



RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE  
ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la  
Recherche Scientifique



**Université Saad DAHLAB BLIDA 1**  
**Faculté de Technologie**

**Département Génie des Procédés**

## **Mémoire**

En vue de l'obtention du diplôme de

**MASTER EN GENIE DES PROCEDES**

**Spécialité : Génie Chimique**

Intitulé du mémoire

***Modélisation et Optimisation du Procédé  
Hybride de Désulfuration Oxydative de  
Gasoil : Assistée Par Ultrason***

**Présenté par :**

**Melle BOUKEFOUSSA Bahia**

**Melle SABBAR Manel**

**Encadré par :**

**Dr. DADOU.S (Promotrice)**

**Ing. GUENDOZ.R (Co -Promoteur)**

Promotion 2024

## RESUMES

يمثل التخلص من الكبريت الموجود في المواد الأولية للبترول مثل الديزل تحديًا كبيرًا لمرافق التكرير. الهدف من هذه الدراسة هو تطوير نموذج تنبؤي لعملية هجينة مبتكرة لإزالة الكبريت التأكسدي بمساعدة الموجات فوق الصوتية لزيت الديزل الذي يحتوي على 1100 جزء في المليون من الكبريت. والهدف من ذلك هو تحسين هذه المعالجة لتقليل هذه الكمية باستخدام خطة فرز تعتمد على 6 عوامل: كمية حمض الأسيتيك، وكمية الأكسدة  $H_2O_2$ ، وكمية المحفز، ودرجة الحرارة، وقوة الموجات فوق الصوتية، ووقت التفاعل. ثم أعقب ذلك تنفيذ خطة وتحليل صندوق بهنكن، والتي مكنت أيّ ظمن تحديد ظروف التشغيل المثلى. سمحت هذه الظروف المثلى بإجراء دراسة مقارنة لجودة الديزل ومطابقته قبل العملية وبعدها. تفتح هذه الدراسة آفاقًا واعدة للتطوير الصناعي لهذه التقنية الهجينة الأكثر كفاءة في استخدام الطاقة

Eliminating the sulphur contained in petroleum feedstocks such as diesel represents a major challenge for refineries. The aim of this study is to develop a predictive model for an innovative hybrid process for the ultrasound-assisted oxidative desulphurization of diesel oil containing 1100ppm of sulphur. The goal is to optimize this treatment to reduce this quantity using a screening plan based on six factors: quantity of acetic acid, quantity of oxidant  $H_2O_2$ , quantity of catalyst, temperature, power of the ultrasound and reaction time. This was followed by an implementation of the box behnken plan and analysis, which also enabled the optimum operating conditions to be identified. These optimum conditions allowed a comparative study of the quality and conformity of the diesel before and after the process. This study opens up promising prospects for the industrial development of this more energy-efficient and environmentally friendly hybrid technology.

L'élimination du soufre contenu dans les charges pétrolières comme le gasoil représente un enjeu majeur pour les raffineries. Pour cela cette étude vise à développer un modèle prédictif pour un procédé hybride novateur de désulfuration oxydative du gasoil qui contient 1100ppm de soufre, assistée par ultrasons. L'objectif est d'optimiser ce traitement pour diminuer cette quantité en utilisant un plan de criblage de six facteurs à savoir, la quantité d'acide acétique, la quantité de l'oxydant  $H_2O_2$ , la quantité du catalyseur, la température, la puissance de l'ultrason et le temps de la réaction. Ensuite une mise en œuvre du plan box behnken et analyse qui a également permis d'identifier les conditions opératoires optimales. Ces conditions optimales ont toléré une étude comparative de qualité et conformité du gasoil avant et après le processus. Cette étude ouvre des perspectives prometteuses pour le développement industriel de cette technologie hybride plus économe en énergie et respectueuse de l'environnement.

**Mots Clé :** Désulfuration oxydative catalytique, soufre, gasoil, plan de criblage, plan box behncken, ultrason.

## REMERCIEMENTS

*Avant toute chose, nous tenons à remercier Le Tout Puissant, Allah, de nous avoir donné la force, la volonté et la persévérance nécessaires pour mener à bien ce travail.*

*Nos remerciements les plus sincères vont ensuite à Docteur DADOU.S, notre promotrice, pour son encadrement de qualité, ses précieux conseils et son soutien indéfectible tout au long de la réalisation de ce mémoire. Nous la remercions pour le temps qu'elle nous a consacré et pour avoir fait preuve de rigueur scientifique qui a grandement contribué à la valorisation de nos travaux.*

*Nous exprimons également notre profonde gratitude à l'Ingénieur GUENDOUZ. R, notre*

*Co-promoteur à la raffinerie d'Alger, pour nous avoir fait bénéficier de son expertise industrielle et de sa longue expérience dans le domaine du raffinage. Ses recommandations avisées et son regard pragmatique ont été des atouts majeurs pour orienter nos recherches dans une perspective opérationnelle.*

*Mes remerciements vont également à l'ensemble des professeurs du département de Génie des procédés de l'Université Saad Dahleb Blida 1, pour leur enseignement de qualité et les connaissances qu'ils m'ont transmises durant mes années d'études. Leur passion et leur dévouement pour la recherche m'ont inspiré et motivé à poursuivre mes propres questionnements scientifiques.*

*Que toutes les personnes ayant contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce manuscrit trouvent ici l'expression de notre sincère reconnaissance*

## **DEDICACE**

### ***A mon très cher père Nour Eddine Boukefoussa***

*Tu as toujours été pour moi un exemple du père respectueux, honnête, de la personne méticuleuse, je tiens à honorer l'homme que tu es. Grâce à toi papa j'ai appris le sens du travail et de la responsabilité. Je voudrais te remercier pour ton amour, ta générosité, ta compréhension... Ton soutien fut une lumière dans tout mon parcours. Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour l'estime et le respect que j'ai toujours eu pour toi.*

### ***A Ma chère maman Saida Besseri***

*Quoi que je fasse ou que je dise, je ne seurai point te remercier comme il se doit. Ton affection me couvre, ta bienveillance me guide et ta présence à mes côtés a toujours été ma source de force pour affronter les différents obstacles. Ce modeste travail est le fruit de tous les sacrifices que tu as déployés pour mon éducation et ma formation. Je t'aime et j'implore le tout-puissant pour qu'il t'accorde une bonne santé et une vie longue et heureuse.*

### ***A mes chers sœurs Zhor et Nassiba***

*Mes grandes Sœurs. Je sais ce que sais que le bonheur d'avoir une grande sœur sur laquelle on peut compter. Elles n'ont pas cessé de me conseiller, encourager et soutenir tout au long de mes études. Que Dieu les protège. Je vous dis merci et je vous souhaite bonheur, réussite et prospérité.*

### ***A mon frère Khaled Boukefoussa et sa femme Fadia***

*A tous les moments d'enfance passés avec toi mon frère, en gage de ma profonde estime pour l'aide que tu m'as apporté. Puissent nos liens fraternels se consolider et se pérenniser encore plus. Cela fait maintenant sept ans que tu partages la vie de mon frère, celle de notre famille, et la mienne par la même occasion. Merci.*

### ***A mes neveux Racim, Hadil et Nihel***

*Avoir un neveu est le plus beau cadeau qu'un frère ou sœur puisse vous faire. Vos petites mains, votre envie de parcourir le monde, vos enthousiasmes, vos sourires, vos yeux brillants sont incomparables. Vous m'avez apporté beaucoup de bonheur à notre famille. Je vous aime.*

### ***A TOUTE MA FAMILLE Paternelle et Maternelle***

*Aucun langage ne saurait exprimer mon respect et ma considération pour votre soutien et encouragements. Je vous dédie ce travail en reconnaissance de l'amour que vous m'offrez quotidiennement et votre bonté exceptionnelle. Que Dieu le Tout Puissant vous garde et vous procure santé et bonheur surtout mes cousines.*

*A mes amies Amel, Amina, Feriel, Miyada, Meriem, Meroua et Lydia. Je ne peux trouver les mots justes et sincères pour vous exprimer mon affection et mes pensées, vous êtes pour moi des sœurs et des amies sur qui je peux compter. En témoignage de l'amitié qui nous unit et des souvenirs de tous les moments que nous avons passés ensemble, je vous dédie ce travail et je vous souhaite une vie pleine de santé et de bonheur.*

***A tous ceux que j'aime. Merci !***

***Bahia.***

## **DEDICACE**

*Du profond de mon cœur, je dédie ce travail à tous ceux qui me sont chers,*

### ***A ma chère mère***

*Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour et ma considération pour les sacrifices que vous avez consenti pour mon instruction et mon bien être.*

*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 et motivé.*

### ***A mon cher père***

*Ce travail est dédié à mon père, qui m'a toujours poussé et motivé dans mes études.*

*Puisse-le très haut, vous accordés santé, bonifier et Longue vie.*

*Je veux remercier ma sœur et mes frères d'être toujours avec moi.*

***A tous ce que j'aime Merci.***

***Manel***

## LISTE DES SYMBOLES

**ANOVA** : Analyse de la variance.

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

**BDS** : Bio désulfuration.

**CGO** : Coker gasoil / gasoil de la cokéfaction.

**CI** : Indice de cétane.

**EDS** : Désulfuration extractive.

**HDS** : Hydrodésulfuration.

**LCO**: Light cycle oil/ gasoil Léger.

**ODS** : Désulfuration oxydative.

**R<sup>2</sup>** : Coefficient de régression.

**RFCC** : Craquage catalytique du fluide résiduel.

**RSM** : Méthode de surface de réponse.

**SRGO** : Straight run gasoil / gasoil de la distillation atmosphérique.

**VCR** : Variable centrée réduite.

# TABLE DES MATIERES

Liste des abréviations	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale	1

## *Partie 1*

### *L'impact de soufre dans le gasoil et stratégie de désulfuration profonde*

1.1. Introduction	2
1.2. Gasoil	2
1.2.1. SRGO	2
1.2.2.LCO	3
1.2.3.CGO	3
1.3. Spécification du gasoil	3
1.3.1. Densité	3
1.3.2. Courbe du Distillation	3
1.3.3. Point d'éclair	4
1.3.4. Viscosité	4
1.3.5. Indice de cétane	4
1.3.6. Point d'écoulement	4
1.3.7. Teneur en soufre	4
1.4. Composés de soufre dans le gasoil	5
1.4.1. Mercaptans	5

1.4.2. Sulfures	5
1.4.3. Disulfures	5
1.4.4. Thiophènes	5
1.4.5. Benzothiophènes	6
1.4.6. Dibenzothiophènes	6
1.5. Impact du soufre	6
1.5.1. Impact sur le traitement	6
1.5.2. Impact sur l'utilisation des carburants	6
1.5.3. Impact sur l'environnement	6
1.6. Etat d'art sur le processus de désulfuration	7
1.6.1. Méthode de désulfuration du gasoil	7
1.6.1.1. Hydrodésulfuration	7
1.6.1.2. La désulfuration extractive	7
1.6.1.3. Désulfuration oxydative	8
1.6.1.4. Bio désulfuration	8
1.7. Avantages et inconvénients des méthodes de désulfuration	9
1.8. Commentaire	10

## ***Partie 2***

### ***Mise en œuvre expérimentale et résultats du procédé hybride de désulfuration oxydative du gasoil assistée par ultrasons***

2.1. Introduction	11
2.2. Gasoil	12
2.3. Réactifs	13
2.4. Catalyseur	14
2.5. Protocole expérimentale	14



2.5.1. Désulfuration oxydative du gasoil	14
2.5.2. Désulfuration oxydative du gasoil hybride avec l'ultrason	15
2.5.3. Extraction liq/liq par acétonitrile	15
2.6. Méthode d'analyse du soufre	16
2.7. Etude de criblage des facteurs	16
2.8. Optimisation du processus désulfuration par une conception expérimentale de plan Box-Benhcken	20
2.9. Effet des principaux facteurs	24
2.10. Effet des interactions des facteurs	25
<b>Conclusion générale</b>	<b>29</b>

## LISTE DES ILLUSTRATIONS

<b>Figure 2.1 :</b> Gasoil de RFCC.	12
<b>Figure 2.2 :</b> Catalyseur $\text{MoO}_3 + \text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .	14
<b>Figure 2.3 :</b> Dispositif de la désulfuration oxydative.	15
<b>Figure 2.4 :</b> Dispositif de désulfuration oxydative assisté par ultrasons.	15
<b>Figure 2.5 :</b> Spectrométrie fluorescence X pour l'analyse de la teneur en soufre.	16
<b>Figure 2.6 :</b> Diagramme de Pareto des effets significatifs.	19
<b>Figure 2.7 :</b> Comparaison des valeurs prédites et observées pour le rendement de Désulfuration.	23
<b>Figure 2.8 :</b> Représentation graphique des réponses expérimentales et prévues.	23
<b>Figure 2.9 :</b> Graphique des effets principaux des facteurs.	24
<b>Figure 2.10 :</b> Effet des interactions des facteurs sur le rendement de désulfuration (% Y).	25
<b>Figure 2.11 A-C :</b> Courbes de surfaces de réponse.	27
<b>Figure 2.12 :</b> Courbes iso-réponse à $X_2=0$ .	28

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau 1.1</b> : Avantages et inconvénients des méthodes de désulfuration.	9
<b>Tableau 2.1</b> : Paramètres physico-chimiques du gasoil	12
<b>Tableau 2.2</b> : Propriétés de l'acide acétique	13
<b>Tableau 2.3</b> : Propriétés du H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	13
<b>Tableau 2.4</b> : Spécifications du solvant « Acétonitrile »	13
<b>Tableau 2.5</b> : Propriétés du catalyseur	14
<b>Tableau 2.6</b> : Domaines expérimentaux des facteurs	17
<b>Tableau 2.7</b> : Matrice expérimentale du plan de criblage définitif pour 6 facteurs	18
<b>Tableau 2.8</b> : Estimation des effets des paramètres principaux	19
<b>Tableau 2.9</b> : Valeurs réelles et niveaux codés des paramètres étudiés	20
<b>Tableau 2.10</b> : Matrice expérimentale du plan Box-Benhcken	21
<b>Tableau 2.12</b> : Estimation des coefficients de régression pour le rendement de Désulfuration	22
<b>Tableau 2.11</b> : Analyse (ANOVA) pour le rendement de désulfuration (% Y)	22

# ***INTRODUCTION GENERALE***

## INTRODUCTION GENERALE

En raison de réglementations environnementales de plus en plus strictes, la teneur en soufre des carburants diesel utilisés dans les véhicules de transport a considérablement diminué de façon spectaculaire, passant de 2000 à 10 ppm au cours des 20 dernières années.

La désulfuration des carburants est devenue l'un des plus grands défis technologiques de ce siècle pour l'industrie pétrolière. L'hydrodésulfuration (HDS) est la technologie la plus largement utilisée pour éliminer le soufre des carburants diesel. Les principaux inconvénients du HDS sont les conditions d'exploitation sévères et la faible efficacité de la désulfuration dans le cas des benzothiophènes réfractaires. D'autres méthodes de désulfuration ont été étudiées ces dernières années, y compris, entre autres, la désulfuration par oxydation (ODS).

Cet effort de recherche est dédié à l'exploration, à l'optimisation et à la modélisation de voies hybrides combinant désulfuration catalytique oxydative et ultrasons à l'aide de modèles appropriés, dans le but ultime de produire un diesel qui scintille comme l'or, mais sans soufre.

La planification d'expériences est choisie comme méthodologie expérimentale pour réaliser une bonne partie de ce travail. Le choix judicieux des paramètres à étudier et leur domaine, est une étape importante, car le nombre d'expériences peut être sensiblement réduit.

La méthodologie des surfaces de réponse (en anglais : Response surface methodology : RSM) est un ensemble de méthodes statistiques et mathématiques utilisées pour développer une relation fonctionnelle entre une réponse d'intérêt et un certain nombre de variables d'entrée.

Cette étude a été menée dans un contexte industriel dynamique, au sein des équipes d'ingénierie-procédés de la raffinerie d'Alger.

Ce mémoire s'articule autour de deux grands volets : une revue de la littérature scientifique d'une part, et d'autre part la présentation des développements expérimentaux réalisés et l'interprétation des résultats obtenus.

Nous terminons ce travail par une conclusion générale et les perspectives.



## ***PARTIE 1***

# ***L'IMPACT DE SOUFRE DANS LE GASOIL ET STRATEGIE DE DESULFURISATION PROFONDE***

# PARTIE 1

## L'IMPACT DE SOUFRE DANS LE GASOIL ET STRATEGIE DE DESULFURISATION PROFONDE

### **1.1.Introduction**

Des nouvelles préoccupations environnementales nécessitant des exigences d'abaissement de la teneur en soufre dans les hydrocarbures de base des distillats des fuels, pour ce là, la désulfuration des carburants dérivés du pétrole occupe une part importante des procédés de raffinage. Les composés contenant des sulfures, non seulement provoquent un effet adverse sur la qualité des produits de pétrole, mais aussi sont convertis en  $SO_x$  durant la combustion, une majeure source des pluies acides et la pollution de l'air.

De nos jours, des régulations très strictes pour les carburants à ultra basse teneur en soufre ont été imposées sur les raffineries de pétrole à travers le monde afin de réduire le contenu de sulfure aux très basses limites.

Dans cette partie, on va montrer l'effet du soufre sur le gasoil en mentionnant ces différents procédés de désulfuration.

### **1.2. Gasoil**

Le gasoil est un produit jaune clair, légèrement visqueux qui désigne une coupe d'hydrocarbure distillée en raffinerie dans une gamme de température bien définie qui est habituellement 180°C et 350 °C. Il est le carburant le plus utilisé pour les véhicules diesel comme les voitures, les camionnettes, les camions et les autobus. Il fournit la puissance nécessaire pour faire fonctionner les moteurs diesel [1]. On distingue trois familles principales de gasoil.

#### **1.2.1. SRGO (Straight-Run Gas Oil)**

Obtenu par la distillation atmosphérique du brut pétrolier, avec une teneur moyenne en soufre comprise entre 400 à 600 ppm.



### **1.2.2. LCO (Light Cycle Oil)**

Provenant du craquage catalytique en lit fluidisé (Fluide Craquage catalytique ou FCC) à une concentration moyenne en soufre comprise entre 900 à 1200 ppm.

### **1.2.3. CGO (Coker Gas Oil)**

Issu du procédé de cokéfaction, dont les caractéristiques sont voisines de celles du SRGO en termes de soufre et d'aromatiques mais qui contient beaucoup plus de composés azotés [2].

## **1.3. Spécification du gasoil**

Le gasoil est utilisé dans les moteurs à allumage par compression. Ils peuvent appartenir à un des trois groupes suivants [3] :

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

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

Par ordre d'importance, les qualités suivantes sont requises pour le Gasoil :

- Propreté (teneur en soufre)
- Combustion (indice de cétane)
- Fluidité (viscosité)
- Volatilité (distillation, point d'éclair)

### **1.3.1. Densité**

Comprise entre 0,810 et 0,890, la densité n'est pas un élément déterminant, elle conditionne uniquement le pouvoir calorifique au litre.

### **1.3.2. Courbe du Distillation**

Les spécifications ne touchent que les fractions lourdes du Gas-oil : moins de 65% distillés à 250°C minimum et plus de 90% à 360°C maximum. Le Gasoil a un point initial qui se situe aux environs de 160°C et ainsi, contient donc approximativement une gomme d'hydrocarbures compris entre C14 et C20. Le point 50% de la courbe de distillation

A.S.T.M D86 est représentatif de propriété moyenne telle que l'indice de cétane.

Le point 90% inférieur à 360°C limite la teneur en produits lourdes et s'obtient aisément à l'unité de distillation. Le dépassement de cette norme correspond à une mauvaise sélectivité de la séparation Gasoil et résidu et, en général, la couleur dans ce cas est mauvaise.

### 1.3.3. Point d'éclair

Le "Point d'éclair" est une mesure cruciale dans l'industrie pétrolière pour évaluer la volatilité et la sécurité du carburant. Il fait référence à la température minimale à laquelle un mélange de combustible et d'air peut s'enflammer en présence d'une source d'ignition. Ce paramètre est fondamental pour garantir la sécurité des opérations de stockage, de transport et d'utilisation du gasoil. Enfin, le point d'éclair doit être minimum 55°C.

### 1.3.4. Viscosité

La viscosité conditionne l'écoulement et la finesse de la pulvérisation dont dépendra la qualité de la combustion. On estime que la viscosité doit être comprise entre 2-9 Cst.

### 1.3.5. Indice de cétane

L'indice de cétane est un paramètre qui caractérise le délai d'inflammation aussi la qualité d'allumage d'un carburant. Il y a plusieurs formules de calculer cet indice, mais dans notre cas on va l'évaluer à l'aide de la distillation ASTM pour raison de savoir sa qualité avec son indice en utilisant la formule suivante selon la norme ASTM D976-91 : [4] (eq I.1)

$$\text{Indice de cétane} = 454.74 - 1641.416 * d + 774.74 * d^2 - 0.554 * B + 97.803 * (\log B)^2$$

Où :

d : La densité du gasoil à 15°C.

B : La température au point 50% de la distillation ASTM (°C).

### 1.3.6. Point d'écoulement

A température plus basse, les cristaux augmentant de taille, s'organisant en réseau qui emprisonnent le liquide et l'empêchant de s'écouler, On atteint alors le point d'écoulement qui n'accède pas -12°C.

### 1.3.7. Teneur en soufre

La teneur en soufre est comprise entre 0,15 et 0,25% en poids, quelle que soit la nature des composés sulfurés, ces derniers provoquent une corrosion des chemises, à froid, par l'acide sulfurique dilué qui se dépose et agissent sur la formation et la dureté des dépôts, formant de véritable vernis qui gomme les segments.

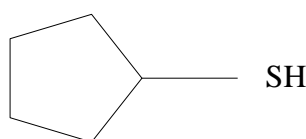
## 1.4. Composés de soufre dans le gasoil

Le soufre est un composé qui se trouve naturellement dans le pétrole brut ; par conséquent, il passe dans les produits raffinés, comme les carburants de transport.

Les principaux composés qui contiennent du soufre dans le gasoil sont :

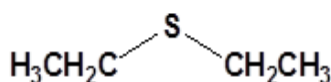
### 1.4.1. Mercaptans (thiols)

Ce sont des composés organiques sulfurés de formule générale R-SH, où R représente un groupe alkyle. Ils ont des propriétés acides ainsi qu'ils sont responsables de l'odeur désagréable du gazole et sont considérés comme des composés indésirables. Par exemple : cyclopentane thiol

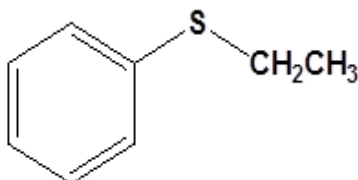


### 1.4.2. Sulfures

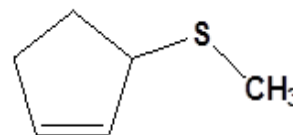
Ce sont des composés organiques contenant une liaison soufre-soufre (R-S-R'). Ils sont présents en faibles quantités dans le gazole.



Sulfure de diéthyle



Sulfure d'éthyle phényle



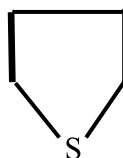
3(méthylthio)cyclopentène

### 1.4.3. Disulfures

Ce sont des composés organiques contenant deux atomes de soufre liés (R-S-S-R'). Ils sont également présents en faibles quantités dans le gazole.

### 1.4.4. Thiophènes

Ce sont des composés hétérocycliques aromatiques contenant un atome de soufre dans le cycle. Ils sont considérés comme des composés réfractaires car ils sont difficiles à éliminer lors du raffinage.



### **1.4.5. Benzothiophènes**

Ce sont des composés hétérocycliques aromatiques contenant un cycle benzénique fusionné avec un cycle thio phénique. Ils sont également réfractaires et difficiles à éliminer.

### **1.4.6. Dibenzothiophènes**

Ce sont des composés hétérocycliques aromatiques contenant deux cycles benzéniques fusionnés avec un cycle Thio phénique central. Ils font partie des composés les plus réfractaires du gazole. La présence de ces composés sulfurés dans le gazole peut avoir des impacts négatifs sur l'environnement (émissions de dioxyde de soufre) et sur les systèmes de post-traitement des gaz d'échappement [5].

## **1.5. Impact du soufre**

### **1.5.1. Impact sur le traitement**

Le pétrole après l'exploitation minière, subira des procédés de transformation. Dans ces procédés des composés soufrés (sous forme de H<sub>2</sub>S, Mercaptan...) provoquerait la corrosion des équipements, empoisonnent des catalyseurs (procédé de craquage catalytique, de reformage catalytique ...), réduisent le fonctionnement et la longévité des catalyseurs [6].

### **1.5.2. Impact sur l'utilisation des carburants**

Quand le combustible brûlé dans le moteur, les composés de soufre combinent avec l'oxygène pour créer des gaz SO<sub>x</sub>. La plupart de ces gaz sont rejeté dans l'environnement, ils combinent avec la vapeur d'eau qui présente dans l'air pour créer l'acide sulfurique causant la pollution de l'environnement. Le reste est divisé en deux parties, l'une est restée dans le système d'échappement. Quand la température diminue, elle est transformée en acide sulfurique corrodant le système d'échappement. L'une traverse le segment vers le carter. Grâce à la présence de la vapeur d'eau, elle est transformée en acide sulfurique qui corrode des organes du moteur [7].

### **1.5.3. Impact sur l'environnement**

Le soufre présent dans les carburants comme le gazole peut avoir des impacts négatifs importants sur l'environnement lorsqu'il est rejeté dans l'atmosphère sous forme de dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>) lors de la combustion [8]. Voici quelques-uns des principaux impacts environnementaux :

- **Pluies acides**

Le SO<sub>2</sub> libéré dans l'air peut réagir avec l'eau et former des acides sulfuriques, entraînant des pluies acides nocives pour les écosystèmes terrestres et aquatiques.

- **Dégradation des sols et des eaux**

Les pluies acides peuvent acidifier les sols et les cours d'eau, perturbant les écosystèmes et affectant la croissance des plantes et la vie aquatique.

- **Dommages à la végétation**

Le SO<sub>2</sub> et les particules acides peuvent endommager directement les feuilles des plantes, réduisant leur capacité photosynthétique et leur croissance.

- **Problèmes respiratoires**

Le SO<sub>2</sub> est un gaz irritant pour les voies respiratoires humaines et animales, pouvant aggraver les maladies respiratoires comme l'asthme.

- **Smog et aérosols**

Le SO<sub>2</sub> contribue à la formation de smog et de particules fines en suspension dans l'air, réduisant la qualité de l'air et la visibilité [9].

## **1.6. Etat d'art sur le processus de désulfuration**

La désulfuration est un processus chimique complexe visant à éliminer le soufre du gasoil.

### **1.6.1. Méthode de désulfuration du gasoil**

#### **1.6.1.1. Hydrodésulfuration**

L'hydrodésulfuration (HDS) est une méthode industrielle actuelle pour éliminer les composés soufrés aliphatiques et acycliques du diesel. Le procédé utilise généralement des catalyseurs de type Co/Mo et Ni/ Mo et permet d'éliminer les composés soufrés par leur conversion en H<sub>2</sub>S. Cependant, il est important de souligner que ce procédé nécessite une température élevée (jusqu'à 400 °C), haute pression d'hydrogène (jusqu'à 100 atm), utilisation de catalyseur métallique et de grands réacteurs avec un temps de réaction long entraînant des coûts d'exploitation plus élevés. Des études sur le procédé HDS ont indiqué que ce procédé est efficace pour l'élimination des mercaptans, des thioéthers, des sulfures, des disulfures et du thiophène [10].

#### **1.6.1.2. Désulfuration extractive (EDS)**

Ce procédé est basé sur une comparaison des trois solvants sélectifs d'extraction du soufre contenu dans le gasoil LCO à courant croisé en trois étages, ces solvants sont : acétonitrile (ACN), diméthyleformamide (DMF) et N-méthylepyrrolidone (NMP). Avec un rapport de 2,5/1. Pour augmenter la sélectivité et le rendement du gasoil ils ont ajouté un certain pourcentage de l'eau dans chaque solvant avant l'extraction, à la fin ils ont séché le raffinat (LCO) pendant 24h par le chlorure de calcium [11].

### 1.6.1.3. Désulfuration oxydative (ODS)

La désulfuration oxydative a été considérée comme une méthode prometteuse pour la technologie de désulfuration profonde car elle peut être réalisée dans des conditions douces, telles qu'une température, une pression et un coût de fonctionnement relativement bas, par rapport au HDS. L'utilisation d'un processus oxydatif serait concevable pour la conversion de thiophène, benzothiophène, dibenzothiophène et autres dérivés alkylés en sulfones et sulfoxydes. Dans le procédé ODS se fait en deux étapes :

#### 1. Réaction oxydative

Les composés soufrés sont oxydés par l'utilisation d'un oxydant approprié et convertis en sulfoxydes et sulfones correspondants.

Beaucoup d'agents oxydants ont été utilisés dans le procédé de ODS, mais le  $H_2O_2$  reste le plus important. [12]. Plusieurs systèmes ont été étudiés tels que :

- Le système oxydatif  $H_2O_2$ /acides organiques [13].
- Le système  $H_2O_2$ /catalyseurs [14].
- Le système oxydatif  $H_2O_2$ /polyoxometalates (POMs) [15].
- Le système oxydatif  $H_2O_2$ /liquides ioniques [16].

#### 2. Extraction des composés sulfures oxydés

Dans cette partie les composés oxydés ont été extraits avec un solvant non miscible. Le choix du solvant est un important, il y a beaucoup de solvants DMF, DMSO, ACN, NMP. Il faut tenir compte du coût de la réutilisation du solvant et de la capacité à extraire correctement le soufre. Par exemple ces solvants ont des capacités efficaces pour éliminer les composés soufrés, mais leurs températures d'ébullition sont très élevées proche de celle des composés soufrés sauf l'acétonitrile qui a une température d'ébullition basse donc il réutilisable par distillation [17].

### 1.6.1.4. Bio désulfuration BDS

L'utilisation de micro-organismes capables d'extraire sélectivement des atomes de soufre des composés organosulfurés est le processus connu sous le nom de BDS. Elle élimine le soufre de la DBT par la désintégration de la liaison C-S tout en conservant le squelette carboné intact. De nombreuses espèces microbiennes qui passent par la DBT-BDS ont été observées et ont fait l'objet de recherches approfondies, comme *Rhodococcus* sp., *Gordonia* sp, *Nocardia* sp., *Pseudomonas* sp, *Sphingomonas* sp, *Mycobacterium* sp, *Brevibacillus* sp, et *Bacillus subtilis* sp. Le processus de biodésulfuration qui illustre comment le soufre contenu dans le gasoil est sélectivement oxydé par les enzymes présentes dans la bactérie *Gordonia* sp. En coupant les liaisons carbone-soufre. Dans le BDS, deux voies sont largement établies et utilisées. La première est la voie de clivage oxydatif C-C, également connue sous le nom de voie de Kodama, et la seconde est la voie spécifique au

soufre, ou voie métabolique 4S. Les deux premières étapes sont la conversion de la DBT en sulfoxyde de DBT, puis en sulfone de DBT, et en hydroxyphényl benzène sulfinat (HBPS), qui est catalysée par la monooxygénase DszA et la DszD oxydoréductase en synchronie. La dernière étape est la conversion du HBPS en HBP et en sulfite par la DszB désulfinate [18] [19].

## 1.7. Avantages et inconvénients des méthodes de désulfuration

**Tableau 1.1.** Avantages et inconvénients des méthodes de désulfuration.

Méthodes de désulfuration	HDS	ODS	EDS	BDS
Avantages	<ul style="list-style-type: none"> <li>-procédé industriel</li> <li>-Efficacité élevée.</li> <li>-Amélioration des propriétés combustible</li> <li>- Production de produits valorisables.</li> <li>- Technologie mature</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Suppression aisée des espèces soufrées résistantes à l'hydrodésulfuration .</li> <li>- Disponibilité de l'air dans les raffineries.</li> <li>- Réduction de la teneur en soufre des carburants pour atteindre un nouveau niveau</li> <li>- Bonne proportion avec les petites et moyennes raffineries.</li> <li>-Température ambiante et pression atmosphérique</li> <li>- Potentiel de désulfuration ultime.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Flexibilité des solvants</li> <li>-procédé modéré</li> <li>-Récupération de soufre valorisable.</li> <li>-Intégration flexible dans les installations existantes.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Nécessite moins d'énergie</li> <li>-économique</li> <li>-Température ambiante et pression atmosphérique</li> <li>- sans nécessité d'hydrogène</li> </ul>
Inconvénients	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Utilisation d'hydrogène</li> <li>-Haute température et pression</li> <li>-Coûts d'exploitation élevée</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Procédé non industriel</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Consommation d'énergie et de solvant</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Processus lent</li> <li>- sélectivité limitée</li> <li>-Procédé non industriel</li> </ul>

## **1.8. Commentaire**

En conclusion, ces techniques de désulfuration sont indispensables pour réduire l'impact néfaste des émissions soufrées. Comme ce procédé est basé sur la désulfuration oxydative catalytique assisté par ultrason en utilisant de l'acétonitrile comme solvant, la deuxième partie va approfondie sur sa réalisation et son analyse.



## ***PARTIE 2***

# **ÉTUDE EXPERIMENTALE ET ANALYSE DES PERFORMANCES DU PROCEDE**

## ***PARTIE 2***

### **ÉTUDE EXPERIMENTALE ET ANALYSE DES PERFORMANCES DU PROCEDE**

#### **2.1. Introduction**

D'après notre étude bibliographique sur l'intérêt d'éliminer le soufre des carburants diesel, nous constatons que jusqu'à ce jour les travaux sur ce domaine restent insuffisants, et donc d'après son efficacité, nous choisissons d'effectuer nos expériences autour de ce sujet si intéressant. La recherche actuelle s'oriente ainsi vers le couplage de procédés, traditionnels ou novateurs. Dans ce cadre, nous avons proposé nouveau procédé de désulfuration hybride du gasoil, utilisant le processus désulfuration par oxydation catalytique assisté par ultrason qui met en jeu un catalyseur et du peroxyde d'hydrogène en présence d'acide acétique.

Cette partie présente la méthodologie et les techniques analytiques utilisées lors des différentes étapes de la réalisation de ce travail.

Le processus de désulfuration hybride utilisé dans cette étude est influencé par plusieurs paramètres, tels que la quantité d'acide acétique, la quantité de l'oxydant  $H_2O_2$ , la quantité du catalyseur, la température, la puissance du l'ultrason et le temps de la réaction.

La méthodologie de la surface de réponse (RSM) est appliquée pour concevoir des expériences, évaluer les effets des paramètres opérationnels individuels et leurs effets d'interaction et optimiser les paramètres, avec une réduction significative du nombre d'expériences, on suit ces étapes consécutives :

- (1) Criblage des facteurs indépendants.
- (2) Choix d'une stratégie pour le plan d'expérience par application du plan Box-Behnken comme une méthode de surface de réponse.
- (3) Exécution des expériences et l'obtention des résultats.
- (4) Ajustement du modèle mathématique obtenu aux données expérimentales.
- (5) Confirmation du modèle à l'aide de graphiques et de l'analyse de la variance.
- (6) Détermination des conditions optimales.
- (7) La réalisation des analyses d'après les conditions optimales.

## 2. 2. Gasoil

Le gasoil est une coupe ou fraction pétrolière extraite par distillation du pétrole brut ou craquage des résidus pétroliers de couleur jaune pâle. Dans notre cas, on a choisi celle de craquage dans le but d'éliminer la grande quantité du soufre qu'il contient.

**Tableau 2.1** : Paramètres physico-chimiques du gasoil.

Propriétés	Prévu	Garanti
Densité	0,844	
Point d'éclair °C	55	42min
Point d'écoulement °C	-12	
Point de trouble, °C	5	
Point d'aniline	35,6	
Viscosité cinématique à 50°C	2,15	
Indice de cétane (ASTM 976-80)	31,6	30min
Soufre total, % en poids	0,16	
Oléfines, % en poids	5	
Poly aromatique totaux, °C	17,6	
Azote (total/de bas), ppm en poids	87/29	
Aromatique totaux (di, tri et poly)	22,5	
Nombre de brome	8	
Indice de cétane	Pas de valeur	27
Acidité (inorganique)	Pas de valeur	
Acidité total	Pas de valeur	
Asphaltènes	Nulle	
Métaux totaux	Nulle	
Benzothiophènes	Pas de valeur	
Dibenzothiophènes	Pas de valeur	
Méthyle dibenzothiophènes	Pas de valeur	
Diméthyle dibenzothiophènes	Pas de valeur	



**Figure 2.1** : Gasoil de RFCC.



## 2.3. Réactifs

### Acide Acétique

Est l'un des acides carboxyliques qui est faible, incolore, inflammable et contient une odeur piquante. Il est notamment utilisé comme un solvant organique.

**Tableau 2.2 :** Propriétés de l'acide acétique.

Propriétés	Valeurs
Densité	1,05
Point d'ébullition °C	118
Point de fusion °C	16

### Peroxyde d'oxygéné

Connue sous le nom d'eau oxygénée, et une substance chimique d'odeur neutre et incolore, qui permet d'éliminer les composés soufrés des effluents industriels, aussi pour le blanchissement.

**Tableau 2.3 :** Propriétés de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Propriétés	Valeurs
Densité	1,11
Pourcentage de pureté %	30
Point d'ébullition °C	107
Point de fusion °C	-26
PH	2 à 4

### Acétonitrile

L'acétonitrile est un composé chimique organique explosif. Ce liquide incolore d'odeur sucrée est également utilisé comme un solvant pour les procédés de séparation chimique comme : HPLC et l'extraction liquide/liquide.

**Tableau 2.4 :** Spécification du solvant « Acétonitrile ».

Propriétés	Valeurs
Densité	0.7842
Point d'ébullition °C	81.6
Point de fusion °C	-45.7
Point d'éclair °C	12.8
Indice d'explosion	5.75

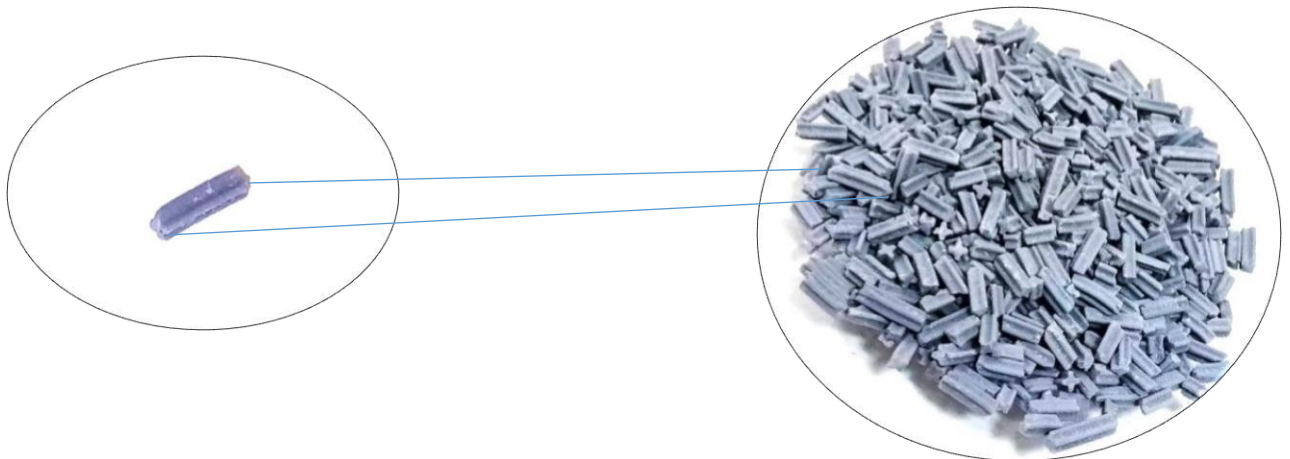
## 2.4. Catalyseur

Un catalyseur est généralement un solide poreux qui se présente sous forme de bâtonnets ou de billes afin d'accélérer les transformations chimiques recherchées dans le procédé sans l'apparition dans l'équation de la réaction.

Dans notre travail, on a utilisé un catalyseur de l'unité 500 (NHT) qui contient d'oxydes de cobalt et de molybdène sur alumine de très haute pureté ( $\text{MoO}_3 + \text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) sous forme d'un trilobé extrudé.

**Tableau 2.5 :** Propriétés du catalyseur.

Propriétés	Min	Max	Unités
Diamètre extérieur	1,5	1,7	mm
Densité apparente	610	710	$\text{kg}/\text{m}^3$
Surface spécifique	200		$\text{m}^2/\text{g}$
Volume total des pores	45		$\text{cm}^3/100\text{g}$
Pourcentage massique du $\text{MoO}_3$	13,5		%
Pourcentage massique du CoO	2,7		%



**Figure 2.2 :** Catalyseur  $\text{MoO}_3 + \text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$

## 2.5. Protocole expérimentale

### 2.5.1. Désulfuration oxydative du gasoil

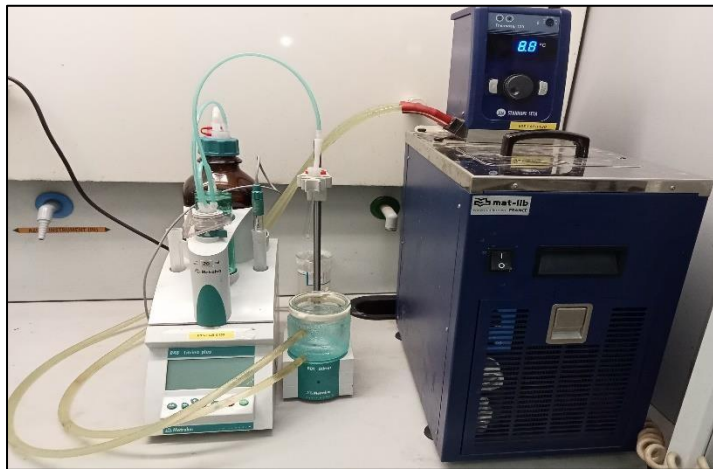
Des expériences de désulfuration ont été réalisées dans un réacteur en verre à double enveloppe entre lesquelles circule l'eau de refroidissement, placé sur un agitateur magnétique (figure 2.3.) La température est maintenue constante à l'aide d'un bain thermostat.

Les quantités du catalyseur, Acide acétique et de l'eau oxygénée (selon la matrice d'expériences) sont introduites dans 100 ml du gasoil de concentration fixée en soufre (1100). La concentration du soufre est analysée à l'aide d'un l'appareil fluorescence XS.

Le rendement d'élimination du soufre est donné par l'équation (2.1).

$$\%Y = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100 \quad (\text{Eq 2.1})$$

Où :  $C_0$  est la concentration initiale du soufre, et  $C_t$  est la concentration à l'instant  $t$



**Figure 2.3 :** Dispositif de la désulfuration oxydative

### 2.5.2. Désulfuration oxydative du gasoil hybride avec l'ultrason

Le dispositif expérimental est illustré à la figure (2.4). Le réacteur en verre à double enveloppe a été utilisé pour toutes les expériences. Un bain à ultrasons (AERO SEC) fonctionnant à une puissance de (225volt) a été utilisé pour la sonification du mélange réactionnel. Pour chaque expérience, les deux tiers du bain ont été remplis d'eau (le milieu de propagation des ultrasons) à 50 °C, ce qui permet d'immerger le réacteur dans le milieu à environ 80 % de sa hauteur. Le réacteur a été placé au centre du bain de sonification pour toutes les expériences.



**Figure 2.4 :** Dispositif de désulfuration oxydative assisté par ultrasons.

### 2.5.3. Extraction liq/liq par acétonitrile

Une extraction liquide/liquide par décantation est réalisée sur le gasoil et le solvant acétonitrile en deux étapes avec deux rapports volumiques différents du solvant d'extraction. Rapport extrait/raffinat 1 et 2. Le mélange est agité puis laissé décanter pendant une durée déterminée entre 20 et 30 min afin de séparer l'extrait et le raffinat.

## 2.6. Méthode d'analyse du soufre

Les concentrations initiales et résiduelles du soufre dans les échantillons du mélange réactionnel ont été analysées à l'aide du spectromètre XRF au zétium (figure 2.5). Cette méthode est la plus performant du marché en termes de conception de haute qualité et de caractéristiques innovantes pour l'analyse élémentaire, répondant ainsi aux processus les plus exigeants et au contrôle de la qualité, ainsi qu'aux applications de recherche.

Une petite quantité du gasoil est placée dans le gobelet d'échantillonnage, après 2 min dans l'appareil. Le logiciel de l'appareil va afficher la valeur de la quantité de soufre qui contient dans l'échantillon.



**Figure 2.5 :** Spectrométrie fluorescence X pour l'analyse de la teneur en soufre

## 2.7. Étude du criblage des facteurs

Pour planifier les expériences, nous avons commencé par un plan de criblage, et ce afin d'identifier les effets principaux statistiquement significatifs, le rendement de désulfuration  $Y$  (%), est choisi comme réponse. Les six paramètres sélectionnés sont la quantité d'acide acétique ( $X_1$ ), la quantité de l'oxydant  $H_2O_2$  ( $X_2$ ), la quantité du catalyseur ( $X_3$ ), la température ( $X_4$ ), la puissance du l'ultrason ( $X_5$ ) et le temps de la réaction ( $X_6$ ).

Le domaine expérimental choisi pour chaque facteur étudié est donné dans le tableau (2.6).



Ces domaines de variation des variables sont identifiés d'après une étude approfondie suivies par des expériences préliminaires.

**Tableau 2.6 :** Domaines expérimentaux des facteurs

	Paramètres	Gammes	
		-1	+1
X <sub>1</sub>	m <sub>0</sub> CH <sub>3</sub> COOH (g)	8	50
X <sub>2</sub>	m <sub>0</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (g)	15	40
X <sub>3</sub>	[cat] (g.100ml <sup>-1</sup> )	0	5
X <sub>4</sub>	T (°C)	30	55
X <sub>5</sub>	Puissance (Volt)	0	225
X <sub>6</sub>	Temps (min)	20	60

En général, un plan de criblage met en évidence les facteurs pouvant influencer le système étudié, et permet de choisir ceux qui semblent le plus important pour une étude ultérieure.

Les résultats de cette étude permettent d'identifier les facteurs significatifs ayant des effets sur le rendement dans le champ expérimental choisi, et de ceux qui peuvent être négligés.

Un aspect des plans de criblage définitif est le fait que les essais viennent par paire, chaque élément de la paire venant en miroir de l'autre. Par exemple si un essai est codé « + 0 - + - + », un essai associé sera codé « - 0 + - + - », (- définissant le niveau bas du facteur, + le niveau haut et 0 le niveau central). Chaque paire d'essais aura un de ses facteurs à son niveau central alors que les autres seront sur leur valeur basse ou haute.

De plus, un essai au niveau central de tous les facteurs est ajouté.

La matrice définissant les conditions des expériences à six variables est présentée dans le tableau (2.7). L'analyse des résultats du plan de criblage définitif réalisés est faite à l'aide du logiciel JMP13 pro. Pour convertir les variables codées en réelles ou l'inverse il faut suivre cette équation (2.2) :

$$x = \frac{X - X_0}{\Delta X} \quad (\text{eq 2.2})$$

Où :

x: la variables codées X: la variables naturelle

X<sub>0</sub>: le milieu d'intervalle

ΔX: la moitié de largeur du domaine d'étude

**Tableau 2.7** : Matrice expérimentale du plan de criblage définitif pour 6 facteurs.

N° d'expérience	Variables centrées réduites						Valeurs réelles					
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>	X <sub>1</sub> (g.100ml <sup>-1</sup> )	X <sub>2</sub> (g.100ml <sup>-1</sup> )	X <sub>3</sub> (g.100ml <sup>-1</sup> )	X <sub>4</sub> (°C)	X <sub>5</sub> (Volt)	X <sub>6</sub> (min)
<b>1</b>	0	1	1	1	1	1	29	40	5	55	22	60
<b>2</b>	0	-1	-1	-1	-1	-1	29	15	0	30	0	20
<b>3</b>	1	0	-1	1	1	-1	50	27,5	0	55	22	20
<b>4</b>	-1	0	1	-1	-1	1	8	27,5	5	30	0	60
<b>5</b>	1	-1	0	-1	1	1	50	15	2,5	30	22	60
<b>6</b>	-1	1	0	1	-1	-1	8	40	2,5	55	0	20
<b>7</b>	1	1	-1	0	-1	1	50	40	0	42,5	0	60
<b>8</b>	-1	-1	1	0	1	-1	8	15	5	42,5	22	20
<b>9</b>	1	1	1	-1	0	-1	50	40	5	30	11	20
<b>10</b>	-1	-1	-1	1	0	1	8	15	0	55	11	60
<b>11</b>	1	-1	1	1	-1	0	50	15	5	55	0	40
<b>12</b>	-1	1	-1	-1	1	0	8	40	0	30	22	40
<b>13</b>	0	0	0	0	0	0	29	27,5	2,5	42,5	11	40

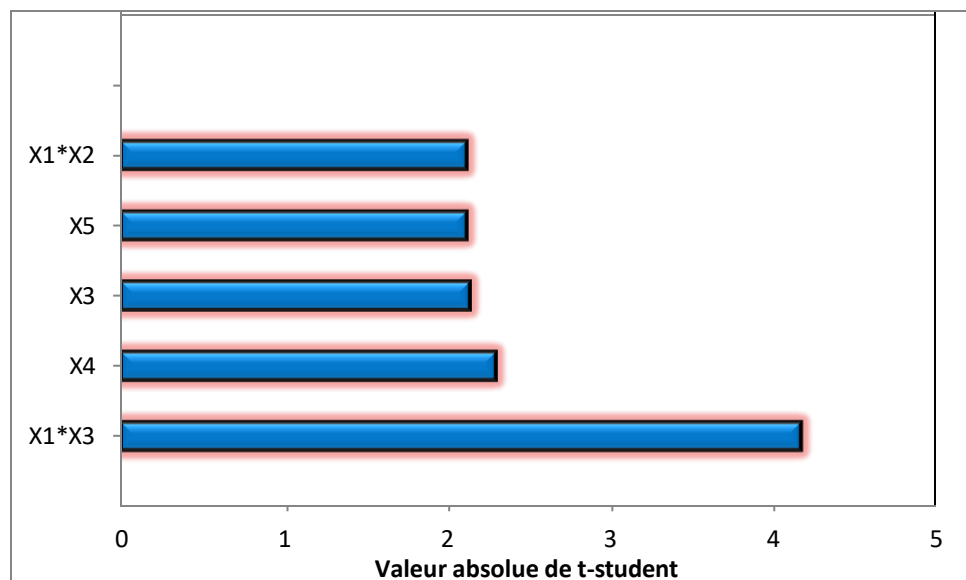
L'adéquation du modèle optimisé utilise généralement le coefficient de détermination  $R^2$ . Il varie entre 0 et 1. S'il est proche de 1, c'est que le modèle explique bien le phénomène étudié. La valeur de  $R^2$  vaut 0,96, ce qui signifie que le modèle polynomial du second degré explique bien les résultats expérimentaux.

Les estimations des coefficients de régression des effets principaux et des interactions sont présentées dans le tableau (2.8).

Lorsqu'un coefficient porte un signe (+) cela signifie que l'augmentation du facteur engendre une augmentation de la réponse (un effet synergique). Par contre, un signe (-) signifie que l'augmentation du facteur engendre une diminution de la réponse (un effet antagoniste). Un paramètre ou une interaction entre deux paramètres est considéré statistiquement significatif lorsque le critère  $\text{Prob}>|t|$  soit inférieur à 0,05. Le logiciel de traitement indique la signification de la valeur par placer une étoile à côté de la valeur. Tous les coefficients sont hautement significatifs au seuil de 0,05 ( $p\text{-valeur} < 0,05$ ). L'analyse des résultats de plan factoriel fractionnaire réalisé est faite à l'aide du logiciel JMP. Les valeurs estimées des effets des paramètres principaux et des interactions d'ordre deux, ainsi que leurs « p-values » sont rapportées dans le tableau (2.8). En vue de visualiser leurs effets sur la réponse considérée, nous les avons représentés dans la figure (2.5) (diagramme de Pareto).

**Tableau 2.8** : Estimation des effets des paramètres principaux

<b>Réponse : Rendement de désulfuration</b>			
<b>%Y1</b>			
Facteur	Coefficient Estimé	t-test	p-value
X <sub>0</sub>	39,276	20.81	<,0001*
X <sub>3</sub>	2,208	2.14	0.00863*
X <sub>4</sub>	-2,378	-2.30	0.0372*
X <sub>5</sub>	2,187	2.12	0.0476*
X <sub>1</sub> *X <sub>1</sub>	4,537	2,11	0,0480*
X <sub>1</sub> *X <sub>2</sub>	-2,526	-2,12	0,0475*
X <sub>1</sub> *X <sub>3</sub>	4,973	4,17	0,0051*

**Figure 2.6** : Diagramme de Pareto des effets significatifs

Les résultats de cette étude nous permettent de distinguer les facteurs importants, qui ont des effets significatifs sur le rendement dans le domaine expérimental choisi, de ceux qui peuvent être négligés. Du point de vue statistique (tableau 2.8), la dose de catalyseur est le paramètre le plus influent sur le rendement de désulfuration, suivi par la puissance de l'ultrason et la température. La quantité d'acide acétique (X<sub>1</sub>), la quantité de l'oxydant H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (X<sub>2</sub>) et le temps de la réaction (X<sub>6</sub>) ont un effet non significatif sur la réponse, donc c'est des paramètres négligeables.

Afin d'identifier plus précisément les influences de la quantité du catalyseur X<sub>3</sub>, la puissance X<sub>4</sub> et la température X<sub>5</sub> sur le rendement de désulfuration. Un deuxième plan d'expérience mis en œuvre.

## 2.8. Optimisation du processus désulfuration par une conception expérimentale de plan Box-Benhcken

Lors de l'étude expérimentale, la variation des rendements de désulfuration (% Y) n'est pas toujours linéaire pour l'ensemble des facteurs étudiés, et il implique au minimum trois niveaux de variation des facteurs. Le plan Box-Benhcken est une matrice expérimentale très employée pour modéliser une surface de réponse de second ordre. Dans ce cas, chaque paramètre est étudié à trois niveaux différents (-1, 0, +1).

Dans le cas de ce plan, une équation polynomiale de second ordre (eq.2.3) est souvent utilisée dans les études d'optimisation des processus [20] [21].

$$\hat{Y}_e = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i x_i + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n b_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^n b_{ii} x_i^2 \quad (\text{eq 2.3})$$

Où  $Y_e$  est la réponse,  $b_0$  est une constante (moyenne),  $b_i$  sont les coefficients linéaires,  $b_{ij}$  sont les coefficients d'interaction,  $b_{ii}$  sont les coefficients quadratiques,  $x_i$  et  $x_j$  sont les valeurs des variables codées.

Chaque paramètre peut être exprimé à la fois en valeur codée et en valeur réelle. Les plages et les niveaux des variables étudiées dans cette étude sont donnés dans le tableau (2.4). Il est à noter que le choix du nombre de niveaux de paramètres est lié aux informations disponibles sur les facteurs importants ou problématiques. Les paramètres choisis, dans le cadre de cette étude sont ceux issus de l'étude du criblage.

Les trois paramètres sélectionnés sont la dose de catalyseur ( $X_1$ ), la puissance du l'ultrason ( $X_2$ ) et la température ( $X_3$ ). Dans le tableau (2.4), les niveaux bas (-1), les niveaux moyens (0) et hauts (+1) sont mentionnés pour les paramètres étudiés. Ces gammes de variation des variables sont fixées à la suite des expériences préliminaires effectuées.

Les gammes et les niveaux de ces paramètres sont représentés dans le tableau (2.9). Les intervalles de variables ont été obtenus à partir d'expériences préliminaires.

**Tableau 2.9.** Valeurs réelles et niveaux codés des paramètres étudiés.

Paramètres			Niveaux		
			-1	0	+1
[cat] <sub>0</sub>	(g.100 ml <sup>-1</sup> )	X <sub>1</sub>	0	2,5	5
	Puissance Volt	X <sub>2</sub>	0	112,5	225
	T(°C)	X <sub>3</sub>	30	42,5	55

Les conditions opératoires ainsi que les résultats des expériences, réalisées selon la matrice expérimentale, sont représentés dans le tableau (2.10) notons que chaque expérience a duré 30 min.

**Tableau 2.10** : Matrice expérimentale du plan Box-Benhcken

Facteurs Expériences	X <sub>1</sub>		X <sub>2</sub>		X <sub>3</sub>	
	VCR	Réelle	VCR	Réelle	VCR	Réelle
1	-1	0	1	225	0	42,5
2	-1	0	1	225	0	42,5
3	1	5	-1	0	0	42,5
4	1	5	1	225	0	42,5
5	0	2,5	-1	0	-1	30
6	0	2,5	-1	0	1	55
7	0	2,5	1	225	-1	30
8	0	2,5	1	225	1	55
9	-1	0	0	112,5	-1	30
10	1	5	0	112,5	-1	30
11	-1	0	0	112,5	1	55
12	1	5	0	112,5	1	55
13	0	2,5	0	112,5	0	42,5
14	0	2,5	0	112,5	0	42,5
15	0	2,5	0	112,5	0	42,5

Les résultats de la conception expérimentale ont été étudiés et interprétés par le logiciel JMP 13 pro et le logiciel MODDE 6 pour estimer la réponse. La conception Box-Benhcken se compose de trois variables indépendantes citées plus haut, la réponse (%Y) le rendement de désulfuration.

L'analyse de la variance ANOVA du modèle de régression quadratique montre que le modèle est significatif. Tous les coefficients validés par le test statistique et l'ANOVA sont représentés par le modèle de second ordre (eq 2.4)

$$\%Y = 38,286 + 3,875 * X_1 + 2,875 * X_2 - 2,25 * X_3 - 4 * X_1 * X_3 - 3 * X_2 * X_3 + 4,714 * X_3 * X_3$$

Les probabilités (P-valeurs) indiquent la signification du modèle (Tableaux (2.11) et (2.12)). La P-valeur relative au modèle de régression est très faible (P-valeur = 0,0005\*), ce qui montre la signification du modèle. De plus, la contribution de chacun des termes linéaires, quadratiques et interactions est hautement significative au seuil de 5 % (P-valeur < 0,05). Par conséquent, on peut conclure que le modèle de prédiction (eq 2.4) est hautement significatif et estime de manière adéquate les données observées.

**Tableau 2.11** : Estimation des coefficients de régression pour le rendement de désulfuration.

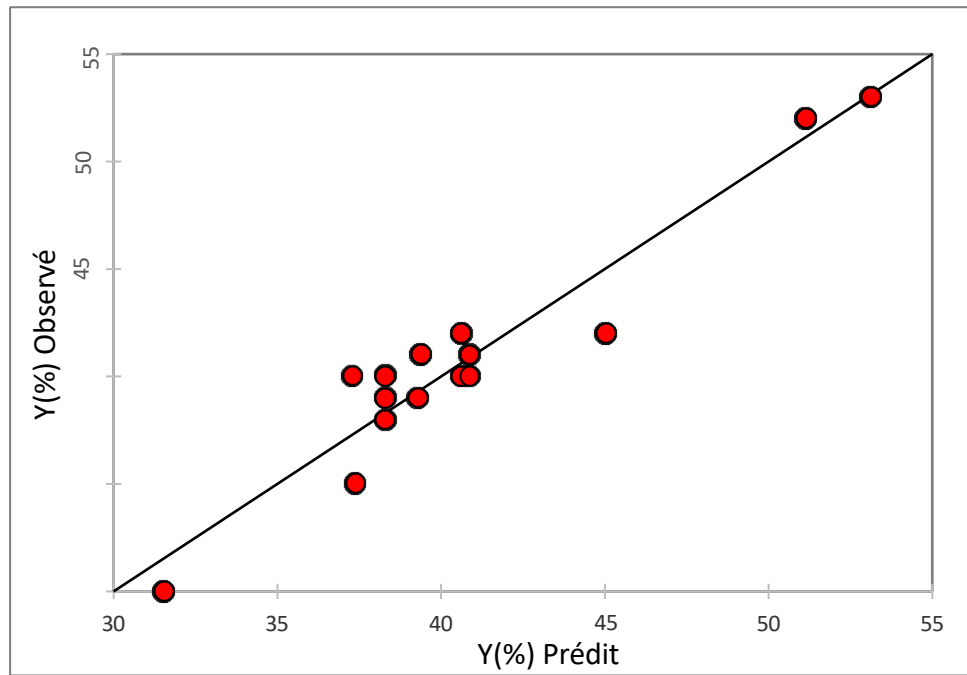
Réponse : Rendement de désulfuration % Y					
Facteur	Coefficient estimé	SE	t-test	p-value	
<b>Constant</b>	38.285	0.787	48.65	<,0001*	
<b>X1</b>	3.875	0.736	5.26	0,0008*	
<b>X2</b>	2.875	0.736	3.91	0,0045*	
<b>X3</b>	-2.25	0.736	-3.06	0,0157*	
<b>X1*X3</b>	-4	1.041	-3.84	0,0049*	
<b>X2*X3</b>	-3	1.041	-2.88	0,0205*	
<b>X3<sup>2</sup></b>	4.714	1.077	4.38	0,0024*	

**Tableau. 2.12** : Analyse (ANOVA) pour le rendement de désulfuration (% Y)

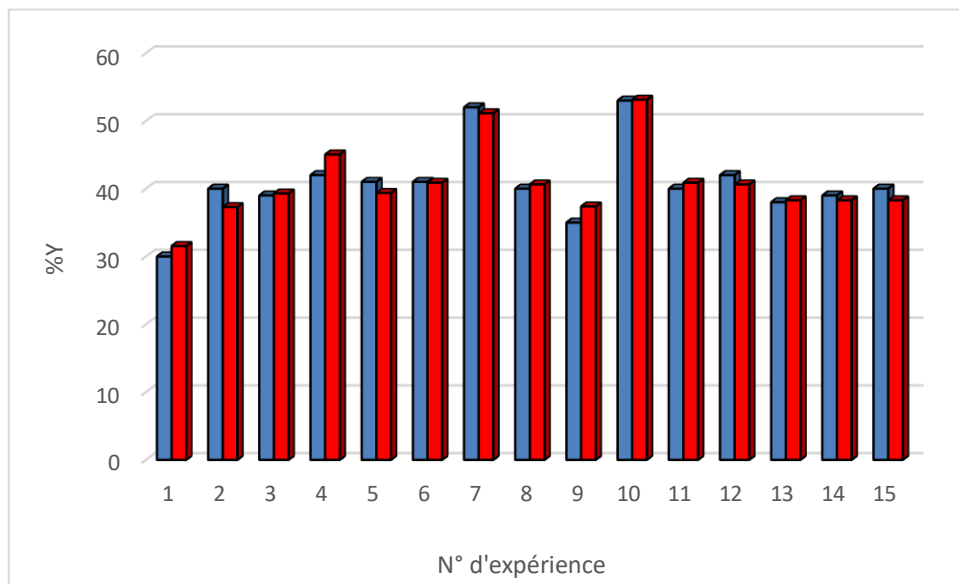
Source	Df	SS	MS	F-value	Prob. > F
Modelé	6	409.721	68.287	15.753	0.0005*
Résidus	8	34.678		4.335	
Total	14		444.400		
		$R^2 = 0,92$		$R^2_{adj} = 0,86$	

Pour mieux visualiser la relation de régression, les valeurs observées sont tracées et comparées avec les valeurs prédictives, calculées à partir de (eq 2.4) de la réponse (Y%) de deux manières différentes (figures 2.7 et 2.8). On constate que le modèle polynomial d'ordre deux corrèle bien les résultats expérimentaux. La distribution des valeurs expérimentales et prédites près de la ligne bissectrice est bonne. Les valeurs du coefficient de détermination et d'ajustement sont également élevées, soit

$R^2_{adj} = 0,86$  et  $R^2_{adj} = 0,92$ , suggérant une haute signification de modèle (eq 2.4) et un bon ajustement de ce dernier aux données expérimentales.



**Figure 2.7 :** Comparaison des valeurs prédites et observées pour le rendement de désulfuration

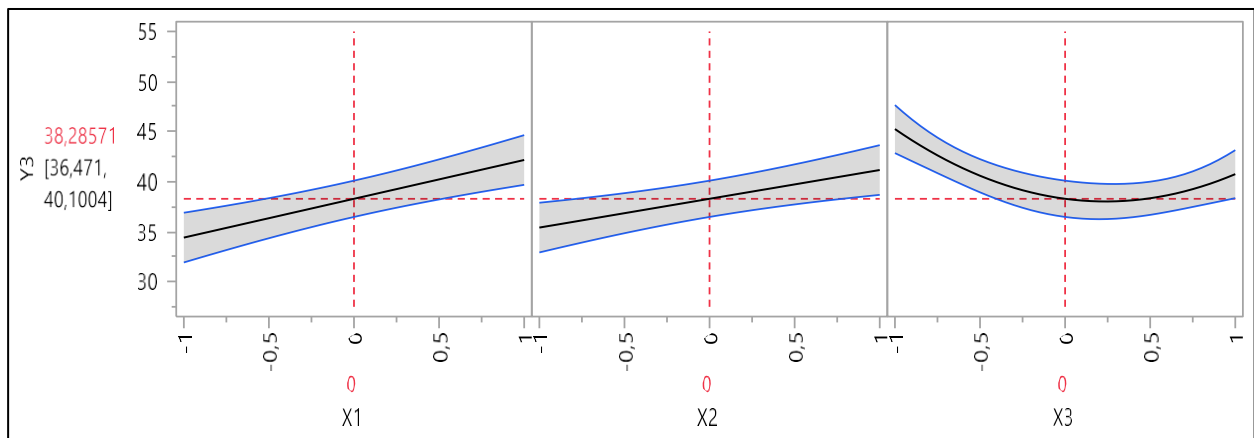


**Figure 2.8 :** Représentation graphique des réponses expérimentales et prévues.

## 2.9. Effet des principaux facteurs

On parle d'effet principal, lorsque les différents niveaux d'un facteur ont une incidence sur la réponse. Un graphique des effets principaux permet d'examiner la moyenne de la réponse à chaque niveau de facteur, reliés (les niveaux) par une ligne. La figure (2.9) représente l'effet principal de chaque paramètre quand les autres variables sont maintenues à un niveau constant. Ce niveau constant est le niveau central de chacun des variables.

Lorsque la ligne est horizontale (parallèle à l'axe des x), aucun effet principal n'est présent. Lorsque la ligne n'est pas horizontale, il existe un effet principal. Différents niveaux du facteur affectent différemment la réponse. Plus la pente de la ligne est raide, plus la valeur de l'effet principal est élevée. On constate que le rendement d'élimination du soufre augmente avec l'augmentation de la quantité de catalyseur  $X_1$  et l'augmentation de la puissance de l'ultrason  $X_2$ . L'efficacité de la désulfuration est inversement affectée par la température  $X_3$ . Plus de désulfuration est obtenue à une faible valeur de la température.



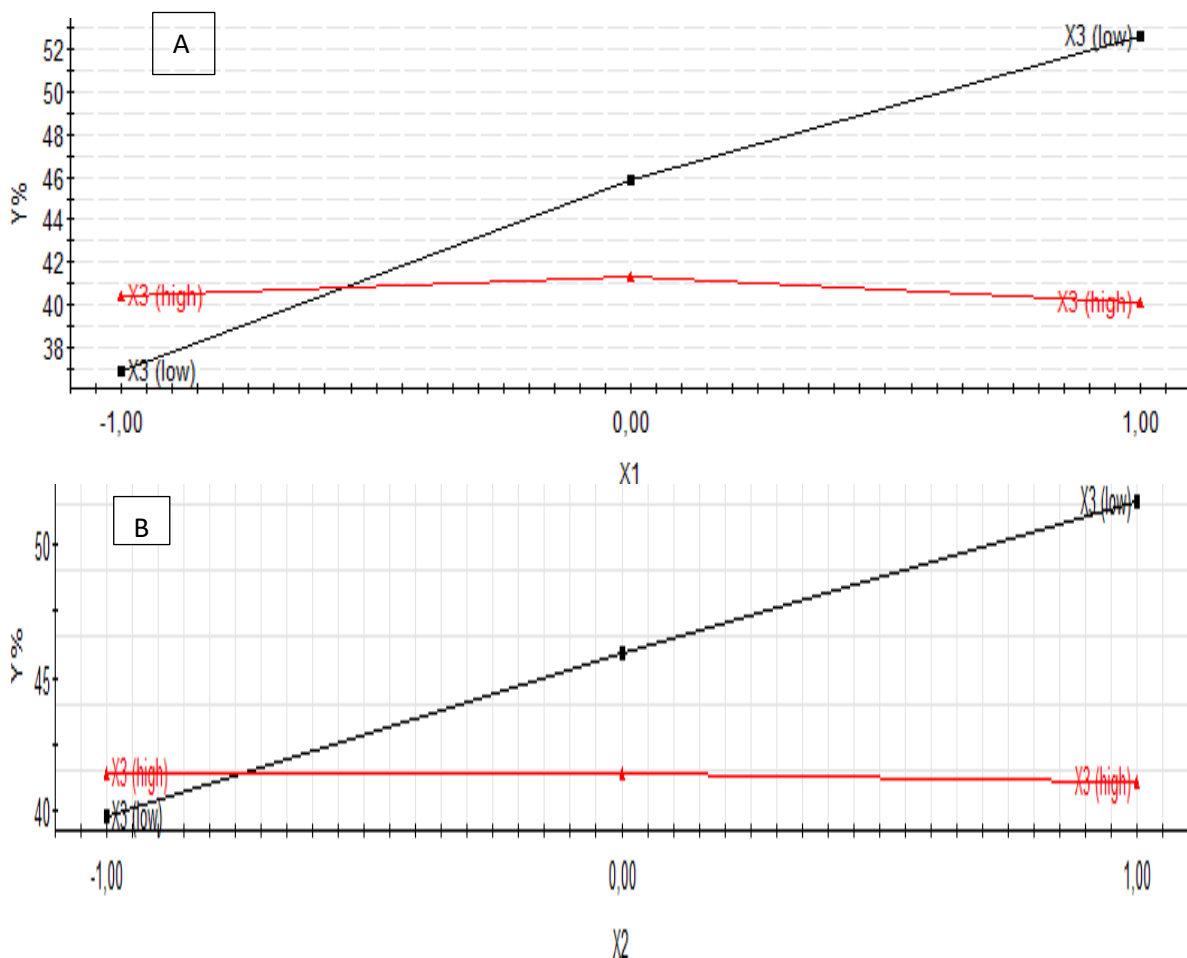
**Figure 2.9 :** Graphique des effets principaux des facteurs.



## 2.10. Effet des interactions des facteurs

La figure (2.10-A) montre un effet de synergie très important entre la température et la quantité du catalyseur, pour avoir un pourcentage d'élimination du soufre maximal il va falloir augmenter la quantité de catalyseur et diminuer la température.

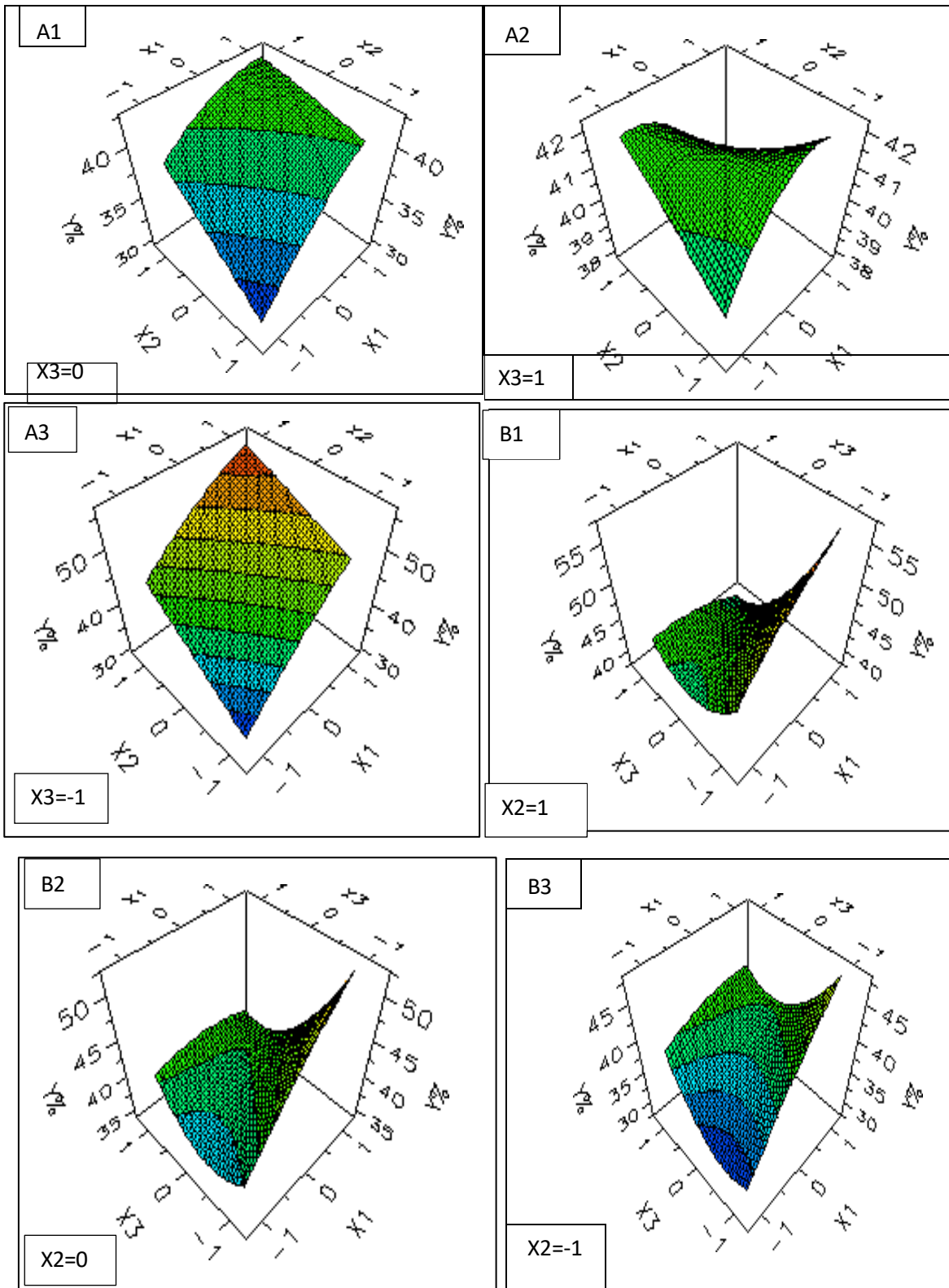
La figure (2.10-B) montre un effet d'interaction élevé peut exister entre la température et la puissance du l'ultrason.

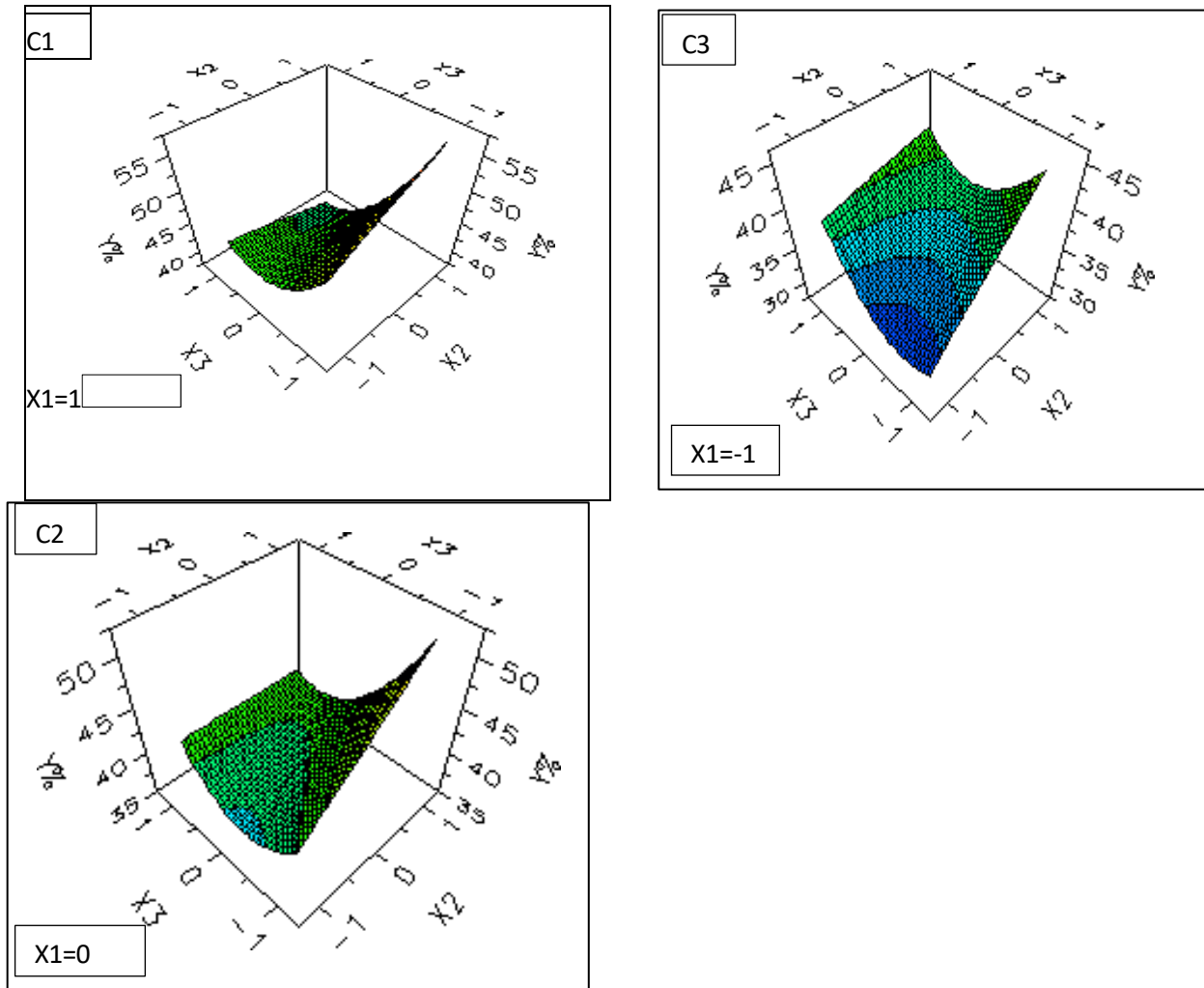


**Figure 2.10 :** Effet des interactions des facteurs sur le rendement de désulfuration (% Y).

## 2.11. Détermination des conditions optimales

Pour déterminer les conditions optimales, plusieurs méthodes existent. La méthode analytique utilisée par le logiciel JMP 13 montre que le modèle final (eq 2.4) présente un point critique du type selle, ce qui implique qu'aucun maximum ne peut exister dans les zones d'étude. Afin de confirmer ce résultat, nous avons utilisé le logiciel MODDE 6. Les différentes surfaces de réponse possibles entre les facteurs principaux pris deux à deux sont tracées dans les figures (2.11 A-C).

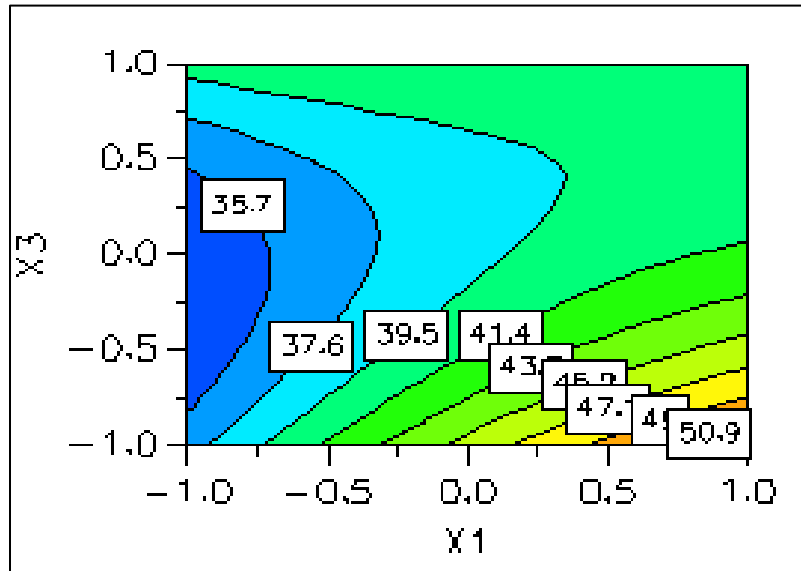




**Figure 2.11 A-C :** Courbes de surfaces de réponse.

Il est clair qu'aucune surface ne présente un maximum, le modèle final (eq 2.4) présente un point critique du type selle de cheval, ce qui implique qu'aucun maximum ne peut exister dans les domaines d'étude. Dans le domaine de l'optimisation multi variable, lorsque la valeur optimale n'existe pas dans un domaine limité compact, le théorème des valeurs extrêmes (théorie de Weierstrass) est appliqué pour résoudre ce problème [22]. Dans ce contexte, il faut tenir compte des limites de domaines d'étude pour déterminer la valeur la plus élevée, qui est considéré comme l'optimum. Dans ce cas, il est suggéré que l'optimum peut être déterminé sur la base des résultats expérimentaux, en tenant compte le rendement de désulfuration le plus élevé. La figure (2.8) montre que le rendement maximal d'élimination du soufre est de 53 %, est obtenu dans l'essai N° 10, dans les conditions expérimentales de  $m(X1) = 5$  (g/100mL) ; Puissance ( $X2$ ) = 112,5 Vol ;  $T(X3) = 30^{\circ}\text{C}$ .

Pour mieux visualiser ces conditions optimales, nous avons élaboré la courbe iso-réponse (figure 2.11) à l'aide du logiciel Mode 6. Pour ce faire, nous avons maintenu  $X_3$  à leur niveau moyen, et on fait varier les deux autres paramètres  $X_1$  et  $X_2$ . Cette figure montre bien que le rendement le plus élevé (> 53 %) est obtenu dans la région où la quantité du catalyseur est à leur forte valeur.



**Figure 2.12** : Courbes iso-réponse à  $X_2=0$ .

## ***CONCLUSION GENERALE***



## CONCLUSION GENERALE

Les objectifs qui avaient initialement fixés lors du démarrage de ce mémoire sont atteints. Au niveau expérimental en laboratoire, les mises en place d'un procédé de désulfuration catalytique en suspension aqueuse réalisées en batch. Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de la désulfuration profonde du gasoil : le couplage d'un procédé catalytique oxydative assistée avec l'ultrason. Ce travail traite de la désulfuration d'un Le gasoil est une coupe ou fraction pétrolière extraite par craquage des résidus pétroliers avec une teneur en soufre de 1100 ppm en utilisant comme catalyseur d'oxydes de cobalt et de molybdène sur alumine de très haute pureté ( $MoO_3 + CoO/Al_2O_3$ ).

Pour planifier les essais, nous avons commencé par un plan de criblage, et ce afin d'identifier les effets principaux statistiquement significatifs, le rendement de désulfuration  $Y$  (%). Les six paramètres sélectionnés sont la quantité d'acide acétique ( $X_1$ ), la quantité de l'oxydant  $H_2O_2$  ( $X_2$ ), la quantité du catalyseur ( $X_3$ ), la température ( $X_4$ ), la puissance du l'ultrason ( $X_5$ ) et le temps de la réaction ( $X_6$ ).

La quantité d'acide acétique ( $X_1$ ), la quantité de l'oxydant  $H_2O_2$  ( $X_2$ ) et le temps de la réaction ( $X_6$ ) ont un effet non significatif sur la réponse, donc c'est des paramètres négligeables. En effet, ce système n'est pas influencé par la présence de  $CH_3COOH$  et l'oxydant  $H_2O_2$ .

L'utilisation de la méthodologie expérimentale, le plan box behnken, a permis de déterminer les facteurs les plus influents sur la désulfuration et de définir les conditions optimales. L'exploitation des résultats expérimentaux, dans le cadre de l'analyse statistique, est exécutée par le logiciel JMP 13. Parmi les coefficients quadratiques, un est significatif, il s'agit de la température avec la valeur de  $p$  de 0,0024\*. Pour ce qui est des interactions d'ordre deux, seuls ( $[Cat]_0$ .  $T$ ) et (Puissance.  $T$ ) sont significatives avec des  $p$  de 0,0049 ; 0,044 et 0,0205 respectivement. La distribution des valeurs expérimentales et prédites près de la ligne bissectrice est bonne. En effet, les valeurs du coefficient de régression ( $R^2 = 0,93$ ) et du coefficient ajusté ( $R^2_{adj} = 0,90$ ) sont proches, alors le modèle quadratique suggéré est adéquat pour prédire la réponse des données expérimentales, ce qui confirme la qualité de l'ajustement.

Le modèle final présente un point critique du type selle de cheval, ce qui implique qu'aucun maximum ne peut exister dans les domaines d'étude. Le maximum d'élimination est recherché parmi les résultats expérimentaux (matrice d'expérience).

Le rendement maximal d'élimination du soufre est de 53 %, est obtenu dans l'essai N° 10, dans les conditions expérimentales de  $m(X1) = 5$  (g/100mL) ; Puissance (X2) = 112,5 volt ; T(X3) = 30°C.



***REFERENCES***  
***BIBLIOGRAPHIQUES***

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] P. Wuithier : le pétrole, raffinage et génie chimique Tome (1). Ed. Technip. Paris.
- [2] Exposé de gasoil présenté par ben hormahanane/ Oil-gas magazine ,2012.
- [3] NASRI NAWEL ; identification et caractéristique des hydrocarbures aromatiques polycyclique présent dans les carburants des transports ; Thèse master ; soutenue le 23/6/2016 à UMBB, faculté des sciences.
- [4] Chakra Bahadur, Khadka , PhD<sup>1</sup> "How Much Money Can an Equation Really Save ? Standard Test Method for Calculating Cetane Index via Four Variable Equation". Economics journal of development issues vol 19&20.No1-2 (2015) combined issue .
- [5] Y. Gu, K. Thongprachan, A. Charojrochkul, T. Vitidsant. "Reactivities of Various Organosulfur Compounds in Diesel Fuel Hydrotreating"; Publié dans: Journal of Chemical & Engineering Data, 49, 692-697.
- [6] LAURIE PESANT ; Elaboration d'un nouveau système catalytique à base de carbure de silicium ( $\beta$ -SiC) pour la combustion des suies issues des automobiles à moteur Diesel ; thèse Pour l'obtention du grade de Docteur de l'Université Louis Pasteur.
- [7] JEAN-CLAUDE GUIBET - Carburants liquides, technique de l'ingénieur, traité génie Énergétique BE 8545-1.
- [8] "Environmental Impacts of the Fossil Fuel Industry" - Rapport de l'Union Internationale pour la Conservation de la Nature (UICN).
- [9] "Health and Environmental Effects of Sulfur Compounds" - Rapport de l'Agence de Protection de l'Environnement des États-Unis (EPA).
- [10] Dehkodi AM, Kizazi Z, Sobati MA. Oxydative desulfurization of simulated light fuel oil and untreated kerosene. Fuel processing technology. 2009, 90.
- [11] Kahina Bedda<sup>1\*</sup>, Boudjema Hamada<sup>1</sup>, Kirill V. Semikin<sup>2</sup>, Nikolay V. Kuzichkin<sup>2</sup>, " Désulfuration de l'huile de cycle léere par extraction avec des solvants organiques polaires ", ISSN 1337-7027 une revue en libre, Pet Coal (2019), 61(6) 1352-1360, Reçu le 5 août 2019 ; accepté le 31 octobre 2019.
- [12] A. STANISLEURS, A. MARAFI, M. S; Rana, Recent advances in the science and technology of ultra low sulphur diesel (ULSD) production, catal. today 153 (2010), 1-68.
- [13] BACHIR AOUN, liquides ioniques, structure et dynamique. Thèse pour obtenir le grade de Docteur de l'université d'Orléans ; soutenue le 14 Décembre 2010.
- [14] WELTON T. Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis.

Chemical Reviews, 1999, n°99.

- [15] K. TSUNASHIMA, M. SUGIYA. Physical and electrochemical properties of low- viscosity phosphonium ionic liquids as potential electrolytes. *Electrochemistry Communications*, 2007.
- [16] CHATEL GREGORY ; Synthèse des liquides ioniques à faible viscosité pour l'élaboration des cellules photovoltaïques ; thèse pour l'obtention de diplôme master académiques ; Soutenu le 17/06/ 2008 à l'université de Savoie.
- [17] Amir Farshi, Payam Shiralizadeh, "SULFUR REDUCTION OF HEAVY FUEL OIL BY OXIDATIVE DESULFURIZATION (ODS) METHOD", ISSN 1337-7027, Pétrole et charbon, Refining Technology Development Division-Research Institute of Petroleum Industry, Tehran, Shahid Beheshti Medicine University, Pharmaceutical Faculty Received February 12, 2015; Revised May 24, 2015; Accepted June 24, 2015.
- [18] Abin-Fuentes, A.; Mohamed, M.E.S.; Wang, D.I.C.; Prather, K.L.J. Exploring the Mechanism of Biocatalyst Inhibition in Microbial Desulfurization. *Appl. Environ. Microbiol.* 2013, 79, 7807–7817.
- [19] Mamuad, R.Y.; Choi, A.E.S. Biodesulfurization Processes for the Removal of Sulfur from Diesel Oil: A Perspective Report. *Energies* 2023, 16, 2738, <https://doi.org/10.3390/en16062738>, Antonio Zuorro, Athanasios I. Papadopoulos and Panos Seferlis Received: 30 January 2023 Revised: 13 March 2023 Accepted: 14 March 2023 Published: 15 March 2023.
- [20] M.A. Bezerra, R.E.Santelli, E.P.Oliveira, L.S.Villar, and L.A.E. Escale, Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta*. 76: 965–977.2008.
- [21] D.Bas, and I.H.Boyaci, Modeling and I. optimization, Usability of response surface methodology. *Journal of Food Engineering*.78: 836–845.2007.
- [22] J.E.Martínez-Legaz, On Weierstrass extreme value theorem. *Optimization Letters*. 8.1, 391–393 .2014.