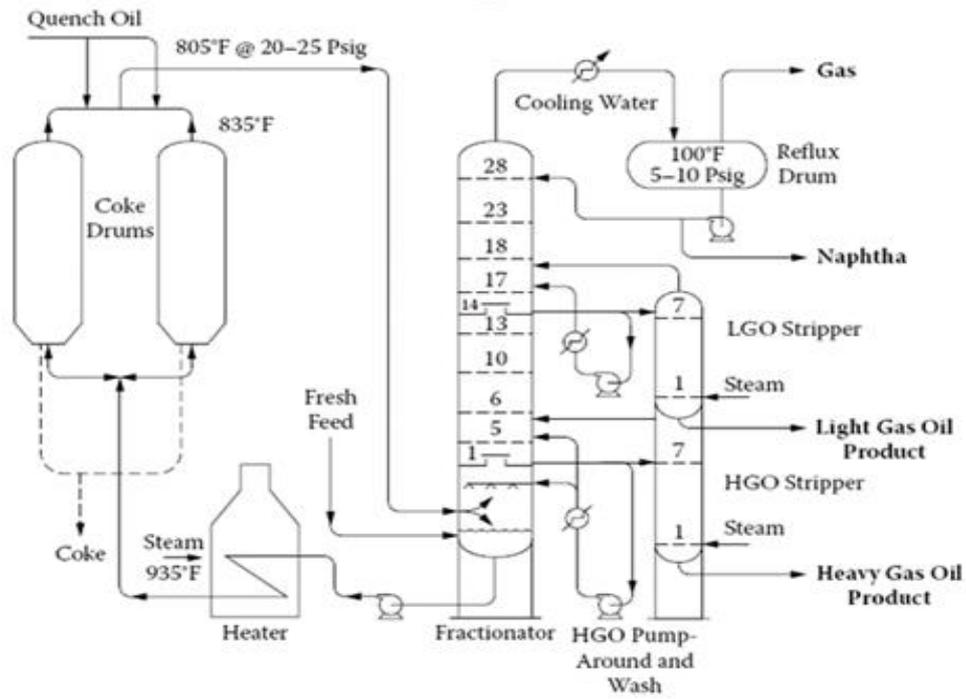


Figure.I.4. Procédé de cokéfaction [2,4,5,6]

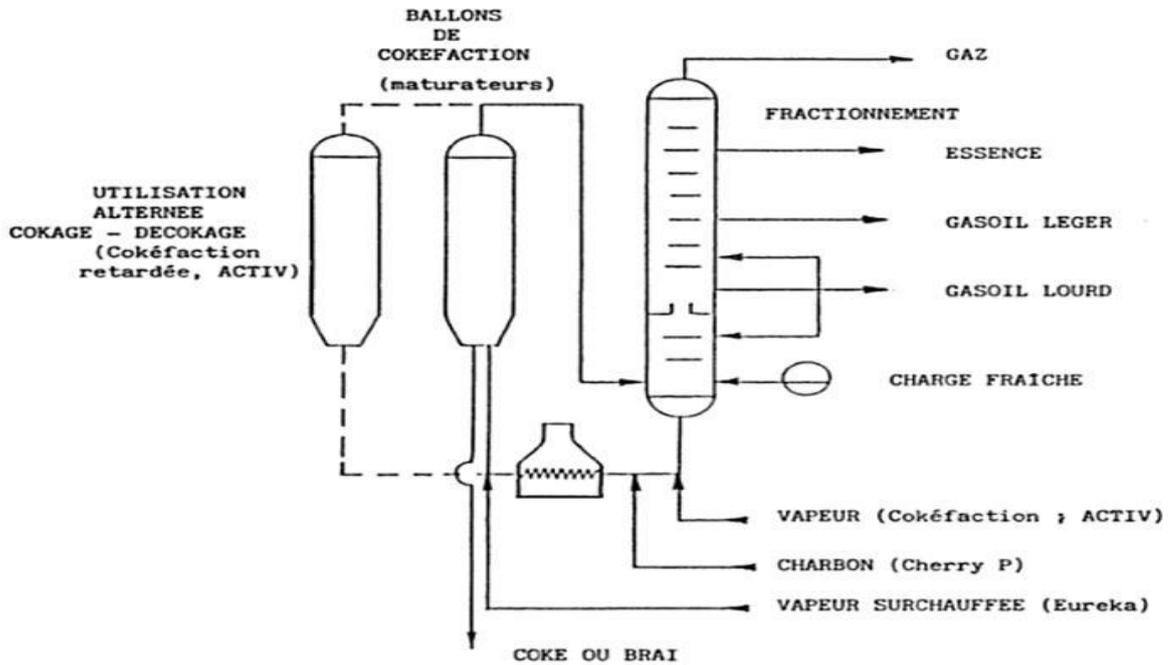


Figure.I.5. Procédé de la famille de la cokéfaction retardée [2,4,5,6]

I.5.5. Craquage catalytique en lit fluidisé FCC (Catalytic Cracking) de distillat sous vide :

Le craquage catalytique en lit fluidisé est un procédé de raffinage qui a pour but de transformer, en présence d'un catalyseur, les coupes lourdes à longues chaînes hydrocarbonées en coupes légères pour être utilisées dans la fabrication du carburant. Le craquage catalytique en lit fluidisé donne principalement des essences et des oléfines (propylène, butylène).

En présence du catalyseur, à haute température (450 à 550 °C) et à pression atmosphérique, on casse les grosses molécules hydrocarbonées pour avoir de petites molécules ayant un indice d'octane élevé.

Les premiers catalyseurs étaient constitués par des aluminosilicates dont le caractère acide active la rupture des liaisons entre les atomes de carbone. Ces catalyseurs ont été améliorés par l'incorporation des tamis moléculaires. Ainsi les opérations de craquage peuvent être conduites à des températures moins élevées sous pression normale. Les dépôts de coke constituent un problème technologique principal à résoudre car il impose une régénération permanente du catalyseur. [2,4,6,31]

Le craquage catalytique en lit fluidisé est basé sur l'utilisation d'un lit fluide de catalyseur. Le catalyseur, d'une grosseur de quelques 50 micromètres environ, est en suspension dans la charge, laquelle, après préchauffage, est injectée dans le réacteur sous forme gazeuse. Dans ce procédé, le catalyseur s'écoule de manière continue, vers le régénérateur dans lequel est soufflé l'air de combustion, puis retourne au réacteur. C'est pour cette raison qu'on l'appelle Fluid Catalytic Cracking

Les charges qui alimentent le FCC viennent de la distillation sous vide, ce sont les distillats léger et lourd sous vide. Après passage des charges dans les réacteurs, l'ensemble des produits issus passe dans une colonne de fractionnement et à la sortie on peut recueillir les produits suivants :

- Le fuel gaz qui est dirigé vers le réseau gaz fuel,
- la coupe C₃/C₄ qui sera traitée au gaz plant, cette coupe contient beaucoup d'oléfines telles que les butènes.
- l'essence totale de FCC qui, après désulfuration, sera utilisée dans la fabrication des carburants,

- le gazole léger de FCC sera utilisé pour fabriquer le gazole moteur ou le gazole de chauffage,
- le gazole lourd de FCC sera utilisé dans la fabrication du fioul.

A partir des gaz de craquage qui contiennent beaucoup d'oléfines, on peut, par alkylation (polymérisation), réaliser la synthèse d'essences à haut indice d'octane.

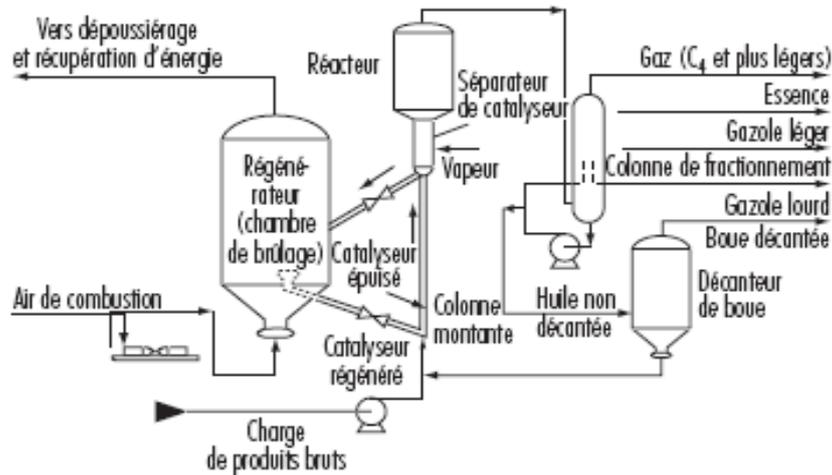


Figure.I.6. Unité de craquage catalytique [2,4,6]

I.5.6. Hydrocraquage (hydrocracking) du résidu atmosphérique désasphalté et du distillat sous vide :

L'hydrocraquage est un procédé permettant de convertir des distillats lourds de pétrole en coupes légères à haute valeur économique. Ce procédé est mis en œuvre sous une forte température de l'ordre de 250 à 450 °C et une forte pression d'hydrogène (entre 50 et 150 bars), en présence d'un catalyseur en lit fixe.

À cette température, il y a craquage des molécules longues et apparition des molécules oléfiniques. Mais en présence d'hydrogène sous haute pression, il y a hydrogénation partielle de ces oléfines et aussi des aromatiques formés. Des intermédiaires lourds sont à l'origine de la formation du coke. Il faut signaler également qu'avec ce procédé, la consommation d'hydrogène est assez importante, de l'ordre de 200 à 700 m³ d'H₂/m³ de charge. [2,4,7,31]

Les charges utilisées dans ce procédé sont des distillats légers et lourds sous vide ainsi que du distillat lourd de viscoréducteur.

L'hydrocraqueur émet des gaz à effet de serre indirectement lors de la fabrication d'hydrogène à partir du gaz naturel dans un Steam Methane Reforming. Le craquage catalytique en lit fluidisé émet des gaz à effet de serre lors de la régénération du catalyseur par combustion du coke déposé sur ce dernier.

L'hydrocraquage ajoute de l'hydrogène à la charge craquée tout en la désulfurant et donne principalement du gasoil pour le moteur Diesel et du kérosène pour les avions.

Les produits issus de l'unité après fractionnement sont :

- le fuel gaz dirigé vers le réseau de gaz combustible,
- la coupe C₃/C₄; elle contient une bonne quantité d'oléfines (du butadiène et des butènes),
- le naphta léger servant aux mélanges de carburants,
- le naphta lourd utilisé comme charge de reformeur,
- le kérosène pour pool kérosène,
- le gazole pour pool gazole,
- le résidu pour pool fioul.

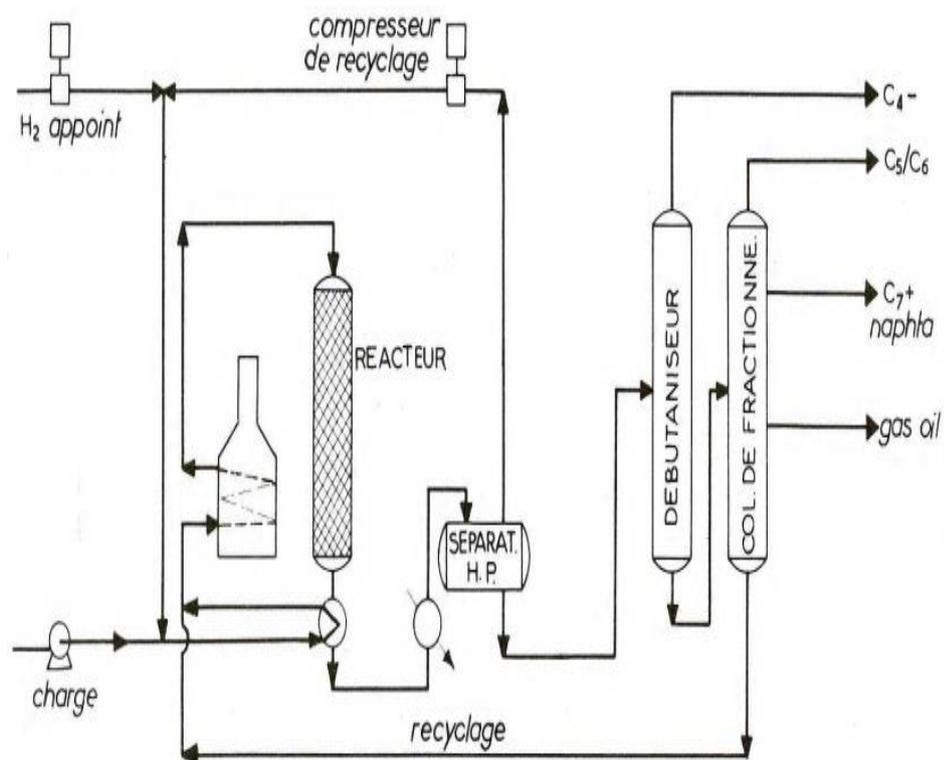


Figure.I.7. Type d'une unité d'hydrocraquage en une étape [2,4,6]

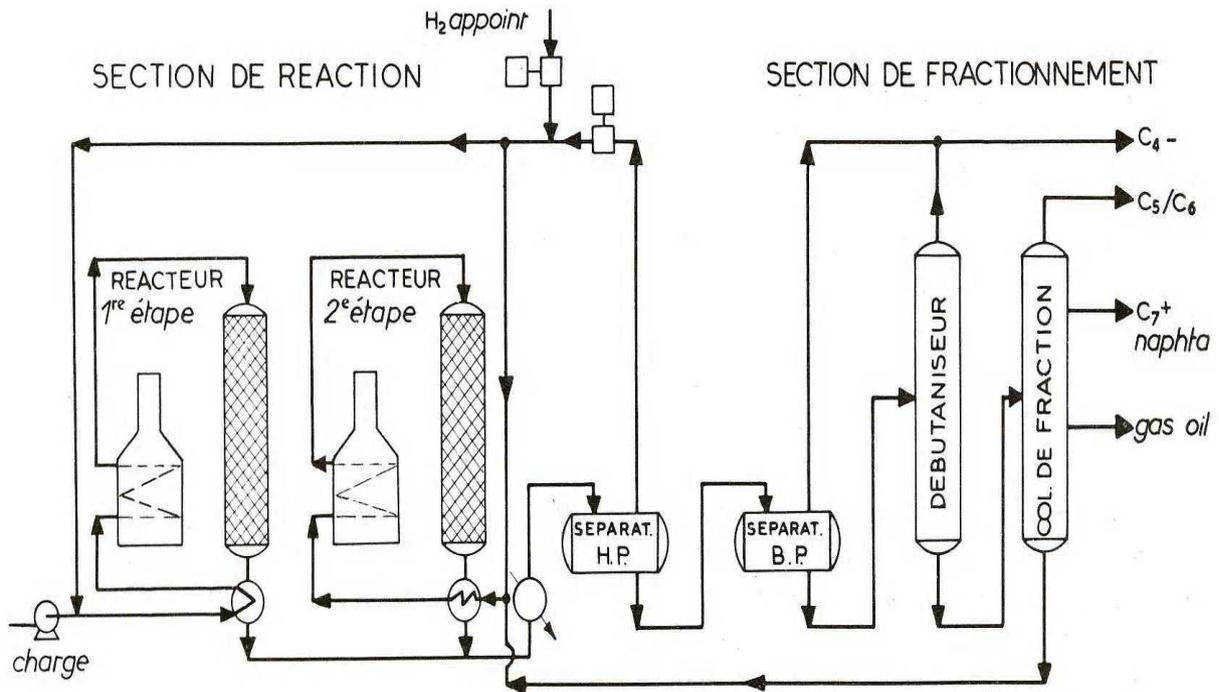


Figure.I.8. Unité d'hydrocraquage en deux étapes avec circuit de recyclage commun.
[2,4,6]

I.5.7. L'oligomérisation des d'oléfines légères comme source de carburants Diesel :

L'oligomérisation des dérivés d'oléfines (Fischer-Tropsch) sur silice-alumine amorphe a été étudiée à l'échelle de 140-265 ° C et 3.5-6.8 MPa. Le rendement en distillat est thermodynamiquement limité, et des rendements de 65-70% ont été observés pendant une fois par un fonctionnement à 180 °C, 6 MPa et une vitesse spatiale horaire (VVH) du liquide de 0,5 h-1. Le produit gasoil a généralement une masse volumique de 810 kg/m³, une viscosité cinématique de 2.8-3.6 cSt, et de bonnes propriétés d'écoulement à froid, mais un faible indice de cétane (28-30). Malgré la forte propension de transfert d'hydrogène du catalyseur, la longueur des cycles de plus de 100 jours ont été atteints et l'activité du catalyseur pourrait être restaurée par allumage contrôlée du carbone. La désactivation est survenu à un taux de 0,03-0,04 mg / h de carbone par gramme de catalyseur. [1,32]

Le processus de L'oligomérisation des dérivés d'oléfines peut également produire des combustibles dans le gazole même si en raison de leur degré relativement élevé de ramification, ils ont un indice de cétane faible, même après hydrogénation.

Comparaison des produits polymères hydrogénés dans la gamme Diesel : [1,32]

	Tétramère de propylène	Polymère propylène lourd	Tétramère plus lourd	Polymères lourds de l'essence C3/C4
API gravity	54.2	44.4	51.8	49.3
Engler distillation (°C)				
10	184	262	188	154
30	187	266	192	206
50	189	271	198	215
70	193	279	208	229
90	198	300	238	271
PF	213	329	277	304
Indice de cétane	32.8	37.0	36.9	28.7

Tableau.I.4. Comparaison des produits polymères hydrogénés dans la gamme Diesel

[1,32]

I.6. Caractéristiques des différentes bases de raffinage utilisées pour la formulation du gazoil :

Comme nous l'avons indiqué précédemment, l'obtention simultanée de bonnes caractéristiques à froid et d'un indice de cétane suffisant, constitue le principal objectif du raffineur, lors de la formulation du gazole. A cela s'ajoute la nécessité d'une désulfuration profonde, et peut-être à l'avenir, des contraintes liées à la nature chimique des constituants (aromatiques).

Le Tableau.I.5. montre quelques caractéristiques physico- chimiques des principaux effluents de raffinerie susceptibles d'intervenir dans les constituants du pool gazole. On a également indiqué le rendement massique correspondant à chaque base, c'est-à-dire la quantité de produit obtenue par rapport à la charge. [14]

Les propriétés des gazoles de distillation directe (straight run) dépendant à la fois de la nature du pétrole brut et de l'intervalle de distillation choisi. Ainsi, les bruts paraffiniques fournissent des coupes d'indice de cétane satisfaisant mais de caractéristiques à froid médiocres ; l'inverse sera observé avec des bruts naphténiques ou aromatiques. La demande croissante en gazole pourrait inciter le raffineur à augmenter le point final de distillation, mais il en résulterait une détérioration du point de trouble. Ainsi, on admet généralement qu'un gain de rendement sur brut de 0,5 % en masse peut entraîner une élévation du point de trouble de 1°C. Le compromis entre quantité et qualité apparaît donc ici particulièrement difficile à établir. [14,32]

La coupe gazole provenant du craquage catalytique, appelée Light Cycle OIL (LCO), se caractérise par un indice de cétane très faible (de l'ordre de 20), de fortes teneurs en aromatiques, en soufre et en azote, ce qui conduit à limiter très fortement son introduction dans le pool gazole (5 à 10% maximum).

L'hydrotraitement du LCO permet d'élever son indice de cétane jusqu'au voisinage de 40 (tableau au dessous), mais cette technique est très consommatrice d'hydrogène, pour un résultat somme toute médiocre, les aromatiques étant transformés en naphtés, encore difficilement auto-inflammables. C'est pourquoi le LCO est dirigé préférentiellement vers le pool fuel domestique (FOD).

Les gazoles de viscoréduction et de cokéfaction présentent des indices de cétane meilleurs que le LCO mais ils sont très instables et doivent recevoir un traitement à l'hydrogène avant utilisation. L'hydrocraquage fournit une coupe gazole de très bonne qualité, en ce qui concerne à la fois l'indice de cétane, le comportement à froid, la stabilité et la teneur en soufre. Cependant, ce type de base n'est disponible qu'en quantités limitées, car le procédé reste encore peu développé, en raison essentiellement de son cout élevé.

Enfin, d'autres procédés nouveaux peuvent fournir des bases utilisables pour le pool gazole, l'oligomérisation des oléfines légères, suivie d'une hydrogénation, fournit des produits d'indice de cétane compris entre 40 et 50, sans soufre ni aromatiques, quant à la synthèse Fischer-Tropsch, elle conduit, de cétane très élevé (65 à 75), avec de bonnes caractéristiques à froid lorsque le rapport iso/n-paraffines est optimisé. [14,16,18]

CHARGE	BRUT PARAFFINIQUE			BRUT NAPHTÉNIQUE		DISTILLATS SOUS VIDE		RÉSIDUS SOUS VIDE		RÉSIDU ATMOSPHÉRIQUE DÉSASPHALTÉ
	Distillation atmosphérique			Distillation atmosphérique		FCC	Hydrocraquage	Viscoréduction	Cokéfaction	Hydrocraquage
Rendement (% masse)	30,3	32,8	36,7	29,2	47,2	10-15	30-40	5-15	35	20
Masse volumique à 15 °C (kg/l)	0,835	0,825	0,843	0,827	0,856	0,930	0,814	0,845	0,900	0,807
Distillation (°C)										
PI	170	180	170	180	170	170	220	170	170	260
PF	370	375	400	350	370	370	370	370	370	380
Point trouble* (°C)	- 5	- 2	+ 1	- 10	- 20	- 5	- 17	- 4	- 8	- 13
Point d'écoulement (°C)	- 12	- 9	- 6	- 18	- 33	- 14	- 20	- 18	- 20	- 18
Indice de cétane	50	51	54	54	43	24	64	40	28	70
Teneur en soufre (% masse)	0,12	0,04	0,83	0,80	0,09	2,8	0,001	2,33	2,10	0,0005

Tableau.I.5. Exemple de bases utilisées pour la formulation du gasoil. [14]

I.7. Biodiesel :

I.7.1. Généralités :

Le biodiesel est un ester d'huile végétale. L'utilisation d'huile végétale comme carburant n'est pas une technique nouvelle. Rudolf Diesel, à l'origine, avait en effet développé le moteur qui porte son nom à l'aide d'huile d'arachide.

Ces huiles végétales s'obtiennent classiquement par simple pressage de graines oléagineuses telles que le colza, le tournesol, le soja, etc. Des graisses animales ainsi que des huiles alimentaires usagées peuvent également être utilisées à cet effet. Ces huiles offrent cependant une trop forte viscosité et un indice de cétane (aptitude à l'auto-inflammation) trop faible, ce qui rend problématique leur utilisation directe dans un moteur Diesel traditionnel.

Afin d'obtenir des caractéristiques similaires au Diesel d'origine pétrolière, ces huiles végétales vont subir une estérification à l'aide d'alcool, principalement du méthanol (à noter que l'éthanol pourrait également être utilisé). Cette réaction est obtenue à l'aide d'un catalyseur basique ou acide à température modérée (20 - 80°C) et à pression atmosphérique. [19]

I.7.2. fabrication du biodiesel :

La fabrication du biodiesel est donc relativement simple du point de vue technique, ce qui permet également d'avoir de petites unités de production décentralisées, sans surcoûts excessifs. Ceci représente un avantage certain, limitant ainsi le transport de la matière première et permettant, dans une phase de transition, de commencer avec des installations de tailles modestes.

En fonction de la matière première utilisée, le biodiesel peut avoir différentes dénominations : Ester méthylique de colza, EMC (RME en anglais), ester méthylique de tournesol EMT, etc. Les rendements de production du biodiesel à partir de colza, de tournesol ou encore de soja sont indiqués dans le tableau.6. ci-dessous. [19,20]

Biomasse	Rendement		
	[kg/l]	[l/t]	[l/ha]
Colza	2.700	370	1'100
Soja	5.460	180	570
Tournesol	3.100	320	1'200

Tableau.I.6. production du biodiesel à partir de colza, de tournesol ou encore de soja [20]

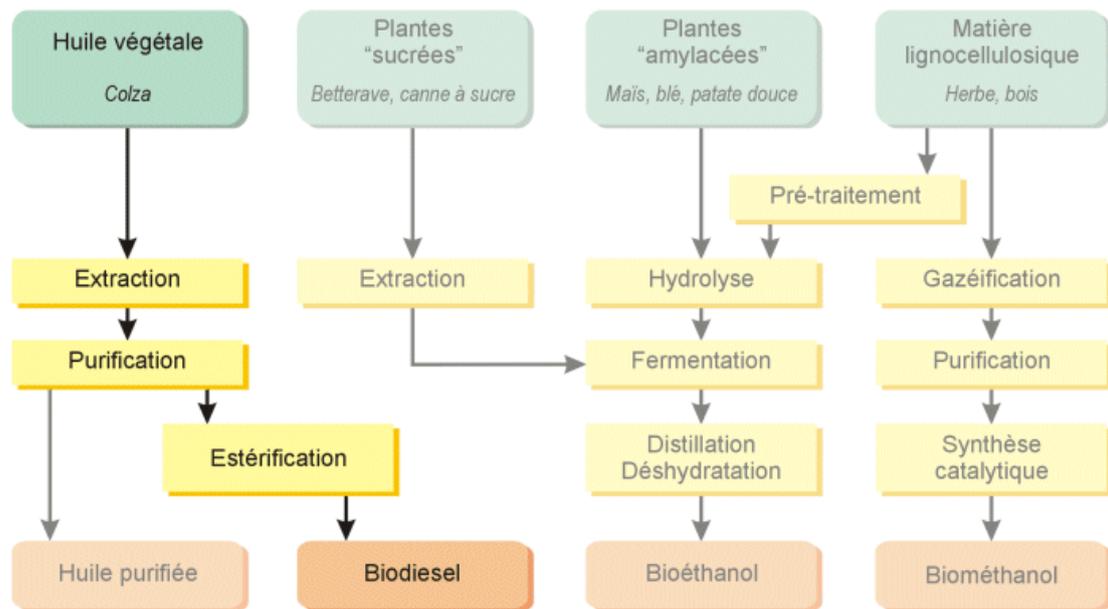


Figure.I.9. Production du biodiesel [19]

Parallèlement à ces filières de production à partir de ressources agricoles, le biodiesel peut également être produit à partir d'huiles végétales usagées (typiquement huiles de cuisson). Cette filière, bien qu'encore peu développée, représente à l'heure actuelle un réel potentiel pour les années à venir.

I.7.3. Processus :

Il existe trois processus chimiques de production du biodiesel : [21,22,24]

1. Transestérification : matière grasses mélangées avec un alcool (méthanol ou éthanol) en présence d'un catalyseur basique et d'une source de la chaleur. Ce procédé est le plus couramment utilisé puisqu'il s'agit de la méthode la plus économique pour produire du biodiesel.
2. Estérification : matières grasses mélangées avec un alcool (méthanol ou éthanol) en présence d'un catalyseur acide et d'une source de la chaleur.
3. Conversion des matières grasses en acides gras d'abord et ensuite à l'aide d'une catalyse acide (estérification)

Les caractéristiques (comportement au froid, point d'éclair, indice de cétane....) du biodiesel produit vont varier selon la matière et le type d'alcool utilisé pour la réaction chimique.

I.7.4. Produit :

Le biodiesel peut être utilisé dans les systèmes alimentés au Diesel pour les transports sur route ou hors de la route et également dans les génératrices fonctionnant au Diesel. Il peut également servir pour le chauffage dans des chaudières ou fournaies en remplacement du mazout.

I.7.5. Coproduits :

La glycérine peut être utilisée pour la fabrication de produits pharmaceutiques et cosmétiques ainsi que dans les digesteurs anaérobiques afin d'augmenter la production d'énergie. Le tourteau est également un coproduit lorsque l'usine de biodiesel intègre une unité d'extraction d'huile de canola ou de soja et il peut être utilisé pour l'alimentation animale. [23,24]



Figure.I.10.Production du biodiesel [22,23]

I.7.6. Spécification du biodiesel :

Propriétés	methode	limite	Unité
Contenant thermique	ASTM D6751	118,952	BTU/gallon
Point d'éclair	ASTM D93	93 -130	°C
Teneur en eau et sédiment	ASTM D2709	0,050 max	% Volume
Viscosité cinématique à40°C	ASTM D445	1,9 – 6,0	mm ² /s
Teneur en cendres sulfurique	ASTM D874	0,020 max	% en Pds
Teneur en soufre	ASTM D5453	0-2	Ppm
Corrosion lame de cuivre	ASTM D130	No.3 max	
Indice de cétane	ASTM D613	47 min	
Point de trouble	ASTM D2500	2	°C
Point d'écoulement	ASTM D 97	0	°C
Résidu de carbone	ASTM D4530	0,050	% en Pds
Acidité	ASTM D664	0,80 max	mg KOH/g
Glycérine libre	ASTM D6584	0,020	% en Pds
Glycérine total	ASTM D6584	0,240	% en Pds
Phosphore	ASTM D4951	0,0010	% en Pds
Distillation sous vide	ASTM D1160	360°C max, 90% distillé	°C

Tableau.I.7.Spécification de biodiesel suivant les normes ASTM D6751 [25]

I.7.7. Les grands chiffres du biodiesel :.[26]

- Pouvoir calorifique : 33.1 MJ/l (essence : 35.4 MJ/l)
- Utilisation : Biodiesel (0-100%) mélangé à du Diesel dans des moteurs traditionnels
- Production mondiale (2000) : 650 millions de litres par an

I.7.8. Producteur :

Les plus gros producteurs de biodiesel sont les [États-Unis](#), l'[Allemagne](#) et la [France](#). Le département de l'énergie du gouvernement des États-Unis a publié plusieurs documents sur le biodiesel. Les USA outiennent aussi la recherche dans ce domaine via le « National Renewable Energy Laboratory ». En [Belgique](#), les unités de production du biodiesel actives ou en phase de construction sont localisées à [Ertvelde](#) (par Oleon), à [Feluy](#) (par Neochim) et à [Wandre](#) (par Biofuel). En France, le leader de la production de biodiesel est Diester Industrie qui détient des unités de production sur 7 sites industriels pour une capacité de production de 2 millions de tonnes de Diester en France. Ineos, Véolia et Saria sont également présents dans ce secteur. Le biodiesel est utilisé en mélange par les marchands de carburant. En 2007 le [Brésil](#) et l'[Argentine](#) - où le Colza [OGM](#) s'est fortement développé - visent le marché Européen. Trois unités de production sont inaugurées les huit premiers mois de l'année en Argentine, dont l'usine de l'huilerie Cincentin (24 000 tonnes/an) et 5 autres sont en cours de construction. L'Argentine pourrait ainsi passer de 200 000 t/an en [2007](#) à 1 million de t/an en [2008](#). [26,29]

I.7.9. L'utilisation du biodiesel :

De par ses caractéristiques physico-chimiques proches de celles du carburant Diesel d'origine pétrolière, l'utilisation du biodiesel ne pose pas de problèmes majeurs et ne nécessite en principe aucune modification du moteur, si ce n'est éventuellement le remplacement de certains joints. Le biodiesel est en effet un excellent solvant et pourrait de ce fait endommager certains joints en caoutchouc naturel ou autres mousses de polyuréthane. Il peut également éventuellement endommager certaines peintures. Mais la question principale est plutôt d'ordre stratégique et de marketing de la part des constructeurs automobiles. Sans la pression du marché, en effet, ces derniers n'ont aucun avantage à donner plus de garanties que nécessaire. De plus, la stratégie appliquée par différents pays pour introduire ce biocarburant reflète toujours la politique des constructeurs de véhicules locaux.

En France, par exemple, deux cas de figures sont actuellement appliqués. Dans le premier cas, le biodiesel est utilisé en mélange avec du Diesel d'origine fossile, à faible taux, c'est à dire jusqu'à 5%. Cette façon de procéder offre l'avantage d'améliorer la capacité lubrifiante du mélange, ce qui devient un problème avec la limitation drastique du taux de soufre dans le Diesel (le soufre étant un excellent lubrifiant). La France utilise également le biodiesel comme co-carburant avec un taux de mélange de l'ordre de 30 % mais uniquement pour des flottes

captives, essentiellement urbaines. La justification de cette seconde manière de procéder est l'amélioration de la qualité de l'air, essentiellement liée à une forte réduction des émissions de particules. [27,28]

En Autriche, en Allemagne, mais également en Suisse, le biodiesel est aussi utilisé pur. Comme il n'est pas limité uniquement aux flottes captives, il se pose cependant le problème de la garantie de la part des distributeurs de carburants et des constructeurs. A l'origine, le biodiesel avait été prévu pour être utilisé « en circuit fermé », c'est à dire directement par les agriculteurs utilisant leur propre colza à cet effet.

I.7.10. L'intérêt du biodiesel :

Le principal intérêt revendiqué par le biodiesel est de ne pas être une énergie fossile et de fournir une énergie renouvelable (l'huile végétale brute) contribuant très peu à l'augmentation du taux de CO₂ présent dans l'atmosphère. En effet, en théorie, la plante, durant sa croissance, consomme par photosynthèse la quantité exacte de dioxyde de carbone qui sera dégagée lors de la combustion du carburant. Cependant, pour bien maîtriser la valeur écologique d'un carburant, il faut prendre en compte son bilan économique, et donc tout son processus de fabrication, incluant la culture et ses intrants (engrais notamment), l'empreinte écologique et l'efficacité énergétique des processus de transformation et des transports du producteur au consommateur final et faire le bilan énergétique global. Le biodiesel nécessite un apport énergétique pour accélérer le processus d'estérification et doit être traité dans des raffineries spécialisées avant d'être livré aux consommateurs, ce qui dégrade légèrement son efficacité énergétique en particulier face à l'huile végétale carburant, mais le rend compatible avec l'ensemble des motorisations Diesel. Le biodiesel peut-être utilisé sans être mélangé au gazole mais cette utilisation nécessite l'emploi de joints particuliers dans les moteurs. En pratique, le biodiesel est mélangé à des taux de 5 % (B5) à 30% (B30) qui ne nécessitent aucune adaptation des moteurs. [28]

Certains soulignent des risques qui n'ont pas initialement été pris en compte. Il ne faudrait pas que la production de biocarburants se fasse au prix d'une déforestation massive comme au Brésil, ce qui, au contraire de l'effet recherché, augmenterait les émissions de gaz à effet de serre. De plus, les espaces cultivés privent les pays de sols pour l'agriculture alimentaire, en faisant monter les prix des céréales ou du maïs alimentaire (ces cultures étant utilisées pour produire de l'éthanol, un autre biocarburant). En Europe, où la production de biodiesel est essentiellement issue de la culture du colza, sans qu'il y ait de déforestation, cette production a

un avantage : la production simultanée de protéines végétales pour l'alimentation animale. Le développement des biodiesels Européens a ainsi permis d'accroître la production de protéines végétales locales qui remplacent une partie des importations de soja. [29,30]

I.7.11. Les grands bénéfiques pour l'environnement : [30]

La réduction de la consommation d'énergie primaire non renouvelable représente une économie allant de 0.5 à 0.9 litre de pétrole par litre de biodiesel incorporé au Diesel conventionnel, à prestation équivalente.

De manière similaire, la réduction des émissions de gaz à effet de serre représente une économie allant de 1.0 à 2.5 kg CO₂ eq. par litre de biodiesel incorporé au Diesel conventionnel, à prestation équivalente.

Par ailleurs, l'utilisation du biodiesel (absent de toute trace de soufre) se traduit par une réduction des émissions de SO_x, proportionnelle au taux d'incorporation dans le Diesel.

I.8. Production et consommation du gasoil en Algérie :

Cette hausse pose incontestablement la question du déséquilibre entre l'offre, compte tenu des volumes à mobiliser, et de la structure de la demande qui sera difficile à satisfaire. Devant cette situation, les pouvoirs publics ont recours à l'importation. Pour comprendre les tenants et aboutissants de cette équation, il est utile de rappeler que l'outil de raffinage est composé actuellement de (05) Cinq raffineries, la raffinerie de Skikda avec 15 MT, celle d'Arzew avec une capacité de production de 2,5 MT, la raffinerie d'Alger avec 2,7 MT, la raffinerie de Hassi Messaoud avec 1,2 MT et enfin la toute récente raffinerie d'Adrar avec 0,6 MT. L'ensemble des productions porte les capacités nationales de raffinage à 22,2 millions de tonnes. La production moyenne du gasoil a été de l'ordre de 6,1 millions de tonnes, soit 28% de la production totale. La demande nationale en gasoil est passée de 3,6 MT en 2000 à 6,1MT en 2006 (70%) soit un taux de croissance annuel moyen de plus de 9%. Pour la répartition de la consommation finale du gasoil par secteur d'activités en 2005 nous retrouvons le secteur du transport qui représente la part la plus importante soit 49%, suivi par le secteur résidentiel et Tertiaire avec 23%, l'agriculture avec 17% et enfin l'industrie et le BTP avec 11%. Parallèlement à ses besoins, l'évolution du parc national roulant en fonction de la source d'énergie pour la période entre 2000-2006 est caractérisée par une tendance vers le diesel. En effet, le taux de diésélisation du parc national automobile est passé de 27% en 2000 à 31% en 2006. Compte tenu de ses paramètres, une projection en terme d'évolution de l'offre et de la demande en gasoil à l'horizon 2025, fait état d'un déficit imminent à partir de cette année ou d'ailleurs la Sonatrach a déjà importé plus de 100 000 tonnes pour 52 millions \$. Le déficit enregistré sera, temporairement,

couvert à partir de 2012 par le programme de réhabilitation des raffineries jusqu'à 2014, mais entre 2015 et 2025 le déficit en question deviendra quasiment structurel. [33]

Avantages et inconvénients :

Selon les prévisions de la Commission Nationale de l'Elaboration du Programme Indicatif des produits pétroliers, deux points de rupture seront enregistrés en 2008 et en 2014 avec une couverture de la demande en gasoil entre 2012 et 2014. A l'horizon 2020 l'écart entre l'offre et la demande serait de 2 660 000 tonnes/an, la demande sera largement supérieure à l'offre, selon la même commission. De nombreuses études préconisent, pour pallier ce déficit, d'augmenter les capacités nationales de raffinage pour répondre à la demande, d'encourager la consommation des produits pétroliers les plus disponibles et les moins polluants à l'instar du GPL carburant et le GNL, de décourager fortement l'importation des véhicules légers roulant au gasoil, d'encourager la consommation du gaz naturel dans le résidentiel et le tertiaire au lieu du gasoil, de développer l'utilisation du chauffage solaire dans les zones rurales et enfin de développer l'utilisation de l'énergie électrique dans le transport ferroviaire. Ceci étant dit, la tendance au niveau planétaire, particulièrement les pays développés, est de limiter de manière draconienne la teneur en certains produits (souffre) dans le cadre de la protection de l'environnement ou de l'évolution technologique des moteurs (teneur en eau). A ce propos, il faut savoir que les spécifications administratives du gasoil algérien ne sont pas aussi strictes en matière de préservation de l'environnement et n'ont pas été révisées depuis l'année de leur promulgation en 1992. Par ailleurs, il est utile de rappeler que le gasoil en tant que carburant présente des atouts et des inconvénients. En termes d'avantages, sa qualité principale est sa bonne aptitude à l'auto inflammation. Sa combustion commence au moment où la moitié environ de la charge totale pénètre dans le cylindre et qu'elle brûle ensuite proportionnellement à la vitesse d'injection. La combustion se produit d'un seul coup, au lieu d'être progressive. Le gasoil présente un pouvoir calorifique volumique supérieur à celui du supercarburant d'environ 10 %. Un prix à la pompe très avantageux par rapport aux essences et enfin l'éloignement des vidanges d'huile de 8 000 km à 10 000 km. Par contre, à côté de ses avantages, le gasoil est un produit pétrolier énergétique très polluant. Son utilisation engendre des émissions d'Oxyde d'azote (NOX), de toxique lors d'un simple contact avec l'eau, l'Oxyde de carbone (CO) dû à une combustion incomplète du carburant, la formation de Cokes qui aggravent le fonctionnement du moteur et enfin l'émission des fumées toxiques. En tout état de cause, pour inciter les automobilistes à aller vers des carburants autres que le gasoil, il a été suggéré, particulièrement par le ministre de l'énergie et des mines, l'augmentation des taxes pour notamment inclure les coûts indirects qui ne sont pas supportés par les consommateurs et qui

comprennent les coûts de l'utilisation de l'infrastructure routière et des impacts sur la santé publique supportés jusqu'à maintenant par le budget de l'Etat.

L'autre argument avancé par les pouvoirs publics concerne le coût du gasoil importé dont le coût réel de revient est de 35 dinars le litre, alors que le prix à la pompe, par l'entremise de la subvention de l'Etat, est inférieur à 14 dinars. [33]

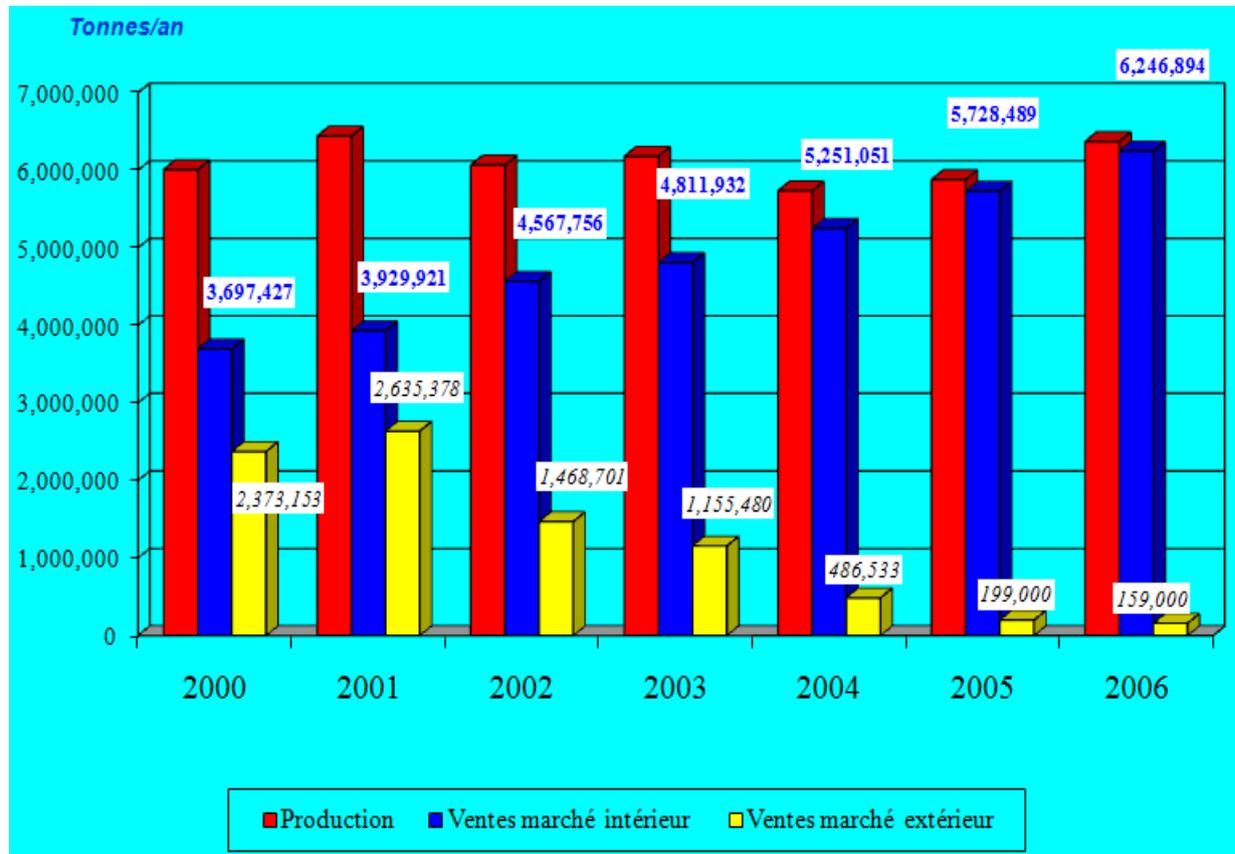


Figure.I.11. : Évolution : production /ventes du gasoil [33]

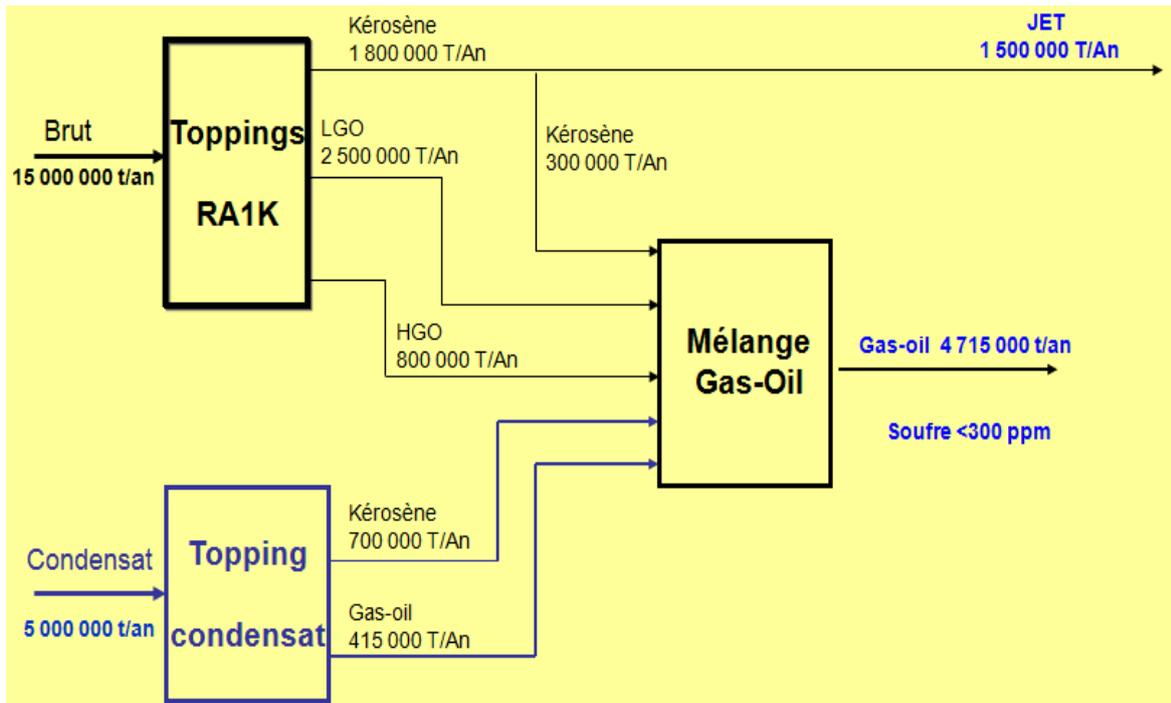


Figure.I.12. Intégration des distillats du Topping de condensats dans le pool gasoil RA1K à partir de 2008 [33]

Avec l'apport des distillats de la raffinerie de condensats (1 115 000 t/an), une production de 4 715 000 t de gasoil sera dégagée avec un excédent de 1 500 000 t/an de Jet A1 qui sera destiné en grande partie à l'exportation.

	2007	2008	2009
RA1K	4 300 000	4 300 000	4 300 000
Topping condensat (Août 2008)	-	140 000	415 000
RA1Z	1 030 000	1 030 000	1 030 000
RA1G	693 000	693 000	693 000
RHM 1 et 2	380 000	380 000	380 000
RAFF. Adrar	140 000	240 000	240 000
TOTAL	6 643 000	6 783 000	7 058 000

Tableau.I.8. Perspective de production du gasoil (Tonne/an) à court terme [33]

En 2007, il est prévu une offre supplémentaire de 140 000 tonnes/an de gas-oil représentant la production de la raffinerie d'Adrar de mai à décembre 2007.

En 2008, avec le démarrage de la raffinerie de condensats prévu en Août 2008, une augmentation de la production de 140 000 tonnes sera enregistrée représentant environ 4 mois de production.

La capacité de production à partir de 2009 sera de 7 058 000 tonnes/an.

en tonnes/an		
	2009 – 2011	2012 norme européenne
RAIK RAFF. CONDENSATS	4 715 000	5 575 000
RAIZ	1 030 000	1 500 000
RAIG	693 000	1 600 000
RHM 1 et 2	380 000	456 000
RAFF. ADRAR (*)	240 000	240 000
TOTAL	7 058 000	9 371 000

Tableau.I.9. Perspective de production du gasoil à moyen terme [33]

A partir de 2012, on enregistrera une augmentation de près de 35 % de la production nationale en Gas-oil, et qui sera aux spécifications européennes (sauf pour Adrar)

A la raffinerie d'Alger, en plus de l'augmentation de la capacité du topping, il y aura la conversion du fuel (résidu atmosphérique) par hydrocracking pour la production de gasoil.

	RAIK	RAIG	RAIZ	RHM2
Kérosène	X	X	X	X
Gas-oil léger	X	X	X	X
Gas-oil lourd	X		X	
Gas-oil sous vide			X	
Gas-oil d' HOC		X		

Tableau.I.10. Bases pour la fabrication du Diesel MI à partir de 2012 [33]

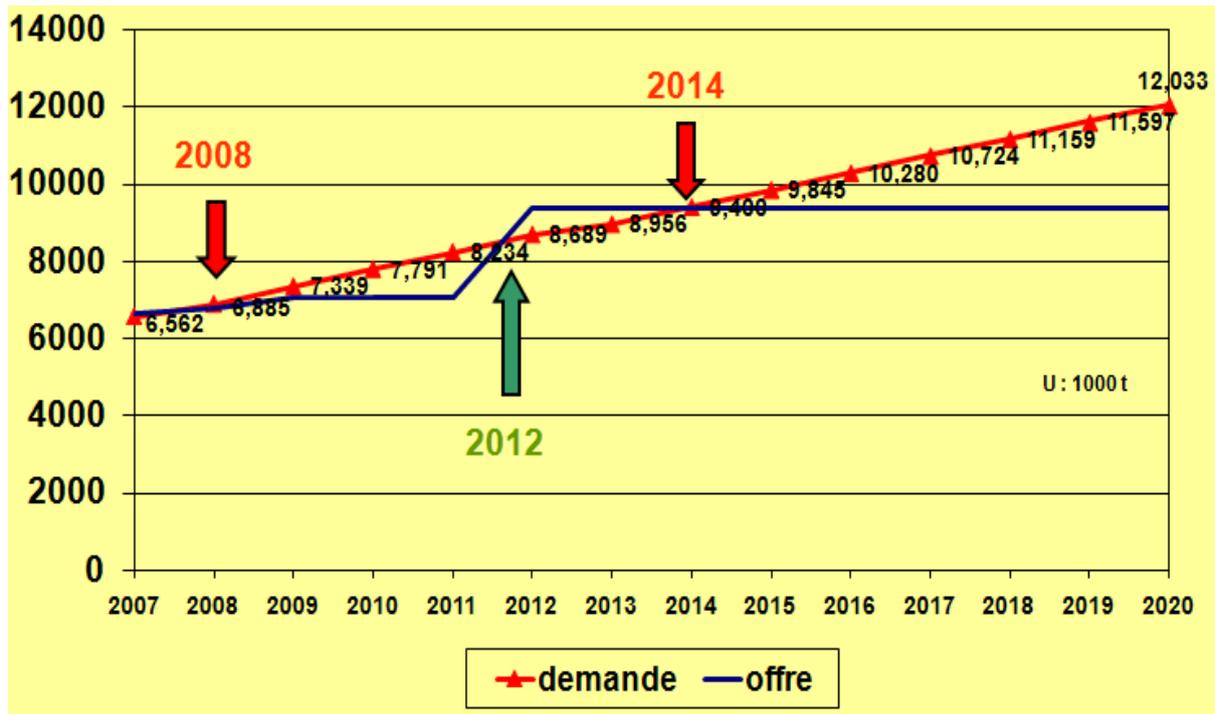


Figure.I.13. Scénario 1: prévoit une forte augmentation de la demande [33]

Selon cette courbe, on enregistre un déficit de 2008 jusqu'à fin 2011. A partir de 2012 date d'achèvement du programme de réhabilitation et d'adaptation un excédent en gasoil sera enregistré jusqu'en 2014 (nouveau point de rupture).

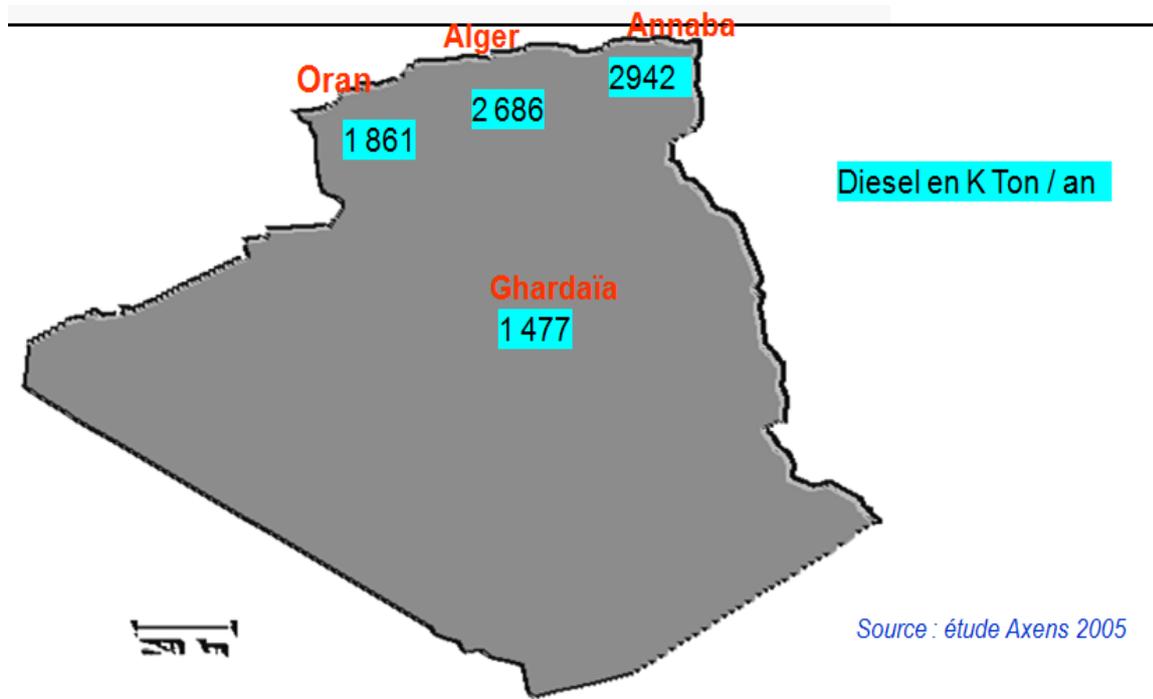


Figure.I.14. Scénario 2: Demande en gasoil à l'horizon 2020 [33]

Les besoins en Gas-oil par région à l'horizon 2020 (Etude Axens pour SH-Aval en 2005) : Ouest (1 861 000 T), Centre (2 686 000 T), Est (2 942 000 T) et au Sud (1 477 000 T) soit une demande nationale de 8 966 000 tonnes.

Produit	GAS-OIL								
	Année	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	Part % (2006)
Région Est		1 270 029	1 338 893	1 488 765	1 645 024	1 806 913	1 879 643	2 112 575	37%
Région Centre		953 264	1 012 047	1 198 302	1 325 600	1 329 559	1 641 060	1 682 911	29%
Région Ouest		805 665	883 059	1 003 351	978 536	1 153 031	997 017	1 015 215	18%
Région Sud		600 572	673 286	740 703	756 378	769 907	858 839	944 350	16%
Total National		3 629 530	3 907 285	4 431 121	4 705 538	5 059 410	5 376 559	5 755 051	100%

Tableau.I.11. Répartition des ventes gasoil de 2000 à 2006 par Région [33]

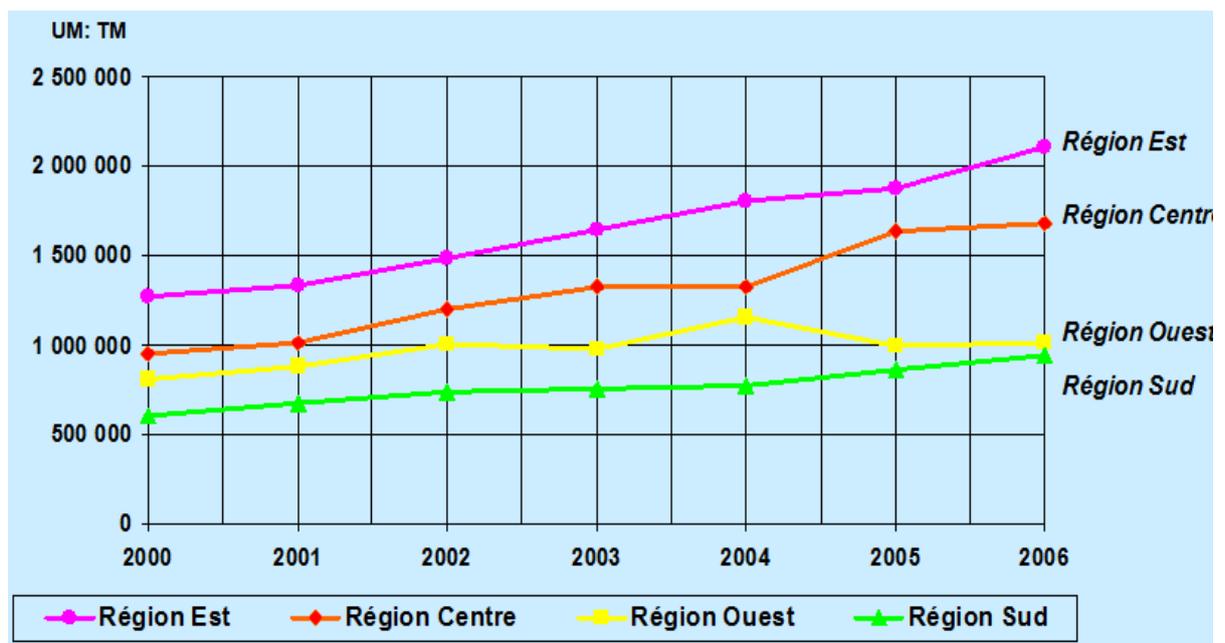


Figure.I.15. Répartition des ventes gasoil de 2000 à 2006 par Région [33]

								UM/ TM
Segments	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	Part %
Réseau Stations Service	2 741 469	3 007 418	3 462 674	3 624 546	3 894 202	4 333 453	4 646 585	80,74%
Agriculture	21 792	19 262	17 247	17 236	24 942	20 175	18 318	0,32%
Énergie	313 649	327 430	357 474	412 756	423 978	374 311	380 490	6,61%
Industrie	88 967	59 264	64 579	67 840	76 739	70 181	109 605	1,90%
Bat. et T.P	70 699	92 776	108 288	117 474	120 132	126 144	152 035	2,64%
Transport	99 611	99 666	102 818	114 307	129 054	92 850	98 544	1,71%
Administration	117 448	117 427	114 916	131 393	152 052	137 317	144 107	2,50%
Commerce	7 048	9 211	8 036	12 083	11 927	10 545	16 145	0,28%
Revendeurs Distibuteurs	168 847	174 831	195 089	207 904	226 383	211 584	189 221	3,29%
TOTAL NATIONAL	3 629 530	3 907 285	4 431 121	4 705 539	5 059 409	5 376 560	5 755 050	100%

Tableau.I.12. Consommation du gasoil par Segments de marché [33]

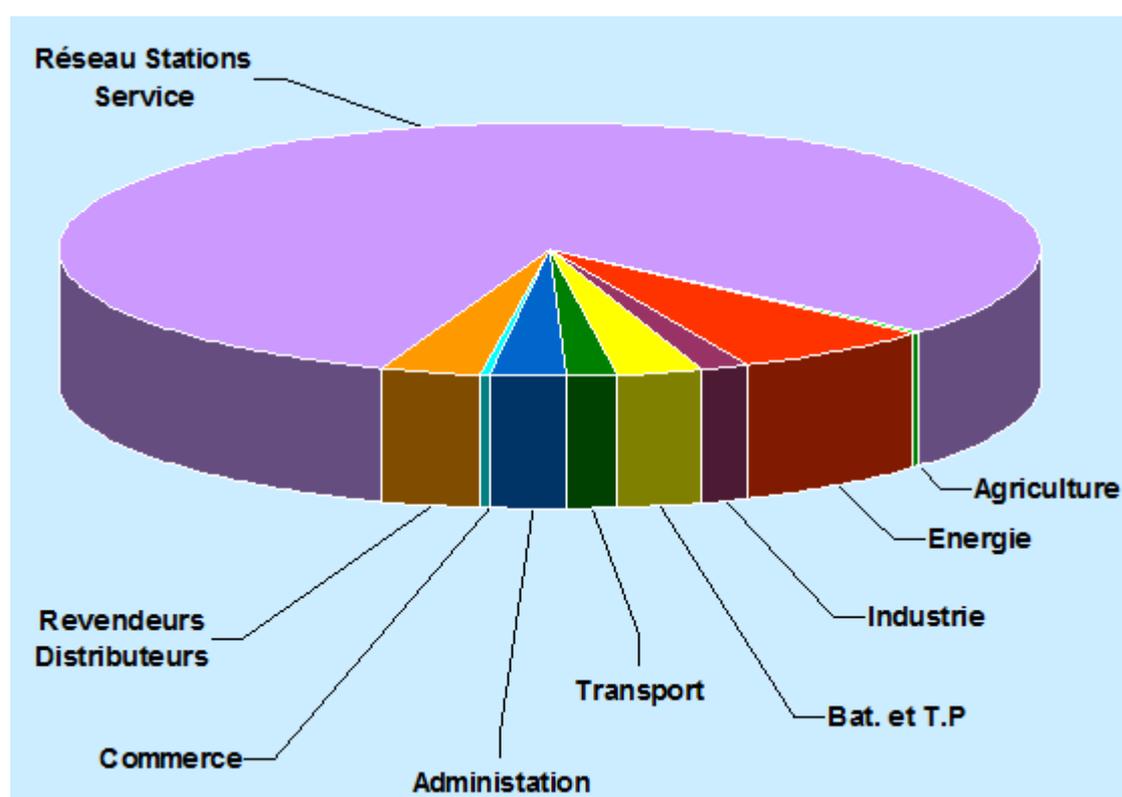


Figure.I.16. Consommation du gasoil par Segments de marché [33]

II. La pollution du gasoil :

II.1.Introduction :

La pollution par les gaz d'échappement des moteurs thermiques équipant les engins de manutention, les machines d'excavation, d'extraction de matériaux... peut être importante en fonction du site, de la densité du trafic et de la fréquence de fonctionnement.

Ce chapitre fait le point sur les connaissances actuelles dans ce domaine et propose les moyens appropriés pour limiter les effets toxiques des différents polluants. Il est plus particulièrement centré sur les véhicules non routiers équipés de moteurs Diesel, il comporte également des informations sur les moteurs à allumage commandé qui équipent certains véhicules routiers ; certaines parties peuvent également être utiles pour la prévention de l'exposition aux gaz d'échappement de poids lourds et véhicules légers.

Les engins de manutention mobiles ou de transport, les machines d'excavation, d'extraction de matériaux, de marinage, de forage, les engins de forte puissance de traction, de transformation d'énergie... équipés de moteurs thermiques sont couramment utilisés dans l'industrie et dans les travaux publics, du fait de leur autonomie et de leur grande capacité de travail. L'un des inconvénients des moteurs thermiques, qu'ils soient Diesel ou à allumage commandé, est

La pollution de l'atmosphère par les gaz d'échappement. Bien qu'ils ne contribuent souvent que pour une part limitée à la pollution globale, leurs effets peuvent devenir importants en fonction du site et de la fréquence de fonctionnement ou de la densité de trafic notamment en milieu semi fermé (ateliers, magasins, entrepôts, fouilles en grande masse, tranchées importantes, puits, galeries, cabines de péages, parcs de stationnement et souterrains...).

La pollution par le monoxyde de carbone (CO), les oxydes d'azote (NOx), les particules et certains composés organiques affectent les personnes exposées au trafic d'engins à moteur sur les lieux de travail ; aussi bien les conducteurs situés à proximité de l'échappement que les travailleurs appelés à séjourner ou circuler dans l'atmosphère polluée.

La présente publication fait le point des connaissances actuelles dans ce domaine, rappelle les principaux polluants émis, évoque les moyens appropriés pour limiter les effets toxiques par la réduction des polluants au niveau des moteurs, par les traitements des gaz à l'échappement et la ventilation.

Ordre de grandeur des principaux polluants produits par les moteurs thermiques [34]

	Monoxyde de carbone (CO) (ppm ¹)	Oxydes d'azote (NO _x) (en NO) (ppm)	Dioxyde de soufre (SO ₂) (ppm)	Hydrocarbures (C _x H _y) (ppm)	Aldéhydes (R-CHO) (ppm)	Particules (mg/m ³)
Diesel	300 à 10 000	300 à 2 000	50 à 200	200 à 1 100	10 à 300	20 à 200
Essence	10 000 à 70 000	300 à 2 000	Traces	500 à 10 000	100 à 300	Faible
Gaz	2 000 à 10 000	400 à 1 500	Traces	700 à 5 000	100	Faible

¹ ppm : partie par million soit 1 cm³ du gaz en question dans 1 m³ d'air.

Tableau.II.1. Ordre de grandeur des principaux polluants produits par les moteurs thermiques [34]

Ce texte s'adresse plus spécialement aux cadres et techniciens des services de prévention ainsi qu'aux responsables de travaux au cours desquels il est fait usage d'engins équipés de moteurs thermiques.

II.2. Type de polluants émis par le gasoil : [34]

I.2.1. Polluants classiques :

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

II.2.2. Polluants spécifiques :

a) Aldéhydes :

Les aldéhydes sont les plus abondants et probablement les plus gênants. Ils sont formés par oxydation lente.

b) Hydrocarbures aromatiques polynucléaires (HAP) :

Les (HAP) sont des composés aromatiques se composant de deux jusqu'à six noyaux benzéniques condensés, contenus à des faibles doses dans les gaz d'échappement des moteurs. Ils sont formés au sein de la flamme à partir de radicaux vinyles (CH₂=CH[•]), qui se transforment en CH≡CH+H[•]

c) Polluants apportés par les impuretés (anhydrides sulfureux et sulfuriques) :

La totalité du soufre présent dans les carburants est transformée en SO₂ au cours de la combustion. L'oxydation en SO₂, puis éventuellement en acide sulfurique, intervient au cours des phases d'échappement, de passage éventuel sur un catalyseur d'oxydation ou de séjour dans l'atmosphère. Donc le niveau de pollution sulfurique attribuable au moteur est donc directement proportionnel à la teneur en soufre dans le gasoil.

II.3. Impact des polluants sur l'environnement :

Les hydrocarbures et les oxydes d'azote rejetés par les moteurs participent à l'accroissement de la teneur en ozone troposphérique et d'autres composés organiques oxydants. Parmi eux les peroxyacyl nitrates et particulièrement les peroxyacetylnitrates $\text{CH}_3\text{-COO-NH}_2$ qui sont des composés très toxiques et irritants.

A partir d'une teneur de 100 mg/m^3 , l'ozone est polluant. Il cause des irritations oculaires et respiratoires. Par ailleurs, l'ozone et le P.A.N sont des agents agressifs vis-à-vis de la végétation ; les particules et les hydrocarbures aromatiques polynucléaires sont très nocifs même à de très faibles quantités. [34,35]

II.4. Caractéristiques des gaz émis par les moteurs Diesel et à allumage commandé :

Deux grands types de moteurs peuvent être utilisés sur des véhicules ou engins, ce sont les moteurs à allumage commandé et les moteurs Diesel. Les premiers utilisent une étincelle électrique pour enflammer le mélange air-carburant dans les cylindres ; les carburants utilisés sont soit de l'essence, soit du gaz stocké sous forme liquéfiée (GPL) ou comprimée. Pour les moteurs Diesel, c'est la température de l'air comprimé dans le cylindre qui provoque l'auto-inflammation du mélange lors de l'injection du carburant.

L'essence est quasiment inutilisée comme carburant pour des véhicules non routiers. En milieux confinés (creusement de tunnel par exemple), l'essence et les gaz de pétrole ne peuvent être utilisés à cause de leur trop grande inflammabilité qui entraîne des risques d'incendie voire d'explosion. Le gaz est surtout utilisé sur des chariots automoteurs mais également sur des bus ou des véhicules utilisés en agglomération. Une grande majorité des véhicules non routiers utilisent le moteur Diesel.

Les moteurs thermiques, Diesel, à essence ou à gaz émettent des polluants à l'échappement ; les principaux sont donnés avec un ordre de grandeur de leur concentration dans le tableau.13.

Les particules émises par les moteurs Diesel sont en quantités 10 à 20 fois supérieures à celles émises par les moteurs à essence. Elles sont composées d'une fraction solide comprenant du carbone et des cendres, de composés organiques et de particules de sulfate.

Les composés organiques sont en grande partie adsorbés sur les particules de carbone. Ils proviennent soit des carburants soit des lubrifiants, leur composition est complexe et varie en fonction du carburant, du moteur et des conditions de fonctionnement. Ils contiennent en particulier des composés aromatiques polycycliques et des dioxines. Les particules se composent de particules élémentaires dont les tailles vont de 3 à 500 nm ; celles-ci

s'agglomèrent pour former des chaînes dont la taille peut atteindre environ 30 μm . Les particules les plus fines ne représentent que 1 % en masse mais plus de 90 % en nombre. 50 à 80 % en masse des particules ont des diamètres compris entre 20 et 500 nm [35, 36, 37].

De nombreux paramètres peuvent influencer sur la composition des gaz d'échappement:

- le type de moteur (mode d'injection),
- le réglage et l'entretien du moteur,
- le régime du moteur (ralenti, accélération ou décélération, régime transitoire, marche stabilisée ou régime de croisière, pleine charge),
- la chaîne cinématique de l'engin,
- la présence ou non d'un dispositif de dépollution

Le seul régime moteur influe de façon importante sur la composition des gaz. Un moteur qui n'a pas atteint sa température de fonctionnement émet plus de polluants qu'un moteur l'ayant atteinte.

Bien qu'il s'agisse d'ordre de grandeur, les chiffres présentés dans le tableau.13. permettent les remarques suivantes : [38]

1. les moteurs Diesel produisent nettement moins de monoxyde de carbone (CO), moins d'hydrocarbures imbrûlés et souvent moins d'oxydes d'azote que les moteurs à essence et à gaz ; leurs émissions de dioxyde de soufre sont généralement plus importantes à cause de la teneur en soufre plus importante des gasoils par rapport aux carburants des moteurs à allumage commandé

- les moteurs fonctionnant au gaz de pétrole liquéfié, lorsqu'ils sont correctement réglés, sont moins producteurs de monoxyde de carbone et d'hydrocarbures que les moteurs Diesel à charge égale et beaucoup moins que les moteurs à essence ;
- les moteurs Diesel sont plus producteurs de particules que les moteurs à essence et surtout que les moteurs au GPL qui n'en produisent pratiquement pas.

2. Les considérations ci-dessus, au même titre que les chiffres du tableau.13, peuvent être démenties dans la réalité d'emploi, à cause de l'état d'usure, du réglage ou du mauvais entretien des moteurs utilisés.

3. Ainsi, un moteur Diesel usé ou mal réglé, peut produire de fortes émanations de CO et d'aldéhydes par exemple, comparables à celles produites par un moteur à essence.

4. On retiendra l'importance du bon réglage du moteur dans les considérations de pollution atmosphérique. La comparaison de la pollution émise par différents moteurs n'est réellement valable que pour des moteurs de puissances similaires testés selon un cycle de fonctionnement proche des conditions réelles d'utilisation.

5. La réglementation Européenne limite les émissions pour les véhicules mis sur le marché. Celle-ci est différente pour les voitures et véhicules utilitaires légers, les poids lourds et véhicules de transport en commun et enfin les véhicules non routiers. La réglementation concernant les véhicules non routiers est en retard sur celle des véhicules routiers.

II.5.Effets sur la santé des émissions :

La majorité des engins non routiers possédant des moteurs Diesel, ce paragraphe ne traite que de la toxicité de ce type de moteur. Les effets sur la santé des émissions des moteurs à essence, qui représentent moins de 0,5 % des véhicules non routiers, ne seront pas développés. Il ne faudra cependant pas oublier que, dans ce type d'émission, à la différence des moteurs Diesel, il y a présence plus importante d'oxyde de carbone. Des informations sur les intoxications oxycarbonées peuvent être retrouvées dans le document de l'INRS TF 140 [39,40].

Les effets sur la santé des émissions des moteurs Diesel ont fait l'objet de très nombreuses études depuis une trentaine d'années [41, 42, 43, 44]. Les connaissances sont issues d'études épidémiologiques, d'expositions humaines contrôlées mais aussi d'études expérimentales chez l'animal ou sur cellules. Jusqu'à la fin des années 90, ces travaux ont essentiellement porté sur le risque de cancérogénicité depuis, d'autres types de risques, tels que les effets immunologiques ou sur la reproduction, donnent lieu à de nouveaux travaux.

L'origine de la grande quantité de travaux sur ce thème s'explique essentiellement par l'importance, en termes de santé publique, de la pollution atmosphérique créée par les émissions des véhicules.

Les données proviennent souvent d'études comparatives entre les motorisations essence et Diesel.

Le milieu professionnel intervient souvent comme source de données d'observations notamment au travers des populations professionnellement exposées à partir desquelles sont issues la plupart des données épidémiologiques.

De nombreuses synthèses effectuées sur ce sujet par les organismes nationaux ou internationaux ont été publiées dans les années 90. Dans le cadre de ce chapitre, nous nous contenterons de résumer l'état des connaissances issues de ces travaux ainsi que des dernières avancées scientifiques sur ce sujet.

II.5.1.Effets aigus :

L'exposition à des concentrations importantes d'émissions Diesel peut entraîner des signes d'irritation des conjonctives ou des voies aériennes supérieures. On pourra observer des larmoiements, picotements des yeux accompagnés d'œil rouge, ainsi qu'une irritation de la

gorge accompagnée ou non de toux. Céphalées et nausées sont également possibles. Ces signes sont réversibles en quelques heures.

Ils peuvent être dus aux nombreux irritants contenus dans les gaz issus des moteurs Diesel (aldéhydes, oxydes d'azote notamment) mais aussi aux particules. [44]

II.5.2.Effets chroniques :

L'effet cancérigène potentiel des émissions Diesel est de loin l'effet sur la santé le plus étudié. Plus de soixante études épidémiologiques ont été consacrées à l'impact des émissions des moteurs sur la cancérogenèse, principalement dans des populations exposées professionnellement aux émissions Diesel comme les travailleurs des chemins de fer ou des compagnies de bus, les conducteurs professionnels (routiers, taxis), les dockers. Globalement, les résultats sont concordants et montrent une augmentation des cancers pulmonaires, dans une moindre mesure, de ceux de la vessie, dans ces populations (conducteurs de bus, cheminots, chauffeurs de poids lourds, dockers...). Le risque relatif (2) est faible, dans tous les cas inférieur à (2), souvent à (1,5). Le lien causal avec le Diesel n'est cependant pas certain. Dans la majorité des études il existe des états : non prise en compte des facteurs d'exposition confondants tels que l'amiante, mais surtout co-exposition fréquente avec les émissions des moteurs à essence. Le rôle du tabac a cependant pu être écarté dans quelques études.

Deux méta-analyses (3) récentes sur des publications de 1975 à 1995 peuvent être citées. Lipsett [45] met en évidence un risque relatif pour le cancer du poumon égal à 1,33 (Intervalle de confiance (4) (IC) à 95 %, 1,21-1,46). Ce risque est plus élevé pour les conducteurs de camions

(1,47 ; IC 95 % 1,33-1,63) et les cheminots (1,45, IC 95 % 1,08-1,93). Bhatia [46] identifie pour sa part un risque relatif de 1,33 ; (IC 95 % 1,24-1,44).

Les études expérimentales ont été extrêmement nombreuses avant 1995. Elles ont été réalisées par inhalation chez plusieurs espèces animales. Les émissions contenaient de 0,35 à 8 mg/m³ de particules. Certaines études ont comparé l'effet des émissions totales à celui des émissions filtrées, c'est-à-dire sans particules mais avec la même phase gazeuse. Celles effectuées chez les hamsters et les singes ont toutes été négatives. Des résultats contradictoires ont été obtenus chez la souris. Les études chez le rat ont montré une augmentation des tumeurs pulmonaires lorsqu'ils étaient exposés durant toute leur vie à des concentrations de particules supérieures à 2 mg/m³.

Toutes celles exposant les animaux à des concentrations plus faibles ont été négatives. De même, chaque fois que les particules étaient filtrées, les résultats ont été négatifs. Il est

actuellement admis que les particules sont responsables de cette cancérogénicité expérimentale des émissions Diesel. Le mécanisme en cause est discuté [44].

II.5.3.Effets allergiques et immunologiques :

Depuis une vingtaine d'années, la question du rôle des particules Diesel dans l'augmentation constante des cas de rhinites et d'asthmes dans les pays industrialisés s'est posée.

Les études épidémiologiques se sont axées sur les enfants vivant près de grandes artères de circulation. Ces derniers semblent présenter une augmentation de symptômes respiratoires (toux, rhume, asthme...), d'autant plus marquée que le passage des poids lourds est intensif [47, 48]. Ces augmentations surviendraient surtout parmi les enfants sensibilisés aux allergènes communs [49].

Plusieurs études d'exposition contrôlée ont été menées chez des volontaires. Diaz-Sanchez [50], le premier, exposa des volontaires humains à des particules Diesel par l'intermédiaire de spray nasal. Il montra une augmentation des immunoglobulines IgE, témoins d'une réaction allergique, dans le liquide de lavage nasal.

Depuis, plusieurs études ont été menées. Une des plus récentes montre que l'exposition nasale à un allergène et à des particules Diesel diminue la production de cytokines 5 de type Th1 – impliquée dans la résistance aux pathogènes intracellulaires ou l'hypersensibilité retardée - et augmente celle de type Th2 – impliquée dans les phénomènes allergiques.

L'augmentation de ces dernières est retrouvée dans plusieurs études [51, 52].

De même, il a été montré que l'exposition simultanée à des particules Diesel et à un allergène augmente la réponse de type Th2 par rapport à l'exposition à l'allergène seul ou aux particules seules. Diaz-Sanchez [53] semble également montrer que l'exposition de sujets ato-piques 6 à un nouvel antigène n'entraîne la production d'anticorps anti-IgE que si les sujets ont été précédemment exposés à des particules Diesel.

Parallèlement, un certain nombre d'études expérimentales a été effectué sur cultures de cellules humaines (nasales, bronchiques, épithéliales) [54, 55, 56, 57, 58]. Les résultats sont concordants avec les effets observés sur l'homme. Enfin, plusieurs études ont été conduites sur des souris asthmatiques, que ce soit par inhalation, par voie intra nasale ou par voie intra trachéale. Là aussi, l'exposition aux particules entraîne une augmentation de la réponse pulmonaire.

Les particules Diesel semblent donc jouer un rôle dans les mécanismes allergiques en potentialisant la réponse aux allergènes. Ceci pourrait être expliqué par le développement d'une réponse de type inflammatoire, ainsi que par une introduction au niveau pulmonaire

d'allergènes qui seraient déposés sur les particules Diesel. Toutes ces données sont concordantes que ce soit chez l'homme, l'animal ou les modèles cellulaires.

II.5.4.Effets cardiovasculaires :

Bien que les études épidémiologiques montrent une augmentation des décès par arrêt cardiovasculaire lors des pics de pollution de particules fines, les études spécifiquement consacrées aux effets des particules Diesel sur la fonction cardiovasculaire ont fait l'objet de peu de publications. Le rôle de l'inflammation créée par les particules a pourtant été évoqué.

Une équipe Anglaise a voulu le vérifier en réalisant une enquête sur 7 205 sujets, employés municipaux de la ville de Londres [59]. Pour chacun, le fibrinogène (globuline plasmatique intervenant dans la coagulation et dont l'augmentation pourrait entraîner une plus grande sensibilité à la thrombose) sanguin a été dosé. Parallèlement les données de pollution ont été notées le jour du prélèvement ainsi que les 3 jours précédents.

- Une corrélation significative a été trouvée dans l'augmentation du fibrinogène.
- les concentrations journalières de CO, de NO durant l'ensemble des saisons.
- les fumées noires [60] et les particules d'un diamètre inférieur à 10 μm (PM 10) uniquement lors de la saison chaude.

Ces résultats vont dans le sens d'un lien entre pathologies cardiovasculaires et pollution atmosphérique d'origine automobile toutes motorisations confondues. De même, les infections respiratoires, favorisées par l'exposition aux particules, au dioxyde d'azote (NO₂), à l'ozone (O₃) et au dioxyde de soufre (SO₂), peuvent également augmenter le taux de fibrinogène plasmatique et exacerber une pathologie cardiovasculaire préexistante.

Ces résultats ne permettent cependant pas de conclure avec certitude sur un lien de causalité entre particules et pathologies cardiovasculaires.

II.5.5.Effets sur la reproduction et le développement :

Certaines études récentes sur l'animal [61, 62] semblent montrer des atteintes possibles au niveau de la spermatogenèse. Ces données sont cependant trop partielles et ne peuvent pas être extrapolées actuellement pour l'homme.

II.6.Valeurs limites et évaluation de l'exposition aux gaz d'échappement :

L'évaluation du risque causé par l'exposition aux substances chimiques utilise comme repère des valeurs limites d'exposition professionnelle [63]. L'évaluation du risque lors de l'exposition au gaz d'échappement peut se faire en ne considérant qu'un petit nombre de polluants qui sont, les oxydes d'azote et les particules pour les moteurs Diesel, et le monoxyde de carbone et les oxydes d'azote pour les moteurs à allumage commandé. Ces valeurs limites ainsi que celles de quelques aldéhydes sont données dans le tableau suivant :

Substance	VME ⁷	VLE ⁸
Monoxyde de carbone (CO)	50 ppm (55 mg/m ³)	--
Monoxyde d'azote (NO)	25 ppm ⁹ (30 mg/m ³)	--
Dioxyde d'azote	--	3 ppm (6 mg/m ³)
Particules diesel	--	--
Formaldéhyde	0,5 ppm	1 ppm
Acroléine	--	0,1 ppm (0,25 mg/m ³)

Tableau.II.2. Les valeurs limites de polluants pour le moteur Diesel [63]

Les valeurs limites servent de base au préventeur pour évaluer le risque par comparaison à des mesures de concentrations des polluants dans l'atmosphère.

La complexité des situations d'atmosphères polluées va nécessiter l'établissement d'une stratégie de prélèvement qui reste une affaire de spécialistes. Cette stratégie doit en effet intégrer des paramètres qui résultent en particulier :

- des variations de la pollution à l'émission au cours du temps ;
- de la configuration du site où évoluent les travailleurs ;
- de l'existence de sources multiples de pollution (moteurs et autres sources) ;
- des conditions de température, d'humidité, des courants d'air ;
- des postes de travail ;
- des techniques de mesures disponibles.

Différentes méthodes, plus ou moins complexes et précises, permettent d'évaluer la concentration ambiante ou l'exposition des personnes aux polluants gazeux des gaz d'échappement. Les dispositifs les plus couramment utilisés pour le monoxyde de carbone et les oxydes d'azote sont des détecteurs électroniques. Il existe également des tubes colorimétriques, simples et peu coûteux, qui permettent une évaluation grossière de la concentration ambiante pour le monoxyde de carbone et les oxydes d'azote. Plus d'information sur l'utilisation des détecteurs électroniques et des tubes colorimétriques peut être obtenue dans la brochure de l'INRS sur le sujet [64].

L'évaluation de la concentration dans l'air des particules de carbone est plus complexe et nécessite des prélèvements et une analyse en laboratoire.

II.7.Cas spécifiques de la pollution par les moteurs Diesel en espace confiné :

L'emploi des moteurs Diesel en espace confiné (galeries souterraines, tunnels, parkings...) est limité en comparaison de leur utilisation en plein air. Cependant, dans ce cas, il pose des problèmes particuliers résultant de la faible ventilation naturelle et du fait que la nature du risque due aux gaz d'échappement est quelquefois mal comprise ou sous-estimée. À titre indicatif, la combustion d'un kilogramme de gazole (donc un peu plus d'un litre) requiert 15 kg d'air environ et produit 14 m³ de produits gazeux dont une partie est dangereuse pour la santé. [65]

Lorsque le renouvellement de l'air est insuffisant, le moteur est privé d'une partie de l'oxygène nécessaire à une combustion correcte du carburant. La dangerosité des gaz s'accroît alors sensiblement, notamment à cause de l'augmentation de la teneur en CO.

De plus, le moteur peut aspirer une partie de ses propres gaz d'échappement ou de ceux d'un moteur situé à proximité, ce qui peut résulter du fonctionnement du moteur : [66]

- dans un espace limite non ventilé ou en cul-de-sac,
- avec l'échappement dirigé en sens opposé au sens d'écoulement de l'air de la ventilation (naturelle ou provoquée),
- à proximité de l'échappement d'un ou plusieurs moteurs voisins.

II.8.Mesure de prévention :

Les mesures de prévention de la pollution des gaz émis par les moteurs Diesel sont fondées sur les principes de prévention énoncés dans le code du travail (L230-2) : [67]

- supprimer les risques,
- évaluer les risques qui ne peuvent être évités,
- combattre les risques à la source,
- tenir compte de l'état de l'évolution de la technique,
- remplacer ce qui est dangereux par ce qui n'est pas dangereux ou par ce qui est moins dangereux,
- planifier la prévention en y intégrant la technique, l'organisation du travail, les conditions de travail, les relations sociales et l'influence des facteurs ambiants,
- prendre des mesures de protection collective en leur donnant la priorité sur les mesures de protection individuelle.

Une analyse détaillée des procédés de travail et des modes opératoires permettra de définir les risques prévisibles et de choisir les mesures préventives techniques et organisationnelles. Cette

analyse est à faire dès la phase d'élaboration du projet à la fois pour les risques prévisibles en phase exploitation et pour ceux en phase de construction. La première mesure de prévention est la limitation du nombre des moteurs Diesel en utilisant des moteurs électriques chaque fois que cela est possible. Cette mesure revêt toute son importance en espace confiné. [68]

Pour les travaux en souterrain, il est possible, par exemple : [69]

- d'équiper de moteurs électriques du matériel fixe ou semi-mobile tels que compresseur, pompe à béton, chargeuse, engin de forage,
- d'utiliser de préférence, pour l'extraction et le marinage, des matériels équipés de moteurs électriques tels que machine d'attaque ponctuelle, transporteur à bande, portique,
- de placer en surface le matériel équipé de moteur Diesel. Pour des travaux en atelier, il est possible par exemple :
- d'organiser le travail de façon à ne pas avoir à utiliser des moteurs thermiques à l'intérieur,
- d'utiliser de préférence des chariots automoteurs électriques ou à gaz si des puissances importantes sont requises.

Les autres mesures de prévention consistent à réduire les émissions, à la source ou par épuration des gaz d'échappement et à ventiler l'espace de travail.

II.9. Influence des caractéristiques du Gasoil sur les émissions :

Le tableau présenté ci- dessous montre l'impact des caractéristiques du gasoil sur les émissions de polluant.[70]

Tableau. II.3. Indice des différents paramètres sur les émissions :

Propriétés	Influence	SO2	particules	CO	NOX	HC
Teneur en soufre	↓	↓	↓	n	0	
Densité	↓	0	-	-	0	-
Indice de cétane	↑	0	-	-	n	-
Teneur en mono-aromatiques	↓	0	N	n	n	!
Teneur en poly –aromatiques	↓	0	-	!	n	-
T 95 °C	↓	0	!	0	n	!

↓ : réduction importante

N: réduction limitée

0: pas d'influence

n : effet négligeable

! : demande des études supplémentaire

↑ : augmentation importante

D'après le tableau on remarque que :

- ❖ Concernant la teneur en soufre, il a été observé que le gaz d'échappement contient de l'acide sulfurique qui contribue à augmenter des particules émises de SO₂.
- ❖ L'indice de cétane et la densité influencent directement la quantité de la combustion ; par contre l'influence du point final de la distillation ASTM et la teneur en aromatique n'est pas encore déterminée.

II.10.Réduction de la pollution du carburant :

II.10.1.Réduction des polluants à la source :

Les polluants émis par les moteurs Diesel sont principalement : [71]

- les oxydes d'azote (NO et NO₂),
- le monoxyde de carbone (CO),
- les hydrocarbures imbrûlés (HC),
- les particules (PT).

Les dispositions réglementaires actuelles, et notamment la mise en œuvre des étapes I et II, ont permis de réduire les émissions polluantes et les réduiront encore. On estime que les émissions d'oxydes d'azote et de particules (PT) d'un moteur de phase II sont respectivement 40 % et 60 % moins élevées que celles d'un moteur produit avant la mise en œuvre de ces dispositions réglementaires. En matière d'émissions de polluants, c'est le rapport air/carburant (λ) ou son inverse la richesse (r) du mélange carburé qui agit directement sur les émissions de CO, NO_x, HC imbrûlés et particules. [72]

Les motoristes doivent donc agir sur de nombreux paramètres et réglages, dont les effets sont souvent contraires, pour limiter les émissions polluantes de leurs moteurs.

Les paramètres ayant une influence déterminante concernent :

- la définition des lois d'injection,
- l'optimisation des systèmes d'injection,
- la géométrie des chambres de combustion,
- le recyclage des gaz d'échappement (EGR).

Compte tenu de l'influence contradictoire des réglages du moteur sur les divers polluants, seule une régulation électronique des paramètres d'action permet d'obtenir le meilleur compromis sur les émissions des polluants. Ainsi, un calculateur associé à des capteurs indiquant la position de l'accélérateur, la température d'air, de carburant et du liquide de refroidissement, la pression de charge, etc. agit directement sur la quantité injectée, le début d'injection, le recyclage des gaz, la pression de charge, le rapport de boîte de vitesse. La régulation

électronique de l'injection et de l'EGR permet de réduire simultanément les émissions de particules et de NO_x par rapport à la régulation mécanique, tout en diminuant la consommation spécifique. [73]

D'un point de vue pratique, les limites imposées par l'étape II peuvent être obtenues par une régulation électronique du moteur, associée soit à une pompe à injection simple soit à une pompe à injection haute pression (type « common rail »). Le recours à une vanne EGR n'est généralement pas nécessaire à ce stade. En revanche, les valeurs imposées par l'étape III A imposeront, outre le contrôle électronique de la gestion du moteur, des technologies toujours plus sophistiquées telles que : turbocompresseur à géométrie variable, rampe commune à haute pression, multisoupapes, vanne EGR... L'étape III B, qui introduit une diminution importante des quantités de particules émises, nécessitera l'utilisation de filtres à particules. Enfin, le respect de l'étape IV imposera un saut technologique important en matière de conception de moteurs Diesel avec l'intégration de dispositifs de traitement des gaz d'échappement (post traitement) permettant de réduire les quantités d'oxydes d'azote émises. [74]

II.10.2. Les caractéristiques du carburant :

Les caractéristiques des carburants ont une influence importante sur la nature et la quantité des polluants émis par les moteurs Diesel. En premier lieu, rappelons qu'une mauvaise qualité du carburant peut influencer de façon importante les émissions polluantes et la dégradation du moteur : dérèglement de la pompe à injection, de la vanne EGR...

La qualité du carburant est obtenue par les différents étages de filtration : pré-filtre et filtre. Il convient par conséquent d'effectuer le remplacement ou l'entretien de ces éléments de façon rigoureuse.

Par ailleurs, la teneur en soufre du carburant est un paramètre très important, responsable de la présence de dioxyde de soufre et d'une augmentation de la teneur en particules dans les gaz d'échappement. Le soufre réduit également l'efficacité, voire empêche le fonctionnement, de nombreux dispositifs antipollution (cf. Chapitre suivant). L'utilisation de carburants ayant une teneur en soufre aussi basse que possible est donc un moyen de réduire les émissions polluantes des moteurs Diesel (particules et SO₂).

Les carburants destinés aux véhicules non routiers peuvent contenir des teneurs en soufre beaucoup plus importantes que ceux destinés aux véhicules routiers (voir encadré sur la réglementation des émissions des moteurs). Un des moyens simples de réduction de la pollution de ce type de véhicule consiste donc à utiliser du carburant destiné aux véhicules routiers plutôt que celui destiné aux véhicules non routiers (en général, du fioul domestique en France en raison du prix). [75]

Il existe également des carburants alternatifs, utilisables pour les moteurs Diesel, qui permettent de réduire l'émission de certains polluants. C'est par exemple le cas des émulsions d'eau dans le gasoil qui permettent une réduction des émissions d'oxydes d'azotes et de particules, avec cependant une augmentation des composés organiques imbrûlés [76]. Ce type de carburant est actuellement utilisé pour certaines flottes de bus.

II.10.3. L'entretien des moteurs Diesel:

Le bon entretien du moteur est un paramètre primordial qui influence directement ses émissions polluantes. En effet, les émissions de gaz et de particules peuvent varier du simple au double entre un moteur bien entretenu et un moteur identique dont l'entretien est négligé. C'est pourquoi aux États-Unis, l'agence de protection de l'environnement préconise d'effectuer des contrôles toutes les 8 000 heures. Sans rentrer dans le détail de la maintenance, propre à chaque moteur et à chaque constructeur, [76]

II. La pollution du gasoil :

II.1.Introduction :

La pollution par les gaz d'échappement des moteurs thermiques équipant les engins de manutention, les machines d'excavation, d'extraction de matériaux... peut être importante en fonction du site, de la densité du trafic et de la fréquence de fonctionnement.

Ce chapitre fait le point sur les connaissances actuelles dans ce domaine et propose les moyens appropriés pour limiter les effets toxiques des différents polluants. Il est plus particulièrement centré sur les véhicules non routiers équipés de moteurs Diesel, il comporte également des informations sur les moteurs à allumage commandé qui équipent certains véhicules routiers ; certaines parties peuvent également être utiles pour la prévention de l'exposition aux gaz d'échappement de poids lourds et véhicules légers.

Les engins de manutention mobiles ou de transport, les machines d'excavation, d'extraction de matériaux, de marinage, de forage, les engins de forte puissance de traction, de transformation d'énergie... équipés de moteurs thermiques sont couramment utilisés dans l'industrie et dans les travaux publics, du fait de leur autonomie et de leur grande capacité de travail. L'un des inconvénients des moteurs thermiques, qu'ils soient Diesel ou à allumage commandé, est

La pollution de l'atmosphère par les gaz d'échappement. Bien qu'ils ne contribuent souvent que pour une part limitée à la pollution globale, leurs effets peuvent devenir importants en fonction du site et de la fréquence de fonctionnement ou de la densité de trafic notamment en milieu semi fermé (ateliers, magasins, entrepôts, fouilles en grande masse, tranchées importantes, puits, galeries, cabines de péages, parcs de stationnement et souterrains...).

La pollution par le monoxyde de carbone (CO), les oxydes d'azote (NOx), les particules et certains composés organiques affectent les personnes exposées au trafic d'engins à moteur sur les lieux de travail ; aussi bien les conducteurs situés à proximité de l'échappement que les travailleurs appelés à séjourner ou circuler dans l'atmosphère polluée.

La présente publication fait le point des connaissances actuelles dans ce domaine, rappelle les principaux polluants émis, évoque les moyens appropriés pour limiter les effets toxiques par la réduction des polluants au niveau des moteurs, par les traitements des gaz à l'échappement et la ventilation.

Ordre de grandeur des principaux polluants produits par les moteurs thermiques [34]

	Monoxyde de carbone (CO) (ppm ¹)	Oxydes d'azote (NO _x) (en NO) (ppm)	Dioxyde de soufre (SO ₂) (ppm)	Hydrocarbures (C _x H _y) (ppm)	Aldéhydes (R-CHO) (ppm)	Particules (mg/m ³)
Diesel	300 à 10 000	300 à 2 000	50 à 200	200 à 1 100	10 à 300	20 à 200
Essence	10 000 à 70 000	300 à 2 000	Traces	500 à 10 000	100 à 300	Faible
Gaz	2 000 à 10 000	400 à 1 500	Traces	700 à 5 000	100	Faible

¹ ppm : partie par million soit 1 cm³ du gaz en question dans 1 m³ d'air.

Tableau.II.1. Ordre de grandeur des principaux polluants produits par les moteurs thermiques [34]

Ce texte s'adresse plus spécialement aux cadres et techniciens des services de prévention ainsi qu'aux responsables de travaux au cours desquels il est fait usage d'engins équipés de moteurs thermiques.

II.2. Type de polluants émis par le gasoil : [34]

I.2.1. Polluants classiques :

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

II.2.2. Polluants spécifiques :

d) Aldéhydes :

Les aldéhydes sont les plus abondants et probablement les plus gênants. Ils sont formés par oxydation lente.

e) Hydrocarbures aromatiques polynucléaires (HAP) :

Les (HAP) sont des composés aromatiques se composant de deux jusqu'à six noyaux benzéniques condensés, contenus à des faibles doses dans les gaz d'échappement des moteurs. Ils sont formés au sein de la flamme à partir de radicaux vinyles (CH₂=CH[•]), qui se transforment en CH≡CH+H[•]

f) Polluants apportés par les impuretés (anhydrides sulfureux et sulfuriques) :

La totalité du soufre présent dans les carburants est transformée en SO₂ au cours de la combustion. L'oxydation en SO₂, puis éventuellement en acide sulfurique, intervient au cours des phases d'échappement, de passage éventuel sur un catalyseur d'oxydation ou de séjour dans l'atmosphère. Donc le niveau de pollution sulfurique attribuable au moteur est donc directement proportionnel à la teneur en soufre dans le gasoil.

II.3. Impact des polluants sur l'environnement :

Les hydrocarbures et les oxydes d'azote rejetés par les moteurs participent à l'accroissement de la teneur en ozone troposphérique et d'autres composés organiques oxydants. Parmi eux les peroxyacyl nitrates et particulièrement les peroxyacetylnitrates $\text{CH}_3\text{-COO-NH}_2$ qui sont des composés très toxiques et irritants.

A partir d'une teneur de 100 mg/m^3 , l'ozone est polluant. Il cause des irritations oculaires et respiratoires. Par ailleurs, l'ozone et le P.A.N sont des agents agressifs vis-à-vis de la végétation ; les particules et les hydrocarbures aromatiques polynucléaires sont très nocifs même à de très faibles quantités. [34,35]

II.4. Caractéristiques des gaz émis par les moteurs Diesel et à allumage commandé :

Deux grands types de moteurs peuvent être utilisés sur des véhicules ou engins, ce sont les moteurs à allumage commandé et les moteurs Diesel. Les premiers utilisent une étincelle électrique pour enflammer le mélange air-carburant dans les cylindres ; les carburants utilisés sont soit de l'essence, soit du gaz stocké sous forme liquéfiée (GPL) ou comprimée. Pour les moteurs Diesel, c'est la température de l'air comprimé dans le cylindre qui provoque l'auto-inflammation du mélange lors de l'injection du carburant.

L'essence est quasiment inutilisée comme carburant pour des véhicules non routiers. En milieux confinés (creusement de tunnel par exemple), l'essence et les gaz de pétrole ne peuvent être utilisés à cause de leur trop grande inflammabilité qui entraîne des risques d'incendie voire d'explosion. Le gaz est surtout utilisé sur des chariots automoteurs mais également sur des bus ou des véhicules utilisés en agglomération. Une grande majorité des véhicules non routiers utilisent le moteur Diesel.

Les moteurs thermiques, Diesel, à essence ou à gaz émettent des polluants à l'échappement ; les principaux sont donnés avec un ordre de grandeur de leur concentration dans le tableau.13.

Les particules émises par les moteurs Diesel sont en quantités 10 à 20 fois supérieures à celles émises par les moteurs à essence. Elles sont composées d'une fraction solide comprenant du carbone et des cendres, de composés organiques et de particules de sulfate.

Les composés organiques sont en grande partie adsorbés sur les particules de carbone. Ils proviennent soit des carburants soit des lubrifiants, leur composition est complexe et varie en fonction du carburant, du moteur et des conditions de fonctionnement. Ils contiennent en particulier des composés aromatiques polycycliques et des dioxines. Les particules se composent de particules élémentaires dont les tailles vont de 3 à 500 nm ; celles-ci

s'agglomèrent pour former des chaînes dont la taille peut atteindre environ 30 μm . Les particules les plus fines ne représentent que 1 % en masse mais plus de 90 % en nombre. 50 à 80 % en masse des particules ont des diamètres compris entre 20 et 500 nm [35, 36, 37].

De nombreux paramètres peuvent influencer sur la composition des gaz d'échappement:

- le type de moteur (mode d'injection),
- le réglage et l'entretien du moteur,
- le régime du moteur (ralenti, accélération ou décélération, régime transitoire, marche stabilisée ou régime de croisière, pleine charge),
- la chaîne cinématique de l'engin,
- la présence ou non d'un dispositif de dépollution

Le seul régime moteur influe de façon importante sur la composition des gaz. Un moteur qui n'a pas atteint sa température de fonctionnement émet plus de polluants qu'un moteur l'ayant atteinte.

Bien qu'il s'agisse d'ordre de grandeur, les chiffres présentés dans le tableau.13. permettent les remarques suivantes : [38]

1. les moteurs Diesel produisent nettement moins de monoxyde de carbone (CO), moins d'hydrocarbures imbrûlés et souvent moins d'oxydes d'azote que les moteurs à essence et à gaz ; leurs émissions de dioxyde de soufre sont généralement plus importantes à cause de la teneur en soufre plus importante des gasoils par rapport aux carburants des moteurs à allumage commandé

- les moteurs fonctionnant au gaz de pétrole liquéfié, lorsqu'ils sont correctement réglés, sont moins producteurs de monoxyde de carbone et d'hydrocarbures que les moteurs Diesel à charge égale et beaucoup moins que les moteurs à essence ;
- les moteurs Diesel sont plus producteurs de particules que les moteurs à essence et surtout que les moteurs au GPL qui n'en produisent pratiquement pas.

2. Les considérations ci-dessus, au même titre que les chiffres du tableau.13, peuvent être démenties dans la réalité d'emploi, à cause de l'état d'usure, du réglage ou du mauvais entretien des moteurs utilisés.

3. Ainsi, un moteur Diesel usé ou mal réglé, peut produire de fortes émanations de CO et d'aldéhydes par exemple, comparables à celles produites par un moteur à essence.

4. On retiendra l'importance du bon réglage du moteur dans les considérations de pollution atmosphérique. La comparaison de la pollution émise par différents moteurs n'est réellement valable que pour des moteurs de puissances similaires testés selon un cycle de fonctionnement proche des conditions réelles d'utilisation.

5. La réglementation Européenne limite les émissions pour les véhicules mis sur le marché. Celle-ci est différente pour les voitures et véhicules utilitaires légers, les poids lourds et véhicules de transport en commun et enfin les véhicules non routiers. La réglementation concernant les véhicules non routiers est en retard sur celle des véhicules routiers.

II.5.Effets sur la santé des émissions :

La majorité des engins non routiers possédant des moteurs Diesel, ce paragraphe ne traite que de la toxicité de ce type de moteur. Les effets sur la santé des émissions des moteurs à essence, qui représentent moins de 0,5 % des véhicules non routiers, ne seront pas développés. Il ne faudra cependant pas oublier que, dans ce type d'émission, à la différence des moteurs Diesel, il y a présence plus importante d'oxyde de carbone. Des informations sur les intoxications oxycarbonées peuvent être retrouvées dans le document de l'INRS TF 140 [39,40].

Les effets sur la santé des émissions des moteurs Diesel ont fait l'objet de très nombreuses études depuis une trentaine d'années [41, 42, 43, 44]. Les connaissances sont issues d'études épidémiologiques, d'expositions humaines contrôlées mais aussi d'études expérimentales chez l'animal ou sur cellules. Jusqu'à la fin des années 90, ces travaux ont essentiellement porté sur le risque de cancérogénicité depuis, d'autres types de risques, tels que les effets immunologiques ou sur la reproduction, donnent lieu à de nouveaux travaux.

L'origine de la grande quantité de travaux sur ce thème s'explique essentiellement par l'importance, en termes de santé publique, de la pollution atmosphérique créée par les émissions des véhicules.

Les données proviennent souvent d'études comparatives entre les motorisations essence et Diesel.

Le milieu professionnel intervient souvent comme source de données d'observations notamment au travers des populations professionnellement exposées à partir desquelles sont issues la plupart des données épidémiologiques.

De nombreuses synthèses effectuées sur ce sujet par les organismes nationaux ou internationaux ont été publiées dans les années 90. Dans le cadre de ce chapitre, nous nous contenterons de résumer l'état des connaissances issues de ces travaux ainsi que des dernières avancées scientifiques sur ce sujet.

II.5.1.Effets aigus :

L'exposition à des concentrations importantes d'émissions Diesel peut entraîner des signes d'irritation des conjonctives ou des voies aériennes supérieures. On pourra observer des larmoiements, picotements des yeux accompagnés d'œil rouge, ainsi qu'une irritation de la

gorge accompagnée ou non de toux. Céphalées et nausées sont également possibles. Ces signes sont réversibles en quelques heures.

Ils peuvent être dus aux nombreux irritants contenus dans les gaz issus des moteurs Diesel (aldéhydes, oxydes d'azote notamment) mais aussi aux particules. [44]

II.5.2.Effets chroniques :

L'effet cancérigène potentiel des émissions Diesel est de loin l'effet sur la santé le plus étudié. Plus de soixante études épidémiologiques ont été consacrées à l'impact des émissions des moteurs sur la cancérogenèse, principalement dans des populations exposées professionnellement aux émissions Diesel comme les travailleurs des chemins de fer ou des compagnies de bus, les conducteurs professionnels (routiers, taxis), les dockers. Globalement, les résultats sont concordants et montrent une augmentation des cancers pulmonaires, dans une moindre mesure, de ceux de la vessie, dans ces populations (conducteurs de bus, cheminots, chauffeurs de poids lourds, dockers...). Le risque relatif (2) est faible, dans tous les cas inférieur à (2), souvent à (1,5). Le lien causal avec le Diesel n'est cependant pas certain. Dans la majorité des études il existe des états : non prise en compte des facteurs d'exposition confondants tels que l'amiante, mais surtout co-exposition fréquente avec les émissions des moteurs à essence. Le rôle du tabac a cependant pu être écarté dans quelques études.

Deux méta-analyses (3) récentes sur des publications de 1975 à 1995 peuvent être citées. Lipsett [45] met en évidence un risque relatif pour le cancer du poumon égal à 1,33 (Intervalle de confiance (4) (IC) à 95 %, 1,21-1,46). Ce risque est plus élevé pour les conducteurs de camions

(1,47 ; IC 95 % 1,33-1,63) et les cheminots (1,45, IC 95 % 1,08-1,93). Bhatia [46] identifie pour sa part un risque relatif de 1,33 ; (IC 95 % 1,24-1,44).

Les études expérimentales ont été extrêmement nombreuses avant 1995. Elles ont été réalisées par inhalation chez plusieurs espèces animales. Les émissions contenaient de 0,35 à 8 mg/m³ de particules. Certaines études ont comparé l'effet des émissions totales à celui des émissions filtrées, c'est-à-dire sans particules mais avec la même phase gazeuse. Celles effectuées chez les hamsters et les singes ont toutes été négatives. Des résultats contradictoires ont été obtenus chez la souris. Les études chez le rat ont montré une augmentation des tumeurs pulmonaires lorsqu'ils étaient exposés durant toute leur vie à des concentrations de particules supérieures à 2 mg/m³.

Toutes celles exposant les animaux à des concentrations plus faibles ont été négatives. De même, chaque fois que les particules étaient filtrées, les résultats ont été négatifs. Il est

actuellement admis que les particules sont responsables de cette cancérogénicité expérimentale des émissions Diesel. Le mécanisme en cause est discuté [44].

II.5.3.Effets allergiques et immunologiques :

Depuis une vingtaine d'années, la question du rôle des particules Diesel dans l'augmentation constante des cas de rhinites et d'asthmes dans les pays industrialisés s'est posée.

Les études épidémiologiques se sont axées sur les enfants vivant près de grandes artères de circulation. Ces derniers semblent présenter une augmentation de symptômes respiratoires (toux, rhume, asthme...), d'autant plus marquée que le passage des poids lourds est intensif [47, 48]. Ces augmentations surviendraient surtout parmi les enfants sensibilisés aux allergènes communs [49].

Plusieurs études d'exposition contrôlée ont été menées chez des volontaires. Diaz-Sanchez [50], le premier, exposa des volontaires humains à des particules Diesel par l'intermédiaire de spray nasal. Il montra une augmentation des immunoglobulines IgE, témoins d'une réaction allergique, dans le liquide de lavage nasal.

Depuis, plusieurs études ont été menées. Une des plus récentes montre que l'exposition nasale à un allergène et à des particules Diesel diminue la production de cytokines 5 de type Th1 – impliquée dans la résistance aux pathogènes intracellulaires ou l'hypersensibilité retardée - et augmente celle de type Th2 – impliquée dans les phénomènes allergiques.

L'augmentation de ces dernières est retrouvée dans plusieurs études [51, 52].

De même, il a été montré que l'exposition simultanée à des particules Diesel et à un allergène augmente la réponse de type Th2 par rapport à l'exposition à l'allergène seul ou aux particules seules. Diaz-Sanchez [53] semble également montrer que l'exposition de sujets ato-piques 6 à un nouvel antigène n'entraîne la production d'anticorps anti-IgE que si les sujets ont été précédemment exposés à des particules Diesel.

Parallèlement, un certain nombre d'études expérimentales a été effectué sur cultures de cellules humaines (nasales, bronchiques, épithéliales) [54, 55, 56, 57, 58]. Les résultats sont concordants avec les effets observés sur l'homme. Enfin, plusieurs études ont été conduites sur des souris asthmatiques, que ce soit par inhalation, par voie intra nasale ou par voie intra trachéale. Là aussi, l'exposition aux particules entraîne une augmentation de la réponse pulmonaire.

Les particules Diesel semblent donc jouer un rôle dans les mécanismes allergiques en potentialisant la réponse aux allergènes. Ceci pourrait être expliqué par le développement d'une réponse de type inflammatoire, ainsi que par une introduction au niveau pulmonaire

d'allergènes qui seraient déposés sur les particules Diesel. Toutes ces données sont concordantes que ce soit chez l'homme, l'animal ou les modèles cellulaires.

II.5.4.Effets cardiovasculaires :

Bien que les études épidémiologiques montrent une augmentation des décès par arrêt cardiovasculaire lors des pics de pollution de particules fines, les études spécifiquement consacrées aux effets des particules Diesel sur la fonction cardiovasculaire ont fait l'objet de peu de publications. Le rôle de l'inflammation créée par les particules a pourtant été évoqué.

Une équipe Anglaise a voulu le vérifier en réalisant une enquête sur 7 205 sujets, employés municipaux de la ville de Londres [59]. Pour chacun, le fibrinogène (globuline plasmatique intervenant dans la coagulation et dont l'augmentation pourrait entraîner une plus grande sensibilité à la thrombose) sanguin a été dosé. Parallèlement les données de pollution ont été notées le jour du prélèvement ainsi que les 3 jours précédents.

- Une corrélation significative a été trouvée dans l'augmentation du fibrinogène.
- les concentrations journalières de CO, de NO durant l'ensemble des saisons.
- les fumées noires [60] et les particules d'un diamètre inférieur à 10 µm (PM 10) uniquement lors de la saison chaude.

Ces résultats vont dans le sens d'un lien entre pathologies cardiovasculaires et pollution atmosphérique d'origine automobile toutes motorisations confondues. De même, les infections respiratoires, favorisées par l'exposition aux particules, au dioxyde d'azote (NO₂), à l'ozone (O₃) et au dioxyde de soufre (SO₂), peuvent également augmenter le taux de fibrinogène plasmatique et exacerber une pathologie cardiovasculaire préexistante.

Ces résultats ne permettent cependant pas de conclure avec certitude sur un lien de causalité entre particules et pathologies cardiovasculaires.

II.5.5.Effets sur la reproduction et le développement :

Certaines études récentes sur l'animal [61, 62] semblent montrer des atteintes possibles au niveau de la spermatogenèse. Ces données sont cependant trop partielles et ne peuvent pas être extrapolées actuellement pour l'homme.

II.6.Valeurs limites et évaluation de l'exposition aux gaz d'échappement :

L'évaluation du risque causé par l'exposition aux substances chimiques utilise comme repère des valeurs limites d'exposition professionnelle [63]. L'évaluation du risque lors de l'exposition au gaz d'échappement peut se faire en ne considérant qu'un petit nombre de polluants qui sont, les oxydes d'azote et les particules pour les moteurs Diesel, et le monoxyde de carbone et les oxydes d'azote pour les moteurs à allumage commandé. Ces valeurs limites ainsi que celles de quelques aldéhydes sont données dans le tableau suivant :

Substance	VME ⁷	VLE ⁸
Monoxyde de carbone (CO)	50 ppm (55 mg/m ³)	--
Monoxyde d'azote (NO)	25 ppm ⁹ (30 mg/m ³)	--
Dioxyde d'azote	--	3 ppm (6 mg/m ³)
Particules diesel	--	--
Formaldéhyde	0,5 ppm	1 ppm
Acroléine	--	0,1 ppm (0,25 mg/m ³)

Tableau.II.2. Les valeurs limites de polluants pour le moteur Diesel [63]

Les valeurs limites servent de base au préventeur pour évaluer le risque par comparaison à des mesures de concentrations des polluants dans l'atmosphère.

La complexité des situations d'atmosphères polluées va nécessiter l'établissement d'une stratégie de prélèvement qui reste une affaire de spécialistes. Cette stratégie doit en effet intégrer des paramètres qui résultent en particulier :

- des variations de la pollution à l'émission au cours du temps ;
- de la configuration du site où évoluent les travailleurs ;
- de l'existence de sources multiples de pollution (moteurs et autres sources) ;
- des conditions de température, d'humidité, des courants d'air ;
- des postes de travail ;
- des techniques de mesures disponibles.

Différentes méthodes, plus ou moins complexes et précises, permettent d'évaluer la concentration ambiante ou l'exposition des personnes aux polluants gazeux des gaz d'échappement. Les dispositifs les plus couramment utilisés pour le monoxyde de carbone et les oxydes d'azote sont des détecteurs électroniques. Il existe également des tubes colorimétriques, simples et peu coûteux, qui permettent une évaluation grossière de la concentration ambiante pour le monoxyde de carbone et les oxydes d'azote. Plus d'information sur l'utilisation des détecteurs électroniques et des tubes colorimétriques peut être obtenue dans la brochure de l'INRS sur le sujet [64].

L'évaluation de la concentration dans l'air des particules de carbone est plus complexe et nécessite des prélèvements et une analyse en laboratoire.

II.7.Cas spécifiques de la pollution par les moteurs Diesel en espace confiné :

L'emploi des moteurs Diesel en espace confiné (galeries souterraines, tunnels, parkings...) est limité en comparaison de leur utilisation en plein air. Cependant, dans ce cas, il pose des problèmes particuliers résultant de la faible ventilation naturelle et du fait que la nature du risque due aux gaz d'échappement est quelquefois mal comprise ou sous-estimée. À titre indicatif, la combustion d'un kilogramme de gazole (donc un peu plus d'un litre) requiert 15 kg d'air environ et produit 14 m³ de produits gazeux dont une partie est dangereuse pour la santé. [65]

Lorsque le renouvellement de l'air est insuffisant, le moteur est privé d'une partie de l'oxygène nécessaire à une combustion correcte du carburant. La dangerosité des gaz s'accroît alors sensiblement, notamment à cause de l'augmentation de la teneur en CO.

De plus, le moteur peut aspirer une partie de ses propres gaz d'échappement ou de ceux d'un moteur situé à proximité, ce qui peut résulter du fonctionnement du moteur : [66]

- dans un espace limite non ventilé ou en cul-de-sac,
- avec l'échappement dirigé en sens opposé au sens d'écoulement de l'air de la ventilation (naturelle ou provoquée),
- à proximité de l'échappement d'un ou plusieurs moteurs voisins.

II.8.Mesure de prévention :

Les mesures de prévention de la pollution des gaz émis par les moteurs Diesel sont fondées sur les principes de prévention énoncés dans le code du travail (L230-2) : [67]

- supprimer les risques,
- évaluer les risques qui ne peuvent être évités,
- combattre les risques à la source,
- tenir compte de l'état de l'évolution de la technique,
- remplacer ce qui est dangereux par ce qui n'est pas dangereux ou par ce qui est moins dangereux,
- planifier la prévention en y intégrant la technique, l'organisation du travail, les conditions de travail, les relations sociales et l'influence des facteurs ambiants,
- prendre des mesures de protection collective en leur donnant la priorité sur les mesures de protection individuelle.

Une analyse détaillée des procédés de travail et des modes opératoires permettra de définir les risques prévisibles et de choisir les mesures préventives techniques et organisationnelles. Cette

analyse est à faire dès la phase d'élaboration du projet à la fois pour les risques prévisibles en phase exploitation et pour ceux en phase de construction. La première mesure de prévention est la limitation du nombre des moteurs Diesel en utilisant des moteurs électriques chaque fois que cela est possible. Cette mesure revêt toute son importance en espace confiné. [68]

Pour les travaux en souterrain, il est possible, par exemple : [69]

- d'équiper de moteurs électriques du matériel fixe ou semi-mobile tels que compresseur, pompe à béton, chargeuse, engin de forage,
- d'utiliser de préférence, pour l'extraction et le marinage, des matériels équipés de moteurs électriques tels que machine d'attaque ponctuelle, transporteur à bande, portique,
- de placer en surface le matériel équipé de moteur Diesel. Pour des travaux en atelier, il est possible par exemple :
- d'organiser le travail de façon à ne pas avoir à utiliser des moteurs thermiques à l'intérieur,
- d'utiliser de préférence des chariots automoteurs électriques ou à gaz si des puissances importantes sont requises.

Les autres mesures de prévention consistent à réduire les émissions, à la source ou par épuration des gaz d'échappement et à ventiler l'espace de travail.

II.9. Influence des caractéristiques du Gasoil sur les émissions :

Le tableau présenté ci- dessous montre l'impact des caractéristiques du gasoil sur les émissions de polluant.[70]

Tableau. II.3. Indice des différents paramètres sur les émissions :

Propriétés	Influence	SO2	particules	CO	NOX	HC
Teneur en soufre	↓	↓	↓	n	0	
Densité	↓	0	-	-	0	-
Indice de cétane	↑	0	-	-	n	-
Teneur en mono-aromatiques	↓	0	N	n	n	!
Teneur en poly –aromatiques	↓	0	-	!	n	-
T 95 °C	↓	0	!	0	n	!

↓ : réduction importante

N: réduction limitée

0: pas d'influence

n : effet négligeable

! : demande des études supplémentaire

↑ : augmentation importante

D'après le tableau on remarque que :

- ❖ Concernant la teneur en soufre, il a été observé que le gaz d'échappement contient de l'acide sulfurique qui contribue à augmenter des particules émises de SO₂.
- ❖ L'indice de cétane et la densité influencent directement la quantité de la combustion ; par contre l'influence du point final de la distillation ASTM et la teneur en aromatique n'est pas encore déterminée.

II.10.Réduction de la pollution du carburant :

II.10.1.Réduction des polluants à la source :

Les polluants émis par les moteurs Diesel sont principalement : [71]

- les oxydes d'azote (NO et NO₂),
- le monoxyde de carbone (CO),
- les hydrocarbures imbrûlés (HC),
- les particules (PT).

Les dispositions réglementaires actuelles, et notamment la mise en œuvre des étapes I et II, ont permis de réduire les émissions polluantes et les réduiront encore. On estime que les émissions d'oxydes d'azote et de particules (PT) d'un moteur de phase II sont respectivement 40 % et 60 % moins élevées que celles d'un moteur produit avant la mise en œuvre de ces dispositions réglementaires. En matière d'émissions de polluants, c'est le rapport air/carburant (λ) ou son inverse la richesse (r) du mélange carburé qui agit directement sur les émissions de CO, NO_x, HC imbrûlés et particules. [72]

Les motoristes doivent donc agir sur de nombreux paramètres et réglages, dont les effets sont souvent contraires, pour limiter les émissions polluantes de leurs moteurs.

Les paramètres ayant une influence déterminante concernent :

- la définition des lois d'injection,
- l'optimisation des systèmes d'injection,
- la géométrie des chambres de combustion,
- le recyclage des gaz d'échappement (EGR).

Compte tenu de l'influence contradictoire des réglages du moteur sur les divers polluants, seule une régulation électronique des paramètres d'action permet d'obtenir le meilleur compromis sur les émissions des polluants. Ainsi, un calculateur associé à des capteurs indiquant la position de l'accélérateur, la température d'air, de carburant et du liquide de refroidissement, la pression de charge, etc. agit directement sur la quantité injectée, le début d'injection, le recyclage des gaz, la pression de charge, le rapport de boîte de vitesse. La régulation

électronique de l'injection et de l'EGR permet de réduire simultanément les émissions de particules et de NO_x par rapport à la régulation mécanique, tout en diminuant la consommation spécifique. [73]

D'un point de vue pratique, les limites imposées par l'étape II peuvent être obtenues par une régulation électronique du moteur, associée soit à une pompe à injection simple soit à une pompe à injection haute pression (type « common rail »). Le recours à une vanne EGR n'est généralement pas nécessaire à ce stade. En revanche, les valeurs imposées par l'étape III A imposeront, outre le contrôle électronique de la gestion du moteur, des technologies toujours plus sophistiquées telles que : turbocompresseur à géométrie variable, rampe commune à haute pression, multisoupapes, vanne EGR... L'étape III B, qui introduit une diminution importante des quantités de particules émises, nécessitera l'utilisation de filtres à particules. Enfin, le respect de l'étape IV imposera un saut technologique important en matière de conception de moteurs Diesel avec l'intégration de dispositifs de traitement des gaz d'échappement (post traitement) permettant de réduire les quantités d'oxydes d'azote émises. [74]

II.10.2. Les caractéristiques du carburant :

Les caractéristiques des carburants ont une influence importante sur la nature et la quantité des polluants émis par les moteurs Diesel. En premier lieu, rappelons qu'une mauvaise qualité du carburant peut influencer de façon importante les émissions polluantes et la dégradation du moteur : dérèglement de la pompe à injection, de la vanne EGR...

La qualité du carburant est obtenue par les différents étages de filtration : pré-filtre et filtre. Il convient par conséquent d'effectuer le remplacement ou l'entretien de ces éléments de façon rigoureuse.

Par ailleurs, la teneur en soufre du carburant est un paramètre très important, responsable de la présence de dioxyde de soufre et d'une augmentation de la teneur en particules dans les gaz d'échappement. Le soufre réduit également l'efficacité, voire empêche le fonctionnement, de nombreux dispositifs antipollution (cf. Chapitre suivant). L'utilisation de carburants ayant une teneur en soufre aussi basse que possible est donc un moyen de réduire les émissions polluantes des moteurs Diesel (particules et SO₂).

Les carburants destinés aux véhicules non routiers peuvent contenir des teneurs en soufre beaucoup plus importantes que ceux destinés aux véhicules routiers (voir encadré sur la réglementation des émissions des moteurs). Un des moyens simples de réduction de la pollution de ce type de véhicule consiste donc à utiliser du carburant destiné aux véhicules routiers plutôt que celui destiné aux véhicules non routiers (en général, du fioul domestique en France en raison du prix). [75]

Il existe également des carburants alternatifs, utilisables pour les moteurs Diesel, qui permettent de réduire l'émission de certains polluants. C'est par exemple le cas des émulsions d'eau dans le gasoil qui permettent une réduction des émissions d'oxydes d'azotes et de particules, avec cependant une augmentation des composés organiques imbrûlés [76]. Ce type de carburant est actuellement utilisé pour certaines flottes de bus.

II.10.3. L'entretien des moteurs Diesel:

Le bon entretien du moteur est un paramètre primordial qui influence directement ses émissions polluantes. En effet, les émissions de gaz et de particules peuvent varier du simple au double entre un moteur bien entretenu et un moteur identique dont l'entretien est négligé. C'est pourquoi aux États-Unis, l'agence de protection de l'environnement préconise d'effectuer des contrôles toutes les 8 000 heures. Sans rentrer dans le détail de la maintenance, propre à chaque moteur et à chaque constructeur, [76]

III. L'hydrotraitement du gasoil :

III.A. L'hydrotraitement du gasoil :

III.A.1. Introduction :

Les procédés d'hydrotraitement consistent à traiter sous pression d'hydrogène une coupe pétrolière à l'aide d'un catalyseur solide. Ces procédés concernent toutes les coupes pétrolières d'une raffinerie, de l'essence légère au résidu sous vide [1,2,3,77].

Les procédés d'hydrotraitement peuvent être divisés en deux principaux groupes [78] :

-Les premiers sont les procédés d'hydropurification ou d'hydrorafinage, qui visent essentiellement à éliminer les hétéroatomes tels que le soufre, l'azote, l'oxygène, le vanadium et le nickel des molécules organiques qui les contiennent, c'est le cas de l'hydrodésulfuration (HDS) pour le soufre, l'hydrodézotation (HDN) pour l'azote, l'hydrodéoxygénation (HDO) pour l'oxygène et l'hydrodémétallisation pour le nickel, le vanadium, l'arsenicetc.

- Les seconds sont les procédés d'hydroconversion qui permettent le changement du squelette et de la structure des molécules organiques, c'est le cas de l'hydrogénation (HYD), de l'hydrodésaromatisation (HDA) et de l'hydrocraquage (HDC).

Les conditions opératoires des procédés d'hydrotraitement sont très variables, elles dépendent de la nature de la charge et de l'objectif du procédé : les pressions varient de 10 à plus de 200 bars et les températures de réactions de 250 à 450°C [77].

Les procédés d'hydrotraitement sont de loin les outils les plus utilisés dans les schémas de raffinage des coupes pétrolières. Deux rôles essentiels leurs sont dévolus [79] : d'une part améliorer les caractéristiques des produits finis en terme de spécifications requises pour atteindre la qualité des produits et les normes de pollution et d'autre part, préparer les charges pour d'autres unités de transformation ou de conversion de la raffinerie (isomérisation, reformage, craquage catalytique...etc.) dont les catalyseurs sont sensibles aux impuretés.

Il apparaît, ces dernières années que les problèmes d'environnement sont devenus une vraie force motrice pour la recherche et le développement des procédés d'hydrotraitement [80,81], en particulier pour le gasoil dont les spécifications deviennent de plus en plus sévères. Cette évolution des réglementations incite les raffineurs à améliorer le procédé d'hydrotraitement du gasoil afin de répondre aux exigences qualitatives du marché.

III.A.2. Caractéristiques générales :

III.A.2.1. Les réactions de l'hydrotraitement :

Les différents hétéroatomes présents dans la coupe gasoil sont enlevés des molécules qui les contiennent par réaction avec l'hydrogène à la surface du catalyseur. Ces réactions conduisent à l'élimination du soufre, de l'azote et de l'oxygène sous la forme d' H_2S , d' NH_3 et d' H_2O . En parallèle aux réactions d'hydroraffinage, les hydrocarbures insaturés, oléfines et aromatiques seront en partie hydrogénés.

III.A.2.1.1. Caractéristiques thermodynamiques :

Toutes les réactions de l'hydrotraitement sont des réactions exothermiques comme l'indiquent les valeurs négatives des chaleurs de réaction du tableau.III.1.

Les réactions de rupture des liaisons carbone hétéroatomes ainsi que les réactions d'hydrogénation des oléfines, sont généralement quasi complètes dans les conditions habituelles de l'hydrotraitement. En revanche pour les réactions d'hydrogénation des aromatiques, elles peuvent atteindre l'équilibre thermodynamique, la figure.III.1 montre la limitation thermodynamique atteinte lors de l'hydrogénation d'un gasoil. Une augmentation de la température de réaction ne provoque pas une décroissance de la teneur en aromatiques mais au contraire une augmentation. La figure.III.1 montre également que plus l'aromatique est lourd et donc le nombre de noyaux élevé, plus la limite thermodynamique ne sera placée vers une basse température pour une pression d'hydrogène donnée. L'hydrogénation poussée des aromatiques nécessite donc une forte pression d'hydrogène [1,2,3,82].

Réaction	Chaleur de réaction (KJ/mol)
2-propanethiol + H ₂ → propane + H ₂ S	-54,3
R-S-R + 2 H ₂ → 2 RH + H ₂ S	-117,0
R-S-S-R + 3 H ₂ → 2 RH + 2 H ₂ S	-209,0
Cyclohexanethiol + H ₂ → n-butane + H ₂ S	-112,8
Thiophène + 4 H ₂ → n-butane + H ₂ S	-284,2
Dibenzothiophène + 2 H ₂ → biphényle + H ₂ S	-46,0
R-NH ₂ + H ₂ → RH + NH ₃	-79,4
o-éthylaniline + H ₂ → éthylbenzène + NH ₃	-58,5
Indole + 3 H ₂ → éthylbenzène + NH ₃	-204,8
Quinoléine + 2 H ₂ → 1,2,3,4-tétrahydroquinoléine	-133,8
Quinoléine + 4 H ₂ → propylbenzène + NH ₃	-271,7
R-OH + H ₂ → RH + H ₂ O	-100,3
Phénol + H ₂ → benzène + H ₂ O	-66,9
Furane + 4 H ₂ → n-butane + H ₂ O	-351,1
Benzofurane + 3 H ₂ → éthylbenzène + H ₂ O	-104,5
Benzène + 3H ₂ → cyclohexane	-209,0
Naphtalène + 2 H ₂ → tétraline	-125,4

Tableau.III.1. Chaleurs de réaction de divers composés purs traités par hydrogène [83].

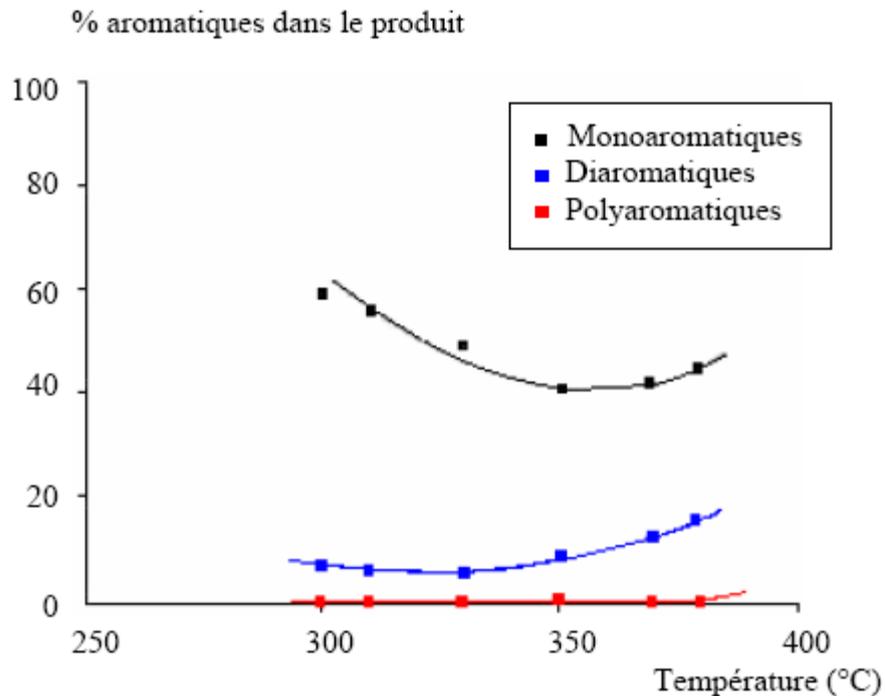


Figure.III.1. Limitation thermodynamique de l'hydrogénation des aromatiques dans un gasoil. Catalyseur NiMo/alumine, $P_{H_2} = 60$ bar, 1000 ppm de S dans la charge [84].

III.A.2.1.2. Cinétique des réactions :

De très nombreuses lois cinétiques ont été proposées pour les réactions d'HDS, d'HDN et d'HYD de composés modèles. Elles dépendent entre autre, de la nature des réactifs et des conditions opératoires [85,86]. Généralement, la vitesse de réaction pour les réactifs simples est de la forme suivante:

$$v = \frac{k K_{HC} P_{HC}}{(1 + K_{HC} P_{HC} + \sum_i K_i P_i)} f(P_{H_2}) \quad \dots\dots\dots(III.1)$$

Où HC désigne le réactif, H_2 l'hydrogène, i l'ensemble des composés inhibiteurs, P_i la pression partielle et K_i les constantes d'adsorption des produits i , k la constante de vitesse de la réaction et f une fonction plus ou moins complexe de la pression partielle d'hydrogène. P_{H_2}

En présence d' H_2S et de composés fortement adsorbés et donc inhibiteurs, on obtient souvent des lois d'ordre un (01) par rapport à l'hydrocarbure et à l'hydrogène de type :

$$v = k' P_{HC} P_{H_2} \quad \dots\dots\dots(III.2)$$

III.A.2.2. Les catalyseurs :

Les catalyseurs d'hydrotraitement sont composés d'un support oxyde et d'une phase active sous la forme de sulfure de molybdène ou de tungstène promu par le cobalt ou le nickel. Les formules communément employées sont les associations CoMo, NiMo et NiW pour la phase active et l'alumine γ de grande aire spécifique pour le support [1,87,88].

Les catalyseurs d'hydrotraitement se présentent sous différentes formes billes, extrudés cylindriques, extrudés polylobés, anneaux,...etc. La forme la plus communément employée est l'extrudé cylindrique ou polylobé de petit diamètre : 1,2 à 1,6 mm. Il existe de nombreuses méthodes de préparation de ce type de catalyseurs, les plus courantes sont l'imprégnation du support oxyde ou le malaxage et l'extrusion du mélange du gel d'oxyde et des éléments actifs [1,2,3,4].

Le catalyseur d'hydrotraitement est fabriqué avec des métaux sous forme d'oxyde, il subit dans le réacteur d'hydrotraitement, avant son utilisation, une sulfuration du précurseur oxyde généralement représenté par une formule de type CoO-MoO₃/alumine pour un catalyseur CoMo par exemple [1,89,90]. La réaction de sulfuration est très exothermique, elle consomme de l'hydrogène sulfuré, de l'hydrogène et génère de l'eau selon la réaction :



La sulfuration transforme la phase oxyde en une phase sulfure de structure totalement différente. Ainsi, la phase active des catalyseurs d'hydrotraitement est constituée d'une phase sulfure mixte. Ces phases mixtes sont souvent symbolisées par CoMoS, NiMoS et NiWS.

Il existe différentes méthodes industrielles de sulfuration, on distingue :

- la sulfuration en phase gazeuse, qui utilise en général un mélange d'hydrogène et d'hydrogène sulfuré ou parfois un sulfure organique tel que le méthyl mercaptan ou le diméthyl sulfure;
- la sulfuration en phase liquide, qui consiste à injecter sous hydrogène une coupe essence lourde ou gasoil à laquelle on a rajouté le sulfure organique ;
- la sulfuration ex-situ, qui est de plus en plus utilisée à cause de sa simplicité, elle consiste à faire activer le catalyseur par dépôt d'un composé sulfuré lourd par imprégnation suivi d'un chauffage. Cette opération s'effectue hors site par des sociétés spécialisées tels que la société Eurecat.

En plus de l'alumine γ , il existe d'autres supports oxyde tels que les silice-alumines, les titane-alumines et les dioxydes de titane. Le support oxyde possède plusieurs rôles, il doit fournir une grande aire spécifique pour permettre de déposer une grande quantité de phase active sous la forme la plus dispersée possible. Il doit ensuite conférer au catalyseur des propriétés mécaniques telles que la résistance à l'écrasement et à l'attrition.

Parmi les principales caractéristiques des supports on distingue la dimension des grains et la taille des pores, ces deux caractéristiques doivent être optimisées pour s'affranchir des limitations diffusionnelles. Une autre caractéristique importante des supports est l'acidité, cette fonction favorise les réactions de craquage et de formation de coke, ce dernier constitue la principale cause de désactivation des catalyseurs, c'est pour cette raison que l'acidité doit être limitée [1,4,91].

La désactivation des catalyseurs d'hydrotraitement par les dépôts de coke est favorisée par une haute température et une faible pression d'hydrogène. Ce type de désactivation est réversible car le carbone peut être brûlé pendant la régénération.

Le catalyseur peut être également désactivé par les dépôts d'impuretés métalliques tels que Ni, V, Si, Pb, As....etc. Ces poisons sont irréversibles mais en général ils se déposent en tête de lit, on peut donc procéder à un écrémage de la tête et rajouter du catalyseur neuf si l'on souhaite économiser le catalyseur. La durée de cycle d'un catalyseur d'hydrotraitement du gasoil varie entre 1 et 2 ans et sa durée de vie peut aller jusqu'à 6 ans, tout dépend de la composition de la charge et des conditions opératoires du procédé [1,2,91].

Les catalyseurs de type CoMo sont en général employés pour l'hydrodésulfuration, tandis que les catalyseurs de type NiMo sont utilisés pour l'hydrodéazotation et l'hydrodéoxygénation. Pour l'hydrogénation des aromatiques et des oléfines on utilise le plus souvent les catalyseurs de type NiW. Le tableau.III.2. indique la classification des différents catalyseurs industriels suivant leur activité pour les réactions d'hydrotraitement [92].

Réactions	catalyseurs
Hydrodésulfuration	CoMo > NiMo > NiW
Hydrodéazotation	NiMo = NiW > CoMo
Hydrodéoxygénation	NiMo > CoMo > NiW
Hydrogénation des aromatiques et des oléfines	NiW > NiMo > CoMo

Tableau.III.2. Classification des catalyseurs industriels du procédé d'hydrotraitement suivant leur activité [92].

Dans l'industrie, le catalyseur le plus employé pour l'hydrotraitement du gasoil est le CoMo/alumine, mais actuellement et avec les nouvelles spécifications, ce catalyseur ne suffit plus, on a donc pensé à l'améliorer en le dopant par le phosphore. En effet un nouveau catalyseur a été commercialisé au Japon de formule CoMoP/Al₂O₃ et de référence C-606A [90]. Il se caractérise par une grande activité et une grande stabilité, il permet d'ailleurs la production d'un gasoil avec des teneurs en soufre inférieures à 10 ppm.

Une autre méthode a été développée pour l'amélioration des catalyseurs d'hydrotraitement, c'est l'imprégnation par les métaux nobles tels que le Pt et le Ru [4,92,93,94]. En effet plusieurs catalyseurs ont été mis au point mais ne sont toujours pas utilisés dans l'industrie, on cite par exemple le PtMo/Al₂O₃, RuMo/Al₂O₃ et le RuCoMo/Al₂O₃.

Il existe actuellement des procédés d'hydrotraitement du gasoil utilisant des catalyseurs à base de Pt ou de Pd déposés sur zéolites [93,94]. Pour palier la rapide désactivation des métaux nobles par le soufre, la charge est traitée, dans une première étape, par un catalyseur classique généralement de type CoMo, la teneur en soufre du gasoil obtenu est d'environ 20 ppm. Ensuite la charge subit, dans une deuxième étape, un hydrotraitement plus profond qui permet la production d'un gasoil avec des teneurs en soufre inférieures à 5 ppm. Les teneurs faibles en soufre et en aromatiques du gasoil ainsi améliorées sont obtenues par utilisation de pressions d'hydrogène élevées d'où un coup de revient relativement plus élevé.

Une autre technique permet l'obtention d'un gasoil de bonne qualité et ceci sans la modification de la composition du catalyseur, c'est l'hydrotraitement en deux stages, utilisant à chaque fois le même catalyseur CoMo/Al₂O₃. D'excellents résultats ont été obtenus en particulier pour l'hydrodésulfuration, on arrive d'ailleurs à obtenir des gasoils avec des teneurs en soufre inférieures à 10 ppm [94].

III.A.3. Variables opératoires :

Les variables opératoires cinétiques et thermodynamiques principales du procédé d'hydrotraitement du gasoil sont [1,2,6] :

- la pression partielle d'hydrogène (P_{H_2} en bar) ;
- la température moyenne pondérée du réacteur (T_m en °C) ;
- la vitesse spatiale horaire (VVH en m³ de charge/m³ de catalyseur/h).

De plus deux variables secondaires sont importantes :

- le taux de recyclage et la pureté de l'hydrogène recyclé ;
- la pression partielle d'H₂S.

Le choix de ces variables conduit à la détermination :

- de la pression opératoire ;
- du schéma du procédé ;
- de l'investissement et du coût opératoire.

Un facteur important pour la définition des conditions opératoires est la nature de la charge. Divers paramètres peuvent être utilisés pour définir la charge tels que la densité, l'indice de réfraction, la température à 95% de distillation...etc.

III.A.3.1. La pression partielle d'hydrogène :

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

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

L'amélioration de l'indice de cétane et la réduction de la teneur en aromatiques exigent des pressions partielles d'hydrogène particulièrement élevées. La consommation chimique d'hydrogène, qui dépend des performances requises, est également importante comme l'indique le tableau.III.3.

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

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

Tableau.III.3. Influence de la pression partielle d'hydrogène sur l'hydrotraitement d'un gasoil de distillation primaire contenant 26,7% masse d'aromatiques et 1,3% masse de soufre [95].

III.A.3.2. La température moyenne pondérée du lit catalytique :

A fin d'étudier l'effet de la température sur le procédé d'hydrotraitement du gasoil, il est nécessaire de définir la notion de température moyenne pondérée du lit catalytique. Etant donné que les réactions d'hydrotraitement sont des réactions exothermiques, il s'établit dans le lit un gradient croissant de température. A défaut de connaître exactement la température en chaque point du lit catalytique, le positionnement de thermocouples permet de mesurer les

températures de plusieurs tranches du lit catalytique et on peut ainsi définir une température moyenne pondérée du lit par :

$$T_m = \frac{t_1v_1 + t_2v_2 + \dots + t_nv_n}{V} \dots\dots\dots(\text{III.3})$$

Avec : V le volume total de catalyseur.

v_i le volume de chaque tranche

$$V = v_1 + v_2 + \dots + v_n \dots\dots\dots(\text{III.4})$$

Pour un réacteur contenant un seul lit de catalyseur, la température moyenne pondérée peut être déterminée approximativement par :

$$T_m = \frac{t_e + t_s}{2} = t_e + \frac{1}{2} \Delta t = t_s - \frac{1}{2} \Delta t \dots\dots\dots(\text{III.5})$$

$$\Delta t = t_s - t_e \dots\dots\dots(\text{III.6})$$

Avec :

Où t_e est la température à l'entrée du réacteur.

t_s est la température à la sortie du réacteur.

Pour montrer l'effet de la température moyenne pondérée sur le procédé d'hydrotraitement, une étude a été réalisée à l'aide d'un réacteur pilote utilisant comme charge un gasoil de distillation directe et comme catalyseur le NiMo/ γ -Al₂O₃ [96]. La figure I.10 indique l'influence de la T_m sur les caractéristiques du produit pour différents rapports hydrogène/charge. Le domaine de variation de la température correspond à celui généralement rencontré en industrie c'est-à-dire 340-360°C. D'après ces courbes, on constate qu'une augmentation de la température moyenne pondérée engendre une diminution des teneurs en soufre, azote et aromatiques du produit, cette variation de température est donc bénéfique.

Les unités d'hydrotraitement fonctionnent à performance constante et à pression constante. Compte tenu de la désactivation progressive du catalyseur, le maintien du niveau de performance est assuré par l'augmentation de la température de réaction [96]. On définit ainsi une température moyenne pondérée de début de cycle (T_mDDC) et une température moyenne pondérée de fin de cycle (T_mDFC).

La température moyenne pondérée de fin de cycle est la température maximale que peut tolérer le catalyseur, elle est en général de 400 à 410 °C en fonction de la nature de la charge et des qualités requises pour le produit (teneur en soufre, teneur en aromatiques, stabilité...etc.). En effet lorsque la température devient supérieure à 410 °C, le craquage thermique et la formation de coke deviennent importants et ne peuvent plus être modérés par une augmentation de la pression partielle d'hydrogène.

La température moyenne pondérée de début de cycle est la variable principale d'une unité en fonctionnement, elle a une influence très importante sur les performances et sur la durée de cycle du catalyseur. Elle dépend des caractéristiques physicochimiques de la charge. Par exemple, lorsque le poids moléculaire moyen du gasoil augmente, la quantité de composés soufrés à traiter et la difficulté de la désulfuration augmentent aussi. Ceci se traduit par une diminution de la vitesse spatiale horaire et une augmentation de la température de début de cycle.

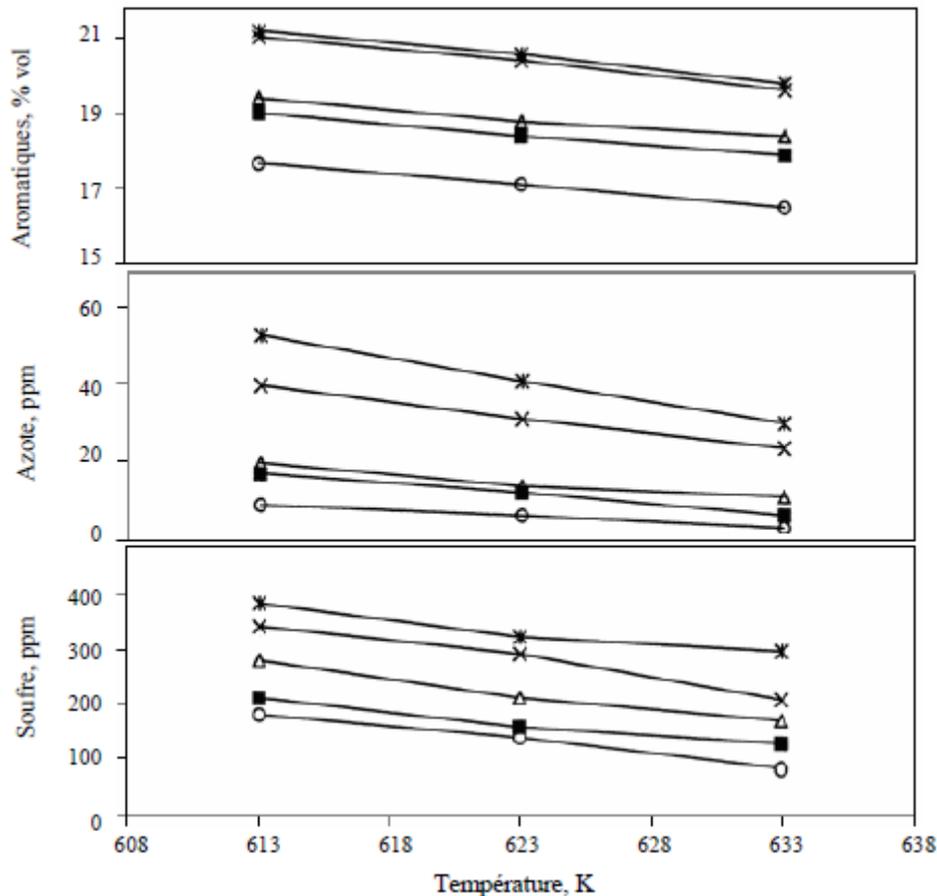


Figure.III.2. Influence de la Tm d'hydrotraitement sur la composition d'un gasoil pour différents rapports hydrogène/hydrocarbure. (○) 500 ml.ml⁻¹, (■) 450 ml.ml⁻¹, (△) 400 ml.ml⁻¹, (×) 350 ml.ml⁻¹, (*) 300 ml.ml⁻¹ [96].

I.3.3. La vitesse spatiale horaire :

La vitesse spatiale horaire (VVH) permet de connaître la quantité de catalyseur à mettre en place pour obtenir une performance donnée. Elle s'exprime en m³ de charge fraîche (à 15°C) par m³ de catalyseur et par heure [1,2,4]. L'inverse de la VVH est généralement appelé temps de séjour. La VVH dépend de l'activité du catalyseur, de la nature de la charge et de la pression partielle d'hydrogène. Pour une charge donnée il y a donc un compromis entre P_{H_2} , VVH et ΔT entre début et fin de cycle.

L'influence de la VVH sur les caractéristiques d'un gasoil (de distillation directe) hydrotraité, pour différents rapports hydrogène/charge, est matérialisée par les courbes sur la figure I.11. En effet, une augmentation de la vitesse spatiale se traduit par une dégradation de la qualité du produit, on observe une augmentation des teneurs en soufre, azote et aromatiques.

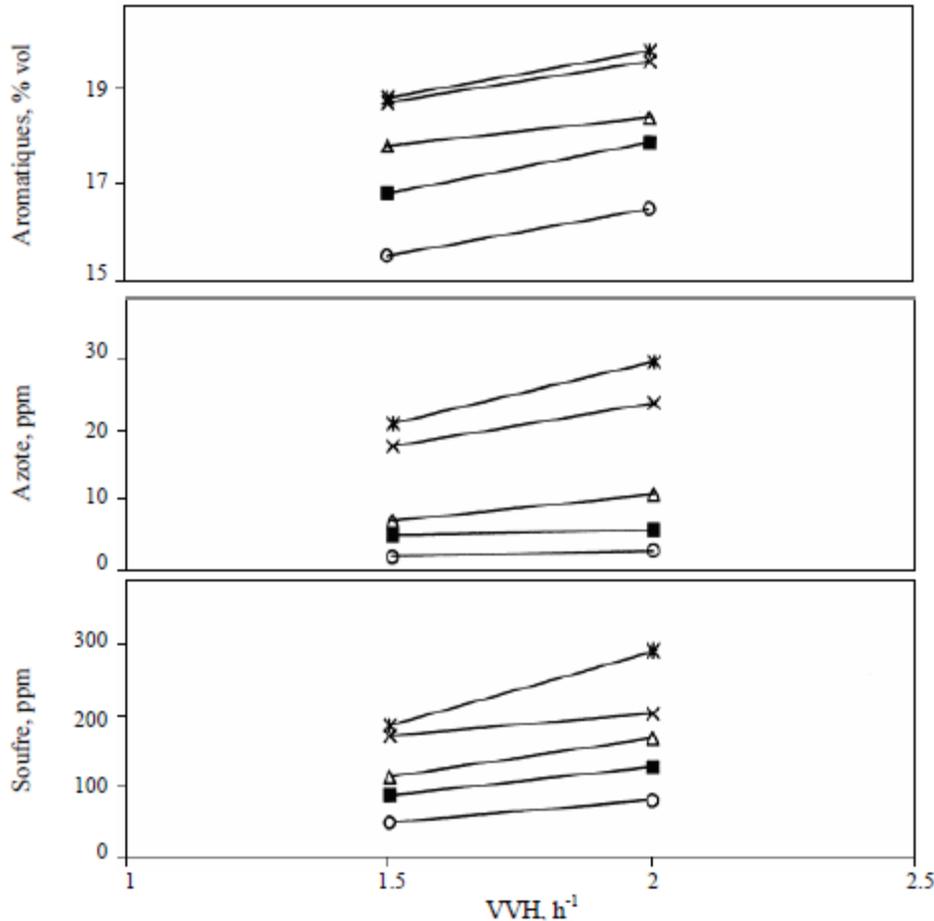


Figure.III.3. Influence de la VVH du procédé d'hydrotraitement sur la composition d'un gasoil pour différents rapports hydrogène/hydrocarbure. (○) 500 ml.ml⁻¹, (■) 450 ml.ml⁻¹, (△) 400 ml.ml⁻¹, (×) 350 ml.ml⁻¹, (*) 300 ml.ml⁻¹ [96].

III.A.3.4. Taux d'hydrogène ou taux de recyclage :

Au cours du procédé d'hydrotraitement du gasoil, il est nécessaire d'introduire avec la charge des quantités d'hydrogène notablement supérieures à celles qui correspondent à la consommation chimique. Les figures.III.2 et III.3 indiquent clairement que plus le taux d'hydrogène par rapport à la charge est élevé plus la qualité du produit est meilleure. A fin de minimiser les besoins en hydrogène, un recyclage de gaz est prévu ; ce dernier est bien évidemment complété par un appoint [1,97].

Dans le réacteur, en dehors du maintien de la pression partielle d'hydrogène, le gaz de recyclage assure aussi la turbulence nécessaire au contact des réactifs dans le réacteur. De plus le gaz recyclé à l'entrée de l'unité augmente la turbulence dans les échangeurs et le four, il

améliore ainsi les conditions de transfert de chaleur et prévient dans une certaine mesure le dépôt de salissures dans ces appareils [1,5,8].

Les réactions du procédé d'hydrotraitement du gasoil sont des réactions exothermiques, il est donc nécessaire de contrôler le gradient de température dans le réacteur. En effet le catalyseur est reparti sur plusieurs lits, entre deux lits on introduit une trempe (quench) de gaz recyclé froid ceci permet d'opérer au plus proche de l'isotherme et de minimiser le vieillissement prématuré du catalyseur [1,6,9].

III.A.3.5. Concentration en hydrogène sulfuré dans le gaz de recyclage :

L'effet de la concentration en hydrogène sulfuré dans le gaz de recyclage sur le procédé d'hydrotraitement du gasoil a été étudié dans une unité pilote, utilisant comme catalyseur le CoMo/Al₂O₃ et comme charge un mélange de 85% volumique de gasoil SR et 15% volumique de gasoil LCO [98].

Les résultats de cette étude, sont matérialisés par les courbes de la figure.III.4, en effet une augmentation de la concentration en hydrogène sulfuré engendre une augmentation des teneurs en soufre, azote et aromatiques des produits hydrotraités. Ceci peut être expliqué par l'effet inhibiteur de H₂S sur les réactions d'hydrodésulfuration, d'hydrodéazotation et d'hydrogénation [1,31,98].

Selon les performances requises, un lavage partiel ou total du gaz de recyclage aux amines peut être installé. Cependant il est utile de conserver une certaine pression partielle d'H₂S afin de maintenir l'état de sulfuration de la phase catalytique [98].

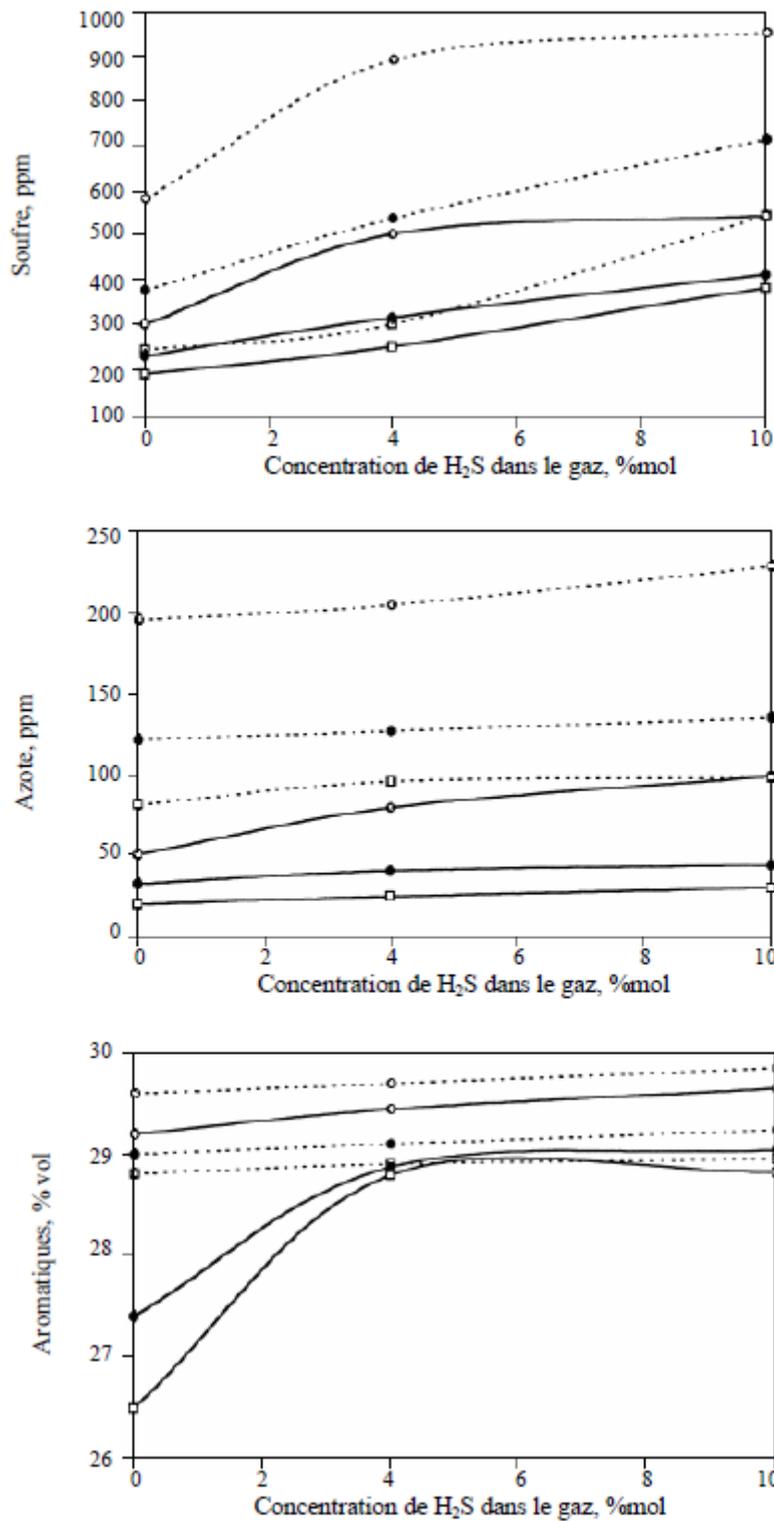


Figure.III.4. Effet de la concentration de H₂S dans le gaz sur la composition d'un gasoil hydrotraité. (o) 350°C, (●) 360°C, (□) 370°C, (—) VVH=1h⁻¹, (···) VVH=2h⁻¹ [96].

III.A.4. Technologies du procédé :

La technologie du procédé d'hydrotraitement du gasoil ainsi que le catalyseur sont adaptés aux performances requises pour les différents gasoils à hydrotraiter. Parmi les équipements qui

constituent le procédé (réacteurs, fours, compresseurs, séparateurs, échangeurs...etc.), le réacteur et ses équipements internes sont le cœur de la technologie.

III.A.4.1. Le réacteur :

Le réacteur du procédé d'hydrotraitement du gasoil est un réacteur à lit fixe, opérant en phase mixte liquide-gaz. L'aménagement de ce type de réacteur est représenté sur la figure.III.5, il est conçu pour répartir au mieux le mélange diphasique sur la section du réacteur. Il possède de nombreux équipements internes, qui permettent le contrôle des températures, le contrôle des pertes de charges et l'obtention ainsi des performances recherchées [1,99].

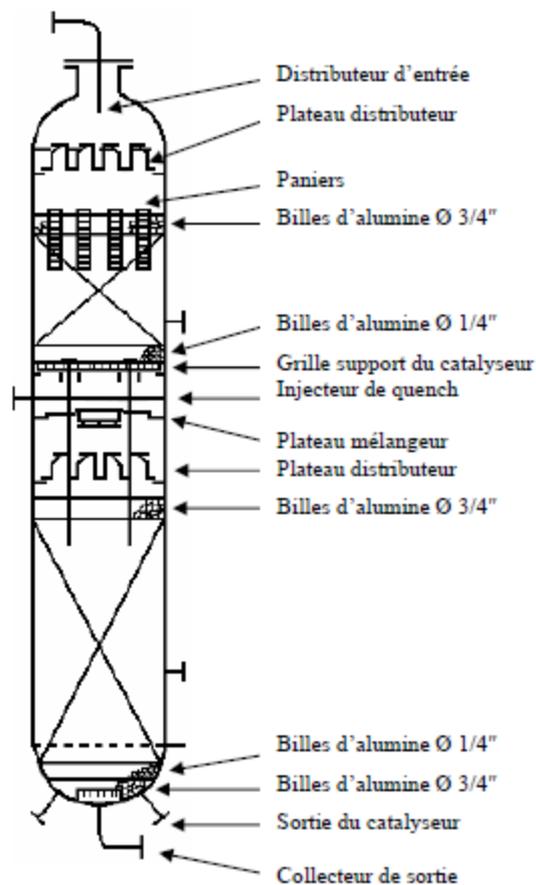


Figure.III.5. Réacteur du procédé d'hydrotraitement du gasoil [99].

III.A.4.2. Schémas du procédé :

Il existe dans l'industrie plusieurs schémas technologiques du procédé d'hydrotraitement du gasoil, établis par différentes firmes. Le choix entre un schéma et un autre dépend de la composition de la charge et de la qualité des produits recherchés. Parmi ces procédés on distingue :

III.A.4.2.1. Le procédé d'hydrotraitement de Chevron Lummus Global LLC : [100]

Ce procédé permet le traitement des différents types de gasoils (SR, LCO, de cokéfaction et de viscoréduction) séparément ou mélangés. La charge est mélangée au gaz de recyclage riche en

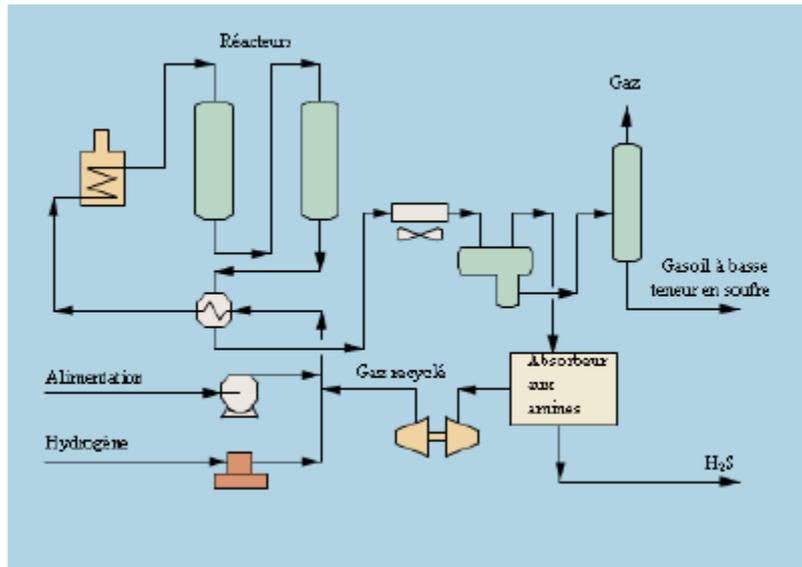


Figure.III.7. Schéma du procédé d'hydrotraitement d'Axens [101].

III.A.4.2.3. Le procédé ULSD de Haldor Topsøe : [104]

Le procédé ULSD (Ultra Low Sulfure Diesel) est un procédé d'hydrodésulfuration des gasoils issus de la distillation primaire et des procédés de conversion thermique, la teneur en soufre des produits varie entre 5 et 50 ppm. Les catalyseurs utilisés sont à base de CoMo et de NiMo, ils sont très stables et très actifs mais leur formule exacte demeure secrète. Il existe actuellement plus de 50 unités d'hydrotraitement ULSD dont 40 permettent l'obtention de gasoils avec des teneurs en soufre inférieures à 10 ppm (figure.III.8.).

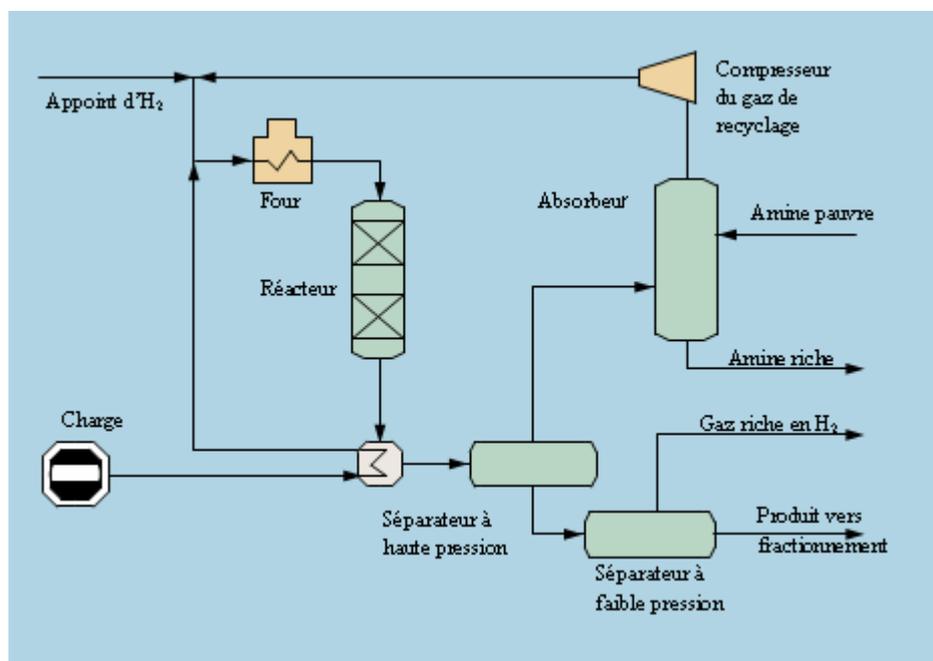


Figure.III.8. Schéma du procédé ULSD de Haldor Topsøe [101].

Ce procédé traite en plus des différents gasoils, le kérosène pour la production du carburacteur. Malgré les performances de ce procédé on compte aujourd'hui un total de 7 unités seulement dans le monde, ceci est dû à son coût très élevé.

III.B. Hydrodésulfuration (HDS) :

III.B.1. Généralités :

L'hydrodésulfuration a hérité la première fois la pratique pendant la deuxième guerre mondiale dans la production du pétrole. La réduction de soufre en essence est incitée par plusieurs facteurs. D'abord, beaucoup de catalyseurs dans des unités de réformateur sont sensibles à la quantité de soufre dans l'alimentation.

En fait, quelques catalyseurs de reformation bimétalliques exigent du contenu de soufre d'être limités à la proximité de 1ppm ou moins. En second lieu, les normes de commande de pollution atmosphérique exigent le déplacement parfois jusqu'à de 80% ou plus du soufre qui serait présent dans divers fiouls. Troisièmement, une partie du soufre en gasoil alimenté à un réacteur catalytique est sous forme de coke, qui est alors hydrogéné et libéré en tant que le dioxyde sulfureux dans les gaz de combustion. [106]

La teneur en organosulfure de l'alimentation à l'hydrocraquage beaucoup soit réduite pour éviter l'empoisonnement du catalyseur d'hydrocraquage. La réduction de soufre réduit la quantité de corrosion dans le processus de raffinage, améliore l'odeur du produit, et réduit la quantité de soufre qui peut empoisonner le convertisseur catalytique à une automobile.

Le soufre est l'un des polluants importants en combustibles fossiles. Le contenu de soufre en pétrole brut peut être classé par catégorie aux groupes suivants : [107]

- 1- Soufre élémentaire libre
- 2- Mercaptans et Thiols (R-SH)
- 3- Sulfure d'hydrogène
- 4- Sulfures
- 5- Disulfides (R-S-S-R')
- 6- Poly sulfures (R-Sn-R')
- 7- Thiophènes et leurs dérivés

III.B.2. Processus :

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

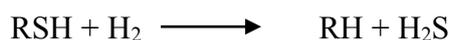


À l'origine l'intérêt pour l'hydrodésulfuration a été au commencement stimulé la disponibilité de l'hydrogène des réformateurs catalytiques. Cependant la demande de l'hydrogène pour l'hydrodésulfuration et l'hydrotraitement est maintenant souvent plus qui peut être produit par une raffinerie. Pour cette raison, la plupart des raffineries réutilisent l'hydrogène formé des réactions latérales de déshydrogénation de nouveau à l'admission. Puisque l'hydrogène est si cher de fabriquer, il est très important de courir tous les processus d'hydrodésulfuration et d'hydrotraitement à leur optimum pour réduire des coûts. [108]

Le catalyseur de sulfure de molybdène contenant le cobalt est fonctionné sous des pressions de 150-160 psi d'hydrogène à 300-400°C. Le contenu de soufre en huile de 1-5% est réduit à 0.1% en essence et des limites de soufre de futur peuvent être réduites aussi au peu de que 0.003-0.04%. Pour le bas point et les distillats moyens de point d'ébullition, les états typiques de réaction de HDS sont environ 300 à la pression de 400°C et d'hydrogène de 0.7 à 5 MPA. Plus le point d'ébullition de la matière de base est haut, plus le contenu de soufre est élevé. Des conditions de fonctionnement plus graves sont nécessaires pour des points d'ébullition plus élevés de fraction. Puis des combinaisons de température à haute pression et basse sont employées pour réduire les coûts de consommation et de correspondance d'hydrogène.

Les réactions de HDS sont exothermiques. La plupart des réacteurs sont les lits fixes adiabatiques et peuvent être à plusieurs étages. Ajouter l'hydrogène additionnel entre les étapes fait habituellement le refroidissement ; le terme « froid-projectile se refroidissant » est employé pour décrire ce processus. Si l'alimentation pour les conditions de réaction est une vapeur et un liquide mélangés, le liquide est normalement causé pour passer à contre courant en bas par un catalyseur de lit fixe, ou le « trickle-bed reactor ». [109]

Le soufre est présent en grande partie sous forme de thiols, de sulfures, et de divers thiophènes et dérivés de thiophène. Les mercaptans et les sulfures réagissent au sulfure et aux hydrocarbures d'hydrogène de forme.



R et R' sont de divers groupes d'hydrocarbures.

Le processus réactionnel pour le thiophène est :



Les études ont indiqué que l'hydrodésulfuration et la réaction suivante d'hydrogénation se produisent sur les emplacements séparés. L'anneau de thiophène n'est pas hydrogéné avant que du soufre soit enlevé, bien que la première étape puisse comporter un déplacement essentiellement simultané d'un atome de soufre et d'une donation de deux atomes d'hydrogène à la structure. [110]

Pour des expressions de puissance-loi, la réaction de HDS semble être entre le $\frac{1}{2}$ et le premier ordre en ce qui concerne l'hydrogène aux pressions au-dessus de celle atmosphérique. Elle est sévèrement empêchée par les composés azotés de base.

III.B.3. Catalyseur :

Des catalyseurs utilisés dans l'industrie sont dérivés des oxydes des éléments du groupe 6, tels que Mo ou W, groupe 9, tels que la Co, et le groupe 10, tels que le Ni soutenu sur différents composés, bien que le plus utilisé généralement soit alumine. L'activité catalytique est liée à la présence des sulfures des éléments du groupe 6 et du groupe 9-10 ; cependant, le rôle le plus important de ces derniers éléments est d'agir en tant qu'instigateurs. Le catalyseur utilisé dans HDS est presque toujours CoMo/Al₂O₃, et parfois NiMo/Al₂O₃. Le rapport du molybdène au cobalt est toujours considérablement plus grand que 1. [111]

Le catalyseur de sulfure de molybdène est préparé par imprégnation de g -Al₂O₃ avec un soluté de molybdate d'ammonium et de nitrate de cobalt. Ce précurseur est séché et calciné, qui convertit le molybdène en MoO₃. Ceci est alors traité avec un mélange de H₂S et de H₂ ou une alimentation contenant des composés de soufre et H₂. Le catalyseur en résultant de molybdène presque totalement sulfuré. Si le catalyseur pas sulfuré complètement, alors il y a la possibilité que ce ne sera pas comme active un catalyseur. Pour une vue des fournisseurs de catalyseur de HDS.

Le catalyseur CoMo/Al₂O₃ est empoisonné par H₂S et il n'y a généralement aucune méthode pour la régénération autre que courir l'hydrogène droit par le réacteur.

Solutions de rechange

Puisque le mécanisme pour l'hydrodésulfuration des thiophènes n'est pas complètement compris, il y a eu travail étendu pour essayer et développer le mécanisme et la cinétique pour les réactions afin de développer de meilleurs catalyseurs. [112]

Quelques autres formes de catalyseurs ont été examinées pour leur affinité pour enlever le soufre des composés de thiophène avec un certain succès. Les composés traités par nickel ont eu un certain succès, et tandis que les catalyseurs contenant du nickel semblent être meilleurs à l'enlèvement de soufre, les catalyseurs Co-tenants donnent légèrement plus de rendement

d'huile. En fin de compte, ce peut être chose facile des sciences économiques qui déterminent quel catalyseur est employé.

III.B.4. Les réactions misent en jeu :

Lors de la réaction de HDS, le lien entre le carbone et le soufre est brisé et l'atome de soufre est remplacé par un atome d'hydrogène. L'atome de soufre se recombine avec deux atomes d'hydrogène pour former du sulfure d'hydrogène (H_2S), un gaz très toxique. La formule chimique générale de la réaction de HDS est : [113]

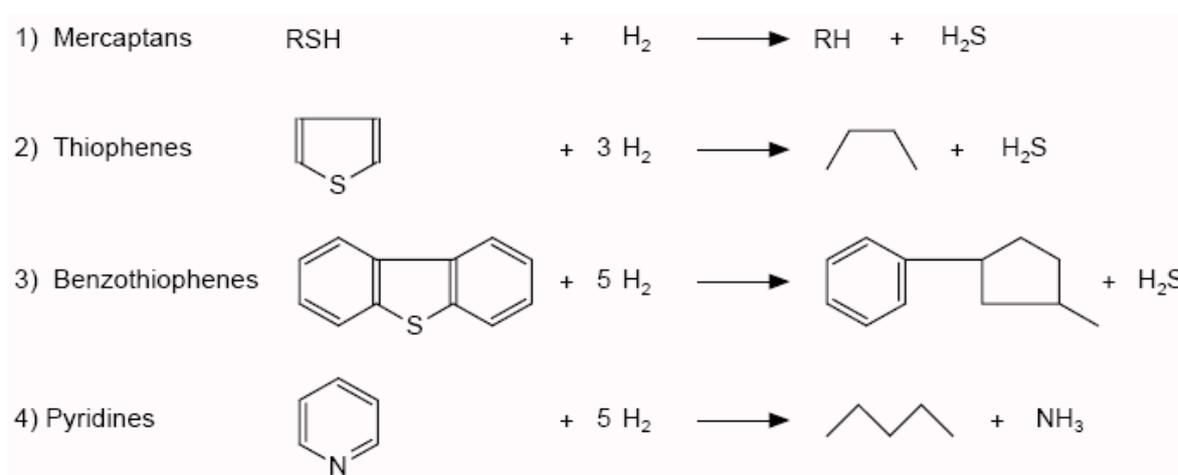
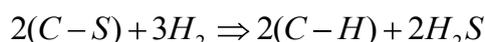
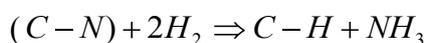


Figure.III.10. Exemples de réactions d'hydrotraitement pour différents composés sulfurés et azotés[113]

De la même façon pour la réaction de HDN, le lien entre l'atome de carbone et celui d'azote est brisé et l'atome d'azote est remplacé par un hydrogène :



Plus la température et la pression sont élevées plus les réactions d'HDS et de HDN sont rapides. La pression est augmentée par la quantité d'hydrogène présente dans le réacteur, favorisant ainsi la réaction vers la droite. L'efficacité du réacteur dépend aussi du rapport débit/masse du catalyseur. En comparant les points finaux de distillation, on remarque que les coupes ayant un point final de distillation plus élevé ont généralement les plus grandes concentrations de soufre et d'azote et le rendement de HDS et HDN de ces coupes est moins élevé. Pour ces coupes, la sévérité (pression, température, ...) du réacteur doit être augmentée. [114]

La quantité d'hydrogène consommé par baril de coupe et, par le fait même, la quantité d'hydrogène nécessaire dans le réacteur, augmente de façon significative pour les coupes plus lourdes. De plus, lorsque la sévérité du réacteur est élevée, le craquage de grosses molécules survient suite à l'hydrogénation. L'hydrotraitement des coupes lourdes est souvent appelé hydrosulfuration, car une quantité importante de naphta et de distillat d'hydrocarbure est produite.

III.B.5. Cinétique et désactivation de catalyseur :

Puisque la connaissance complète du processus de HDS est nécessaire pour rechercher et étudier sur la théorie cinétique des réactions de HDS, donc, des paramètres de conception, l'exécution optima de condition de traitement et de catalyseur peut seulement être réalisée utilise un modèle approprié de cinétique.

Pour ce but, beaucoup de recherche ont été conduits au laboratoire pour étudier la théorie cinétique des réactions de HDS.

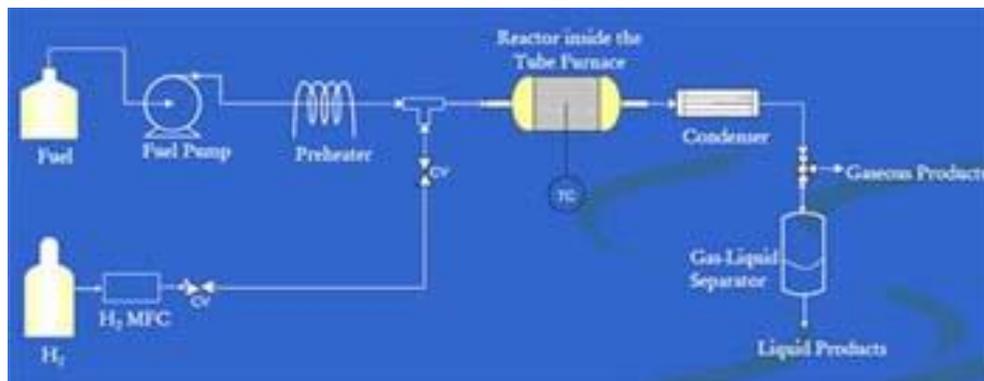


Figure.III.11. étude la théorie cinétique de HDS[115]

Une étude systématique a été réalisée pour déterminer la théorie cinétique des réactions de HDS avec le composant de dibenzothiophene en employant un catalyseur commercial de CoMo/Al₂O₃, et des paramètres d'emploi du processus ont été optimisés. Des expériences ont été effectuées dans un réacteur de micro de lit fixe. [116]

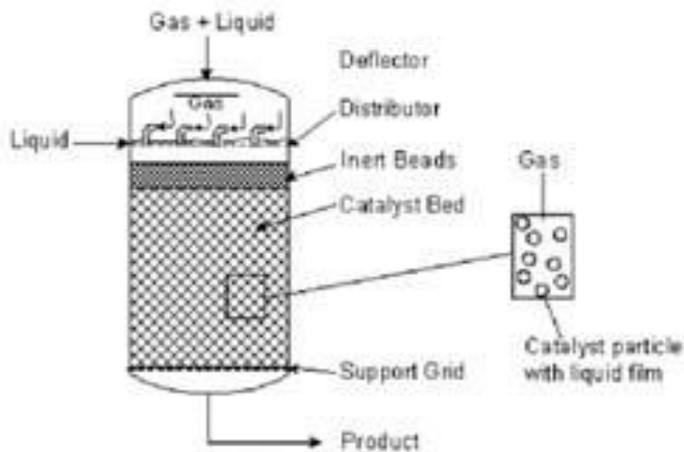


Figure.III.12. schéma du réacteur de HDS[116]

Des effets de résistance de diffusion de pore et de diffusion de film ont été évalués dans la gamme d'opération de fonctionnement. Enfin la théorie cinétique des réactions de HDS a été déterminée par le modèle de loi de puissance utilise le thiophène et le dibenzothiophène comme composés de soufre.

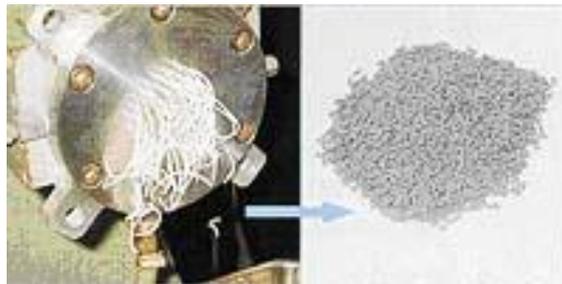


Figure.III.13. photo du catalyseur de HDS[116]

La désactivation de catalyseur est un phénomène complexe. L'activité et la sélectivité du catalyseur changent avec du temps. Ce phénomène se produit par trois facteurs comprenant la chaleur, les effets physiques, et les effets chimiques.

Des facteurs qui causent la désactivation de catalyseur sont classés dans le tableau suivant :

mécanique	sédimentaire	chimique	La chaleur
Choc de la chaleur	Formation de coke	Empoisonnement (réaction irréversible d'adsorption ou de surface)	Durcissement et dépôts
Érosion et éraflure		Inhibiteurs (produits chimiques qui retardent ou arrêtent la réaction)	Création de combinaison et d'alliage

Rupture
physique

Changement ou déformer de la surface
de catalyseur
Blockage physique / chimique de
pores de catalyseur

Déformation de
support
Réaction de
support métallique
Oxydation
Volatilité en métal

Tableau.III.5. la désactivation du catalyseur de HDS[117]

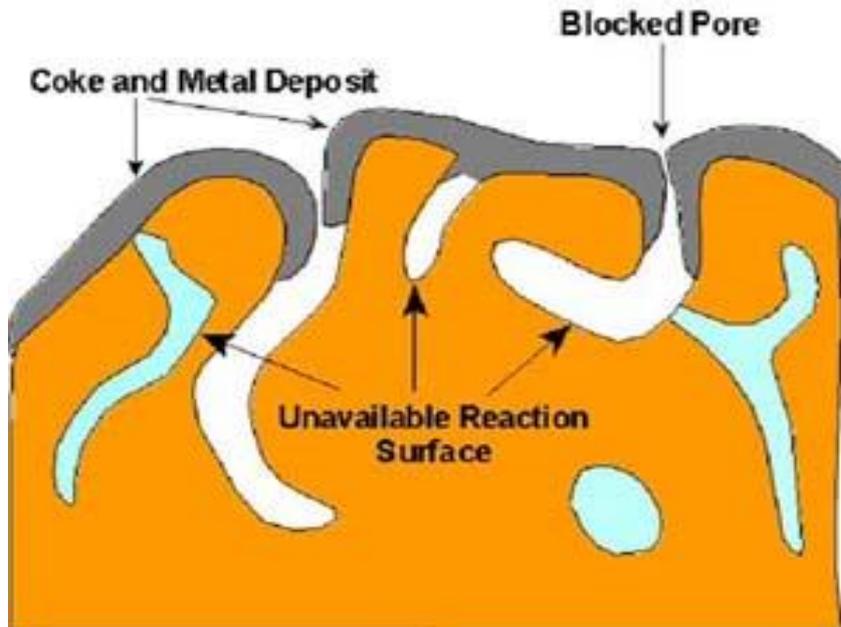


Figure.III.14. les dépôts de coke et de métal sur la surface du catalyseur[117]

III.B.6. Hydrodésulfuration des naphtas : [118]

Le naphta léger et lourd provenant de la colonne atmosphérique et des différentes unités de traitement est pompé vers un échangeur de chaleur (E-1), où il est préchauffé à environ 210 °C. Il est ensuite mélangé avec de l'hydrogène comprimé et préchauffé à environ 4000 kPa et 160 °C avant d'entrer dans la fournaise, pour y être chauffé. Le mélange en ressort à environ 370 °C. À cette température il est prêt à entrer dans le réacteur catalytique à lit fixe. L'effluent du réacteur sort à la même température (température constante dans le réacteur, entre 370 et 377 °C) et cette énergie, sous forme de chaleur, est utilisée comme source d'énergie dans les échangeurs E-1, E-2, E-3 et E-4. En effet, l'effluent qui sort de la fournaise doit être refroidi à 38 °C avant d'entrer dans le séparateur d'hydrogène. Cet effluent échange sa chaleur avec l'effluent sortant du séparateur et est encore refroidi dans un échangeur par de l'eau de refroidissement pour atteindre les 38 °C désirés. Les deux effluents majeurs à sortir du séparateur sont :

- un gaz riche en hydrogène qui est recompressé et recirculé à l'hydrotraitement
- un liquide qui est réchauffé dans un échangeur de chaleur (E-3) de 100 °C à 195 °C avant d'être acheminé dans la tour d'épuisement.

L'énergie de la tour d'épuisement est fournie par de la vapeur qui est en partie chauffée par l'échangeur de chaleur (E-4). L'effluent du bas de la tour d'épuisement est du naphta traité et contient moins de 0.5 ppm d'azote et de soufre et moins de 1 ppm d'eau. Les gaz de tête de la tour d'épuisement passent dans un échangeur de chaleur (E-5) pour y être refroidis à 100°C et partiellement condensés par de l'eau de refroidissement. Une partie de ce mélange liquide-gaz est utilisé comme reflux et la balance entre dans un séparateur. Ce séparateur comporte trois phases :

- Une phase gazeuse contenant du H₂, des hydrocarbures C1 à C5 et des traces de H₂S
- Une phase liquide d'hydrocarbures acides (wild naphta) qui est retournée au réservoir de naphta pour y être retraitée
- Une phase liquide aqueuse qui contient de la vapeur condensée et du H₂S (cette solution est envoyée au traitement des eaux).

Dans certaines unités de traitement, la phase 2 pourrait passer dans une autre tour d'épuisement afin de retirer davantage de H₂S.

III.B.7. Hydrodésulfuration du kérosène et des gazoles : [119]

De même, en ce qui concerne les coupes de kérosène et de gazoles, le processus est similaire, mais seules les conditions d'opération (température et pression) se voient changées. Le tableau suivant rend compte des intervalles de valeurs des paramètres à considérer pour le design des unités.

Produits	Naphta	Kérosène / Gas Oil
Température (en °C)	317 – 377	327 – 397
Pression (en bar)	15 – 40	40 – 100
H ₂ /Oil (Nm ³ /kg)	0,1 – 0,3	0,15 – 0,3
WHSV (kg feed/ (m ³ catalyst)/h)	2000 – 5000	500 – 3000

Source : TUDelft, 2003

Tableau.III.6. Conditions d'opération typiques pour le procédé d'hydrotraitement[119]

Sachant que le kérosène est présent à 10 % dans un baril de pétrole brut, et que les gas-oils représentent quelque 40 % (23 % de diesel, 15 % de fuel oil), on évalue la quantité de kérosène et de gas-oils à 20 000 barils par jour (3 200m³) et 80 000 barils par jour (12 800m³) de gas-oil

lourd et léger, respectivement. Ci-dessus un exemple de conditions d'opération pour l'hydrotraitement du kérosène. [119]

III.B.8. Technologie du procédé :

III.B.8.1. Technologie choisie :

Les normes environnementales de plus en plus sévères ont forcé au fil des ans les compagnies pétrolières à se munir d'unités de désulfurisation et de dénitrification de plus en plus perfectionnées. Le but de l'unité de HDS est de diminuer considérablement les teneurs en soufre des principales coupes de la colonne atmosphérique. Autant pour respecter les normes environnementales que pour fournir des produits exempts de soufre et d'azote pour les unités de traitements suivantes. La plupart des unités en amont utilisent des catalyseurs sensibles à l'azote mais surtout au soufre. Les normes environnementales sur les quantités de soufre présentes dans les produits de raffinerie sont les suivantes : essences automobiles 30-80 ppm depuis janvier 2005; kérosène 300 ppm; diesel 500 ppm et 15 ppm à partir de mai 2006 et finalement les différents types de mazout 300 - 500 ppm. [117,119]

III.B.8.2. Le procédé et équipements nécessaires :

L'unité de HDS est composée de trois étapes importantes : la préparation (mélange de l'hydrogène et préchauffage), la réaction ainsi que la séparation et récupération de l'excès d'hydrogène. L'étape de préparation peut être effectuée de plusieurs façons, mais la conformation qui a été choisie est la plus commune. Il s'agit de compresser l'hydrogène soit par la boucle de récupération soit par l'apport d'hydrogène frais. Une fois l'hydrogène amené à la bonne pression (variable selon le produit à traiter) il est mélangé à l'alimentation d'hydrocarbure avant d'être acheminé à la fournaise pour y être chauffé à la température d'opération spécifique de l'hydrocarbure à traiter. L'étape de réaction consiste à faire passer ce mélange à travers un lit fixe de catalyseur dans un réacteur à haute pression. Le réacteur comporte plusieurs sections de catalyseur afin d'assurer une réaction acceptable. L'étape de séparation comporte trois sections. La première section est un séparateur de type « flash » afin de récupérer la majorité de l'hydrogène non-réagi. La deuxième section est une tour à vapeur qui permet de séparer l'hydrocarbure traité des gaz acides formés lors de l'étape réactionnelle. La troisième section comporte un séparateur trois phases (gaz-liquide-liquide). Ce séparateur permet de séparer le sulfure d'hydrogène (H₂S), qui est acheminé à l'unité d'amine, de l'eau acide et des petites quantités d'hydrocarbures acides qui ont été entraînées avec la vapeur dans la section précédente. Certaines unités d'HDS peuvent comporter une quatrième section permettant de séparer deux coupes traitées simultanément (ex. : Naphta lourd et léger). [116,118,119]

Les figures suivantes illustrent le diagramme global d'une unité typique d'HDS et l'autre illustre un réacteur typique d'HDS.

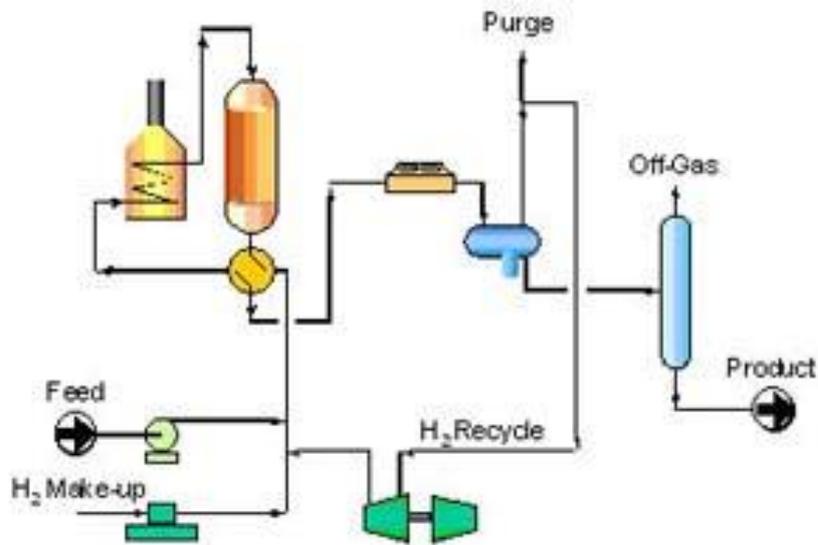


Figure.III.15. Schéma simple de procédé de l'hydrodésulfuration[118]

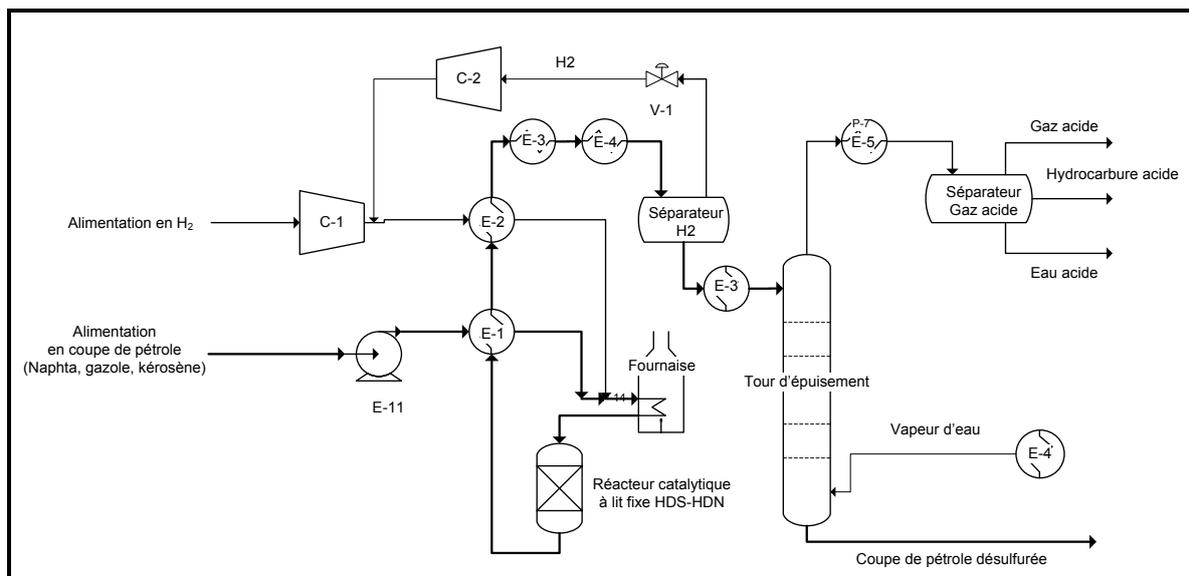


Figure.III.1. Diagramme typique d'une unité d' HDS[119]

III.B.9. Avantages de HDS : [115]

- L'élimination de soufre et d'azote à moins 10 ppm.
- L'élimination complète des composés en métal.
- Réduction de polluants environnementaux.
- Augmente la durée de catalyseur et réduction de l'empoisonnement du catalyseur par métal.
- Réduction de la corrosion de l'équipement de processus.

- Traitement facile des eaux usées résiduares
- Opération simple d'unité de processus

III.B.10. La Simulation du procédé :

III.B.10.1. Simulation de processus:

De nos jours, l'utilisation du logiciel de simulation pour le développement de la conception de réacteur et la balance jusqu'aux capacités industrielles, est la méthode la plus désirée pour réduire des coûts de développement de technologie. L'utilisation de simulation permet d'étudier les opérations plus ordinaires du processus tels que la recherche sur l'augmentation et la capacité décroissante de fonctionnement des unités et finalement la conception et pour optimiser une unité de HDS. Avec ce logiciel de simulation nous pouvons étudier des dimensions de réacteur, des propriétés de catalyseur et de divers paramètres tels que la température, la pression, le débit, et les effets de composition de l'alimentation. À cet égard, afin de préparer un logiciel ultra-profond d'hydrodésulfuration, la modélisation et la simulation du processus de HDS ont été effectuées dans la modélisation et commandent le département de la Division de technologie et de développement de processus à raffinerie. [117,119]

Ce logiciel est facile à utiliser et à l'aide d'un programme intégré d'itération à différentes conditions, il est possible de prévoir une collection complète d'exécution de processus dans divers états dans une courte période. Avoir fait les tâches ci-dessus, les coûts en fonction d'une diminution (l'eau, énergie) aussi bien qu'à coûts supérieurs davantage de réduction et plus de flexibilité dans la conception de processus peut être réalisé. En outre, puisqu'une conception de processus parfaite dépend seulement de l'équipement et la conception mécanique, la tuyauterie et l'instrumentation, il est possible d'employer les données obtenues de simulation dans différentes conditions pour d'autres améliorations de concevoir de tels systèmes.

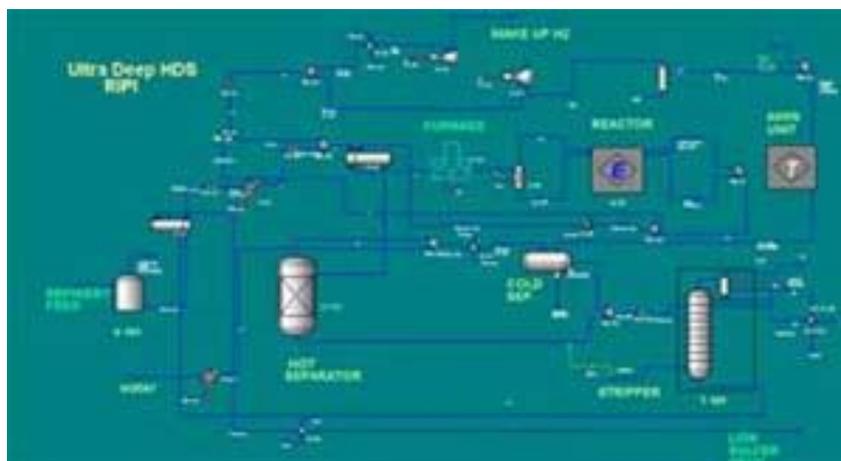


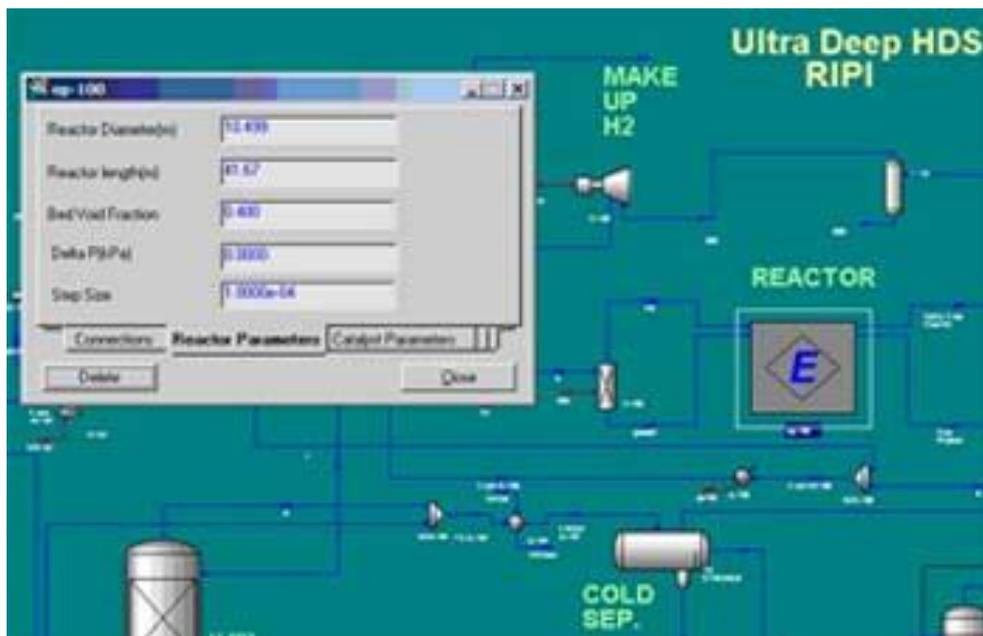
Figure.III.2. Schéma de simulation par logicielle Hysis du procédé HDS[119]

III.B.10.2. Modélisation d'un réacteur de HDS : [118]

Le logiciel est nécessaire pour lier entre les données industrielles et pilotes pour étudier les effets des changements des conditions physiques et de la dimension du réacteur, des propriétés de catalyseur, et de la composition d'alimentation. Car un réacteur de lit fixe est le cœur d'un processus de HDS, ainsi la modélisation de réacteur a été faite pour le composant de dibenzothiophène en gasoil.

Alors des équations modèles ont été développées pour la cinétique, l'hydrodynamique, transfert de la masse et de chaleur et alors elles sont résolues pour le réacteur en employant des paramètres de cinétique et des propriétés physiques de phase avec la méthode numérique de Runge-Kutta du quatrième ordre.

Également pour le calcul de facteur d'efficacité dans le catalyseur, des équations de bilan de matière du catalyseur ont été écrites et la méthode orthogonale de collocation à l'aide de la méthode numérique modifiée de Powel-Dogleg, a été employée pour résoudre des équations non linéaires obtenues en morceaux de catalyseur.



III.B.10.3. Dynamique et la régulation de processus : [119]

La simulation dynamique est employée couramment dans l'ingénierie de procédés chimiques, afin de prévoir et analyser le comportement dynamique du processus chimique ; de sorte qu'elle puisse nous aider à concevoir un meilleur processus. Les unités d'hydrodésulfuration peuvent ne jamais fonctionner à un état équilibré réellement ; et elles ont toujours une nature dynamique. En raison de l'importance des unités profondes de HDS dans les raffineries, l'étude de modélisation et de simulation du processus pour l'hydrodésulfuration de coupes de pétrole,

dans l'état dynamique a une importance significative à traiter et des automaticiens pour les raisons suivantes :

- 1- Concevoir de nouvelles usines utilise ce modèle comme outil.
- 2- Automation et optimisation possibles de la régulation de processus.
- 3- Optimisation de processus possible en ce qui concerne certaines limitations telles que les matériels pour réacteur, le hazop et la désactivation de catalyseur.
- 4- Comportement dynamique de prévision du réacteur dans des fluctuations de démarrage et d'arrêt ou d'alimentation d'admission, concevant alors un système de contrôle pour ajuster le processus selon des facteurs ci-dessus.
- 5- Concevoir les modifications requises dans le processus selon les changements probables de la qualité d'alimentation ou de la qualité du produit.
- 6- Opérateurs de formation comme outil.

En outre, afin d'améliorer la qualité du produit pour améliorer la situation sur le marché en compétition internationale, l'optimisation dynamique du processus est nécessaire.

À ce but, l'optimisation en temps réel peut être appliquée dans les plantes entières, et prépare un logiciel pour atteindre ce but, de sorte que les avantages économiques du processus puissent être augmentés par évaluation et changements continus de condition de traitement. Par conséquent, à cet égard la vaste quantité d'expérience de la régulation de processus et de la modélisation, a fait un pas en avant et a prolongé ses activités en comptant sur ses possibilités de personnel.

III.B.12. Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons effectué une synthèse générale sur le procédé d'hydrotraitement du gasoil, ce dernier permet non seulement la production d'un carburant diesel de haute qualité mais il contribue également à la protection de l'environnement.

Il existe actuellement une grande concurrence entre les plus grandes compagnies de raffinage et entre les laboratoires de recherche les plus réputés, pour améliorer et développer la technologie ainsi que les catalyseurs du procédé d'hydrotraitement du gasoil, ce ci confirme l'importance d'un tel procédé et la nécessité de sa présence dans chaque raffinerie.

IV. Partie calcul et simulation :

IV.1. Introduction:

La quantité du pétrole brut de Hassi Massoud traité dans l'unité de distillation atmosphérique est désignée pour un taux de charge à 100% soit un débit de 393m³/h ; (2.500.000T/an avec une densité de $d_4^{15}=0,8046$).

La quantité du mélange de gasoil qu'on peut trouver dans notre pétrole est de 24,27% en poids. La raffinerie d'Arzew produit le gasoil à partir le mélange du LGO, HGO et kérosène, la production annuelle de gasoil dans la raffinerie est de 980.000 T/an.

IV.2. Présentation du problème :

La demande en produit finis de qualité répondant aux spécifications et aux normes de pollution de plus en plus réserves, fais que les procédées d'hydrotraitement se trouvent sans cesse améliorés et intègres dans les schémas de raffinage.

Les raffineries d'Alger et d'Arzew assurent le marché national tandis que la raffinerie de Skikda arrive à fabriquer une gasoil avec une teneur de soufre inférieure à 50ppm en ayant d'une manière provisoire à sélectionner une charge (pétrole brut) au niveau des puits ne dépassant pas la teneur en soufre de 800ppm.

Pour entre rendez vous des exigences de qualité des gasoils à l'an 200, les responsables de NAFTEC devront investir sur des unités d'hydrodésulfuration et ainsi se mettre au même niveau de spécification mondiales (10 ppm pour l'an 2009)

Les caractéristiques de LGO, HGO et kérosène sont classées dans le tableau suivant :

Tableau.IV.1. Caractéristiques du LGO (gasoil léger)

CARACTERISTIQUES	METHODES D'ANALYSE	FREQUENCE D'ANALYSE	LIMITES		
			min.	type	max.
Densité à 15/4°C	ASTM D-1298	1/J		0,830	
Point d'éclair ° C	ASTM D-93	1/J	110	115	
Distillation ° C	ASTM D-86	1/J			
Point Initial			220	225	
Point Final				330	350
Couleur	ASTM D-156	1/J			0,5
Teneur en Soufre (ppm)	ASTM D-2622	*		350	500
Point d'Écoulement ° C	ASTM D-97	1/J		-12	-9

Tableau.IV.2. Caractéristiques du HGO (gasoil lourd)

CARACTERISTIQUES	METHODES D'ANALYSE	FREQUENCE D'ANALYSE	LIMITES		
			min.	type	max.
Densité à 15/4°C	ASTM D-1298	1/J		0,860	
Point d'éclair ° C	ASTM D-93	1/J	130	140	
Distillation ° C	ASTM D-86	1/J			
Point Initial			290	300	
Point Final				265	390
Couleur	ASTM D-156	1/J		1,0	2,5
Teneur en Soufre (ppm)	ASTM D-2622	*		1000	
Point d'Écoulement ° C	ASTM D-97	1/J		-12	

Tableau.IV.3. Caractéristiques du kérosène

CARACTERISTIQUES	METHODES D'ANALYSE	FREQUENCE D'ANALYSE	LIMITES		
			min.	type	max.
Densité à 15/4°C	ASTM D-1298	1/J		0,795	
Point d'éclair ° C	ASTM D-93	1/J	38	55	
Distillation ° C	ASTM D-86	1/J			
Point Initial			150	165	
Point Final				250	255
Point de Congélation ° C	ASTM D-2355	1/J		-50	-47
Couleur	ASTM D-156	1/J			+30
Acidité mg/l	ASTM D-3242	*		0,0010	0,0015
Doctor Test	ASTM D-484	1/J			Neg
Teneur en Soufre (ppm)	ASTM D-2622	*		250	

Tableau.IV.3. Caractéristiques du gasoil de RA1/Z

Densité à 15/4°C		NA 417	ASTM D-1298	0,810	0,860
Couleur		NA 1145	ASTM D-1500		2,5
Distillation	°C	NA 1445	ASTM D-86		
	65 % Vol			250	
	90 % Vol				350
	PF				390
Point d'Eclair	°C	NA 2658	ASTM D-93	55	
Point d'Ecoulement	°C	NA 2660	ASTM D-97		
	Hiver				-9
	Eté				-3
Teneur en Soufre	%pds	NA 2890	ASTM D-1552		0,25
Indice de Cétane		NA 8117	ASTM D-976	48	
Teneur en Cendre	%pds	NA 1660	ASTM D-482		TND
Teneur en Eau	%vol	NA 421	ASTM D-95		TND
Viscosité à 20 °C	cSt	NA 1443	ASTM D-445	9	

IV.3.Détermination de la teneur en soufre dans le mélange du gasoil:

On prend différent mélange de gasoil et chaque fois on calcule la teneur en soufre et la densité à partir de la quantité du LGO, HGO et Kérosène mélangée.

IV.3.1.1^{ère} cas : 80% de LGO +20% de HGO :

$$G_{LGO} + G_{HGO} = 2200 \text{ T/J}$$

Donc :

$$G_{LGO} = 1850 \text{ T/J} = 77,083 \text{ T/h}$$

$$G_{HGO} = 350 \text{ T/J} = 15,583 \text{ T/h}$$

Pour déterminer les débits volumiques correspondant à ces débits volumiques on doit définir les densités à 50°C qui représentent la température du gasoil dans les bacs de stockage.

$$d_4^T = d_4^{15} - K(T - 15)$$

K : coefficient dépend de la densité.

15°C : Température du gasoil dans le laboratoire.

50°C : Température du gasoil dans les bacs de stockage.

Pour LGO :

On aura d'après le tableau..... $d_4^{15} = 0,830$

Donc : $K = 0,00075$ alors : $d_4^{50} = 0,830 - 0,00075(50 - 15) = 0,80375$

Pour HGO :

Pour $d_4^{15} = 0,860$ on aura $K = 0,00065$

$$d_4^{50} = 0,860 - 0,00065(50 - 15) = 0,83725$$

Débit volumique :

$$V = G/d_4^{50}$$

$$V_{LGO} = 77,083/0,80375 = 95,904 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$V_{HGO} = 15,583/0,83725 = 18,612 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$V_{\text{mélange}} = 95,904 + 18,612 = 114,516 \text{ m}^3/\text{h}$$

La densité moyenne du mélange LGO+HGO:

$$v_{LGO} = 95,904/114,516 = 0,837$$

$$v_{HGO} = 18,612/114,516 = 0,162$$

La densité moyenne est:

$$d_{\text{moyenne}}^T = v_{LGO} d_{4(LGO)}^T + v_{HGO} d_{4(HGO)}^T$$

Pour $T = 15^\circ\text{C}$:

$$d_{\text{moyenne}}^{15} = 0,837 \times 0,830 + 0,162 \times 0,860 = 0,834$$

$$d_{\text{moyenne}}^{50} = 0,837 \times 0,80375 + 0,162 \times 0,83725 = 0,808$$

La teneur en soufre :

$$w_{LGO} = 1850 / (1850 + 350) = 0,84$$

$$w_{HGO} = 350 / (1850 + 350) = 0,16$$

$$w_s = 0,84 \times 350 + 0,16 \times 1000 = 454 \text{ ppm ou } 0,0454\% \text{ pds}$$

le mélange LGO+HGO+KERO

Pour le kérosène :

$$d_4^{15} = 0,795 \text{ à } T=15^\circ\text{C}$$

On aura $K=0,00080$ alors pour $T=50^\circ\text{C}$ on a :

$$d_4^{50} = 0,795 - 0,00080(50 - 15) = 0,767$$

IV.3.1.1.60% mélange LGO+HGO et 40% kérosène :

$$G_{LGO+HGO} = 2200 \text{ T/J} = 91,666 \text{ T/h}$$

$$G_{KERO} = 880 \text{ T/J} = 36,666 \text{ T/h}$$

Débit volumique :

$$V = G / d_4^{50}$$

$$V_{LGO+HGO} = 91,666 / 0,808 = 118,693 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$V_{KERO} = 36,666 / 0,767 = 47,804 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$V_{\text{mélange}} = 118,693 + 47,804 = 166,497 \text{ m}^3/\text{h}$$

La densité moyenne du mélange LGO+HGO:

$$v_{LGO+HGO} = 118,693 / (118,693 + 47,804) = 0,712$$

$$v_{KERO} = 47,804 / (118,693 + 47,804) = 0,287$$

La densité moyenne est:

$$d_{\text{moyenne}}^T = v_{LGO+HGO} d_{4(LGO+HGO)}^T + v_{KERO} d_{4(KERO)}^T$$

Pour $T=15^\circ\text{C}$:

$$d_{\text{moyenne}}^{15} = 0,712 \times 0,834 + 0,287 \times 0,795 = 0,821$$

$$d_{\text{moyenne}}^{50} = 0,712 \times 0,808 + 0,287 \times 0,767 = 0,795$$

La teneur en soufre :

$$w_{LGO+HGO} = 2200 / (2200 + 880) = 0,714$$

$$w_{KERO} = 880 / (2200 + 880) = 0,286$$

$$w_s = 0,714 \times 454 + 0,286 \times 250 = 395,656 \text{ ppm ou } 0,0395\% \text{ pds}$$

IV.3.1.2.65% mélange LGO+HGO et 35% kérosène :

$$G_{LGO+HGO}=2200T/J=91,666T/h$$

$$G_{KERO}=770T/J=32,083T/h$$

Débit volumique :

$$V=G/d_4^{50}$$

$$V_{LGO+HGO}=91,666/0.808=118,693m^3/h$$

$$V_{KERO}=32,083/0,767=41,826m^3/h$$

$$V_{mélange}=118,693+41,826=160,519m^3/h$$

La densité moyenne du mélange LGO+HGO:

$$v_{LGO+HGO}=118,693/118,693+41,826=0,739$$

$$v_{KERO}=41,826/118,693+41,826=0,260$$

La densité moyenne est:

$$d_{moyenne}^T = v_{LGO+HGO} d_{4(LGO+HGO)}^T + v_{KERO} d_{4(KERO)}^T$$

Pour $T=15^\circ C$:

$$d_{moyenne}^{15} = 0,739 \times 0,834 + 0,260 \times 0,795 = 0,823$$

$$d_{moyenne}^{50} = 0,739 \times 0.808 + 0,260 \times 0,767 = 0.796$$

La teneur en soufre :

$$w_{LGO+HGO}=2200/2200+770=0,740$$

$$w_{KERO}=770/2200+770=0,260$$

$$w_s=0,740 \times 454 + 0,260 \times 250 = 400,96ppm \text{ ou } 0.0400\%pds$$

IV.3.1.3.70% mélange LGO+HGO et 30% kérosène :

$$G_{LGO+HGO}=2200T/J=91,666T/h$$

$$G_{kero}=660T/J=27,500T/h$$

Débit volumique :

$$V=G/d_4^{50}$$

$$V_{LGO+HGO}=91,666/0.808=118,693m^3/h$$

$$V_{KERO}=27,500/0,767=35,853m^3/h$$

$$V_{\text{mélange}} = 118,693 + 35,853 = 154,546 \text{ m}^3/\text{h}$$

La densité moyenne du mélange LGO+HGO:

$$v_{\text{LGO+HGO}} = 118,693 / (118,693 + 35,853) = 0,768$$

$$v_{\text{KERO}} = 35,853 / (118,693 + 35,853) = 0,231$$

La densité moyenne est:

$$d_{\text{moyenne}}^T = v_{\text{LGO+HGO}} d_{4(\text{LGO+HGO})}^T + v_{\text{KERO}} d_{4(\text{KERO})}^T$$

Pour $T=15^\circ\text{C}$:

$$d_{\text{moyenne}}^{15} = 0,768 \times 0,834 + 0,231 \times 0,795 = 0,824$$

$$d_{\text{moyenne}}^{50} = 0,768 \times 0,808 + 0,231 \times 0,767 = 0,797$$

La teneur en soufre :

$$w_{\text{LGO+HGO}} = 2200 / (2200 + 660) = 0,770$$

$$w_{\text{KERO}} = 660 / (2200 + 660) = 0,230$$

$$w_s = 0,770 \times 454 + 0,230 \times 250 = 407,08 \text{ ppm ou } 0.0407\% \text{ pds}$$

IV.3.1.4.75% mélange LGO+HGO et 25% kérosène :

$$G_{\text{LGO+HGO}} = 2200 \text{ T/J} = 91,666 \text{ T/h}$$

$$G_{\text{KERO}} = 550 \text{ T/J} = 22,916 \text{ T/h}$$

Débit volumique :

$$V = G / d_4^{50}$$

$$V_{\text{LGO+HGO}} = 91,666 / 0,808 = 118,693 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$V_{\text{KERO}} = 22,916 / 0,767 = 29,877 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$V_{\text{mélange}} = 118,693 + 29,877 = 148,570 \text{ m}^3/\text{h}$$

La densité moyenne du mélange LGO+HGO:

$$v_{\text{LGO+HGO}} = 118,693 / (118,693 + 29,877) = 0,798$$

$$v_{\text{KERO}} = 29,877 / (118,693 + 29,877) = 0,201$$

La densité moyenne est:

$$d_{\text{moyenne}}^T = v_{\text{LGO+HGO}} d_{4(\text{LGO+HGO})}^T + v_{\text{KERO}} d_{4(\text{KERO})}^T$$

Pour $T=15^\circ\text{C}$:

$$d_{moyenne}^{15} = 0,798 \times 0,834 + 0,201 \times 0,795 = 0,825$$

$$d_{moyenne}^{50} = 0,798 \times 0,808 + 0,201 \times 0,767 = 0,798$$

La teneur en soufre :

$$w_{LGO+HGO} = 2200/2200+550 = 0,800$$

$$w_{KERO} = 550/2200+550 = 0,200$$

$$w_s = 0,800 \times 454 + 0,200 \times 250 = 413,2 \text{ ppm ou } 0,0413\% \text{ pds}$$

IV.3.2.2^{ème} cas : 90% de LGO+10% de HGO :

$$G_{LGO} + G_{HGO} = 2200 \text{ T/J}$$

Donc :

$$G_{LGO} = 1980 \text{ T/J} = 82,500 \text{ T/h}$$

$$G_{HGO} = 220 \text{ T/J} = 9,166 \text{ T/h}$$

Pour déterminer les débits volumiques correspondant à ces débits volumiques on doit définir les densités à 50°C qui représentent la température du gasoil dans les bacs de stockage.

$$d_4^T = d_4^{15} - K(T - 15)$$

K : coefficient dépend de la densité.

15°C : Température du gasoil dans le laboratoire.

50°C : Température du gasoil dans les bacs de stockage.

Pour LGO :

$$\text{On aura d'après le tableau..... } d_4^{15} = 0,830$$

$$\text{Donc : } K = 0,00075 \text{ alors : } d_4^{50} = 0,830 - 0,00075(50-15) = 0,80375$$

Pour HGO :

$$\text{Pour } d_4^{15} = 0,860 \text{ on aura } K = 0,00065$$

$$d_4^{50} = 0,860 - 0,00065(50-15) = 0,83725$$

Débit volumique :

$$V = G/d_4^{50}$$

$$V_{LGO} = 82,500/0,80375 = 102,643 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$V_{HGO} = 9,166/0,83725 = 10,947 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$V_{mélange} = 102,643 + 10,947 = 113,590 \text{ m}^3/\text{h}$$

La densité moyenne du mélange LGO+HGO:

$$v_{LGO} = 102,643 / 102,643 + 10,947 = 0,903$$

$$v_{HGO} = 10,947 / 102,643 + 10,947 = 0,096$$

La densité moyenne est:

$$d_{moyenne}^T = v_{LGO} d_{4(LGO)}^T + v_{HGO} d_{4(HGO)}^T$$

Pour $T=15^{\circ}\text{C}$:

$$d_{moyenne}^{15} = 0,903 \times 0,830 + 0,096 \times 0,860 = 0,832$$

$$d_{moyenne}^{50} = 0,903 \times 0,80375 + 0,096 \times 0,83725 = 0,806$$

La teneur en soufre :

$$w_{LGO} = 1980 / 1980 + 220 = 0,90$$

$$w_{HGO} = 220 / 1980 + 220 = 0,10$$

$$w_s = 0,90 \times 350 + 0,10 \times 1000 = 415 \text{ ppm ou } 0,0415\% \text{ pds}$$

le mélange LGO+HGO+KERO

Pour le kérosène :

$$d_4^{15} = 0,795 \text{ à } T=15^{\circ}\text{C}$$

On aura $K=0,00080$ alors pour $T=50^{\circ}\text{C}$ on a :

$$d_4^{50} = 0,795 - 0,00080(50-15) = 0,767$$

IV.3.2.1.60% mélange LGO+HGO et 40% kérosène :

$$G_{LGO+HGO} = 2200 \text{ T/J} = 91,666 \text{ T/h}$$

$$G_{KERO} = 880 \text{ T/J} = 36,666 \text{ T/h}$$

Débit volumique :

$$V = G / d_4^{50}$$

$$V_{LGO+HGO} = 91,666 / 0,806 = 113,729 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$V_{KERO} = 36,666 / 0,767 = 47,804 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$V_{mélange} = 113,729 + 47,804 = 161,533 \text{ m}^3/\text{h}$$

La densité moyenne du mélange LGO+HGO:

$$v_{LGO+HGO} = 113,729 / 113,729 + 47,804 = 0,704$$

$$v_{KERO} = 47,804 / 113,729 + 47,804 = 0,295$$

La densité moyenne est:

$$d_{moyenne}^T = v_{LGO+HGO} d_{4(LGO+HGO)}^T + v_{KERO} d_{4(KERO)}^T$$

Pour $T=15^{\circ}\text{C}$:

$$d_{moyenne}^{15} = 0,704 \times 0,832 + 0,295 \times 0,795 = 0,820$$

$$d_{moyenne}^{50} = 0,704 \times 0,806 + 0,295 \times 0,767 = 0,793$$

La teneur en soufre :

$$w_{LGO+HGO} = 2200 / (2200 + 880) = 0,714$$

$$w_{KERO} = 880 / (2200 + 880) = 0,286$$

$$w_s = 0,714 \times 415 + 0,286 \times 250 = 367,816 \text{ ppm ou } 0,0367\% \text{ pds}$$

IV.3.2.2.65% mélange LGO+HGO et 35% kérosène :

$$G_{LGO+HGO} = 2200 \text{ T/J} = 91,666 \text{ T/h}$$

$$G_{KERO} = 770 \text{ T/J} = 32,083 \text{ T/h}$$

Débit volumique :

$$V = G / d_4^{50}$$

$$V_{LGO+HGO} = 91,666 / 0,806 = 113,729 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$V_{KERO} = 32,083 / 0,767 = 41,826 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$V_{mélange} = 113,729 + 41,826 = 155,555 \text{ m}^3/\text{h}$$

La densité moyenne du mélange LGO+HGO:

$$v_{LGO+HGO} = 113,729 / (113,729 + 41,826) = 0,731$$

$$v_{KERO} = 41,826 / (113,729 + 41,826) = 0,268$$

La densité moyenne est:

$$d_{moyenne}^T = v_{LGO+HGO} d_{4(LGO+HGO)}^T + v_{KERO} d_{4(KERO)}^T$$

Pour $T=15^{\circ}\text{C}$:

$$d_{moyenne}^{15} = 0,731 \times 0,832 + 0,268 \times 0,795 = 0,821$$

$$d_{moyenne}^{50} = 0,731 \times 0,806 + 0,268 \times 0,767 = 0,794$$

La teneur en soufre :

$$w_{LGO+HGO} = 2200 / (2200 + 770) = 0,740$$

$$w_{KERO} = 770 / (2200 + 770) = 0,260$$

$$w_s = 0,740 \times 415 + 0,260 \times 250 = 372,1 \text{ ppm ou } 0.0372\% \text{ pds}$$

IV.3.2.3.70% mélange LGO+HGO et 30% kérosène :

$$G_{LGO+HGO} = 2200 \text{ T/J} = 91,666 \text{ T/h}$$

$$G_{KERO} = 660 \text{ T/J} = 27,500 \text{ T/h}$$

Débit volumique :

$$V = G/d_4^{50}$$

$$V_{LGO+HGO} = 91,666/0.806 = 113,729 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$V_{KERO} = 27,500/0,767 = 35,853 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$V_{\text{mélange}} = 113,729 + 35,853 = 149.582 \text{ m}^3/\text{h}$$

La densité moyenne du mélange LGO+HGO:

$$v_{LGO+HGO} = 113,729/113,729 + 35,853 = 0,760$$

$$v_{KERO} = 35,853/113,729 + 35,853 = 0,239$$

La densité moyenne est:

$$d_{\text{moyenne}}^T = v_{LGO+HGO} d_{4(LGO+HGO)}^T + v_{KERO} d_{4(KERO)}^T$$

Pour $T = 15^\circ\text{C}$:

$$d_{\text{moyenne}}^{15} = 0,760 \times 0,832 + 0,239 \times 0,795 = 0,822$$

$$d_{\text{moyenne}}^{50} = 0,760 \times 0.806 + 0,239 \times 0,767 = 0.795$$

La teneur en soufre :

$$w_{LGO+HGO} = 2200/2200 + 660 = 0,770$$

$$w_{KERO} = 660/2200 + 660 = 0,230$$

$$w_s = 0,770 \times 415 + 0,230 \times 250 = 377,05 \text{ ppm ou } 0.0377\% \text{ pds}$$

IV.3.2.4.75% mélange LGO+HGO et 25% kérosène :

$$G_{LGO+HGO} = 2200 \text{ T/J} = 91,666 \text{ T/h}$$

$$G_{KERO} = 550 \text{ T/J} = 22,916 \text{ T/h}$$

Débit volumique :

$$V = G/d_4^{50}$$

$$V_{LGO+HGO} = 91,666/0.806 = 113.729 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$V_{KERO}=22,916/0,767= 29.877\text{m}^3/\text{h}$$

$$V_{\text{mélange}}= 113.729+29.877= 143.606 \text{ m}^3/\text{h}$$

La densité moyenne du mélange LGO+HGO:

$$v_{LGO+HGO}=113.729/143.606=0,791$$

$$v_{KERO}=29.877/143.606=0,208$$

La densité moyenne est:

$$d_{\text{moyenne}}^T = v_{LGO+HGO}d_{4(LGO+HGO)}^T + v_{KERO}d_{4(KERO)}^T$$

Pour T=15°C :

$$d_{\text{moyenne}}^{15} = 0,791 \times 0,832 + 0,208 \times 0,795 = 0,823$$

$$d_{\text{moyenne}}^{50} = 0,791 \times 0,806 + 0,208 \times 0,767 = 0,797$$

La teneur en soufre :

$$w_{LGO+HGO}=2200/2200+550=0,800$$

$$w_{KERO}=550/2200+550=0,200$$

$$w_s=0,800 \times 415 + 0,200 \times 250 = 382 \text{ ppm ou } 0.0382\% \text{ pds}$$

Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

	Sans KERO.	60% mélange 40%KERO.	65% mélange 35%KERO.	70% mélange 30%KERO.	75% mélange 25%KERO.
Mélange 80%LGO+20%HGO					
Densité d_{moyenne}^{15}	0,834	0,821	0,823	0,824	0,825
Densité d_{moyenne}^{50}	0,808	0,795	0,796	0,797	0,798
Teneur en soufre ppm	454	395,656	400,96	407,08	413,2
Mélange 90%LGO+10%HGO					
Densité d_{moyenne}^{15}	0,832	0,820	0,821	0,822	0,823
Densité d_{moyenne}^{50}	0,806	0,793	0,794	0,795	0,797
Teneur en soufre ppm	415	367,816	372,1	377,05	382

D'après les résultats, on remarque que le pourcentage de HGO augmente, la teneur en soufre augmente car la teneur en soufre est élevée dans la fraction le plus lourd.

L'addition de kérosène diminue la teneur en soufre mais elle provoque aussi la diminution de la densité donc il faut limiter la quantité de kérosène dans le mélange gasoil.

Pour la suite de calcul on prend le meilleurs cas de mélange gasoil qui est le cas de 60% mélange 40%KERO. De 1^{ere} cas.

IV.3.3.La couleur :

Pour les exigences internationales pour les mélanges demandées LGO+HGO concernant la couleur, la norme est inférieure à 2,5. Cette norme est vérifier pour le gasoil étudié au complexe RA1Z.

IV.3.4.La distillation ASTM et TBP :

Illustrés dans le tableau correspondant aux fractions distillés et leurs températures de vaporisation :

Volume distillé (%)	TBP(°C)	ASTM D86 (°C)
0	225	207,90
10	235	250,70
20	247	270,50
30	256	282,80
50	283	294,76
70	305	314,60
90	331	323,18

La distillation TBP et ASTM D86 du mélange LGO+HGO

IV.4.La disponibilité en hydrogène à la raffinerie RA1/Z :

D'après les données de l'unité12, la disponibilité en hydrogène au niveau de l'unité platforming par rapport au compresseur 12G7 est la suivant :

$Q_{\text{totale}} \text{d}'\text{H}_2 \text{ début de cycle} = 90.000 \text{Nm}^3/\text{h}$.

$$Q_{\text{total}} \text{ d'H}_2 \text{ fin de cycle} = 75.000 \text{ Nm}^3/\text{h}.$$

La quantité nécessaire en gaz riche en H₂ (pureté 83,03% en volume) pour l'unité HDS provient du ballon D₁ fonctionnant avec les conditions de service :

$$P = 18 \text{ Kg/cm}^2$$

$$T = 40^\circ\text{C}$$

La composition du gaz de recyclage (riche en hydrogène) obtenue par analyse chromatographique est regroupée dans le tableau suivant :

Constituants	H ₂	C ₁	C ₂	C ₃	i-C ₄	n-C ₄	i-C ₅	n-C ₅	C ₆ ⁺	H ₂ O
% en volume	83,02	8,56	4,70	2,59	0,35	0,32	0,13	0,12	0,21	Trace

La masse volumique ρ du gaz de recyclage est calculée selon les conditions normales de pression et température à partir de l'équation suivante :

$$\rho = \frac{PM}{22,4} \text{ (Kg/m}^3\text{)}$$

$$PM = \sum PM_i \times X_i$$

$$\rho = \sum \rho_i \times X_i$$

Avec :

PM : le poids moléculaire du gaz de recyclage.

PM_i : le poids moléculaire de constituant i .

X_i : la fraction molaire.

Constituants	H ₂	C ₁	C ₂	C ₃	i-C ₄	n-C ₄	i-C ₅	n-C ₅	C ₆ ⁺
PM_i	2	16	30	44	58	58	72	72	86
% en volume	83,02	8,56	4,70	2,59	0,35	0,32	0,13	0,12	0,21
$PM_i \times X_i$	1,660	1,369	1,410	1,139	0,203	0,185	0,093	0,086	0,180
$\rho_i \text{ (Kg/m}^3\text{)}$	0,0892	0,7142	1,3392	1,9642	2,5892	2,5892	3,2142	3,2142	3,8392
$\rho_i \times X_i$	0,0740	0,0611	0,0629	0,0508	0,0090	0,0082	0,0041	0,0038	0,0080
Y_i (fraction massique)	0,262	0,216	0,222	0,180	0,032	0,029	0,013	0,028	0,028

La masse volumique du gaz circulant est :

$$\rho = 0,2819 \text{ Kg/m}^3$$

La masse molaire du gaz circulant est :

$$PM = 6,325 \text{ Kg/Kmole}$$

IV.5. Calcul du réacteur :

Bien que le réacteur ne représente qu'une faible part dans l'investissement total d'une installation, il est au cœur de la production, car c'est un appareil décisif afin d'obtenir un produit de qualité optimale et rentable.

Généralement on trouve, lorsqu'on étudie le fonctionnement de ces réacteurs, des notions classiques spécifiques à ce type d'équipement. Le réacteur de l'hydrodésulfuration est présenté sur la figure.III.12. Il est conçu pour répartir au mieux le mélange sur la section du réacteur.

Notre travail consiste à élaborer les bilans matières et l'enthalpie de la charge. Pour cela il est nécessaire avant tout de déterminer certaines caractéristiques physiques des effluents circulants dans les réacteurs.

IV.5.1. Bilan matière du réacteur :

La quantité du gasoil à traiter :

$$G_{\text{gasoil}} = 3080 \text{ T/J} \text{ donc } G_{\text{gasoil}} = 128000 \text{ Kg/h}$$

La quantité du gaz riche en hydrogène nécessaire :

$$G_{\text{gaz}} = V_{\text{gaz}} \times \rho_{\text{gaz}} \text{ (Kg/h)}$$

V_{gaz} : volume de gaz riche en hydrogène.

ρ_{gaz} : masse volumique du gaz riche en hydrogène qui est de 0,2819 Kg/m³

On détermine le volume du gaz circulant à partir de la relation suivante :

$$V_{\text{gaz}} = V_{\text{gasoil}} \times n \text{ (N m}^3\text{/h)}$$

Où n :taux de recyclage, n=150 -300Nm³/m³ de la charge.

Pour notre cas nous avons pris : n=150 Nm³/m³ de la charge

$$V_{\text{gasoil}} = G_{\text{gasoil}} / \rho_4^{50}$$

$$V_{\text{gasoil}} = 128000 / 795 = 161,006 \text{ m}^3\text{/h}$$

$$\text{Alors : } V_{\text{gaz}} = 161,006 \times 150 = 24150,9 \text{ Nm}^3\text{/h}$$

$$\text{Donc } G_{\text{gaz}} = 24150,9 \times 0,2819 = 6808,138 \text{ Kg/h}$$

La quantité nécessaire du gaz riche en hydrogène (pureté=83,02% en volume) pour l'unité d'hydrodésulfuration provient du ballon D₁ fonctionnant avec les conditions de service (P=18Kg/cm², T=40°C) et est complétée à partir du ballon D₉ (P=90bars, T=25°C).

$$G_{\text{charge}} = G_{\text{gasoil}} + G_{\text{gaz}} = 128000 + 6808,138 = 134912,455 \text{ Kg/h}$$

Donc : w_{gasoil}=94,95% en masse.

W_{gaz}=5,05% en masse

a. Calcul de l'enthalpie du gasoil de la charge:

Pour notre projet, nous avons calculé seulement les enthalpies à l'entrée du réacteur (gasoil, gaz circulant).

Il faut tirer en premier lieu la température à 50% distillat qui correspond u taux de vaporisation du gasoil, puis à l'aide de la méthode d'Obryadtchikov-Simidovitch on calcul la température moyenne :

$$T_m = \frac{PI+PF}{2} = \frac{225+331}{2} = 278^\circ\text{C}$$

La masse molaire de la charge est calculée selon l formule de Voi Nov :

$$M_m = a + b \times T_m + c \times T_m^2$$

a, b, c:caractérisation.

$$K = 1,216 \times \frac{\sqrt[3]{T_m}}{\rho_4^{15}}$$

$$K = 1,216 \times \frac{\sqrt[3]{(278+273)}}{0,821} = 12,142$$

Une fois K calculé on peut tirer à partir du Tableau suivant les valeurs des coefficients a, b, c :

K	a	b	C
10,00	56	0,23	0,00080
10,50	57	0,24	0,00090
11,00	59	0,24	0,00100
11,50	63	0,225	0,00115
12,00	69	0,18	0,00140

$$K=12,098 \text{ alors } a=69, b=0,18, c=0,0014$$

D'où :

$$M_m = a + b \times T_m + c \times T_m^2$$

$$M_m = 69 + 0,18 \times (278 + 273) + 0,0014 \times (278 + 273)^2$$

$$M_m = 593,221 \text{ Kg/Kmole}$$

Calcul de la température critique :

$$T_c = 1,05 \times T_m + 160$$

$$T_c = 1,05 \times 278 + 160 \quad T_c = 451,9^\circ\text{C} = 724,9\text{K}$$

Calcul de la pression critique :

$$P_c = \tilde{K} \times \frac{T_c}{M} \text{ (atm)}$$

\tilde{K} : Constante caractérisant le type des hydrocarbures prédominant dans le produit pétrolier considéré, les valeurs de \tilde{K} sont donnée par le tableau suivant :

Coupes pétrolier	\tilde{K}
Paraffinique	5-5,3
Naphténique	6
Aromatique	6,5-7

Puisque la charge étudiée est un mélange de KERO, LGO, HGO et qui représentent en grand pourcentage paraffinique, donc le \tilde{K} choisi est celui des paraffines.

$$\dot{K} = 5,2 \text{ d'où : } P_c = 5,2 \times \frac{724,9}{593,221} \quad P_c = 6,354 \text{ atm}$$

Calcul de la pression réduite et la température réduite :

Les valeurs de la pression réduite et la température réduite sont données par les relations suivantes :

$$P_r = \frac{P}{P_c}, \quad T_r = \frac{T}{T_c}$$

Avec : T et P sont respectivement la température et la pression de service. $T=370^\circ\text{C}$ et $P=40\text{bar}$

T_c et P_c sont respectivement la température et la pression critiques.

$$P_r = \frac{40}{6,354} = 6,295 \quad T_r = \frac{(370+273)}{724,9} = 0,887$$

La correction de l'enthalpie est déterminée par l'expression suivante :

$$\Delta q \times \frac{M}{T} = -4,4 \times \frac{P_r}{T_r^3}$$

$$\text{Donc : } \Delta q = -4,4 \times \frac{P_r}{T_r^3} \times \frac{T}{M}$$

$$\Delta q = -4,4 \times \frac{6,295}{0,887^3} \times \frac{(370+273)}{593,221}, \quad \Delta q = 43,020 \text{ Kcal/Kg}$$

L'enthalpie est donnée par la relation :

$$q = [50,2 + 0,109 \times T + 0,00014 \times T^2] \times (4 - d_4^{15}) - 73,8 \text{ Kcal/Kg}$$

$$q = [50,2 + 0,109 \times 370 + 0,00014 \times 370^2] \times (4 - 0,821) - 73,8$$

$$q = 274,923 \text{ Kcal/Kg}$$

Donc:

L'enthalpie est de:

$$q = q - |\Delta q|, \quad q = 274,923 - 43,020 \text{ alors } q_{\text{gasoil}} = 231,903 \text{ Kcal/Kg}$$

b. Calcul de l'enthalpie du gaz riche en hydrogène:

L'enthalpie du gaz de recyclage du réacteur est donnée par la relation suivante :

$$q = \sum(q_i \times y_i) \text{ Kcal/Kg}$$

L'enthalpie de chaque constituant est déterminée également à partir des abaques d'enthalpie pour les gaz.

Constituants	H ₂	C ₁	C ₂	C ₃	i-C ₄	n-C ₄	i-C ₅	n-C ₅	C ₆ ⁺
PM_i	2	16	30	44	58	58	72	72	86
% en volume	83,02	8,56	4,70	2,59	0,35	0,32	0,13	0,12	0,21
$PM_i \times X_i$	1,660	1,369	1,410	1,139	0,203	0,185	0,093	0,086	0,180
$\rho_i(\text{Kg/m}^3)$	0,0892	0,7142	1,3392	1,9642	2,5892	2,5892	3,2142	3,2142	3,8392
$\rho_i \times X_i$	0,0740	0,0611	0,0629	0,0508	0,0090	0,0082	0,0041	0,0038	0,0080

Constituants	% en volume	$\rho_i(\text{Kg/m}^3)$	y_i (fraction massique)	q_i Kcal/Kg 370°C	$q_i \times y_i$ Kcal/Kg
H ₂	83,02	0,0892	0,262	1312,8	343,953
C ₁	8,56	0,7142	0,216	402	86,832
C ₂	4,70	1,3392	0,222	365	81,03
C ₃	2,59	1,9642	0,180	350	63
i-C ₄	0,35	2,5892	0,032	347	11,104
n-C ₄	0,32	2,5892	0,029	346	10,034
i-C ₅	0,13	3,2142	0,014	345	4,83
n-C ₅	0,12	3,2142	0,013	340	4,42
C ₆ ⁺	0,21	3,8392	0,028	338	9,464
Total	100	-	1,0000		614,667

Donc : l'enthalpie de gaz riche en hydrogène est $q=614,667\text{Kcal/Kg}$

c. Calcul des enthalpies des produits sortis :

c.1. Gasoil désulfuré produit :

La température du sortie est 395°C donc :

$$P_r=40/6,354=6,295$$

$$T_r=(395+273)/724,9=0,921$$

$$\text{Donc } \Delta q = -39,923\text{Kcal/Kg}$$

$$q = [50,2 + 0,109 \times 395 + 0,00014 \times 395^2] \times (4 - 0,821) - 73,8 = 292,098\text{Kcal/Kg}$$

$$Q=292,098-39,923=252,175\text{Kcal/Kg}$$

c.2. L'enthalpie du gaz formé:

De la même manière l'enthalpie du gaz formée est déterminée selon l'expression :

$$Q = \sum (q_i \times y_i)$$

Constituants	$y_i(\% \text{masse})$	$q_i \text{Kcal/Kg}$	$q_i \times y_i$
		395°C	Kcal/Kg
H ₂	29,21	1402,74	409,74
C ₁	26,74	425	113,645
C ₂	25,38	385	97,713
C ₃	16,09	370	59,533
i-C ₄	0,79	365	2,883
n-C ₄	0,94	375	3,525
i-C ₅	0,13	362	0,470
n-C ₅	0,72	360	2,592
Total	1,0000	-	690,101

Donc $Q=690,101\text{Kcal/Kg}$

c.3. Calcul l'enthalpie de l'essence naphta :

Le calcul des enthalpies nécessite la détermination préalable des paramètres critiques (température et pression) ; le tableau suivant donne les points d'ébullition de la charge en fonction de l'avancement de distillation ASTM

%distillé	PI	5	10	20	30	50	70	90	95	PF
Température (°C)	80	89	95	104	110	122	134	146	155	161

PI :point initial, PF :point final et la densité de l'essence est estimée à : $\rho_4^{15} = 0,7406$

Pour le calcul de l'enthalpie, on va suivre les mêmes étapes suivies pour le calcul des enthalpies précédentes.

$$T_m = 80 + 161/2 = 120,5^\circ\text{C}$$

$$K = 1,216 \times \frac{\sqrt[3]{(120,5+273)}}{0,7406} = 12,03$$

Donc : a=69, b=0,18, c=0,0014

$$M = 69 + 0,185(120,5+273) + 0,0014(120,5+273)^2 = 366,638 \text{Kg/K mole}$$

Calcul de la température critique :

$$T_c = 1,05 \times T_m + 160$$

$$T_c = 1,05 \times 120,5 + 160 \quad T_c = 268,525^\circ\text{C} = 559,525\text{K}$$

Calcul de la pression critique :

$$P_c = \tilde{K} \times \frac{T_c}{M} \text{ (atm)}$$

\tilde{K} : Constante caractérisant le type des hydrocarbures prédominant dans le produit pétrolier considéré, les valeurs de \tilde{K} sont donnée par le tableau suivant :

Coupes pétrolier	\tilde{K}
Paraffinique	5-5,3
Naphténique	6
Aromatique	6,5-7

Puisque le naphta représente en grand pourcentage naphténiq, donc le K choisi est celui des paraffines.

$$\dot{K} = 6 \text{ d'où : } P_c = 6 \times \frac{559,525}{366,638} \quad P_c = 9,165 \text{ atm}$$

Calcul de la pression réduite et la température réduite :

Les valeurs de la pression réduite et la température réduite sont données par les relations suivantes :

$$P_r = \frac{P}{P_c}, \quad T_r = \frac{T}{T_c}$$

Avec : T et P sont respectivement la température et la pression de service. $T=370^\circ\text{C}$ et $P=40\text{bar}$

T_c et P_c sont respectivement la température et la pression critiques.

$$P_r = \frac{40}{9,165} = 4,364 \quad T_r = \frac{(395+273)}{559,525} = 1,193$$

La correction de l'enthalpie est déterminée par l'expression suivante :

$$\Delta q \times \frac{M}{T} = -4,4 \times \frac{P_r}{T_r^3}$$

$$\text{Donc : } \Delta q = -4,4 \times \frac{P_r}{T_r^3} \times \frac{T}{M}$$

$$\Delta q = -4,4 \times \frac{4,364}{1,193^3} \times \frac{(395+273)}{366,638}, \quad \Delta q = 20,604 \text{ Kcal/Kg}$$

L'enthalpie est donnée par la relation :

$$q = [50,2 + 0,109 \times T + 0,00014 \times T^2] \times (4 - d_4^{15}) - 73,8 \text{ Kcal/Kg}$$

$$q = [50,2 + 0,109 \times 395 + 0,00014 \times 395^2] \times (4 - 0,7406) - 73,8$$

$$q = 301,352 \text{ Kcal/Kg}$$

Donc:

L'enthalpie est de:

$$q = q - |\Delta q|, \quad q = 301,352 - 20,604 \text{ alor } q_{\text{gasoil}} = 280,748 \text{ Kcal/Kg}$$

Calcul l'enthalpie du gaz sulfureux H_2S :

L'enthalpie de H_2S est donnée par l'expression suivante :

$$q_{\text{H}_2\text{S}} = C_{P_{\text{H}_2\text{S}}} \times T \text{ avec : } C_{P_{\text{H}_2\text{S}}} = 9,53 \text{ cal/mole.k}$$

$$q_{H_2S} = 9,53(395+273) = 6366,04 \text{ cal/mole donc } : q_{H_2S} = 187,90 \text{ Kcal/Kg}$$

Suite à notre bilan thermique ; que la différence entre l'enthalpie des réactifs et celles des produits est équivalent à 141557,13 Kcal/h cette différence est due à l'exothermicité de la réaction car dès le départ nous avons considéré le cas d'un réacteur adiabatique, c'est-à-dire on néglige les pertes calorifiques.

Tous les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

Produits	%massique	Débit G(Kg/h)	Température (°C)	Q(Kcal/Kg)	Q=qG(Kcal/h)
L'entrée du réacteur :					
Gasoil sulfuré	95	128000	370	231,903	29683584
Gaz riche en hydrogène	5	6808,138	370	614,667	4184737,76
Total	-	134808,138	-	-	33868321,76
Sortie du réacteur :					
Gasoil désulfuré	96,25	129752,832	395	252,175	32720420,41
Essence naphta	01,09	1469,408	395	280,748	412533,357
H ₂ S	02,36	3181,472	395	187,90	597798,588
Gaz formé	0,30	404,472	395	690,101	279126,531
total	100,71	134808,184	-	-	34009878,89

d. Dimensionnement du réacteur :

Calcul du volume de catalyseur nécessaire à l'installation d'hydrodésulfuration du gasoil :

Le volume du catalyseur est donné par la relation suivante :

$$V_{\text{cat}} = \frac{V_{\text{charge}}}{\text{VVH}} = \frac{G_{\text{charge}}}{\rho_{\text{charge}} \times \text{VVH}}$$

VVH : la vitesse spéciale est égale à 1-6

V_{charge} : débit volumique de la charge en m³/h

G_{charge} : débit massique de la charge en Kg/h

ρ_{charge} : densité de la charge (gasoil sulfuré) en Kg/m³

$$V_{\text{cat}} = \frac{128000}{795 \times 3} = 53,668 \text{ m}^3$$

Calcul du volume du mélange total (charge + gaz de recyclage)

$$V_{\text{total}} = V_{\text{charge}} + V_{\text{gaz}}$$

V_{gaz} : volume du gaz circulant

$$V_{\text{charge}} = \frac{nRTZ}{P}$$

$$P_r = P/P_c = 6,295$$

$$T_r = T/T_c = 0,887$$

} D'après le diagramme $Z=f(P_r, T_r)$ donc : $Z=0,98$

$$V_{\text{charge}} = \frac{128000 \times 0,082(370+273) \times 0,98}{593,221 \times 40} = 278,730 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$V_{\text{gaz}} = \frac{6808,138 \times 0,082(370+273) \times 1}{6,325 \times 40} = 1418,837 \text{ m}^3/\text{h}$$

Donc:

$$V_{\text{total}} = 278,730 + 1418,837 = 1697,567 \text{ m}^3/\text{h}$$

La vitesse linéaire admissible :

Elle est donnée par :

$$W = A \times \sqrt{\frac{\rho_{\text{cat}} \times d}{\rho_{\text{eff}}}}$$

,d : diamètre

A : coefficient qui varie de 0,8 à 1,2 pour les réacteurs cylindriques avec une entrée axiale et de 1,8 pour les réacteurs cylindriques avec entrée radiale)

ρ_{cat} : masse volumique du catalyseur (Kg/m^3)=790 Kg/m^3

ρ_{eff} : masse volumique des effluents aux conditions de la service (Kg/m^3)

$$\rho_{\text{eff}} = \frac{m_{\text{total}}}{V_{\text{total}}}, \quad m_{\text{total}} = V_{\text{gaz}} \times d_{\text{gaz}} + V_{\text{charge}} \times d_4^{50}$$

$$m_{\text{total}} = m_{\text{charge}} + m_{\text{gaz}} = 128000 + 6808,138 = 134808,138 \text{ Kg/h}$$

$$\rho_{\text{eff}} = \frac{134808,138}{1697,567} = 79,412 \text{ Kg}/\text{m}^3$$

Donc la vitesse linéaire admissible est de :

$$W = 0,8 \times \sqrt{\frac{790 \times 1,6 \times 10^{-3}}{79,412}} = 0,100 \text{ m/s}$$

La surface utile du réacteur pour cette charge :

Elle est donnée par :

$$S = \frac{V_{total}}{W \times 3600} = \frac{1697,567}{0,100 \times 3600} = 4,715 \text{m}^2$$

La hauteur du catalyseur :

$$H_{cat} = \frac{V_{cat}}{S} = \frac{53,668}{4,715} = 11,382 \text{m}$$

La hauteur du réacteur :

A partir des données que nous avons sur le réacteur de l'unité, où le catalyseur occupe 60% du volume de réacteur et en se basant sur cette on peut déterminer la hauteur du réacteur qui est :

$$H_{réacteur} = \frac{H_{cat}}{0,60} = \frac{11,382}{0,60} = 18,97 \text{m}$$

Le diamètre du réacteur :

Il est donnée à partir l'expression suivante :

$$R = \sqrt{\frac{V_{cat}}{\pi \times H_{cat}}} = \sqrt{\frac{53,668}{3,14 \times 11,382}} = 1,225 \text{m} \quad \text{donc } D=2R=2 \times 1,225=2,45 \text{m}$$

IV.6. La simulation du procédé :

La simulation peut être définie comme l'utilisation d'un modèle mathématique pour générer une description du comportement d'un système physique (procédé).

L'avantage majeur de la simulation est la fourniture d'un bon aperçu du comportement du système réel. Cet aperçu peut être difficile de l'avoir à travers l'expérience et l'intuition seule, en particulier pour les systèmes complexes avec plusieurs variables interactives.

Dès que le modèle mathématique répond aux ajustements de changement des paramètres comme un procédé réel, la simulation peut être classée comme une méthode commode qui ne coûte pas chère et sans danger pour la compréhension du comportement du procédé réel et sans intervention sur le procédé en cours de fonctionnement.

Les logiciels disponibles pour concevoir de nouvelles unités et pour optimiser les procédés industriels sont : ASPEN PLUS, Chem CAD-III, HYSIM, PRO-II et HYSYS.

Le logiciel HYSYS est l'un des logiciels de simulation des procédés de génie chimique. Il a été développé par la société canadienne HYPROTECH

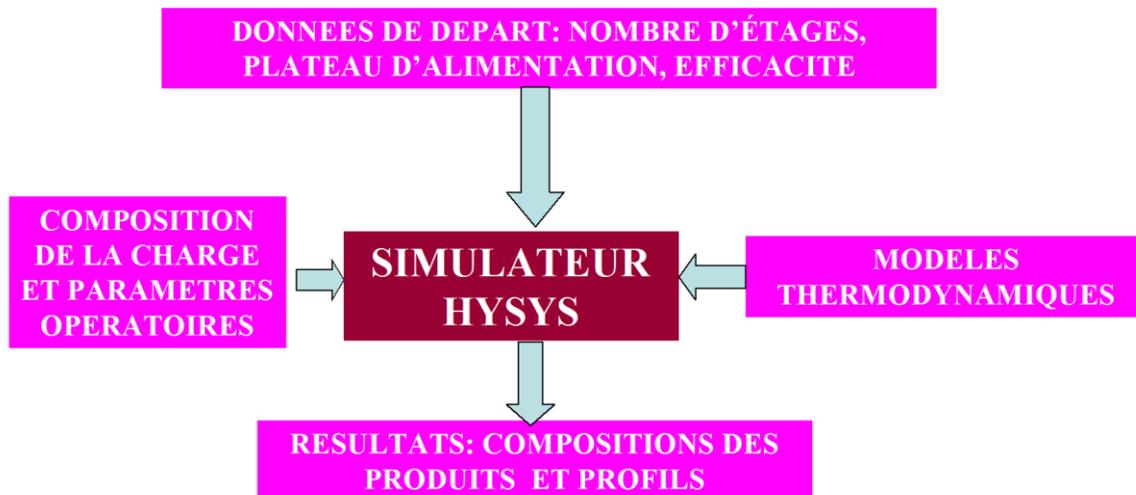
Il a été conçu pour permettre le traitement d'une vaste gamme de problèmes allant des séparations bi et tri - phasiques simples, de la compression à la distillation et la transformation chimique.

Les différentes tâches qu'un simulateur de procédés devrait effectuer sont :

- La résolution des bilans de matière et d'énergie.
- L'optimisation du procédé.
- Le dimensionnement des équipements.

L'évaluation économique du procédé.

Procédure de la simulation



On entre les données dans le logiciel comme suite :

Gaz riche en hydrogène : à débit de 6808,138 Kg/h à T=370°C et P=40bar

Constituants	% en volume	ρ_i (Kg/m ³)	y_i
H ₂	83,02	0,0892	0,262
C ₁	8,56	0,7142	0,216
C ₂	4,70	1,3392	0,222
C ₃	2,59	1,9642	0,180
i-C ₄	0,35	2,5892	0,032
n-C ₄	0,32	2,5892	0,029
i-C ₅	0,13	3,2142	0,014
n-C ₅	0,12	3,2142	0,013

C ₆ ⁺	0,21	3,8392	0,028
Total	100	-	1,0000

Et le gasoil :

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

La teneur en soufre : 0,0004 fraction massique ou 400ppm

On suppose que le réacteur est adiabatique.

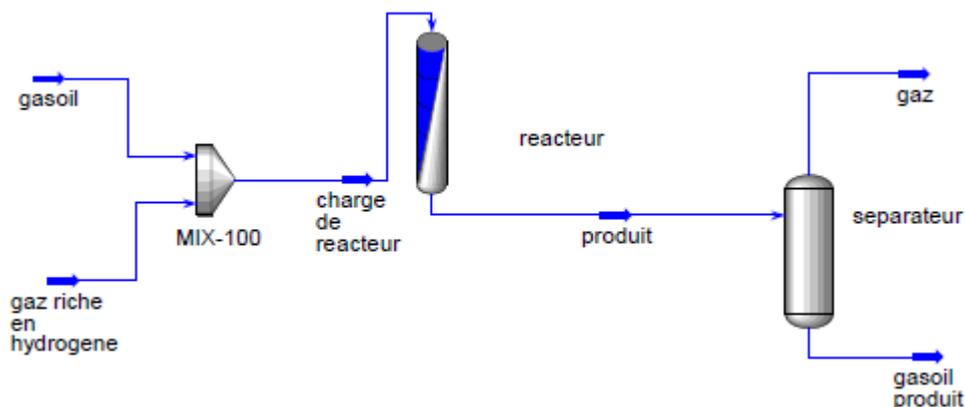


Schéma de simulation de l'hydrodésulfuration

Les résultats de la simulation :

Débit du gasoil à traité (Kg/h)	128000
Débit du gaz riche en hydrogène (Kg/h)	6808,138
Teneur en soufre dans le gasoil traité (%en masse)	0,0040
Température de la charge (°C)	370
Pression de la charge (bar)	40
Débit de la charge (Kg/h)	134808.14
Température sortie du réacteur (°C)	369,9
Débit sortie du réacteur (Kg/h)	134808.35
Débit du gasoil produit (Kg/h)	127400,00
Teneur en soufre dans le gasoil produit (%en masse)	0,01
Débit du gaz sorti (Kg/h)	7400

Hauteur du réacteur (m)	19
Diamètre du réacteur (m)	2,45

D'après les résultats de la simulation, on peut atteindre la teneur en soufre à 0.01% en masse (100ppm).

Conclusion :

Les spécifications requises pour le gasoil et les normes de pollution appliquées sur les moteurs Diesel ont considérablement évoluées ces dernières années. Le procédé d'hydrotraitement en deux étages permet l'obtention d'un gasoil de bonne qualité avec une teneur en soufre faible (jusqu'à 10 ppm) répondant ainsi aux exigences du marché.

Dans ce présent travail, nous avons réussi à simuler le procédé d'hydrotraitement du gasoil en deux étages à l'échelle pilote. Le simulateur élaboré relie la teneur en soufre du gasoil hydrotraité avec les différentes variables opératoires (température, pression, vitesse spatiale) ainsi que la teneur en soufre de la charge et le nombre d'étages d'hydrotraitement effectué. Ce modèle permet de prévoir le comportement du procédé sous diverses conditions et avec différents gasoils et ceci sans aucune expérience. Le modèle permet donc de gagner du temps et surtout de l'énergie.

L'hydrodésulfuration pratiquée actuellement sur les essences et les distillats légers n'est qu'une première réalisation de l'ensemble des procédés de traitement à l'hydrogène qui seront applicables à n'importe quelle fraction pétrolière.

De nos jours, l'hydrotraitement est le plus grand processus dans la catalyse hétérogène. Sur la base des catalyseurs vendus par an, l'hydrotraitement se range troisièmement.

Les objectifs et les applications communs de l'hydrotraitement sont montrés au-dessous:

- ❖ Naphta (prétraitement d'alimentation de reformage catalytique) : pour enlever le soufre, l'azote, et les métaux qui sont des poisons aux catalyseurs de reformage.
- ❖ Le kérosène et Diesel : pour enlever le soufre et pour saturer les oléfines et certains composés aromatiques, pour améliorer les propriétés des alimentations (point de formation de fumée de kérosène, indice de cétane Diesel) aussi bien que la stabilité de stockage
- ❖ L'huile lubrifiant : pour améliorer l'indice de viscosité, la couleur, et la stabilité de stockage
- ❖ L'alimentation de FCC : pour améliorer les rendements de FCC, réduisent l'utilisation de catalyseur et empilent des émissions.

De nos jours, l'utilisation du logiciel de simulation pour le développement de la conception de réacteur et la balance jusqu'aux capacités industrielles, est la méthode la plus désirée pour réduire des coûts de développement de technologie. L'utilisation de simulation permet d'étudier les opérations plus ordinaires du processus tels que la recherche sur l'augmentation et la capacité décroissante de fonctionnement des unités et finalement la conception et pour optimiser une unité de HDS. Avec ce logiciel de simulation nous pouvons étudier des dimensions du réacteur, les propriétés de catalyseur et les divers paramètres tels que la température, la pression, le débit, et les effets de composition de l'alimentation. À cet égard, afin de préparer un logiciel ultra-profond d'hydrodésulfuration, la modélisation et la simulation du processus de HDS ont été effectuées par le département de la Division de technologie et de développement de processus à RA1/Z (raffinerie d'Arzew).

Références bibliographiques:

- [1] JAMES G. SPEIGHT.- Handbook of Petroleum Product Analysis, New York, 2002.
- [2] JAMES G, SPEIGHT.- The Chemistry and Technology of Petroleum. 4th Edition, New York, 2006.
- [3] SURINDER PARKAS.- Refining Processes Handbook. New York, 2003.
- [4] IRWIN, WIEHE.- Process Chemistry of Petroleum Macromolecules. New Jersey, 2008.
- [5] JAMES H. GARY, GLENN E. HANDWERK.- Petroleum Refining; Technology and Economics, 4th Edition, New York, 2001.
- [6] JEAN-PIERRE WAUQUIER.- Séparation Processes. IFP, edition Technip, Paris, 2000.
- [7] DAVID S. J. "STAN" JONES, PETER R. PUJADÓ.- Handbook of Petroleum Processing, Springer, Netherlands, 2006.
- [8] R. A. KISHORE NADKARNI.- Guide to ASTM Test Methods for the Analysis of Petroleum Products and Lubricants, Millennium Analytics, Inc., East Brunswick NJ, ASTM, 200
- [9] M. R. RIAZI.- Characterization and Properties of Petroleum Fractions, 1st Edition, Philadelphia, January 2005.
- [10] Chemistry and Technology of Fuels and Oils, Vol. 43, No. 5, 2007.
- [11] EDWARD FURIMSKY.- Catalysts for Upgrading Heavy Petroleum Feeds, Elsevier, 2007.
- [12] EDWARD FURIMSKY.- Carbons and Carbon-Supported Catalysts in Hydroprocessing, IMAF Group, Ottawa, Ontario, Canada, RSC Publishing, 2008.
- [13] ROBERTO A. SÁNCHEZ-DELGADO.- Organometallic Modeling of the Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation Reactions, 2002 Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2002.
- [14] Jean-Pierre WAUQUIER. Le raffinage de pétrole :Pétrole brut, produit pétroliers, schémas de fabrication ; Editions technip 1994
- [15] Philip de Vaal. Diesel and Its Properties, Dept of Chemical Engineering University of Pretoria, Conmesa Seminar, june 2003.

- [16] R. A. KISHORE NADKARNI. Guide to ASTM Test Methods for the Analysis of Petroleum Products and Lubricants, Millennium Analytics, Inc., East Brunswick NJ 2000. ASTM Stock Number: MNL44
- [17] "Bruts, Raffinage, Produits, Schéma de fabrication", Cours de l'Institut Français du Pétrole, (2005).
- [18] Jorge Ancheyta, Rogelio Sotelo, "Kinetic modeling of vacuum gasoil catalytic cracking", Journal of the Mexican Chemical Society, Vol. 46, (2002), PP. 38-42.
- [19] Gupta P.K., Kumar R., Panesar B.S., Thapar V.K., Parametric studies on bio-diesel prepared from rice bran oil, Agricultural Engineering International: the CIGR Journal of Scientific Research and Development, IX(EE 06 007), 2007
- [20] Peterson C.L., Cruz R.O., Perkins L., Korus R., Auld D.L., Transesterification of vegetable oil for use as diesel fuel: A progress report., 1990, ASAE Paper No. 90-610.
- [21] Nouredini H., Zhu D., Kinetics of transesterification of soybean oil. J. Am. Oil Chem. Soc., 74(11):1457 – 63, 1997.
- [22] Abigor R.D., Uadia P.O., Foglia T.A., Haas M.J., Jones K.C., Okpefa E., Obibuzor J.U., Bafor M.U., Lipase-catalysed production of biodiesel fuel from some Nigerian lauric oils. Biochem Soc Trans, 28:979–81, 2000.
- [23] Darnoko D., Cheryan M., Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor JAOCS, 77(12): 1263 – 1267, 2000.
- [24] Chitra P., Venkatachalam P., Sampathrajan A., Optimisation of experimental conditions for biodiesel production from alkali-catalysed transesterification of Jatropha curcus oil, Energy for Sustainable Development, IX(3):13-8, 2005.
- [25] J. Van Gerpen, B.Shanks, R. Pruszko, D. Clements, G. Knothe. Biodiesel Production Technology. Subcontracteur Report National Renewable Energy Laboratory. Colorado July 2004
- [26] Marina Enguádanos, Antonio Soria, Boyan Kavalov, Peder Jensen. Techno-economic analysis of Bio-diesel production in the EU: a short summary for decision-makers, Report EUR 20279 EN, European Commission May 2002.
- [27] J. Van Gerpen, B. Shanks, and R. Pruszko, D. Clements, G. Knothe. Biodiesel Production Technology, Subcontractor report NREL/SR-510-36244, July 2004
- [28] Umar Garba M., Al Hassan M., Kovo, A.S. A review of advances and quality assessment of biofuels, Leonardo Journal of Sciences, 9: 167-178, 2006.

- [29] E. Gnansounou– LASEN / ICARE / EPFL, Station 18, EPFL, CH-1015 Lausanne – lasen.epfl.ch
- [30] A. Dauriat– ENERS Energy Concept, Case Postale 56, CH-1015 Lausanne – GRINOVQ-Groupe QGECO F10 Biodiesel- Avril 2009
- [31] P. Courty, J.F. Gruson, "Refining clean fuels for the future", Oil & Gas Science and Technology (Rev.IFP), Vol. 56, (2001), PP. 551-524.
- [32] Bernard Bensaïd et Valérie Saint-Antonin, "Le Diesel aux Etats-Unis", Panorama 2004, Site de l'Institut Français du Pétrole.
- [33] Journée d'étude sur la consommation du gasoil- Alger, le 07 juillet 07.
- [34] Moteurs diesel et pollution atmosphérique en espace confiné, ND 1704, INRS, Paris, 1988.
- [35] Diesel fuel and exhaust emissions. Environmental Health Criteria 171, World Health Organization, Geneva 1996.
- [36] Some characteristics of diesel gasoline particulate emissions. Proceeding of the HEI workshop Improving Estimates of diesel and other emissions for epidemiological studies. Baltimore, Maryland, December 4 to 6 2002.
- [37] W. Addy Majewski particule Matter, DieselNet Technology Guide, Ecopoint Inc. 2002
- [38] Emission standards. USA: Nonroad diesel engines. 4, [2004](#)
- [39] C.RICHARD, R.ALARY, C.DELAUNAY, A.LEPRINCE – Intoxications oxycarbonées professionnelles: résultats d'une enquête. DMT-TF 140. INRS, Paris 2005.
- [40] GAUDIN R, DUCOS P, FRANCIN J.M , MARSAN P, ROBERT A, NICOT T, LEFEVRE C, LEFEVRE M, - Exposition au benzène chez les mécaniciens. Evaluation atmosphérique et surveillance biologique. Cahiers de notes documentaires-Hygiène et sécurité du travail, n°188, 3^{ème} trimestre 2002, p27-36.
- [41] Health Effects Institute (HEI). Diesel exhaust: a critical analysis of emissions, exposure, and health effects. A special report of the Institute's diesel working group, Cambridge, 1995, p294.
- [42] LAFON D,- Toxicité des émissions des moteurs diesel et des moteurs essence. INERIS, rapport pour le ministère de l'environnement, 1993.
- [43] I.A.R.C, International Agency for Research on Cancer. Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Diesel and gasoline engine exhausts and some nitroarenes; Vol46, IARC Lyon France, 1989.

- [44] Société française de Santé Publique. La pollution atmosphérique d'origine automobile et la santé publique, collection Santé et société, n°4, mai 1996, p251.
- [45] LIPSETT M, CAMPLEMAN S.- Occupational exposure to diesel exhaust and lung cancer : a meta-analysis. *Am.J.Public Health*, 1999, 80(7), p1009-1017.
- [46] BHATIA R, LOPIPERO P. et al.- Diesel exhaust exposure and lung cancer. *Epidemiology*, 1998, 9(1), p84-91.
- [47] VAN VLIET P, KNAPE M, DE HARTOG J, et al.-Motor vehicle exhaust and chronic respiratory symptoms in children living near freeways. *Environ. Res*, 1997, 74(2), p122-132.
- [48] BRUNEKREEF B, JANSEEN N.A, DE HARTOG J, et al.- Air pollution from truck traffic and lung function children living near motorways. *Epidemiology*, 1997, 8(3), p298-303.
- [49] BRUNEKREEF B, JANSEEN N.A, VAN VLIET P, et al.- Traffic related air pollution and its effect on respiratory health of children living near motorways. Presented at: PM 2000: particulate matter and health-the scientific basis for regulatory decision-making. Sponsored by the Air and Waste Management Association, January 24-28, 2000.
- [50] DIAZ-SANCHEZ D, DOTSON A.R, TAKENAKA H, et al.- Diesel exhaust particles induce local IgE production in vivo and alter the pattern of IgE messenger RNA isoforms. *J.Clin. Invest*, 1994, 94(4), p1417-1425.
- [51] DIAZ-SANCHEZ D, TSIEN A, FLEMING J, et al.- Combined diesel exhaust particulate and ragweed allergen challenge markedly enhances human in vivo nasal ragweed-specific IgE and skews cytokine production to a T helper cell 2-type pattern. *J.Immunol*, 1997, 158, p2406-2413.
- [52] SALVI S.S, NORDENHALL C, BLOMBERG A, et al.- Acute exposure to diesel exhaust increases IL-8 and GRO-alpha production in healthy human airways. *Am. J.Respir. Crit. CareMed*, 2000, 161(2), p550-557.
- [53] DIAZ-SANCHEZ D, GARCIA M.P, WANG M, et al.- Nasal challenge with diesel exhaust particles can induce sensitization to a neoallergen in to human mucosa. *J.Allergy Clin. Immunol*, 1999, 104(6), p1183-1188.
- [54] STEERENBERG P.A, ZONNENBERG J.A.J, DORMANS J.A.M.A, et al.- Diesel exhaust particles induced release of interleukin 6 and 8 by (primed) human bronchial cells (BEAS 2B) in vitro. *Exp.lung. Res*, 1998,24, p85-100.
- [55] OHTOSHI T, TAKIZAWA H, OKAZAKI H, et al.- Diesel exhaust particles stimulate human airway epithelial cells to produce cytokines relevant to airway inflammation in vitro. *J.Allergy Clin.Immunol*, 1998, 101, p778-785.

- [56] BAYRAM H, DEVALIA J.L, SAPSFORD R.J, et al.- The effect of diesel exhaust particles on cell function and release of inflammatory mediators from human bronchial epithelial cells in vitro. *Am. J.Respir. Cell Mol. Biol*, 1998,18, p441-448.
- [57] DEVALIA J.L, BAYRAM H, ABDELAZIZ M.M, et al.- Differences between cytokine release from bronchial epithelial cells of asthmatic patients and non-asthmatic subjects: effect of exposure to diesel exhaust particles. *Int. Arch. Allergy.Immunol*, 1999, 118, p437-439.
- [58] HASHIMOTO S, GON Y, TAKISHITA I, et al.- Diesel exhaust particles activate p38 MAP kinase to produce interleukine 8 and RANTES by human bronchial epithelial cells and N-acetylcysteine attenuates p38 MAP kinase activation [In process Citation]. *Am. J. Respir. Crit. Care Med*, 2000, 161(1), p280-285.
- [59] PEKKANEN J, BRUNNER E.J, ANDERSON H.R, et al.- Daily concentrations of air pollution and plasma fibrinogen in London. *Occup. Environ. Med*, 2000, 57, p818-822.
- [60] Air ambiant – Détermination d'un indice de fumée noire NF X43-005 AFNOR, Paris, novembre 1995.
- [61] WATANABE N, OONUKI Y.- Inhalation of diesel engine exhaust affects spermatogenesis in growing male rats. *Environmental Health Perspectives*, 1999, 107(7), p539-544.
- [62] YOSHIDA S, SAGAI M, OSHIO S, UMEDA T, et al.- Exposure to diesel exhaust affects the male reproductive system of mice. *International Journal of Andrology*, 1999, 22, p307-315.
- [63] Valeurs limites d'exposition professionnelle aux agents chimiques en France, ND 2098, INRS, Paris, 2005.
- [64] La détection des gaz et vapeurs dans l'atmosphère des locaux de travail, ED 894, INRS, Paris, 2002.
- [65] Verfahren zur Bestimmung von organischen stoffen im Feinstaub – Anwendbar für partikelförmige. Diesel motoremissionen. (Procédé de détermination de substances organiques dans la poussière fine – applicable aux particules émises par les moteurs diesel) ZH 1/120.44. Berufsgenossenschaften anerkannte Analysenverfahren Feststellung der Konzentration krebserzeugender Arbeitstoffe in der luft am Arbeitsplatz. Cologne, Carl Heymanns, 1995.
- [66] National Institute Occupational Safety and Health (NIOSH): Elemental Carbon (diesel exhaust) 5040. In NIOSH Manuel of Analytical Methods, 4th Ed, Cincinnati, Ohio,1996.
- [67] M. GRENIER, K. BUTLER, Méthode d'échantillonnages et d'analyse des poussières combustibles respirables. Ressources naturelles Canada Rapport de division MMSL 96-029(TR), CANMET, Laboratoire des Sciences Minières et Minérales.

- [68] Evaluation de l'exposition professionnelle. Méthodes de prélèvement et d'analyse de l'air. METROPOL. Méthode 0038. INRS, CD-ROM 4 ou site <http://www.inrs.fr>, rubrique base de données.
- [69] TRK-Werte, TRGS 900 (2001): Threshold limits Values. Publications of the Federal Institute for Occupational Safety and health (BAUA), Wirtschafverlag NW, Bremerhaven.
- [70] SUVA (2001) Publication n° 1903: Occupational Exposure Limits 2001.
- [71] Threshold Limits Values for Chemical Substances in the Work Environment. 2002. Notice of Intended Changes (for 2002). American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH), Cincinnati, Ohio.
- [72] GUILLEMIN M, CACHIER H, CHINI C, DABILL D, DAHMANN D, DIEBOLD F, FISCHER A, FRICKE H.H, GROVES J.A, HEBISCH R, HOUPILLART M, ISRAEL G, MATTENKLOTT M, MOLDENHAUER W, SANDINO J.P, SCHLUMS C, SUTTER E, TUCEK E.- International Round Robin Tests on the measurement of carbon in diesel exhaust particulates. International Archives of Occupational and Environmental Health, 70, 1997, p161-172.
- [73] GUILLEMIN M, PERRET V, DABILL D, GROSJEAN R, DAHMANN D, HEBISCH R.- Further Round – Robin Tests to improve the comparability between laboratories of measurement of carbon in diesel soot and in environmental samples. International Archives of Occupational and Environmental Health, 74, 2001, p139-147.
- [74] HEBISCH R, DABILL D, DAHMANN D, DIEBOLD F, GEIREGAT F, GROSJEAN R, MATTENKLOTT M, FERRET V, GUILLEMIN M.- Sampling and analysis of carbon in diesel exhaust particulates - an international comparison. International Archives of Occupational and Environmental Health, 76, 2003, p137-142.
- [75] Air des lieux de travail – Dosage des matières particulaires émises par les moteurs diesel – Exigences générales NF EN 14530, 2004.
- [76] Water in diesel combustion. Diesel Net Technical Guide. Ecopoint Inc. 2002.
- [77] Song C.: An Overview of New Approaches to Deep Desulfurization for Ultra-Clean Gasoline, Diesel Fuel and Jet Fuel, Catal. Today, 86, 211(2003)
- [78] Korsten Hans, Hoffmann U.: Three – Phase Reactor Model for Hydrotreating in Pilot Trickle– Bed Reactors “ AICHE. J, 42, No.5, May (1996).
- [79] Yamata H., Goto Sh.: Advantages of Counter-Current Operation for Hydrodesulfurization in Trickle bed Reactors, Korean J.Chem.Eng.21 (4), 773-776(2004)
- [80] Chowdhury R., Pedernera E. and Reimert R.: Trickle Bed Reactor Model For Desulfurization and Dearomatization of Diesel, AICHE J., 48,126(2002)

- [81] Froment G. F., Depauw Cuy A., Vanrysselberghe V.: Kinetic Modeling and Reactor Simulation in Hydrodesulfurization of Oil Fractions, *Ind. Eng. Chem. Res*, 33, P.2975 – 2988 (1994)
- [82] Vanrysselberghe V., Froment G.F.: Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene on a CoMo/Al₂O₃ Catalyst: Reaction Network and Kinetics, *Ind.Eng.Chem.Res*, 3, 3311-3318, (1996)
- [83] Avraam Dimitrios G., Vasalos Iacovos A.: HdPro a Mathematical Model of Trickle – bed Reactors for the Catalytic Hydroprocessing of Oil Feedstocks, *Catalysis Today* 79-80;275-283;(2003)
- [84] Vanrysselberghe V., Froment G.F.: Kinetic Modeling of Hydrodesulfurization of Oil Fractions: Light Cycle Oil, *Ind, Eng. Chem. Res*, 37, 4231 – 4240, (1998).
- [85] Yao Wang, Zhongchao Sun, Anjie Wang, Lifeng Ruan, Mohong Lu, Jing Ren, Xiang Li,Chu Li, Yongkang Hu, and Pingjing Yao: Kinetics of Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene Catalyzed by Sulfided Co-MOo/MCM-41 *Ind , Eng. Chem. Res*, 43,2324-2329 (2004)
- [86] Lapas A.A., Budisteanu R., Drakaki K., Vasalos I.A.: Production of Low Aromatics and Low Sulphur Diesel in Hydrodesulfurization (HDS) Pilot Plant Unit: Global Nest: the *Int. J.* Vol 1,No 1, pp 15-22, (1999)
- [87] Laredo, G. C. and Cortes, C. Kinetics of hydrodesulfurization of dimethyldibenzothiophenes in a gas oil narrow-cut fraction and solvent effects. *Applied Catalysis A: General* 252: 295-304. . (2003)
- [88] Jean Cosyns, German Martino, "Hydrogénation des hydrocarbures", *Techniques de l'ingénieur*, J5500, (1997).
- [89] Takashi Fujikaa, Hiroshi Kimura, Kazuyuki Kiriyaama, Kazuhiko Hagiwara, "Development of ultra-deep HDS catalyst for production of clean diesel fuels", *Catalysis Today*, Vol. 111, (2006), PP. 188-193.
- [90] S. Ramirez, C. Cabreara, C. Aguilar, H. Vaca, P. Vega, R. Agueda, A. Garcia, R. Santiago, P. Schacht, "Two stages light gasoil hydrotreating for low sulfur diesel production", *Catalysis Today*, Vol. 98, (2004), PP. 323-332.
- [91] Gustavo Marroquin-Sanchez, Jorge Ancheyta-Juarez, "Catalytic hydrotreating of middle distillates blends in a fixed-bed pilot reactor", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 207, (2001), PP. 407-420.
- [92] Jorge Ancheyta-Juarez, Enrique Aguilar-Rodriguez, Daniel Salazar-Sotelo, Gustavo Marroquin-Sanchez, German Quiroz-Sosa, Miguel Leiva-Nuncio, "Effect of hydrogen sulphide

on the hydrotreating of middle distillates over Co-Mo/Al₂O₃ catalyst", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 183, (1999), PP. 265-272.

[93] Jorge Ancheyta, Sergio Sanchez, Miguel A. Rodriguez, "Kinetic modeling of hydrocracking of heavy oil fractions : A review", *Catalysis Today*, Vol. 109, (2005), PP 76-92.

[94] L. Finot, " Modélisation cinétique de réactions test d'hydrotraitement sur catalyseurs cobalt-molybdène supportés sur alumine", thèse de l'université de Caen, 1999.

[95] S. A. Giraldo, M. H. Pinzon, A. Centeno, "Behavior of catalysts with rhodium in simultaneous

[96] hydrodesulfurization and hydrogenation reactions", *Catal Today*, vol. 133-135, p. 239-243, 2008.

[97] J. Ancheyta-Jurez, E. guilar-Rodríguez, D. Salazar-Sotelo, G. Betancourt-Rivera, G. Quiroz-Sosa, in *Studies in Surface Science and Catalysis Hydrotreatment and hydrocracking of oil fractions*, Proceedings of the 2nd International Symposium/7th European Workshop, B. Delmon, Ed. (Elsevier, 1999).

[98] J. Chen and Z. Ring, "HDS reactivities of dibenzothiophenic compounds in a LC-finer LGO and H₂S/NH₃ inhibition effect", *Fuel*, vol. 83, n°3, p. 305-313, 2004.

[99] N. Guernalec, T. Cseri, P. Raybaud, C. Geantet, M. Vrinat, "Influence of H₂S on the hydrogenation activity of relevant transition metal sulfides", *Catal Today*, vol. 98, n°1-2, p. 61-66, 2004.

[100] A. Pinheiro, "Influence des composés oxygénés issus de la biomasse lignocellulosique et de leurs produits d'hydrodéoxygénation sur les cinétiques des réactions d'hydrotraitement de gazoles", thèse de l'université Université Claude Bernard Lyon I, 2008

[101] G. C. Laredo, J. A. De los Reyes, J. L. Cano, J. J. Castillo, "Inhibition effects of nitrogen compounds on the hydrodesulfurization of dibenzothiophene", *Applied Catalysis A General*, vol. 207, n°1-2, p. 103-112, 2001.

[102] R. Prins et al., "Mechanisms of hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation", *Catal Today*, vol. 111, n°1-2, p. 84-93, 2006.

[103] M. Egorova and R. Prins, "Mutual influence of the HDS of dibenzothiophene and HDN of 2-methylpyridine", *Journal of Catalysis*, vol. 221, n°1, p. 11-19, 2004.

[104] A. Niquille-Rothlisberger and R. Prins, "Influence of nitrogen-containing compounds on the hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene over Pt, Pd, and Pt-Pd on amorphous silica-alumina catalysts", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 46, n°12, p. 4124-4133, 2007.

- [105] Uzio, D., Marchal-George N., Bouchy, C., and Picard, F., "Catalyseurs partiellement cokés utilisables dans l'hydrotraitement des coupes contenant des composés soufrés et des oléfines", n°US Patent 20040226863, 2003.
- [106] P. G. Moses, B. Hinnemann, H. Topsøe, J. K. Nørskov, "The hydrogenation and direct desulfurization reaction pathway in thiophene hydrodesulfurization over MoS₂ catalysts at realistic conditions: A density functional study", *Journal of Catalysis*, vol. 248, n°2, p. 188-203, 2007.
- [107] G. F. Froment, "Modeling in the development of hydrotreatment processes", *Catal Today*, vol. 98, n°1-2, p. 43-54, 2004.
- [108] H. Topsøe, "The role of Co-Mo-S type structures in hydrotreating catalysts", *Applied Catalysis A General*, vol. 322, p. 3-8, 2007.
- [109] B. Delmon, "New Technical Challenges and Recent Advances in Hydrotreatment Catalysis - A Critical Updating Review", *Catalysis Letters*, vol. 22, n°1-2, p. 1-32, 1993.
- [110] P. Da Silva, "Influence de la taille des particules de MoS₂ supportées sur alumine sur l'activité et la sélectivité des réactions de l'hydrotraitement", thèse de l'université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 1998
- [111] N.H.Sweed , R.Demmin, and H.Ryu, "Low Sulfur Technology", *Hydrocarbon engineering*, vol. 2002.
- [112] Topsøe, H., Clausen, B. S., and Massoth F.E., "Hydrotreating catalysis", *Science and Technology*, Berlin, Springer-Verlag. 1996.
- [113] E. Ito and J. A. R. Van Veen, "On novel processes for removing sulphur from refinery streams", *Catal Today*, vol. 116, n°4, p. 446-460, 2006.
- [114] C. Song, "An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel", *Catal Today*, vol. 86, n°1-4, p. 211-263, 2003.
- [115] Edvisson R.; Irandost S.: Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene in a Monolithic Catalyst Reactor." *Ind. Eng.Chem.Res*, 32,391, (1993)
- [116] Yao Wang, Zhongchao Sun, Anjie Wang, Lifeng Ruan, Mohong Lu, Jing Ren, Xiang Li, Chu Li, Yongkang Hu, and Pingjing Yao: Kinetics of Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene Catalyzed by Sulfided Co-MoO₃/MCM-41 *Ind , Eng. Chem. Res*, 43,2324-2329 (2004)
- [117] R.A. Sanchez-Delgado: Organometallic Modeling of the Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation Reactions. 2002
- [118] Schulz H., Bohringer W., Ousmanov F., et al., Refractory sulfur compounds in gas oils[J], *Fuel Processing Technology*, 1999, 61: 5-41

[119] Ed Palmer, Stan Polcar and Anne Wong. Clean diesel hydrotreating, Mustang Engineering, Houston, Texas. 100 PTQ Q1 2009.

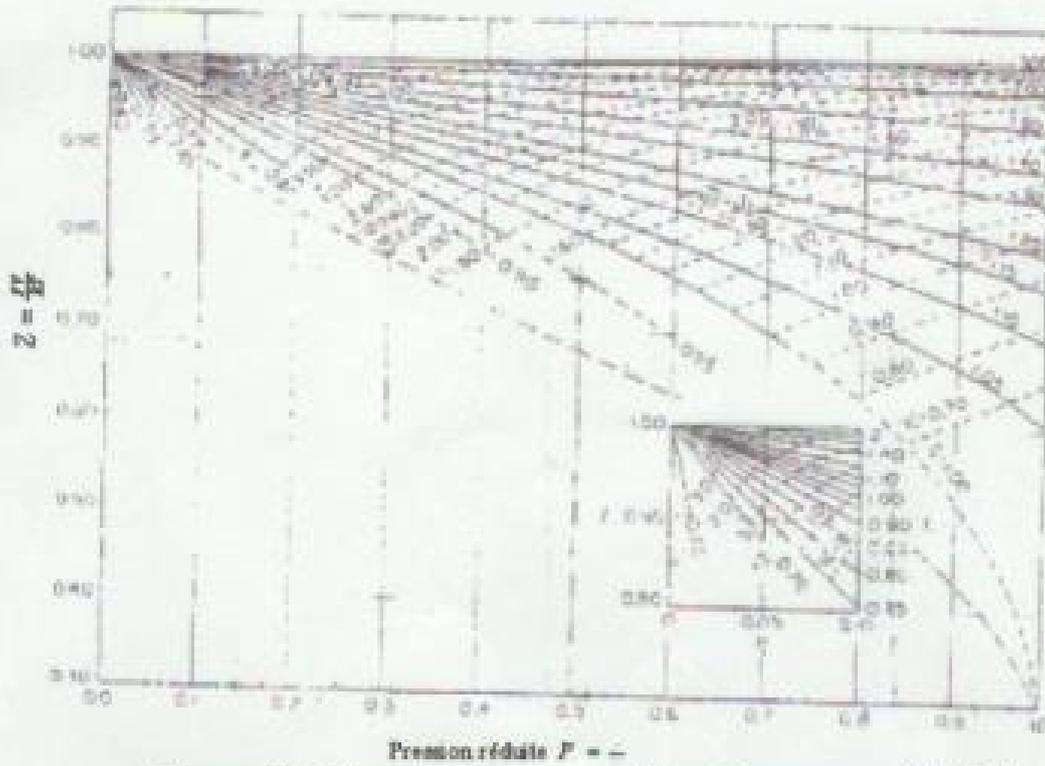
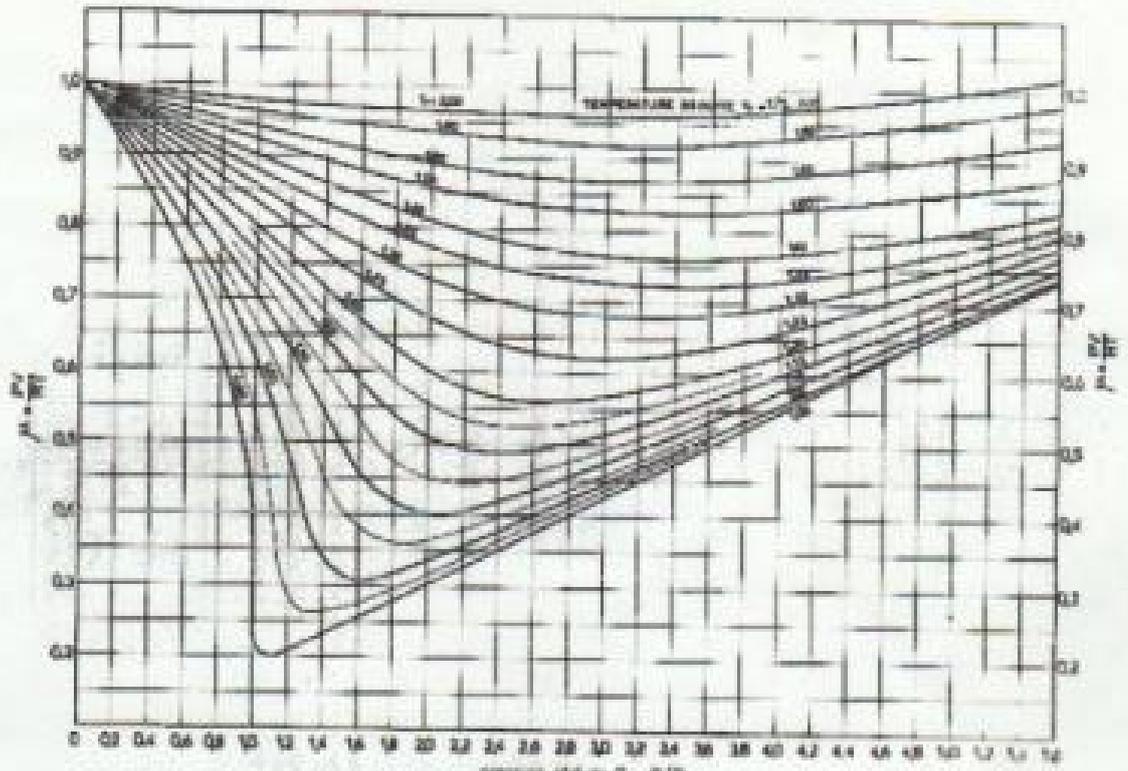


Figure II- Détermination du coefficient de compressibilité Z

خلاصة:

عملية هدرجة الديزل هي واحدة من أهم العمليات في التكرير ، فهي تساعد على تحسين خصائص وقود الديزل للحصول على المواصفات والمعايير المطلوبة . من ضمن فوائد نمذجة هذه العملية التكهن بجودة المنتوجات حسب متغيرات التشغيل (درجة الحرارة ، الضغط ، السرعة الحجمية) وتبرز فوائد هدرجة الديزل في التخفيف من نسبة الكبريت في الديزل وبالتالي حماية محركات الديزل من التآكل ولتخفيف من التلوث, ويشمل هذا البحث معالجة الديزل الجزائري للوصول إلى الخصائص الأوربية للديزل و خاصة نسبة الكبريت التي وصلت إلى 10 ppm و هذا بالقيام بمحاكاة لعملية الهدرجة وفق برنامج hysis ولقد تحصلنا على نتائج مرضية.

الكلمات الرئيسية: الديزل, الهدرجة, النمذجة, المحاكاة

Résumé :

Les normes environnementales de plus en plus sévères ont forcé au fil des ans les compagnies pétrolières à se munir d'unités de désulfuration et de dénitrification de plus en plus perfectionnées. Le but de l'unité de HDS est de diminuer considérablement les teneurs en soufre des principales coupes de la colonne atmosphérique. Autant pour respecter les normes environnementales que pour fournir des produits exempts de soufre et d'azote pour les unités de traitements suivantes. La plupart des unités en amont utilisent des catalyseurs sensibles à l'azote mais surtout au soufre. Les normes environnementales sur les quantités de soufre présentes dans les produits de raffinerie sont les suivantes : essences automobiles 30-80 ppm depuis janvier 2005; kérosène 300 ppm; diesel 500 ppm et 15 ppm à partir de mai 2006 et finalement les différents types de mazout 300 - 500 ppm. Le procédé d'hydrosulfuration du gasoil permet l'amélioration des caractéristiques du carburant diesel pour atteindre les spécifications requises et les normes de pollution. La modélisation de ce procédé permettrait, entre autres, de prévoir la qualité des produits en fonction des différentes variables opératoires (température, pression, vitesse spatiale). dans ce projet on fait la simulation du procédé d'hydrodésulfuration du gasoil algérien pour atteindre les normes européennes en utilisant la simulation par hysis.

Mots clés : hydrotraitement, gasoil, simulation par hysis, pollution du gasoil, hydrodésulfuration.

Abstract:

Provide products of sulphur and nitrogen for the following treatment units. The majority of the units upstream use catalysts sensitive to nitrogen but especially to sulphur. The environmental standards on the quantities of sulphur present in the products of refinery are as follows: automobile gasolines 30-80 ppm since January 2005; kerosene 300 ppm; diesel 500 ppm and 15 ppm as from May 2006 and finally various types of fuel oil 300 - 500 ppm. The process of hydrosulfuration of the gas oil allows the improvement of the characteristics of Diesel oil to reach the necessary specifications and the standards of pollution. The modeling of this process would allow, inter alia, to envisage the quality of the products according to the various operational variables (temperature, pressure, speed spatiale). dans this project one makes the simulation of the process of hydrodesulfurization of the Algerian gas oil to reach the European standards by using simulation by hysis.

Key words: hydro-treating, gas oil, simulation by hysis, pollution of the gas oil, hydrodesulfurization.

