

REPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
**UNIVERSITÉ 20 AOÛT 1955 – SKIKDA**



FACULTÉ DES SCIENCES DÉPARTEMENT DE CHIMIE

## **Mémoire de master**

Filière : Chimie – Spécialité : **Chimie organique**

**ETUDE VERIFICATIVE DES PERFORMANCES DE  
CATALYSEUR ATIS-2L DE L'UNITE D'ISOMERISATION  
(RA1/K) DE SKIKDA**

Présenté par :

**Benyoucef Rym**

**Rateb Meriem**

Soutenu le : 03/07/2023

**Devant le jury :**

Dr. CHABANE	(MCB)	Univ. de Skikda	Présidente
Dr. W. BENABDERRAHMANE	(MCB)	Univ. de Skikda	Rapporteuse
Dr. MELAIS	(MCB)	Univ. de Skikda	Examinatrice

Année Universitaire : 2022/2023

قال الله سبحانه وتعالى:

" وقل اعملوا فسيرى الله عملكم ورسوله والمؤمنون "

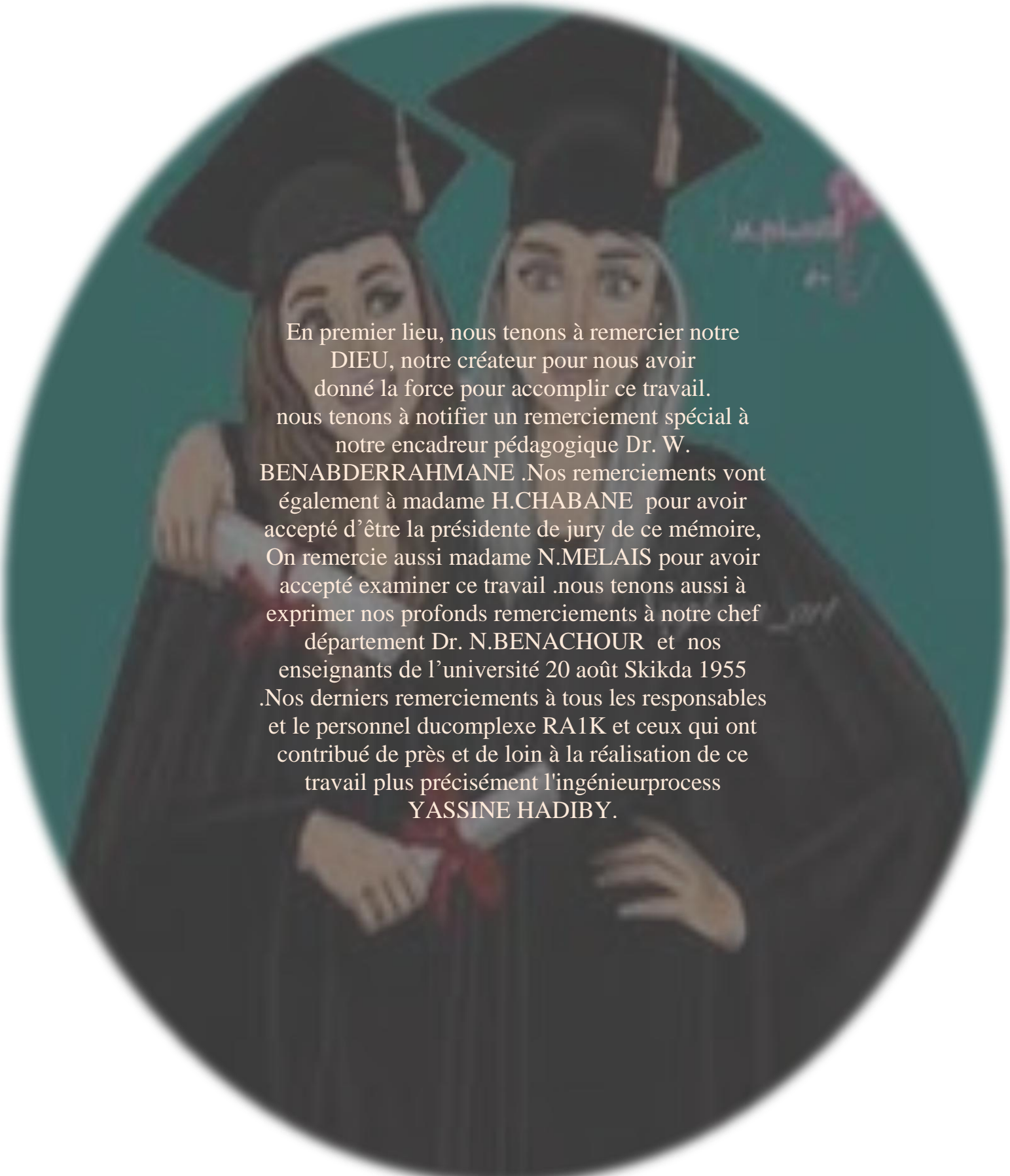
صدق الله العظيم

قال رسول الله صلى الله عليه وسلم:

"إن الله يحب إذا عمل أحدكم عملاً أن يتقنه"

صدق رسول الله صلى الله عليه وسلم

## **REMERCIEMENT**



En premier lieu, nous tenons à remercier notre DIEU, notre créateur pour nous avoir donné la force pour accomplir ce travail. nous tenons à notifier un remerciement spécial à notre encadreur pédagogique Dr. W. BENABDERRAHMANE .Nos remerciements vont également à madame H.CHABANE pour avoir accepté d'être la présidente de jury de ce mémoire, On remercie aussi madame N.MELAIS pour avoir accepté examiner ce travail .nous tenons aussi à exprimer nos profonds remerciements à notre chef département Dr. N.BENACHOUR et nos enseignants de l'université 20 août Skikda 1955 .Nos derniers remerciements à tous les responsables et le personnel du complexe RA1K et ceux qui ont contribué de près et de loin à la réalisation de ce travail plus précisément l'ingénieur process YASSINE HADIBY.

## **DEDICACE**

Avant tout,

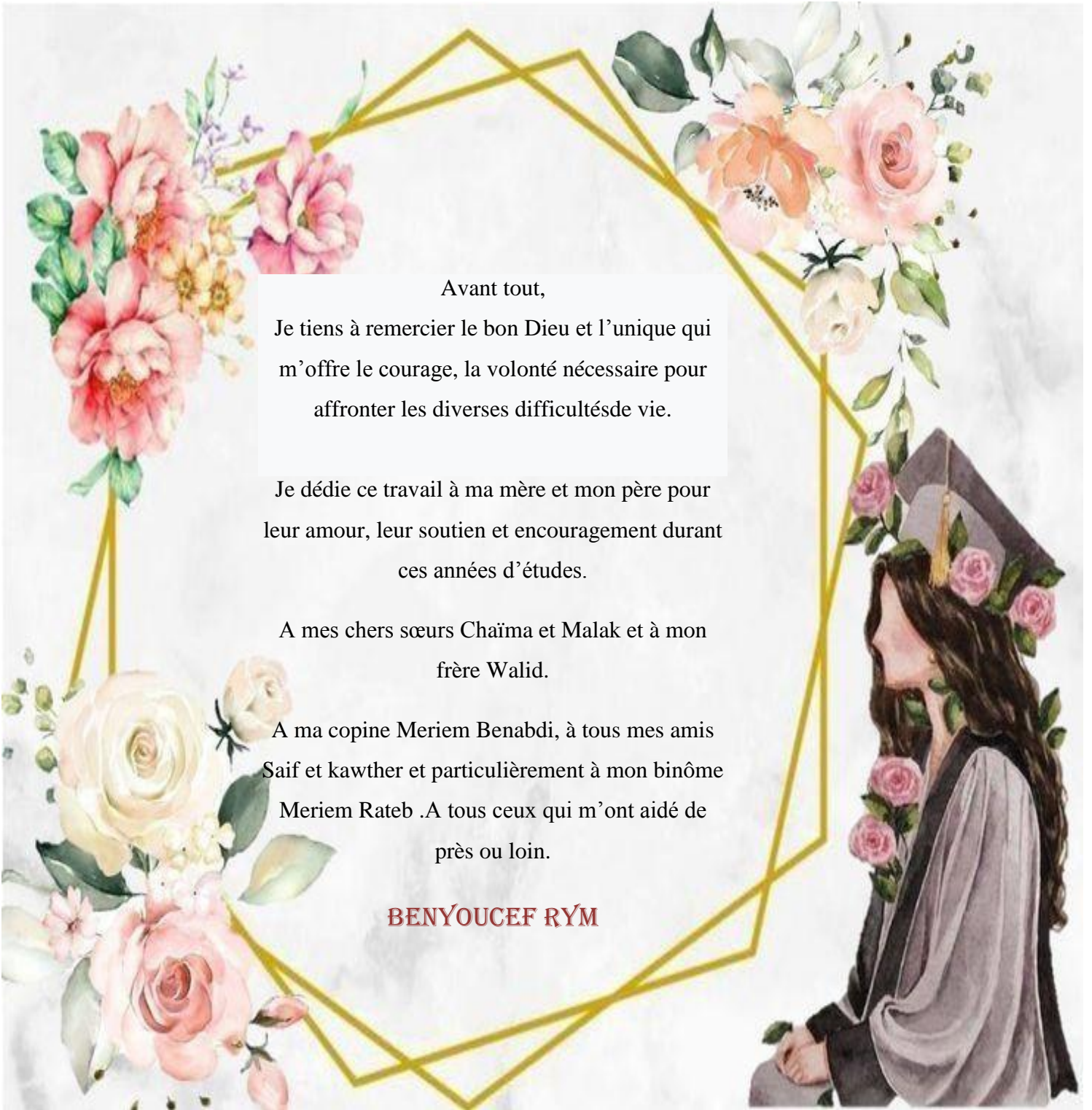
Je tiens à remercier le bon Dieu et l'unique qui m'offre le courage, la volonté nécessaire pour affronter les diverses difficultés de vie.

Je dédie ce travail à ma mère et mon père pour leur amour, leur soutien et encouragement durant ces années d'études.

A mes chers sœurs Chaïma et Malak et à mon frère Walid.

A ma copine Meriem Benabdi, à tous mes amis Saif et Kawther et particulièrement à mon binôme Meriem Rateb. A tous ceux qui m'ont aidé de près ou loin.

**BENYOUCEF RYM**



## **DEDICACE**

*Je dédie ce modeste travail*

*A ma très chère mère source de  
tendresse,*

*A mon très cher père, qui m'encourage*

*Dans les instants délicats,*

*A mes chers frères : **Fatah, Hicham,  
Aymenet Akram,***

*A ma chèresœur : **Aya***

*A mon cher fiancé : **Ahmed***

*A mon binôme : **Rym***

*A toute ma famille (**RATEB**)*

*A mes chers amis : **Assia, Chadya,  
Ahlam, Ibtissam, Feryel et Samra .***

**RATEB MERIEM**



---

## *Liste des abréviations*

---

<b>ASTM</b>	American Society for Testing and Material
<b>AXENS IFP</b>	Groupe Technologies
<b>BHM</b>	Brut Hassi Messaoud
<b>BRI</b>	Brut Réduit Importé
<b>BTS</b>	Basse Teneur en Soufre
<b>BTX</b>	Benzène, Toluène, Xylène
<b>CFR</b>	Cooperative Fuel Research
<b>DCS</b>	Distributed Control System
<b>DIH</b>	Dé-Iso-Héxaniseur
<b>DM2, 2B</b>	DiMéthyl-2,2 Butane
<b>DM2, 3B</b>	DiMéthyl-2,3 Butane
<b>ERL</b>	Essence Reformat Léger
<b>ETBE</b>	ÉthylTertioButhyl Ether
<b>HBNS</b>	Hassi Berkine South
<b>HGO</b>	Heavy Gas-Oil
<b>HSLV</b>	Vitesse spatiale horaire du liquide
<b>ISOM</b>	Isomérisation
<b>GPL</b>	Gaz de Pétrole Liquéfié
<b>LGO</b>	Light Gas-Oil
<b>LNHT</b>	Light Naphta Hydro Treatm
<b>MA</b>	Mélange A
<b>MELEX</b>	Mélange et expédition

---

---

<b>MON</b>	Nombre d'Octane Moteur
<b>M2P</b>	Méthyl-2 Pentane
<b>MT</b>	Million Tonnes
<b>MTBE</b>	Méthyl Tertio Butyl Ether
<b>NA</b>	Normes Algérienne
<b>PF</b>	Point final
<b>Ppm/b</b>	Partie par million/billion
<b>PTE</b>	Plomb Tétra Éthyle
<b>PTM</b>	Plomb Tétra Méthyle
<b>RA1K</b>	Raffinerie de brut de Skikda
<b>RON</b>	Nombre d'Octane Recherché
<b>TAME</b>	Tertio Amyl Méthyl Ether
<b>TVR</b>	Tension de Vapeur Reid
<b>UOP</b>	Universal Oil Products

---

---

## *Liste des tableaux*

---

N°	Titre	page
<b>I.1.</b>	Bilan de production de la RA1K avant et après la réhabilitation	5
<b>I.2.</b>	Effet de l'éthylation sur le RON (Nombre recherche Octane) des bases	10
<b>I.3.</b>	Caractéristiques des additifs	10
<b>I.4.</b>	Spécifications des essences plombées sur le marché intérieur	12
<b>I.5.</b>	Spécifications des essences sans plomb sur le marché intérieur	12
<b>I.6.</b>	L'évolution de la norme internationale par rapport à l'algérienne	13
<b>II.1.</b>	Niveau moyen maximum des contaminants dans l'alimentation pour Naphta	21
<b>II.2.</b>	Fiche technique du MTBE importé	28
<b>III.1.</b>	Niveaux d'impureté maximum admissibles à la sortie des séchoirs d'alimentation	39
<b>III.2.</b>	Niveaux de contaminants maximum admissibles dans l'appoint d'hydrogène	39
<b>IV.1.</b>	Variation de température le long du lit catalytique	42
<b>IV.2.</b>	X Factor	43
<b>IV.3.</b>	Variation de perte de charge le long du lit catalytique.	44
<b>IV.4.</b>	Suivi de la vitesse spatiale de la section réactionnelle de l'unité 700/701	45
<b>IV.5.</b>	Débits du C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> injectés par les exploitants de la raffinerie	47
<b>IV.6.</b>	Suivi du rapport H <sub>2</sub> /HC	48
<b>IV.7.</b>	Performance Design -Unité isomérisation	50
<b>IV.8.</b>	Indice d'octanes enregistrés (RON)	51
<b>IV.9.</b>	Valeurs du nombre des paraffines (PIN %)	53



---

## *Liste des figures*

---

N°	Titre	page
I.1.	Situation géographique de la raffinerie de Skikda	04
II.1.	Schéma simplifié de l'unité d'hydrotraitement	20
II.2.	Réactions d'hydrotraitement	22
II.3.	Réactions de dénitrification	22
II.4.	Réaction de désoxygénation	22
II.5.	Réactions d'hydrogénation	23
II.6.	Schéma de l'unité d'isomérisation U 701	25
III.1.	Catalyseur ATIS-2L	32
III.2.	Structure de catalyseur ATIS-2L	34
IV.1.	Profil de variation de température le long de lit catalytique	42
IV.2.	Profil de X Factor	43
IV.3.	Profil de variation de perte de charge le long de lit catalytique	45
IV.4.	Profil de vitesse spatiale LHSV enregistrée au cours de l'espace-temps objet de l'étude	46
IV.5.	Profil de suivi de l'injection de l'agent de chloration dans la charge	47
IV.6.	Profil de valeurs des rapports H <sub>2</sub> /HC	49
IV.7.	Profil d'indice d'octanes enregistrés (RON)	52
IV.8.	Profil de nombre d'isomérisation des paraffines (PIN%)	53

---

## *Sommaire*

---

<b>Introduction générale</b> .....	01
<b>Chapitre I: Présentation de la raffinerie de Skikda et Généralités sur les essences</b>	
I.1. Introduction .....	04
I.2. Présentation de la raffinerie de Skikda .....	04
I.2.1. Situation géographique .....	04
I.2.2. Présentation des différentes unités de production .....	05
I.2.3. Laboratoire .....	05
I.3. Généralités sur les essences .....	06
I.3.1. Caractérisation des essences .....	06
I.3.2. Propriétés physiques.....	06
I.3.2.1.Masse volumique .....	06
I.3.2.2.Volatilité .....	06
I.3.2.3.Courbe de la distillation .....	06
I.3.2.4.Tension de vapeur REID (Pression de vapeur).....	07
I.3.2.5.Rapport V/L .....	07
I.3.3. Propriétés chimiques (indice d'octane).....	07
I.3.3.1.Phénomène de cliquetis.....	07
I.3.3.2.Définition d'indice d'octane .....	08
I.3.3.3.Indice d'octane des mélanges .....	09
I.3.4. Formulation des essences .....	11
I.3.4.1.Spécification des essences .....	11
I.3.4.2.Procèdes d'obtention des essences.....	13
I.3.4.2.1. Distillation du pétrole .....	13
I.3.4.2.2. Reformage catalytique .....	14
I.3.4.2.3. Craquage catalytique.....	14
I.3.4.2.4. Alkylation .....	14
I.3.4.2.5.Isomérisation .....	15
I.3.4.2.6.Oligomèrisation .....	15
I.3.5. Essences et environnement.....	15

I.4.Conclusion .....	16
I.5.Références bibliographiques .....	17

## **Chapitre II: description de procédé d'isomérisation**

II.1. Introduction .....	18
II.2. Unités hydrotraitement (700/702) et isomérisation (701/703) du naphta léger.....	19
II.2.1. Unités hydrotraitement du naphta léger .....	19
II.2.1.1. Réaction chimique .....	21
II.2.1.2. Catalyseur HR-506.....	23
II.2.1.2.1. Caractéristique de catalyseur .....	23
II.2.1.2.2. Variables du procédé .....	23
II.2.2. Unité isomérisation du naphta prétraité (702/703).....	24
II.2.2.1. Description de l'unité d'isomérisation .....	24
II.2.2.2. Réactions chimiques.....	25
II.2.2.2.1. Isomérisation .....	25
II.2.2.2.2. Ouverture d'anneaux de naphènes.....	26
II.2.2.2.3. Hydrocraquage.....	27
II.2.2.3. Variables de procédé .....	27
II.3. Incorporation du MTBE dans la formulation .....	28
II.4.Conclusion .....	28
II.5.Références bibliographiques.....	29

## **Chapitre III: Généralités sur la catalyse**

III.1. Introduction .....	30
III.2. Catalyse .....	30
III.2.1. Catalyse hétérogène dans l'industrie.....	30
III.2.2. Mécanisme catalytique .....	30
III.3. Catalyseur .....	31
III.3.1.Caractéristiques et propriétés des catalyseurs industriels.....	31
III.3.2.Développement des catalyseurs d'isomérisation.....	31
III.4. Catalyseur ATIS-2L .....	32
III.4.1.Nature du catalyseur .....	33

III.4.2. Composition du catalyseur .....	33
III.4.3.Caractéristiques du catalyseur .....	33
III.4.3.1.Platine .....	34
III.4.3.2.Support acide ( $Al_2O_3$ ).....	34
III.4.4.Mécanisme du catalyseur .....	34
III.4.5.Contamination du catalyseur .....	37
III.4.5.1.Formation de coke .....	37
III.4.5.2.Poisons des catalyseurs.....	37
III.4.5.2.1.Soufre .....	38
III.4.5.2.2.Composants d'azote .....	38
III.4.5.2.3. Eau / Oxygénés .....	38
III.4.5.2.4. Métaux .....	38
III.5. Durée de vie.....	39
III.6. Références bibliographiques .....	40

## **Chapitre IV: Suivi des paramètres opératoires et calcul de performance**

IV.1. Introduction .....	41
IV.2. Suivi des paramètres de fonctionnement de la section d'isomérisation .....	41
IV.2.1. Variation de température dans R1 et R2.....	41
IV.2.2. X Factor .....	43
IV.2.3.Variation de perte de charge dans R1 et R2 .....	43
IV.2.4. Vitesse spatiale .....	45
IV.2.5. Injection de l'agent de chloration $C_2Cl_4$ .....	47
IV.2.6. Rapport moléculaire Hydrogène /Hydrocarbures ( $H_2/HC$ ) .....	48
IV.3.Calcul de performance.....	50
IV.3.1.Indice d'octane (RON).....	50
IV.3.2.Nombre d'isomérisation des paraffines (PIN) .....	52
IV.4.Références bibliographiques.....	54
<b>Conclusion générale</b> .....	<b>56</b>

**Annexes.....57**

## *Introduction générale*

## *Introduction générale*

---

L'automobile et le pétrole forment un grand ensemble technique, qui est le résultat de la convergence de multiples innovations technologiques et le résultat d'investissements colossaux. Une fois en place, ces systèmes présentent souvent une inertie considérable en raison de leur puissant contrôle sur les structures économiques et sociales. Les développements récents posent la question de savoir si le système auto-pétrole peut résister aux assauts des exigences environnementales et quelles sont les évolutions majeures des futurs carburants ? Alors que le GPL et le gaz naturel peuvent concurrencer les carburants traditionnels, les carburants issus du raffinage du pétrole, en particulier l'essence et le diesel, devraient toujours constituer l'approvisionnement principal.

L'élimination progressive de l'essence au plomb et la demande accrue d'essence à indice d'octane élevé ont un fort impact sur l'industrie du raffinage. L'industrie pétrolière n'a cessé d'améliorer la qualité de l'essence depuis l'apparition des automobiles sur le marché. Les raffineurs ont travaillé avec diligence et persévérance pour répondre à la demande croissante du marché pour de grandes quantités de carburants de haute qualité et respecter les normes internationales tout en minimisant les effets nocifs sur la santé animale, végétale et humaine.

Le plomb utilisé dans l'essence a un avantage significatif car il augmente l'indice d'octane. D'une part, c'est un métal considéré comme un polluant de l'air et de l'eau, et d'autre part, il est toxique et nocif pour la santé car il provoque plusieurs pathologies chez l'homme et l'animal. Notre pays participe à la protection de l'environnement en supprimant l'ajout de plomb dans l'essence, visant à compenser la perte d'indice d'octane par l'ajout d'autres composés oxygénés comme le méthyle tertio-butyle éther (MTBE). La reformulation de ce mélange carburant nécessite l'adaptation d'une stratégie plus fiable par l'installation de nouvelles unités de production d'isomères.

L'isomérisation est un procédé clé dans le raffinage ; ce procédé de conversion a pour but essentiel de contribuer dans l'amélioration de l'indice d'octane du pool essence en générant des isomères ayant des indices d'octane très élevés.

La raffinerie de Skikda l'une des plus grandes raffineries dans le continent africain est dotée de deux unités semblables d'isomérisation (701 et 703) ; chaque unité est liée en amont d'une section de prétraitement 700 et 702 respectivement. Ces deux unités font partie du projet réhabilitation de 2013 et depuis cette date ces deux installations sont dotées de la licence AXENS, et utilisent des catalyses ATIS-2L de AXENS dans les réacteurs d'isomérisation

(deux réacteurs en série) ; Cette section réactionnelle est considérée le maillon essentiel dans notre procédé.

Le catalyseur bi fonctionnel utilisé dans ce procédé (Platine sur Alumine chlorée) est un catalyseur avec une durée de vie d'un seul cycle ; ce qui revient à dire que ce catalyseur doit être déchargé et remplacé sans subir de régénération à la fin de vie. La durée de vie est estimée à 4 ans équivalents à 1 388000 MT de quantité traitée cumulée pour le premier réacteur, et 8 ans équivalent à 2 776 000 MT de quantité traitée cumulée pour le deuxième réacteur, selon le contrat d'approvisionnement ratifié par Sonatrach et son homologue AXENS.

Notre travail se situe dans ce contexte et porte sur l'évaluation des performances de l'unité d'isomérisation de la raffinerie de Skikda, plus précisément la section LNISOM, ainsi que sur la faisabilité d'amélioration de ses performances. Pour ce faire, nous avons réparti notre travail en trois parties ; la 1<sup>ère</sup> partie théorique, cette dernière consiste de trois chapitres : dans le premier, nous avons présenté une brève description de la raffinerie de SKIKDA RA1K et des généralités sur les essences. Le deuxième chapitre consiste d'un rappel sur le procédé d'isomérisation récemment utilisé dans la raffinerie de Skikda avec les mécanismes réactionnels expliquant les différentes étapes de production. Le troisième chapitre expose les généralités essentielles de catalyse et les caractéristiques convoitées des catalyseurs avec plus de spécification sur le catalyseur ATIS-2L utilisé en procédé LNISOM de la raffinerie de Skikda. Après la partie pratique, dans laquelle nous avons présenté le dernier chapitre de cette partie expérimental, consiste à étudier la performance de la charge catalytique ATIS-2L.

Enfin, nous avons terminé notre travail par une conclusion générale.

Une troisième partie supplémentaire dans laquelle un screening phytochimique sur une plante médicinale a été réalisé afin d'étudier la composition chimique de cette plante.



- **PROBLEMATIQUE**

La Société Nationale pour la Recherche, la Production, le Transport, transformation et la Commercialisation des Hydrocarbures, Activité AVAL Division Raffinage, consciente des défis majeurs, qu'elle devrait faire face à l'avenir, imposés par la demande progressive du marché en produits raffinés, et les exigences normatives en matière de santé, sécurité et environnement, s'est lancée dans un vaste programme de réhabilitation de ses Raffineries pour être au rendez-vous.

Depuis 2013, La nouvelle installation de l'unité isomérisation utilise le catalyseur ATIS-2L de AXENS pour le but de maximiser la production des essences sans plomb en augmentant la durée du cycle et le NO (indice d'octane) de l'isomérat. Vu la durée de vie du catalyseur ATIS-2L et l'exigence de satisfaction des besoins en carburants.

Le suivi de l'unité d'isomérisation a montré que la qualité de l'isomérat est devenue pauvre (Diminution de l'indice d'octane) ceci est due à la diminution de l'efficacité du catalyseur. Pour compenser cette déficience, il a été recommandé d'augmenter la température d'entrée du réacteur R1 jusqu'à 120 °C, sachant que la température actuelle est de 114°C.

La question ce qui se pose : est-ce que on a besoin d'augmenter la température d'entrée du réacteur R1 jusqu'à 120 °C pour obtenir un isomérat qui répond aux spécifications désirées? Ou, y a-t-il d'autres facteurs qui influent sur sa qualité?

Afin de répondre à ces questions, on a fait une vérification des performances de l'unité d'isomérisation notamment la section réactionnelle LINSOM.

---

*Partie  
théorique*

---

# Chapitre I

*Présentation de la raffinerie de Skikda et Généralités sur les  
essences*

## **I.1.Introduction**

Le complexe de raffinerie de pétrole de Skikda baptisé RA1/K, a pour mission de traiter le pétrole brut provenant de Hassi Messaoud avec une capacité de traitement (18 millions t/an), ainsi que le brut réduit importé (277,000 t/an). Les carburants se répartissent en classes bien distinctes selon les types de moteurs qu'ils alimentent. Leurs caractéristiques ne sont pas rigoureusement constantes d'un échantillon à l'autre, mais restent à l'intérieur d'un domaine borné par des spécifications officielles. Celles-ci sont établies afin d'obtenir à la fois des performances satisfaisantes des moteurs et des faibles émissions de polluants.

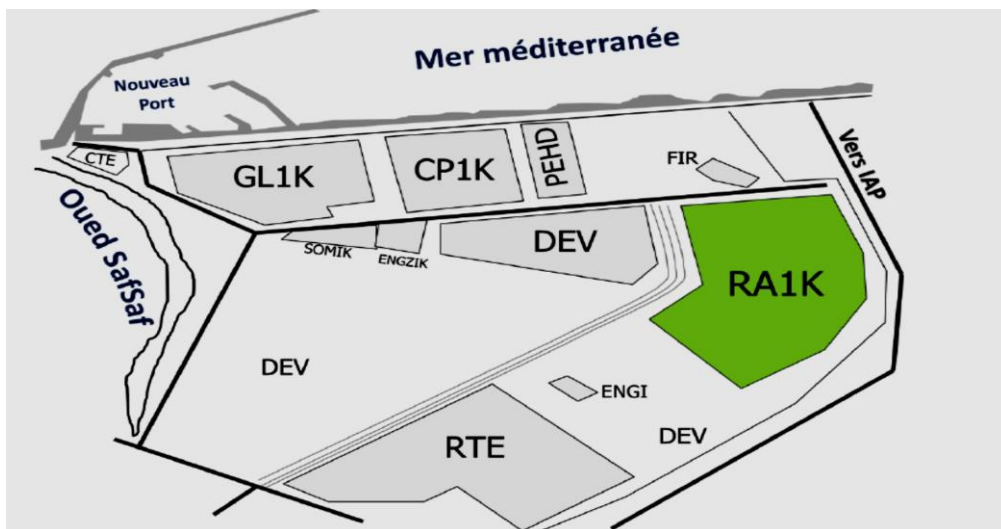
Parmi les catégories figure les essences alimentant les moteurs d'automobiles dits «à explosion» ou à allumage commandé par étincelle. Selon leurs compositions plusieurs qualités d'essences se voient proposer sur le marché désignées par : normale, super sans plomb et super plombée. Dans ce qui va suivre nous allons présenter les différentes unités ainsi que les capacités de production de la raffinerie et décrivons leurs caractéristiques physiques et chimiques des essences.

## **I.2. Présentation de la raffinerie de Skikda**

### **I.2.1. Situation géographique [1]**

Cette raffinerie est située dans la zone industrielle à 7 Km à l'est de Skikda et à 2 Km de la mer, elle est aménagée sur une superficie de 190 hectares avec un effectif à l'heure actuelle de 1280 travailleurs environ. Elle est alimentée en brut algérien venant de Hassi Messaoud.

Le transport du pétrole brut est réalisé à l'aide d'un Pipe-line, à une distance de 760 Km, allant du champ pétrolier jusqu'au complexe.



**Figure I.1:** Situation géographique de la raffinerie de Skikda [1]

### **I.2.2. Présentation des différentes unités de production [1]**

La raffinerie est équipée des installations suivantes :

- ✓ Unité 10/11 : distillation atmosphérique (TOPPING).
- ✓ Unité 100 : prétraitement et reforming catalytique (MAGNAFORMING).
- ✓ Unité 101/103 : prétraitement et reforming catalytique (PLATFORMING).
- ✓ Unité 30/31 et 104 : traitement et séparation des gaz (GPL).
- ✓ Unité 200 : extraction des aromatiques.
- ✓ Unité 400 : cristallisation et séparation du paraxylène.
- ✓ Unité 500 : isomérisation de m, ortho xylène en paraxylène.
- ✓ Unité 700/701/702/703 : isomérisation du naphta léger A.
- ✓ Unité 70 : distillation sous vide (Production des bitumes).

Les utilités sont :

- Unité 600 : stockage, mélange et expédition (MELEX).
- Unité 62 : déminéralisation des eaux.
- Unité 1050 : centrale thermique électrique (C. T. E).
- Unité 900 : purification de l'hydrogène.

### **I.2.3. Laboratoire**

Le tableau I.1 illustre le bilan de production de la RA1K avant et après sa réhabilitation [1].

**Tableau I.1 :** Bilan de production de la RA1K avant et après la réhabilitation (Tonnes par an)

<b>Charges</b>	<b>Avant Réhabilitation</b>	<b>Après Réhabilitation</b>
<b>Pétrole brut TPA</b>	15 000 000	18 000 000
	<b>Produits</b>	
<b>GPL</b>	365 000	644 200
<b>Naphta</b>	1700 000	3 753 800
<b>Essence</b>	2 180 000	2 135 400
<b>Jet</b>	1 500 000	150 000
<b>Diesel</b>	4 250 000	5 913 800
<b>Fuel Oil</b>	4 300 000	4 270 800
<b>Benzène</b>	90 000	197 300
<b>Toluène</b>	11 000	16 900
<b>Paraxylène</b>	38 000	220 100

### **I .3.Généralités sur les essences**

#### **I .3.1. Caractérisation des essences**

L'obtention de performances satisfaisantes d'un véhicule dépend évidemment de facteurs technologiques, mais aussi de critères de qualité du carburant dont on distingue d'une part les propriétés physiques qui conditionnent l'alimentation correcte du véhicule et d'autre part les propriétés chimiques liées essentiellement aux indices d'octane, permettant d'obtenir un rendement optimal du moteur sans risque de combustion anormale.

#### **I .3.2. Propriétés physiques**

La masse volumique, la courbe de distillation et la pression de vapeur des essences constituent les caractéristiques physiques les plus importantes pour obtenir, à la fois, un fonctionnement satisfaisant du véhicule et une faible émission d'hydrocarbures par évaporation.

##### **I .3.2.1. Masse volumique [4]**

Elle est généralement mesurée à 15 °C et s'exprime en kg/L ou kg/m<sup>3</sup>. En Algérie elle doit être comprise entre 0,715 et 0,7650 pour la normale, entre 0,730-0,770 pour la super plombée et entre 0,730 et 0,780 pour la super sans plomb. La masse volumique des essences varie avec la température. Ainsi, lorsque la température s'élève de 15°C à 25°C, par exemple, la masse volumique diminue de 0,008, soit 1 % en moyenne.

Le respect d'un certain intervalle de masse volumique de l'essence est nécessaire pour une utilisation satisfaisante du véhicule.

##### **I .3.2.2. Volatilité [6]**

La volatilité des essences doit être soigneusement contrôlée afin d'obtenir à la fois un fonctionnement satisfaisant du moteur et une réduction d'émission d'hydrocarbures par évaporation. Elle est définie par la courbe de distillation, la pression de vapeur ainsi que par le rapport V/L .

##### **I .3.2.3. Courbe de la distillation [5]**

La courbe de distillation des essences est une distillation ASTM, dont les spécifications selon la NA 8180-1992 sont les suivantes :

- 10 % à 70 °C max.
- 50 % au moins à 140 °C max.
- 95 % au moins à 195 °C max.
- PF ≤ 205 °C et ne dépasse pas 215 °C.

#### **I .3.2.4. Tension de vapeur REID (pression de vapeur) [4]**

Elle est le critère retenu pour apprécier la volatilité des essences. Le plus souvent, on ne détermine pas la pression de vapeur vraie, mais une grandeur associée, appelée pression de vapeur Reid (PVR). La procédure consiste à mesurer la pression relative développée par les vapeurs issues d'un échantillon d'essence, disposé dans une enceinte métallique, à une température de 37,8 °C. Les PVR des essences sont, selon la norme algérienne 8108-1992, plafonnées à 0,800 en hiver et à 0,650 kg/Cm<sup>2</sup> en été pour les trois qualités d'essences.

#### **I .3.2.5. Rapport V/L [6]**

Le rapport V/L est un critère de volatilité, à température et pression fixées, le rapport V/L représente le volume de vapeur formé par unité de volume de liquide pris initialement à 0 °C. La volatilité du carburant s'exprime alors par les niveaux de température pour lesquelles le rapport V/L est égal à certaines valeurs particulières tel que V/L=12, V/L = 20, V/L = 36 . Il existe des corrélations entre les températures correspondantes à ces taux de vaporisation et les paramètres classiques de volatilité (TVR, courbe de distillation).

- $T (V/L) 12 = 88,5 - 0,19 E70 - 42,5 PVR$
- $T (V/L) 20 = 90,6 - 0,25 E70 - 39,2 PVR$
- $T (V/L) 36 = 94,7 - 0,36 E70 - 32,3 PVR$

Avec: T (V/L) x: la température (°C) pour laquelle V/L = x.

E70 : pourcentage Evaporé à 70 °C.

PVR : pression de vapeur Reid [bar].

### **I .3.3. Propriétés chimiques (indice d'octane)**

C'est autour des critères d'indices d'octane que s'est articulée, depuis plusieurs dizaines d'années, toute l'activité d'optimisation des moteurs et de formulation des essences.

#### **I .3.3.1. Phénomène de cliquetis [4]**

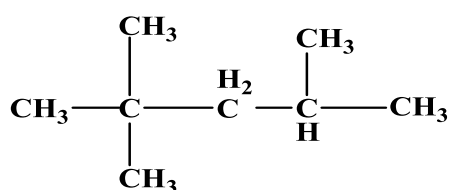
Dans le moteur à allumage commandé, plusieurs types possibles de combustion peuvent se manifester. Le processus normal consiste en une combustion rapide, mais progressive, du mélange air-carburant, grâce à la propagation d'un front de flamme issu de l'étincelle jaillissant entre les électrodes de la bougie d'allumage. Le phénomène parasite est le cliquetis : il s'agit d'une auto-inflammation instantanée et en masse d'une partie de la charge non encore brûlée et portée à température et pression élevées par le mouvement du piston et par le dégagement d'énergie dû à la propagation du front de flamme. Il en résulte une augmentation locale de la pression, suivie de vibrations de la masse gazeuse qui s'atténuent

progressivement, jusqu'à égalisation de la pression en tout point de la chambre de combustion, et qui créent un bruit caractéristique évoquant un tintement métallique, d'où l'origine du terme : cliquetis. La fréquence fondamentale correspondante est de l'ordre de 5000 à 800 Hz.

### **I.3.3.2. Définition d'indice d'octane [5]**

Les considérations précédentes montrent que la formulation des essences doit s'orienter vers la sélection de produits présentant une très bonne résistance à l'auto-inflammation. On sait, de façon qualitative, quelles seront, sur ce point, les structures chimiques les plus favorables ; il s'agira des hydrocarbures paraffiniques et oléfiniques fortement ramifiés, des composés aromatiques (benzène, toluène, xylènes...) ou encore de produits organiques oxygénés (alcools, éthers). Inversement, les paraffines et oléfines à chaînes droites et longues (plus de 4 atomes de carbone) se montreront très propices au cliquetis. Pour caractériser le comportement des carburants ou de leurs constituants vis-à-vis de la résistance au cliquetis, sans faire appel à des critères de composition chimique dont l'emploi se révélerait complexe et difficilement quantifiable, la méthode traditionnelle et universellement employée depuis plus de 60 ans, consiste à introduire la notion classique d'indice d'octane. Le carburant testé est comparé à deux hydrocarbures purs choisis comme références.

Il s'agit respectivement du 2,2,4-triméthyl-pentane, ou iso-octane :



L'iso-octane est très résistant à l'auto-inflammation, auquel on attribue arbitrairement l'indice 100 et du n- heptane



Le n-heptane est Peu résistant, qui reçoit l'indice 0.

Un carburant présente un indice d'octane X s'il se comporte, dans des conditions expérimentales bien définies, comme un mélange de X % en volume d'iso-octane et de (100 – X) % de n- heptane. Les mélanges binaires iso-octane-heptane sont appelés carburants primaires de référence (Primaryreference Fuels PRF en anglais). Des indices d'octane



supérieurs à 100 peuvent également être définis : le produit de référence est alors l'isooctane additionné de faibles quantités de plomb tétraéthyle.

Une essence est caractérisée par l'indice d'octane recherché (RON), mesuré dans des conditions de faibles charges. Et un indice d'octane moteur (MON) déterminé dans des conditions d'essai plus sévères. La mesure des indices d'octane s'effectue au moyen d'un moteur de référence appelé CFR (Coopérative Fuel sans incident à un cliquetis prolongé).

### **I.3.3.3. Indice d'octane des mélanges [5]**

On conçoit qu'en matière de propriétés physico-chimiques (volatilité, indice d'octane, etc.) le comportement d'un mélange ne soit pas identique à celui que l'on pourrait prévoir par une loi d'additivité linéaire. Pour tenir compte de ces écarts par rapport à l'idéalité, on introduit la notion d'indices de mélange M. En général, les carburants du commerce sont obtenus par mélange de deux ou plusieurs bases ayant des indices d'octane et des structures chimiques différentes. La pondération des indices d'octane en volume conduit à une valeur qui est très souvent inférieure à celle observée réellement pour le mélange. En puisqu'elle sous-estime la valeur réelle. Dans un système constitué de deux bases **A** et **B**. L'indice de mélange **MA** du constituant **A** se calcule par la relation suivante :

**RONAB = x MA + (1-x) RONB / sachant que le RON: Nombre d'octane de recherche**

**RONAB : RON du constituant B**

**RONAB : RON du constituant final AB**

**X** : la fraction volumique du constituant **A** dans le mélange

### **I.2.4. Additifs améliorant l'indice d'octane des essences[4]**

Les produits utilisés pour améliorer les indices d'octane des essences sont :

#### **❖ Alkyles de plomb**

Parmi ces composés on cite :

- ✓ Le plomb tétraéthyle ou PTE :  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  ;
- ✓ Le plomb tétraméthyle ou PTM :  $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$
- ✓ Des mélanges physiques des deux produits précédents.

Le tableau suivant montre l'effet de l'ajout du plomb sur l'indice d'octane de quelques bases issues de la raffinerie de Skikda.

**Tableau I.2** : Effet de l'éthylation sur le RON (Nombre recherche Octane) des bases [3].

Base	RON clair	RON à 0,4 g/ du plomb
Aromatiques		
lourds	109,3	111
Toluène	107	110
Raffinat	70	82
Isomérat	89	96
N-Pentane	94,7	90
Butane	94,7	101,3

❖ **Composés oxygénés [7,8] :** (Ethers et Alcools)

**Tableau I.3:** Caractéristiques des additifs [7]

Caractéristiques	MTBE	ETBE	Méthanol	Ethanol	TAME	DIPE
Masse volumique (kg/L)	746	250	793	794	750	730
Température d'ébullition (°C)	55,3	72,8	64,7	78,3	86,3	68,3
Pression de vapeur (bar)	0,55	0,4	5,24	1,54	0,25	0,43
Pouvoir calorifique (KJ/L)	2626 0	2691 0	15870	21285	2737 5	2721
Teneur en oxygène (%masse)	18 ,2	15,7	49 ,9	34,7	15,7	310
RON						
Nombre d'octane de recherche	118	118	123-130	120	115	157
MON (Nombre d'octane du moteur)	101	101	95	99	100	110

#### **I.3.4. Formulation des essences**

Elle consiste à mélanger les effluents provenant de différentes unités de la raffinerie, afin d'obtenir des produits conformes aux spécifications. Tout l'art consistera donc à doser les mélanges de différentes bases, pour obtenir, au moindre coût, un ensemble de caractéristiques

satisfaisantes. Les contraintes les plus sévères concerneront essentiellement la volatilité, l'indice d'octane et la limitation des teneurs en certains composants (benzène, aromatiques, oléfines), afin de limiter la pollution atmosphérique.[3]

#### **I.3.4.1 Spécifications des essences[3]**

Chaque pays ou groupe de pays a des spécifications sur les carburants automobiles. Ces spécifications varient d'un pays à l'autre sur divers aspects allant du nombre d'octane, points de distillation, TVR, et même de composition.

Les modifications les plus importantes introduites pour l'essence sont :

- Elimination du plomb.
- Réduction de la teneur en benzène.
- Réduction de la teneur en aromatiques.
- Réduction de la teneur en oléfines.
- Réduction de la TVR.

##### **I.3.4.1.1. Spécifications des essences pour le marché intérieur :**

La configuration du parc automobile algérien a conduit à la mise à la disposition du marché de trois types d'essences, deux grades d'essences avec plomb (normale et super) et un grade d'essence sans plomb. [3]

**Tableau I.4:** Spécifications des essences plombées sur le marché intérieur [3].

Caractéristiques	Méthode	Essence normale	Essence super
<b>Densité à 15 °C</b>	NA 417	0,710 – 0,765	0,730 – 0,770
<b>Distillation (°C)</b>	NA 1445		
<b>10 (% vol)</b>		70 max	70 max
<b>50 (% vol)</b>		140 max	140 max
<b>95 (% vol)</b>		195 max	195 max
<b>PF (°C)</b>		205 max	205 max
<b>Résidu</b>		2 max	2 max
<b>Tension de vapeur REID (bar)</b>	NA 422		
<b>01/11 au 31/03</b>		0,800 max	0,800 max
<b>01/04 au 30/10</b>		0,650 max	0,650 max
<b>Nombre d'octane</b>	NA 2653	89 min	96 min
<b>Teneur en plomb (g/l)</b>	NA 2803	0,40 max	0,40 max
<b>Teneur en soufre (% poids)</b>	NA 11046	0,15 max	0,15 max

La décision de formuler les essences sans plomb a été prise par l'Algérie au début des années 90 afin de s'aligner sur la technologie du raffinage et s'adapter à la demande en produits des marchés extérieurs, et aux nouveaux véhicules en circulation. Actuellement la base principale pour la fabrication des essences au niveau des raffineries SONATRACH, est le réformât qui contient **70 %** d'aromatiques et jusqu'à **5 %** de benzène (Tableau I.5).

**Tableau I.5:** Spécifications des essences sans plomb sur le marché intérieur [3].

Caractéristiques	Limites	
	Min	Max
<b>Masse volumique (kg/m<sup>3</sup>)</b>	725	780
<b>Distillation (°C)</b>		
<b>10 (% vol)</b>	-	47
<b>50 (% vol)</b>	-	70
<b>95 (% vol)</b>	-	-

<b>PF (°C)</b>	-	215
<b>Résidu</b>	-	2
<b>Tension de vapeur REID</b>		
(bar)		
<b>01/11 au 31/03</b>	-	80
<b>01/04 au 30/10</b>	-	65
<b>RON</b>	95	-
<b>Teneur en benzène (% vol)</b>	-	5
<b>Teneur en benzène (% vol)</b>	-	0,01

Suite **Tableau I.5**: Spécifications des essences sans plomb sur le marché intérieur [3].

- ✓ L'évolution de la norme internationale par rapport à l'algérienne est indiquée dans le tableau suivant.

**Tableau I.6**: L'évolution de la norme internationale par rapport à l'algérienne [3].

Caractéristiques	Normes essences			
	Algériennes	Internationales		
		2000	2005	2009
Teneur en Aromatiques % vol	-	< 42	< 35	< 35
Teneur en Benzène % vol	< 5	< 5	< 1	< 1
Teneur en Oléfines % vol	-	< 18	< 18	< 18
Teneur en soufre mg/kg	< 100	< 150	< 15	< 10
Teneur en plomb g/L	< 0,4	0	0	0
Oxygène (%m)	-	< 2,7	< 2,7	< 2,7

### I.3.4.2. Procèdes d'obtention des essences [6]

#### I.3.4.2.1. Distillation du pétrole

Ce procédé est effectué après dégazage et le dessalage qui ont lieu sur les sites d'extraction. L'unité de distillation initiale ou le topping a pour but de fractionner le pétrole brut en un certain nombre de groupes ou fractions classées en fonction des températures d'ébullition des Hydrocarbures.

Le procédé de distillation atmosphérique est effectué selon la densité du pétrole brute.

#### **I.3.4.2.2. Reformage catalytique**

Le reformage catalytique constitue le trait dominant du développement de l'industrie du raffinage. Sert à produire des bases pour carburant à haut indice d'octane ; cette amélioration de l'indice d'octane résulte essentiellement d'une forte augmentation de la teneur en aromatique. En plus du réformât, il fournit un sous-produit important l'hydrogène.

La charge principale du reformage catalytique est l'essence lourde (80 – 180 °C) de la distillation primaire, il traite également, si nécessaire, les essences issues des procédés de viscoréduction, de cokéfaction, d'hydroconversion.

#### **I.3.4.2.3. Craquage catalytique**

Le procédé de craquage catalytique est un élément clé du raffinage dans la chaîne de production des essences. Il est effectué à une température de 440 °C et sous une pression légèrement supérieure à la pression atmosphérique, ou bien sous l'action combinée de température élevée et d'un catalyseur. Les réactions impliquées dans le craquage sont très complexes, de longues molécules se décomposent en fragments, qui peuvent subir spontanément une modification ou se combiner avec d'autres fragments.

Dans les conditions normales, les principaux produits du craquage des huiles pétrolières sont des hydrocarbures de faible masse moléculaire dont la plus grande partie est constituée par une coupe essence allant de C<sub>5</sub><sup>+</sup> présentant un indice d'octane élevé, principalement les composés insaturés.

#### **I.3.4.2.4. Alkylation**

L'alkylation est un procédé qui permet de produire, à partir d'oléfines légères (C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>) par addition d'isoparaffines (essentiellement l'isobutane) des paraffines ramifiées qui sont d'excellents composants des carburants de fait de leurs indices d'octane élevé. La réaction la plus typique est l'addition de l'isobutanes sur les butènes pour l'obtention de l'isooctane.

L'alkylation utilise comme charges les paraffines possédant un carbone tertiaire dont la plus utilisée industriellement est l'isobutane issu généralement des coupes C<sub>4</sub> de distillation directe du pétrole brut et de reformage catalytique et des oléfines qui proviennent le plus souvent du craquage catalytique.

#### **I.3.4.2.5. Isomérisation**

L'isomérisation des alcanes connaît un nouvel intérêt, depuis que la législation a prévu, par souci de protection de l'environnement, la suppression des alkyles de plomb dans les essences à partir de 2005. Cette réaction catalytique permet, en partant de *n*-paraffines de faible indice d'octane, issues du reformage catalytique ou de la distillation directe du pétrole brut, d'obtenir des isoparaffines présentant un indice d'octane beaucoup plus élevé. Elle est thermodynamiquement favorisée à basse température et nécessite par conséquent être actuellement utilisée industriellement : les catalyseurs à base de platine sur alumine chlorée et les catalyseurs zéolitiques à base de platine sur modernité.

#### **I.3.4.2.6. Oligomérisation**

La réaction d'oligomérisation a un certain intérêt en raffinage dans deux directions principales:

- ❖ La valorisation des coupes C<sub>2</sub> et C<sub>3</sub> de craquage catalytique dans lesquelles l'éthylène et le propylène sont transformés en essence oléfinique.
- ❖ La production de distillat moyen de haute qualité à partir d'oléfines légères.
- ❖ La dimérisation du propène en isohéxène se déroule à une température d'environ 50 °C et à basse pression en utilisant des catalyseurs complexes dont l'effluent constitue une base intéressante pour la fabrication des essences (RON proche de 100).

#### **I.3.5. Essences et environnement**

Les réglementations antipollution appliquées dans le monde depuis les années 1970 concernent le monoxyde de carbone, les hydrocarbures, les oxydes d'azote et les particules. Ces produits sont appelés polluants classiques et regroupent chacun (sauf CO) un ensemble plus ou moins complexes de constituants.

Il existe d'autres types de polluants appelés polluants spécifiques tels que benzène, formaldéhyde...etc. En fin, d'autres produits particuliers comme l'anhydride sulfureux (SO<sub>2</sub>), les composés du plomb, participent également à la pollution.

#### **I.4. Conclusion**

La raffinerie de Skikda avec une production allant jusqu'à 18 millions tonnes par an est considérée comme la raffinerie la plus grande au niveau du territoire national ; après réhabilitation, les interactions entre les différents unités et procédés ont permis à la raffinerie de Skikda d'avoir une certaine synergie des raffineries modernes.

En outre, dans ce chapitre nous avons présenté les aspects globaux de la caractérisation, de la formulation et des spécifications des essences. Ainsi, une essence dite de bonne qualité doit satisfaire un compromis entre un bon fonctionnement du moteur et un respect de l'environnement. Les contraintes de plus en plus sévères sur leur qualité poussent à l'amélioration des schémas de raffinage pour avoir des bases à haut indice d'octane.



• **Références Bibliographique**

- [1] KheireedineBoutelilane, (2016).“Memoire MSP : Amelioration de la section reformage catalytique .” IAP Hassi Messaoud, Skikda.
- [2] Jean-Pierre WAUQUIER, (1994).*Pétrole brut, produits pétroliers, schémas de fabrication*, TECHNIP. Paris: Publication de l’institut Francais du petrole.
- [3] Documentation Interne RA1K, (2014).manuel operating.
- [4] Jean-Pierre Wauquier, *Le raffinage du pétrole, tome1 : pétrole brut, produit pétrolier et schémas de fabrication*, (1994).Edition Technip.
- [5] Jean-Claude Guibet, (1998).Carburants liquides ; Techniques de l’Ingénieur, traité Génie énergétique référence: BE 8545 .
- [6] Pierre Wuithier,(1972).*Le pétrole : Raffinage et Génie chimique Tome 1*; Edition TECHNIP.
- [7] Christian Marcilly, (2003).*Catalyse Acido-basique : Application au raffinage et à la pétrochimie Tome 1*, Edition TECHNIP.
- [8] Halim, Hamid and Muhammad Ashraf Ali,(2004).*Handbook of MTBE and Other Gasoline Oxygenates*, Edition Marcel Dekker.

# Chapitre II

*Description de procédèd'isomérisation*

## II.1. Introduction

Sonatrach a réhabilité et modernisé la raffinerie existante à 15 MMTPA à Skikda, Algérie, sous le "Projet Réhabilitation et Adaptation de la Raffinerie de Skikda". Dans du "Projet Réhabilitation et Adaptation" de la Raffinerie de Skikda, une partie des unités ont été réhabilitées et quelques nouvelles unités ont été rajoutées.

Le programme consiste à la réalisation des nouvelles unités de production dont l'objectif est d'adapter la qualité des produits finis selon les normes actuelles, par exemple la norme euro 2009 pour les essences, et refonte de certaines unités existantes en vue d'augmenter leurs capacités de traitement et de production annuelle, avec l'incorporation de la possibilité de traitement d'une autre charge du brut qui est HBNS(Hassisud de Brken)avec l'ancienne charge BHM (Brut Hassi Messaoud) [1].

Le programme consiste à des projets de réhabilitation et d'adaptation, que nous allons détailler dans ce qui suit.

- **But du procédé**

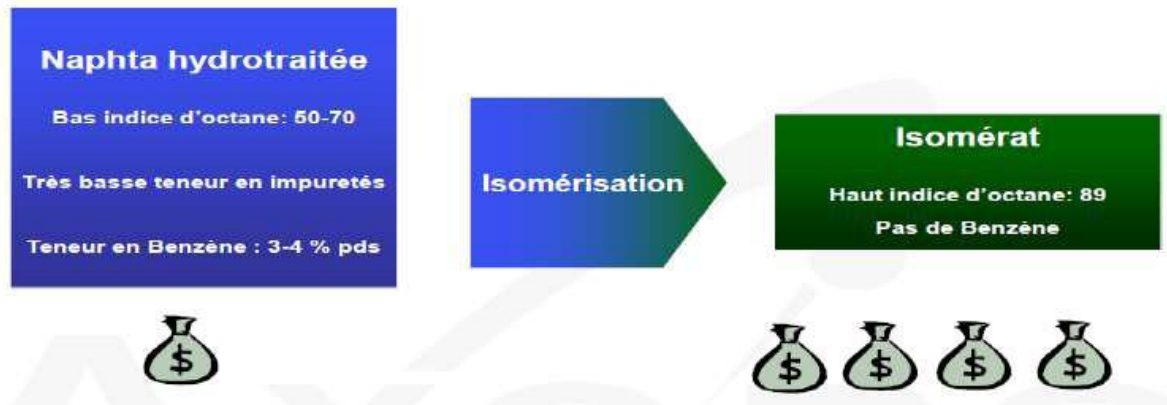
L'objectif de ce procédé est d'améliorer l'indice d'octane recherché et l'indice d'octane moteur de la charge naphta légère (principalement C5/C6) avant le mélange dans le pool des essences (gasoline pool).

La fraction de naphta légère est en général riche en isomère à chaîne normale résultant en un indice d'octane bas (en général < 68).

Le procédé d'isomérisation convertit une proportion d'équilibre de ces isomères normaux à bas indice d'octane en leurs isomères à chaînes ramifiée possédant un indice d'octane plus élevé.[2]

Les conditions de fonctionnement ne sont pas sévères étant reflétées par une pression de service modérée, une température basse, une basse pression partielle d'hydrogène et une haute vitesse spatiale du catalyseur.

Ces conditions opératoires favorisent la réaction d'isomérisation, minimisent l'hydrocraquage et les coûts d'investissement. [2]



Caractérise la résistance du carburant à la détonation durant la combustion (qualité Anti détonante du carburant)

- Haut indice d'octane :
  - Plus petite tendance à détoner durant la combustion
  - Qualité du carburant plus grande pour les moteurs de voiture
- Bas indice d'octane :
  - Plus grande tendance à détoner durant la combustion
  - Création d'ondes de pression de choc et donc un « Knock » audible
  - Qualité du carburant plus basse causant des dommages au moteur
  - L'indice d'octane dépend de la famille moléculaire :

## II.2. Unités hydrotraitement (700/702) et isomérisation (701/703) du naphta léger

Dans le cadre de notre travail nous allons considérer l'étude de l'impact de l'isomérisation et l'usage du MTBE récemment introduits sur la nouvelle formulation des essences. Dans ce qui suit nous allons détailler les unités hydrotraitement et isomérisation du naphta léger. [1].

### II.2.1. Unités hydrotraitement du naphta léger

L'objet de l'Unité 700 hydrotraitement du naphta léger est de produire des charges d'alimentation hydro traitées propres pour alimenter l'Unité 701 d'Isomérisation. Ces charges d'alimentation doivent être suffisamment basses en contaminants tels que le soufre, l'azote, l'eau, les halogènes, les dioléfines, les oléfines, l'arsenic, le mercure et d'autres métaux afin de ne pas affecter les unités en aval. Un lit de protection du soufre est installé sur le courant de fond du stripper pour protéger les unités en aval du  $H_2S$  dissous pouvant être transporté en cas de désordres du stripper. Une section de déisopentaniseur est incluse dans cette unité. La

coupe Iso-pentane de l'alimentation est séparée et envoyée à l'unité d'isomérisation (Unité 701), tandis que la coupe plus lourde est envoyée à la section de réaction HDT pour l'élimination du soufre. De la même manière, un lit de protection du mercure est installé sur le naphta désulfuré refroidi pour éliminer toute trace du mercure présent dans le naphta envoyé à l'unité d'isomérisation. [1].

La charge d'alimentation de l'unité est un mélange du Naphta direct de la coupe C5-65, du Naphta direct de la coupe C6 et de la coupe C5 du Plate format qui sont venus du traitement des pétroles bruts de RA1K et de HBNS5 dans la raffinerie. [1].

Ces naphas contiennent les niveaux des contaminants qui seront préjudiciables aux catalyseurs d'isomérisation et le prétraitement est donc nécessaire.

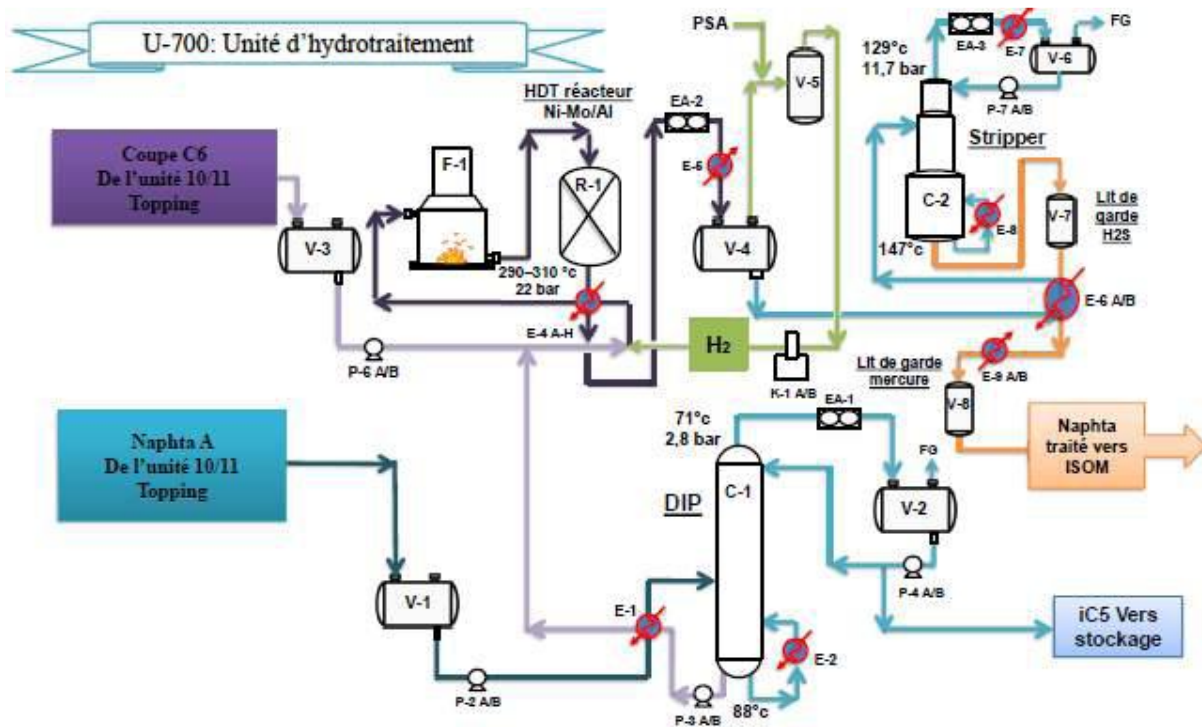


Figure II.1 : Schéma simplifié de l'unité d'hydrotraitement.

Ce procédé développé sous licence D'AXENS comprend les trois opérations subséquentes:

- ❖ Séparation par distillation de la coupe C5-C6 et de la coupe C5 du plat format d'une coupe riche d'iso- C5 envoyée pour le mélange avec le produit d'isomérat (Section de DIP).
- ❖ Traitement du naphta dans un réacteur adiabatique sur un lit fixe de catalyseur bimétallique dans un environnement d'hydrogène. Une température modérément élevée

dans la gamme de 290-310 °C est nécessaire pour accélérer les réactions chimiques (Section de réaction).

- ❖ Stripping du produit hydro traité brut pour éliminer des fractions légères, des produits gazeux y compris l'H<sub>2</sub>S et de l'eau (Section de stripper).

Le tableau suivant montre les niveaux maximums des contaminants dans le naphta hydro traité.

**Tableau II.1:** Niveau moyen maximum des contaminants dans l'alimentation pour Naphta [1]

<b>oxygène dissous</b>	<b>5 poids ppm</b>
<b>Gammes existantes</b>	5 mg/100 mL
<b>Gammes potentielles</b>	500 mg/100 mL
<b>Chlore total</b>	1 poids ppm
<b>Caustique total</b>	1 poids ppm
<b>As</b>	10 poids ppb
<b>P</b>	300 poids ppb
<b>Pb</b>	4 poids ppb
<b>Cu</b>	5 poids ppb
<b>Hg</b>	1,5 poids ppb
<b>Si</b>	2 poids ppm

### II.2.1.1. Réactions chimiques [1]

Le prétraitement catalytique accomplit plusieurs réactions afin de préparer le changement du naphta pour l'unité d'isomérisation en aval. L'objectif principal est d'éliminer le soufre, mais les réactions de dénitrogénéation, de désoxygénation et de saturation des oléfines se produisent simultanément avec l'hydrotraitement.

Il y a principalement deux réactions fondamentales qui se produisent:

Réactions d'hydroraffinage et réaction d'hydrogénation.

#### ❖ Réactions d'hydroraffinage

Soit, hydrotraitement, dénitration, désoxygénation).

##### a) Hydrotraitement

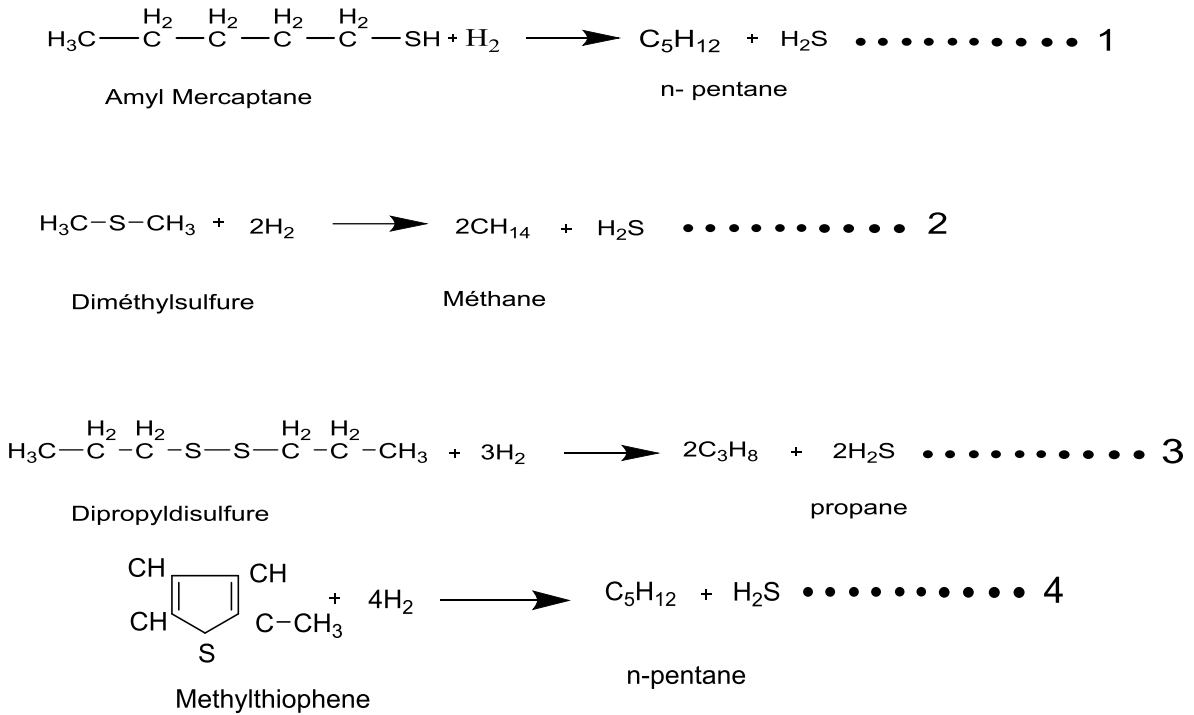


Figure II.2 : Réactions d'hydrotraitement

b) Dénitrification

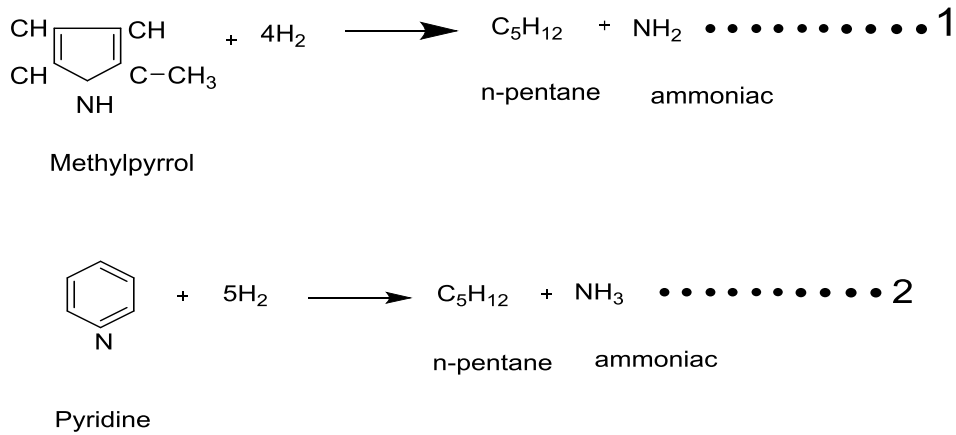


Figure II.3 : Réactions de dénitrification

c) Désoxygénation

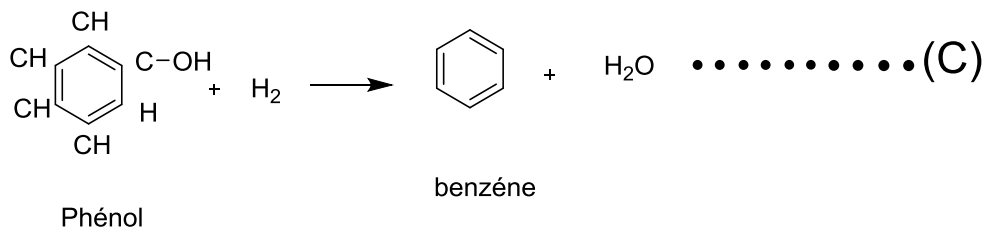
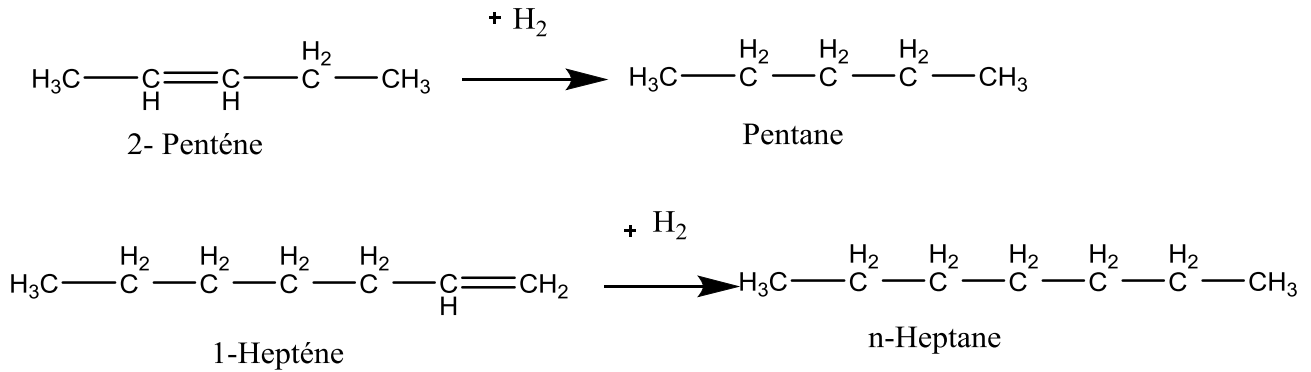


Figure II.4 : Réaction de désoxygénation

### ❖ Réactions d'hydrogénation

L'hydrogénation ou la saturation d'oléfine est l'addition d'hydrogène à un hydrocarbure non-saturé afin de fabriquer un produit saturé.. Les réactions typiques d'hydrogénation des oléfines sont:



**Figure II.5 :** Réactions d'hydrogénation

Les réactions d'hydrogénation des oléfines sont exothermiques. La chaleur de réaction est autour de 30 kcal/mole.

#### II.2.1.2. Catalyseur HR-506

##### II.2.1.2.1. Caractéristiques de catalyseur [3]

Axens HR-506 est un catalyseur bimétallique composé de nickel et de molybdène (Ni/Mo) dispersé sur une grande surface de support d'alumine.

Les caractéristiques principales de tous les catalyseurs d'hydrotraitement sont:

- ✓ Support d'alumine de haute pureté qui a une forte résistance à l'attrition;
- ✓ Haute stabilité et sélectivité envers les réactions souhaitables d'hydrotraitement.

L'association des qualités ci-dessus donne les avantages suivants :

- ✓ Hydrotraitement efficace ;

Perte minimale de rendement ;

- ✓ Longue vie de catalyseur.

##### II.2.1.2.2. Variables du procédé [3]

Il ya quatre variables principales du procédé qui ont un effet direct sur la performance du réacteur:

- Température de réacteur,
- Vitesse spatiale,



- Pression partielle d'hydrogène,
- Composition d'alimentation.

### **II.2.2. Unités isomérisation du naphta prétraité (702/703)**

L'objectif de ce procédé est d'améliorer l'indice d'octane de recherche et de moteur de l'alimentation du naphta léger (principalement C5/C6) avant de mélanger dans l'essence. La fraction de naphta léger a un bas indice d'octane (en général <68). Le procédé d'isomérisation convertit une proportion d'équilibre de ces isomères normaux à bas indice d'octane en leurs isomères branchés à plus haut indice d'octane.[2]

Ce procédé développé et licencié par Axens se compose de deux réacteurs à lit adiabatique, de réactions d'isomérisation C5/C6 achevées dans les deux réacteurs. Les réactions d'isomérisation sont effectuées sur un lit fixe de catalyseur chloré dans un environnement d'hydrogène. Les conditions opératoires ne sont pas sévères étant reflétées par pression de service modérée, basse température, basse pression partielle d'hydrogène et haute vitesse spatiale de catalyseur. Ces conditions opératoires favorisent la réaction d'isomérisation, minimisent l'hydrocraquage et les coûts d'équipements.[2]

#### **II.2.2.1 Description de l'unité d'isomérisation [1,3]**

Cette unité est composée de six sections qui sont :

- Section sécheur
- Section Isomérisation
- Section De Stabilisation
- Deisohexaniseur
- Section Scrubber
- Régénération des sécheurs

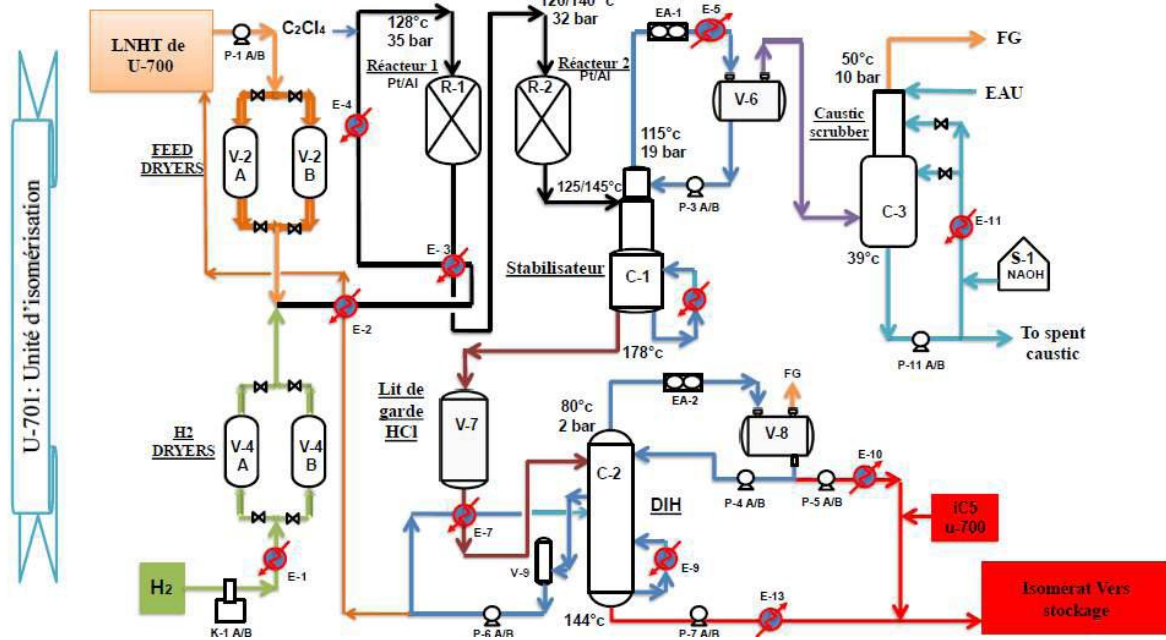


Figure II.6: Schéma de l'unité d'isomérisation U 701 [1].

II.2.2.2. Réactions chimiques

II.2.2.2.1. Isomérisation

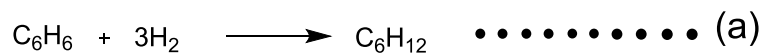
Il ya principalement deux réactions fondamentales produisant :

- Hydrogénation de benzène
- Isomérisation

La première réaction est hautement exothermique (16800kcal/ k mol d'hydrogène consommé).

Afin de surveiller la température d'isomérisation, l'hydrogénation de benzène se produit dans le premier réacteur. La deuxième réaction est la réaction d'isomérisation même et cela se produit dans les deux réacteurs.

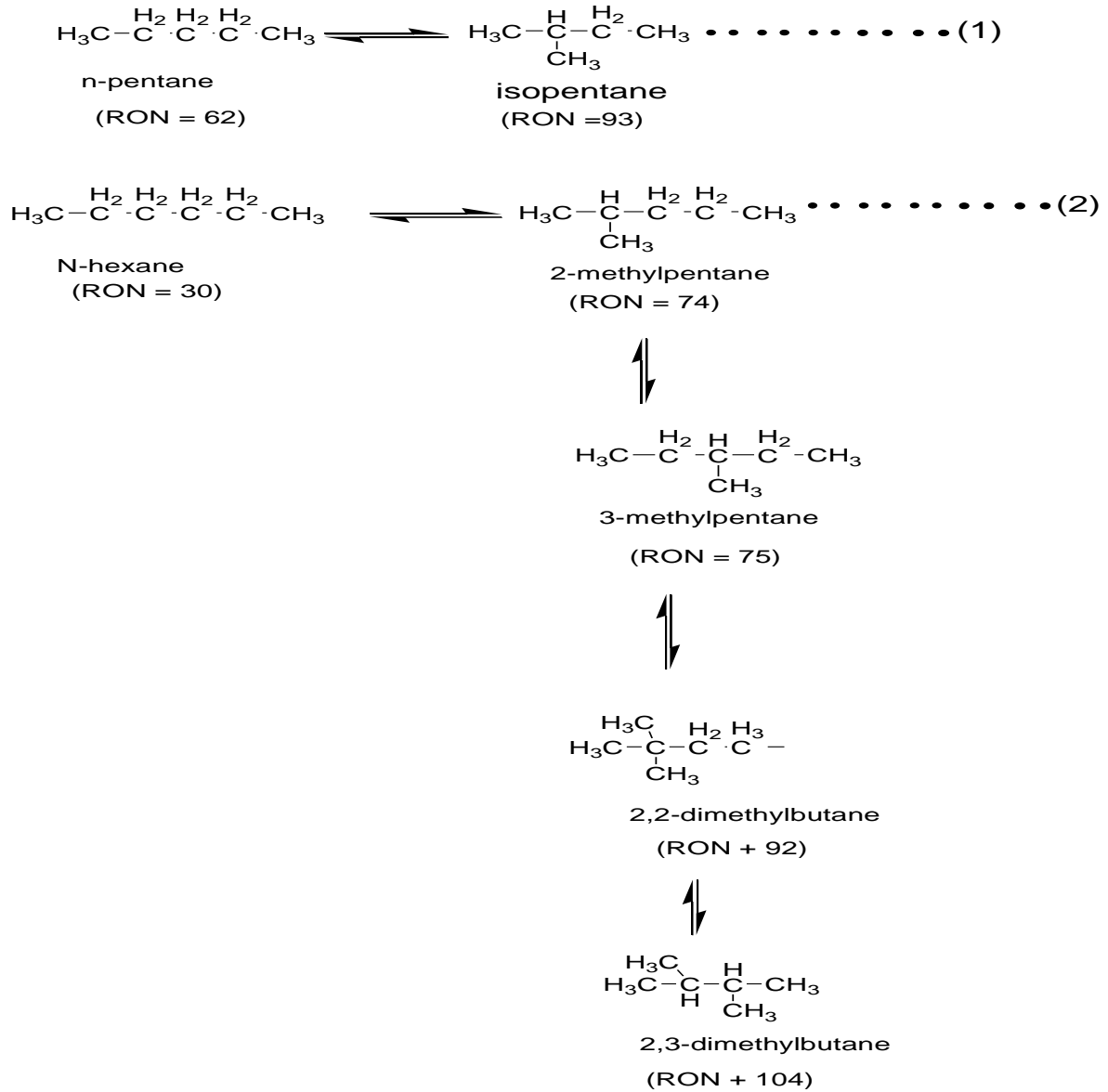
a) Hydrogénation de benzène



Cette réaction se produit dans la première partie du Réacteur avancé (lead reactor) **701-R-1** (ou **701 - R-2**).

b) Isomérisation

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



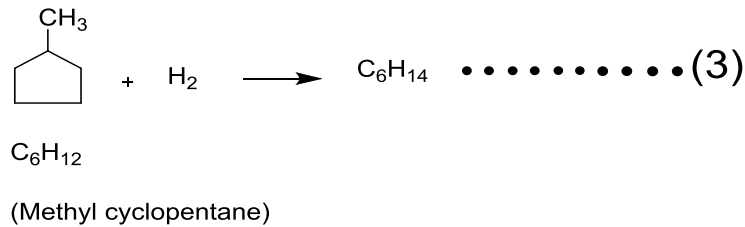
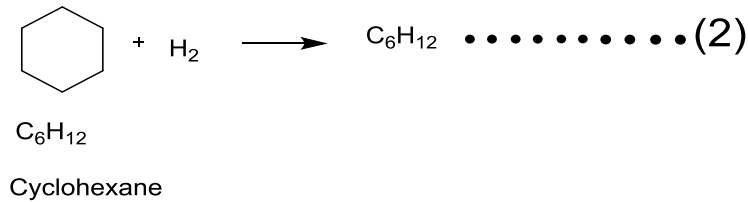
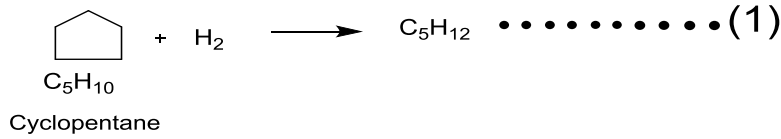
Ces réactions, comme montrées, sont réversibles et la distribution finale des isomères est basée sur la composition d'équilibre qui est imposée par les conditions et la cinétique du procédé de réacteur.

En plus des réactions d'isomérisation, il ya d'autres réactions secondaires qui se produisent également, dont quelques-unes ne sont pas souhaitables.

**II.2.2.2.2. Ouverture d'anneaux de naphténes**

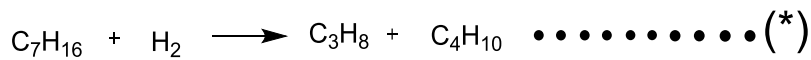
Les trois naphténes qui sont en général présents dans une alimentation d'isomérisation sont cyclopentane(CP), méthyl cyclopentane (MCP) et cyclohexane (CH). Ces anneaux naphténiques se brisent et s'hydrogènent pour former des paraffines. Les réactions d'ouverture d'anneaux augmentent avec augmentation de température et à nouveau sont gouvernées par compositions d'équilibre aux conditions du procédé de réacteur.

A conditions générales de réacteur d'isomérisation, la conversion des anneaux de naphène en paraffines sera approximativement de 20-30 pourcent.



**II.2.2.2.3. Hydrocraquage**

Lors d'opération aux conditions de réacteur à basse sévérité, très peu d'hydrocraquage de C5/C6 se produit dans les réacteurs d'isomérisation. Les paraffines de C7 ce pendant s'hydrocraquent facilement pour produire des composants de C3 et de C4. Beaucoup d'hydrocraquage se produit dans le premier réacteur qui fonctionne en général à une température plus élevée. Les réactions d'hydrocraquage consomment de l'hydrogène, et par conséquent il est recommandé de limiter la teneur en C7+de la charge d'alimentation d'isomérisation.



**II.2.2.3. Variables de procédé[3]**

Il ya cinq variables primaires de procédé qui ont un effet direct sur les performances de réacteur d'isomérisation:

- Température de réacteur;
- Vitesse spatiale;
- Rapport Hydrogène/ Hydrocarbure;
- Composition d'alimentation;

- Pression de sortie de réacteur;
- Injection de chlorure.

### II.3. Incorporation du MTBE dans la formulation

Dans une première essaie, la raffinerie de Skikda a importé, le 14 février 2014, une cargaison du MTBE d'environ 20000 Tonnes consacré principalement à la production de l'essence super sans plomb. Le certificat d'analyse illustrant la qualité du MTBE importé est donnée par le tableau ci-dessous.

**Tableau II.2:**Fiche technique du MTBE importé [1].

Test	Méthode	Unit	Résultat
<b>MTBE</b>	ASTM D 5441	%m/m	08,73
<b>Densité à 15 °C</b>	ASTM D 4052	kg/L	0 ,7462
<b>Pression de vapeur</b>	ASTM D 5191	kg/cm <sup>2</sup>	0,561
<b>Eau</b>	ASTM E 1084	mg/kg	250
<b>C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub></b>	ASTM D 5441 (mod.)	% v/v	0,9
<b>Benzène</b>	ASTM D 5441 (mod.)	% v/v	Non détecté
<b>Aromatiques</b>	ASTM D 5441 (mod.)	% v/v	Non détecté
<b>Oléfines</b>	ASTM D 5441 (mod.)	% v/v	Non détecté
<b>Oxygène total</b>	ASTM D 5441 (mod.)	%m/m	18,18
<b>Sulfure total</b>	EN20846	mg/kg	Non détecté
<b>Nombre recherche Octane</b>	ASTM D 2609 (mod)		126
<b>Nombre Moteur Octane</b>	ASTM D 2700 (mod)		114

### II.4. Conclusion

Par l'installation de l'unité d'isomérisation et l'importation du MTBE, la raffinerie de Skikda est actuellement dotée d'outils permettant non seulement de produire plus d'essences mais aussi d'aller vers de carburants plus respectueux de l'environnement, et ceci par l'élimination totale du plomb.

• **Références bibliographiques**

- [1] Documentation Interne RA1K, manuel operating,(2014).
- [2] Manuelle opératoire de l'unité 701isomérisation RA1K.
- [3] Manuelle opératoire de l'unité 700 hydrotraitement RA1K.

# Chapitre III

*Généralités sur la catalyse*

### III.1. Introduction

La catalyse est une science pluridisciplinaire née au début du siècle. En **1835**, J.J. Berzelius (**1779-1848**) a introduit le nom «catalyse», issu des noms grecs lysein (casser) et Kata (vers le bas), la compréhension des phénomènes catalytique sa par la suite nettement progressé avec le développement de méthodes de mesure des vitesses des réactions et avec les travaux de S. Arrhenius, la catalyse a connu des développements considérables, la première application industrielle de la catalyse fut la synthèse de l'ammoniac en **1910**, dans leur ensemble, les catalyseurs industriels constituent le cœur des procédés de raffinage, et ils conditionnent leur évolution future, de plus en plus les procédés catalytiques se développent aux dépens des procédés thermiques et la découverte de nouveaux procédés.[1]

### III.2. Catalyse

La catalyse est l'action par la quelle une substance accélère une réaction chimique par sa seule présence, en se retrouvant intacte à l'issue de celle-ci. Cette substance, appelé catalyseur, est de plus utilisée en très petite quantité par rapport aux réactifs en présence.[1]

Il existe trois types de catalyse:

- ❖ **Catalyse homogène** : lorsque le catalyseur et les réactifs ne forment qu'une seule phase.
- ❖ **Catalyse hétérogène** : lorsque le catalyseur n'appartient pas à la même phase que les réactifs et les produits.
- ❖ **Catalyse enzymatique** : si le catalyseur est une enzyme. [1]

#### III.2.1. Catalyse hétérogène dans l'industrie

Les procédés industriels font largement appel à la catalyse afin d'accélérer les vitesses des réactions au détriment de la température. Elle permet d'augmenter la rentabilité des procédés grâce à des économies de temps et d'énergie, dans cette catalyse les réactifs réagissant à la surface du catalyseur solide (grains fins ou solides poreux) en s'adsorbant à la paroi catalytique. Les produits de la réaction ainsi formés, s'adsorbant dans la phase fluide qui sert de réservoir pour les réactifs et les produits. [1]

#### III.2.2. Mécanisme catalytique

Le mécanisme catalytique comporte cinq étapes consécutives :

- Diffusion des réactifs sur le catalyseur.
- Adsorption des réactifs.
- Interaction des réactifs adsorbés.



- Désorption des produits de la surface du catalyseur.
- Diffusion des produits quittant la surface vers le milieu entourant le catalyseur. [2]

Les étapes une et cinq sont des processus physiques de transfert de masse qui sont régis par les différentes lois de diffusion de **FICK**, alors que les étapes deux, trois et quatre sont des processus régis par la cinétique chimique. [2]

### III.3. Catalyseur

Un catalyseur est une substance susceptible d'accélérer par sa présence la transformation chimique d'une masse importante de matière sans qu'il soit, quant à lui, consommé au cours de la réaction. Il ne modifie en aucune façon les possibilités réactionnelles qui sont fixées par la thermodynamique, de telle sorte à favoriser la production des produits désirés, au détriment des sous-produits, un tel catalyseur est dit sélectif, en présence d'un catalyseur, la réaction est caractérisée par une augmentation de la vitesse de la transformation des réactifs et la réduction de l'énergie d'activation. [7]

#### III.3.1. Caractéristiques et propriétés des catalyseurs industriels [6]

Pour qu'un catalyseur soit industriellement efficace, il faut qu'il présente certaines propriétés intrinsèques qui doivent répondre aux exigences de l'utilisateur. Nous distinguons les propriétés fondamentales qui résultent de la définition même du catalyseur, à savoir :

##### *Activité du catalyseur*

- ✓ *Sélectivité du catalyseur*
- ✓ *Stabilité du catalyseur*

et les propriétés dites secondaires ou industrielles qui sont:

- ✓ *Morphologie du catalyseur*
- ✓ *Resistance mécanique du catalyseur*
- ✓ *Resistance thermique du catalyseur*
- ✓ *Régénération du catalyseur*
- ✓ *R Prix eproductibilité du catalyseur*

#### III.3.2. Développement des catalyseurs d'isomérisation

Les catalyseurs d'isomérisation doivent être intrinsèquement très acides pour promouvoir la formation et l'isomérisation d'un carbocation, dont l'existence en tant qu'un intermédiaire réactionnel est maintenant reconnue quatre générations de catalyseurs se sont succédé depuis

1933, l'année où des chercheurs ont montré que l'hexane et l'heptane pouvaient être isomérisés par le chlorure d'aluminium, premier né des catalyseurs d'isomérisation. [8]

Les quatre générations de catalyseurs sont :

#### 1. Catalyseurs de première génération [9]

NENITZESCU et DRAGAN, en 1933 ; IPATIEFF, FRIEDEL et CRAFTS en 1936 (Ils sont cependant difficiles à mettre en œuvre)

#### 2. Catalyseurs de deuxième génération [10]

Catalyseurs bi fonctionnels (vers les années cinquante)

La température d'utilisation de ces catalyseurs a progressivement évolué de 200 °C à 250 °C

#### 3. Catalyseurs de troisième génération [9]

Catalyseurs fonctionnant à plus basse température

#### 4. Catalyseurs de quatrième génération [10]

Catalyseurs zéolitiques bi fonctionnels, (permettant de travailler à des températures moyennes (250 °C à 270 °C), très faciles à mettre en œuvre et d'être résistants aux poisons)

Actuellement les catalyseurs de 3<sup>ème</sup> et 4<sup>ème</sup> génération sont les plus utilisés. [11]

### III.4. Catalyseur ATIS-2L

Le choix du catalyseur est important pour optimiser les rendements, le choix est possible puisqu'il existe sur le marché international des catalyseurs de différentes formules de base à savoir le niveau de chlorure, le niveau de platine, et différents agents d'activation. [14]



Figure III.1 : Catalyseur ATIS-2L

### III.4.1. Nature du catalyseur

Les catalyseurs utilisés actuellement dans ce procédé sont dérivés du Platine sur Alumine chloré introduit par AXENS. [13]

### III.4.2. Composition du catalyseur

ATIS 2L est composé de:

- ✓ Alumine ( $\gamma$ ) (comme support), caractérisée par :
  - une grande surface spécifique
  - son acidité naturelle est renforcée par l'ajout de chlore (8 à 10 % pds)
- ✓ Platine (0,3 à 0,5 % en masse) (comme promoteur) :
  - Finement dispersé sur la surface d'alumine
  - En présence d'hydrogène, limite la formation d'hydrocarbures lourds (similaire au coke)

-Le platine est requis pour:

- ❖ Maintenir l'activité des catalyseurs
- ❖ Nettoyer la surface en hydrogénant les précurseurs de coke

### III.4.3. Caractéristiques du catalyseur

La référence du catalyseur d'isomérisation est ATIS-2L. Il s'agit de platine sur un catalyseur à base d'alumine chlorée utilisé dans les raffineries pour l'isomérisation des coupes C5-C6 paraffiniques produisant une amélioration du RON et du MON de l'essence légère envoyée au mixeur des essences automobile.

Une haute conversion des n-paraffines est obtenue à basse température avec des hauts rendements. [1]

Le catalyseur **ATIS-2L** de l'unité de l'isomérisation de la raffinerie de Skikda est un catalyseur monométallique (**Pt**) sur un support d'alumine.

- **Une fonction métal** due au platine responsable de réactions d'hydrogénation.
- **Une fonction acide** due au support ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) assurant les réactions isomérisation, cyclisation, polymérisation, craquage. [12]

### III.4.3.1. Platine

Le platine (0,23 % pds) dispersé sur l'alumine qui en présence d'**hydrogène**, limite la formation d'hydrocarbures lourds assimilables au coke sur la surface du catalyseur.

Ils présentent un certain nombre de servitudes:

- Ils sont très sensibles aux **poisons** que sont en particulier l'**eau** et le **soufre**. Cela nécessite une purification préalable et séchage rigoureux de la charge.
- Ils imposent l'injection continue d'un **composé chloré** pour maintenir le taux de chlore sur le catalyseur. Le chlore est en effet en partie élu sous forme HCl par les effluents gazeux et liquides de l'unité qui doivent subir un traitement de neutralisation.
- Ils doivent travailler en présence d'hydrogène pour préserver l'activité catalytique en empêchant le «coke». [12]

### III.4.3.2. Support acide ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

C'est une alumine avec une grande surface spécifique et une teneur de (**8 à 10 % pds**) en chlore afin de maintenir cette acidité optimale du catalyseur. [12]

## Structure des catalyseurs

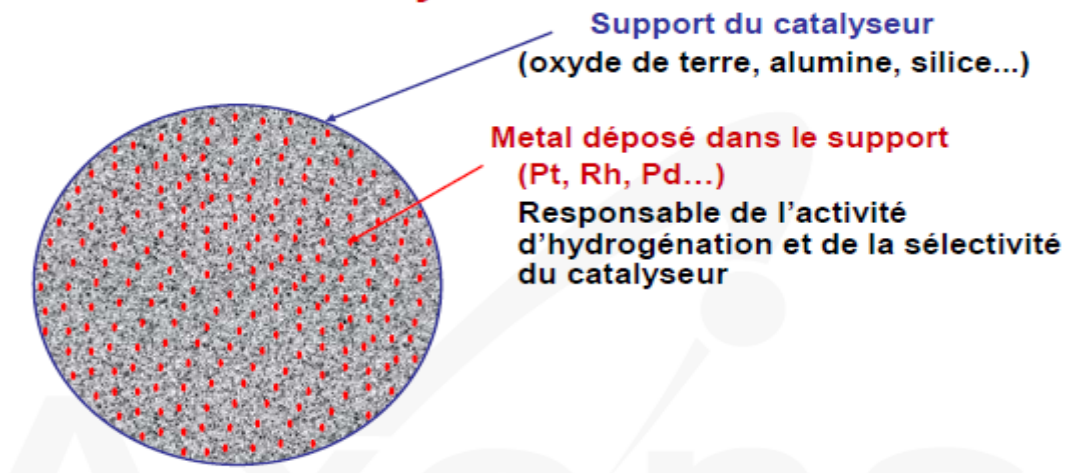
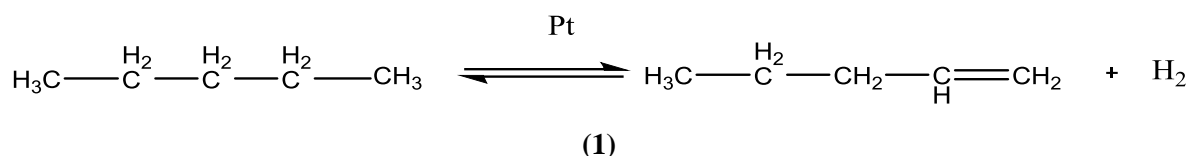


Figure III.2 : Structure de catalyseur ATIS-2L [12].

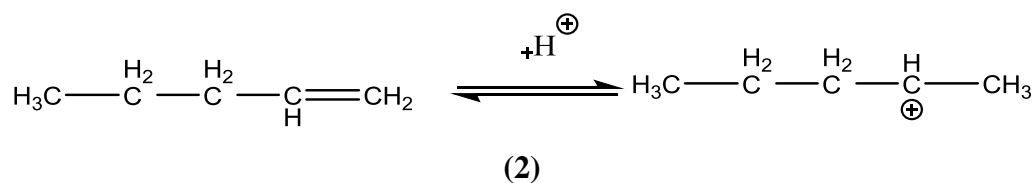
### III.4.4. Mécanisme du catalyseur

Il ya plusieurs théories de mécanisme de réaction présentées selon la base de type de catalyseur utilisé, à savoir, soit il s'agit d'un catalyseur à double fonction qui se compose d'un métal et d'un support, soit son acidité est améliorée par un halogène. Quel que soit le type de catalyseur utilisé, l'étape intermédiaire est identique, à savoir, la formation d'un ion carbonium ou carbocation.

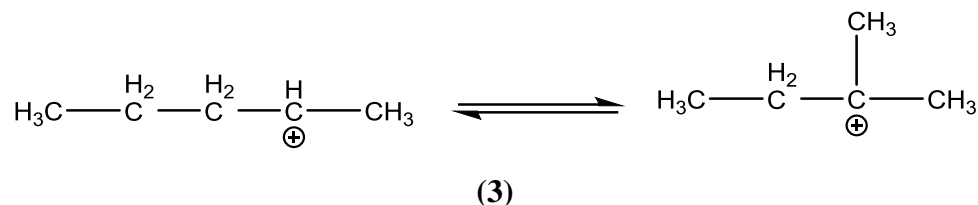
L'isomérisation sur catalyseurs à double -fonction dans une atmosphère d'hydrogène est généralement décrite par le schéma de réaction suivante :



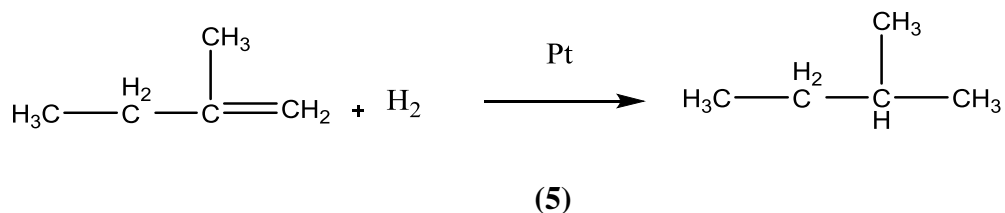
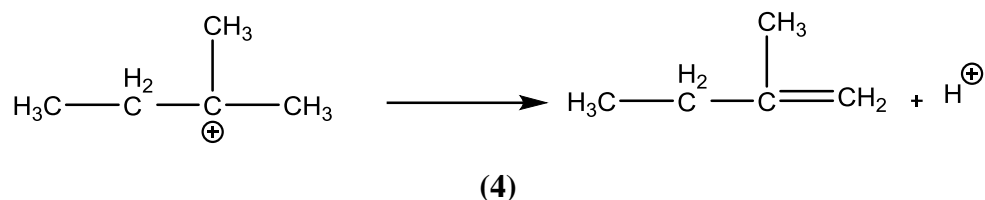
Le fonctionnement métallique de catalyseur, dans ce cas la platine, catalyse la formation d'un intermédiaire d'oléfine par déshydrogénation de la paraffine. Les oléfines sont ensuite converties en ions carbonium par l'addition d'un proton durant adsorption sur la surface acide du catalyseur.



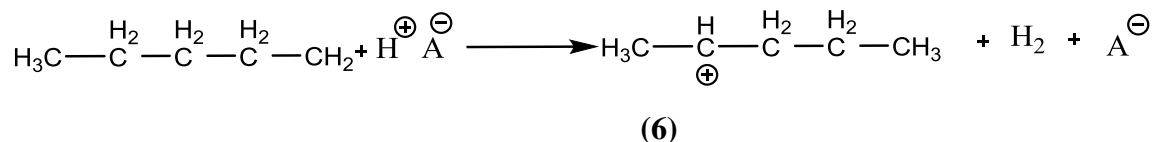
Le réarrangement de squelette se produit ensuite :



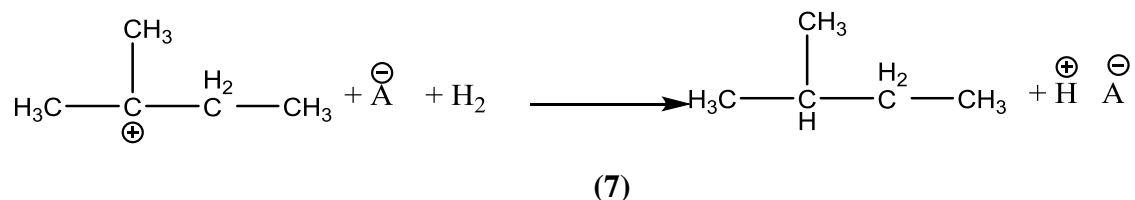
L'ion carbonium réarrangé est ensuite désorbé comme une iso-oléfine qui est ensuite hydrogénée par le fonctionnement métallique de catalyseur à l'iso-paraffine :



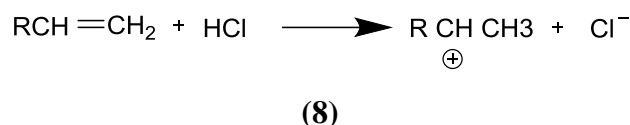
Les catalyseurs d'hydro-isomérisation à double fonction qui fonctionnent à très basse température ont des sites acides plus forts que ceux qui demandent plus hautes températures. Dans ce cas, la théorie suppose que l'ion carbonium est formé par abstraction directe d'un ion d'hydrure à partir des paraffines par le fonctionnement acide du catalyseur.



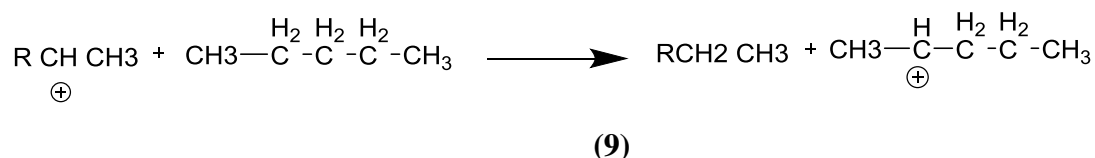
Après le réarrangement, l'isopentane est formé et la chaîne est propagée par la génération d'un nouveau site acide.



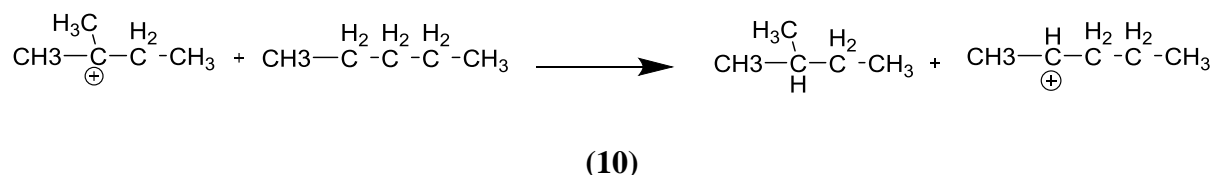
Une autre théorie principale d'initiation et de propagation est celle qui se base sur la théorie de Friedel-Krafts. L'isomérisation Friedel-Krafts nécessite la présence de traces d'oléfines ou d'halogénures d'alkyle comme initiateurs d'ion carbonium avec la réaction par la suite, procédant à travers la propagation en chaîne. L'ion initiateur, qui doit être présent seulement en petites quantités, peut être formé par l'addition de HCl à une oléfine qui est présente comme impureté dans la paraffine ou est formée par l'hydrocraquage de la paraffine.[12]



L'initiateur forme en suite un ion carbanion avec la paraffine qui va être isomérisé.



Après le réarrangement de squelette, l'isopentane est formé et la chaîne est propagée par la génération d'un nouvel ion carbonium normal.

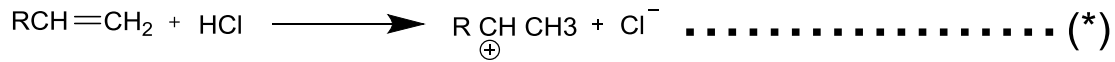


Il y a eu beaucoup de discussions sur le mécanisme principalement efficace dans les

limites d'un catalyseur d'isomérisation à base d'alumine active chlorée

### III.4.5. CONTAMINATION DU CATALYSEUR [12]

L'alimentation de l'unité d'isomérisation est séchée et hydrotraitée avant de entrer en contact avec le catalyseur d'isomérisation ATIS- 2L. Ces opérations éliminent ou réduisent jusqu'à un niveau acceptable les contaminants naturellement présents dans les charges d'alimentation.



Cependant, il est possible que les désordres d'unité en amont ou le mauvais fonctionnement puissent entraîner un percement de contaminant.

Ce qui suit traite leur impact sur le procédé. Tableau III.1 et Tableau III.2 montrent la limite maximum admissible d'impuretés pour alimentation et appoint d'hydrogène.

La désactivation de catalyseur se fait par deux phénomènes essentiels qui sont :

- La formation d'un dépôt de coke au cours du traitement; ce dépôt est éliminé lors de la régénération.
- La présence de poisons dans la charge qui sont en partie retirés par un prétraitement.

#### III.4.5.1. Formation de coke

Elle résulte d'un craquage poussé des hydrocarbures, favorisé par une haute température et une basse pression, elle constitue l'une des réactions parasites les plus gênantes puisqu'elle entraîne une diminution de l'activité des catalyseurs, l'effet du coke est de diminuer la surface active du catalyseur, ce qui entraîne une baisse progressive de la conversion. Afin de pallier cet inconvénient, on commence par accroître lentement la température, lorsque la température que peut supporter le catalyseur est atteinte, il est nécessaire d'arrêter l'opération pour effectuer une régénération du catalyseur. [12]

#### III.4.5.2. Poisons des catalyseurs

Les catalyseurs au platine sont particulièrement sensibles à l'empoisonnement, qui peut être provoqué:

- De façons permanentes, par les métaux (arsenic, plomb, cuivre et mercure).
- De façon réversible, par le soufre, l'azote, l'eau et les halogénures.

Il est donc nécessaire d'effectuer une purification préalable de la charge.[13]

**III.4.5.2.1. Soufre**

La présence de soufre dans l'alimentation ou l'appoint d'hydrogène diminuera immédiatement l'activité de catalyseur. Le soufre réagit avec la platine pour former le sulfure de platine, et cela réduit le fonctionnement métallique de catalyseur qui affecte le mécanisme de transfert d'hydrogène. Cette diminution dans l'activité est temporaire et la récupération est normalement rapide une fois que le soufre a été enlevé. Ce pendant, une augmentation dans la température de réacteur et un taux plus élevé d'appoint d'hydrogène aidera la purge soufre à partir du catalyseur plus rapidement. Lorsque le soufre est présent dans l'alimentation, une augmentation dans la température peut aider la compensation partielle pour l'activité réduite de catalyseur. [13]

**III.4.5.2.2. Composants d'Azote**

Cela concerne l'azote organique ou l'ammoniac, pas l'azote moléculaire  $N_2$ . Les composants d'azote réagissent pour former l'ammoniac qui à son tour réagit avec le chlorure dans le catalyseur ou le HCl pour former du sel de chlorure d'ammonium. Cela entraîne une désactivation permanente du catalyseur par un revêtement des sites actifs de catalyseur, une perte de chlorure et éventuellement une inactivité à cause d'une mauvaise distribution des dépôts de sel. [13]

**III.4.5.2.3. Eau / Oxygénés**

La désactivation qui vient d'eau ou d'autre percement d'oxygénés est en permanence. Les composants oxygénés réagissent chimiquement avec le chlorure actif sur le catalyseur, qui est chimiquement lié à la structure d'alumine durant fabrication. L'eau, une fois qu'elle réagit avec le catalyseur, est chimiquement liée comme hydroxyle à l'alumine et le chlorure est enlevé comme HCl. Approximativement un kilogramme d'oxygène dans toute forme désactivera 100 kg de catalyseur. Si un percement se produit, la désactivation de catalyseur se produira en forme de piston se déplaçant vers le bas du premier lit de catalyseur. En plus de la perte de qualité de produit, un signe clair est le manque de  $\Delta T$  de réacteur dans la portion supérieure de lit et cette inactivité se déplaçant lentement vers le bas du lit. Une fois que le catalyseur est désactivé, il doit être enlevé pour la récupération de platine et remplacé par le catalyseur frais. [13]

**III.4.5.2.4. Métaux**

La contamination de l'unité de l'isomérisation par les métaux réduit l'activité de la fonction métal du catalyseur ; Les métaux empoisonnent complètement le catalyseur, les effets



observables sont une baisse importante de température, baisse de l'activité globale du catalyseur et de la sélectivité. [13]

**Tableau III.1:** Niveaux d'impureté maximum admissibles à la sortie des séchoirs d'alimentation [14].

Impuretés	Niveau maximum ( $\leq$ )
Total soufre	0,5wt ppm max
Total composants d'azote	0,1 wt ppm max
Eau+oxygénés	0,1wt ppm max(1)
Métaux	5 wtppb max
Arsenic	1,0 wtppb max
Plomb	1,0 wt ppb max
Cuivre	1,0 wt ppb max
Nickel	1,0 wt ppb max
Chlorure	1 wt ppm max
Oléfines	1 wt % max

(1) A la sortie des sécheurs de l'alimentation.

**Tableau III.2:** Niveaux de contaminants maximum admissibles dans l'appoint d'hydrogène [14].

Impuretés	Niveau maximum ( $\leq$ )
Total soufre	1,0 wt ppm max
Total composants d'azote	1,0 wt ppm max
Eau	0,5 wt ppm max(1)
CO + CO <sub>2</sub>	10 wt ppm max(1)
Oléfines	wt ppm 10 max
Chlorure	5 wt ppm max

(1) A la sortie des sécheurs d'hydrogène.

### III .5. Durée de vie :

La durée de vie total du catalyseur dépend de tous les facteurs précédents (pression, nature de charge ...) mais le facteur essentiel normalement est sa température de travail mis à part les poisons métalliques, n'interviennent qu'indirectement par l'augmentation de la température de travail qu'il provoque. [15]

**• Références bibliographiques**

- [1] Technique de l'ingénieur. J5915 ,(1972).
- [2] J.M. COULSON, J.F. RICHARDSON,(1976).Chemical Engineering Volume 11. Edition London .
- [3] C.E. CHITOUR ,(1981). Chimie des Surfaces ; Introduction à la Catalyse. Edition O.P.U.ALGER .
- [4] B. FERMAUX , (1989). Eléments de Cinétique et de Catalyse. Edition Lavoisier. Paris .
- [5] J. VILLERMAUX ,(1982).Génie de la réaction Chimique; Conception et fonctionnement des réacteurs. Edition Lavoisier. Paris .
- [6] J. f. LEPAGE ,(1971). Catalyse de Contact. Edition TECHNIP. Paris .
- [7] The Mecanism of Catalytic Cracking advances in chemistry series.
- [8] CHRISTINE TRAVERS ,(1994).Isomérisation des paraffines légères. Le Raffinage du Pétrole. Edition TECHNIP. Paris .
- [9] NENITZESCU D.S et DRAGAN A ,(1932).Chem. Ber .
- [10] CIAPETTA F.G, HUNTER J.B, (1953). Ind. Eng. Chem .
- [11] J.P. WAUQUIER, (1992). procède de transformation (tome 3).Edition technip, Paris .
- [12] Documentation Interne RA1K, manuel operating ,(2014).
- [13] Manuelle opératoire Axens de l'unité 701isomérisation RA1K.
- [14] Manuelle opératoire de l'unité 700 hydrotraitement RA1K.
- [15] MerroucheHousem Eddine, Tabtia Bilel, (2014).Etude comparative entre l'unité Magnaforming I et platforming II au niveau de la raffinerie de Skikda (RA1K), Mémoire de Master, Université de KasdiMerbah- Ouargla.

---

*Partie*  
*PRATIQUE*

---

*Suivi des paramètres opératoires et calcul de performance*

## **Chapitre IV**

## **IV.1.Introduction**

Notre étude est axée sur un suivi des paramètres opératoires ainsi que le calcul des performances de l'unité d'isomérisation 701 de la raffinerie de Skikda, Selon la méthodologie suivante :

- La variation de température dans R1 et R2 ;
- X Factor ;
- La variation de perte de charge dans R1 et R2 ;
- Vitesse spatiale horaire du liquide LHSV ;
- Injection de l'agent de chloration  $C_2Cl_4$  ;
- Rapport moléculaire Hydrogène / Hydrocarbures ( $H_2/HC$ ) ;
- L'évaluation de l'indice d'octane en fonction du temps (Ron);
- Nombre d'isomérisation des paraffines (Pin).

Le calcul des différents paramètres de fonctionnement a été effectué à l'aide des paramètres de marche actuels relevés sur une période de suivi allant du 01/06/2022 au 30/04/2023.

## **IV.2. Suivi des paramètres de fonctionnement de la section d'isomérisation**

### **IV.2.1. Variation de température dans R1 et R2**

La variation de température est déterminée par la formule suivante :

$$\Delta T_1 = T_{1s} - T_{1e}.$$

$$\Delta T_2 = T_{2s} - T_{2e}.$$

$T_{1e}$  : Température à l'entrée de premier réacteur ;

$T_{1s}$  : Température à la sortie de premier réacteur ;

$T_{2e}$  : Température à l'entrée de deuxième réacteur ;

$T_{2s}$  : Température à la sortie de deuxième réacteur.

Elle est récapitulée dans le tableau IV.1 :

Tableau IV.1 : Variation de température le long du lit catalytique.

	Jui	Jui	Aoû	Sep	Oct	Nov	Déc	Jan	Fév	Mar	Avr	Design
NJE	24	29	27	20	22	30	31	14	28	28	30	-
$\Delta T R1$ (°C)	29,8	32,45	29,02	31,42	25,90	31,53	32,72	34,87	33,46	32,92	36,36	39
$\Delta T R2$ (°C)	7,31	8,64	4,89	6,46	4,31	4,79	5,34	5,97	5,69	6,38	8,15	5

NJE : Nombre de jours effectifs d'exploitation.

$\Delta T R1$  : Variation de température de premier réacteur.

$\Delta T R2$  : Variation de température de deuxième réacteur.

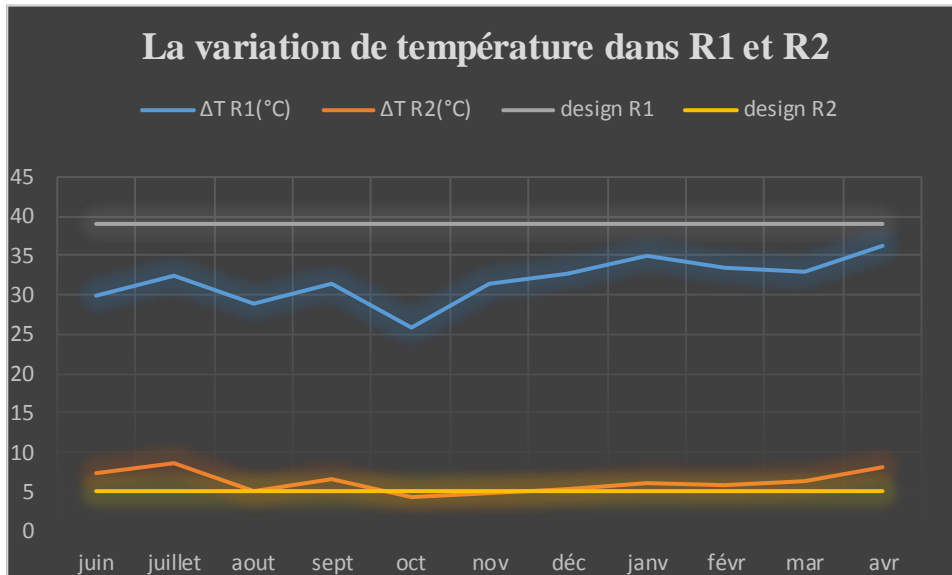


Figure IV.1 : Profil de variation de température le long de lit catalytique.

#### ❖ Interprétation des résultats

On remarque la variation de la température dans les deux réacteurs (R1, R2) est près au design. La chute de température au long du premier réacteur est inférieure par rapport au design ( $\Delta T=39$  °C).

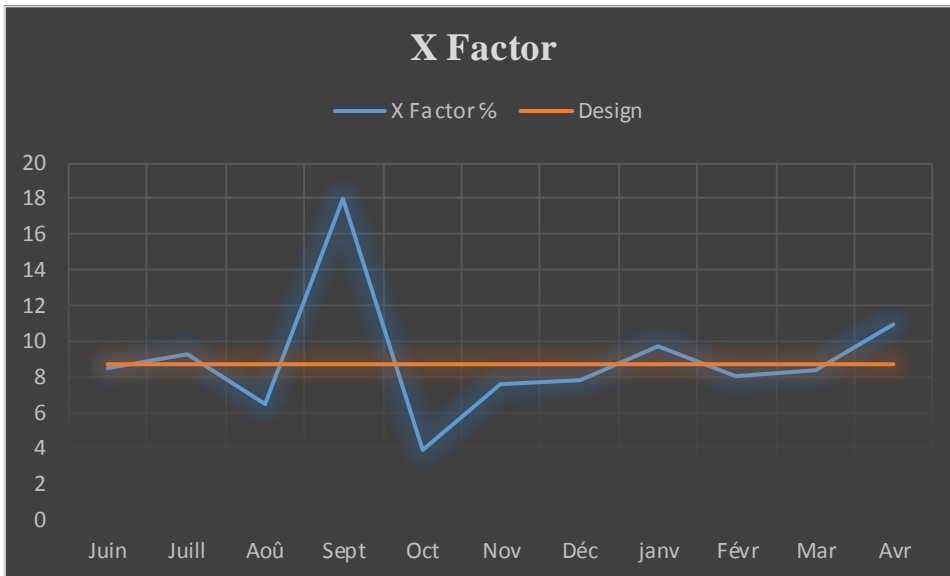
D'autre part, nous constatons que presque toutes les valeurs dans le deuxième réacteur sont supérieures au design ( $\Delta T=5$  °C), cela s'explique par le fait que certaines réactions démarrent dans le premier réacteur et s'écoulent dans le deuxième réacteur, La chute totale n'a pas

dépassé le design et cela montre que le bon déroulement de la réaction d'isomérisation à ces conditions.

**IV.2.2. X Factor**

**Tableau IV.2: X Factor.**

	Jui	Jui	Aoû	Sep	Oct	Nov	Déc	Jan	Fév	Mar	Avr	Design
<b>NJE</b>	09	06	10	11	08	11	13	4	12	11	15	-
<b>X Factor (%)</b>	8,43	9,21	6,43	18,02	3,84	7,52	7,85	9,69	8,01	8,31	10,97	8,75



**Figure IV.2 : Profil de X Factor.**

❖ **Interprétation des résultats**

Au vu des résultats obtenus, on voit que les valeurs du x factor sont proches du design (8,75) sauf pour le mois de septembre (presque deux fois plus que le design) et cela est dû au de la charge lourde entrant dans le premier réacteur qui contient des grandes quantités de benzène, cyclohexane, C<sub>7</sub> et C<sub>7+</sub> provenant de topping.

Concernant le mois d'octobre, x factor est beaucoup moins par rapport au design à cause des arrêts au cours du mois en raison de manque de soude pour 10 jours.

**IV.2.3. Variation de perte de charge dans R1 et R2**

La variation de perte de charge dans R1 et R2 est déterminée par la formule suivante :

$$\Delta P_1 = P_{1s} - P_{1e}.$$

$$\Delta P_2 = P_{2s} - P_{2e}.$$

$P_{1s}$  et  $P_{1e}$  sont les pressions à la sortie et à l'entrée du premier réacteur successivement ;

$P_{2s}$  et  $P_{2e}$  sont les pressions à la sortie et à l'entrée du deuxième réacteur successivement.

Les résultats sont regroupés dans le tableau IV.3 :

**Tableau IV.3:** Variation de perte de charge le long du lit catalytique.

	Jui	Jui	Aoû	Sep	Oct	Nov	Déc	Jan	Fév	Mar	Avr	Design
<b>NJE</b>	24	29	27	20	22	30	31	13	28	29	30	-
<b><math>\Delta P R1</math> (Kg/cm<sup>2</sup>)</b>	1,03	0,82	1,03	0,98	1,13	0,99	0,95	0,86	0,99	0,99	0,91	2
<b><math>\Delta P R2</math> (Kg/cm<sup>2</sup>)</b>	0,87	0,77	0,98	0,84	1,07	0,94	0,90	0,71	0,97	0,98	0,83	2

$\Delta P R1$  : Variation de pression dans R1.

$\Delta P R2$  : Variation de pression dans R2.



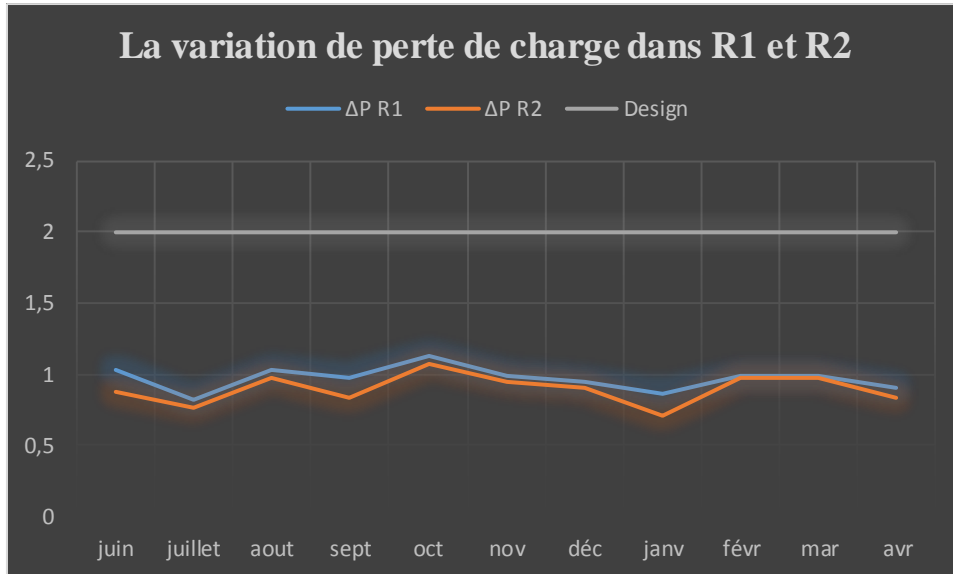


Figure IV.3 : Profil de variation de perte de charge le long de lit catalytique.

#### ❖ Interprétation des résultats

Les cas étudiés précédemment montrent que la perte de charge ne dépasse pas la conception le long du lit catalytique, et cela montre que le bon déroulement de la réaction d'isomérisation.

#### IV.2.4. Vitesse spatiale

La vitesse spatiale (weight hourly space velocity) est le rapport entre le débit volumique de la charge et le volume du catalyseur, est définie par la relation suivante:

$$\text{LHSV} = \frac{\text{volumeparheure d'alimentationtraversantleréacteur} \left( \frac{\text{m}^3}{\text{h}} \right)}{\text{volumedecatalyseurdansleréacteur} (\text{m}^3)}$$

$$\text{WHSV} = \text{Taux d'alimentation horaire (kg/h)} / \text{Poids total du catalyseur (kg)}.$$

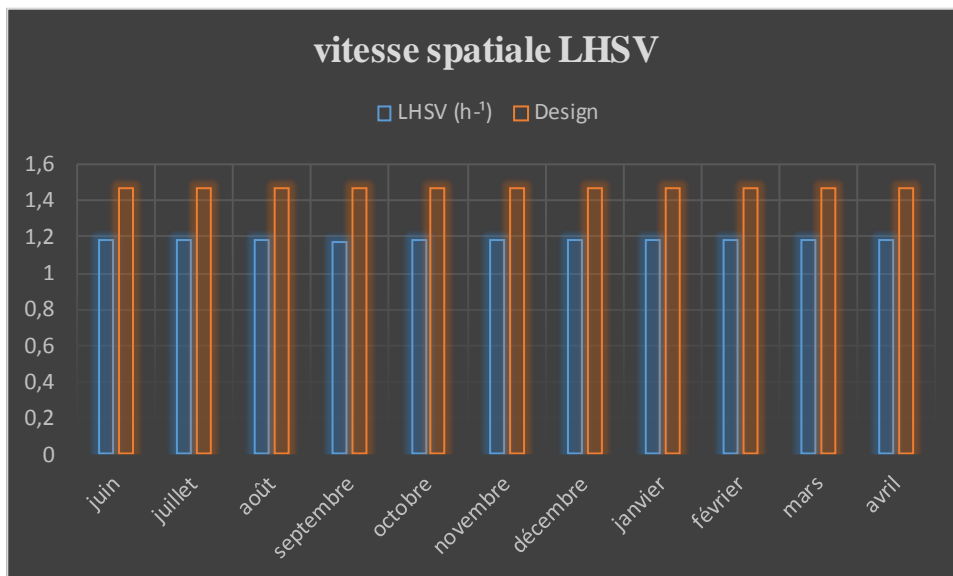
Le catalyseur utilisé dans la section réactionnelle est fabriqué par la société AXENS sous l'acronyme d'ATIS -2L ; c'est un catalyseur à base de platine sur un support d'alumine.

Le volume de la composante catalytique dans les deux réacteurs est estimé à 29,93 m<sup>3</sup> pour chaque réacteur (59,86 m<sup>3</sup> pour les deux).

Le tableau ci-dessous représente la variation de la vitesse spatiale enregistrée durant la durée objet de notre stage.

**Tableau IV.4 :** Suivi de la vitesse spatiale de la section réactionnelle de l'unité 700/701.

	Jui	Jui	Août	Sep	Oct	Nov	Déc	Jan	Fév	Mar	Avr	Design
<b>NJE</b>	22	21	26	14	17	30	21	13	28	29	30	-
<b>Charge</b>												-
<b>ISOM(m<sup>3</sup>/h)</b> (débit volumique)	70,64	70,59	70,51	70,39	70,57	70,63	70,62	70,59	70,64	70,59	70,59	
<b>LHSV (h<sup>-1</sup>)</b>	1,18	1,179	1,178	1,170	1,179	1,180	1,179	1,179	1,180	1,179	1,179	1,47



**Figure IV.4:** Profil de vitesse spatiale LHSV enregistrée au cours de l'espace-temps objet de l'étude.

❖ **Interprétation des résultats**

D'après les résultats obtenus, on remarque que les valeurs de vitesse spatiale sont un peu inférieurs à la vitesse dictée par le design.

Cet écart s'explique par la durée de vie du catalyseur contribuant à une certaine perte d'activité catalytique qui peut être compensée par une diminution de la vitesse spatiale telle que le taux de marche est de 80 % au lieu de 100 %.

#### IV.2.5. Injection de l'agent de chloration $C_2Cl_4$

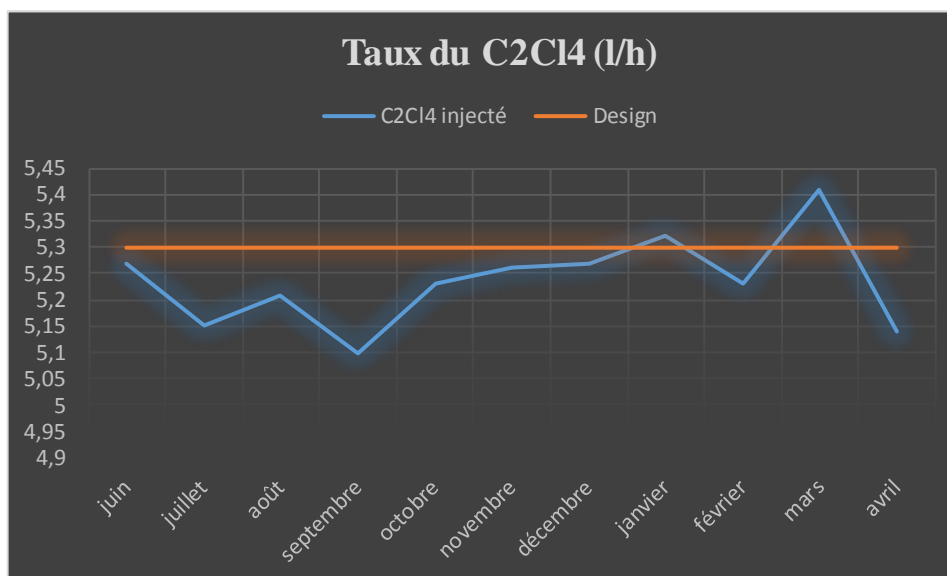
Le catalyseur de platine chloré perd une petite quantité de chlorure d'une façon continue jusqu'à l'effluent de réacteur, et cela est constitué par l'injection continue d'un agent de chlorure aux réacteurs d'isomérisation.

Le Tétrachloroéthylène ( $C_2Cl_4$ ), non stabilisé, est l'agent chlorurant recommandé. [1]

Le suivi a permis d'avoir l'injection de chlore durant les mois objet de l'étude figurant dans le tableau IV.5 :

**Tableau IV.5:** Débits du  $C_2Cl_4$  injectés par les exploitants de la raffinerie.

	Jui	Jui	Aoû	Sep	Oct	Nov	Déc	Jan	Fév	Mar	Avr	Design
<b>NDJ</b>	23	22	27	23	20	30	31	13	28	30	30	-
<b>Taux</b>												
<b><math>C_2Cl_4</math></b>	5,27	5,15	5,21	5,10	5,23	5,26	5,27	5,32	5,23	5,41	5,14	5,3
<b>injecté</b>												
<b>(l/h)FI1502</b>												



**Figure IV.5:** Profil de suivi de l'injection de l'agent de chloration dans la charge.

❖ **Interprétation des résultats**

Les débits injectés du promoteur d'acidité (C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>) varient entre 5,10 l/h et 5,41 l/h et sont très proches des valeurs exigées par AXENS(5,3 l/h) ; cette acidité est un facteur essentiel pour les réactions d'isomérisation.

D'après la littérature [2], en fin cycle du catalyseur et lorsqu'il prend de l'âge ; le taux de cet agent d'acidité peut être augmenté par rapport à celle recommandée par le fabricant et cette augmentation ne doit pas dépasser une limite spécifique liée à chaque type du catalyseur (type du métal, structure, porosité, morphologie ...).

Le bailleur de licence, dans son manuelle opératoire [3] ; évoque cette question du même angle en recommandant en cas de manque du chlore, une diminution du taux d'alimentation jusqu'à 60 % et une réduction de la température à l'entrée du réacteur jusqu'à 105 °C et si cette situation se persiste (non disponibilité ou manque de plus de 6 heures), l'arrêt de l'unité doit être préparée.

**IV.2.6. Rapport moléculaire Hydrogène /Hydrocarbures (H<sub>2</sub>/HC)**

Ce rapport est défini comme le nombre de moles d'hydrogène à la sortie de réacteur par mole d'alimentation liquide de C5 + passant sur le catalyseur. Le rapport de calcul pour cette unité est de 0,06 et donnée par la formule suivante:

$$H_2/HC = \frac{Q_v * H_2\% * M_{ch}}{22,4 * d_{ch} * V_{ch}}$$

**QV**: Débit volumique de gaz tête scrubber(m<sup>3</sup>/h) ;

**Vch**: Débit volumique de la charge ISOM (m<sup>3</sup>/h) ;

**Mch**: Masse moléculaire de la charge ISOM (g/mole) ;

**Dch**: Densité de la charge ISOM (1102) ;

**%H<sub>2</sub>**: Pourcentage volumique d'H<sub>2</sub> dans le gaz tête scrubber.

Les résultats sont regroupés dans le tableau IV.6:

**Tableau IV.6:** Suivi du rapport H<sub>2</sub>/HC.

	Jui	Jui	Aoû	Sep	Oct	Nov	Déc	Jan	Design
<b>NDJ</b>	03	05	03	03	05	04	02	05	-

<b>Débit de gaz tête stable (Nm<sup>3</sup>/h) (2201)</b>	1000	930,62	1126,17	1076,78	1144,40	1123,80	1118,60	173,24	-
<b>%H<sub>2</sub>pourcentage volumique (2201)</b>	62,1	59,59	54,78	50,13	70,86	57,93	53,41	47,56	83,14
<b>M (la masse moléculaire1102)</b>	81,35	81,91	80,94	82,16	80,45	80,91	81,15	81,56	-
<b>La densité de la charge (1102)</b>	0,659	0,648	0,657	0,669	0,654	0,659	0,659	0,662	
<b>Débit de charge (off gaz scrubber) m<sup>3</sup>/h 2201</b>	70	70	70	68,73	70	70	70	70	-
<b>Rapport H<sub>2</sub>/HC</b>	0,0489	0,0449	0,0476	0,0434	0,0629	0,0515	0,0469	0,0401	0,06

Suite de tableau IV.6: Suivi du rapport H<sub>2</sub>/HC.

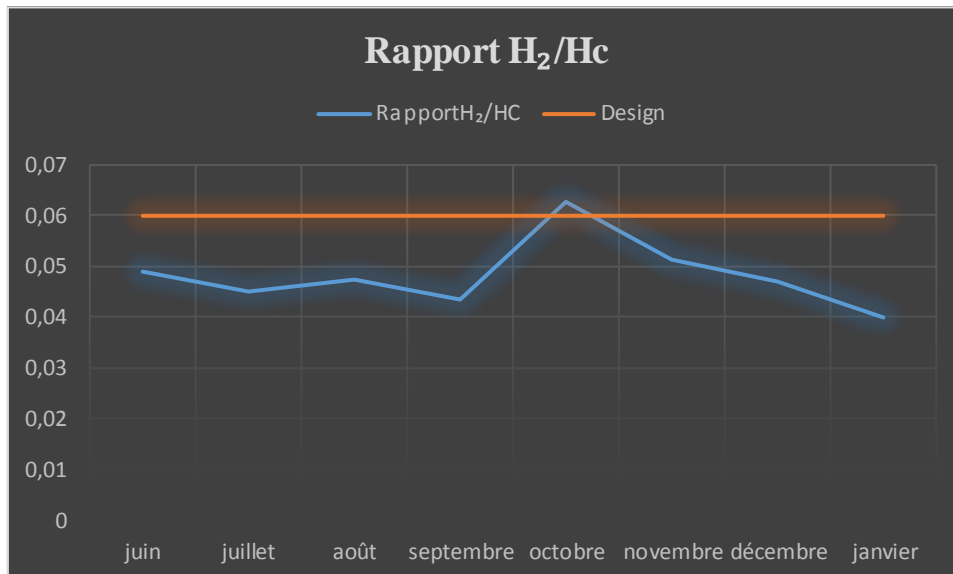


Figure IV.6 :Profil de valeurs des rapports H<sub>2</sub>/HC.

❖ **Interprétation des résultats**

Nous concluons que les valeurs obtenues à partir du rapport H<sub>2</sub>/HC sont plus bas au design, sauf pour le mois d'octobre qui en était plus proche. Cette diminution est due à un problème mécanique du compresseur d'H<sub>2</sub> qui se traduit par un manque de débit volumique d'H<sub>2</sub>.

La quantité de H<sub>2</sub> injectée doit être augmentée jusqu'à ce qu'elle atteigne la valeur souhaitée, notamment avec l'âge du catalyseur et le danger imminent de cokage.

### **IV.3.Calcul de performance**

#### **IV.3.1.Indice d'octane (RON)**

La performance de la section réactionnelle est liée étroitement à l'indice d'octane des isomérats légers et lourds qui reflètent le niveau de la conversion des composés majoritairement paraffiniques en isomères ayant des indices d'octane élevés ; le tableau IV.7 ci-dessous montre les performances design de l'unité Isomérisation de Skikda établi par le bailleur de procédé AXENS [4].

**Tableau IV.7:**Performance Design -Unité isomérisation

-	RON mesurée
<b>Isomérat léger</b>	88,2
<b>Total light ( isomérat léger+ tête DIP)</b>	89,05
<b>Isomérat lourd</b>	79,6

Une isomérisation optimale correspond à un maximum de conversion en IC<sub>6</sub> et DMB (Diméthyle butane) récupérés en tête de la colonne déisohexaniseur (isomérat léger).

Un suivi du RON de l'isomérat léger et le mélange (isomérat léger +l'effluent en tête de la section DIP (déisopentaniseur) riche en IC<sub>5</sub>) a été établi selon les bulletins d'analyse de l'indice d'octane effectuées au niveau du laboratoire de la raffinerie ; Les deux isomérats sont représentés par les échantillons portant les codes SC. B 2002 et SC. B 2003 respectivement.

La composition chromatographique de l'isomérat léger pour les journées objet de l'étude est dans l'annexe D de ce manuscrit.

Le nombre d'octane de l'isomérat léger reflète pertinemment la performance de la section réactionnelle car cet effluent contient essentiellement les IC<sub>5</sub> et les isomères di-branchés de C<sub>6</sub> (2,2 DMB et 2,3 DMB) qui sont les composés les plus convoités dans l'isomérisation vu leurs indices d'octane relativement très élevés (92, 91 et 100 respectivement) [5].

Le tableau IV.8 récapitule les RON enregistrées au niveau de l'unité Isomérisation 700/701.

**Tableau IV.8** : Indice d'octanes enregistrés (RON).

	<b>RON 1 mesuré Isomérat léger SC.B 2002</b>	<b>RON 2 mesuré Isomérat léger + tête DIP SC.B 2003</b>
<b>Juin</b>	86,63	87,63
<b>Juillet</b>	85,22	86,22
<b>Août</b>	87,04	88,04
<b>Septembre</b>	83,84	84,84
<b>Octobre</b>	86,35	87,35
<b>Novembre</b>	86,90	87,90
<b>Décembre</b>	87,22	88,22
<b>Janvier</b>	86,32	88,11
<b>Février</b>	86,91	88,07
<b>Mars</b>	87,60	88,60
<b>Avril</b>	87,00	88,01
<b>Design</b>	88,2	89

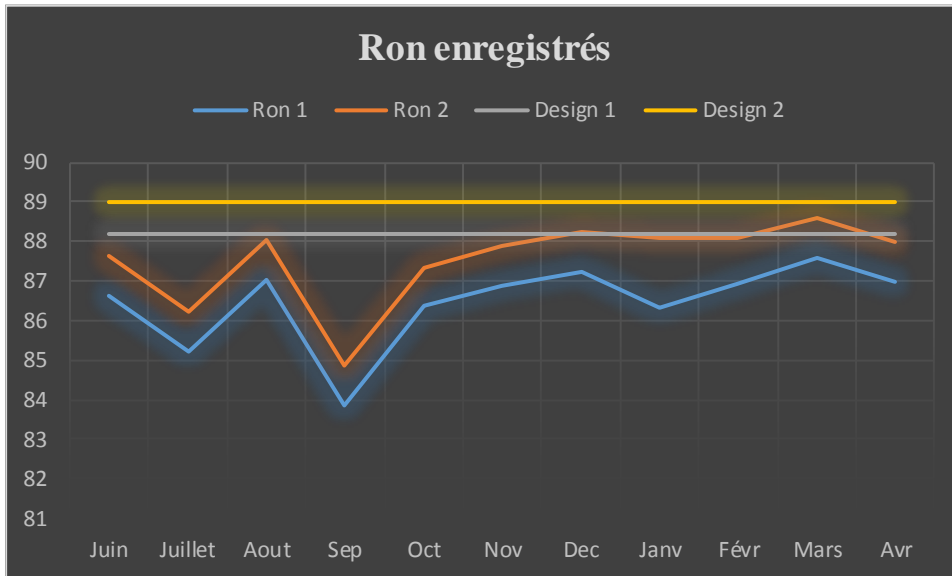


Figure IV.7 : Profil d'indice d'octanes enregistrés (RON).

#### ❖ Interprétation des résultats

Les valeurs d'indice d'octane enregistrées durant notre période d'étude font partie des normes qui indiquent le bon fonctionnement de l'unité. Excepte le mois de septembre, il y a un écart de 4,36 par rapport au RON désigné qui nous confirme que la charge d'isomérisation est très lourde en raison de benzène, cyclohexane, C<sub>7</sub> et C<sub>7+</sub> et que le catalyseur a perdu légèrement de son activité (ce catalyseur a un seul cycle de vie) car ces nombres d'octane sont obtenus avec un taux de marche avoisinant les 80 % alors que RON design est conçue pour un taux de marche de 100 %.

Pour l'indice d'octane du mélange léger et effluent issu de la tête de la colonne (700-C<sub>1</sub>) ces valeurs sont supérieures par rapport à celles de l'isomérisation légère avec un gain allant de (1 à 1,4) Cette augmentation est liée à la nature de l'effluent tête 700-C<sub>1</sub> riche en IC<sub>5</sub>.

#### IV.3.2. Nombre d'isomérisation des paraffines (PIN)

La performance d'isomérisation est aussi mesurée par un autre paramètre PIN (ParaffinsisomerisationNumber), Ce paramètre a été calculé à la sortie de la section réactionnelle (isomérisation stabilisée) en se reposant sur l'analyse chromatographique des échantillons récupérés de la prise des échantillons portant le code SC.1602 [5].

Le facteur PIN est calculé selon la relation suivante :



$$\text{PIN} (\%) = \frac{iC5}{iC5+nC5} + \frac{2,2 \text{ DMB}+2,3 \text{ DMB}}{2,2 \text{ DMB}+2,3 \text{ DMB}+2\text{MP}+3\text{MP}+nC6}$$

Une augmentation de 10 points de PIN => +1 RON

Les résultats sont regroupés dans le tableau IV.8 :

Tableau IV.9: Valeurs du nombre des paraffines (PIN %).

-	Jui	Jui	Août	Sep	Oct	Nov	Dec	Jan	Fév	Mar	Avr	Design
Pin(%)	81,18	102,92	117,29	95,30	117,54	115,47	115,92	114,43	115,32	113,19	108,21	118

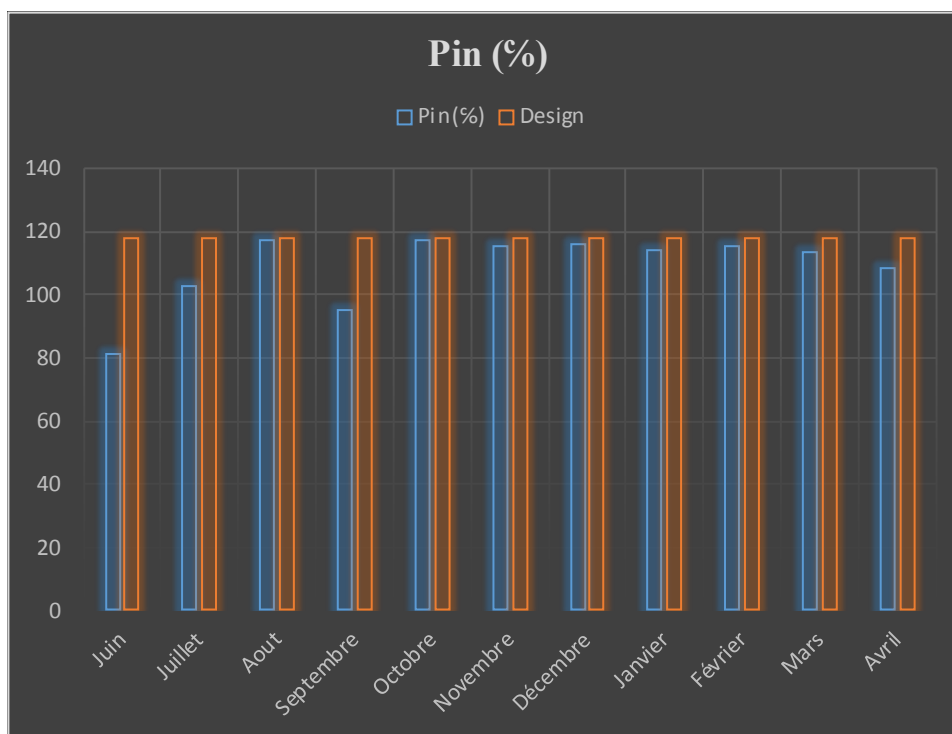


Figure IV.8 : Profil de nombre d'isomérisation des paraffines (PIN%)

❖ **Interprétation des résultats**

Le facteur PIN est proche au design, ce qui peut nous assurer le bon fonctionnement du catalyseur, mais au mois du septembre on a dit que la charge est lourde, donc les cycles occupaient les sites actifs du catalyseur, et pour cette raison la réaction d'isomérisation ne survient pas qui provoque la diminution du PIN.

• **Références bibliographiques**

- [1] Documentation Interne RA1K, manuel opératoire pour UNITE D'ISOMERISATION du naphta léger (UNIT NO : 701).
  
- [2] Pierre LEPRINCE, (1998).procédés de Transformation, TECHNIP. Paris: Publication de l'institutFrançais de pétrole.
  
- [3] “Manuel Opératoire pour unités d'isomérisation 701 et 703,” (2013).SAMSUNG Engineering, Skikda, doi: DOC No:6648-0701-5-PS-OM-0001-1.
  
- [4] M. Saureil,(2013). “Subject : Rapport de test de performance,” Rapport de test de performance, vol. 33, no. 0. pp. 1–18.
  
- [5] AXENS, “Formation isomerisation,” (2012).

## *CONCLUSION GENERALE*

## *Conclusion Générale*

---

Depuis la création de l'unité d'isomérisation, la fabrication des essences à la raffinerie de Skikda s'effectuait avec avoir recours à cette unité. L'amélioration d'indice d'octane est accomplie par l'incorporation du MTBE en quantité relative avoisinante des valeurs limites. La prise en compte des contraintes environnementales nationales.

L'unité reste toujours en danger de perdre sa performance par une mauvaise exploitation du procédé (paramètres très mal exploités). Pour cela nous avons fait un suivi avec attention tous ces paramètres et nous sommes intéressés à étudier les performances du catalyseur. Ces paramètres sont comme mentionnés précédemment, le débit de la charge à traiter, le rapport H<sub>2</sub>/HC, les températures et les pressions des réacteurs, les taux de conversion...etc.

Ce présent travail est consacré au calcul des performances de l'unité isomérisation catalytique de la raffinerie de SKIKDA, et qui a mené aux conclusions suivantes :

- On a les valeurs actuelles suivants: pour un indice d'octane NO=87-88 et le rendement de 87-92%, pour un indice d'octane NO=89 est de 98%, la grande différence entre les rendements dû au naphta pétrochimie,
- Les paramètres de fonctionnement de l'unité (rapport H<sub>2</sub>/HC, VVH, les taux de conversion) sont du même ordre que le design.
- Les bonnes valeurs du nombre d'octane obtenues sont dues à la grande activité de la fonction acide qui transforme les paraffines normales en ses homologues très branchées ayant d'excellents indices d'octane, par les réactions d'isomérisations.
- La fonction métal du catalyseur est en bon état car l'hydrogénation totale du benzène.
- il n'y a pas de craquage à cause de baisse température d'entrée de réacteur R2.

Le catalyseur ATIS-2L se désactive avec une vitesse très faible donc une longue durée de vie, est cette avantage est expliqué par:

- une baisse température à la sortie de réacteur R2 à cause de teneur basse en benzène.
- la teneur en eau très faible dans la charge et dans l'hydrogène entrant aux réacteurs.
- la température actuelle d'entrée du réacteur R1 est acceptable et cela pour deux raisons, tout d'abord basse température et d'autre part nous a donné le produit avec les spécifications désiré.

On n'a pas besoin d'augmenter la température.

Il y a un problème d'hydrogène car elle dépend complètement de l'unité de reforming. Tout arrêt qui se passe dans l'unité de reforming il s'agit autre arrêt dans l'unité d'isomérisation. Il

## *Conclusion Générale*

---

est donc conseillé de création une nouvelle unité de production d'hydrogène (Reformage à la vapeur du gaz naturel).

Il y a un autre problème qui concerne l'interruption de l'électricité parce la raffinerie liée à l'entreprise SONALGAZ. Pour éviter ce problème il est conseillé d'apporter la turbine pour produire de l'électricité sans interruption et sans avoir recours à une source externe.

## *Annexes*



**Annexe1:** Procès d'isomérisation.



**Annexe2: Laboratoire**



**Annexe3: Bain TVR**



**Annexe4 : Distillateur Produits**

**Contrôle analytique**

**RON**

*Méthode ASTM D 2699*

Vitesse du moteur 600 tour/min

Allumage fixe

**MON**

*Méthode ASTM D 2700*

Vitesse du moteur 900 tour/min

Allumage non fixe

Température 149°C



**Annexe 5 : Moteur CFR**



### RESUME

Ce travail a été réalisé au niveau de la raffinerie de SKIKDA RA1K précisément dans l'unité 701 (isomérisation).

Cette unité produit l'essence automobile.

On a établi un bilan matière et un bilan thermique du procédé dont le but est de faire une étude vérificative de cette unité.

Mot clés : isomérisation, paraffines, iso paraffines, Essence, Catalyse

### SUMMARY

This work was realized at the SKIKDA refinery precisely RA1K in unit 701 (isomerization).

This unit produces motor gasoline.

It has established a material balance and thermal balance of the process which aims to make a verificative study of this unit.

Key words: isomerization, paraffin, iso paraffins, Gasoline, Catalysis

### ملخص

تم تنفيذ هذا العمل على مستوى مصفاة SKIKDA RA1K بدقة في الوحدة 701 (الأيزوميرة).  
تنتج هذه الوحدة بنزين السيارات.

تم إنشاء توازن المواد والحرارة للعملية، والغرض منه هو عمل  
دراسة التحقق من هذه الوحدة.

الكلمات المفتاحية: الأيزوميرات، البارافينات، الأيزوبارافينات، بنزين، محفز

---

# *Partie supplémentaire*

---

**Screening phytochimique de l'espèce**

***Thymus capitatus*L. (Lamiaceae)**

## *Introduction générale*

## *Introduction générale*

---

Depuis des milliers d'années, l'humanité a utilisé diverses plantes trouvées dans son environnement, afin de traiter et soigner toutes sortes de maladies, ces plantes représentent un réservoir immense de composés potentiels attribue aux métabolites secondaires qui ont l'avantage d'être d'une grande diversité de structure chimique possédant un très large éventail d'activités biologiques[1].

L'histoire des plantes aromatiques et médicinales est associée à l'évolution des civilisations. Dans toutes les régions du monde, l'histoire des peuples montre que ces plantes ont toujours occupées une place importante en médecine, dans la composition des parfums et dans les préparations culinaires. Ces plantes sont utilisées, soit pour l'extraction des huiles essentielles, soit pour l'extraction de molécules particulières recherchées par l'industrie pharmaceutique, soit pour aromatisation dans l'industrie alimentaire [2].

Les plantes médicinales sont des matières premières à l'extraction industrielle des substances naturelle pures, destinées dans la grande majorité des cas à indications thérapeutiques majeurs, et sont dites médicinales lorsqu' un de leurs organes possède des activités pharmacologiques, pouvant conduire à des emplois. On appelle plante médicinale toute plante renfermant un ou plusieurs principes actifs capables de prévenir, soulager ou guérir des maladies [3] .

L'utilisation des Plantes Aromatiques et Médicinales (PAM) dans différents domaines (pharmacie, parfumerie, cosmétique et agroalimentaire) est due principalement à leurs propriétés thérapeutiques, organoleptiques et odorantes [4] .

Ainsi, malgré le développement du médicament de synthèse, le médicament végétal sous ses différentes formes continue à occuper une place de choix. Entre 20.000 et 25.000 plantes sont utilisées dans la pharmacopée humaine. 75% des médicaments ont une origine végétale et 25% d'entre eux contiennent au moins une molécule active d'origine végétale[5].

En Afrique, près de 6377 espèces de plantes sont utilisées, dont plus de 4000 sont des plantes médicinales, ce qui constitue 90% de la médecine traditionnelle dans ce continent[6].

L'Algérie, de par sa gamme de climats très variée et sa situation géographique, possède un ensemble considérable d'espèces naturelles qui représentent un patrimoine phylogénétique de très grande importance vu leur mode de répartition spatiale et leur rôle dans l'équilibre écologique. Les plantes médicinales Algériennes méritent une attention particulière. Il

## *Introduction générale*

---

existerait en effet 3139 espèces décrites [7], parmi cette végétation, on trouve les plantes aromatiques utilisées pour l'aromatisation des aliments, les arts culinaires et les vertus médicinales [8].

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à l'étude phytochimique (un screening phytochimique) de l'espèce *Thymus capitatus* L. de la famille **Lamiaceae** qui possède plusieurs noms communs : "Zaatar" en Arabe, "Thym" en Français, "garden thyme" en Anglais, "kekik" en Turquie [9].

Le screening d'une plante sert à caractériser les groupes chimiques contenus dans cette plante afin d'expliquer ces effets thérapeutiques [10].

De nombreuses études ont confirmé les effets pharmacologiques des extraits de *thymus capitatus* et de leurs composés contre une pléthore de troubles, aucune synthèse n'a été faite pour résumer de manière critique ces résultats et suggérer les futures applications potentielles de cette plante.

Le présent travail est scindé en grande partie, sous forme d'une synthèse bibliographique, est composée de deux chapitres :

- ✚ **Le premier chapitre** est consacré à un rappel bibliographique sur la famille des Lamiaceae, le genre *Thymus* et l'espèce *Thymus capitatus* L, ainsi que ses activités biologiques.
- ✚ **Le deuxième chapitre** représente la partie expérimentale (matériel et méthodes) où nous avons entrepris un screening phytochimique de l'espèce *Thymus capitatus*. afin de bien connaître ses principaux constituants.

Et nous finirons le tout par une conclusion générale qui clôturera la présentation de ce travail.

### • Références bibliographiques :

- [1] ZeghadN , (2009).Etude de contenu polynolique de deux plantes médicinales d' intérêt économique (*thymus vulgaris*, *Rosamariunsofficialis*) et évaluation de leur activité antibactérienne.UniversitéMentouri Constantine.
- [2] Yawo, M.K.,(2014).Caractérisation chimique des huiles essentielles de différentes provenances de *Thymus satureioides* C. & B. dans le Sud-Ouest Marocain et évaluation de leur potentiel bioinsecticide contre *Varroa destructor* Anderson &Trueman (*Arachnida:Acari: Varroidae*) dans le Gharb .Thèse de Doctorat ,Ecole Nationale ForestIre .
- [3] Schauenberg, P, (1997). Guide des plantes médicinales. Ed de LACHAUX et NESTLE, Paris. 396p.
- [4] Paolini J, (2005). Caractérisation des Huiles Essentielles par CPG/IR, CPG/SM-(IE et IC) et RMN du Carbone-13 de *Cistusalbidus* et de Deux *Asteraceae* Endémiques de Corse: *Eupatoriumcannabinum*subsp. *corsicum* et *Doronicumcorsicum*. Thèse de Doctorat. Discipline: Chimie Organique et Analytique. Université de Corse Pascal Paoli, France, 342p.
- [5] Adossides A, (2003). La filière plantes aromatiques &médicinales, FAO Projet. Assistance au recensement agricole. P. 70.
- [6] OMS (Organisation Mondiale de la Santé), (2002). Stratégie de l'OMS pour la médecine traditionnelle pour 2002-2005. WHO/EDM/TRM/2002.1. Genève, Suisse. P. 135.
- [7] Quezel, P. & Santa S,( 1963). Nouvelle flore de l'Algérie et des régions désertiques et méridionales, Tome 2, édition Centre National de la Recherche Scientifique, Paris.
- [8] Snoussi S.A., Djazouli Z.E., Aroun M.E.F., Sahli Z, (2003). Les plantes maraichères, industrielles, condimentaires, aromatiques, médicinales et ornementales.Annexes sur La Biodiversité Importante pour l'Agriculture en Algérie MATEGEF/PNUD : Projet ALG/97/G31.
- [9] Nasab, M.Z., Hejazi, S.M.H., Bihamta, M.R., Mirza, M., Naderi-Shahab, M.A ,(2012).Assessment of Karyotypical variation among 16 populations of *Thymus daenensis*Celak and *Thymus Kotschyanus*Boiss. Species in Iran. African Journal of Biotechnology, 11(5) : 1028-1036.
- [10] -N'guessan K., B Kadja, G Zirihi, D Traoré, L Aké-Assi,(2009) ; Screening phytochimique de quelques plantes médicinales ivoiriennes utilisées en pays Krobou (Agboville, Côte-d'Ivoire) ; Sciences &Nature ; V 6 ; No1 : 1 -15.

# Chapitre I

*Rappel bibliographique*

## I.1. Introduction :

La flore algérienne est caractérisée par sa diversité florale : méditerranéenne, saharienne et une flore paléo tropicale, estimée à plus de 3000 espèces appartenant à plusieurs familles botaniques [1].

Dans le cadre de la valorisation de la flore algérienne on s'est intéressé à une espèce de la famille des Lamiacées (*Thymus capitatus*L).

## I.2. Présentation de la famille des Lamiacées :

La famille des Lamiacées comprend de 187 genres et de 3000 espèces. Elle est la plus homogène de la sous classe des Gamopétales, et la plupart des genres sont riches en huiles essentielles. L'ancien nom des Lamiaceae, Labiées dérive du nom latin "Labium" signifie lèvre, en raison de la forme particulière des corolles[2].

Cette famille est l'une des familles les plus utilisées comme source d'épices et d'extraits à fort pouvoir antimicrobien, antifongique, anti -inflammatoire et antioxydant[3].

Un très grand nombre de genres de la famille des Lamiacées sont des sources riches en terpénoïdes, flavonoïdes, iridoïdes glycosylés et composés phénoliques[4].

## I.3. Genre *Thymus* :

Le genre *thymus* regroupe un grand nombre d'espèces, sous-espèces et variétés de plantes sauvages. Plusieurs de ces espèces sont caractéristiques de l'aire méditerranéenne. Elles sont utilisées à l'état frais ou sec comme plantes culinaires. Leurs HE(huiles essentielles) sont largement utilisées dans la médecine alternative grâce à leurs propriétés antiseptiques, antispasmodique et antimicrobiennes [5].

Ce genre inclut environ 300 espèces à travers le monde dont 11 sont localisées en Algérie [6].

### I.3.1. Description générale :

Au sein de la famille des Lamiacées, le genre *Thymus* est l'un des huit genres les plus importants en ce qui concerne le nombre d'espèces incluses. Ils existent plusieurs explications concernant l'origine du nom *Thymus*. Certains auteurs ne supposent que le nom latin *Thymus* vient du mot grec Thymo qui signifie Parfum. Une autre interprétation de son étymologie dit qu'il vient du mot grec Thymos qui signifie Courage et Force. A l'origine, le terme *Thymus*



décrivait un groupe de plantes aromatiques aux aspects similaires qui ont été utilisées comme stimulants des fonctions vitales. De nombreux noms populaires dans les langues romaines sont dérivés du nom latin *Thymus* [7].

Le genre *Thymus* englobe multiples espèces dont une grande partie se répartie dans la zone méditerranéenne, en distingue en Algérie 12 espèces [8]. Ses huiles essentielles sont servies comme des antiseptiques, antibactériens et antifongiques [9].

C'est un arbrisseau nain à odeur fortement aromatique de 20-50 cm de haut, à rameaux dressés à érigés, ligneux, claire, jeunes blancs feutrés, souvent seules les touffes des aisselles feuilles, Feuilles des longues pousses caduques si sécheresse, sessiles, presque triangulaires, linéaire, pointues, 6-12 cm de long, 1-1,8 mm de large, bord, plat, nu, ciliées à la base, les 2 faces vert-gris ponctués de glandes. Pseudo verticilles en inflorescences denses, Calice 1 mm de long, lèvre supérieure à 3 dents, plus courte qu'inférieure à 2 dents, toutes les dents ciliées. Tube calice, au contraire de toutes les autres espèces de *Thymus*. A 20-22 nervures. Aplaties au dos. Corolle rose-pourpre. Jusqu'à 1 cm de long, bilabée. Lèvre supérieures à 2 fentes. 4 étamines [10].



Figure I.1: *Thymus capitatus* L. [11]

### I.3.2. Distribution géographique :

#### I.3.2.1. Dans le monde :

Le *Thym* est réparti entre l'Europe, l'Asie de l'ouest et la méditerranée [12], (Figure I.2) Il est très répandu dans le nord-ouest africain (Maroc, Tunisie, Algérie et Libye), les montagnes d'Ethiopie et d'Arabie du sud-ouest en passant par la péninsule du Sinaï en Egypte. Il se trouve également en région Macaronésienne (îles Canaries, Madère et les Açores) et en

Himalaya. Il peut même atteindre les limites de la région tropicale et du Japon. Dans le nord, il pousse en Sibérie, en Europe nordique jusqu'aux bords du Groenland[13].

Selon une étude menée par[14], environ 110 espèces différentes du genre *Thymus* se concentrent dans le bassin méditerranéen. C'est pour cela que l'on peut considérer la région méditerranéenne comme étant le centre de ce genre, en particulier la région de la méditerranée occidentale [15, 16].

### I.3.2.2. En Algérie :

Le genre *Thymus* comprend plusieurs espèces botaniques réparties sur tout le littoral et même dans les régions internes jusqu'aux zones arides [17], sa répartition géographique est représentée dans le **Tableau I.1.**

**Tableau I.1:** Localisation des principales espèces de genre *Thymus* en Algérie [18].

Espèce	Découverte par	Localisation	Nom local
<i>Thymus capitatus</i>	Hoffman et Link	Rare dans la région de Tlemcen.	Auteure
<i>Thymus fontanesii</i>	Boiss et Reuter	Commun dans le Tell Algérie-Tunisie.	Auteure Est
<i>Thymus commutatus</i>	Battandier	Endémique Oran.	-
<i>Thymus numidicus</i>	Poiret	Assez rare dans : Le sous-secteur de l'atlas tellien, La grande et la petite Kabylie de Skikda à la frontière tunisienne	Tizaàtarte Tell constantinois.
<i>Thymus guyoni</i>	Noé	Rare dans le sous-secteur des hauts plateaux algérois, oranais et Constantinois.	-
<i>Thymus lancéolatus</i>	Desfontaine	Rare dans : Le secteur de l'atlas tellien (Terni de Médéa Benchicao) et dans le sous-secteur des hauts plateaux algérois, Oranais	Zaàteur

		(Tiaret) et constantinois.
<i>Thymus pallidus</i>	Coss	Très rare dans le sous-secteur de L'Atlas Saharien et Tizerdite constantinois .
<i>Thymus hirtus</i>	Willd	Commun sauf sur le littoral. Djertil Hamrya
<i>Thymus glandulosus</i>	Lag	Très rare dans le sous-secteur des hauts plateaux algérois. -
<i>Thymus algériensis</i>	Boiss et Reuter	Très commun dans le sous-secteur des hauts plateaux algérois, oranais. Djertil Zaitra
<i>Thymus munbyanus</i>	Boiss et Reuter	Endémique dans le secteur Nord algérois. Djertil

**SuiteTableauI.1:** Localisation des principales espèces de genre *Thymus* en Algérie [18]

### I .3.3. Métabolites secondaires chez le genre *Thymus*

Les métabolites secondaires sont des molécules organiques complexes synthétisées et accumulées en petites quantités par les plantes autotrophes, ils sont divisés principalement en trois grandes familles: Les polyphénols, les terpènes, les alcaloïdes .[19]

Le genre *Thymus* a fait l'objet de nombreuses études phytochimiques et biologiques. L'investigation phytochimiques extensive, a révélé la présence de plusieurs composés bioactifs tels que les acides phénoliques, les flavonoïdes, les terpenoïdes, les huiles essentielles, les oligomères d'acide caféique (connu comme labiataetannins ), les dérivés d'hydroquinone, les biphényles ,etc. Sa qualité est généralement déterminée par son contenu d'huile essentielle [21].

Les biphényles du thym ont attiré l'attention en raison de leur activité antioxydante. Cinq différents biphényles ont été isolés à partir d'un extrait à l'acétone des feuilles. La connexion biogénétique avec les terpénéphénols est évidente ainsi que celle du p-cymène-2,3-diol, qui est présent dans le thym à des concentrations de 0,8% [20].

Le thym contient des triterpènes sous forme d'acide ursolique (0,94 %) et d'acide oléanolique (0,37%) ainsi que 7,5% polysaccharides (labiles dans les acides) et 1% glucides solubles (stables dans alcalines) [20].

Le caractère chimique du thym est représenté par deux classes principales de produits secondaires, l'huile essentielle volatile et les polyphénols non volatils. Puisqu'il s'agit d'un produit naturel, le rendement des huiles essentielles et des polyphénols, ainsi que les proportions des constituants individuels, varient. Cela est dû à des facteurs intrinsèques (variations saisonnières et ontogénétiques) et extrinsèques (sol, climat, lumière) [22].

#### I.3.4. Usage traditionnel du genre *Thymus*

Le thym d'Algérie est un amer astringent, stomachique, diaphorétique, antispasmodique et stimulant. [23]

*Thymus* veut dire «parfumen», à cause de l'odeur agréable que la plante dégage, les feuilles sont riches en HE dont les propriétés sont employées en phytothérapie. Au XIV<sup>e</sup> siècle, pendant la propagation de la peste noire importée des Indes, pour se protéger contre le mauvais air, on portait des masques à bec emplis de plantes et tels que le thym, le thym est très antiseptique et est utilisé à ce titre pour soigner les infections pulmonaires. Il est spasmolytique et calme les toux. Il est actif sur la rhinorrhée car il diminue les sécrétions nasales. Mise part son activité pulmonaire, le thym s'utilise aussi contre les problèmes intestinaux, il soigne les ballonnements. Son action antiseptique s'exerce également sur le système digestif et notamment en cas de diarrhée. [24]

- Des extraits de thym ont été utilisés en médecine traditionnelle pour le traitement de plusieurs maladies respiratoires comme l'asthme et la bronchite et pour renforcer le système cardiaque.
- Prévenir la perte de cheveux et les poussées d'acné.
- L'huile de thym améliore également la résistance du corps aux infections buccales.
- Il soulage les crues et invoque les activités sexuelles et favorise également la conscience et l'intelligence. Il est utile pour les troubles hépatiques. [24]

#### I.4. Espèce *Thymus capitatus* L

*Thymus capitatus*, Thym à têtes, Zaatar, Thym, الزعتر او الصعتر. [25].

Figure I.2: *Thymus capitatus* L. [26]

#### I.4.1. Classification taxonomique de *Thymus capitatus* L :

Tableau I.2: Position taxonomique de *T. capitatus* L. [27]

Taxonomie	Description
Règne	Plante
Embranchement	Angéosperme
Sous embranchement	Eudicots
Division	Magnoliophyta
Classe	Magnoliopsita
Sous-classe	Asteridae
Ordre	Lamiales (Labiales)
Familles	Lamiaceae (Labiacées)
Genres	<i>Thymus</i>
Espèce	<i>Capitatus</i>

Suite de tableau I.5: Position taxonomique de *T. capitatus* L. [27]

#### I.4.2. Description morphologique :

*T. capitatus* présente les caractéristiques suivantes :

- ✓ Plante aromatique, peu élevée, très ramifiée, à tige ligneuse, sous ligneuse ou herbacée.
- ✓ Feuilles opposées, persistantes ou semi persistantes petites, entières, de forme variable.
- ✓ Fleurs pourpres rosées ou blanches, petites, disposées en têtes globuleuses ou en épis au sommet des rameaux.

- ✓ Calice tubuleux en forme de cloche, bilabié la lèvre supérieure à 3 dents l'inférieure à 2 lobes en alène ciliée ; corolle bilabiée, la lèvre supérieure dressée, l'inférieure, étalée à 3 lobes (le médian plus grand), 4 étamines saillantes.
- ✓ Carpelles lisse, ovoïdes [28].

#### **I.4.3. Distribution géographique de *Thymus capitatus***

*T. capitatus* pousse spontanément dans le Nord de l'Afrique (Maroc, Tunisie, Algérie, et Libye), l'Égypte, l'Espagne ainsi qu'en Sibérie et en Europe Nordique. [25]

#### **I.4.4. Usages traditionnels**

*T. capitatus* est très utilisé en médecine traditionnelle sous plusieurs formes : les feuilles sont utilisées en infusion contre la toux, en décoction pour guérir les maux de tête, hypertension et gastrites, en usage externe comme cicatrisants et antiseptiques [29].

Les espèces de *Thymus* sont considérées comme des plantes médicinales en raison de leurs propriétés pharmacologiques et biologiques, elle est l'une des plantes les plus utilisées comme épices et extraits à fort pouvoir antibactérien et anti inflammatoire dans la pharmacopée traditionnelle, en médecine traditionnelle, cette espèce est très utilisée sous plusieurs formes :

Les feuilles sont utilisées en infusion contre la toux, et le rhume, en tisane tonique, en décoction pour guérir les maux de tête, hypertension et gastrites, en usage externe comme cicatrisants et antiseptiques. Les feuilles de Thym sont riches en huile essentielle dont les propriétés sont mises à profit en phytothérapie [30-31-32].

Son huile est parmi les dix premières huiles essentielles du monde. Elle est antiseptique et utilisée à ce titre pour soigner les infections pulmonaires comme l'asthme et la bronchite. Son action antiseptique s'exerce également sur le système digestif et notamment en cas de diarrhée, il est aussi vermifuge [33].

De nos jours, le Thym est passé d'une herbe traditionnelle à une phytothérapie rationnelle. C'est une source incroyable de fer, de calcium, de manganèse et de vitamine K qui améliore également le flux sanguin et stimule l'ensemble du système. Cette plante a été récemment recommandée comme substitut comme agent de prévention du cancer [34,35].

Les huiles et les extraits de *Thymus* sont largement utilisés dans l'industrie pharmaceutique, cosmétique et en parfumerie pour l'aromatisation et la conservation de plusieurs produits alimentaires [36].

Des études récentes ont montré que les espèces de *Thymus* ont de forts pouvoirs antibactériens, antifongiques, antiviraux, antiparasitaires, spasmolytiques et antioxydant [37].

### **I.5. Conclusion**

Cette étude met en évidence la botanique, la distribution, la phytochimie et la pharmacologie du Thym (*Thymus*). Cette plante, présente dans la région Algérienne et Africaine, est historiquement connue des habitants de cette région à travers différents usages notamment en médecine traditionnelle. Les usages médicaux sont principalement connus et pratiqués à travers les différentes parties et préparations utilisées contre plusieurs maladies comme le diabète et l'hypertension, comme vermifuge et stomachique.

La composition chimique de *Thymus* comprend plusieurs groupes tels que les terpénoïdes aromatiques, de flavonoïdes et d'acides phénoliques. Le thymol et le carvacrol sont les principaux composés phénoliques de l'huile de thym.

Les principaux composés non phénoliques sont le linalol et le p-cymène, carvacrol, duthymol, du gamma-terpinène, du p-cymène et du bornéol, qui sont responsables de plusieurs effets biologiques tels qu'antioxydant.

Enfin, il est à noter que ce genre mérite plus d'attention sur les plans ethnobotanique, phytochimique et pharmacologique, en raison du faible nombre d'études publiées enregistrées.

D'autre part, sa conservation dans la nature devrait également être renforcée

**• Références bibliographiques :**

- [1] TEHAMI, W., (2017).Caractérisation phytochimique et évaluation du potentiel antioxydant, antimicrobien et anti-inflammatoire de *Salvia argentea* .thèse de doctorat .université de Sidibelabbas .
- [2] Figueredo, G., (2007).Etude chimique et statistique de la composition d'huiles essentielles d'origans (Lamiaceae) cultivés issus de graines d'origine méditerranéenne,Thèse de doctorat Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II.
- [3] Imène, L., (2015).Etude des activités antioxydante et antifongique de l'huile essentielle des fleurs sèches de *Lavandulaofficinalis*.Article. Revue de Nature &Technologie .
- [4] Benayache, F., (2013).Etude phytochimique et biologique de l'espèce *Thymusnumidicus* .Poiret.mémoire magister universiteconstantine 1.
- [5] El Ajjouri, M., et al., (2008).Activité antifongique des huiles essentielles de *Thymus bleicherianus*Pomel et *Thymus capitatus* (L.) Hoffm. & Link contre les champignons de pourriture du bois d'oeuvre.journal of Biotechnologie, Agronomie, Société et Environnement. 12(4): p. 345-351.
- [6] Wafaa, R. and K. Zeyneb, (2017).Initiation à l'Elaboration d'une carte de répartition du genre *Thymus* et l'étude de la composition chimique des huiles essentielles de *Thymus Serpyllum* L. récoltée du 53massif Dahra Zaccar région d'El Amra-wilaya de Ain Defla. Mémoire de Master ,université de khimsmiliana .
- [7] Stahl-Biskup, E., et Sáez, F.(Eds.), (2002). Thyme : the genus *Thymus*. CRC Press. Pp. 1-10-11-17-18.
- [8] Khadir, A., Bendahou, M., Benbelaid, F., Abdoune, M. A., et Abdelouahid, D. E,(2013).Pouvoir antimicrobien de *Thymus lanceolatus*Desf., récolté en Algérie. Phytothérapie, 11(6), 353-358.
- [9] Amarti, F., Satrani, B., Ghanmi, M., Abdellah, F., Aafi, A., Aarab, L., El Ajjouri, M., et Chaouch, A,(2010). Composition chimique et activité antimicrobienne des huiles essentielles de *Thymus algeriensis*Boiss. Et Reut et *Thymus ciliatus* (Desf.) Benth. du Maroc. Biotechnol. Agron. Soc. Environ. 14(1), 141-148.
- [10] Chaima, A.I.D. and Z. Ghania, (2018).Etude de l'activité antifongique des huiles essentielles de *Rosmarinusofficinalis* L. et du *Thymus capitatus* L. sur des agents d'otomycose: Cas d'*Aspergillusniger*. mémoire de master .université de Guelma .
- [11] [https://fr.wikipedia.org/wiki/Thymbra\\_capitata](https://fr.wikipedia.org/wiki/Thymbra_capitata)



- [12] Mabberley D.J, (1997).The plant-book: A portable dictionary of the vascular plants.Cambridge University Press (ed.). P. 858.
- [13,16] Morales R, (1997).Synopsis of the genus *Thymus L.* in the Mediterranean area. *Lagascalia*. 19 (1-2): 249-262.
- [14] Nickavar B., Mojab F., Dolat-Abadi R, (2005).Analysis of the essential oils of two *Thymus* species from Iran. *Food Chemistry*. 90: 609-611.
- [15] Hamideh J., Hesamzadeh Hejazi S.M., Babayev M.S, (2009).Karyotypic studies of three *Thymus* (lamiaceae) species and populations in Iran. *Caryologia*. 62 (4): 316-325.
- [17] Ghomari F.N., Kouache B., Arous A., Cherchali S, (2014).Effet de traitement par fumigation du *Thym* (*Thymus vulgaris*) sur le *Varroa destructor* agent de la varroase des abeilles. *Nature & Technology*. 34-38.
- [18] Mebarki N, (2010).Extraction de l'huile essentielle de *Thymus fontanesii* application à la formation d'une forme médicamenteuse-antimicrobienne. Mémoire de magistère. Université –M'hamed Bougera. Boumerdes.
- [19] Lutge U., Kluge M., Bauer G,(2002).Botanique 3<sup>ème</sup> Ed : Technique et documentation. Lavoisier .Paris, pp 211.
- [20] Stahl-Biskup, E., &Venskutonis, R. P, (2012). Thyme.In Handbook of herbs and spices (pp. 499-525). WoodheadPublishing
- [21] Zeghib,A, (2013).Etude phytochimique et activite antioxydante, antiproliférative, antibactérienne et antivirale d'extraits et d'huiles essentielles de quatre espèces endémiques du genre *thymus*. Thèse Doctorat. Univ. Constantine 1.
- [22] Saadallah ,H., Radjehi ,B., Dakhli ,D, (2020) . Les activités biologiques des constituants bioactifs de *Thym* (*Thymus algeriensis*) .Mémoire de Master .Univ .MohammedElsedik Ben Yahia Djijle.
- [23] Beloued, A, (2009). Plantes médicinales d'Algérie. Offices des publications universitaires
- [24] Mouhi,L, (2017).Etude des activités biologique de l'association des huiles essentielles de plantes de la flore Algerienne.Elaboration d'une forme pharmaceutique. TheseDoctorat .Univ.Houari Boumediene.
- [25] Yawo, M.K., (2014).Caractérisation chimique des huiles essentielles de différentes provenances de *Thymus satureioides* C. & B. dans le Sud-Ouest Marocain et évaluation de leur potentiel bioinsecticide contre *Varroa destructor* Anderson

- &Trueman (Arachnida:Acari: Varroidae) dans le Gharb .Thèse de Doctorat ,Ecole Nationale ForestIre .
- [26] <https://www.naturalmedicinefacts.info/plant/thymus-capitatus.html> .
- [27] Quezel, P., S. Santa, and O. Schotter, (1962).Nouvelle flore de l'Algerie et des regionsdesertiquesmeridionales-v. 1-2.
- [28] Spichiger R.E., Savolainen V.V., Figeat M., Jeanmonod D, (2004).Botanique systématique des plantes à fleurs: une approche phylogénétique nouvelle des angiospermes des régions tempérées et tropicales. Presses polytechniques et universitaires romandes (ed.). Lausanne. P. 328.
- [29] Guy G., (1997). Les plantes à parfum et huile essentielles à grasse, Ed. L'Harmattan.
- [30] El Ajjouri M., Satrani B., Ghanmi M., Aafi A., Farah A., Rahouti M., Amarti F., Aberchane M, (2008).Activité antifongique des huiles essentielles de *Thymus bleicherianuspomeletThymuscapitatus (l.) hoffm.* &linkcontre les champignons de pourriture du bois d'oeuvre. Biotechnologie, Agronomie, Société et Environnement. 12 (4): 345-351
- [31] Ghelichnia H, (2016).Essential oil composition of three species of *thymus* growing wild in mazandaran, Iran. CercetariAgronomice in Moldova. 49 (2): 107-113.
- [32] Labiad M.H., Harhar H., Ghanimi A., Tabyaoui M, (2017).Phytochemical screening and antioxidant activity of Moroccan *Thymus satureioïdes*extracts. Journalof Materials and Environmental Sciences. 8 (6): 2132-2139.
- [33] Mahdavi S., Karimzadeh G, (2010).Karyological and nuclear DNA content variation in some Iranian endemic *Thymus* species (Lamiaceae). Journal of Agricultural Science and Technology. 12: 447-458.
- [34] Ghasemi Pirbalouti A., EmamiBistghani Z., Malekpoor F, (2015).An overview on genus *Thymus*. Journal of Herbal Drugs. 6 (2): 93-100.
- [35] Javed H., Erum S., Tabassum S., Ameen F, (2013).An overview on medicinal importance of *thymus vulgaris*. Journal of Asian Scientific Research. 3 (10): 974-982.
- [36] Barati S., Baigi G., Beigi S., Dehghani M, (2013).The effects of *Thymus daenensis* extract on maintenance and growth of yogurt starter bacteria. Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences. 4 (2): 468-471.
- [37] Ghelichnia H, (2016).Essential oil composition of three species of *thymus* growing

wild in mazandaran, Iran. CercetariAgronomice in Moldova. 49 (2): 107-113.

# Chapitre II

*« Criblage Phytochimique de l'espèce Thymus capitatus L.»*

## II.1.Introduction

Le screening d'une plante sert à caractériser les groupes chimiques contenus dans cette plante phytochimique de l'espèce *Thymus capitatus*. afin de connaître ses principaux constituants afin d'expliquer ces effets thérapeutiques [1]. Nous avons entrepris un screening phytochimique et ainsi pour mieux comprendre les propriétés biologiques de ses extraits.

## II.2.Matériels et produits utilisés

Tableau II.1.Différents matériels et produits utilisés.

Produits	Matériels
- Acide sulfurique	- Erlenmeyer
- Eau distillée	- Pipette
- Éther diéthylique	- Propipette
- Ammoniaque	- Tubes à essais
- Méthanol	- Bêchers
- Éther di éthylique	- Fioles jaugées
- Chloroforme	- Entonnoirs
- Anhydride d'acétique	- Papiers filtre
- FeCl <sub>3</sub>	- Balance
- Acétate de sodium	- Spatule
- NaOH	- Verre de montre
- HCl	- Picette
- Coupeaux de magnésium.	- Cristallisoirs
- Éther de pétrole	- Epprouvettes (10 mL & 50 mL)
- Réactif Mayer	- Lampe UV
- Réactif de Dragendorff	- Evaporateur rotatif.
	- Plaque chauffante
	- Etuve

## II.3. Matériel végétal

*Thymus capitatus* L. a été récoltée de la région de la wilaya de Mila (Est algérien), en Avril 2022 et authentifiée par le professeur Mohamed Kaabache (département de botanique,

Université Ferhat Abbas, Sétif, Algérie). Un spécimen de référence (CO 24/04/22) a été déposé dans l'Herbier de l'unité de recherche VARENBIOMOL, Université Frères Mentouri, Constantine.

Les parties aériennes (feuilles et fruits) ont été séchées dans un endroit sec et à l'abri de la lumière du soleil et d'humidité ensuite broyées et pesées, et on obtient finalement une masse de 468 g.



**Figure II.1:** *Thymus capitatus* L

## II.4. Protocole Expérimental

Le screening s'est fait sur les feuilles et les fleurs de l'espèce et avec divers réactifs.

Les résultats sont classés selon :

(+++): Fortement présent, (++) : Moyennement présent, (+) : Faiblement présent

(-): Absence total.

Le protocole utilisé lors de ce screening est le suivant :

### II.4.1. Recherche des alcaloïdes [2] :

#### ❖ Produits utilisés :

- ✓ Poudre végétale.....5 g ;
- ✓ Acide sulfurique dilué à 10 %...25 ml ;
- ✓ Réactif de Dragendorff.

#### ✚ Préparation du réactif Dragendorff :

##### ❖ Solution A :

- Nitrate de bismuth .....1,7 g ;

- Acide tartrique concentré .....20 g ;
- ❖ Solution B :
  - Iodure de potassium .....10 g ;
  - Eau distillée .....100 ml ;



Figure II.2 : Préparation d'indicateur de DragenDroff

✚ Préparation du réactif de Wagner.

- Iode.....1,27 g
- Iode de potassium .....2 g
- L'ajout de l'eau distillée jusqu'à 100 ml



Figure II.3 : Préparation d'indicateur de Wagner

✚ **Solution à analyser** : Nous avons :

- Dissout 5 g de poudre végétal dans 25 ml d'acide sulfurique dilué à 10% dans un ErlenMeyer .
- Laissé macérer pendant 24 heures ;
- Filtré et lavé à l'eau distillée de manière à obtenir 25 ml du filtrat ;
- Introduit 1 ml du filtrat dans deux tubes à essai ;
- Ajouté 3 gouttes du réactif de DragenDorff.
- Ajouté 3 gouttes du réactif de Wagner.

✓ **Caractérisation** :

- **Réactif de DragenDorff : Réaction de précipitation** : l'apparition d'un précipité indique la présence d'alcaloïdes.
- **Réactif de Wagner : Réaction de précipitation** : l'apparition d'un précipité indique la présence d'alcaloïdes.

**II.4.2. Recherche des coumarines [3] :**

❖ **Produits utilisés** :

- ✓ Poudre végétale.....1 g ;
- ✓ Éther diéthylique ....20 ml ;
- ✓ Ammoniaque à 25 % ;
- ✓ Eau distillée 2 ml.

✚ **Solution à analyser** ; Nous avons :

- Mis 1g de poudre végétale dans un Erlen Mayer;
- Ajouté 20 ml de l'éther di éthylique à la poudre avec agitation ;
- Laissé macérer pendant 24 heures ;
- Filtré et complété le filtrat jusqu'à 20 ml ;
- Évaporé l'extrait éthéré à l'air libre jusqu'à 5 ml ;
- Repris avec 2 ml de l'eau chaude;
- Partagé la solution entre deux tubes à essai ;
- Ajouté au contenu de l'un des tubes de l'ammoniaque à 25 % ; mélange et observé la fluorescence sous UV à 366 nm.

✓ **Caractérisation** :

Une fluorescence intense dans le tube où il a été ajouté de l'ammoniaque indique la présence de coumarines.



### II.4.3. Recherche des triterpènes, stérols et terpènes

#### ❖ Produits utilisés :

- ✓ Poudre végétale.....5 g ;
- ✓ Solution de méthanol/eau (v/v 80 :20) ;
- ✓ Méthanol.....50 ml ;
- ✓ Éther diéthylique ....20 ml ;
- ✓ Chloroforme ;
- ✓ Anhydre d'acétique ;
- ✓ Acide sulfurique concentré.

#### ✚ Solution à analyser : nous avons :

- Laissé macérer 5 g de matière végétale dans 50 ml de Solution de méthanol/eau (v/v 80 : 20) pendant 24 heures et filtré ;
- Évaporé l'extrait hydro alcoolique à sec ;
- Ajouté 20 ml de l'éther di éthylique après refroidissement afin de dissoudre les composés apolaires.

#### II.4.3.1. Identification des terpènes et stérols [4] :

La phase étherée obtenue est évaporée à sec, puis reprise par 15 ml de chloroforme. la solution ainsi obtenue est divisés en 3 parties :

- ✓ La première partie : laissée comme témoin
- ✓ La deuxième partie : à cette solution on a rajouté 3 ml d'anhydre acétique et 3 gouttes d'acide sulfurique concentré.



**Figure II.4 :** Recherche des terpènes et stérols

(Evaporation de l'extrait éther diéthylique)

✓ **Caractérisation :**

Un changement de couleur rapide est en faveur de la présence de composés stéroïdiens saturés, cette couleur devenue vert foncé montre la présence des terpènes

- Troisième partie : à cette partie on a ajouté quelques gouttes d'acide sulfurique.

✓ **Caractérisation :**

L'apparition d'une couleur rouge pourpre dans la couche inférieure cerise montre la présence des stérols insaturés.

**II.4.3.2. Identification des triterpènes [5]**

- Un volume de 10 ml d'extrait hydro alcoolique est évaporé à sec, le résidu obtenu est dissous dans 0,5 ml d'anhydride acétique et 0,5ml de chloroforme. la solution ainsi obtenue est transférée dans un tube sec avec une pipette pasteur on rajoute (1-2 ml) d'acide sulfurique concentré au fond du tube.

- **Caractérisation :**

Au contact des deux phases organiques la formation d'un anneau marron montre la présence des triterpènes.

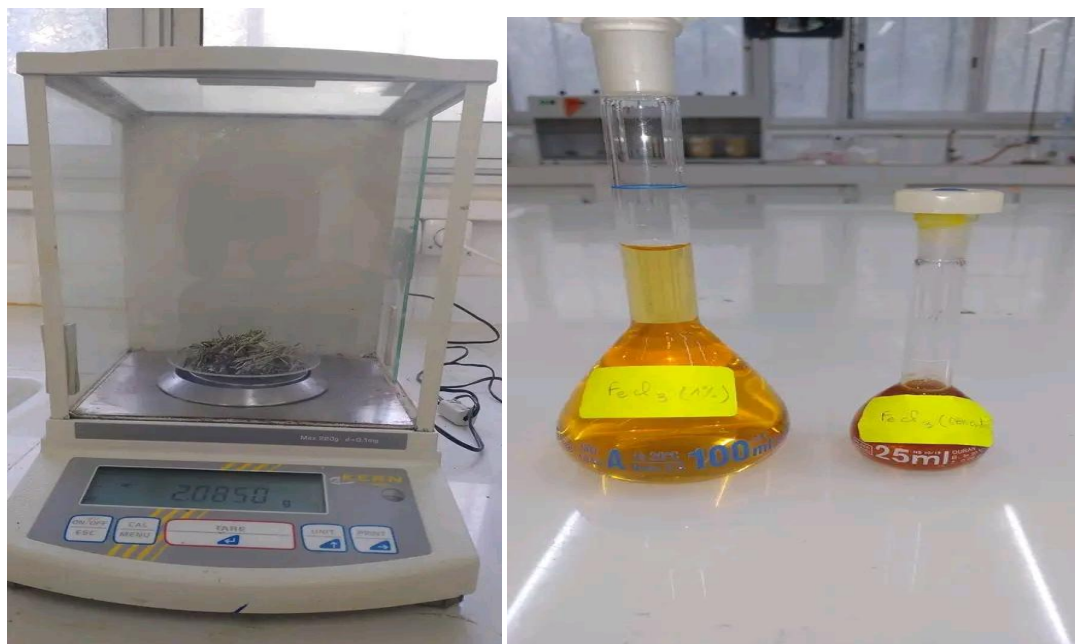
**II.4.4. Recherche des substances polyphénoliques (Tanins)**

❖ **Produits utilisés :**

Matière végétale.....5 g ;

- ✓ FeCl<sub>3</sub> (1%).....quelques gouttes ;
- ✓ Acétate de sodium.....suffisamment pour saturation ;
- ✓ Eau distillé.

✚ **Solution à analyser :** 5 g de matière végétale sont infusés dans 50ml d'eau distillée bouillante pendant 30 minutes.



**Figure II.5 :**Recherche des tanins (Préparation de la solution  $\text{FeCl}_3$  (1 %)).

#### **II.4.4.1. Tanins catéchiqes [6]**

2ml de l'infusé sont prélevés et mis dans un tube à essai dans lequel on ajoute quelques gouttes de chlorure ferrique à (1%).

✓ **Caractérisation :**

L'apparition d'une coloration ou la formation d'un précipité indique la présence des tanins catéchiqes.

#### **II.4.4.2. Tanins galliqes [5]**

- 2 ml de l'infusé précédent sont prélevés est mis dans un tube à essai, saturé en acétate de sodium
- puis on ajoute quelques gouttes de chlorure ferrique à (1%).

✓ **Caractérisation :**

- La formation d'un précipité indique la présence des tanins galliqes.

### **II.5. Recherche des flavonoïdes et des leuco anthocyanes [7]**

❖ **Produits utilisés :**

- ✓ Matière végétale.....5 g ;
- ✓ Eau distillée ;
- ✓ NaOH (1N) ;

- ✓ HCl concentré ;
- ✓ Coupeaux de magnésium.

**✚ Solution à analyser :**

- 5 g de matière végétale sont infusés dans 50ml d'eau distillée pendant quelques minutes ;
- Après filtration on introduit 6ml du filtrat dans 3 tubes chacun contient 2ml on ajoute dans :
  - 1<sup>er</sup> tube : 1 ml de NaOH ;
  - 2<sup>ème</sup> tube : 1 ml d'eau distillée ;
  - 3<sup>ème</sup> tube : 1 ml de HCl concentré et des coupeaux de magnésium.

✓ **Caractérisation :**

- En présence des flavonoïdes les colorations suivantes : rouge,jaune-rougeâtre, rouge à rouge violacé, rouge foncé ou violet ou bleu, jaune et rose peuvent être observées.
- La coloration rouge au 3<sup>ème</sup> tube confirme la présence des leuco anthocyanes.

## II.6.Recherche des saponines [8]

❖ **Produits utilisés :**

- ✓ Matière végétale.....5 g ;
- ✓ Eau distillée.

**✚ Solution à analyser ;** Nous avons :

- mis dans un Erlenmayer une quantité de l'infusé utilisé dans la recherche des flavonoïdes ;
- agité pendant quelques minutes.

✓ **Caractérisation :**

L'apparition d'une mousse persistante indique la présence des saponines.

## II.7. Recherche des anthocyanes [9]

❖ **Produits utilisés :**

- ✓ Matière végétale.....5 g ;
- ✓ Ammoniaque à 10 %...5 ml ;
- ✓ Acide sulfurique dilué à 10 %...5 ml ;
- ✓ Eau distillée.

✚ **Solution à analyser :** On a

- laissé 5 g de matière végétale dans 50ml d'eau distillée bouillante pendant 15 mn ;
- filtré et complété avec l'eau jusqu'à 50 ml ;
- pris et y ajouté 5ml d'acide sulfurique dilué à 10 % et 5 ml d'ammoniaque à 10 %.

✓ **Caractérisation :**

Une coloration rouge ou coloration bleu-violacée indique la présence d'anthocyanes.

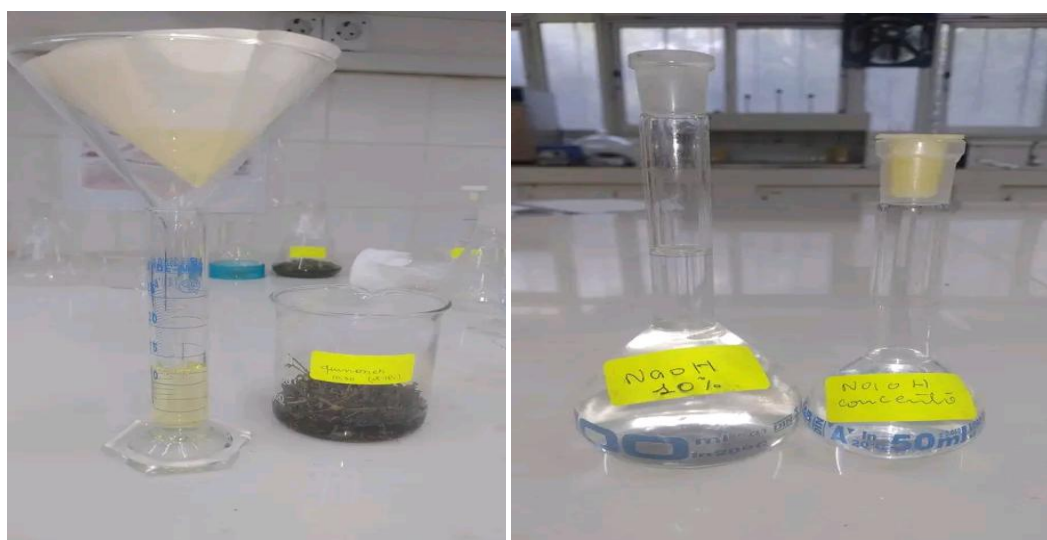
## II.8.Recherche des quinones [10]

❖ **Produits utilisés :**

- ✓ Matière végétale.....5 g ;
- ✓ HCl quelques gouttes ;
- ✓ Éther de pétrole...10 ml ;
- ✓ NaOH 10 % ...2 ml.

✚ **Solution à analyser :** Nous avons

- Humecté 5 g de matière végétale par quelques gouttes de HCl ;
- Mit cette matière en macération dans un erlen contenant 10 ml d'éther de pétrole pendant 24 heures ;
- Filtré et pris 2 ml du filtrat dans un tube à essai ;
- Ajouté 2 ml de NaOH 10 % au filtrat.



(1)(2)

**Figure II.6 :** Recherche des quinones :

(1) : Extraction & filtration de l'extrait éther de pétrole ; (2) : Préparation de la solution NaOH (10 %)

✓ **Caractérisation** : la coloration rouge –violet indique la présence des quinones.


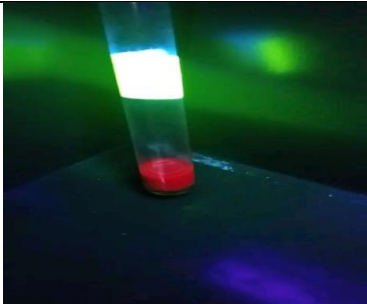


## **II.9. Résultats et discussion**

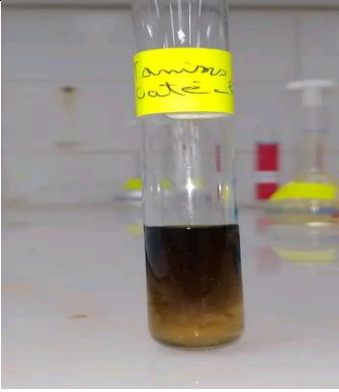

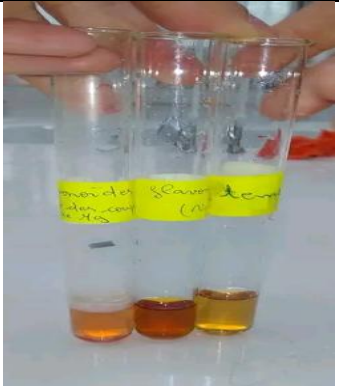

### **II.9.1. Résultats**

Le criblage phytochimique représenté dans la détection de métabolites secondaires par des réactions qualitatives basées sur des réactions de précipitation, et en changeant de la couleur de l'extrait en une couleur distinctive pour les composés à détecter.


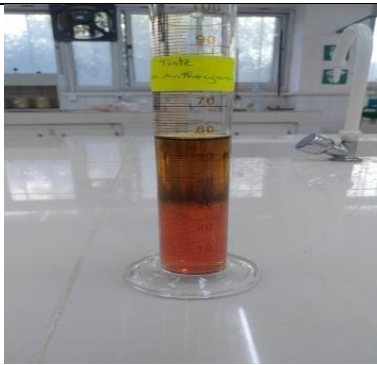
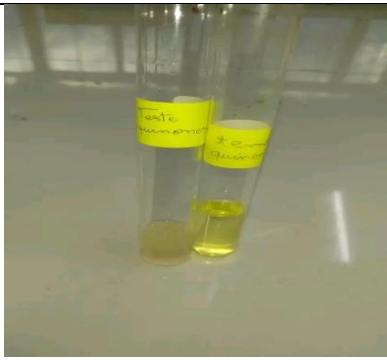
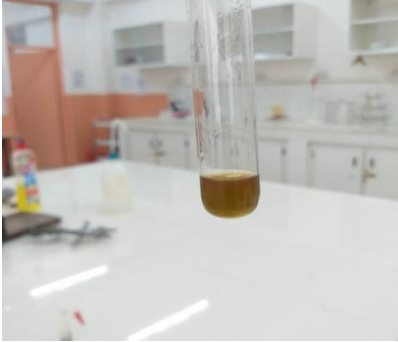
Les résultats sont classés sur le **Tableau II.2**, selon :

**Tableau II.2.** Résultats de criblage phytochimique de l'espèce *Thymus capitatus* L.

<i>Substances</i>	<i>Réactions &amp; Précipitation</i>	<i>Observation avant &amp; après</i>	<i>Résultats</i>
<b>Alcaloïdes</b>	L'apparition d'un précipite		-
<b>Coumarines</b>	Fluorescence rouge		+++
<b>Terpènes</b>	Coloration verte foncée		+++
<b>Stérols</b>	Une couleur rouge pourpre dans la couche inférieure		+

<p><b>Tanins catéchiques</b></p>	<p>Une coloration &amp;l'apparition d'un précipité</p>		<p>++</p>
<p><b>Tanins galliques</b></p>	<p>L'apparition d'un précipité</p>		<p>+++</p>
<p><b>Flavonoïdes</b></p>	<p>Une coloration rouge, jaune-rougeâtre,</p>		<p>+++</p>
<p><b>Leuco anthocyanes</b></p>	<p>Unecoloration rouge</p>		<p>++</p>



<p><b>Saponines</b></p>	<p>L'apparition d'une mousse persistante</p>		<p>++</p>
<p><b>Anthocyanes</b></p>	<p>Une coloration rouge</p>		<p>++</p>
<p><b>Quinones</b></p>	<p>Une coloration rouge-violet</p>		<p>-</p>
<p><b>Triterpènes</b></p>	<p>Deux phases organiques la formation d'un anneau marron</p>		<p>++</p>

Suite Tableau II.2. Résultats de criblage phytochimique de l'espèce *Thymus capitatus* L.

### II.9.2. Discussion des résultats

Les résultats obtenus dans le tableau ci-dessus, révèlent que *Thymus capitatus* L. est très riche en coumarines, terpènes, tanins galliques, et flavonoïdes et en saponines.

Concernant les stérols, tanins, catéchiques, leuco anthocyanes, anthocyanes et saponines, ils sont moyennement présents dans cette plante. Par contre, des alcaloïdes et les quinones sont absents.

Ces résultats montrent que cette plante est une source riche en substances naturelles, cette richesse peut être dû à plusieurs paramètres qu'ils soient géographiques, physicochimiques ou biologiques tels que : le site de récolte y compris l'environnement de la plante, la lumière, les précipitations, la topographie, la saison, le type de sols, la période de récolte, le patrimoine génétique, la procédure d'extraction utilisée et la partie de la plante étudiée.

La richesse de cette espèce en substances naturelles nous a encouragés à poursuivre les recherches et étudier les activités biologiques de cette plante.

### II.10. Conclusion

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressées à l'évaluation de matière organique des extraits d'un plant algérienne (wilaya de Mila) appartenant au genre *Thymus capitatus* L (Lamiaceae).

Nous avons détecté plusieurs métabolites secondaires et le résultat a été montré que cette plante est riche en matières organiques telles que :

Coumarine et terpènes, triterpènes , tanins galliques ,tanins catéchiques , flavonoïdes et leuco anthocyanes etsaponines.

• **Références bibliographiques**

- [1] N'guessan K., B Kadja, G Zirihi, D Traoré, L Aké-Assi,(2009).*Screening phytochimique de quelques plantes médicinales ivoiriennes utilisées en pays Krobou (Agboville, Côte-d'Ivoire)* ; Sciences & Nature ; V 6 ; No1 : 1 -15.
- [2] C.M.Hladik,(2000).*rôle des produits secondaires (tanins et alcaloïdes des espèces forestières del'est de Madagascar face à populations animales)* ; Diversity and Endemism in Madagascar ; p.107.
- [3] Koudougou K ,(2000).*Étude de la chimie et de l'activité antimycosique des extraits de BiophytumpetersianumKlotzsch (Oxalidaceae)* ; université de Ouagadougou – DEA ; p.16.
- [4] Bekro Y. A., MamyrbekovaBekro J. A., Boua B. B .1T rabi, F. H., Éhilé E. E , (2007).*Étude ethnobotanique et screening phytochimique de Caesalpinibenthamiana (Baill.) Herend et Zarucchi (Caesalpinaceae)* ; Sciences & Nature ; V4 ; No2 : 220.
- [5] MibindzouM.A, (2004).*Screening phytochimique de deux espèces de plantes : Crotalariaretusa L (Papilionaceae) et MitragynaciliataAubrev. &Pellegr. (Rubiaceae) récoltées au Gabon* ;p.62.
- [6] Kongo-NzuziY, (2009).*Evaluation in vitro des pouvoirs antifongique des extraits de feuille de papayer sur des souches de candidas albicans*;ISTM Kinshasa ; p.25.
- [7] Bouquet A, (1972).*Plantes médicinales de Congo Brazzaville* ; Travaux et document O.R.S.T.O.M paris ; N°13 : p.9.
- [8] Lokadi L. P,(2008).*Etude Chimique de l'espèce JacobiniaCarnea*; Université de Lubumbashi .
- [9] Dohou N., YaminiK.,Tahrouch S., Idrissi Hassani L.M., Badoc A., Gmira N, (2003).*Screening phytochimique d'une endémique ibéro-marocaine, thymelaealythroides*; Bull. Soc. Pharm. Bordeaux ; p.66.
- [10] Najjaa H., Zouari S., Arnault I., Auger J., E. AmmarR., Neffati M., (2011).*Différences et similitudes des métabolites secondaires chez deux espèces du genre Allium, Allium roseum L. et Allium ampeloprasum L* ; Acta Bot. Gallica :V158 ; N°1 :111-123.

# *Annexes*



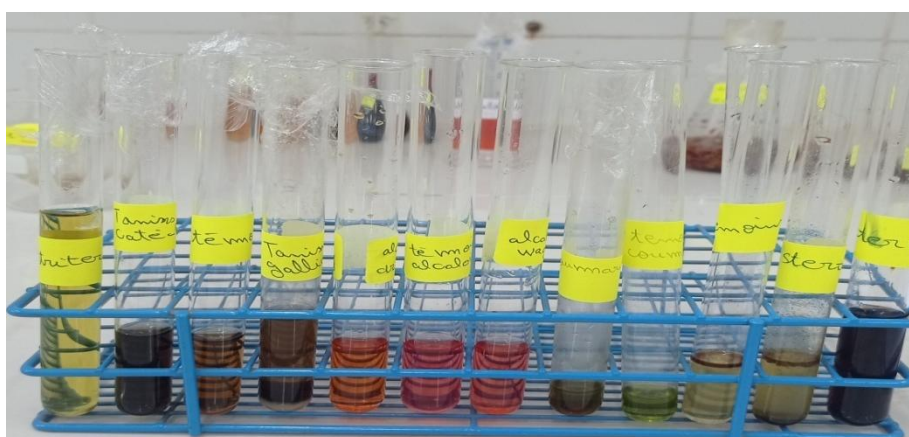
**Annexe1:** Lampe UV,  $\lambda = 254 \text{ nm}$  et  $\lambda = 365 \text{ nm}$



**Annexe 2:** Balance analytique



**Annexe3:** Rotavapeur



**Annexe4:** Tests de Screening phytochimique

## Résumé

La présente étude a été menée pour caractériser la composition chimique de l'espèce *Thymus capitatus* L. (Lamiaceae) provenant de la région de Mila par des tests préliminaires du screening phytochimique sur l'extrait brut.

Cette étude montre la richesse de cette espèce par les métabolites secondaires : (Flavonoïdes, terpène , coumarines , stérols, ...)

L'ensemble de résultats obtenus ne constitue qu'une première étape dans la recherche de substances d'origine naturelle, et des études *in vitro* et *in vivo* sont souhaitables, pour obtenir une vue plus approfondie sur les activités biologiques de cette plante.

**Mots-clés :** *Thymus capitatus*, Lamiaceae, Screening phytochimique, Composés phénoliques.

## Abstract

The present study was conducted to characterize the chemical composition of the species *Thymus capitatus* L. (Lamiaceae) from the Mila region by preliminary phytochemical screening tests on the crude extract. This study shows the richness of this species by secondary metabolites: (Flavonoids, terpenes, coumarins, sterols, ...).

The set of results obtained is only a first step in the search for substances of natural origin, and *in vitro* and *in vivo* studies are desirable to obtain a more in-depth view of the biological activities of this plant.

**Key words:** *Thymus capitatus*, Lamiaceae, Phytochemical screening, Phenolic compounds.

## ملخص

أجريت هذه الدراسة لتحديد التركيب الكيميائي لنوع من النباتات (*Thymus capitatus* L. Lamiaceae) من منطقة ميلة وذلك من خلال اختبارات فحص كيميائية نباتية أولية على المستخلص الخام.

توضح هذه الدراسة ثراء هذا النوع بالمستقبلات الثانوية: (الفلافونويد ، التربين ، الكومارين ، الستيرويدات ، ...) مجموعة النتائج التي تم الحصول عليها ليست سوى خطوة أولى في البحث عن مواد ذات أصل طبيعي ، ومن المرغوب فيه إجراء دراسات في المختبر وفي الجسم الحي ، للحصول على رؤية أكثر تعمقاً للأنشطة البيولوجية لهذا النبات.

الكلمات المفتاحية: *Thymus capitatus* ، Lamiaceae ، الفحص الكيميائي النباتي ، المركبات الفينولية.