

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

Faculté de Technologie
Département de Génie des procédés



Mémoire

EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE Master

Domaine : Science et Technologie Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie chimique

Présenté par

KACIMI Khoudir

AIT ABDELMALEK Amazigh

Thème

**ETUDE DE L'EFFET DE L'AJOUT DU KEROSENE ET DU
KEROFLUX®6103 SUR LE POINT D'ECOULEMENT DU GASOIL
-RAFFINERIE DE SKIKDA RA1K-**

Soutenue le 29/09/2022

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom		
M ^{me} Bouariche Zakia	Université de Béjaia	Président
M ^r ZEMBOUAI Idris	Université de Béjaia	Examineur
M ^{me} Rouba Nabila	Université de Béjaia	Encadrant
M ^{me} Zaidi Lynda	Université de Béjaia	Co-encadrant

Année Universitaire : 2021/2022

Remerciements

Je remercie Dieu le tout puissant de m'avoir donné la santé et la volonté d'entamer et de terminer ce mémoire.

Tout d'abord, ce travail ne serait pas aussi riche et n'aurait pas pu avoir le jour sans l'aide et l'encadrement de **M^{me} ZAIDI** et

M^{me} ROUBA, je les remercie pour la qualité de leurs encadrements exceptionnels, pour leurs patiences, leurs disponibilités durant la préparation de ce projet.

Mes remerciements s'adressent également à tous mes professeurs pour leurs générosités et la grande patience dont ils ont su faire preuve malgré leurs Charges académiques et professionnelles.

AU chef de service de laboratoire de la raffinerie de Skikda RA1/K pour nous à accepter a travaillé au niveau du laboratoire.

Nous voudrions aussi exprimés toute nos gratitude et nos remerciements à A tous les personnels de laboratoire de la raffinerie de Skikda RA1/K en particulier au : madame Hafida chef de salle produit finis, Monsieur BOULHOUT, RIM, ALILOU, RIADH, CHEMSSOU, ABDENOUR, MOUNIRA.

Mes profonds remerciements vont également à toutes les personnes qui monaidé et soutenu de près ou de loin.

Dédicaces

A ceux qui m'ont tout donné sans rien en retour

A ceux qui m'ont encouragé et soutenu dans mes moments les plus durs

Et à ceux qui je dois tant d'amour

A mes parents, pour leur patience et leur support affectifs.

*A mes frères: **abdelghani, Abdelatif, sofiane, koussila ,ghilas et mahaidine***

*A ma chère sœur à qui je souhaite tout le bonheur du monde : **Latifa**.et ses*

*enfants :**Djahid et Youcef et Hanni***

*A mes meilleurs amis : **nassim, massinissa, mouloud, bezza , isshak, ahmed .et***

nawal ,RIM,karim,mahdi,Abdenmour ,Faiçal ,hamza,seddik ,brahim

,latamane ,I109

Et surtout ma section sans exception, ainsi qu'à tous mes enseignants.

A

*Mon binôme **khoudir** et sa famille*

AMAZIGH

Dédicace

A l'aide d'ALLAH, le tout puissant, ce travail est achevé ;

Je dédie ce modeste travail :

A MES CHERS PARENTS

Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez depuis mon enfance et j'espère que votre bénédiction m'accompagne toujours.

Que ce modeste travail soit l'exaucement de vos vœux tant formulés, le fruit de vos innombrables sacrifices. Puisse Dieu, le Très Haut, vous accorde santé, bonheur et longue vie et faire en sorte que jamais je ne vous déçoive. Aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de l'amour dont ils ne cessent de me combler. Que Dieu leur procure bonne santé et longue vie.

A mes sœurs FATIHA et SOUAD Et mes frères SAMIR, SOFIANE, DJAAFAR, AZIZ, HAKIM.

En témoignage de mon affection fraternelle, de ma profonde tendresse et reconnaissance, je vous souhaite une vie pleine de bonheur et de succès et que ALLAH, le tout puissant, vous protège et vous garde.

Aux personnes qui m'ont toujours aidé et encouragé, qui étaient toujours à mes côtés, et qui m'ont accompagnaient durant mon chemin d'études supérieures,

Mon binôme **AMAZIGH**

Et mes chers amis, MAHDI, KARIM, NACER, BEZZA, KHALED, AKLI, HOCINE, SAAD, YOUVA (I 109).

A toute ma famille, Et mes proches. Et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que ce projet soit possible, je vous dis merci.

Khoudir

Liste des Abréviations

C	Colon	V	vessel /ballon
L /B	limite Batterie	P	pression
LIC	affichage et controle de niveau	E	Echangeur
KTU	unité traitement de kérosène	TBP	true boiling point (point d'ébullition réel)
BFW	boiling feed water (l'eau d'alimentation de chaudière)	P	Pump (pompe)
PG	pont garde	ETP	effluent treatment plante
FP	Point d'éclaire (flash point)	PP	Point d'écoulement (Pour point)
GPL	Gaz pétrole liquifié	BPA	Pump around inférieur (reflux bas de colonne)
NA	Norme Algérien	RCO	Residus column oil
ASTM	American Society for Testing and Materials		
HGO	High GasOil	LGO	Light GasOil

Liste des Figures

Chapitre I Synthèse bibliographique

Figure I.1 : Séparation des composants principaux par distillation.....11

Figure I.2 : Colonne de distillation sous vide12

Chapitre II Généralités sur le gasoil

Figure II.1: Schéma général de l'unité de distillation atmosphérique..... 20

Figure II.2 : schéma simplifié de l'action des additifs sur le gasoil.....27

Figure II.3 : BASF additif Keroflux®610328

Chapitre III Protocole expérimental

Figure III.1 : Colorimètre ASTM manuel.....36

Figure III.2 : Lecture de la densité utilisant l'aréomètre.....37

Figure III.3 : Distillateur manuel chauffage électrique.....39

Figure III.4 : mesure l'indice de cétane pour un gasoil.....41

Figure III.5 : Appareil de mesure du point d'éclair automatique vase close FLASH POINT TESTER HFP 339.....42

Figure III.6 : viscosimètre capillaire de type Cannon-Frensk Routine.....43

Figure III.7 : Appareillage de détermination de point d'écoulement par la méthode d'essai ASTM D 97.....45

Liste des tableaux

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Tableau I.1 : Composition des principaux hydrocarbures pétroliers	5
Tableau I.2 : Constituants élémentaires du pétrole.....	6
Tableau I.3 : Classifications de pétrole brut.....	7
Tableau I.4 : Alcanes légers linéaires	11

Chapitre II : Généralités sur le gasoil

Tableau II.1 : Spécifications du Kérosène.....	26
Tableau II.2 : Substance dangereuse d'après la classification selon la réglementation EC 1272 / 2008.....	30

Chapitre III : Protocole expérimental

Tableau III.1 : Fiche technique gasoil lourd (HGO).....	32
Tableau III.2 : Fiche technique gasoil léger (LGO).....	33
Tableau III.3 : Caractéristique de Kérosène.....	33
Tableau III.4 : principales caractéristiques de Keroflux®6103.....	34
Tableau III.5 :Composition des trois mélanges(M1, M2, M3).....	34
Tableau III.6 : Pourcentages volumiques des différentes formulations M3/ kérosène.....	35
Tableau III.7 :Composition des formulations préparées M3/Keroflux®6103.....	35
Tableau III.8 : Gammes de températures du bain et de l'échantillon.....	46

Chapitre IV : Résultats et discussions

Tableau IV.1 : Les caractéristiques physico-chimiques du mélange M1 comparé avec la norme Algérienne.....	47
Tableau IV.2 : Résultats de la densité et du point d'écoulement des mélanges M2 et M3 comparés avec ceux de la norme algérienne.....	49
Tableau IV.3 : Les valeurs du point d'écoulement en fonction des pourcentages du kérosène.....	50
Tableau IV.4 :Variation du point d'écoulement en fonction de la concentration de l'additifs Keroflux®6103.....	50

Sommaire

Liste des abréviations.....	I
Liste des figures.....	II
Liste des tableaux	III
Introduction.....	1

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.1.Définition de pétrole.....	3
I.2.Définition des hydrocarbures.....	3
I.3.Origine et formation de pétrole	4
I.3.1.Origine.....	4
I.3.2.Formation	4
I.4.Composition du pétrole brut.....	4
I.5.Classification du pétrole.....	6
I.5.1 Classification selon la densité.....	6
I.5.2 Classification selon la teneur en soufre	7
I.5.3 Classification selon la composition chimique	7
I.6. Propriétés physicochimiques du pétrole brut.....	7
I.6.1.Densité.....	8
I.6.2.Viscosité.....	8
I.6.3.Tension de vapeur RIED.....	8
I.6.4.Masse moléculaire.....	8
I.6.5.Teneur en soufre.....	8
I.6.6. Teneur en eau et sédiments.....	9
I.6.7. Teneur en sels.....	9
I.6.8. Point d'éclair.....	9
I.6.9. Point de trouble, point de congélation et point d'écoulement.....	9
I.7.Raffinage du pétrole brut	10
I.7.1Définition de raffinage	10
I.7.2.Etapes de raffinage de pétrole.....	10
I.7.2.1.Distillation.....	10
I.7.2.1.1.Distillation atmosphérique.....	11

I.7.2.1.2. Distillation sous vide du résidu atmosphérique.....	11
I.7.2.2. Procédés de conversion.....	12
I.7.2.2.1. Craquage thermique.....	13
I.7.2.2.2. Craquage catalytique.....	13
I.7.2.2.3. Vapocraquage (craquage à la vapeur).....	13
I.7.2.3. Procèdes de transformation des coupes légères / moyennes.....	14
I.7.2.3.1. Le reformage catalytique.....	14
I.7.2.3.1.1. Isomérisation.....	14
I.7.2.3.1.2. Cyclisation.....	15
I.7.2.3.1.3. Déshydrocyclisation.....	15
I.7.2.4. Procédés de traitement.....	15
I.7.2.5. Procédés annexes.....	15
I.7.3. Raffinage en Algérie.....	16

Chapitre II : Généralités sur le gasoil

II.1. GASOIL.....	17
II.1.1. Définition de gasoil.....	17
II.1.2. Fabrication de gasoil.....	17
II.1.3. La distillation atmosphérique.....	17
II.1.3.1. Charge de Brut/ Train-I de Préchauffage.....	17
II.1.3.2. Train de préchauffage du brut II.....	18
II.1.3.3. Train de préchauffage de brut III.....	18
II.1.3.4 Train de préchauffage de brut IV.....	18
II.1.3.5. Colonne de distillation C-1.....	18
II.1.3.5.1. Prélèvement de LGO.....	19
II.1.3.5.2. Prélèvement de HGO.....	19
II.1.4. Distillation sous vide.....	20
II.1.5. Mélangeur de HGO et LGO (blendage).....	21
II.5.1. Bilan Gasoil.....	21
II.1.6. Propriétés physico-chimiques du Gasoil.....	21
II.1.6.1. Couleur.....	21
II.1.6.2. Distillation.....	21
II.1.6.3. Densité (poids spécifique).....	22
II.1.6.4. Viscosité.....	22

II.1.6.5.Point éclair.....	22
II.1.6.6.Point d'écoulement.....	22
II.1.6.7.Indice de cétane.....	23
II.1.7.Utilisation de gasoil.....	23
II.2.Kérosène.....	24
II.2.1.Définition.....	24
II.2.2.Types du kérosène.....	24
II.2.3. Caractéristique du kérosène.....	24
II.2.4. Application Générale.....	25
II.3.Amélioration des caractéristiques à froid des gasoil.....	26
II.3.1.Sélection et constitution de la coupe Gasoil.....	26
II.3.2.Incorporation d'additifs.....	26
II.3.3.Additifs pour le carburant gasoil.....	27
II.3.4.Identification de l'additif KEROFLUX ®6103.....	27

Chapitre III : Protocole expérimental

III.1.Présentation de la Raffinerie.....	31
III.2.Echantillonnages et Prélèvements.....	32
III.2.1.Produits utilisés.....	32
III.2.1.1 Gasoil lourd.....	32
III.2.1.2Gasoil léger.....	33
III.2.1.3. Kérosène.....	33
III.2.1.4Additif Keroflux6103.....	33
III.3.Préparation des mélanges.....	34
III.4.Méthode et matériel d'analyse.....	35
III.4.1.Couleur ASTM (Visuel) (Norme ASTM D1500).....	35
III.4.2.Densité (Norme ASTM D1298-12b).....	36
III.4.3.Distillation ASTM (Norme ASTM D86-20b).....	38
III.4.4.Indice de Cétane.....	40
III.4.5.Point d'éclair (Norme ASTM D93-20).....	41
III.4.6.Viscosité cinématique (Norme ASTM D445-21ε1).....	43
III.4.7.Point d'écoulement (Norme ASTM D97b-2017).....	44

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV.1.Caractéristiques physico-chimique du mélange M1	47
IV.1.1.Couleur.....	48
IV.1.2.Densité.....	48
IV.1.3.viscosité.....	48
IV.1.4.Indice de cétane.....	48
IV.1.5.Point éclair PE	48
IV.1.6.Distillation ASTM	48
IV.1.7.Le point d'écoulement (PP).....	49
IV.2.Caractèrisation physico-chimique des mélange M2 et M3	49
VI.3.L'effet de l'ajout de kérosène et l'additif Keroflux®6103 sur le point d'écoulement dans du mélangeM3	50
IV.3.1. Effet de l'ajout de Kérosène sur le point d'écoulement du mélangeM3.....	50
IV.3.2.Effet d'ajout de l'additif Keroflux ®6103 sur le point d'écoulement du mélange M3..	50

Conclusion

Conclusion.....	51
-----------------	----

Introduction

Le pétrole, du latin Petra et oléum, soit « huile de pierre » est une roche liquide carbonée, il est aussi une huile minérale naturelle utilisée comme source d'énergie. Le pétrole est issu d'un mélange variable d'hydrocarbures (molécules composées d'atomes de carbone et d'hydrogène) associés à d'autres atomes, et de divers composés organiques piégés dans des formations géologiques particulières, principalement de soufre, d'azote et d'oxygène. La valeur d'un pétrole brut dépend de son origine géographique et de ses caractéristiques physico-chimiques propres [1].

Le raffinage du pétrole désigne l'ensemble des traitements et transformations visant à tirer du pétrole le maximum de sous-produits à haute valeur commerciale.

Le gasoil est l'un des sous produits issus du brut et qui est utilisé comme carburant pour les moteurs à combustion interne à auto-allumage et comme combustible par les secteurs domestique, industriel et artisanal. Il est souvent soumis à un traitement d'hydrodésulfuration destiné à améliorer sa stabilité. Le gasoil a un point d'éclair et un point d'écoulement qui peuvent être contrôlés afin de répondre aux normes algériennes et européennes (une combustion propre, l'absence de dépôts dans les réservoirs et un indice de cétane dans les carburants diesel assurant un bon démarrage et une bonne combustion) [2].

L'augmentation de la viscosité associée à la cristallisation des paraffines à basse température entrave le transport du gasoil dans les pipelines et durant les opérations de production et de stockage. Lorsque sa température descend en-dessous d'un certain seuil (le point d'écoulement), le gasoil est sujet à la gélification et ne coule plus dans les canalisations. D'où les spécifications commerciales du gasoil sur le marché incluent son point d'écoulement. Les solutions envisagées pour y remédier aux problèmes de la gélification c'est d'essayer d'améliorer le paramètre du point d'écoulement en utilisant des abaisseurs de température comme les additifs chimiques ou bien le kérosène.

Au niveau de la raffinerie de RA1K de Skikda, la production journalière du mélange de gasoil (gasoil léger LGO qui varie entre 70 et 80 % et gasoil lourd HGO qui varie entre 30 et 20 %) est parfois a un point d'écoulement non conforme aux exigences des normes Algériennes. Le Keroflux®6103 et le kérosène sont utilisés par cette raffinerie comme abaisseurs du point d'écoulement performants. C'est dans ce contexte que s'inscrit notre travail et qui a pour objectifs d'étudier les caractéristiques physico-chimiques du mélange gasoil ainsi que d'étudier l'effet de l'ajout du kérosène et du Keroflux®6103 sur le point d'écoulement du gasoil au niveau du laboratoire de la raffinerie RA1K de Skikda.

Ce travail comporte quatre chapitres :

- Dans le premier chapitre, on expose des généralités sur le pétrole brut, sa composition, ses différentes classifications, ses propriétés et les étapes de raffinage du pétrole.
- Dans le deuxième chapitre, on va donner les différentes spécifications physico-chimiques du gasoil et du kérosène, et aussi son comportement à basse température ainsi que le processus de gasoil dans l'unité de distillation atmosphérique, en prenant soins de bien précisé les différentes techniques d'améliorations du point d'écoulement.
- Au cours du troisième chapitre, on a présenté brièvement la raffinerie de Skikda. Les produits utilisés, les modes opératoires de la préparation de nos mélanges et les différentes analyses effectuées sur le gasoil sont décrits dans ce chapitre.
- Dans le dernier chapitre, nous avons présenté les résultats et leurs discussions.

On termine par une conclusion.

Chapitre I

Synthèse bibliographique

I.1.Définition de pétrole

Le mot pétrole est tiré du mot latin « Petra et oléum » qui signifie : « huile de roche », c'est une huile minérale naturelle combustible de couleur très foncée douée d'une odeur caractéristique plus ou moins prononcée, et d'une densité de 0.8 à 0.95.

Il est formé d'hydrocarbures constitués d'un nombre différent d'atomes de carbone et d'hydrogène et donc de molécules de taille et de structure différente, ce qui détermine leur état physique, solide, liquide, gazeux.

Donc le pétrole est un mélange de ces divers types d'hydrocarbures, et ses qualités variées considérablement selon la prédominance des uns ou des autres produits qui le composent. Le pétrole peut être extrait et raffiné pour produire des combustibles comme l'essence, le kérosène, le diesel... [2].

I.2.Définition des hydrocarbures

Les hydrocarbures sont des composés organiques constituent les éléments essentiels des pétroles contenant exclusivement des atomes de carbone « C » et d'hydrogène « H ». Le terme hydrocarbure est un terme générique qui désigne les mélanges de composés organiques présents dans des matières géologiques comme l'huile, le bitume et le charbon ou dérivés de ces matières.

En fonction de la nature de la roche dans laquelle ils sont piégés ; les hydrocarbures sont classés en deux catégories :

- ❖ Les hydrocarbures conventionnels : Regroupent des huiles minérales liquides ou Quasiment liquides, ou du gaz également appelé méthane (CH_4), qui peut être extraits de réservoirs souterrains contenant les hydrocarbures ainsi que les impuretés associées telles que du soufre et des particules métalliques, par des méthodes de forage dites «classiques» ;
- ❖ Les hydrocarbures non conventionnels : nous considérons un hydrocarbure comme non-conventionnel dès lors que :
 - Ses caractéristiques physiques et de stockage impliquent un coût élevé de Production (>40\$/b).
 - Les risques ou impacts environnementaux associés sont élevés.
 - Il est stocké dans une roche compacte qui impose l'utilisation de la fraction hydraulique [3].

I.3.Origine et formation de pétrole

I.3.1.Origine

Le pétrole provient de la décomposition de végétaux et d'organismes marins, accumulés sous la surface de la Terre. Il y a plusieurs millions d'années, les restes de nombreux organismes marins se sont déposés au fond des océans. Avec le temps ils se sont accumulés et se sont mélangés à la boue et au limon pour former des couches de sédiments riches en matière organique : le kérogène [4].

Le kérogène provient de la décomposition des matières organiques par des bactéries. Le kérogène est disséminé dans une masse minérale (la "roche_mère") sous forme de petits filets. Les sédiments s'enfoncent lentement dans le sol, sous l'effet de la tectonique_des_plaques (les Mouvements de convection de la croûte terrestre). Sous l'effet de la compression due aux fortes profondeurs, ces couches de sédiments se sont transformées en roche. Avec l'augmentation de l'épaisseur de ces couches de sédiments et des apports de chaleur géothermique , la température s'est élevée et a entraîné une décomposition des matières organiques en substances plus simples : les hydrocarbures [5].

I.3.2.Formation

Relativement léger, le pétrole brut a tendance à remonter naturellement vers la surface de la Terre. Il migre lentement à travers des couches géologiques poreuses. Lorsqu'il rencontre des roches imperméables, une accumulation se forme (d'où le nom d'origine du pétrole, *Petra oléum*, huile de roche). Dans les poches de pétrole ainsi constituées, du gaz naturel (plus léger) s'accumule dans la partie supérieure. Les roches des parties inférieures d'un gisement remplies d'eau.

Les gisements importants de pétrole sont très localisés : l'essentiel des réserves se trouve dans les environs du Golfe Persique. On trouve aussi d'autres gisements importants sous la mer, et ceux-ci sont plus éparpillés [6].

I.4.Composition du pétrole brut

Le pétrole est un mélange complexe majoritairement constitué d'hydrocarbures (93 à 99 % en masse) mais également de composés organique soufrés (0,01 à 6 % en masse) , azotés (0,05 à 0,5% en masse) ,oxygénés (0,1 à 0,5 % en masse) et de certains métaux (0,005 à 0,015% en masse), tels que le vanadium .Il est composé d'un continuum de molécules hydrocarbonés pouvant comportes de quelques unités à plus d'une centaine d'atomes de carbone [7.8].

Les progrès récents de la spectrométrie de masse à ultra-haute résolution ont permis d'identifier plus de 17 000 composants chimiques distincts et le terme de pétroleomique est inventé pour exprimer cette complexité récemment découverte [9].

Les hydrocarbures pétroliers contiennent principalement des molécules composées d'atomes de carbone et d'hydrogène. Il s'agit d'alcane non cyclique (ou paraffines), des cycloalcanes (ou naphènes), d'alcènes (ou oléfines) et d'hydrocarbures aromatiques [10].

Tableau 1.1 : Composition des principaux hydrocarbures pétroliers [11].

Désignation courante	Désignation officielle	Exemples	Formule globale
Paraffiniques	Alcane Simple liaisons entre les carbones saturés en chaîne ouverte droite.	Méthane, éthane, propane ...	$C_n H_{2n+2}$
Iso-paraffiniques	Alcane isomères saturé en chaîne ouverte ramifiée.	Iso-propane, Isobutane ...	$C_n H_{2n+2}$
Cycliques ou naphéniques	Cyclane Saturé en chaîne fermée	Cyclopropane, cyclobutane...	$C_n H_{2n}$
	Cyclènes Chaîne fermée avec des doubles liaisons entre les carbones.		
	Cyclynes chaînes fermée avec des triples liaisons entre les carbones.		
Aromatiques	Cycle insaturé à six atomes de carbone	benzène	$C_n H_{2n}$
Olefines ou ethyliniques	Alcènes Double liaison entre les carbones	Ethylène, propène, butane	$C_n H_{2n}$
Alcynes ou Aceteliniques	Alcynes Triple liaisons entre les carbones.	Acétylène ou éthyne	$C_n H_{2n-2}$

D'autres constituants mineurs sont également présents dans les hydrocarbures pétroliers, comme des métaux ((dont 75% en masse du nickel et de vanadium); on peut aussi trouver le Sodium, Calcium, Magnésium, Aluminium, et le fer) et les composés polaires qui contiennent de l'azote, du soufre ou de l'oxygène. Les molécules polaires de faible masse moléculaire sont appelées des résines, les plus lourdes étant regroupées sous l'appellation d'asphaltènes. [12]

La composition élémentaire des hydrocarbures pétroliers est présentée dans le tableau I.2.

Tableau I.2 : Constituants élémentaires du pétrole.

Elément	% en masse
Carbone	83-87
Hydrogène	10-14
Soufre	0,01-6
Oxygène	0,1-1,5
Azote	0,1-1,5
Métaux	0,05-0,015

I.5. Classification du pétrole

Tout processus de formation est unique : un gisement de pétrole contient un mélange d'hydrocarbures qui le caractérise selon l'histoire géologique de la zone où il s'est développé. La provenance géographique est donc un des critères de classification du pétrole (Golfe Persique, Mer de Nord, Venezuela, Nigéria, etc.). Toutefois, pour établir des comparaisons entre différents sites, d'autres critères existent. Les plus importants sont les mesures de la viscosité et de la teneur en soufre du pétrole brut [13].

I.5.1 Classification selon la densité

$$\text{Densité API} = \frac{141,5}{D(60^{\circ}F)} - 131,5 \quad \text{EqI.1}$$

- Selon la viscosité, quatre types de gisements sont définis (léger, moyen, lourd ou extra-lourd et bitume). Plus le pétrole brut est visqueux, plus il est « lourd ».

- **Pétrole léger** : l'aspect du pétrole brut se rapproche de celui du gazole. Les gisements sahariens présentent cette caractéristique.

1. le pétrole léger : le degré API est supérieur à 31,1.

- **Pétrole moyen** : la viscosité du pétrole brut est intermédiaire entre le pétrole léger et le pétrole lourd. Il s'agit par exemple des gisements du Moyen-Orient.

2. le pétrole moyen : le degré API est compris entre 22,3 et 31,1.

- **Pétrole lourd ou extra-lourd** : le pétrole brut ne coule pratiquement pas à température ambiante. Les gisements d'Amérique du sud en sont un exemple.

3. le pétrole lourd : API est compris entre 10 et 22,3.

4. le pétrole extra lourd : API est inférieur à 10.

• **Bitume** : le pétrole brut est très visqueux voire solide à température ambiante. Les principales réserves de ce type se trouvent au Canada.

Cette propriété est importante pour déterminer la rentabilité de l'exploitation. En effet, un pétrole peu visqueux ou léger est plus facile à extraire et à traiter qu'un pétrole lourd.

• La teneur en soufre distingue le pétrole brut soit en doux (faible teneur en soufre) soit en sulfuré dans le cas contraire. Des gisements de pétrole doux sont notamment trouvés en Afrique, ceux de pétrole sulfuré en Amérique du Nord [14].

I.5.2 Classification selon la teneur en soufre :

Les pétroles avec une faible teneur en soufre (inférieur à 0,5% en poids) sont qualifiés de « doux », au-delà les pétroles sont qualifiés de « sulfuré ». Ceci est important car le soufre est un « polluant- corrosif et poison » que les raffineurs doivent retirer. Ceci est un coût et il diminue donc la valeur du brut [13].

- Classe A : pétrole peu sulfureux %S inférieur ou égal 0,5%
- Classe B : pétrole sulfureux $0,5 < \%S < 2\%$
- Classe C : pétrole très sulfureux %S supérieur à 2%

I.5.3 Classification selon la composition chimique :

- Pétroles paraffiniques : le % des hydrocarbures paraffiniques est supérieur à 50%.
- Pétroles naphthéniques : le % des hydrocarbures naphthéniques est supérieur à 50% dans le brut.
- Pétroles aromatiques : le % des hydrocarbures benzéniques est supérieur à 35%. [12]

Tableau I.3 : Classifications de pétrole brut.

Nom de pétrole	Densité API	Teneur en soufre (% du poids)	Appellations
Brent	38	0,4	Léger doux
WEST-Texas intermédiation	36,4	0,48	Léger doux
Dubaï	31	2	Moyen sulfuré
West Texas Sour	30,2	1,5	Moyen sulfuré
Alaska North sloop	24,8	1,04	Moyen sulfuré

I.6. Propriétés physicochimiques du pétrole brut

Le pétrole est un liquide noir visqueux avec des reflets verdâtres ; il est généralement plus léger que l'eau.

Le pétrole est un mélange de milliers d'hydrocarbures différents, il est caractérisé par plusieurs propriétés physiques citons :

- La masse molaire (150-300) g/mol.
- La densité (0,8-0,9).
- Le pouvoir calorifique et la température de congélation qui sont fonction de la teneur et de la nature des hydrocarbures qu'il contient.

I.6.1.Densité

C'est le rapport de la masse d'un corps au volume qu'il occupe. Elle est donnée généralement à 15 °C pour les produits pétroliers. La valeur de la densité des Pétroles bruts est déterminée à l'aide d'un aéromètre, et la Connaissance de cette valeur est très utile pour effectuer des bilans massiques [9].

L'aréomètre est un instrument permettant de mesurer la concentration d'un liquide ou la Densité d'un brut [15].

I.6.2.Viscosité

La viscosité est le pouvoir caractéristique des fluides de résister au déplacement d'une partie de fluide par rapport à l'autre. Elle est déterminée par la mesure de temps d'écoulement du pétrole brut dans le tube capillaire de longueur donnée, à une température bien déterminé : c'est la viscosité cinématique.

La mesure de la viscosité des pétroles bruts à différentes températures, est particulièrement importante pour le calcul des pertes de charge dans les pipelines, les tuyauteries et les conduites de raffineries, ainsi pour la spécification des pompes et des échangeurs. La viscosité d'un pétrole parafiniques augmentera rapidement si la température baisse ; par contre, pour les bruts naphthéniques ou mixtes, l'accroissement de la viscosité sera plus progressive [6.8].

I.6.3.Tension de vapeur RIED

C'est la pression des vapeurs développées par un volume déterminé de pétrole brut à 100°F. Et sa valeur est exprimée en g/cm². La mesure de la tension de vapeur RIED des pétroles bruts permet d'estimer la teneur en hydrocarbures légers [16.17].

I.6.4.Masse moléculaire

La masse moléculaire est la plus importante caractéristique physico-chimique de toute substance, ce paramètre présente un intérêt particulier, car il fournit la valeur moyenne de la masse moléculaire des corps constituants telle ou telle fraction pétrolière.

Dans la pratique analytique pour la mesure de la masse moléculaire, on emploie les méthodes Cryoscopiques, ébullioscopique, et plus rarement osmométriques [18].

I.6.5.Teneur en soufre

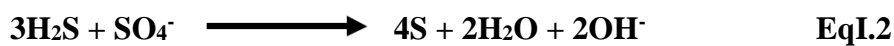
Les pétroles bruts contiennent des hydrocarbures sulfurés, de l'hydrogène sulfuré dissous, et parfois même du soufre en suspensions. D'une manière générale, la teneur en soufre

total d'un brut est comprise entre 0,05 et 5% en poids, rapports qui s'accordent avec la teneur en soufre des débris organique qui sont à l'origine des pétroles bruts.

• Origine du soufre

Le soufre provient principalement de la décomposition des débris organiques et l'on observe qu'au cours du temps et de l'enfouissement. Les pétroles bruts perdent leur soufre sous forme H₂S.

H₂S ainsi formé peut réagir sur les sulfates ou les constituants de la roche magasin pour former du soufre (équation II.2) qui reste en suspensions ou qui, suivant les conditions de pression, de température, et de la période de formation du gisement, peut réagir avec les hydrocarbures pour donner des composés sulfurés [11].



I.5.6. Teneur en eau et sédiments

Les sédiments qui se trouvent dans le pétrole brut sont de fines particules de sable, de boue de forage, de débris de roches, de métaux sous forme de minerais ; ou à l'état libre comme le fer, le cuivre, le plomb, le nickel... etc.

Il présente aussi une grande importance pour les exploitants et les raffineurs afin d'éviter la détérioration des équipements (corrosion, érosion, dépôts, bouchage, ...etc.) [19].

I.6.7. Teneur en sels

Le pétrole brut contient toujours des sels en plus d'autres impuretés. Ces sels se produisent principalement sous forme dissoute dans l'eau et parfois aussi sous forme cristalline dans le pétrole brut. En raison des effets corrosifs des sels sur les métaux, des dommages peuvent être causés aux pipelines et des équipements en aval, il est donc essentiel dans les centres de production et les raffineries de réduire la teneur en sel et en eau du pétrole brut [19].

I.6.8. Point d'éclair

Le point d'éclair est défini comme étant la température minimale à laquelle les hydrocarbures légers dégagés d'un échantillon de brut s'enflamment au contact d'une flamme. La mesure de point d'éclair des pétroles bruts permet d'estimer la teneur en hydrocarbures légers, et aussi c'est un paramètre important à connaître lors de la manipulation (remplissage et vidange des citernes et des bacs par exemple) notamment ce qui concerne les conditions de stockage et de sécurité [20].

I.6.9. Point de trouble, point de congélation et point d'écoulement

Le point de trouble est la température à laquelle apparaît un louchissement ou voile laiteux, dû à la formation de microcristaux. Le point de congélation est la température à laquelle

un liquide cesse de s'écouler sous une faible force. Le point d'écoulement est la température à laquelle le produit devient fluide après solidification prolongée.

Le point de congélation caractérise soit la teneur en paraffines des huiles, soit la teneur en Hydrocarbures à haut point de congélation des autres produits. Les points de troubles et D'écoulement permettent d'apprécier les limites de températures à respecter dans la mise en Œuvre des produits, en particulier pour leur pompage en hiver [17 .21].

I.7.Raffinage du pétrole brut

I.7.1Définition de raffinage

Le raffinage du pétrole désigne l'ensemble des traitements et transformations visant à tirer du pétrole le maximum de produits à haute valeur commerciale. Selon l'objectif visé, en général, ces procédés sont réunis dans une raffinerie. La raffinerie est l'endroit où l'on traite le pétrole pour extraire les fractions commercialisables.

Le pétrole, qui est un mélange de différents produits hydrocarbonés, pour être utilisable dans les différentes branches de l'industrie et des moteurs à combustion, doit subir une série de traitements divers. Très souvent, la qualité d'un brut dépend largement de son origine. , sa couleur, sa viscosité, sa teneur en soufre, son point d'écoulement, sa teneur en minéraux varient. Aussi, la structure de chaque raffinerie doit tenir compte de tous ces facteurs [22].

I.7.2.Etapes de raffinage de pétrole

I.7.2.1.Distillation

La distillation est un procédé qui consiste à séparer les différents composants d'un mélange liquide en fonction de leur température d'ébullition. Quand on chauffe un liquide constitué de plusieurs produits, la vapeur qui s'échappe au commencement de la distillation comporte une majorité du produit le plus volatil, appauvrissant ainsi le mélange initial. Cette vapeur est collectée, et en se refroidissant, retrouve sa forme liquide : ce liquide est enrichi en composants les plus volatils, mais il n'est pas pur. Le pétrole est constitué du mélange d'un nombre très élevé de produits ; on ne cherche donc pas à obtenir des produits purs, mais plutôt des "coupes", c'est-à-dire des mélanges plus simples, constitués de produits aux caractéristiques homogènes, qui par la suite subiront un traitement adapté à leur famille, en vue de fabriquer un certain type de produits. C'est donc l'opération essentielle et initiale que subit le pétrole en arrivant à la raffinerie.

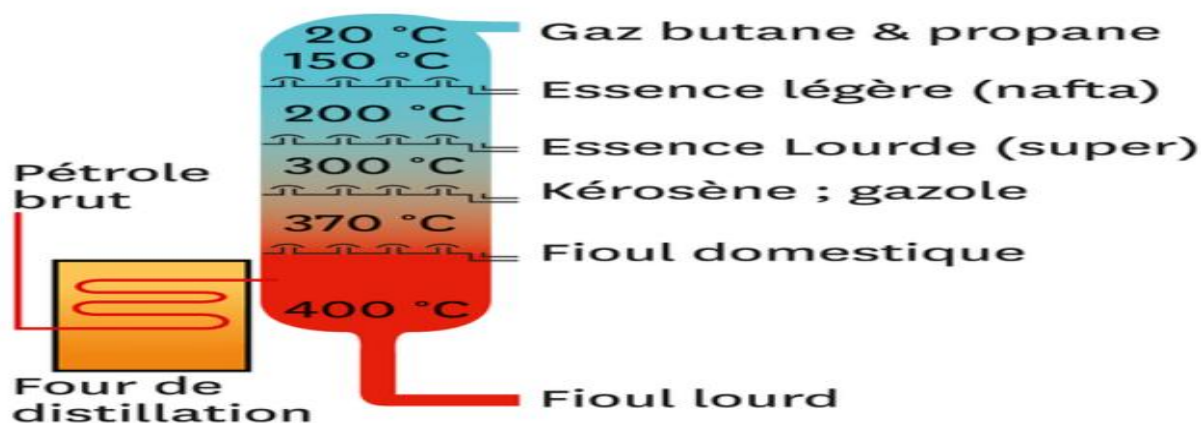


Figure I.1 : Séparation des composants principaux par distillation.

I.7.2.1.1. Distillation atmosphérique

On chauffe le pétrole dans une colonne fermée qu'on appelle la colonne de distillation atmosphérique et grâce à la différence de température d'ébullition des composants en présence et avec la vaporisation des fractions plus ou moins légères, on recueille à différents niveaux de la colonne des fractions de produits légers, intermédiaires, moyens et lourds.

La distillation atmosphérique se fait dans une colonne munie d'un certain nombre de plateaux perforés et munis de clapets, en général de 30 à 50 plateaux, conduisant à une distillation fractionnée [23].

Tableau I.4 : Alcanes légers linéaires [23].

Nom	T EB °C	Formule
Methane	-161,4	CH ₄
Ethane	-88,6	C ₂ H ₆
Propane	-42,2	C ₃ H ₈
Butane	-0,5	C ₄ H ₁₀
Pentane	36,3	C ₅ H ₁₂
Hexane	69	C ₆ H ₁₄

Chaque hydrocarbure pur possède des caractéristiques chimiques et physiques spécifiques. Le tableau I.4 montre les températures d'ébullition des alcanes linéaires légers, très courants dans le pétrole quelle que soit sa provenance.

I.7.2.1.2. Distillation sous vide du résidu atmosphérique

La distillation sous vide est une étape complémentaire de la distillation primaire. En effet, le résidu atmosphérique contient les molécules avec un point d'ébullition supérieur à 340-380 °C. Au-delà de cette gamme de température, les molécules commencent à subir des réactions de craquage thermique avant de s'évaporer. C'est pourquoi, la distillation du résidu

atmosphérique est effectuée sous pression réduite. Cette opération permet de récupérer en tête de colonne, Le distillat sous vide (DSV) qui sera ultérieurement soumis à des procédés de conversion pour obtenir des produits valorisables. La fraction non distillée correspond à la coupe résidu sous vide (RSV) que contient la majeure partie des impuretés de brut , comme le soufre ,l'azote, les métaux . Le RSV peut être utilisé dans la fabrication des bitumes, la production de fuels lourds ou comme charge des procédés de conversion, comme l'hydro conversion, la viscoréduction [24].

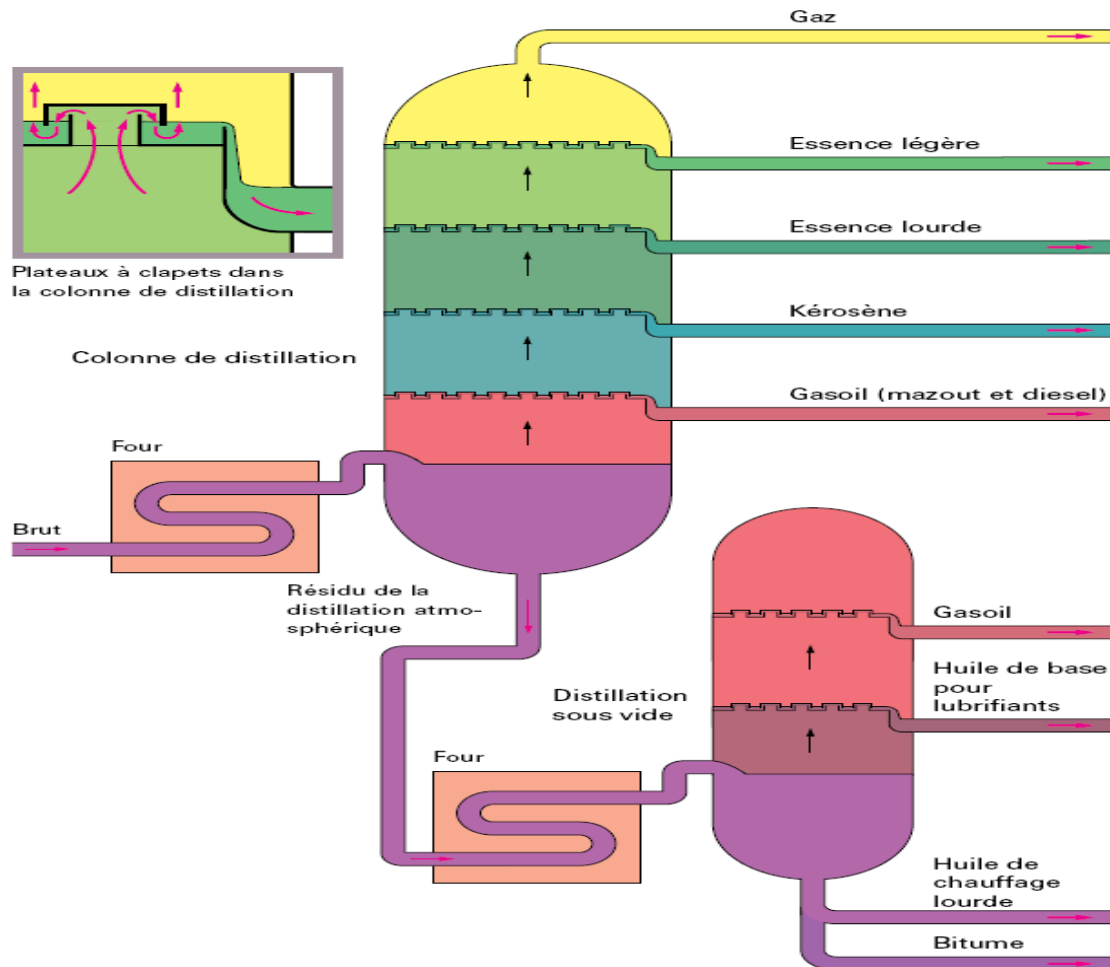


Figure I.2 : Colonne de distillation sous vide [23].

I.7.2.2.Procédés de conversion

Les procédés de conversion visent à transformer les coupes lourdes du pétrole en produits dont la forte demande du marché est forte, comme l'essence, le kérosène ou gazoil. Pour cela, les molécules de coupes situées au-dessus de 350°C sont fragmentées en molécules de plus faible taille. Cette transformation peut s'effectuer soit à l'aide de procédés Catalytiques, comme l'hydrocraquage, le craquage catalytique ou l'hydro conversion, soit par Une voie thermique à travers des procédés comme la viscoréduction ou la cokéfaction [24].

Le Craquage est une opération qui consiste à casser les chaînes carbonées des hydrocarbures pour obtenir des produits plus légers est le craquage. On distingue divers procédés qui présentent tous des avantages et des inconvénients.

I.7.2.2.1. Craquage thermique

Le procédé de craquage thermique fut développé dans le but d'accroître le rendement de la distillation. Avec ce procédé, les portions les plus lourdes du pétrole brut sont chauffées sous pression et à des températures plus élevées (jusqu'à 800°C). Cela entraîne le fractionnement des grosses molécules d'hydrocarbures en molécules plus petites et accroît le rendement en essence à partir d'un baril de pétrole brut. L'efficacité de ce procédé est toutefois limitée car aux températures et pressions élevées qui sont utilisées, une grande quantité de coke se dépose dans les réacteurs. Cela rend nécessaire l'augmentation des températures et pressions élevées qui sont utilisées, une grande quantité de coke se dépose dans les réacteurs. Cela rend nécessaire l'augmentation des températures et des pressions pour craquer le pétrole brut. Un procédé de cokéfaction a été inventé qui permet une recirculation des fluides : ce procédé fonctionne plus longtemps, avec une formation de coke plus faible.

I.7.2.2.2. Craquage catalytique

Le craquage catalytique s'effectue à 500°C. Il est donc moins coûteux en énergie. Et à l'aide d'un catalyseur (substance qui déclenche la réaction par sa présence). Il consiste également à «casser» en petites molécules les produits lourds afin d'obtenir des produits légers tels que :

- Des gaz (le butène par exemple)
- De l'essence
- Du gazole

Grace à ce craquage, on améliore la qualité de l'essence, on obtient des caractéristiques supérieures (carburant pour moteurs anti détonation et produits chimiques particuliers). De plus, il permet un meilleur de la transformation des produits obtenus.

I.7.2.2.3. Vapocraquage (craquage à la vapeur)

Le vapocraquage est similaire au craquage catalytique : par chauffage il permet d'obtenir des molécules plus petites. Il est réalisé en présence de vapeurs d'eau qui diluent les hydrocarbures pour éviter les réactions parasites aboutissant, par exemple, à la formation de goudrons ou de coques : comme pour le craquage thermique.

On introduit des coupes pétrolières telles que le naphta (ou des alcanes légers) dans le vapocraqueur qui possède une série de fours. À l'intérieur, grâce à une température très élevée et la présence de vapeur d'eau, les molécules d'hydrocarbures à longue

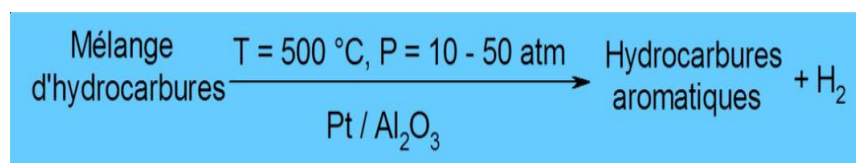
Chaîne sont brisées pour donner naissance à des alcènes (éthylène, propylène) mieux valorisés. Ces bases pétrochimiques sont principalement utilisées par l'industrie des matières plastiques (polyéthylène, polypropylène, etc.) mais servent également dans les domaines de la cosmétique, la pharmacie, la construction, l'industrie électrique, électronique, le textile, l'aéronautique, etc.

I.7.2.3. Procèdes de transformation des coupes légères / moyennes

Les procédés de transformation appliqués aux coupes légères ou moyennes consistent surtout à améliorer les propriétés des coupes, notamment des essences. Pour cela, la structure des molécules est réarrangée par isomérisation ou cyclisation ou elle est agrandie par des réactions d'alkylation, l'oligomérisation et l'éthérification [24].

I.7.2.3.1. Le reformage catalytique

Les pétroles bruts ont des compositions différentes et leur distillation donne une grande diversité de produits qui n'en correspondent pas toujours aux besoins du marché. Ainsi les essences de distillation qui ont un indice d'octane variant de 40 à 50 ne sont pas directement utilisables comme carburants. Il faut modifier la structure de certaines de leurs molécules pour obtenir des essences au pouvoir anti-détonnant plus élevé : c'est le rôle du reformage catalytique. Il permet d'obtenir, à partir des essences lourdes et sous l'action de la chaleur, de la pression et d'un catalyseur, des essences à haut indice d'octane qui entrent dans la composition des carburants automobiles. À partir d'un naphta lourd débarrassé de soufre, le produit passe à travers une série de 3 réacteurs qui transforment les produits naphténiques en produits aromatiques en les débarrassant partiellement de l'hydrogène.



Eq I.3

Figure 6 : Schéma du reformage catalytique.

Il comporte 3 opérations :

I.7.2.3.1.1. Isomérisation

Les distillats légers dont le point d'ébullition est inférieur à 80°C ne sont pas directement transformables par le reformage catalytique car leurs molécules contiennent moins de six atomes de carbone, seuil des hydrocarbures aromatiques.

Il s'avère donc nécessaire d'améliorer leur indice d'octane. Pour cela, il faut faire appel au procédé d'isomérisation qui transforme les hydrocarbures paraffiniques à chaîne droite en hydrocarbures paraffiniques ramifiés dont l'indice d'octane est meilleur. L'opération s'effectue

avec des produits sous forme liquide ou gazeuse, entre 20 et 70 bars. À une température de 120 à 200°C, en présence d'hydrogène pour éviter les réactions parasites de craquage. Et avec comme catalyseurs un métal noble activé par de l'acide chlorhydrique.

I.7.2.3.1.2. Cyclisation

La cyclisation fournie, par déshydrogénation, des cyclanes à partir des alcanes linéaires ayant le même nombre d'atomes de carbones

I.7.2.3.1.3. Déshydrocyclisation

Elle consiste à transformer des alcanes linéaires en composés aromatiques par déshydrogénation et la formation de cycles.

Ces réactions s'effectuent à une température de l'ordre de 500°C, sous une pression comprise entre 15 et 30 bars, et en présence d'un catalyseur. La nature et la composition du catalyseur dépendent de la charge traitée et des produits qu'on souhaite obtenir préférentiellement. Il s'agit généralement de platine déposé sur de l'alumine.

On obtient ainsi un mélange de produit dont 80% constituent l'essence de reformage. Celui-ci est un excellent constituant pour les carburants, mais aussi grâce à sa teneur en composés aromatiques.

Après avoir subi toutes ces transformations, le pétrole peut enfin être utilisé comme produit à usage courant ou industriel : ce qui en fait sa grande diversité d'utilisation. C'est pourquoi nous allons étudier les différentes applications du pétrole dans les milieux industriels et notre vie quotidienne.

I.7.2.4. Procédés de traitement

Les procédés de traitement visent d'une part à améliorer les caractéristiques des produits finis en termes de spécifications de qualité et d'environnement et d'autre part à préparer les mélanges d'hydrocarbures pour d'autres unités de transformation ou de conversion. Le traitement peut inclure l'élimination et/ou la séparation de composés aromatiques et de naphthènes ainsi que des contaminants indésirables, comme le soufre, l'azote, les métaux. Le traitement peut impliquer des réactions chimiques, la séparation chimique ou physique, comme la dissolution, absorption ou précipitation. Les principaux procédés de traitement de mélanges pétroliers sont l'hydrotraitement, le désasphaltage, le procédé d'adoucissement [24].

I.7.2.5. Procédés annexes

En dehors des procédés de fractionnement, de transformation et de traitement, il existe de nombreux procédés qui ne sont pas directement liés au raffinage du pétrole, mais qui sont également nécessaires au bon fonctionnement de la raffinerie. Ces procédés incluent les unités

de protection de l'environnement, comme le traitement des gaz et le traitement des eaux résiduaires, l'unité de Claus ou les unités de production d'hydrogène [12].

I.7.3.Raffinage en Algérie

En Algérie, l'industrie de raffinage est née avec la découverte et la production du pétrole brut de Hassi Messaoud.

La première unité fut construite sur les lieux même de la découverte qui a été orientée vers la satisfaction des besoins excessifs des sociétés opérantes dans le cadre de la recherche et l'exploitation de brut.

Aussitôt l'indépendance acquise, l'Algérie s'est attachée à l'idée d'accéder au développement économique en avantageant la mise en place d'une industrie pétrolière par la transformation systématique de ses hydrocarbures. C'est ainsi que vont être réalisées diverses unités industrielles et des expansions de celles déjà en place en vue d'accroître les capacités de première transformation.

Dans le domaine de raffinage, l'Algérie possède cinq raffineries d'une totale capacité de production de 22,3.106 t/an soit 45% environ de sa production en pétrole brut.

A l'origine, ces raffineries étaient une partie intégrante dans SONATRACH. En 1982, le raffinage et la distribution des produits pétroliers sont séparés et érigés en entreprise nationale de raffinage et de distribution des produits pétroliers ERDP-NAFTAL. En 1988, le raffinage est à son tour, séparé de l'activité distribution et érigé en entreprise nationale de raffinage de pétrole NAFTEC. En avril 1998, l'entreprise devient une filiale dont les actions détenues à 100% par le holding raffinage et chimie de SONATRACH avec un capital social de 12 milliards de DA.

Dénommé société nationale de raffinage de pétrole NAFTEC Spa ; ces principaux objectifs sont :

- Améliorer la valeur de la société sur le marché national
- Continuer à assurer la couverture des besoins en produits raffinés sur le plan quantitatif et qualitatif, dont un programme de suppression du plomb des essences avec une réduction actuelle à 0.40g/l depuis 01/01/1999, à 0.15g/l à partir de 01/01/2002 et suppression totale en 2005
- Intégration d'une unité isomérisation à partir de l'an 2005 pour la production de Eurosuper 95 (teneur en aromatique). Quant au gazole (gas-oil), une unité d'hydrodésulfuration (HDS) est nécessaire pour être au rendez-vous des nouvelles spécifications européennes [25].

Chapitre II

Généralités sur le gasoil

II.1.GASOIL

II.1.1.Définition de gasoil

Le nom de gasoil s'applique à un produit de distillation directe, de densité de 0,82 à 0,89. Le gasoil Algérien a une densité de 0,82 à 0,84. Dont le point initial est de 220 °C.

La définition chimique le spécifie comme un hydrocarbure paraffinique, de couleur jaune pâle pour le gasoil moteur, et rouge pour le fuel domestique.

Le gasoil provient essentiellement de la distillation atmosphérique de pétrole brut mais il peut être obtenu par d'autres procédés à savoir :

- La distillation sous vide.
- Le craquage des fuels et des bruts lourds ;
- L'opération d'hydrotraitement qui vient juste après la distillation sous vide.

Les produits obtenus dans ces procédés de raffinage, sont différents entre eux de point de vue qualité [26].

II.1.2. Fabrication de gasoil

La première étape de raffinage consiste à séparer les différents hydrocarbures en fonction de leur température d'ébullition. Les deux principaux procédés de séparation sont : La distillation atmosphérique et la distillation sous vide.

Le gasoil est une base issue de la distillation atmosphérique dont la coupe vient après le kérosène. Il peut également être le résultat de la distillation sous vide qui fractionne à nouveau les résidus de la distillation atmosphérique.

II.1.3.La distillation atmosphérique

La distillation atmosphérique est l'unité de base d'une raffinerie. Elle a pour objet de fractionner le pétrole brut en grandes coupes qui pourront être prévues, soit dans la composition des produits de commercialisation, soit dans d'autres unités en aval, comme charge pour un ou plusieurs autres traitements [27].

II.1.3.1.Charge de Brut/ Train-I de Préchauffage

Le pétrole brut en provenance de Hassi Messaoud est acheminé par pipe vers la Raffinerie il est stocké dans les bacs. Le brut est aspiré par la pompe d'alimentation à la pression atmosphérique et à la température ambiante puis il sera envoyé au dessaleur à travers le train de préchauffage par un circuit d'échangeurs (Echangeur-I (Brut /LGO) à Echangeur-II

(Brut/LGO). Le flux de brut se trouvant coté tubes, est préchauffé jusqu'à une température de 55°C, il est ensuite dirigé vers le dessaleur pour éliminer 90% des sels dissous [28].

II.1.3.2. Train de préchauffage du brut II

Ce train comprend la section entre le dessaleur et le ballon de flash. Une fois dessalé, le pétrole brut II entre dans les échangeurs, il est alors recueilli dans le ballon de flash pour dégazage, et le flux de brut étant côté tubes, sera à 133°C à la sortie du train [27].

II.1.3.3. Train de préchauffage de brut III

Il comprend la section entre le ballon de flash et la colonne de pré-vaporisation. Le brut est équitablement divisé en deux trains parallèles d'échangeurs qui sont repris par la pompe et se trouvant toujours côté tube, une partie comprend le préchauffage par le kérosène II dans l'échangeur brut/kérosène II ; la deuxième partie consiste au préchauffage par l'échangeur brut/HGO. A la sortie de ces deux échangeurs, les deux courants parallèles se réunissent en un seul et à nouveau divisé en deux trains parallèle d'échangeurs. Ensuite Le brut préchauffé sera dirigé vers la colonne de pré-vaporisation à une température combinée d'environ 185°C. Les gaz récupérés en haut du ballon de flash se rejoignent et pénètrent tous les deux au-dessus de plateau 6 de la colonne de pré vaporisation [27].

II.1.3.4 Train de préchauffage de brut IV

Ce train comprend la section entre la colonne et la tour de distillation, à la tête de la colonne comprend deux échangeurs, un aéro-réfrigérant et un ballon de reflux. Les hydrocarbures totaux provenant de ce ballon sont envoyés vers la colonne de débutanisation où le GPL et le naphta non stabilisé sont récupérés.

Le brut III est repris du fond de la colonne par la pompe et refoulé dans une série des échangeurs pour préchauffer avant de pénétrer dans le four afin d'atteindre 356°C. La vapeur BP (basse pression) sera surchauffée dans la section de convection qui sera utilisée comme vapeur de distillation dans la colonne de distillation atmosphérique et le rectificateur de gasoil léger et le rectificateur de gazole lourd [27].

II.1.3.5. Colonne de distillation C-1

Une fois le brut est chauffé il entre dans la tour de distillation elle est équipée de (49) plateaux à clapets et possède également trois reflux circulants pour la récupération de chaleur, à savoir le reflux haut, le reflux intermédiaire et le reflux bas, cette tour est la colonne mère de production des produits pétroliers. Sa pression de marche est de (P=2,2 bars) et elle est munie de soupapes de sécurité qui dégagent les vapeurs à l'atmosphère en cas de surpression.

Les fractions ayant les points d'ébullition les plus bas, comme le gaz combustible et le naphta léger, sont soutirées au sommet de la tour sous forme de vapeurs. Le système de tête de

la colonne atmosphérique comprend un aéro-réfrigérant et un ballon accumulateur/séparateur dont les hydrocarbures totaux provenant de celui-ci sont envoyés par les pompes puis mélangés avec le naphta stabilisé provenant de la colonne de débutanisation avant d'être refroidis et envoyés vers le stockage.

Les fractions ayant un intervalle d'ébullition intermédiaire, dont le gasoil léger et le gasoil lourd, le kérosène I et le kérosène II, sont soutirées latéralement dans la section médiane de la tour. Elles sont soumises à des opérations de finition en vue d'être utilisées comme kérosène, carburant diesel, mazout, carburéacteurs, matières premières des unités de craquage catalytique. Certaines de ces fractions liquides sont débarrassées de leurs produits plus légers qui sont réinjectés dans la tour comme reflux descendants.

Les fractions plus lourdes à point d'ébullition plus élevé (appelées résidus) qui se condensent ou qui restent dans la partie inférieure de la tour sont utilisées comme fiouls ou matières premières pour les unités de production de bitume ou de craquage, ou sont acheminées vers un réchauffeur et une tour de distillation sous vide pour subir un fractionnement plus poussé [28].

II.1.3.5.1.Prélèvement de LGO

LGO ce produit ayant un intervalle d'ébullition TBP :(235 °C~ 311°C), il est tiré du plateau n°20 de C-1 et entre la colonne C-3 de stripping d' où la T° en haut et en bas sont 248°C et 241°C, la vapeur MP et la vapeur LP sont injecté sous le 1^{er} plateau de stripper pour l'opération de stripping, Après stripping, les fractions légères retournent au 21^{eme} (36^{eme} cas spécial) plateau de C-1, Le produit de fond de stripper passe au côté calandre de(E-II :Brut/LGO ,E-I Brut/LGO) La température de produit est réduite à 153°C et 97°C par ordre. A La sortie d'échangeur LGO est pompé au refroidisseur de LGO de la L/B puis au Condenseur de Réglage du Produit LGO. Le mélangeur de produit LGO ont été fourni avant le refroidisseur pour enlever les gouttelettes d'eau de LGO, L'eau huileuse est déchargée à OWS. Le Kérosène en excès peut aussi être envoyé au réservoir du stockage de LGO via le linge de produit de LGO puis vers une pipe de 24 pouce afin d'avoir se mixte avec l'HGO pour obtenir un gazole répond aux spécifications de marché. Le système a également été facilité avec la possibilité d'envoyer LGO au slop Léger/Lourd par l'exigence du système [28].

II.1.3.5.2.Prélèvement de HGO

Le HGO après stripping dans une colonne C-4 de 5 plateaux : (le Stripper est la vapeur MP exécuté sous le 1^{er} plateau), les fractions légères pompé vers le plateau n° 16 de C-1 , et Le fond de C-4 de stripping, entre aux tubes de l'E de Brut/HGO et ensuite pompé au Refroidisseur HGO et le Condenseur de Réglage du Produit de HGO .La température du produit est réduite à 40°C. Du Condenseur de Réglage, HGO est pris au mélangeur du produit de HGO pour enlever

les gouttelettes d'eau. L'eau huileuse est déchargée vers OWS. HGO est envoyé au stockage à travers d'un pipe de 24 pouce avec le LGO pour se mixer ensemble afin d'avoir un gazole aux spécifications de marché demandé [28].

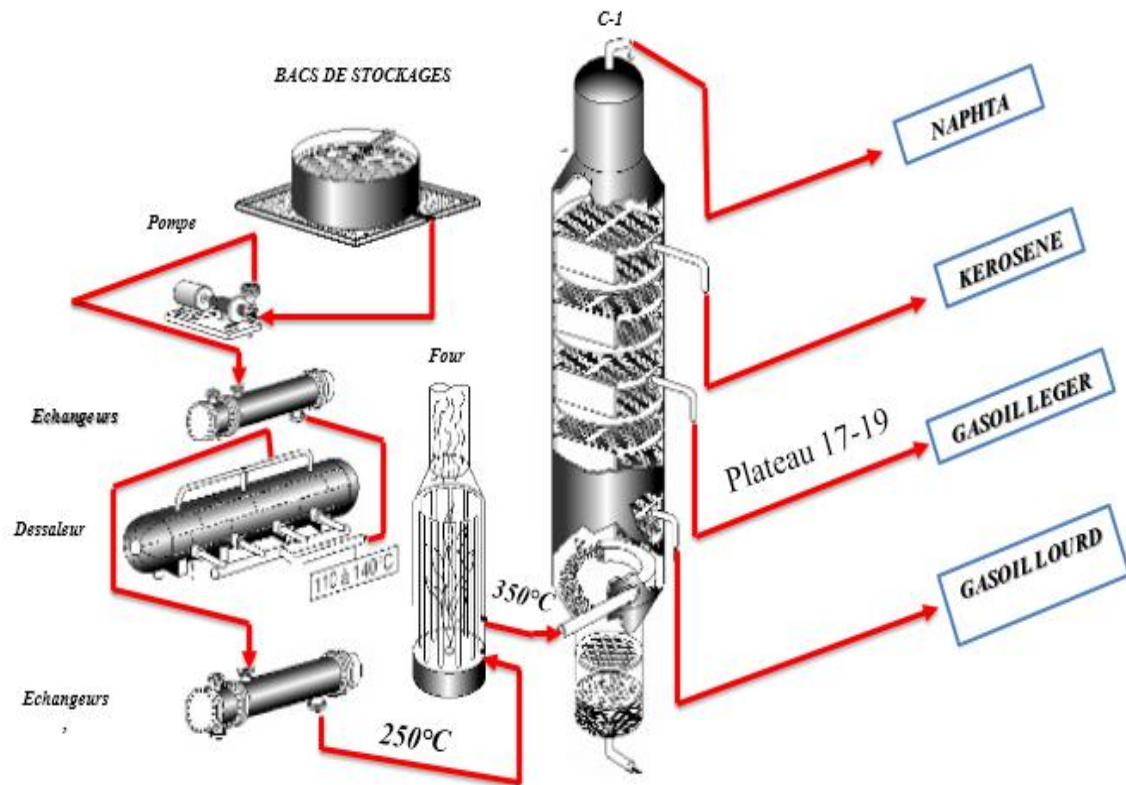


Figure II.1: Schéma général de l'unité de distillation atmosphérique [29].

II.1.4. Distillation sous vide

La distillation sous vide est une étape complémentaire de la distillation primaire. 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, le vide dans la colonne de fractionnement est maintenu à l'aide d'éjecteurs à vapeur, de pompes à vide, de condenseurs barométriques ou de condenseurs par surface [30,31]. 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.

II.1.5.Mélangeur de HGO et LGO (blendage)

II.5.1.Bilan Gasoil

Le gasoil RA1K est un mélange de trois produits intermédiaires :

- Kérosène(KERO)
- Gasoil Léger (LGO)
- Gasoil Lourd(HGO)

Le Blender gasoil peut fonctionner par le biais des bacs intermédiaires " Selon le schéma du design" ou dans les bacs des produits finis directement des unités Topping.

On distingue deux lignes de blenders gasoil {Ligne 12" et Ligne 8" } : Les bacs de gasoil sont affectés comme suit :

- Bacs S 77 / 78 / 80 / 93 / 94 : ces bacs sont connectés aux lignes {8",12",24" }.
- Bacs S 79 / 81 / 82 / 87 / 88 / 89 / 90 / 91 / 92 : ces bacs sont connectés aux lignes {12",24"}.

Le pourcentage de HGO et LGO et Kérosène mélangé est déterminé au niveau de niveau de planning par le taux de marche de CDU10/11, déterminé par la salle de contrôle CCR [28].

II.1.6.Propriétés physico-chimiques du Gasoil

II.1.6.1.Couleur

La couleur est une caractéristique qui s'applique aux produits dits blancs mais, en réalité plus ou moins colorés depuis le jaune très pale jusqu'au brun foncé. On détermine la couleur des gasoils par comparaison avec une échelle de couleur à l'aide d'un colorimètre [32,33].

II.1.6.2.Distillation

Les spécifications ne touchent que les fractions lourdes du gasoil : moins de 65 % distillés à 250 °C et plus de 90 % à 350 °C. Faisant suite au kérosène, le gasoil a un point initial qui se situe aux environs 220 °C et ainsi, contient donc approximativement une gamme d'hydrocarbures compris entre C14 et C20. Le point 50 % de la courbe de distillation ASTM est représentatif des propriétés moyennes : volatilité, viscosité, point de congélation, le point 90 % inférieur à 350 °C limite la teneur en produits lourds et d'obtient aisément à l'unité de distillation. Le dépassement de cette norme correspond à une mauvaise sélectivité de la

séparation gasoil brut réduit et en général, la couleur dans ce cas est mauvaise. Enfin, le point d'éclair doit être compris entre 55 et 120 °C [34,35].

II.1.6.3.Densité (poids spécifique)

La densité (ou poids spécifique) est une indication de la densité ou le poids par unité de volume du carburant Diesel. La densité du gasoil à 15°C doit être comprise entre 0,810 et 0,890 dans les pays tempérés. La fixation d'une valeur minimale de la densité se justifie par le souci d'obtenir une puissance maximale suffisante pour le moteur, au moyen d'une pompe d'injection dont le réglage de débit s'effectue en volume ; plus la densité du gasoil est élevée, plus la quantité d'énergie délivrée à pleine charge est importante. Par ailleurs, on impose une limite maximale à la densité, afin de réduire les émissions de certains polluants et d'éviter la formation de fumées noires, à pleine charge [36-37].

II.1.6.4.Viscosité

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. Elle est la propriété la plus connue des bruts. C'est une grandeur indiquant le degré de fluidité d'un fluide, plus la viscosité est importante, plus le fluide est épais et plus la viscosité est faible, plus il est liquide [35 ,36].

En effet, un carburant trop visqueux augmenterait les pertes de charge dans la pompe et les injecteurs, ce qui tendrait à réduire la pression d'injection, à détériorer la finesse de pulvérisation et finalement à affecter le processus de combustion. À l'inverse, une viscosité insuffisante pourrait provoquer le grippage de la pompe d'injection. Les spécifications officielles n'ont fixé qu'une viscosité cinématique maximale (9.5 mm²/s) à la température de 20°C [34, 35,38].

II.1.6.5.Point éclair

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 distribution des différents types de carburants obéit à des règles strictes de sécurité, en raffinerie, dans les dépôts et les stations-service pour classer de ce point de vue les différents produits on utilise de concept point éclair ou flash point. 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. [36,39].

II.1.6.6.Point d'écoulement

Le point d'écoulement est la température la plus basse à laquelle le gasoil est encore susceptible de couler. Lorsque le gasoil circule dans le circuit d'alimentation du moteur il doit traverser un filtre à mailles très fines (quelques micromètres) avant de pénétrer dans la pompe

d'injection, car celle-ci constitue un organe d'une très grande précision mécanique dont le bon fonctionnement risquerait d'être perturbé par des impuretés et des particules en suspension dans le liquide. Contrairement aux autres carburants pétroliers tels que l'essence et le kérosène, le diesel perd sa clarté et sa fluidité à basse température (à partir de 0°C).

Ce phénomène est dû à l'apparition de cristaux dans le carburant, dont la présence peut provoquer divers incidents tels que le colmatage du filtre, le désamorçage de la pompe d'injection... Ces considérations justifient une spécification très stricte du comportement des diesels à froid, même si certains dispositifs technologiques (réchauffage des filtres sur les véhicules récents) contribuent à atténuer les risques d'incidents en service.

Plusieurs procédures normalisées sont utilisées pour apprécier le comportement à froids du gasoil. Elles conduisent à définir respectivement le point de trouble, le point d'écoulement et la température limite de filtrabilité [39].

II.1.6.7. Indice de cétane

L'indice de cétane mesure l'aptitude des carburants diesel à s'auto-enflammer dans une chambre de combustion de moteur à allumage par compression, il caractérise le délai d'auto-inflammation du gasoil [40].

Dans un moteur diesel, le diesel doit avoir une structure chimique qui favorise l'auto-inflammation. Cette qualité s'exprime par l'indice de cétane. Les spécifications européennes imposent pour les zones à climat tempéré et exigent un indice de cétane supérieur à 50. Les valeurs observées dans les stations-service sont généralement comprises entre 49 et 55 pour les moteurs de faible cylindre.

II.1.7. Utilisation de gasoil

Différents grades de gasoil sont disponibles selon l'utilisation : carburant diesel pour moteur diesel à allumage par compression (automobiles, poids-lourds, engins marins, etc.), mazout domestique léger pour usage industriel et commercial, et autres gasoils y compris les gasoils lourds distillant entre 380°C et 540°C utilisés comme intermédiaires pétrochimiques.

Le carburant diésel, On l'utilise dans les véhicules, les camionnettes, les fourgonnettes, les autobus scolaires, les autobus de ville, les trains, les bateaux à moteur et les traversiers. Tout comme l'essence, le carburant diésel à base de pétrole est un hydrocarbure liquide obtenu par raffinage de pétrole brut, On l'utilise dans les moteurs diésel, nommé ainsi en l'hommage de l'inventeur allemand, Rudolf Diesel. Dans les moteurs Diesel, au contraire des moteurs à essence, c'est la chaleur de l'air comprimé qui enflamme le carburant, au lieu des étincelles [27].

II.2.Kérosène

II.2.1.Définition

Le kérosène (ou pétrole lampant), est un produit issu du pétrole, un mélange d'hydrocarbures distillant entre 140 et 300°C, dont les principaux constituants sont des hydrocarbures de C9 à C16, des hydrocarbures n- et iso-aliphatiques (paraffiniques) Il alimente les moteurs à réaction équipant les avions. Par ses propriétés physiques, ce mélange se situe entre l'essence et le gasoil. son utilisation à haute altitude impose des spécifications sévères assurant un maximum de sécurité [41 .42].

Les hydrocarbures aromatiques : regroupent tous les composés renfermant un ou plusieurs cycles benzéniques. Les plus connus sont le benzène, le toluène, les xylènes, l'éthylbenzène, les propylbenzènes et le mésithylène.

Les hydrocarbures paraffiniques: regroupent les hydrocarbures comportant des chaînes hydrocarbonées linéaires ($C_n H_{2n+2}$), sans cycle et dont le plus courant est le méthane (CH_4)

Les hydrocarbures cycloparaffiniques : regroupent les hydrocarbures comportant des chaînes hydrocarbonées cycliques [43].

II.2.2.Types du kérosène

Le kérosène (JET-A1, JET-A, TR0, JP-8) est le carburéacteur utilisé dans le secteur aéronautique. Il existe plusieurs types de carburéacteur dans le monde. Le JET-A1 est un carburant de type kérosène utilisé dans l'aviation civile internationale. Il présente des similitudes avec le JET-A utilisé aux Etats-Unis. En France le kérosène utilisé pour l'aviation militaire est appelé TR0 et JP-8 aux Etats-Unis [44].

II.2.4.Caractéristique du kérosène

Coupe du kérosène : 165 °C–240 °C, la capacité de traitement de la section du Kérosène 30 000 tonnes/an, soit 3,75 tonnes /h.

Le kérosène est un mélange d'hydrocarbure contenant des alcanes ($C_n H_{2n+2}$) de formule chimique allant de $C_{10}H_{22}$ à $C_{14}H_{30}$. Issu du raffinage de pétrole, il est soutiré à partir du 12ème et 14ème plateau de la colonne C-201102, puis il est admis dans le stripper C-201103 au niveau du 1er plateau [45].

Tableau II.1: Spécifications du Kérosène.

Température d'ébullition		165~240°C
API ° spécifique gravité		46.22
Densité (20°C)		0.7921kg/l
Flash point (closedcup)		57°C
Point de congélation		-56.0°C
Corrosion (à 100°C, 2h)		1a
Point d'Aniline		63°C
Hydrocarbure saturé (alcane) % vol		87.1
Aromatique % vol		12.9
Oléfine % vol		0.0
S % poids		0.0328
N		4.60 ppm
Mercaptan		18ppm
Acidité		<0.02mgKOH/g
Indice de Cétane	ASTM D976	47.5
Indice de Cétane	ASTM D4737	49.1
Intervalle de température (°C)	PI	174
	10%	184
	30%	190
	50%	197
	70%	206
	90%	218
	95%	223
	PF	229
	Résidu ml	1.5
Perte ml	0.3	

II.2.3.Application Générale

Durant le XIXe siècle le pétrole lampant était presque exclusivement utilisé à des fins d'éclairage, comme combustible des lampes à pétrole (d'où son nom). Ce n'est qu'à partir des années 1950 qu'il trouve une importance industrielle, comme carburant des avions à réaction et on parle alors de kérosène. Il a également été utilisé comme dégraissant des métaux

Il peut être utilisé dans d'autres domaines tels que :

-Diluant pour peintures et vernis.

-Solvant pour la préparation d'insecticide de dégraissage, Fuel pour chauffage domestique [45].

NB : Les raffineries en Algérie utilisent le Kérosène dans la fabrication du gasoil pour améliorer son point d'écoulement (abaisser la température du paramètre point d'écoulement) afin d'assurer la bonne qualité du gasoil commercialisé.

II.3.Amélioration des caractéristiques à froid du gasoil

L'obtention, par le raffineur, d'un gasoil possédant de bonnes caractéristiques à froid résulte, comme toutes les opérations de raffinage, d'un compromis technico-économique. Les moyens d'action sont essentiellement de deux types.

II.3.1.Sélection et constitution de la coupe Gasoil

La valeur du point final de distillation doit être la plus faible possible, afin de minimiser le taux de fractions lourdes dans le carburant. En effet, celles-ci contiennent fréquemment des n-paraffines responsables de la formation de cristaux à basse température.

Un point initial bas favorise le maintien en solution des paraffines lourdes par les fractions légères ce qui améliore les caractéristiques à froid. Dans les pays où les hivers sont très rigoureux. L'abaissement du point initial impose parfois un recouvrement prononcé des coupes gasoil et kérosène. Ce gasoil de type « grand froid » doit d'ailleurs recevoir des additifs qui accroissent sa viscosité et évitent ainsi les usures de systèmes d'injection, engendrés par la présence de coupes légères.

La structure chimique du brut traité a aussi une influence sur les caractéristiques à froid des gasoils : les pétroles bruts aromatiques ou naphténiques présentent une bonne tenue à froid, ce qui n'est pas le cas des bruts paraffiniques. De même, les produits de craquage, riches en aromatiques, comme le LCO, peuvent améliorer les caractéristiques à froid du gasoil mais leur indice de cétane faible conduit à les utiliser de façon très modérée [46].

II.3.2.Incorporation d'additifs

Les abaisseurs de point d'écoulement agissent sur le processus de cristallisation des paraffines en modifiant leur structure cristalline. Ils sont conçus de telle façon qu'une partie de leur molécule est similaire aux cristaux paraffiniques et crée des sites de nucléation, multipliant les cristaux plus petits en co-cristallisant avec les paraffines. L'autre partie de la molécule, différente des cristaux de paraffines, empêche le développement de gros cristaux et la formation d'un réseau tridimensionnel responsable de la gélification du gasoil. Ceci permet de diminuer la viscosité et le point d'écoulement. Pour évaluer les caractéristiques rhéologiques des gasoils [47, 48].

En pratique, l'efficacité de ces additives dépend beaucoup de l'origine et de la composition des gasoils c'est une voie peu coûteuse en énergie, particulièrement intéressante et efficace, complémentaire des opérations de raffinage. Comme nous montrons la figure en dessous.

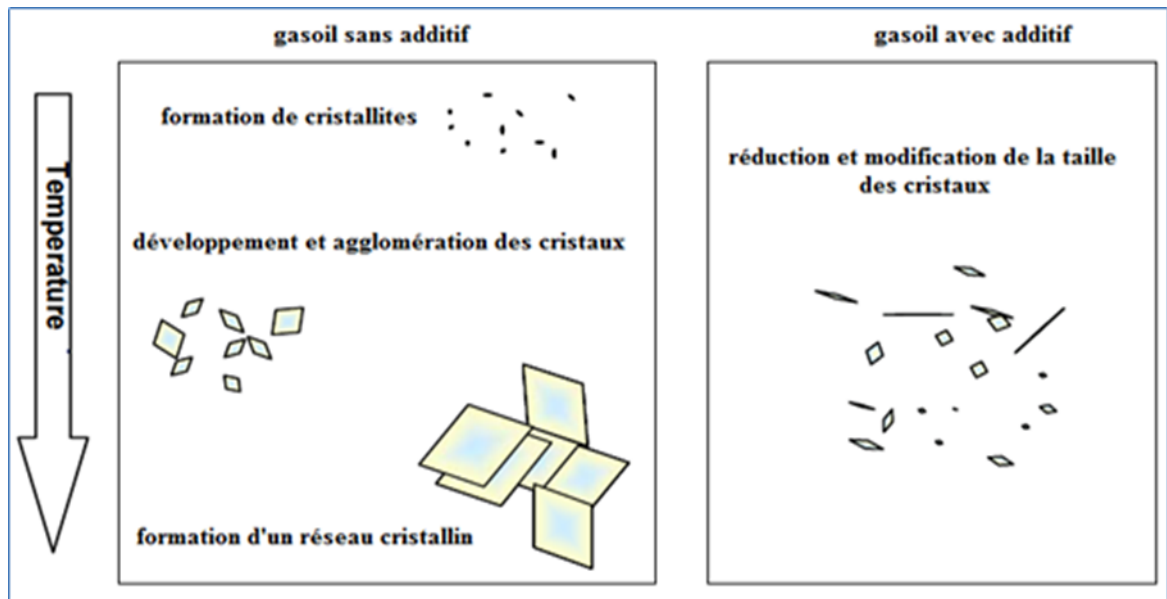


Figure II.2 : schéma simplifié de l'action des additifs sur le gasoil.

II.3.3. Additifs pour le carburant gasoil

L'additif pour carburant diesel est un composé chimique. Il est incorporé au carburant avant que celui-ci soit distribué. Son utilité principale c'est d'améliorer les propriétés du carburant. Il existe plusieurs additifs qui sont utilisés par les raffineurs dans le monde entier pour produire continuellement des carburants répondant aux spécifications de chaque carburant.

BASF (Badische Anilin- & Soda-Fabrik) est une société allemande créée en 1865, elle a un vaste réseau de recherche mondial plus de 34000 employés travaillent au développement, aux essais, à la fabrication et à la vente de plusieurs milliers de produits chimiques parmi eux les additifs chimiques comme : la série KEROFLEX qui est faite pour améliorer les performances à basse température du gasoil, on trouve aussi un autre additif qui est le KEROKORR qui est fabriqué pour la fonction de lubrifier un carburant, et l'additif KERBRISOL qui est fait pour améliorer l'indice de cétane d'un carburant [49].

II.3.4. Identification de l'additif KEROFLEX ®6103

La série Keroflex de BASF propose des solutions sur mesure pour améliorer les performances à basse température de diesel, des mazouts et des carburants distillés marins, contribuant ainsi à assurer le fonctionnement continu des équipements lorsque la température baisse [50].



Figure II.2 : BASF additif Keroflux®6103.

II.3.4.1.dentification des dangers :

➤ Pictogrammes de danger



Dangereux, nocif et irritant



Produit dangereux pour la santé



Polluant pour l'environnement

➤ Composition dangereuse

Le détail ci-dessous comprend toutes les impuretés et les sous productions qui contribuent à la classification du produit ou qui ont une limite d'exposition professionnelle.

Tableau II.5 représente les substances dangereuses d'après la classification de keroflux®6103 [50].

Tableau II.2 : Substance dangereuse d'après la classification selon la réglementation EC 1272 / 2008.

Nom chimique	Classification	% (w/w)
Hydrocarbure : C10 Aromatique >1% naphène	Risque d'aspiration : H304. Toxicité aquatique chronique : H411. Cancérogène : H351. Toxicité spécifique pour certains organes : H336.	30- <50
Naphène.	Toxicité aiguë : H302. Toxicité aquatique aiguë : H400/ H410.	4 -<6

Dans le cas d'exposition à ce produit voici les mesures de premier secours à prendre compte :

- ✚ Cas d'inhalation : Sortez à l'air frais, traiter les symptômes. Consulter un médecin.
- ✚ Cas de contact avec la main : Rincer immédiatement à l'eau courante pendant au moins 15 minutes. Consulter un médecin dans le cas où l'irritation persiste.
- ✚ Cas de contacts avec les yeux : Rincer immédiatement et abondamment à l'eau courante pendant au moins 15 minutes. Consulter un médecin.
- ✚ Cas d'ingéressions : Ne pas vomir, Rincer la bouche, Obtenir des soins médicaux en cas de symptômes [50].

➤ Manipulation et stockage

- Manipulation

Pour une manipulation sécuritaire, éviter le contact avec la peau et les yeux. Prendre les mesures nécessaires pour éviter la décharge d'électricité statique (qui pourrait provoquer l'inflammation des vapeurs organiques). Tenir éloigné du feu, des étincelles et des surfaces chauffées. Ne pas respirer les poussières fumées, gaz, brouillards, vapeurs et aérosols. Se laver les mains bien après utilisation.

Manipulés conformément aux bonnes pratiques d'hygiène industrielle et de sécurité. Enlever et laver les vêtements contaminés avant de les réutiliser. Laver le visage, les mains et toute peau exposée soigneusement après manipulation. Utiliser l'équipement de protection personnel recommandé.

- Stockages

Tenir à l'écart de la chaleur et de la source d'inflammation. Tenir à l'écart des agents oxydants. Garder hors de la portée des enfants. Garder le récipient bien fermé. Conserver dans des récipients étiquetés appropriés.

Chapitre III

Protocole expérimental

La partie expérimentale de notre travail a été réalisée au niveau du laboratoire de la raffinerie RA1K de Skikda pendant une durée de stage de 15 jours. Dans ce chapitre, nous allons présenter brièvement la raffinerie puis nous allons décrire la méthode de prélèvement des échantillons et la présentation des produits utilisés pendant notre travail. Ensuite, nous avons décrit les modes opératoires de la préparation des différents mélanges étudiés et présenté par différentes analyses physico-chimiques.

III.1. Présentation de la Raffinerie

Le complexe Raffinerie de Skikda (RA1K) a pour mission de transformer de pétrole brut provenant de Hassi Massoud en produits finis, la capacité de traitement actuellement est de l'ordre 16.5 Mt /an et du brut importé (277000 t/ans).

Chaque raffinerie possède un laboratoire de contrôle où sont effectués sur les différents produits intermédiaires ou finis un certain nombre de tests classiques qui ont un but :

- Vérifier rapidement que les réglages des unités de production est correct.
- S'assurer que la qualité des produits finis correspond bien aux normes exigées.

L'appareillage et le mode opératoire de ces essais sont normalisés, de sorte que les résultats sont aisément reproductibles et comparables. Leur mise en œuvre, très simplifiée en comparaison des méthodes physiques classiques d'analyse, a l'avantage de n'exiger qu'une spécialisation peu poussée de l'opérateur et permet d'effectuer des contrôles fréquents. En dépit de ces imperfections, les résultats obtenus sont très intéressants, car ils permettent de caractériser un produit avec une précision suffisante et, dans certains cas même, il est possible de relier sans aucune ambiguïté ces résultats à des propriétés physiques bien définies. Cette routine de laboratoire a pu bénéficier des progrès récents de l'électronique. Certaines raffineries sont équipées de stations de contrôle-robots qui font automatiquement les prélèvements d'échantillons, les analysent, enregistrent les résultats sur les feuilles de contrôle et corrigent, s'il le faut, le réglage des unités, sans aucune intervention manuelle [46].

Le laboratoire de la raffinerie de Skikda est un laboratoire de contrôle des unités et d'analyse des produits finis commercialisés soit sur le marché extérieur, soit sur le marché intérieur, il constitue de plusieurs salles : salle d'analyses des eaux, salle des analyses de routines, salle des bitumes, salle des analyses spéciales, salle de moteur CFR, salle de chromatographie et salle des produits finis où on fait notre manipulation et les analyses

nécessaires pour notre travail qui sont : la densité, distillation, viscosité, point d'écoulement, point d'éclair.

III.2. Échantillonnages et Prélèvements

Les échantillons doivent être pris sur une base de planning régulier par du personnel autorisé ayant une connaissance de processus. L'équipement d'opérateur minimum exigé lors de l'échantillonnage comprend des gants en caoutchouc et des plaques de protection. Tous les équipements de protection individuelle exigée doivent être présentés. Tous les échantillons sortant de la zone de processus au laboratoire doit être étiqueté avec des informations tels que : la description de l'échantillon, la source d'échantillon (pour le gazole numéro de bac de stockage), les analyses demandés (cas des analyses spéciales), la date de l'échantillon et le temps.

III.2.1. Produits utilisés

Dans notre travail, on a eu recours à trois produits issus principalement de l'unité 11, il s'agit du gasoil lourd (HGO), gasoil léger (LGO), et le kérosène. Un additif chimique le Keroflux®6103 importé par le laboratoire d'analyse de la raffinerie a été utilisé.

III.2.1.1. Gasoil lourd (HGO)

Le tableau III.1 représente les caractéristiques physico-chimiques de gasoil lourd (HGO).

Tableau III.1 : Fiche technique gasoil lourd (HGO) [47].

Échantillon		HGO Unité11		
CARACTERISTIQUES		UNITE S	METHODE D'ESSAI	RESULTATS
DENSITÉ A 15°C		KG/L	ASTM D1298	0,8512
Distillation	PI	°C	ASTM D86	247
	10% Vol			285
	30% VOL			317
	50% VOL			337
	70% VOL			356
	90% VOL			373
	95 %VOL			382
	PF % VOL			388
	65% VOL			350
	85% VOL			369
VISCOSITÉ À 20°C		CST	ASTM D445	15,03
POINT D'ÉCLAIR		°C	ASTM D93	114
Point d'écoulement		°C	ASTM D97	+6

III.2.1.2. Gasoil léger (LGO)

Le tableau III.1 représente les caractéristiques physico-chimiques de gasoil léger (LGO).

Tableau III.2 : Fiche technique gasoil léger (LGO) [48].

Échantillon		LGO Unité11		
CARACTERISTIQUES		UNITE S	METHODE D'ESSAI	RESULTATS
DENSITÉ A 15°C		KG/L	ASTM D1298	0,8284
Distillation	PI	°C	ASTM D86	190
	10% Vol			229
	30% VOL			250
	50% VOL			264
	70% VOL			285
	90% VOL			311
	95 % VOL			325
	PF % VOL			338
	65% VOL			279
	85% VOL			305
VISCOSITÉ À 20°C		CST	ASTM D445	4.18
POINT D'ÉCLAIR		°C	ASTM D93	75
Point d'écoulement		°C	ASTM D97	-21

III.2.1.3. Kérosène

Le tableau III.3 représente les caractéristiques physico-chimiques de Kérosène.

Tableau III.3 : Caractéristique de Kérosène [49].

Nom	Kérosène
Densité à 15 °C (g /cm ³)	0,7924
Point de congélation (°C)	-50,6

III.2.1.4. Additif Keroflux6103

Au niveau de Laboratoire d'analyse de la raffinerie, nous avons utilisé un additif importé par le laboratoire nommé Keroflux®6103 fabriqué par l'entreprise BASF(Allemagne). Le tableau III.4 représente les principales caractéristiques de l'additif Keroflux®6103.

Tableau III.4 :Principales caractéristiques de Keroflux®6103 [50].

Nom	Keroflux®6103
Etat physique	Liquide
Apparence	Gris blanc a jaunâtre
Odeur	Solvant
Densité	0,914 g/cm ³ à (20°C°)
Pression de vapeur	1 mbar à (20°C)
Point d'ébullition initiale	160 (°C)
Point d'éclair	>60(°C)
Solubilité dans l'eau	Négligeable
La température d'auto-inflammation	>200(°C)
Viscosité cinématique	65m ² /s (50 °C)

III.3.Préparation des mélanges

Dans notre travail, on a préparé plusieurs mélanges (M1, M2 et M3)à base du gasoil lourd(HGO) et gasoil léger (LGO). Avant de mélanger LGO et HGO, on les a filtré avec du papier filtre pour éliminer l'eau.

•Mélange (M1)

On a pris deux éprouvettes dont lesquelles, on a rempli la première avec 383 ml (77,50 % en volume)de gasoil léger(LGO) et on a rempli la deuxième avec 111 ml (22,50 % en volume) du gasoil lourd(HGO). On a mélangé les deux volumes de LGO et de HGO pour avoir un mélange de gasoil nommé M1. Ensuite, on a caractérisé le mélange préparé par différentes analyses à savoir : Couleur, densité à 15 (°C), distillation ASTM, point d'éclair, viscosité, indice de cétane et le point d'écoulement.

•Mélanges (M2) et (M3)

On a préparé les deux autres mélanges M2 et M3 de la même façon que le mélange M1.Le mélange M2 est constitué de 80% (400 ml) de LGO et de 20% (100 ml) de HGO. Le mélange M3 est constitué de 70% (350 ml) de LGO et de 30% (150 ml) de HGO. On a caractérisé ces deux mélanges par deux analyses à savoir la densité à 15(°C) et le point d'écoulement. Le tableau III.5 représente la composition des trois mélanges (M1, M2, M3).

Tableau III.5 :Composition des trois mélanges(M1, M2, M3).

Mélange M1		Mélange M2		Mélange M 3	
LGO (% vol)	HGO (% vol)	LGO (% vol)	HGO (% vol)	LGO (% vol)	HGO (% vol)
77,5	22,5	80	20	70	30

➤ Effet de l'ajout du Kérosène sur le mélange 3 (M3)

Afin de suivre l'effet de l'ajout du kérosène sur le point d'écoulement du mélange M3, on a varié le pourcentage du kérosène entre 1 à 10% en volume. Le tableau III.5 résume les différentes formulations préparées dans notre travail.

Tableau III.6: Pourcentages volumiques des différentes formulations M3/ kérosène.

Formulations	(1)	(2)	(3)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
M3 (% vol)	100	99	98	97	96	95	94	93	90
Kérosène (% vol)	0	1	2	3	4	5	6	7	10

➤ Effet de l'ajout du l'additif Keroflux®6301 sur le mélange 3 (M3)

Afin de suivre l'effet de l'ajout du l'additif keroflux®6301 sur le point d'écoulement du mélange M3, on a varié la concentration du Kéroflux®6103de2 à8 ppm et on a fixé le volume du mélange M3. Le tableau III.6 résume les différentes formulations préparées dans notre travail.

Tableau III.7:Composition des formulations préparées M3/Keroflux®6103.

Formulations	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
M3 (ml)	40	40	40	40	40
Keroflux®6301 (ppm)	0	2	4	6	8

III.4.Méthodeset matériels d'analyse

III.4.1.Couleur ASTM (Visuel)(Norme ASTM D1500)

La couleur ASTM c'est une méthode d'analyse pour déterminer la gamme de la couleur d'un produit particulier tel que le gasoil. Cette méthode d'essai couvre la détermination visuelle de la couleur, des produits pétroliers, tels qu'huiles de graissage d'huile de chauffage, huiles diesel et pétrole, cires.

➤ Principe

Un échantillon liquide est placé dans le récipient d'essai et comparé aux disques en verre coloré. Valeur comprise entre 0,5 et 8. Amené à une température prescrite, quand la couleur d'échantillon se situe entre deux couleurs standards, le plus élevé des deux couleurs est rapporté, avec l'utilisation d'une source lumière standard.

➤ Mode opératoire

On a utilisé un colorimètre ASTM manuel de marque ANALIS BELGIUM.On a suivi le protocole expérimental ci-dessous :



Figure III.1 : Colorimètre ASTM manuel.

- Placer une éprouvette remplie d'eau distillée jusqu'à une hauteur de 50 mm dans l'un des compartiments du colorimètre.
- Placer dans l'autre compartiment et dans les mêmes conditions une autre éprouvette remplie de la prise d'essai à examiner.
- Couvrir les deux éprouvettes pour les mettre à l'abri de toute lumière extérieure.
- Allumer la lampe à lumière du jour et comparer la couleur de la prise d'essai avec celle des verres étalons.
- Déterminer celui dont la couleur s'harmonise le mieux avec la prise d'essai.

III.4.2.Densité (Norme ASTM D1298-12b)

La densité est considérée comme étant un indicateur important de la qualité pour l'industrie automobile, où il affecte le stockage, la manutention et la combustion [51]. Elle est le rapport entre la masse volumique du produit à 15 °C et celle de l'eau à 4 °C, en effet, la masse volumique de l'eau est égal à 1, c'est-à-dire que 1 litre d'eau à cette température pèse 1 Kg [52].

➤ **Principe**

On détermine la densité de l'essence ou du gasoil à l'aide d'un densimètre à une température donnée, ensuite on convertie cette densité en fonction de sa température à la d415 en utilisant la table de conversion de la densité à 15(°C) [53].

➤ **Mode Opérateur**

Pour effectuer cette méthode, on a utilisé un aréomètre en verre, gradués en unités de masse volumique, et un thermomètre comme c'est pris dans la photo ci-dessus (figure III.2).



Figure III.2 : Lecture de la densité utilisant l'aréomètre.

- Noter les conditions ambiantes (température, pression et humidité) du milieu ambiant au début et à la fin de l'essai.
- Éliminer toutes les bulles d'air qui se sont rassemblées à la surface de l'échantillon, en les touchant avec un morceau de papier filtre propre.
- Placer l'éprouvette contenant la prise d'essai en position verticale dans un endroit à l'abri des courants d'air, et où la température du milieu ambiant ne variera pas de plus de 2 (°C) pendant la durée nécessaire pour réaliser l'essai.
- Agiter la prise d'essai avec le thermomètre en utilisant une combinaison de mouvements verticaux et de rotation pour assurer une température et une masse volumique uniforme de toute l'éprouvette, noter la température à 0.1(°C) près. Retirer le thermomètre de l'éprouvette.
- Introduire l'aréomètre approprié dans le liquide, et le laisser remonter et flotter librement jusqu'à l'équilibre. Observer la forme du ménisque. Pousser l'aréomètre de 1 mm à 2mm sous le point d'équilibre, si la forme du ménisque change nettoyer la tige d'aréomètre et répéter l'essai jusqu'à ce que la forme du ménisque reste constante.
- Donner à l'aréomètre un léger mouvement de rotation afin d'éviter qu'il s'approche de la paroi interne de l'éprouvette.

-Pour les liquides transparents, noter la valeur obtenue sur l'aréomètre au point de l'échelle où la surface du liquide coupe l'échelle ; Déterminer ce point en se plaçant légèrement au-dessous du niveau du liquide et en remontant lentement jusqu'à la surface, vue d'abord sous la forme d'une ellipse déformée puis apparaît sous la forme d'une ligne droite coupant l'échelle de l'aréomètre.

-Pour les liquides opaques, noter la valeur obtenue sur l'aréomètre au point de l'échelle où l'échantillon apparaît ; déterminer ce point en se plaçant au-dessus de la surface plane du liquide.

-Immédiatement après avoir relevé la lecture sur l'aréomètre, retirer le et mélanger l'échantillon verticalement à l'aide du thermomètre, noter la température de la prise d'essai à 0,1(°C) près, si cette température diffère du relevé de température effectuée au début de l'essai de plus de 0,05 °C, recommencer les observations de l'aréomètre, puis la lecture sur le thermomètre jusqu'à ce que la température devienne stable à $\pm 0,05(^{\circ}\text{C})$.

III.4.3. Distillation ASTM (Norme ASTM D86-20b)

Cette méthode s'applique qu'aux produits blancs distillés à pression atmosphérique dont les températures d'ébullition s'étendent de 0 à 400 (°C), elle caractérise la volatilité du produit. Et à partir des températures obtenues en fonction des volumes recueillis dans un appareillage approprié à la norme ASTM D 86, qu'on peut tracer la courbe de distillation qui représente l'évolution de la fraction distillée. Le plus souvent, on définit sur cette courbe quelques repères : PI, PF et les fractions distillées en pourcentage (volume) à une température donnée [54].

➤ Principe

Une prise d'essai de 100 ml est distillée dans des conditions prescrites appropriées à la nature du produit [53].

➤ Mode opératoire

Pour effectuer cette analyse, on a utilisé un distillateur de marque NDI Basic utilisant un chauffage électrique (figure III.3).). Les principales étapes sont énumérées ci-dessous :

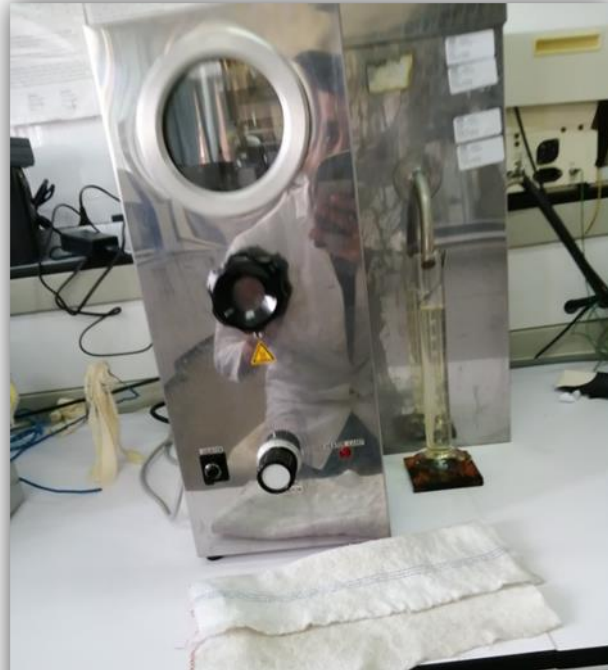


Figure III.3 : Distillateur manuel chauffage électrique.

- Noter les conditions ambiantes (température, pression et humidité) du milieu ambiant au début et à la fin de l'essai.
- Mesurer précisément une prise d'essai de 100 ml d'échantillon dans une éprouvette graduée et la transvaser dans un ballon de distillation de 125 ml.
- Placer le thermomètre de telle façon que la naissance du mercure soit en face de la tubulure.
- Fixer le ballon muni du thermomètre dans le distillateur.
- Régler le chauffage de telle façon que la vitesse de distillation soit de 4 à 5 ml/min entre 5% v/v récupéré et 5 ml de résidus dans le ballon en utilisant un chronomètre étalonné.
- Relever le point initial de distillation, le point final de distillation et les indications du thermomètre à 5%, 65%, 85% et 95% de volume de Condensat, ainsi qu'à chaque multiple de 10% entre 10% et 90% inclus.
- ✓ PI : c'est la température de la première goutte de distillat.
- ✓ PF : c'est la température maximale relevée au cours de l'essai.
- Après le refroidissement du ballon de distillation et dissipation complète des vapeurs, déconnecter le ballon du condenseur, transvaser son contenu dans l'éprouvette graduée de 5 ml, suspendre le ballon au-dessus de l'éprouvette et le laisser s'égoutter jusqu'à observer un volume de liquide constant dans l'éprouvette.
- Noter à 0,11 ml près le volume recueilli dans l'éprouvette comme pourcentage de résidu.

- 09-le pourcentage total de récupération est la somme du pourcentage récupéré et du pourcentage du résidu. Soustraire de 100 le pourcentage total de récupération pour obtenir le pourcentage de pertes.

III.4.4.Indice de Cétane

L'indice de cétane évalue la capacité d'un carburant à s'enflammer sur une échelle de 0 à 100°C, il est particulièrement important pour les moteurs à Diesel ou le carburant doit s'auto-enflammer sous l'effet de la compression.

➤ Principe

Le calcul de l'indice de cétane par formule représente une méthode directe pour l'estimation de l'indice de cétane selon la norme ASTM, le calcul de l'indice cétane n'est pas une méthode optionnelle, c'est un outil supplémentaire pour prédire l'indice de cétane ou quand le moteur pour déterminer l'indice de cétane n'est pas disponible.

➤ Mode de calcul

Pour déterminé l'indice de cétane calculé on utilise l'équation suivante :

$$\text{Indice de cétane calculé} = 454,74 - 1641,416D + 774,74 D^2 - 0,554 B + 97,803 (\log B)^2$$

Eq.III.1

D : densité à 15°C en g/ml déterminée par la méthode ASTM D 1298.

B : température correspondante à 50% du volume distillé en (°C) déterminée par la méthode D 86.

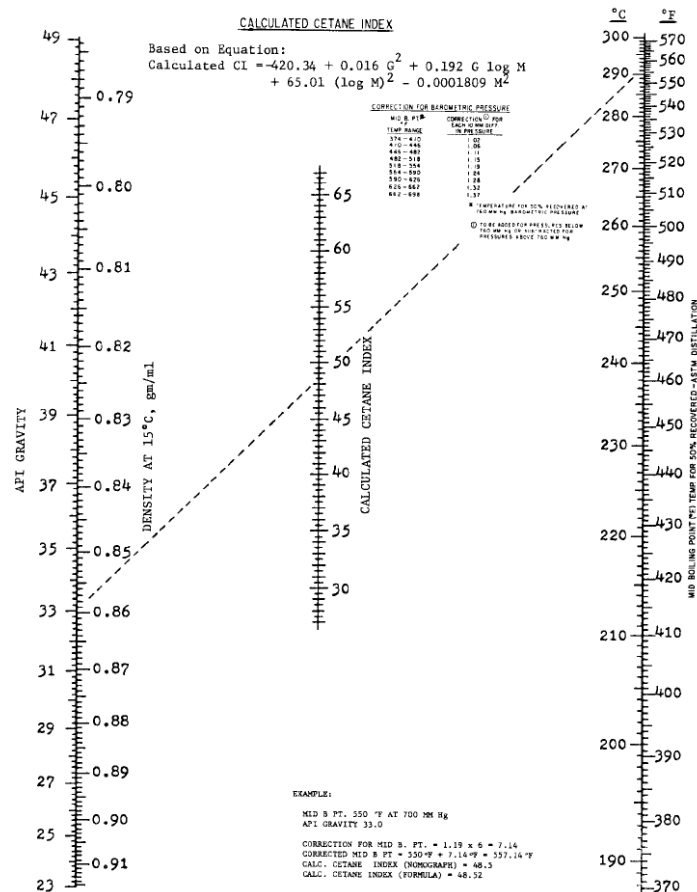


Figure III.4: mesure l'indice de cétane pour un gasoil.

Ou utiliser le graphe ci-dessous qui correspondant à cette équation :

- ✓ Marquer la température de 50% du volume distillé sur la règle à droite.
- ✓ Marquer sur la règle à gauche la densité à 15°C de l'échantillon.
- ✓ Tracer un trait reliant les 02 désignations.
- ✓ L'intersection de ce trait avec la règle du milieu indique la valeur de l'indice de cétane calculé qui correspond avec le résultat de l'équation citée en dessous.

III.4.5. Point d'éclair (Norme ASTM D93-20)

Le point éclair est la température la plus basse à partir de laquelle un produit pétrolier dégage assez de vapeurs pour former un mélange inflammable dans des conditions normalisées [55].

➤ Principe

La détermination du point éclair est effectuée à l'aide d'un appareil Flash Point Tester HFP 339, qui nous permet de mesurer la température à laquelle les vapeurs du gasoil s'enflamment, à l'approche d'une petite flamme dans des conditions normalisées [53].

➤ Mode opératoire

La détermination du point éclair est effectuée à l'aide d'un appareil nommé Flash Point Tester HFP 339 (figure III.5), qui nous permet de mesurer la température à laquelle les vapeurs du gasoil s'enflamment, à l'approche d'une petite flamme dans des conditions normalisées [53].



Figure III.5: Appareil de mesure du point d'éclair automatique vase close FLASH POINT TESTER HFP 339.

- Noter les conditions ambiantes (température, pression et humidité) du milieu ambiant au début et à la fin de l'essai.
- Mettre l'appareil sous tension (ON/OFF)
- Le menu principal s'affiche sur l'écran.
- Attendre l'affichage READY.
- Remplir la coupelle de l'échantillon jusqu'au trait de jauge.
- Placer la coupelle dans la jaquette.
- Verrouiller la coupelle.
- Placer le couvercle sur la coupelle et insérer le bras de commande d'ouverture.
- Insérer la sonde PT100, le détecteur de flash, l'agitateur et l'allumeur électrique.
- Appuyer sur START (Faire entrer le numéro de bac).
- Appuyer sur START choisir le programme (D 93 méthode A ou D 93 méthode B).
- Appuyer sur START (Faire entrer la T °c présumée).
- Appuyer sur START (Yes doit s'afficher sur l'écran).

- Appuyer sur START (L'analyse est lancée).
- Quand l'appareil sonne, arrêter l'alarme en appuyant sur la touche
- Le point d'éclair correspond à la valeur affichée sur l'écran.

III.4.6. Viscosité cinématique (Norme ASTM D445-21ε1)

La viscosité cinématique caractérise la résistance qu'apportent les molécules à une force tendant à les déplacer les unes par rapport aux autres. Elle est définie comme le rapport de la viscosité absolue à la densité mesurée à la même température. Et son unité est exprimée en centistokes (Cst) [54].

➤ Principe

La viscosité cinématique est déterminée par la mesure du temps d'écoulement mis par un volume déterminé du gazoil dans un tube capillaire calibré dans des conditions normalisées [54].

➤ Mode Opérateur

Le présent mode opératoire a pour objet de décrire la méthode de détermination de la viscosité cinématique des produits pétroliers liquides transparents par mesurage du temps d'écoulements d'un volume de produit sous l'action de son propre poids à travers un viscosimètre capillaire calibré, en verre, de type CANNON-FENSKE ROUTINE (figure III.6).

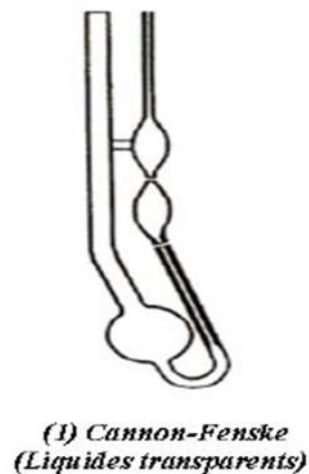


Figure III.6 : viscosimètre capillaire de type Cannon-Frensk Routine.

On met le bain thermostat en marche jusqu'à la stabilité ses températures à 20(°C). On remplit le viscosimètre avec le gazoil jusqu'au trait de jauge, ensuite on l'immerge dans le bain et on l'incline à environ 40(°C) sur la verticale. Puis on met un doigt sur la première ouverture et on place une pompe sur la deuxième ouverture, ensuite on aspire le liquide jusqu'à ce qu'il atteigne le centre de la deuxième boule de viscosimètre. On débranche

l'aspiration et on retire le doigt sur le tube capillaire au même temps on déclenche le chronomètre pour mesurer le temps d'écoulement du gasoil qui passe du premier trait jusqu'au second trait.

➤ **Calculs**

Pour calculer les viscosités cinématique, V_1 et V_2 , à partir des temps d'écoulement mesurés, t_1 et t_2 respectivement, et le coefficient d'étalonnage, par la formule suivante :

$$V_{1,2} = C \times t_{1,2} \quad \text{Eq.III.2}$$

$V_{1,2}$: Viscosité cinématique v_1 et v_2 respectivement, en CSt ou mm^2/s ;

C : Coefficient d'étalonnage, en mm^2/s^2 ;

$t_{1,2}$: Temps d'écoulement t_1 et t_2 respectivement, en secondes.

- Calculer la viscosité cinématique moyenne des deux viscosités V_1 et V_2 .

✓ Noter le résultat d'essai pour la viscosité cinématique qui correspond à la moyenne des deux mesures, à quatre chiffres significatifs, ainsi que la température d'essai.

III.4.7. Point d'écoulement (Norme ASTM D97b-2017)

Le point d'écoulement est la température la plus basse à laquelle, dans des conditions normalisées, le carburant continue à s'écouler. Il est utilisé comme indicateur pour déterminer s'il est possible de pomper le carburant dans le moteur, même s'il ne peut être utilisé sans le réchauffer ou sans prendre d'autres mesures [55].

➤ **Principe**

L'échantillon préalablement est refroidi à une vitesse déterminée et ses caractéristiques d'écoulement sont observées à des intervalles de $3(^{\circ}\text{C})$. La température la plus basse à laquelle il coule encore est notée. Elle correspond au point d'écoulement [53].

➤ **Mode opératoire**

On détermine le point d'écoulement par la méthode d'essai ASTM D 97 en utilisant l'appareil illustré dans la figure III.7 représenté ci-dessous :



Figure III.7 :Appareillage de détermination de point d'écoulement par la méthode d'essai ASTM D 97.

On verse l'échantillon dans le tube de test jusqu'au repère de niveau. Si c'est nécessaire, on chauffe l'échantillon dans un bain jusqu'à ce qu'il soit suffisamment liquide pour le verser dans le tube d'essai.

On place le bouchon de liège portant le thermomètre au tube à essai tout en s'assurant de son étanchéité, que le thermomètre et le tube soient coaxiaux et que l'ampoule du thermomètre soit immergée de sorte que le début du capillaire soit 3 (mm) sous la surface de l'échantillon.

On s'assure que le disque, le joint d'étanchéité et l'intérieur de la jaquette sont propres et secs. On place le disque dans le bas de la jaquette et le joint d'étanchéité autour du pot d'essai, à 25 (mm) du bas. Insérez le bocal de test dans la jaquette. Après que l'échantillon a refroidi pour permettre la formation de cristaux de paraffine, on fait très attention à ne pas perturber la masse de l'échantillon, ni déplacé le thermomètre dans l'échantillon pour ne pas avoir des faibles résultats.

A chaque 3 (°C) ôter le tube de la cavité, tenir le en position horizontale, si l'échantillon n'as pas cessé de s'écouler on le remplace immédiatement dans la cavité. Si l'échantillon n'as pas

cessé a s'écouler à 9 (°C) on le déplace dans le second bain à une température de -18 (°C). Si l'échantillon n'as pas cessé à s'écouler à -6 (°C), on le déplace dans le troisième bain à une température de -33 (°C). On continue l'analyse en prenant soin de respecter les paliers de refroidissement représenté dans le tableau suivant, dès que l'échantillon coule plus quand le tube est incliné, le maintenir en position horizontale pendant 5 secondes. Si la surface du liquide ne se déforme pas, on note la température de congélation correspondante puis on note la température du point d'écoulement qui est calculé par l'ajout de 3(°C) à la température de congélation obtenue.

Le tableau III.8 représente les gammes de température du bain et de l'échantillon [56].

Tableau III.8 : Gammes de températures du bain et de l'échantillon.

Plage de température de l'échantillon (°C)	Température du bain réglage (°C).
De 27 à 9 (°C)	0 ± 1.5 (°C)
De 9 à -6 (°C)	-18 ± 1.5 (°C)
De -6 à -24 (°C)	-33 ± 1.5 (°C)
De -24 à -42 (°C)	-51 ± 1.5 (°C)

Chapitre IV

Résultats et discussions

Dans ce chapitre, nous allons discuter d'abord les résultats obtenus des analyses physico-chimiques effectuées sur le mélange M1 (77,5% LGO/ 22,5% HGO) du gasoil en les comparant à ceux de la norme exigée par la raffinerie. En second lieu, nous allons discuter la caractérisation des mélanges M2 (80% LGO / 20% HGO) et M3 (70% LGO / 30% HGO). En dernier lieu, nous discutons les résultats obtenus lors de l'étude de l'effet de l'ajout du kérosène et du l'additif keroflux®6103 sur l'indice d'écoulement du mélange M3 préparé au niveau de laboratoire de la raffinerie RA1K de Skikda.

IV.1. Caractérisation physico-chimique du mélange M1

Le tableau IV.1 représente les caractéristiques physico-chimiques du mélange M1 (77,5% LGO/ 22,5% HGO) comparé avec la norme Algérienne.

Tableau IV.1 : Les caractéristiques physico-chimiques du mélange M1 comparé avec la norme Algérienne.

Caractéristiques		Unité	Méthodes d'essai	Résultats Mélange (M1)	Norme Algérienne	Limite
Couleur			ASTM D1500	<0.5	NA1145	2,5 Max.
Masse volumique 15°C		Kg/L	ASTM D1298	0,8331	NA417	0,810– 0,860
DistillationManuelle	65 % vol	°C	ASTM D86	310	NA1445	250 Min.
	90 % vol		ASTM D86	345	NA1445	350 Max.
	Pf % vol		ASTM D86	378	NA1445	390 Max.
Viscosité à 20°C		cst	ASTM D445	6,467	NA 1443	9Max.
Point d'éclair manuel		°C	ASTM D93	76	NA 2658	55 Min.
Indice de cétane			ASTM D976	60,97	NA 8117	48 Min
Point d'écoulement		°C	ASTM D97	-6	NA 2660	-12

IV.1.1. Couleur

D'après le tableau IV.1, on note que la couleur du mélange M1 est inférieure à 0.5. Ce résultat est au-dessous de la limite maximale fixée par la norme Algérienne (NA 1145) qui est de 2,5 et elle est conforme à la norme exigée par la raffinerie.

IV.1.2. Densité

Le résultat de la densité illustré dans le tableau IV.1 nous montre qu'elle est dans l'intervalle (entre 0,810 et 0,860), donc le résultat obtenu est conforme à la norme algérienne.

IV.1.3. Viscosité

D'après le résultat illustré dans le tableau IV.1, nous observons que la valeur de la viscosité obtenue (6,467 Cst) est inférieure à la limite fixée qui est de 9 Cst. Ce résultat obtenu est conforme à la norme algérienne.

IV.1.4. Indice de cétane

L'indice de cétane du gasoil commercial doit être supérieur ou égale à 48 (seuil minimal de la norme ASTM) comme valeur minimale fixé par la norme Algérienne (NA 8117). D'après les résultats illustrés dans le tableau IV.1 nous remarquons que la valeur l'indice de cétane (IC) calculé pour le mélange (M1) est égale à 60,97. Ce résultat obtenu est conforme à la norme algérienne.

Il est donc hautement souhaitable de produire des gazoles qui ont des IC très élevés, et ces derniers favorisent un démarrage aisé. Et il est préférable aussi d'être constitué de molécules de types paraffines linéaires et contenir, au contraire, des quantités très limitées d'aromatiques.

IV.1.5. Point d'éclair PE

Le gasoil commercialisé doit présenter un point d'éclair supérieur ou égal à 55 °C (seuil minimal de la norme ASTM) comme valeur minimale fixé par la norme Algérienne (NA 2658). D'après les valeurs obtenues dans le tableau IV.1, on voit bien que le résultat du PE du mélange M1 est égal à 76 °C qui est supérieur à 55 °C. Ce résultat est conforme à la norme algérienne.

IV.1.6. Distillation ASTM

D'après les résultats de la distillation du mélange M1 présentés dans le tableau IV.1, nous remarquons que les valeurs obtenues sont conformes à la norme Algérienne (NA 1445).

IV.1.7. Point d'écoulement

A partir des résultats représentés dans le tableau IV.1, on remarque que le point d'écoulement dans le mélange M1 est égal à $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$ qui est supérieur à la limite fixée ($-12\text{ }^{\circ}\text{C}$), le résultat obtenu ne répond pas à la norme.

L'ensemble des résultats obtenus du mélange M1 sont conformes à la norme sauf le point d'écoulement qui nécessite l'ajout du kérosène ou d'un additif chimique pour l'améliorer et le corriger.

IV.2. Caractérisation physico-chimique des mélanges M2 et M3

Le tableau IV.2 représente les résultats de la densité et du point d'écoulement des mélanges M2 et M3 comparés avec ceux de la norme algérienne.

Tableau IV.2 : Résultats de la densité et du point d'écoulement des mélanges M2 et M3 comparés avec ceux de la norme algérienne.

	M2	M 3	Norme Algérienne
Densité	0,8255	0,8354	0,810-0,860
Point d'écoulement	-12	-6	-12

D'après le tableau IV.2, on observe que les valeurs de la densité des deux mélanges M2 et M3 répondent à la norme algérienne. Les résultats obtenus du point d'écoulement des mélanges M2 et M3 sont respectivement $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$. La valeur du mélange M2 est conforme à la norme algérienne par contre celui du mélange M3 est inférieur à la norme. Ce qui nécessite une correction par l'ajout du kérosène ou bien par l'ajout d'un additif chimique keroflux®6103.

IV.3. Effet de l'ajout du kérosène et de l'additif Keroflux®6103 sur le point d'écoulement du mélange M3.

IV.3.1. Effet de l'ajout du Kérosène sur le point d'écoulement du mélange M3.

Le tableau IV.3 présente la variation du point d'écoulement en fonction de l'ajout des différents pourcentages du kérosène dans le mélange M3.

Tableau IV.3 : Les valeurs du point d'écoulement en fonction des pourcentages du kérosène.

Kérosène U11 (%)	0	1	2	3	4	5	6	7	10	Norme Algérienne
Point d'écoulement (°C)	-6	-6	-6	-6	-6	-9	-9	-9	-12	-12

D'après les résultats obtenus (tableau IV.3), nous constatons que à partir de 10% du kérosène on obtient un point d'écoulement égale à -12 °C qui est conforme à la norme algérienne.

IV.3.2. Effet de l'ajout de l'additif Keroflux®6103 sur le point d'écoulement du mélange M3.

Le tableau IV.4 montre la variation du point d'écoulement en fonction de la concertation de l'additif Keroflux®6103 dans le mélange M3.

Tableau IV.4 : Variation du point d'écoulement en fonction de la concentration de l'additifs Keroflux®6103.

Keroflux®6103 (ppm)	0	2	4	6	8	Norme Algérienne
Point d'écoulement(°C)	-6	-15	-21	-24	-24	-12

D'après le tableau IV.4, on remarque que l'ajout de 2 ppm de l'additif Keroflux®6103 augmente le point d'écoulement (-15°C) qui répond à la norme algérienne.

Conclusion

L'objectif principal de cette étude est d'améliorer le point d'écoulement du mélange gasoil par l'ajout du kérosène et de l'additif keroflux®6103 au niveau du laboratoire de la raffinerie RA1K de Skikda.

A partir des résultats obtenus, on peut conclure que :

- ❖ Les résultats obtenus de la caractérisation physico-chimique du mélange M1 (77,5% LGO/22,5%HGO) à savoir : couleur, densité, viscosité, indice de cétane, point d'éclair, distillation ASTM sont conformes à la norme Algérienne sauf le point d'écoulement qui nécessite une amélioration soit par l'ajout du kérosène ou de l'additif chimique à savoir le Keroflux®6103.
- ❖ Les résultats obtenus de la caractérisation physico-chimique des mélanges M2 (80% LGO/20%HGO) et M3 (70% LGO/30%HGO) ont révélé que le point d'écoulement pour le mélange M3 n'est pas conforme à la norme Algérienne d'où la nécessité de l'ajout soit du kérosène ou du Keroflux®6103.
- ❖ Les résultats de l'étude de l'effet de l'ajout du kérosène et du Keroflux®6103 sur le point d'écoulement du mélange M3 ont montré que la valeur optimale de la concentration du Keroflux®6103 est de 2 ppm et le pourcentage du kérosène est de 10% pour avoir un point d'écoulement égal à -12°C.

La raffinerie de Skikda traite 49000 tonnes/ jours du pétrole brut pour extraire 18000 tonnes/ jours du gasoil et afin d'améliorer son point d'écoulement, on lui rajoute 5000 tonnes/ jours de kérosène.

D'après l'étude technico-économique, le coût de l'additif Keroflux®6103 est moins cher que le kérosène, d'où l'intérêt de remplacer ce dernier par le Keroflux®6103 qui a le potentiel d'économiser la consommation d'une quantité importante du kérosène, par conséquent, d'augmenter sa production.

Les Références

- [1] Y.BARBIER. Dictionnaire du pétrole. Editions SCM. Paris (1980). ISBN-13 : 978-2901133193. Page (271).
- [2] Dictionnaire du pétrole. Paris France. Edition SCM 92081 collection ISBN2-201133-19-3-198.
- [3] X-NORNAND .A-TREIL. Industrie du raffinage de pétrole (tome 1). Edition technip.
- [4] S-E-chitour.correlations sur le pétrole brut et les fractions pétrolières (tome 2).
- [5] M .Durouset. Le marché de pétrole, paris collection HISTEGE. 1999.
- [6]Atlas R.m. « microbial degradation of petroleum hydrocarbours ref : 45 :180 _209, (1981).
- [7] P.WITHIER : le pétrole raffinage et génie chimique (tome 1). Edition Technip.1972
Paris.
- [8] P.WUITHIER. Raffinage pétrochimie et génie chimique. Édition Technip (PARIS). 1971.
- [9] ASTM Standards.
- [10] Vidal, J, Thermodynamique .Méthodes appliquées au raffinage et au génie chimique, Édition.Technip, Paris(1973).
- [11] S.E.CHITOUR. Corrélations sur le pétrole brut et les fractions pétrolières (tome2).
Office des Publications Universitaires L'Algérie .1983.
- [12] J.P .WAUQUIER : Pétrole brut, produits pétroliers. Schéma de fabrication. Edition Technip
1994.
- [13] P.WITHIER : Le pétrole brut et fraction pétrolière. Edition Technip Paris .1973.
- [14] B .Pierre . rene ; « Comprendre l'avenir pétrole et gaz naturel » édition HIRLE .2005.
- [15] J. Laxalde. Analyse des produits lourds du pétrole par spectroscopie vibrationnelle.
Chimie théorique et/ou physique. Université des Sciences et Technologie de Lille - Lille
I. Français, 2012.
- [16] M. Hassanshahian et S. Cappello, Crude oil biodegradation in the marine Environments.
Biodegradation - Engineering and Technology, Availablefrom.
(<http://dx.doi.org/10.5772/55554>). 101-135, 2013.
- [17] H. Shigeaki, K. Hideo, K.Yuki et S. Kazuaki, Petroleum biodegradation in marine
Environments. *J. Molec. Microbiol. Biotechnol.* 1(1) : 63-70. 1999.
- [18] S. Colombano V. Guerin, A. Saada, D. Hiez et H. Bomer. Journée technique
D'information et de retour d'expérience de la gestion des sols pollués. Les Diagnostique
Objectifs, enjeux & moyens. IN Gouvernement de France, ministère de l'Écologie, du

- Développement durable et de l'Énergie. http://www.developpementdurable.gouv.fr/IMG/pdf/etude_de_cas_TAUW.pdf. 2008.
- [19] M.T. Balba, N. Al-Awadhi and R. Al-Daher, Bioremediation of oil-contaminated soil: Microbiological methods for feasibility assessment and field evaluation. *Journal of Methods Microbiological*, 32 : 155-164, 1998.
- [20] P. Wuithier, "Le pétrole-Raffinage et génie chimique ", tome 1, deuxième Ed. Technip, 1972.
- [21] F. Djelti, Contribution à l'étude des propriétés des asphaltènes, Mémoire de Magister, Université ABOU-BEKR BELKAID-Tlemcen, 2012.
- [22] A. BABOUCHE, « Unité de déminéralisation », Mémoire, Institut Algérienne de Pétrole SKIKDA, 2008.
- [23] R. S. Kraus : Encyclopédie de sécurité et de santé au travail chapitre 78 : Le raffinage du Pétrole.
- [24] L. Carlos Pereira d'Oliveira. Développement d'une méthodologie de modélisation Cinétique de procédés de raffinage traitant des charges lourdes. Autre. Ecole normale Supérieure de Lyon – ENS LYON, 2013. Français. <NNT : 2013ENSL0812>. <tel-00839871>.
- [25] P. Leprince, "*Procédés de transformation : Le Raffinage Du Pétrole*", Editions Technip, Chap. 3, 1998.
- [26] Publications Un. "2000 Annuaire des statistiques de l'énergie ", pp. 114-117. Nations Unies, 2002.
- [27] Manuel Opératoire de la raffinerie de Skikda TOPPING 10 NAFTEC.
- [28] manuel de programmation RA1K :3eme révision 1.11.2016, activité L.R.P. p : 50, 51.
- [29] P.CISS, « Etude De L'utilisation Du Diesel Oïl Dans Les Moteur Diesel Turbocompresseur AuxICS PLAT FORME DAROU », mémoire ingénieur, Université CHEIKH ANTA DIOP, 2003.
- [30] P.WUITHIER, « Raffinage et génie chimique », TOME 1, publication de l'institut français du pétrole, EDITION TECHNIP, 1972.
- [31] JAMES G. SPEIGHT. - Handbook of Petroleum Product Analysis, New York, 2002.
- [32] Philip de Vaal. Diesel and Its Properties, Dept of Chemical Engineering University of Pretoria, Conmesa Seminar, june 2003.
- [33] J-C, GUIBET, « Carburants et moteurs », Tome 1, édition Technip.
- [34] EDWARD FURIMSKY. - Catalysts for Upgrading Heavy Petroleum Feeds, Elsevier, 2007.

- [35] 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.
- [36] J-C, GUIBET, « Carburants et moteurs », Tome 1, édition Technip.
- [37] Site internet, <http://www.anticor-chimie.com/ppdf.html>.
- [38] Site internet, <http://www.sgs.ca/fr-FR/Trade/Commodity-Trading/Oil-Gas-and-Chemicals/Fuels-Blending-and-Cargo-Treatment/Fuels-Improvement.aspx>.
- [39] INRS, Fiche toxicologique "White-spirit". (1998), INRS. 5 p.
- [40] ZM. AYISSI. Essai d'élaboration et analyse chimico-calorifique d'un biocarburant à base de manioc (2007). Mémoire de master DIPET II. École normale supérieure d'enseignement technique, Cameron (Douala), 2007.74p.
- [41] Union française des industries pétrolières. Pétro Dico. Le lexique de l'industrie pétrolière.2007 ; <http://www.ufip.fr> (UFIP : Siège social : 4, avenue Hoche, 75008 Paris).
- [42] I.SOCHET, F. FAUBERT, P. GILLARD., Combustion et explosion du kérosène : état de l'art, Combustion 1(4), pp. 229- 254. (2001).
- [43] Union française des industries pétrolières. Pétro Dico. Le lexique de l'industrie pétrolière.2007 ; <http://www.ufip.fr> (UFIP : Siège social : 4, avenue Hoche, 75008Paris).
- [44] Pétrole Lampant - Fiche de données de sécurité. Paris La Défense, Pétroles lampants - Edition : 1998. Total Raffinage Distribution, 1997.
- [45] Keroflux 6103 fiche technique.
- [46] livre généralités sur le raffinage du pétrole brut pierre Wuithier [p4].
- [47] Fiche technique de gasoil lourd donne par la raffinerie de skikda.
- [48] Fiche technique de gasoil donné par la raffinerie de skikda.
- [49] caractéristique de kérosène donne par laboratoire de la raffinerie de skikda
- [50] caractéristique de kérosène fiche technique.
- [51] ASTM D 1298-99. " Méthode d'essai standard pour la densité, la densité relative (Gravité spécifique), ou API Gravité de pétrole brut et de produits pétroliers liquides par Hydromètre Méthode." ASTM International, 2005.
- [52] J.-P .WAUQUIER . "Le raffinage du pétrole : pétrole brut, produits pétroliers et schémas de fabrication". Tome 1, pp. 188-216 . Éditions OPHRYS, 1994.
- [53] Manuel d'entreprise NAFTAL."Recueil De Normes Algériennes -Produits Carburants ", pp. 1-19.
- [54] ASTM D446. " Caractéristiques standard et Instructions pour capillaire en verre Viscosimètres cinématiques". ASTM International, 2012.

- [54] J.-C. GUIBET. "Caractéristiques des produits pétroliers". K325 Techniques de L'ingénieur, pp. 2-7. 1997.
- [55] J.-P. FAVENNEC (1998). " Le Raffinage du pétrole : Exploitation et gestion de la Raffinerie". Tome 5, pp. 55-126. Éditions OPHRYS, 1998.
- [56] ASTM D97-12, « Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products », West Conshohocken, 2014.

Résumé

Ce travail a pour objectifs d'étudier les caractéristiques physico-chimiques des mélanges gasoil M1 (77,5% LGO/22,5% HGO), M2 (80% LGO/20% HGO) et M3 (70% LGO/30% HGO) ainsi que d'étudier l'effet de l'ajout du kérosène et du Keroflux®6103 sur le point d'écoulement du mélange gasoil M3, au niveau du laboratoire de la raffinerie RA1K de Skikda. Les résultats obtenus dans le cadre de ce travail ont montré que l'ensemble des paramètres physico-chimiques : couleur, densité, viscosité, indice de cétane, point d'éclair, distillation ASTM sont conformes à la norme Algérienne sauf le point d'écoulement, pour le mélange M3, qui nécessite une amélioration soit par l'ajout du kérosène ou par l'ajout de l'additif chimique à savoir le Keroflux®6103. L'étude de l'effet de l'ajout du kérosène et du Keroflux®6103 sur le point d'écoulement du mélange gasoil M3, a montré l'amélioration de ce dernier. L'ajout des petites concentrations en ppm du Keroflux®6103 a donné des résultats similaires à ceux avec l'ajout des pourcentages important en kérosène, ce qui permet d'économiser la consommation d'une quantité importante du kérosène, par conséquent, d'augmenter sa production.

Mots clés : Gasoil, point d'écoulement, Kérosène, Keroflux®6103.

Abstract

This work aims to study the physico-chemical characteristics of diesel fuel mixtures M1 (77.5% LGO/22.5% HGO), M2 (80% LGO/20% HGO) and M3 (70% LGO/30% HGO) as well as to study the effect of the addition of kerosene and Keroflux®6103 on the pour point of the M3 diesel mixture, at the level of the laboratory of the RA1K refinery of Skikda.

The results obtained within the framework of this work showed that all the physico-chemical parameters: color, density, viscosity, cetane number, flash point, ASTM distillation comply with the Algerian standard except the pour point. , for the M3 mixture, which requires improvement either by adding kerosene or by adding the chemical additive, namely Keroflux®6103. The study of the effect of the addition of kerosene and Keroflux®6103 on the pour point of the M3 diesel mixture, showed the improvement of the latter. The addition of small concentrations in ppm of Keroflux®6103 gave similar results to those with the addition of large percentages of kerosene, which saves the consumption of a significant amount of kerosene, therefore, increase its production.