



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur Et de la Recherche Scientifique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Département de Génie Chimique

THESE DE MAGISTER

Présentée par : **Karima IBELAID née KIROUANI**

Ingénieur Chimie Industrielle

PGS Raffinage & Pétrochimie

THEME

**REFORMULATION DE SUPER CARBURANTS
SANS PLOMB PAR AJOUT DE COMPOSES
OXYGENES**

Date de soutenance : 02 mars 2005

M. T. AHMED ZAID

M. C.E. CHITOUR

Mme A. MEFTI

M. S. BENYOUCEF

M. R. SIACI

M. H. NAIT MOHAMED

M. B. BOUTOUBA

Maître de conférence ENP

Professeur ENP

Chargée de cours ENP

Chargé de cours ENP

Directeur Division CRD/SH

Directeur Division CLPB NAFTAL

Chef de service Technique RA1G/ NAFTEC

Président

Rapporteur

Examineur

Examineur

Invité

Invité

Invité

ENP, 10 Avenue Hassan Badi, El-Harrach, Alger.

Production scientifique

- Communication durant la Journée sur « les essences », Centre de Recherche et Développement SONATRACH Boumerdès, 02/02/2002. Avec la collaboration de ENP, CRD, NAFTAL, NAFTEC.
- Communication durant les Cinquièmes Journées Scientifiques et Techniques de SONATRACH (JST5), Hilton-Alger, décembre 2003.
- Travaux publiés dans la revue « Sciences & Technologie des Hydrocarbures » du Centre de Recherche et Développement de SONATRACH. Vol 5 N°1 Janvier –juin 2005.

Abréviations et acronymes

Base 1	Platformat
Base 2	Naphta
Naphta	Coupe pétrolière issue de la distillation atmosphérique du pétrole brut
Platformat	Base pour essence issue du Platforming catalytique
MTBE	Methyl-Tertio-Butyl-Ether
ETBE	Ethyl-Tertio-Butyl-Ether
TAME	Tertio-Methyl-Ether
TBA	Alcool Tertio-Butylique
TAEE	Tertio-Amyl- Ether-Ether
Pds	Poids
Vol	Volume
PI	Point initial de la distillation ASTM (°C)
PF	Point final de la distillation ASTM (°C)
ASTM	American Society for Testing and Materiel
TVR	Tension de vapeur REİD (kPa)
NO	Indice d'octane
CAA	Clean Air Act
EPA	Environnement Protection Agency
RFG	ReFormulated Gasoline
On spec.	valeur dans les spécifications
Off spec.	valeur hors spécifications

Avant propos

Ces travaux de recherche ont été réalisés au Centre de Recherche et Développement (C.R.D) de SONATRACH et s'inscrivent dans le cadre d'une collaboration avec le Laboratoire de VALorisation des Energies Fossiles du département Génie Chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique d'El Harrach (E.N.P) sous la direction du Professeur Chems-Eddine CHITOUR.

Ce travail n'aurait pu être mené à terme sans le soutien financier de SONATRACH et tout particulièrement le CRD, qu'il trouve ici l'expression de ma grande gratitude.

Qu'il me soit également permis d'exprimer mes plus sincères remerciements à tous les membres du jury et en particulier à Monsieur T. AHMED ZAID qui m'a fait l'honneur de présider et dont les remarques m'ont permis d'apporter plus de clarté au texte final de mon mémoire. Mes remerciements vont également à Madame MEFTI, Monsieur BENYOUCEF, ainsi que le professeur CHITOUR qui ont accepté d'être respectivement examinateurs et rapporteur de ce travail et qui, en particulier ont donné leurs avis d'experts, ce qui m'a permis d'entrevoir de nouvelles voies de développement de ce travail.

Mes remerciements et ma reconnaissance vont également à Monsieur SIACI, Directeur de la Division du Centre de Recherche et Développement, pour toutes les facilités qu'ils m'a accordé, et pour avoir aimablement accepté de participer au jury de soutenance.

Je remercie Monsieur BOUTOUBA, Chef de Service Technique à la raffinerie d'Alger et Monsieur NAIT MOHAMED, Directeur de la Division CLPB de Naftal, pour avoir accepté de faire partie du jury.

Mais ce mémoire a avant tout été possible grâce à deux personnes qui en ont assuré l'orientation par une collaboration qui s'est déroulée en toute confiance :

Il s'agit tout d'abord de Monsieur le professeur CHITOUR qui a bien voulu diriger les travaux de ce mémoire. C'est ainsi que je lui voue une reconnaissance sans limites pour son appui tant scientifique que moral. Je tiens à souligner sa grandeur d'âme pour la souplesse et la patience qu'il a toujours manifestée à mon égard. Sa compréhension dans les moments difficiles a été inestimable. Qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect.

Monsieur IBELAID en tant que responsable au CRD, a suivi cette thèse de bout en bout, l'orientation sur le plan technique avec une grande clairvoyance. Par sa haute autorité dans le domaine du raffinage, il a su me faire bénéficier de nombreux conseils scientifiques avisés qui

ont fortement influencé la teneur des travaux présentés. Qu'il trouve ici mes vifs remerciements et toute ma reconnaissance.

Il m'est particulièrement cher de présenter mes plus sincères remerciements à Monsieur SLIFI Kamel et Monsieur MESBAHI Kaddour du CRD, Messieurs DJEMAA, BABOURI et ZAOUALI de la raffinerie de Skikda, Melle BELKHODJA Messieurs KAMEL et BAKHTA de la raffinerie d'Alger, Monsieur SMAIL de la direction générale Naftec, Monsieur NAIT de la direction Naftal et à l'ensemble de l'équipe du Département Raffinage et de la Direction Recherche du CRD particulièrement sympathique, qui tous selon leur compétences ont participé à ce travail.

Je m'en voudrais d'oublier tous les enseignants du département Génie Chimique de l'Ecole Polytechnique à leur tête Monsieur AHMED ZAID pour son dévouement et sa gentillesse.

Enfin tout au long de ce travail les pensées les plus intenses pour mes amis et ma famille qui m'ont permis durant les moments difficiles de raviver en moi la force de repartir de plus belles à la conquête de nouvelles connaissances.

*Plus s'étend et s'approfondit le champ de notre connaissance
et plus s'aigüise la conscience de l'étendue de notre ignorance*

A

*mes parents;
mon mari;*

mes enfants.

Sommaire

Avant propos

Production scientifique

Abréviations et acronymes

Historique

Introduction

PARTIE THEORIQUE

Chapitre 1 Le marché de l'automobile

- 1.1 Evolution des spécifications des essences
- 1.2 Situation des carburants dans le monde
 - 1.2.1 Les Etats-Unis et le CAA
 - 1.2.2 L'Europe
 - 1.2.3 L'Algérie
- 1.3 Les nouvelles spécifications des 'Supercarburants'

Chapitre 2 Procédés de production de bases pour essences

- 2.1 les bases pour essences
- 2.2 Procédés de production de bases pour essences
 - 2.2.1 Le reforming catalytique
 - 2.2.2 Le craquage catalytique
 - 2.2.3 L'isomérisation des paraffines légères
 - 2.2.4 L'alkylation

Chapitre 3 Caractéristiques des essences

- 3.1 La densité
- 3.2 La distillation ASTM
- 3.3 La tension de vapeur Reid
- 3.4 L'indice d'octane
- 3.5 Le soufre

Chapitre 4 Les additifs pour essences

4.1 Le plomb

4.2 Les composés oxygénés

4.2.1 Le méthanol

4.2.2 L'éthanol

4.2.3 Le MTBE

4.2.4 Conditions d'incorporation de produits oxygénés

4.2.5 Composition des mélanges

PARTIE EXPERIMENTALE

Première partie Formulation de supercarburants sans plomb par ajout de produits oxygénés

1.1 Caractérisation des super carburants commercialisés par Alger et Skikda

1.2 Caractérisation des bases utilisées dans les formulations

1.3 Reformulations des essences

1.3.1 Reformulations par introduction du MTBE

1.3.1.1 Première série de reformulations

1.3.1.2 Deuxième série de reformulations

1.3.1.3 Troisième série de reformulations

1.3.1.4 Caractérisation des courbes de distillation des 20 mélanges élaborés

1.3.1.5 Synthèse

1.3.1.6 Conclusion

1.3.2 Reformulations par introduction de l'éthanol

1.3.2.1 Première série de reformulations

1.3.2.2 Deuxième série de reformulations

1.3.2.3 Troisième série de reformulations

1.3.2.4 Caractérisation des courbes de distillation des 20 mélanges élaborés

1.3.2.5 Synthèse

1.3.2.6 Conclusion

1.4 Etude comparative entre les reformulations avec MTBE et éthanol

Deuxième partie Etude de l'influence des produits oxygénés sur la formulation des super carburants

2.1 Caractérisation physico-chimique des bases de formulation

2.2 Influence des produits oxygénés sur les bases seules

2.2.1 Influence des produits oxygénés sur le platformat

2.2.2 Influence des produits oxygénés sur le naphta

2.3 Influence des produits oxygénés sur le mélange « Platformat – Naphta »

Cas 1 : Taux de platformat fixé à 65%

Cas 2 : taux de naphta fixé à 30%

2.4 Conclusion

Conclusion générale

Annexes

Références bibliographiques



Historique

L'utilisation du pétrole brut en l'état est difficile. Par contre, certaines coupes issues de son fractionnement ont des propriétés spécifiques qui en facilitent l'usage : par exemple une coupe de cœur appelée kérosène ou pétrole lampant brûle complètement, avec une flamme éclairante, non fumigène à la différence du pétrole brut. Cette simple observation sera à l'origine d'une demande soutenue à partir de 1850.

Mais c'est l'invention du moteur à explosion en 1862 et l'utilisation de gazoline à la place du gaz de houille pour son alimentation qui vont propulser la demande en produits pétroliers.

Le premier défi que devra relever l'industrie pétrolière naissante sera de répondre à cette demande : la mise au point des forages dont les premiers sont réalisés par le colonel Drake à Titus ville en 1859, fournira les quantités de pétrole requises.

Le second défi sera de fractionner le pétrole brut en coupes spécifiques : ceci sera réalisé par distillation discontinue jusqu'en 1910, date à laquelle apparaissent les premières chaudières, mais ce n'est qu'en 1925 que la première unité de distillation avec four et colonne voit le jour aux Etats-Unis.

Deux coupes issues du brut, le pétrole lampant et la gazoline ou essence, sont donc particulièrement recherchées, surtout à partir de 1890 qui voit la naissance puis l'essor de l'industrie automobile⁽³⁾.

Jusqu'à 1970, les critères de qualité les plus recherchés pour une essence étaient ceux qui permettaient d'obtenir les meilleures performances du véhicule. On cherchait alors à ajuster les caractéristiques physiques des essences (volatilité, pression de vapeur) et à accroître leur indice d'octane, par tous les moyens possibles.

Parallèlement, à la fin des années 1970, est apparue la nécessité de réduire très fortement, la pollution atmosphérique d'origine automobile. Ce fut l'époque de la diminution du plomb dans les essences aux Etats-Unis et au Japon. Cette situation s'est ensuite étendue en Europe qui a édicté progressivement des réglementations antipollution de plus en plus sévères au cours des années 1980.

Avec cette prise de conscience à l'égard du danger causé par la pollution, la suppression complète du plomb des essences est devenue une réalité qui a entraîné les raffineurs à fournir d'importants efforts afin de maintenir les indices d'octane à un niveau satisfaisant.

Pour vaincre ce défi, plusieurs unités de production d'additifs améliorant l'indice d'octane ont été implantées un peu partout dans le monde. Dans la majorité des pays, l'incorporation des produits oxygénés dans les carburants a été imposée. Nous citons le cas du « Clean Air Act » aux Etats-Unis, qui depuis 1990, spécifie que des produits favorisant l'oxygénation de l'essence, tels que le méthyl-tert-butyl-éther (MTBE) et l'éthanol, doivent être ajoutés afin de favoriser la combustion, et ainsi diminuer l'émission atmosphérique de monoxyde de Carbone⁽³⁵⁾.

Les produits oxygénés (alcools et éthers) sont les meilleurs précurseurs d'indices d'octane pour les essences, et le produit le plus répandu est le MTBE.

Ce produit chimique dont la production était marginale en 1970 a atteint aujourd'hui les 30 millions de tonnes/an. Aux Etats-Unis, l'essence contenant du MTBE est commercialisée depuis 1979 et ce produit est actuellement le composé oxygéné le plus populaire sur le marché américain.

Il peut être produit directement sur le site des raffineries et ajouté aux essences sur place.

Il permet également de réduire les concentrations des composants indésirables que sont: le benzène, les autres aromatiques et les composés soufrés et ce, grâce à l'effet de la dilution.

L'addition de 15% de MTBE dans l'essence a pour effet de réduire les émissions d'hydrocarbures et de monoxyde de carbone.

Quant à l'éthanol il est considéré comme le premier concurrent du MTBE, car il apporte la quantité d'oxygène nécessaire imposée par les spécifications. C'est un produit attractif car sa toxicité est bien connue ⁽³⁶⁾.



Introduction

Les véhicules à essence rejettent des polluants. Même si, en moins de trente ans, les émissions de polluants ont été divisées par 10, le contrôle des émissions reste une priorité. Les principaux polluants sont le monoxyde de carbone (CO), toxique pour le sang, les hydrocarbures imbrûlés, qui contribuent à la formation de brouillard polluant, et les oxydes d'azote (NO_x) qui, en présence d'oxygène, se convertissent rapidement en dioxyde d'azote. Combiné à l'eau de l'atmosphère et dans certaines conditions, ce composé forme des pluies acides⁽³⁷⁾.

Sous cette pression écologique, les industries des carburants et du transport vont devoir s'adapter afin de limiter les émissions. La prise de conscience grandissante du public vis-à-vis des problèmes d'environnement a abouti à un certain nombre de modifications concernant la formulation des carburants. Des changements majeurs sont et seront nécessaires pour produire des carburants plus propres⁽¹⁰⁾.

De nos jours, le pot catalytique réduit considérablement les émissions nocives, mais ne convient pas au supercarburant plombé. En effet, le plomb est un poison pour le catalyseur (mélange de métaux précieux, platine, rhodium et palladium). Une meilleure qualité de l'air atmosphérique exige des progrès simultanés dans trois domaines : une combustion plus « propre » des moteurs ; le traitement des gaz d'échappement ; la formulation des carburants⁽³⁷⁾.

Pendant, la qualité des carburants devra répondre à des normes de plus en plus sévères. La fixation de la composition chimique des produits, au moins par famille d'hydrocarbures, viendra compléter la fixation de leurs caractéristiques physiques : réduction des aromatiques, élimination des polyaromatiques, limitation des oléfines, transformation des naphènes (à cause de leurs indices d'octane médiocre). Ces opérations conduiront à privilégier les paraffines, particulièrement sous leur forme isomérisée dont les caractéristiques peuvent répondre à des exigences de qualité accrue, en particulier en matière de protection de l'environnement⁽³⁾.

En dépit de toutes ces évolutions, l'Algérie continue à produire des essences plombées (0.4 à 0.65 g/l), de plus l'essence sans plomb produite à Skikda présente une forte teneur en aromatiques (70%), ce qui lui a fait perdre une part du marché international.

De ce fait, le but de cette étude est de contribuer à la reformulation d'essences super sans plomb qui, d'une part, préservent l'environnement et d'autre part, respectent les nouvelles spécifications internationales en introduisant de nouvelles bases qui sont le MTBE et l'éthanol.

Pour ce faire, nous avons préparé des essences avec des bases utilisées dans la formulation des supercarburants dans les raffineries d'Alger et de Skikda. D'autre part, et pour compléter cette recherche, nous avons étudié l'impact des produits oxygénés sur la formulation des essences. Pour cela, trois produits à savoir l'éthanol, l'isopropanol et l'acétone ont été testés sur deux bases ; l'une à tendance paraffinique qui est le naphtha, et l'autre à tendance aromatique (le platformat) puis sur le mélange.



Partie théorique

L'industrie du raffinage est confrontée à des contraintes majeures : évolution de la demande, durcissement des spécifications des produits et contraintes environnementales⁽⁴⁶⁾. En effet, les rejets gazeux de CO_x, NO_x, SO_x, et d'hydrocarbures imbrûlés dans l'atmosphère, ainsi que la teneur en plomb des essences, tous deux sources de pollution, ont donc fait l'objet de réglementations de plus en plus sévères de la part des pouvoirs publics⁽⁴⁷⁾.

De ce fait, les spécifications des essences ont beaucoup évolué au cours de ces dernières années et vont certainement encore être modifiées dans le futur. On a aussi assisté, dans les pays développés, à la suppression progressive du plomb.

Rappelons que le plomb permettait de lubrifier et protéger les sièges de soupapes en fonte des moteurs les plus anciens (la majorité d'entre eux datant d'avant 1987). Mais des problèmes d'ordre écologique et sanitaire se posaient: le plomb est en effet très toxique, et s'attaque en particulier au sang et au système nerveux. Son rejet en trop grande quantité dans l'air risquait de contaminer la chaîne alimentaire. Le nouveau carburant voit en outre sa teneur en benzène (produit cancérigène) et en soufre baisser de 80 et 70% respectivement.

Dans quelques années, ce carburant est appelé à disparaître à son tour définitivement des pompes⁽³⁸⁾.

L'introduction de produits oxygénés (alcools et éthers), et la diminution des concentrations en soufre autorisées, amène la mise en place de dispositions réglementaires⁽³⁾.

1

Le marché de l'automobile

La protection de l'environnement est devenue ces dernières années un sujet brûlant, en raison de la détérioration du milieu naturel par une pollution sans cesse croissante causée principalement par les émissions automobiles.

Une solution partielle a été trouvée pour les rejets gazeux par des traitements de désulfuration et de déazotation plus sévères et grâce à l'incorporation de catalyseurs de post-combustion dans les lignes d'échappement des voitures. Cependant, l'utilisation du pot catalytique est liée à la suppression du plomb (poison des catalyseurs de post-combustion) dans les essences⁽⁴⁷⁾.

I.1 Evolution des spécifications des essences

En raison de contraintes environnementales les spécifications internationales des essences continuent d'évoluer vers des essences propres, des changements dans la tension de vapeur aussi bien que la réduction dans les concentrations en oléfines, soufre, benzène, aromatiques, et distillation sont à l'étude. Tous ces changements doivent être obtenus tout en maintenant ou en augmentant l'indice d'octane.

De plus, les nouvelles technologies automobiles exigent d'autres changements quant aux spécifications des essences.

De ce fait, les raffineurs doivent évaluer les bases disponibles ainsi que les configurations des outils de raffinage pour déterminer comment produire une essence de bonne qualité, répondant à la fois à la demande du marché et aux nouvelles spécifications⁽⁴⁸⁾.

On a aussi assisté, dans les pays développés, à la suppression progressive du plomb, à l'introduction de produits oxygénés (alcools et éthers), à la diminution des concentrations en soufre autorisées et à la prise de dispositions réglementaires sur la forme des courbes de distillation : tension de vapeur et point final⁽³⁸⁾.

Ainsi en Europe la directive CEE a fixé les spécifications suivantes des essences à compter de l'an 2000⁽⁴⁹⁾.

Tableau 1 : spécifications des essences à compter de l'an 2000.

Spécifications		Nor mes
Teneur en plomb	(g/l)	0.005
Teneur en benzène	(% vol)	1
Aromatiques	(%vol)	42
TVR	(kPa)	60
Teneur en oléfines	(%vol)	18
Teneur en soufre	(ppm)	150
RON	(min)	95
MON	(min)	85
Oxygène	(%pds)	2.7
Distillation :		
% évaporé à 100°C	(min)	95
% évaporé à 150°C	(min)	75

Cette directive a pour but essentiel de supprimer complètement le plomb et réduire les teneurs en benzène, aromatiques et soufre.

1.2 Situation des carburants dans le monde

1.2.1 Les Etats-Unis et le Clean Air Act

La suppression du plomb dans les essences américaines durant les années 70 et 80 a eu comme conséquence des modifications de la composition des carburants. Certaines de ces modifications (par exemple une plus grande TVR) ont eu un impact négatif sur l'objectif fondamental de la dépollution de l'air, et ont été à la base de nouvelles réglementations. Le Clean Air Act (CAAA) de 1990 s'attaque à la formation en concentration excessive d'ozone au niveau du sol.

Des réactions chimiques entre hydrocarbures, oxydes d'azote (NO_x) et lumière solaire sont la cause de formation d'ozone dans la basse atmosphère. L'ozone même en très faible concentration, peut causer des lésions pulmonaires. Les réglementations CAAA visent à réduire les précurseurs d'ozone, et par conséquent les composés organiques volatils (COV), et les polluants atmosphériques toxiques.

L'agence pour la protection de l'environnement (Environmental Protection Agency : EPA) a publié un modèle simple d'essence reformulée (RFG : ReFormulated Gasoline) devant être utilisé par les raffineurs en 1995, 1996 et 1997.

A partir de janvier 1998, le modèle complexe publié en décembre 1993 prendra effet. Ce modèle fournit un ensemble d'équations prédisant les émissions de COV et de composés toxiques. Chaque raffineur devra réaliser une réduction de 15% de ses émissions pendant l'année 1999, puis les réductions plus sévères suivantes : 29% des COV, 22% des composés toxiques et 6.8% des NO_x .

En Californie, des réglementations encore plus sévères ont été établies par le California Air Resources Board (CARB) et ont pris effet en 1996. En complément à l'essence reformulée (RFG), une essence contenant 2.7% poids d'oxygène doit être fournie pendant les mois d'hiver dans les villes où règne un taux excessif de monoxyde de carbone (CO)⁽¹⁰⁾.

1.2.2 L'Europe

Bien que l'Europe présente un certain retard des tendances déjà observées aux Etats-Unis⁽⁷⁾ le problème de la reformulation des essences est lancé dans la majorité des pays industrialisés. L'élimination du plomb est devenue une réalité pour la CEE. Cependant, la reformulation des essences en Europe différera certainement des changements américains et prendra en considération des véhicules différents, des cycles de conduite différents, des bases carburants de composition différente et probablement des problèmes de qualité de l'air différents⁽¹⁰⁾.

Pour le cas de la France, qui est considérée parmi les derniers pays européens à se conformer aux directives édictées par Bruxelles concernant l'amélioration des carburants. Le super plombé a définitivement quitté les pompes à essence françaises. En effet depuis le 1er janvier 2002, la vente de carburants contenant du plomb est interdite en France. Un «supercarburant» de substitution à base de potassium a progressivement remplacé le super plombé⁽³⁸⁾.

On constate par ailleurs que les tendances observées aux Etats-Unis et en Europe de l'Ouest se propagent vers d'autres pays du Sud-Est asiatique⁽⁷⁾. Le Japon, quant à lui a déjà terminé sa conversion à l'essence sans plomb⁽⁷⁾.

1.2.3 L'Algérie

En Algérie, la demande en carburants a nettement augmentée avec la croissance du parc automobile, l'essence représente environ 23 % de la demande totale en produits pétroliers⁽²⁴⁾.

Toutefois, les spécifications des essences n'ont pas beaucoup évolué, si ce n'est la tendance à la diminution de la teneur en plomb (à 0.4g/l puis 0.15g/l dans le court terme) pour diminuer la pollution due au plomb et notamment dans les grandes villes.

Il faut signaler la mise sur le marché en 1998 de l'essence sans plomb pour répondre à une demande (véhicules munis de pots catalytiques).

Les spécifications nationales des essences ne sont pas aujourd'hui conformes aux spécifications internationales et notamment pour ce qui concerne le respect des teneurs en plomb, aromatiques, benzène, etc.

Aussi, une mise à niveau de l'outil de raffinage s'avère nécessaire pour se conformer aux spécifications internationales⁽²⁴⁾.

1.3 Nouvelles spécifications des supercarburants

Des discussions sont en cours pour rendre plus sévères certaines spécifications des essences : ainsi, de plus en plus, l'indice d'octane moteur (NOM) est pris en compte à côté du nombre d'octane recherche (NOR)⁽³⁾ ; les valeurs retenues dépendent évidemment du parc de voitures existant localement (tableaux 1 et 2).

Des évolutions sont à attendre en ce qui concerne la quantité de soufre maximale autorisée (≤ 100 voire 50ppm), la présence obligatoire de produits oxygénés (teneur en oxygène $\geq 2\%$ masse) et la limitation plus sévère du benzène ($\leq 1\%$ masse) et peut être des aromatiques totaux ($\leq 30\%$ masse). On peut s'attendre aussi à une baisse du point final pour réduire la concentration en aromatiques les plus lourds et à des limitations sur les concentrations en oléfines C₄ à C₆, de volatilité importante, dont l'effet dans la production d'ozone a été démontré⁽³⁾.

Les spécifications internationales des supercarburants imposés depuis 2000 jusqu'à l'horizon 2005 sont données dans le tableau 2:

Tableau 2: Spécifications des carburants Automobiles

Caractéristiques		Limites à partir de	
		01/01/00	01/01/05
Densité	(kg/l)	entre 0.735 et 0.785	
Couleur		Sans	Sans
Aspect		Limpide	Limpide
RON		95Min	95Min
MON		85Min	85Min
Teneur en plomb	(g/l)	0.005Max	0.005Max
Volatilité à 70°C – été	(%vol.)	entre 15 et 42	entre 15 et 42
Volatilité à 70°C – hiver	(%vol.)	entre 20 et 47	entre 20 et 47
Volatilité à 100°C – été	(%vol.)	Entre 46 et 65	entre 46 et 65
Volatilité à 100°C – hiver	(%vol.)	Entre 42 et 70	entre 42 et 70
Volatilité à 125°C – été	(%vol.)	60 Min	60 Min
Volatilité à 125°C – hiver	(%vol.)	63 Min	63 Min
Volatilité à 150°C	(%vol.)	75 Min	75Min
Volatilité à 180°C	(% vol.)	85 Min	85 Min
Point final	(°C)	215 Max	215Max
Résidu	(%vol.)	2Max	2 Max
Doctor Test		Négatif	Négatif
TVR- été	(kPa)	60 Max	60 Max
TVR- Hiver	(kPa)	Entre 60 et 90	entre 60 et 90
Teneur en gommes	(mg/100ml)	5.0 Max	5.0 Max
Période d'induction	(minutes)	360 Min	360 Min
Teneur en soufre	(%Pds)	0.015Max	0.005 Max
Corrosion lame de cuivre 3heures à 50°C (Indice)		1A	1A
Analyse des hydrocarbures (%vol.)	Olé fines	18Max	18 Max
	Aromatiques	42 Max	35 Max
	Benzène	1 Max	1 Max
Produits oxygénés (%vol.)	Methanol	3 Max	3 Max
	Ethanol	5 Max	5 Max
	Alcool Isopropylique	10 Max	10 Max
	TBA	7 Max	7 Max
	Alcool Isobutylique	10 Max	10 Max
	Ethers C5 et +	15 Max	A déterminer
	Autres	10 Max	10 Max
Teneur en Oxygène	(%Pds)	2.7 Max	2.7 Max

Source: SONATRACH / NAFTEC 2001, Algérie.

2

Procédés de production de bases pour essences

Les produits de la distillation du pétrole brut entre des limites de température déterminées, ont à répondre à des qualités spécifiques qui correspondent à des dénominations spéciales. Pour la séparation des principaux constituants du pétrole brut et leur transformation en produits commerciaux nettement définis, de vente courante et de conservation assurée, l'industrie procède à une distillation fractionnée (distillation primaire du brut ou « topping »), puis à un raffinage des premiers lots d'hydrocarbures⁽¹⁾.

A partir de coupes pétrolières appropriées, différentes opérations de transformations moléculaires permettent d'obtenir des essences répondant aux spécifications.

Une essence est un produit pétrolier constitué par le mélange en proportions judicieuses de différentes bases issues de la distillation atmosphérique du pétrole brut et des procédés de transformations (reforming catalytique, cracking catalytique, isomérisation et alkylation) ainsi que d'additifs, incorporés pour ajuster ses caractéristiques selon les normes en vigueur (pool essence).

II.1 Les bases pour essences

Le pool essence est constitué à partir d'un certain nombre de bases dont les nombres d'octane sont reportés dans le (tableau 3). En ce qui concerne le NOR, il apparaît que, hormis les éthers et les alkylats, les réformats représentent les seules bases, produites en quantités importantes, qui satisfassent à la fois le NOR et le NOM⁽³⁾.

Tableau 3 : Nombres d'octane (NOR et NOM) des bases de carburants⁽³⁾

Base	NOR	NOM
Butane	95	92
Isopentane	92	89
Essence légère	68	67
Réformat moyenne pression	94	85
Réformat basse pression	99	88
Réformat lourd	113	102
Essence totale de FCC	91	80
Alkylat	95	92
Isomérat	85	82
Dimate	97	82
MTBE	115	99
ETBE	114	98

II.2 PROCEDES DE PRODUCTION DES BASES POUR ESSENCES

A son origine, le raffinage du pétrole brut consistait essentiellement en une unité de première distillation⁽⁴⁾. Toutefois les propriétés des coupes ainsi obtenues ne répondent qu'imparfaitement aux exigences croissantes de ses différentes utilisations. Pour le moteur à explosion par exemple, l'amélioration des performances passe par des taux de compression plus élevés, taux auxquels l'essence de distillation directe détone, détériorant ainsi le moteur⁽³⁾.

Le développement de l'industrie a permis la mise au point de procédés de séparation et de transformation de plus en plus sélectifs, permettant d'obtenir des produits nobles : carburants, bases pour la pétrochimie, lubrifiants.

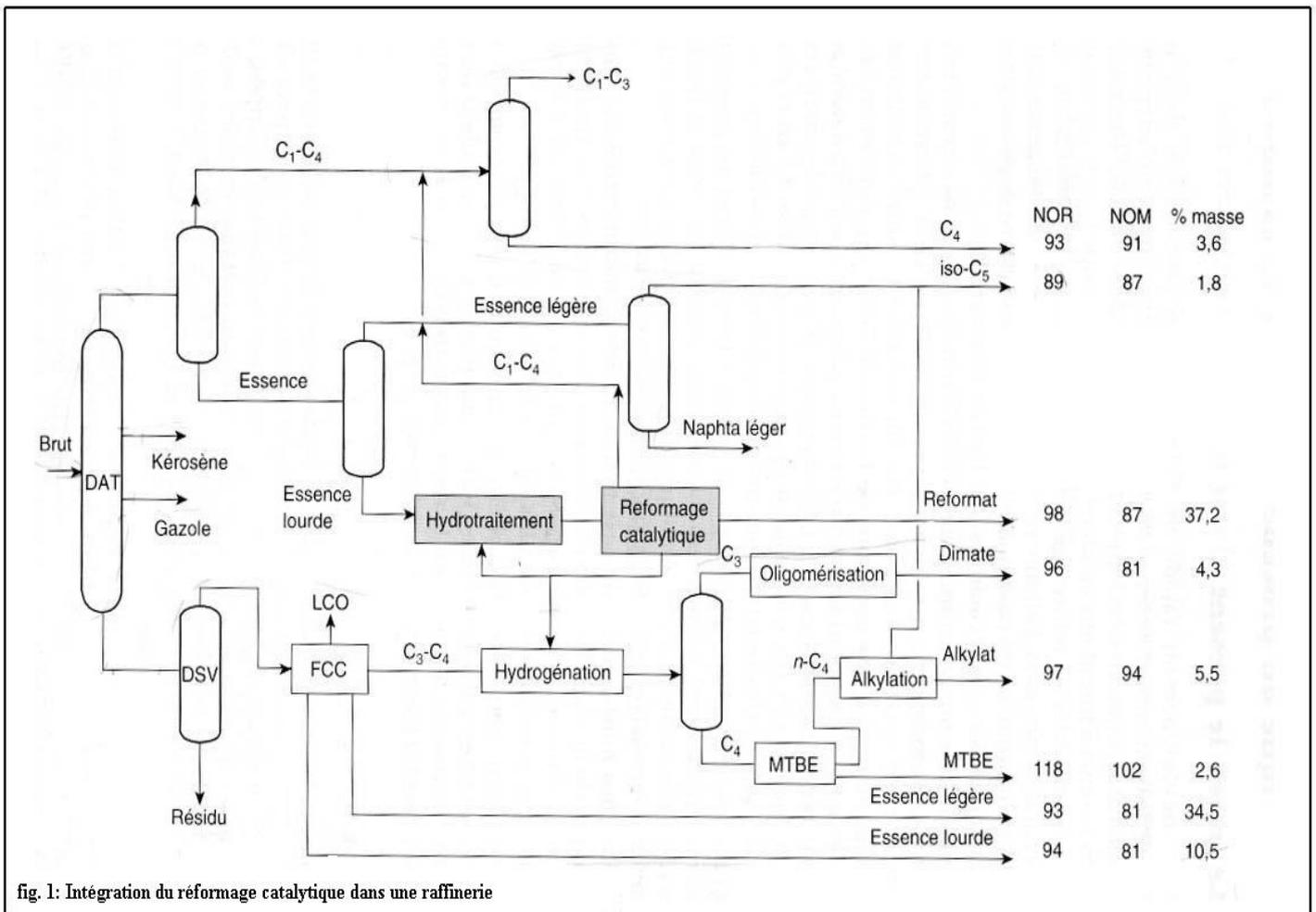
La première unité catalytique apparaît vers 1927 (hydrogénation) puis est suivie des procédés de craquage catalytique (Houdry, 1937) d'alkylation aliphatique, d'hydrotraitement et, finalement de reformage catalytique (platforming UOP, 1950)⁽³⁾.

II.2.1 Le reforming catalytique

Ce procédé sert à produire, à partir des coupes naphta constituées principalement par les essences de distillation directe, des bases pour carburants à haut indice d'octane.

Le reforming catalytique (fig.1), opère en régénération continue des catalyseurs, à basse pression (2 à 5 bar) et à haute température (510 à 530 °C).

Les réactions principales sont : l'isomérisation, la cyclisation et la déshydrogénation, le réformat obtenu a un bon indice d'octane et une bonne tension de vapeur (10 RVP). Le réformat est composé (tableau 4) de paraffines normales ou branchées et surtout d'aromatiques ayant en majorité moins de 10 atomes de carbone. On remarque que, à NOR=98, la concentration d'aromatiques est proche de 70% masse. L'octane dans un réformat est apporté par les aromatiques C₆ à C₁₀ en général et par les isoparaffines légères, surtout en C₅, car, les isoparaffines C₆, C₇, et C₈ sont peu ramifiées et ont, par conséquent, un NOR faible (voir fig.1 tirée de la référence 3). Le point final est en général limité à 205°C.



Le tableau 4 donne les caractéristiques d'un réformat basse pression.

Tableau 4 : Caractéristiques d'un réformat basse pression (NOR=98, $d_4^{15} = 0.85$, $S \leq 0.1 \text{ ppm}$).

Nombre de carbone	nP (% pds)	iP (% pds)	P (% pds)	O (% pds)	N (% pds)	A (% pds)	Total (% pds)
4	0.57		0.57				
5	1.51	2.37	3.88	0.1	0		3.98
6	1.69	3.97	5.66	0.16	0.19	2.34	8.35
7	2.5	8.42	10.92	0.35	0.4	14.16	25.83
8	1.16	4.91	6.07	0.44	0.34	26.28	33.13
9	0.26	1.04	1.3	0.08	0	21.8	23.46
10	0.07	0.28	0.35	0	0	4.76	5.11
11	0	0.02	0.02	0	0	0.55	0.57
Total	7.76	21.01	28.77	1.13	0.93	96.14	100

Le réformat est en général essentiellement constitué d'aromatiques de C₆ à C₁₀ mais de plus en plus, se limite à C₇, C₈, et C₉. La concentration en aromatique est directement liée à la valeur octane recherche souhaitée ⁽³⁾.

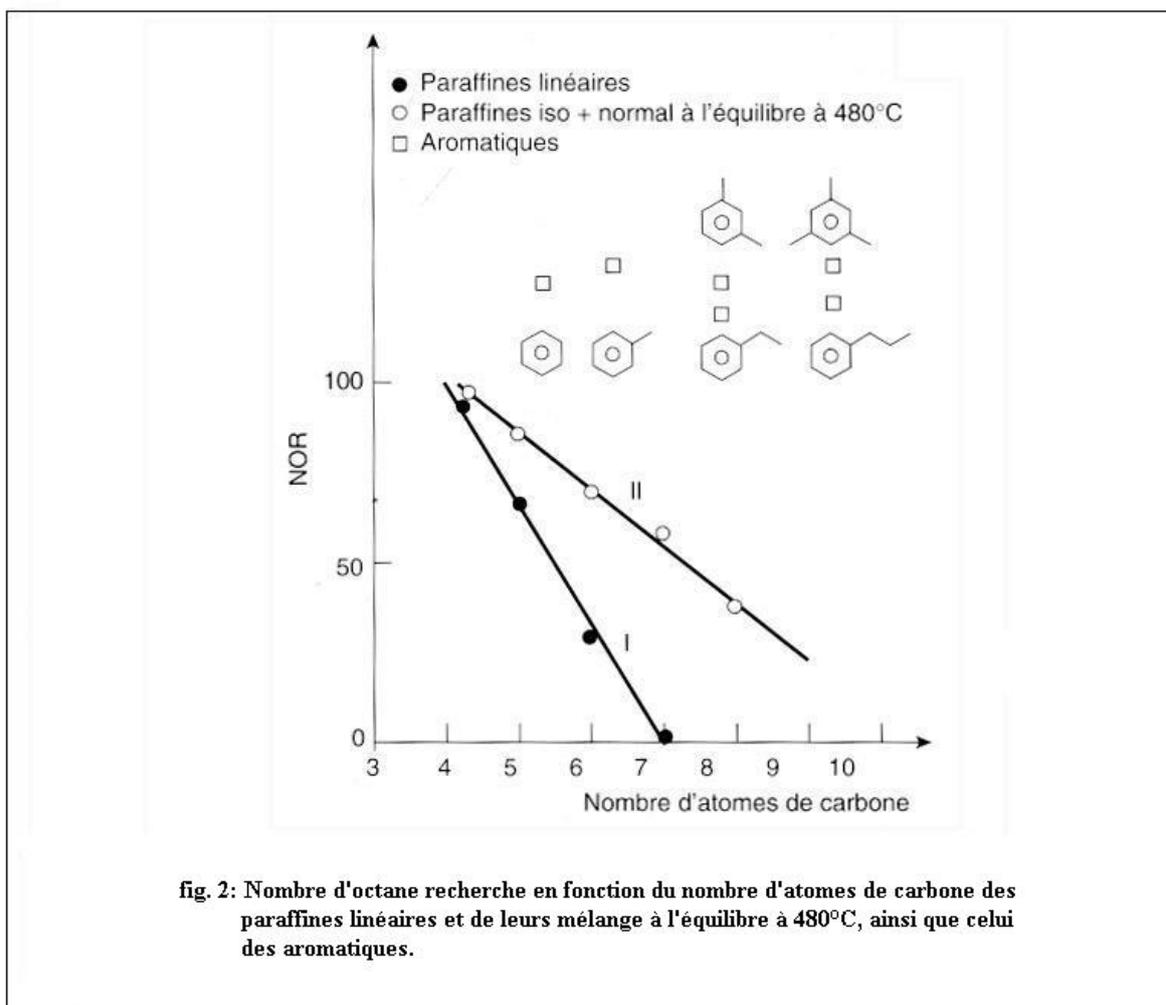
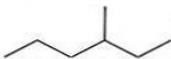
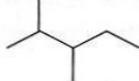
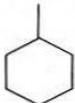


fig. 2: Nombre d'octane recherche en fonction du nombre d'atomes de carbone des paraffines linéaires et de leur mélange à l'équilibre à 480°C, ainsi que celui des aromatiques.

Le NOR des paraffines, en général, et des mélanges à l'équilibre thermodynamique 480°C (fig. 2 tirée de la référence 3) décroît au fur et à mesure que le nombre d'atomes de carbone augmente, seuls les mélanges de 4 ou 5 atomes de carbone donnent des valeurs satisfaisantes. Les valeurs pour les aromatiques restent élevées quel que soit le nombre d'atomes de carbone comme montré par Le Prince⁽³⁾.

Une analyse plus approfondie peut être faite en considérant les nombre d'octane recherche et moteur des hydrocarbures à 7 atomes de carbones (tableau 5). Seules les paraffines et les oléfines très branchées ainsi que les aromatiques ont des valeurs de NOR et NOM satisfaisantes pour le pool essence actuel ; (NOR 95-NOM 85). Les paraffines faiblement branchées et les naphènes ont des indices trop faibles.

Tableau 5 : Indices d'octane Recherche et Moteur de quelques composés à sept atomes de carbone

	Composés	NOR	NOM
Paraffines C ₇ H ₁₆		0	0
		42	-
		56	46
		89	
		91	88
		83	-
		83	-
		65	69
		112	101
Oléfines C ₇ H ₁₄		54	-
		94	-
		105	-
Naphènes C ₇ H ₁₄		-	41
		75	71
Aromatique C ₆ H ₅ -CH ₃		120	104

L'avenir du reforming catalytique est partiellement lié aux contraintes que les lois sur l'environnement vont continuer d'introduire. A priori, on peut s'attendre à une stagnation globale des capacités dans les pays développés, au mieux une légère augmentation, avec une évolution certaine vers des unités qui feront moins de benzène, plus de rendement en C₅₊ et en hydrogène, par contre la Chine, l'Inde et d'autres pays du Sud-Est asiatique vont mettre en place de nouvelles capacités.

Le futur est donc, aux unités régénératives opérant à basse pression pour des charges plus étroites, point initial plus élevé, point final relativement bas (PF ≤ 160°C) avec des catalyseurs plus sélectifs produisant le maximum d'hydrogène. Il est peu probable de voir des raffineries produisant de l'essence sans unité de reformage catalytique⁽³⁾.

II.2.2 Le craquage catalytique

Le terme cracking s'applique à toutes les réactions de décomposition des hydrocarbures. Le cracking des hydrocarbures peut être obtenu par un simple effet de chauffe (cracking thermique) ou à l'aide de catalyseurs qui permettent, à température égale, la transformation plus profonde et mieux dirigée des coupes qui peuvent être éventuellement plus lourdes. Ce procédé a pour but, de fabriquer de l'essence à partir de produits plus lourds⁽⁶⁾.

Le craquage catalytique ou, FCC est beaucoup plus rapide et sélectif que le craquage thermique. Il permet d'abaisser la sévérité des opérations et donc de réduire considérablement les réactions secondaires qui produisent des gaz, du coke et des résidus lourds, au détriment de l'essence⁽³⁾.

Le craquage catalytique est une opération qui consiste à fragmenter, sur un catalyseur acide à une température voisine de 500 °C et à basse pression, des hydrocarbures de masses moléculaires élevées situés dans une fraction distillant au-dessus de 350°C environ, en hydrocarbures de masses moléculaires plus faibles dont la plus grande partie est constituée par une coupe essence allant de C₅⁺ à 200 ou à 220°C. A l'heure actuelle, le craquage catalytique est le procédé de conversion le plus important du raffinage en termes de tonnage de charge traitée et de quantité de catalyseurs utilisés⁽³⁾.

Les charges utilisées pour ce procédé sont généralement des distillats sous-vide, gasoil lourd, fuel, et même des résidus atmosphériques.

Les produits obtenus sont essentiellement de nature oléfinique pour les fractions légères et de nature aromatique pour les fractions lourdes. Les autres sous produits sont des distillats légers LCO et lourds HCO, ainsi que du coke. L'évolution actuelle du raffinage vers des approvisionnements en bruts de plus en plus lourds et une demande croissante en carburants de meilleure qualité va dans le sens d'un accroissement progressif des capacités du FCC⁽³⁾.

II.2.3 L'isomérisation des paraffines légères

L'essence stabilisée provenant du topping a des limites de distillation généralement comprises entre 35°C et 80°C. Elle ne contient que de très petites quantités de naphènes susceptibles d'être transformées en aromatiques ; aussi, l'opération de reforming n'améliore que très peu son indice d'octane. On a donc cherché d'autres procédés capables de transformer les hydrocarbures à chaîne droite et à bas octane de l'essence en isomères à formule ramifiée et à bien meilleur octane⁽⁶⁾. Néanmoins ce dernier reste toujours modeste par rapport à celui obtenu par les autres procédés à savoir le reforming ou le cracking⁽⁴⁾.

En effet l'isomérisation de la coupe C₅-C₆ permet de transformer les paraffines présentant de faibles indices d'octane en isoparaffines présentant des indices d'octane plus élevés. Par ailleurs, l'isomérisation du n-butane dont le principal intérêt est la production d'isobutane de base pour l'alkylation aliphatique ou source d'isobutène par déshydrogénation pour la fabrication du MTBE⁽³⁾.

Les procédés d'isomérisation sont généralement flexibles vis-à-vis des charges utilisées. Les charges C₅/C₆ utilisées sont issues soit de la distillation directe du pétrole brut, soit du reformage catalytique. Dans ce dernier cas, le reformat est séparé des deux fractions : le reformat lourd contenant des C₇₊ et le reformat léger dans lequel tout le benzène est concentré. C'est ce reformat léger qui après hydrogénation peut être envoyé, seul ou en mélange avec la coupe C₅/C₆ de distillation directe, à l'unité d'isomérisation⁽³⁾.

Dans le cas général, le point de coupe de distillation de la charge est maintenu autour de 70-80°C pour éviter la présence de quantité importante de benzène, de cyclohexane et d'hydrocarbures comprenant plus de 7 atomes de carbone. En effet la présence de ces composés dans la charge de l'unité d'isomérisation entraîne des pertes en rendement ou en octane de l'isomérisat. C'est pourquoi les teneurs généralement admises dans les charges d'isomérisation sont de 2% pour le benzène, de 1 à 2% pour le cyclohexane et inférieure à 2% pour les hydrocarbures en C₇₊.

Une charge typique d'isomérisation ⁽³⁾ est représentée dans le tableau 6.

Tableau 6 : Composition d'une charge typique d'isomérisation

Composants	%Masse
Isopentane	20.0
n-Pentane	29.0
Cyclopentane	1.0
2,2-Diméthylbutane	0.3
2,3-Diméthylbutane	1.5
2-Méthylpentane	11.0
3-Méthylpentane	8.2
n-Hexane	19.5
Méthylcyclopentane	5.0
Cyclohexane	1.5
Benzène	2.0
C ₇₊	1.0

En terme de capacité de raffinage, l'isomérisation ne représente environ que 2% de la capacité de raffinage du monde occidental. Cette capacité se situe essentiellement aux Etats-Unis et en Europe de l'Ouest, c'est à dire dans les pays où l'essence sans plomb remplace l'essence plombée.

Si l'on considère la composition d'un pool essence d'une raffinerie aux Etats-Unis et en Europe occidentale on constate que :

- les fractions d'isomérisat et d'alkylat sont plus importantes dans le pool essence aux Etats-Unis qu'en Europe ;
- dans les deux cas, ces fractions vont prendre de l'importance dans le pool essence, au dépens de la fraction reformat et ce, du fait de la diminution des aromatiques dans les essences reformulées⁽³⁾.

II.2.4 L'alkylation

L'accroissement constant du nombre d'octane pour les véhicules automobiles a atteint actuellement un seuil au-delà duquel les unités de réformation et de craquage catalytiques seront impuissantes à satisfaire les exigences du marché et devront sans doute accepter l'assistance de l'alkylation, associé à l'isomérisation, pour que la course à l'octane continue à progresser⁽⁴⁾.

L'alkylation est un procédé qui permet de produire des constituants à haut indice d'octane (isoparaffines C₇, C₈) à partir d'oléfines légères par addition d'isobutane. Les réactions sont très exothermiques, et se déroulent en phase liquide, à basse température (30°C) et sous une pression de l'ordre de 12 bars. Les catalyseurs sont des acides forts (H₂SO₄, HF).

La charge provient soit du craquage, soit du vapocraquage. Les alkylats obtenus constituent une base pour carburant qui répond à l'ensemble des critères des essences reformulées, leurs teneurs en aromatiques et oléfines sont très basses comme le montre le tableau 7.

Tableau 7 : Propriétés des principaux constituants des carburants

	NOM	NOR	TVR (bar)	Aromatiques (%vol)	Oléfines (%vol)
Essence FCC	78-81	89-93	0.5	30	20
Reformat	87-92	96-105	0.37	70	0.7
Alkylat	90-94	92-97	0.55	0.4	0.5

Aux Etats-Unis, 11% en volume du pool essence sont constitués d'alkylats. La teneur en alkylats dans les carburants européens est de 6%⁽³⁾.

3

Caractéristiques des essences

Les caractéristiques essentielles de l'essence automobile sont de deux ordres : les unes se rattachent à sa courbe de distillation, les autres à la constitution chimique des hydrocarbures qui la composent⁽⁶⁾. Cependant les deux voies sont liées.

III.1 La densité

La densité est la caractéristique la plus simple à mesurer, elle est influencée par une autre propriété fondamentale : la composition chimique⁽²⁾.

Si on utilise une essence de faible densité, elle entraînera une augmentation de la consommation et, une mauvaise vaporisation. Avec une essence de forte densité, la consommation spécifique diminue, mais la pauvreté du mélange carburé se traduit par un manque de puissance⁽⁴⁾.

Les maxima des spécifications imposées sont comprises entre 0.735 et 0.785.

III.2 Distillation ASTM

Les essences sont des mélanges d'un grand nombre d'hydrocarbures ayant chacun des points d'ébullition différents⁽²⁾. L'intervalle va généralement du C₅ (35°C) à 210°C (C₁₅ - C₁₆).

Si l'on note, quand on effectue une distillation au laboratoire, la température à laquelle distille un certain volume d'essence, on obtient des points qui, réunis entre eux, donnent la courbe de distillation. Les températures sont données en ordonnées, les pourcentages distillés en abscisse⁽²⁾.

La courbe de distillation ASTM reflète en un certain sens la composition du produit et que la comparaison des courbes ASTM permet de tirer des conclusions sur la répartition des hydrocarbures dans les échantillons analysés⁽⁴⁾. C'est ainsi que le point 10% de la distillation ASTM peut caractériser suffisamment la richesse en hydrocarbures légers, le point 50%, le niveau moyen de la volatilité d'ensemble, le point 90% et le point final, la richesse en hydrocarbures lourds à points d'ébullition élevés.

L'examen de la courbe de distillation ASTM d'une essence nous renseigne sur son comportement dans les moteurs, notamment en ce qui concerne les facilités de départ à froid, les mises en action, les facultés d'accélération, les dépôts possibles dans les chambres de combustion, etc.⁽²⁾

Un suivi strict de la volatilité de l'essence est essentiel pour garantir un bon fonctionnement du moteur dans toutes les conditions. Si la volatilité est trop faible, le moteur démarre difficilement par temps froid ; si elle est trop élevée, le moteur peut caler ou présenter des difficultés de redémarrage par temps chaud⁽³⁷⁾.

III.3 Tension de vapeur Reid

Cette caractéristique liée à la précédente a une grande importance en ce qui concerne le comportement du carburant dans le moteur. En fait, elle mesure l'aptitude plus ou moins

prononcée d'un carburant à émettre des vapeurs⁽²⁾ (importance de la proportion du point 10% ASTM).

Les spécifications de tension de vapeur Reid imposent un maximum à ne pas dépasser : 800 g/cm² en hiver et 650 g/cm² en été.

Les éléments volatils favorisent le démarrage à froid en hiver, mais risquent de provoquer le givrage du carburant pendant la mise en température du moteur, par suite de l'humidité atmosphérique. On remédie à cet inconvénient en limitant la TVR et en ajoutant des additifs antigivre (ou antigel) à l'essence.

De même en été, une trop forte proportion d'hydrocarbures légers peut provoquer l'arrêt du moteur par formation d'un bouchon de vapeur⁽⁴⁾ ou « vapor lock ».

III.4 Indice d'octane

C'est la caractéristique la plus importante avec la volatilité. C'est une mesure de la valeur antidétonante du carburant ou, encore, son aptitude à supporter la compression.

Les carburants commerciaux étant composés d'un grand nombre d'hydrocarbures, chacun de ces hydrocarbures réagissant différemment aux paramètres influençant la détonation (pression, température, richesse etc.)⁽²⁾, le carburant idéal devrait posséder des isoparaffines et des oléfines dans ses fractions légères et des aromatiques dans sa partie lourde⁽⁴⁾.

Cette caractéristique intéresse principalement le constructeur en ce qu'elle est déterminante pour le calcul de base de son moteur ; l'indice d'octane préside, en effet, au choix du taux de compression ; de ce choix découle les efforts supportés par les organes, donc leur dimensionnement, la rigidité, la puissance spécifique et enfin la consommation⁽²⁾.

On peut dire que l'amélioration des rendements des voitures depuis ces dernières années est due pour une large part à l'augmentation de l'indice d'octane de nos carburants.

La mesure de l'indice d'octane se fait par méthode C. F. R (Cooperative Fuel Research), moteur monocylindrique, exceptionnellement robuste, à taux de compression variable construit par la société Wankesha (U.S.A) en 1928⁽²⁾.

Il existe deux procédures normalisées de détermination des indices d'octane: la méthode «Recherche» et la méthode «Moteur». Les indices correspondants sont désignés par les sigles RON (Research Octane Number) et MON (Motor Octane Number).

Les distinctions entre ces deux procédures portent essentiellement sur les conditions de fonctionnement du moteur CFR, lors de la mesure; ainsi, dans le premier cas (RON), le moteur tourne à 600 tr/min et le mélange air-carburant n'est pas réchauffé avant son admission dans le cylindre; dans le second cas (MON), la vitesse de rotation atteint 900 tr/min et la température d'admission 150 °C.

La plupart des essences classiques présentent un RON compris entre 95 et 99, tandis que le MON se situe, le plus souvent, entre 85 et 89; plus précisément, la différence RON-MON est généralement proche de 10 points.

Les deux indices d'octane permettent donc d'estimer la résistance à l'auto inflammation d'une essence. Plus les indices d'octane sont élevés, plus le constructeur automobile pourra augmenter le taux de compression et optimiser le déroulement de la combustion sans risque de cliquetis.

Pour accroître l'indice d'octane d'un carburant, on peut utiliser, dans le supercarburant plombé, du plomb tétraméthyle ou du plomb tétraéthyle. Pour les supercarburants sans plomb, on utilise des composés organiques, comme le méthyle tertiobutyl éther⁽³⁷⁾.

III.5 Soufre

En dehors de ces qualités primordiales concernant la volatilité (distillation ASTM, TVR) et l'octane, le carburant auto ne doit pas contenir de composés sulfurés malodorants ni de produits acides susceptibles de corroder les réservoirs et les moteurs.

Les ennuis causés par la présence de soufre dans les essences sont de divers ordres. La combustion donne des anhydrides sulfureux et sulfurique qui en présence de la vapeur d'eau forment un acide sulfurique dilué particulièrement corrosif⁽⁴⁾. Quand le moteur tourne, ces fumées nocives polluent l'atmosphère ; à l'arrêt le moteur se refroidit et, par condensation les produits de combustion piquent les chemises.

4

Les additifs pour essences

Pour adapter les essences aux nouvelles spécifications on a fait appel à une nouvelle classe de procédés conduisant à la production des additifs à base des oléfines et des alcools.

Parmi ces composés oxygénés utilisés dans la formulation des carburants, les éthers apparaissent actuellement comme étant les composés privilégiés permettant de répondre aux besoins croissants induits par la politique de suppression du plomb dans les carburants ainsi que par l'évolution de leur qualité (haut indice d'octane). Cela entraîne aussi à une diminution de la teneur en oxyde de carbone et celle en hydrocarbures imbrûlés des gaz d'échappement⁽⁷⁾.

4.1 Le plomb

Par les opérations classiques de traitement des pétroles bruts en raffinerie, il est impossible de produire économiquement des carburants ayant un indice d'octane élevé. Dès 1922, les laboratoires de Général Motors aux Etats-Unis avaient découvert que l'addition de faibles doses à l'essence de certains composés organométalliques (fer, plomb, étain) avait la vertu d'inhiber la formation de peroxydes et de retarder la détonation des carburants⁽⁴⁾.

Très vite, l'adjonction de plomb tetraéthyl (PTE), $[Pb(C_2H_5)_4]$ dans le carburant apparut comme une solution miracle, rendant le moteur plus performant et facilitant le démarrage. A l'époque, l'indice d'octane était alors peu élevé (50 à 60).

Ce composé présentait deux autres avantages d'importance : il assurait une meilleure lubrification à température élevée et une bonne étanchéité entre soupapes et sièges de soupapes⁽¹⁸⁾. De plus les alkyls de plomb exercent une influence directe et indirecte sur

l'indice d'octane route des carburants, c'est à dire sur leur résistance réelle au phénomène de cliquetis, plus particulièrement à haute vitesse⁽¹⁴⁾.

Toutefois, l'usage de ces composés entraîne incontestablement une pollution de l'air, en raison du rejet de certains constituants nocifs des gaz d'échappement des automobiles dans l'atmosphère particulièrement dans les milieux urbains. Ceci, constitue un risque permanent pour la santé de la population, dégrade les ressources biologiques et les systèmes écologiques.

Les principaux polluants contenus dans les gaz d'échappement des véhicules à essences sont : le monoxyde de carbone (CO), les hydrocarbures imbrûlés et les oxydes d'azote (NO_x).

Il y a lieu d'ajouter la présence d'un polluant extrêmement dangereux : le plomb⁽²⁵⁾, qui au-delà d'un certain seuil, a des effets biologiques et toxiques sur l'organisme suite à son inhalation ou son ingestion.

Il est dangereux car il perturbe gravement la synthèse de l'hémoglobine, d'où un déficit d'oxygène dans les tissus et divers organes. Il induit donc des atteintes hématologiques, mais également neurologiques, rénales, osseuses. En outre, les sels de plomb diminuent la fertilité. Les effets toxiques peuvent être irréversibles (atteinte du système nerveux central ou périphérique). Il représentait le tiers du poids des particules émises par les gaz d'échappement^{(39),(41)}.

De ce fait, la suppression du plomb, imposée par les spécifications officielles, réduit la pollution atmosphérique en ville. Ceci a amené à s'intéresser aux produits oxygénés.

4.2 Les composés oxygénés

La loi sur la politique énergétique (Energy Policy Act) promulguée en 1992 oblige les compagnies pétrolières à ajouter un composé oxygéné à leur carburant dans le but de réduire les émissions dues aux gaz d'échappement. L'utilisation des composés oxygénés pour accroître le taux d'octane remonte à l'époque où l'essence au plomb a été éliminée à cause des risques pour la santé ⁽³⁹⁾.

Les composés oxygénés, qui sont des substances contenant de l'oxygène comme les alcools ou les éthers, peuvent être mélangés à l'essence en petites quantités (d'ordinaire 5% à environ 15%), afin d'améliorer la qualité du carburant.

Le MTBE (Methyl-Tertio-Butyl-Ether) est pratiquement le seul éther fabriqué dans le monde. Il est formé par réaction du méthanol avec l'isobutène en présence d'un catalyseur acide (résine échangeuse d'ions).

Le TAME est attractif du fait de sa faible TVR et parce qu'il élimine les isoamylènes qui ont une très grande réactivité photochimique.

Quand l'éthanol est utilisé à la place du méthanol, les produits obtenus à partir de l'isobutène et des isoamylènes sont respectivement, l'ETBE (Ethyl-Tertio-Butyl-Ether) et le TAE (10). Le méthanol et l'éthanol peuvent être incorporés dans le supercarburant avec ou sans plomb.

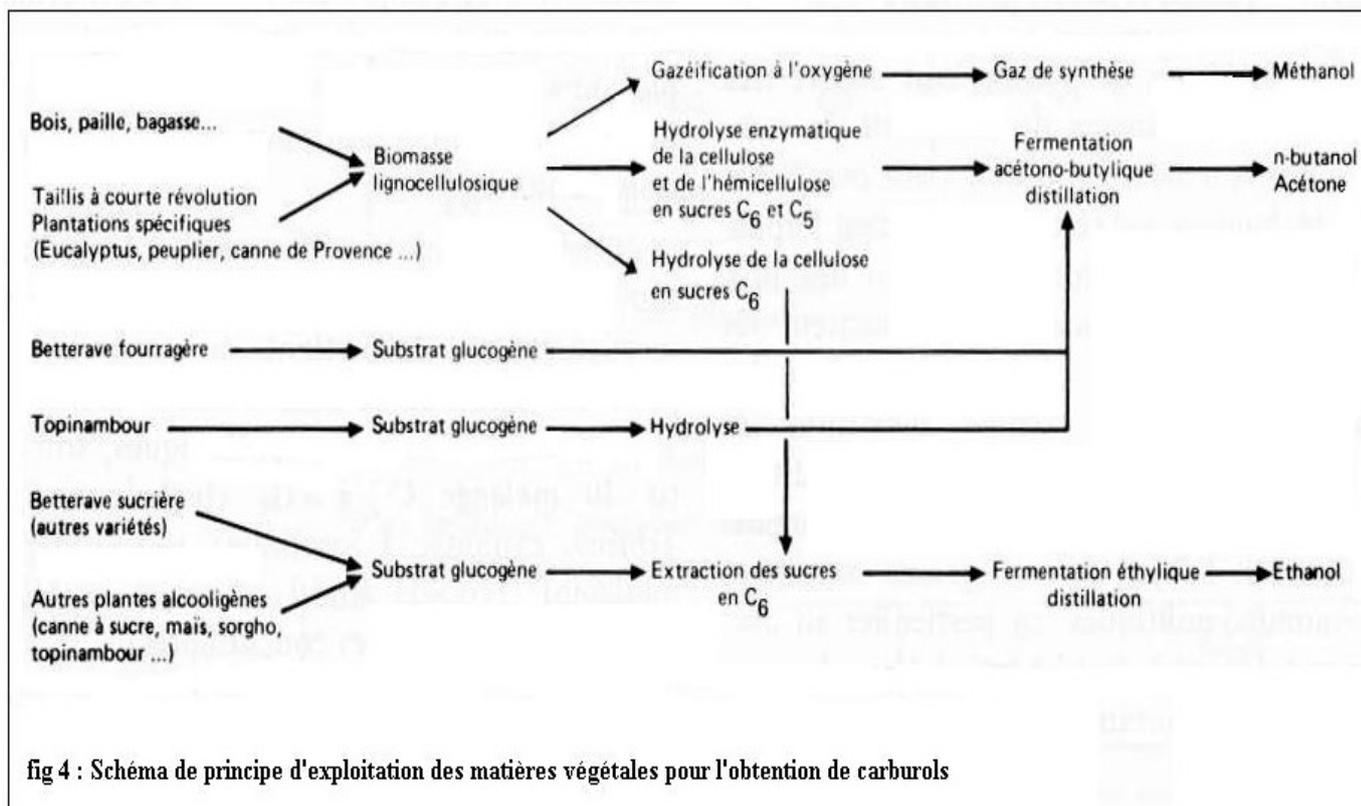
Tableau 8 : Propriétés de composés oxygénés

Caractéristiques	MTBE	ETBE	TAME	DIPE	Méthanol	Ethanol	TBA	IPA
Masse Volumique (kg/m ³)	746	750	750	730	796	794	792	789
Température d'ébullition (°C)	55.3	72.8	86.3	68.3	64.7	78.3	820.2	82.4
Pression de vapeur (bar)	0.55	0.4	0.25	0.34	5.24	1.54	1.03	0.95
Pouvoir calorifique (26260	26910	27375	27211	15870	21285	25790	24130
Chaleur de vaporisation (kJ/kg)	337	321	310	310	1100	854	510	666
Teneur en oxygène (%masse)	18.2	15.7	15.7	15.7	49.9	34.7	21.6	26.7
NOR	118	118	115	110	123-130	120	105	117
NOM	101	101	100	97	95	99	95	95

4.2.1 Le méthanol

Le méthanol possède un indice d'octane élevé et une aptitude à brûler en mélange pauvre. En revanche, c'est un produit agressif pour certains matériaux, organiques ou métalliques; son pouvoir calorifique est inférieur à celui du pétrole; il faut lui adjoindre un tiers solvant (alcool lourd ou mélange acétone-butanol-éthanol) pour éviter une démixion (séparation en présence de traces d'eau du mélange liquide méthanol-supercarburant).

Le méthanol est produit (fig.4) par vapogazéification du charbon, de résidus lourds pétroliers (coke, asphalte), de biomasse (surtout dans les pays pauvres en énergie et riches en biomasse forestière, tels l'Afrique ou le Brésil) ou à partir de gaz naturel⁽⁴⁰⁾.



4.2.2 L'éthanol

L'idée d'utiliser l'éthanol comme carburant a été conçue par Henry Ford, quand il développait sa première automobile. Aux États-Unis, l'utilisation du mélange d'essence à base d'éthanol a débuté vers la fin des années 1970, et a contribué à réduire les émissions de monoxyde de carbone, tel que requis par le Clean Air Act de 1990.

L'éthanol (ou « gasohol ») est un additif à l'essence ayant un indice supérieur d'octane et ne contenant pas d'eau, produit à partir de la fermentation de sucre ou d'amidon des plantes.

Traditionnellement, l'éthanol est mélangé dans une proportion de 5 à 10% à l'essence (sous l'appellation de E5 ou E10, respectivement) ou il peut être utilisé comme produit de base pour la production d'additif à haute teneur d'octane destiné à la production de carburant à base d'éther. L'éthanol provient surtout de la distillation après fermentation des céréales ou d'autres produits ou sous produits⁽⁴¹⁾ agricoles et forestiers (fig. 5).

L'éthanol présente sensiblement les mêmes avantages et inconvénients que le méthanol⁽⁴⁰⁾.

L'utilisation d'un mélange essence-éthanol à 85% réduit jusqu'à 30 à 36% les émissions qui contribuent au réchauffement de la terre et peut de plus contribuer à réduire la consommation d'énergie à base de gaz naturel d'environ 50% (Argonne National Laboratory, 1997).

4.2.2.1 Avantages de l'éthanol

- L'effet de serre

L'effet de serre parle de la rétention des rayons solaires par l'atmosphère terrestre. Il est synonyme de « Réchauffement de la Terre » et renvoie à l'augmentation moyenne de la température terrestre, qui provient d'une augmentation des gaz de serre, eux-mêmes à base d'activité industrielle et de la croissance de la population. Ces gaz incluent le dioxyde de carbone, le méthane, et l'oxyde nitreux.

L'utilisation d'éthanol réduit par 35 à 36% les émissions qui contribuent au réchauffement de la terre.

- Diminution de 30% d'émissions de monoxyde de carbone

Grâce à une combustion plus complète du carburant, l'utilisation d'un mélange éthanol-carburant à 10% résulte en une réduction d'émissions de monoxyde de carbone de 25 à 30%.

- Diminution de 6 à 10% des émissions totales de dioxyde de carbone (CO₂)

L'utilisation de l'éthanol peut réduire jusqu'à 100% les émissions nettes du dioxyde de carbone (CO₂), jusqu'à 100% quand l'éthanol effectue un cycle complet. L'utilisation d'un mélange éthanol à 10% résulte en une réduction nette de CO₂ de 6 à 10%.

- Les composés organiques volatils (COV)

Les COV réagissent beaucoup dans l'atmosphère, et sont des sources importantes d'ozone au niveau du sol. Grâce à la propriété oxygénative de l'éthanol, il y a une diminution nette d'approximativement 7% des COV émanant des mélanges essence-éthanol à taux bas par rapport aux essences conventionnelles.

La réduction potentielle des émissions de COV est d'au moins 30% dans les mélanges éthanol-carburant à taux élevé.

- Le dioxyde de soufre (SO₂) et les particules

Le soufre peut avoir un effet négatif sur la performance des convertisseurs catalytiques qui réduisent les émissions. Comme l'éthanol ne contient pas de soufre, et parce qu'il favorise une combustion plus complète des carburants, il réduira tout potentiel pour ces émissions. L'utilisation des mélanges éthanol-carburant ou de l'éthanol pur dans les moteurs diesel (où le SO₂ et les particules peuvent causer un danger) apporte une réduction importante de ces émissions⁽⁴¹⁾.

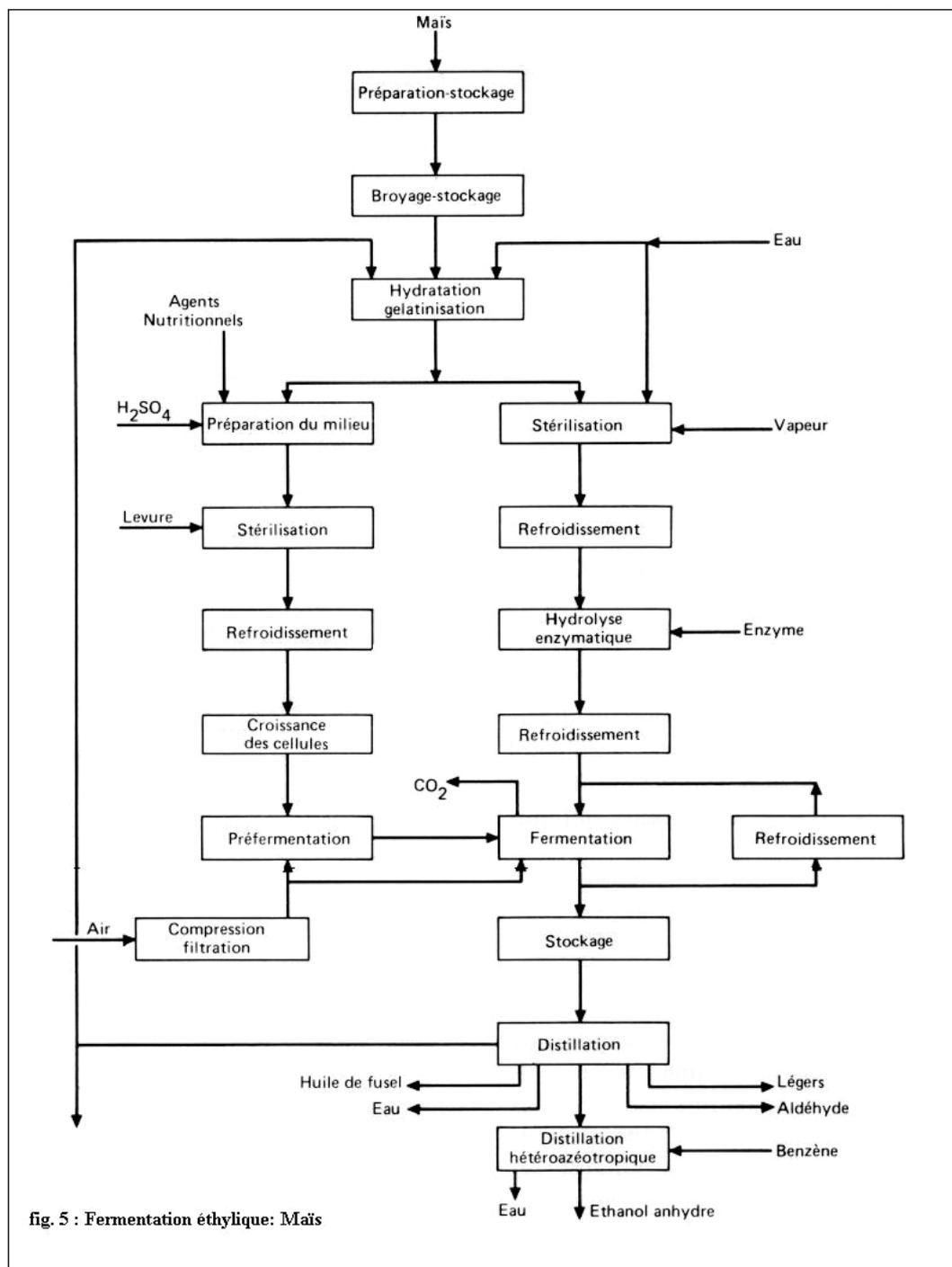
4.2.2.2 Inconvénients de l'éthanol

L'éthanol est un solvant, il présente une affinité vis à vis de l'eau. De ce fait, il est souhaitable de ne pas le transporter par pipe (coût très élevé). Toutefois, il existe deux alternatives, soit par citerne soit par trains directement au terminal^{(42),(43)}.

Tableau 9 : Production mondiale d'éthanol (1000hl)

Country	2001	2000	1999	1998	1997
France	8,000	8,120	7,540	7,788	7,671
Germanie	2,950	2 850	3,400	3,640	3,750
Italie	1,900	2 056	1,009	2,251	2,297
Espagne	2,250	1 450	1,250	1,400	1,360
UK	4,300	4 350	4,100	4,220	4,100
Autres EU	2,221	1 871	1,853	1,876	2,020
EU	21,621	20,697	20,152	21,175	21,198
Czech Rep.	900	900	900	1,050	1,090
Hongrie	510	553	481	494	531
Pologne	1,580	1,600	1,700	2,080	2,400
Russie	11,700	11,500	12,800	12,000	11,800
Ukraine	2,200	1,960	1,740	1,560	2,470
Autres Europe	3,023	3,032	2,952	3,045	3,587
Europe	41,534	40,242	40,725	41,404	43,076
Argentine	1,530	1,710	1,375	1,766	1,610
Brésil	11, 000	114,000	129,821	141,221	154,934
Canada	2,380	2,380	2,000	1,500	1,500
Cuba	850	840	800	795	1,100
Equateur	627	375	321	313	263
Guatemala	600	600	450	450	500
Mexique	701	671	562	531	532
USA	75,800	70,500	66,050	64,500	58,860
Autres Amérique	4,180	4,042	3,867	3,828	3,770
Amérique	205,668	195,118	205,606	214, 904	223, 069
Chine	30,900	29,700	28,600	28, 000	26,900
Inde	17,800	17,200	16,900	16,881	16,470
Indonésie	1,650	1,600	1,500	1,650	1,740
Japan	1,360	1,100	1,040	1, 020	1,040
Arabie Saoudite	3,900	4,100	3,900	3,700	3, 900
Thaïlande	1,500	1,000	3,200	2,650	3,750
Autre Asie	2,485	2,613	2,653	2,820	2,763
Asie	59,595	57,313	57, 793	56,721	56,563
Australie	1,540	1,200	1, 000	900	850
N.Zelande	174	195	176	190	178
Autre Océanie	80	80	80	80	80
Océanie	1,794	1,475	1,256	1,170	1, 108
Malawi	120	120	122	119	154
S. Afrique CU	3,852	3,800	3,900	4,100	4, 300
Zimbabwe	293	275	263	221	252
Autre Afrique	1,059	1,036	1,048	991	1, 089
Afrique	5,324	5,213	5, 333	5, 431	5,795
Monde	313,915	299,361	310,713	319,630	329,611

Source: World Ethanol Production 2001 By Dr. Christoph Berg July 31st, 2001

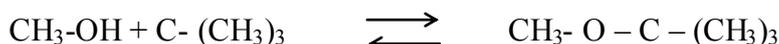


4.2.3 Le MTBE

Le MTBE est une simple molécule de cinq atomes de carbone classé comme alkyl éther. Il a une teneur en oxygène de 18% poids, un indice d'octane de 110 et une tension de vapeur de 8psi⁽⁵⁰⁾.

C'est un additif qui, rajouté à une essence, augmente son indice d'octane, il améliore aussi la combustion parce qu'il contient un atome d'oxygène. De plus, il est miscible en toute proportion à l'essence, à la différence du méthanol ou de l'éthanol.

Le MTBE est obtenu à partir de l'isobutène contenu dans une coupe C₄ et de méthanol, selon la réaction suivante :



Comme charge, on peut faire appel aussi bien à des effluents C₄ de craquage catalytique qu'à des coupes de vapocraquage. Le méthanol pour sa part peut avoir diverses origines : gaz naturel, naphta, résidu pétroliers, charbon, lignite, gazéification directe de la biomasse. Le schéma de principe de synthèse du MTBE⁽²⁰⁾ est représenté par la figure 6.

Ce produit (MTBE), est devenu le composant majeur des essences aux U.S.A, ces 15 dernières années, il est utilisé dans les essences reformulées suite aux instructions du C.A.A.⁽⁵⁰⁾.

4.2.3.1 Avantages du MTBE

L'usage du MTBE dans la formulation des carburants présente de nombreux avantages :

- Grâce à l'effet de dilution, le recours du MTBE permet tout d'abord aux raffineurs de réduire les concentrations des composants indésirables que sont le benzène, les autres aromatiques et les composés soufrés.
- L'incorporation du MTBE permet de compenser partiellement la perte d'indice d'octane liée aux contraintes de raffineries qui seraient nécessaires pour réduire les teneurs en aromatiques, soufres et oléfines des carburants.
- Il peut être transporté aussi bien par pipeline que par bateau, par train ou par citerne.
- Son oxygène permet de réduire les émissions de monoxyde de carbone.

En effet, l'expérience américaine montre⁽³⁵⁾ que, l'introduction du MTBE dans les essences reformulées depuis 1990 a réduit de 15% au moins les émissions de polluants automobiles (CO, CO_x...).

Aussi, le MTBE est devenu un composant classique des essences. Il a pris beaucoup d'importance aux USA. Dans le même temps, de nombreux projets⁽⁴⁴⁾ de production du MTBE apparaissent dans le monde (tableau 10).

Tableau 10 : Projets annoncés en 1996

Continents	Nombre	Capacité (t)
Amérique du Nord	2	650 000
Amérique centrale et du Sud	17	3 870 000
Europe de l'Ouest	5	1 710 000
Europe de l'Est	11	1 280 000
Moyen Orient	7	3 830 000
Asie -Pacifique	18	1 840 000
Afrique	2	Inconnues
Total	62	13 180 000

Source : Actualités des hydrocarbures, mars 2001

Les pays producteurs les plus importants de MTBE ont une capacité voisine de 600,000 t/an pour chacun d'entre eux 70% de la production de MTBE seraient consommés en Europe et aux Etats-Unis⁽²⁸⁾.

4.2.3.2 Inconvénients du MTBE

Le principal impact environnemental de cette molécule est la contamination des eaux de surface et des nappes phréatiques qu'ils rendent inconsommables de par le goût et l'odeur⁽³⁵⁾.

En effet, les propriétés physico-chimiques du MTBE (Forte solubilité dans l'eau, faible adsorption dans les sels, très faible biodégradabilité) s'expliquent qu'il soit facilement entraîné par les eaux de pluie et de ruissellement dans les rivières et les eaux souterraines, et qu'il puisse s'y accumuler⁽⁴¹⁾.

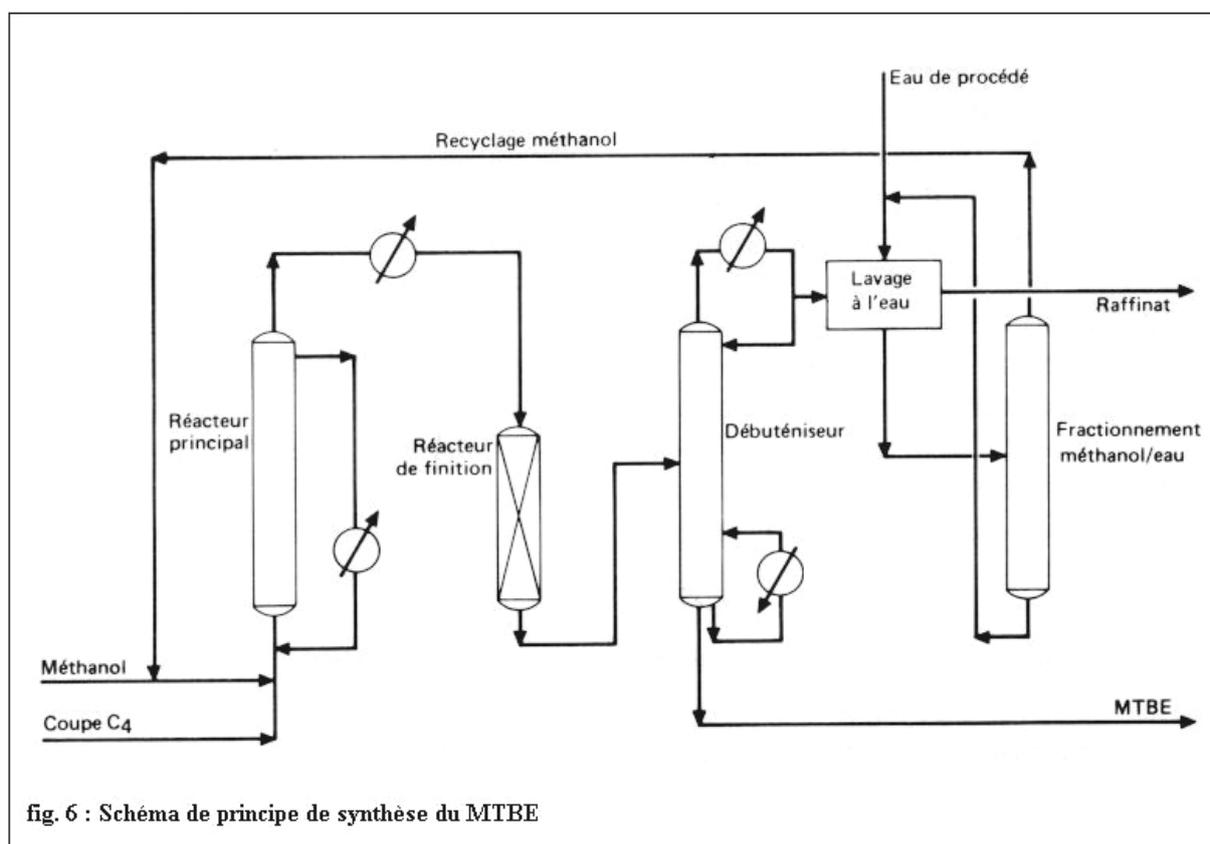


fig. 6 : Schéma de principe de synthèse du MTBE

4.3 Conditions d'incorporation de produits oxygénés

Le méthanol, l'éthanol, l'alcool isopropylique, l'alcool butylique, l'alcool butylique secondaire, l'alcool tertiobutylique (TBA), l'alcool isobutylique et les autres monoalcools dont le point final de distillation n'est pas supérieur au point final de distillation fixé par les

spécifications administratives respectives de l'essence, du supercarburant et du supercarburant sans plomb, ainsi que le méthyltertiobutyléther (MTBE) et le tertioamylméthyléther (TAME), l'éthyltertiobutyléther (ETBE) et les autres éthers dont le point final de la distillation n'est pas supérieur au point final de distillation fixé par les spécifications administratives respectives de l'essence, du supercarburant et du supercarburant sans plomb et dont les molécules contiennent cinq ou plus d'atomes de carbone sont des composés oxygénés organiques que l'on peut actuellement utiliser comme composants de carburants de substitution et/ou agents stabilisateurs respectivement pour l'essence, le supercarburant et le supercarburant sans plomb. Des mélanges de ces composés sont également acceptables.

L'expression « agents stabilisants » se réfère à certaines substances qui sont ajoutées pour faciliter la prévention de la séparation de la phase des mélanges carburants/composants de carburants de substitution⁽⁴⁵⁾.

4.4 Composition des mélanges

Les taux limites d'incorporation (exprimés en volume) des composés oxygénés organiques dont l'adjonction est autorisée dans l'essence, le supercarburant ou le supercarburant sans plomb sont indiqués dans le tableau ci-après⁽⁴⁵⁾.

Tableau 11 : Taux limites d'incorporation des composés oxygénés organiques

Composés	Taux limites d'incorporation (% vol)
Méthanol : des agents stabilisateurs adéquats doivent être ajoutés	3
Ethanol absolu *	5
Alcool isopropylique	5
Alcool tertiobutylique	7
Alcool isobutylique	7
Ethers contenant cinq ou plus d'atomes de carbone par molécule	15

* La teneur en eau doit être inférieure à 3000 ppm en masse



Partie expérimentale

Première partie

Formulations de super carburants par ajout de composés oxygénés

Malgré les menaces de pollution, la perte du marché extérieure en matière de carburants, l'Algérie continue toujours à produire des essences qui ne répondent pas aux spécifications imposées à travers le monde.

Dans le but d'adapter nos carburants aux normes internationales actuelles et regagner nos parts de marché extérieur d'une part et dans le souci de diminuer la pollution qui menace nos villes d'autre part, nous nous proposons dans cette première partie de l'étude de reformuler des essences super sans plomb en introduisant deux nouvelles bases : le MTBE et l'éthanol.

Les principales spécifications recherchées sont :

- La densité (d_4^{15}) qui doit être comprise entre 0.73 et 0.78 ;
- La pression de vapeur qui doit être au maximum égale à 60 kPa ;
- L'indice d'octane qui doit être supérieur ou égale à 95 ;
- La teneur en aromatiques ne dépassant pas les 42%.

Pour ce faire nous avons opté pour les bases d'essences de la Raffinerie d'Alger et de la Raffinerie de Skikda :

- La raffinerie d'Alger car elle produit actuellement des supercarburants avec une teneur en plomb qui avoisine parfois les 0.6g/l.
- La raffinerie de Skikda car celle-ci fabrique des supercarburants sans plomb mais la teneur en aromatiques est de l'ordre de 70%.

Pour se faire, une série de combinaisons entre les différentes bases disponibles a été effectuée.

Avant de procéder aux mélanges proprement dits, un calcul statistique en utilisant les règles de mélanges a été effectué, et sur la base des résultats obtenus en concordance avec les spécifications à atteindre, on fait les mélanges de bases.

Une caractérisation physico-chimique détaillée des bases avant recombinaison ainsi que celle des essences reformulées à l'aide d'essais normalisés (voir annexes) a été effectuée.

1.1 Caractérisation des supercarburants commercialisés par Alger et Skikda

Dans une première étape nous avons caractérisé les essences commercialisées par les raffineries sélectionnées pour notre étude à savoir Alger et de Skikda, les résultats obtenus serviront de référence pour les essences reformulées au laboratoire, ces dernières doivent égaler les mêmes caractéristiques sinon les dépasser.

Les caractéristiques ainsi obtenues sont illustrées dans le tableau 12.

Tableau 12 : Caractéristiques des supercarburants commercialisés par la raffinerie d'Alger et de Skikda

Caractéristiques	Essence	Essence
	“Super” Raf. Alger	“Super sans plomb” Raf. Skikda
Densité à 15°C	0.7548	0.7721
Indice de réfraction à 20°C	1.4365	-
Point d'aniline (°C)	19	-
TVR (kPa)	66.3	51.9
Teneur en soufre (ppm)	0.1	3.0
Teneur en plomb (g/l)	0.4	Traces
Indice d'octane NOR	96	95
Corrosion à la lame de cuivre	1a (négatif)	1a (négatif)
Distillation ASTM : (°C)		
10% (vol.)	57	60
50% (vol.)	109	112
95% (vol.)	174	173
PF	190.4	185
Résidu (% vol.)	1	0.5
Analyse chromatographique :		
n. paraffines (%poids)	19.1	13.1
Iso. Paraffines (%poids)	41.2	14.8
Naphtènes (%poids)	12.2	8.5
Aromatiques (%poids)	27.9	63.1
Olé fines (%poids)	-	0.6
Masse molaire	99	97

• **Essence "Super" de la raffinerie d'Alger**

La teneur en aromatiques est relativement faible et répond aux spécifications internationales (max. 42%) cela est dû au fait que le platformat de la Raffinerie d'Alger a un indice d'octane bas (89 à 90) car sa teneur en composés aromatiques (hydrocarbures précurseurs d'octane) est faible. Pour compenser la perte en octane due à la mauvaise qualité du platformat, la raffinerie d'Alger rajoute du plomb et dans ce cas sa teneur égale les 0.4g/l, valeur jugée intolérable par les normes actuelles qui visent une suppression totale du plomb.

• **Essence "Super sans plomb" de la raffinerie de Skikda**

Contrairement à la super de la raffinerie d'Alger, celle de Skikda ne contient pratiquement pas de plomb, mais la teneur en aromatiques est trop élevée cela est dû à l'ajout dans la formulation, de produits aromatiques tels que les aromatiques lourds (voir annexes) et le toluène rajouté à cela, la forte concentration en aromatiques du platformat pour atteindre l'indice d'octane recherché (min.95).

Des résultats obtenus en analysant les deux essences, nous pouvons conclure que les super carburants formulés actuellement et commercialisés par les deux raffineries ne répondent pas aux spécifications actuelles imposées par le marché international.

1.2 Caractérisation des bases utilisées dans les formulations

Pour fabriquer les supercarburants cités précédemment, nos deux raffineries ont recours à des bases qui, une fois mélangées entre elles avec des proportions bien définies dans la section dite « pool essences » nous donnent des essences finies commercialisables.

Dans les tableaux 13 et 14, nous avons donné les spécifications des bases utilisées dans les raffineries d'Alger et de Skikda pour la formulation de supercarburants. En effet la raffinerie d'Alger utilise le platformat produit, issu du platforming catalytique, l'essence SR et le solvant léger, obtenues de la distillation atmosphérique du pétrole brut. La raffinerie de Skikda quant à elle, utilise une variété de bases qui sont le platformat, le naphta A produit équivalent au solvant léger de la raffinerie d'Alger, l'isopentane provenant de l'unité de topping ou de platforming et les aromatiques lourds produits de l'unité des BTX.

Tableau 13 : Caractéristiques des bases de la Raffinerie d'Alger

Caractéristiques	Platformat	Essence SR	Solvant léger
Densité à 15°C	0.7705	0.6365	0.7071
Indice de réfraction à 20°C	1.4455	1.3690	1.4012
Point d'aniline (°C)	19	32.6	57.3
TVR (kPa)	34.75	116.4	26.1
Corrosion à la lame de cuivre	1a (négatif)	1a (négatif)	1a (négatif)
Teneur en soufre (ppm)	-	13.4	20.9
NOR	90	69	64
Distillation ASTM :			
PI (°C)	46	25	68
PF (°C)	196	83	130
Résidu (% vol)	1	0.3	0.7
Pertes (% vol)	0.7	3.3	0.7
Analyse Chromatographique :			
n. paraffines (%pds)	14.0	53.8	33.2
Isoparaffines (%pds)	46.6	40.4	38.2
Naphtènes (%pds)	11.9	4.9	25.7
Aromatiques (%pds)	26.5	0.9	2.9
Oléfines (%pds)	1.4	0	0
Masse molaire	103	74	95

Tableau 14 : Caractéristiques des bases de la Raffinerie de SKIKDA

Caractéristiques	Platformat	Isopentane	Naphta A	Aromatiques lourds
Densité à 15°C	0.7940	0.6300	0.6979	0.8801
Indice de réfraction à 20 °C	1.4598	-	1.3862	1.5078
TVR (kPa)	26.4	202.2	55.5	6.1
Soufre (ppm)	-	-	1.5	1.5
NOR	97.2	91.2	66.9	109.6
Distillation ASTM				
PI (°C)	47	-	41	157
PF (°C)	191	-	105	231
Résidu (%vol)	1	-	0.5	1.2
Pertes (%vol)	0.7	-	1	0.1
Analyse Chromatographique				
n. paraffines (%pds)	9.5	-	68.1) 0.04
Isoparaffines (%pds)	19.8	-	-	
Naphtènes (%pds)	2.5	-	28.6	
Aromatiques (%pds)	67.6	-	3.3	
Oléfines (%pds)	0.6	-	-	-
Masse molaire	99	-	83	-

1. La raffinerie de Skikda produit de l'essence 'super sans plomb' en dopant le platformat issu du reforming catalytique de naphta, d'isopentane, d'aromatiques lourds ainsi que de toluène.
2. La raffinerie d'Alger quant à elle dans son 'pool essence', et pour produire des essences super dont les caractéristiques sont citées précédemment, le platformat, l'essence SR, le solvant léger ainsi que le plomb tetraéthyl y sont mélangés.

Le platformat de la raffinerie de Skikda possède un indice d'octane élevé par rapport à celui de la raffinerie d'Alger. Toutefois la teneur en soufre des deux bases en l'occurrence l'essence SR et le solvant léger est relativement élevée vue que ces dernières peuvent servir de charges pour le reforming sachant que ce procédé utilise un catalyseur. Tandis-que pour la 'section pool' essence ça ne pose pas de problème étant donné qu'un effet de dilution par le platformat a lieu.

1.3 Reformulations des essences

1.3.1 Reformulations par introduction du MTBE

Sur la base des performances à atteindre et des résultats de calculs statistiques obtenus, des mélanges ont été réalisés au laboratoire.

Le calcul statistique est basé sur le critère d'additivité des caractéristiques les plus importantes que soient la densité, la TVR et le NOR.

La préparation des essences est la partie la plus importante, elle s'est effectuée en plusieurs séries de mélanges et cela par l'utilisation des différentes bases des deux Raffineries avec incorporation de différentes proportions de MTBE.

Dans un premier lieu chaque raffinerie a été traitée séparément, dans un second lieu et dans le but de rectifier les formulations jugées non satisfaisantes précédemment, des recombinaisons à partir des bases appartenant aux deux raffineries ont été effectuées.

Avant l'incorporation du nouveau produit à savoir le MTBE, une caractérisation physico-chimique de ce dernier a été effectuée comme le montre le tableau 15.

Tableau 15: Caractéristiques du MTBE

Caractéristiques	Résultats
Densité à 15°C	0.7431
Indice de réfraction à 20 °C	1.3752
TVR (kPa)	56
Teneur en soufre (ppm)	-
NOR	110.8
Pureté (%)	98.8

Le MTBE présente une caractéristique très recherchée pour l'essence en l'occurrence le NOR dont la valeur avoisine les 111. Le degré de pureté jugé bon a été évalué par une analyse chromatographique en phase gazeuse. La TVR est relativement élevée.

1.3.1.1 Première série de reformulations

Dans cette première série de mélanges, nous avons utilisé les bases de la raffinerie d'Alger à savoir le platformat, l'essence SR et le solvant léger auxquelles nous avons additionné la nouvelle base qui est le MTBE avec différentes concentrations (voir annexes).

Le plomb tétraéthyle a été évidemment supprimé des formulations.

Tableau 16 : Caractéristiques des essences reformulées de la première série

Caractéristiques	1	2	3	4	5
Densité à 15°C	0.7436	0.7426	0.7432	0.7446	0.7424
TVR (kPa)	46.9	53.2	51.7	53.3	50.5
NOR	82.5	84.9	85.2	86.0	84.0
Indice de réfraction à 20°C	1.4206	1.4169	1.4196	1.4247	1.4188
Teneur en soufre (ppm)	4.4	4.5	6.5	3.2	5.5
Teneur en aromatiques (%vol)	31.46	29.89	30.23	31.22	30.23
Teneur en benzène (%vol)	2.23	2.13	2.13	2.16	2.16
Teneur en oléfines (%vol)	3.2	3.5	3.4	3.3	3.1
Teneur en saturés (%vol)	65.3	66.6	66.3	65.5	66.7

Les valeurs de TVR, de densité et de teneur en aromatiques sont dans les normes régissant un supercarburant. Toutefois les résultats ne sont pas concluants vis à vis du NOR comme le montre le tableau 16. Cette non conformité est due spécialement à la qualité du platformat qui possède un indice d'octane trop bas.

Pour corriger cette anomalie, dans les mélanges 6 à 9 du tableau 17, nous avons gardé les mêmes bases (SR, solvant léger et MTBE) mais le platformat Alger a été remplacé par celui de Skikda (voir annexes) qui présente un indice d'octane plus intéressant (NOR=97.2).

Ce cas de figure a été envisagé pour prévoir un éventuel revamping de l'unité de platforming de la raffinerie d'Alger et donc amélioration de la qualité du platformat actuel.

Les concentrations en MTBE varient entre 10 et 20%, par contre, et dans le souci de minimiser la teneur en aromatiques, les concentrations en platformat ont été choisies les plus faibles possibles (voir annexes).

Pour le cas des essences 10 et 11, en plus de la substitution précédente, une très faible quantité d'aromatiques lourds (5%) a été rajoutée (voir annexes).

En effet les résultats se sont nettement améliorés (tableau 17).

Tableau 17 : Suite des caractéristiques des essences reformulées de la première série (substitution du platformat Alger par celui de Skikda)

Caractéristiques	6	7	8	9	10	11
Densité à 15°C	0.7600	0.7618	0.7615	0.7702	0.7648	0.7509
TVR (kPa)	50.2	49.4	50.4	41.6	53.7	61.9
NOR	95.0	94.3	94.0	95.2	95.3	93.0
Indice de réfraction à 20°C	1.4281	1.4358	1.4329	1.4354	1.4311	1.4248
Teneur en soufre (ppm)	3.8	3.8	1.8	2.1	-	-
Teneur en aromatiques (%vol)	40.15	42.51	42.56	50.42	35.04	34.21
Teneur en benzène (%vol)	3.68	3.88	3.85	4.08	4.16	3.12
Teneur en oléfines (%vol)	3.6	3.4	3.7	3.8	3.9	2.7
Teneur en saturés (%vol)	56.3	54.1	53.8	50.2	61.1	63.0

Les valeurs de densité et de TVR ainsi que la teneur en soufre répondent bien aux spécifications recherchées.

La teneur en soufre est une propriété très importante des essences, elle ne doit pas dépasser les 100 ppm mais, comme les bases utilisées dans la formulation contiennent des faibles teneurs en soufre, en plus de l'effet de dilution par le MTBE, le problème ne se pose pas pour les essences finies.

Nous remarquons aussi que la substitution du platformat de la raffinerie d'Alger par celui de Skikda a nettement amélioré la propriété antidétonante des essences. En effet le NOR dont la valeur maximale était de 85 (tableau 16), et est passée à 95 dans les essences présentées dans le tableau 17.

La teneur en aromatiques reste tolérable (max. 42%), sauf pour l'essence 9 où la teneur en aromatiques est relativement élevée.

L'essence 11, présente un faible taux d'aromatiques seulement l'indice d'octane ne répond pas aux spécifications cela est dû à un apport faible en MTBE (voir annexes).

De cette première série de préparations nous pouvons conclure que les essences 6 et 10 sont les meilleures reformulations car ils présentent toutes les spécifications requises pour un supercarburant, néanmoins la teneur en benzène reste relativement élevée.

1.3.1.2 Deuxième série de reformulations

(bases de Skikda)

Pour cette série nous avons utilisé uniquement les bases de la Raffinerie de Skikda additionnées de MTBE.

- **Série A : Suppression totale des aromatiques lourds dans les reformulations**

Comme nous l'avons signalé précédemment, pour fabriquer un 'supercarburant sans plomb', la raffinerie de Skikda utilise une panoplie de bases parmi lesquelles les aromatiques lourds.

Pour cette nouvelle série, et dans le souci d'améliorer la qualité de ces essences qui présentent actuellement une forte teneur en aromatiques ($\approx 70\%$), nous avons supprimé l'apport de ces derniers et minimiser l'apport en platformat (produit riche en aromatiques) dans les formulations (voir annexes), tout en respectant les spécifications actuelles d'un supercarburant.

Les concentrations en MTBE sont de 15% (concentration maximale).

Les résultats des expériences sont donnés dans le tableau 18.

Tableau 18 : Caractéristiques des essences reformulées de la 2^{ème} série : Série A

Caractéristiques	12	13	14
Densité à 15 °C	0.7592	0.7642	0.7659
TVR (kPa)	50	53	51.8
NOR	92.6	95.0	96.3
Indice de réfraction à 20 °C	1.4080	1.4352	1.4322
Teneur en soufre (ppm)	1.2	1.0	-
Teneur en aromatiques (% vol)	44.33	44.04	45.82
Teneur en benzène (% vol)	4.02	3.96	4.03
Teneur en oléfines (%vol)	3.7	3.8	3.1
Teneur en saturés (%vol)	52.0	52.2	51.1

D'après le tableau 18, les valeurs de densités, de TVR ainsi que les teneurs en soufre sont dans les normes.

Pour pratiquement la même concentration en aromatiques nous avons pour l'essence 13, un meilleur indice d'octane et cela à du à une concentration en MTBE supérieure à celle de l'essence 12 (voir annexes).

On peut conclure qu'en supprimant les aromatiques et en les substituant par le MTBE on a une nette amélioration des caractéristiques des essences reformulées. En effet la teneur en aromatiques a diminué pratiquement de moitié (comparée à l'essence commercialisée actuellement) jusqu'à se rapprocher des spécifications actuelles (42% max.). Toutefois la teneur en benzène reste toujours élevée.

D'après ce qui précède, on peut conclure que la concentration en aromatiques dans les essences est directement liée à l'apport en platformat, idem pour la concentration en benzène.

• **Série B : Maintient des aromatiques lourds**

Dans cette série nous avons gardé les mêmes composants de formulation utilisés actuellement dans le pool essence de Skikda y compris les aromatiques lourds, la seule différence est que nous avons introduit un nouveau composant qui est le MTBE avec une concentration maximale de 15%. Pour contrebalancer la teneur en aromatiques, nous avons minimisé l'apport en platformat à la valeur la plus basse possible (voir annexes).

Le but recherché est de ne pas perturber le fonctionnement actuel du pool essence et de respecter les formulations adoptées par Skikda.

Les résultats obtenus se résument dans le tableau 19.

Tableau 19 : Caractéristique des essences reformulées de la série B

Caractéristiques	15	16	17	18
Densité à 15 °C	0.7638	0.7698	0.7642	0.7688
TVR (kPa)	47.3	46.3	51.7	52.4
NOR	94.0	95.6	95.0	97.1
Indice de réfraction à 20 °C	1.4330	1.4350	1.4340	1.4341
Teneur en aromatiques (% vol)	43.64	47.04	44.82	47.38
Teneur en benzène (% vol)	3.14	3.33	3.60	3.78
Teneur en oléfines (%vol)	3.0	2.9	2.9	2.9
Teneur en saturés (%vol)	53.4	50.0	52.3	49.8

Nous constatons qu'avec l'adjonction de MTBE nous avons un effet de dilution considérable. Les essences 16, 17, et 18 présente une bonne valeur d'indice d'octane ; néanmoins l'essence 17 présente les meilleures spécifications toutes confondues.

Toutefois malgré la diminution de l'apport en platformat (produit riche en aromatiques), la teneur en aromatiques reste élevée par rapport à la série A sauf pour l'essence 17 où la concentration avoisine celle de la série A. Cela est du à l'ajout des aromatiques lourds dans les formulations.

Le benzène quant à lui a diminué dans cette série de formulation cela est du à la diminution de l'apport en platformat où il se trouve concentré.

De ce qui précède, on peut dire que le gain en NOR suite à l'ajout des aromatiques lourds est très faible comparé à celui apporté par le MTBE. En effet, l'ajout des aromatiques ne fait qu'augmenter la concentration en aromatiques dans les essences.

Nous pouvons conclure qu'avec la formulation actuelle de Skikda, nous pouvons avoir des essences de meilleure qualité en introduisant seulement un nouveau produit qui est le MTBE.

1.3.1.3 Troisième série de reformulations

(Comment résoudre le problème du platformat de la raffinerie d'Alger ?)

Comme nous l'avons constaté précédemment, les essences reformulées à partir des bases de la raffinerie d'Alger numérotées de 1 à 5 (tableau 16) présentaient un indice d'octane très bas, causé principalement par la qualité du platformat de la raffinerie d'Alger dont le NOR est de 90.

Pour y remédier, nous avons préparé des mélanges en gardant les mêmes bases de la raffinerie d'Alger et le manque à gagner en indice d'octane, sera compensé par un faible apport en aromatiques lourds produits par la raffinerie de Skikda, ainsi que du MTBE en maintenant une concentration maximale de 15% (voir annexes).

Les résultats ainsi obtenus sont présentés dans le tableau 20.

Tableau 20 : Caractéristiques des essences reformulées de la 3^{ème} série

Caractéristiques	19	20
Densité à 15 °C	0.7746	0.7739
TVR (kPa)	42.0	43.5
NOR	95.0	95.0
Indice de réfraction à 20 °C	1.4392	1.4360
Teneur en soufre (ppm)	3.3	3.5
Teneur en aromatiques (% vol)	46.44	46.59
Teneur en benzène (%vol)	2.13	2.04
Teneur en oléfines (%vol)	3.4	3.3
Teneur en saturés (%vol)	50.2	50.1

Comparés aux résultats précédents (voir tableau 16), l'indice d'octane s'est nettement amélioré avec l'ajout du MTBE, le taux des aromatiques a légèrement augmenté et reste légèrement supérieur aux spécifications (42%). Néanmoins, la teneur en benzène dans cette série reste la plus basse comparées aux résultats des formulations précédentes.

La TVR est relativement basse mais elle peut être ajustée avec un faible apport de butane. Le reste des caractéristiques répond bien aux spécifications.

Le problème de la raffinerie d'Alger, posé actuellement par la qualité du platformat, peut être résolu en rajoutant du MTBE et une faible quantité d'aromatiques lourds disponibles à la raffinerie de Skikda, et de ce fait, l'essence plombée disparaîtra carrément de cette raffinerie.

Malgré la teneur en aromatiques qui est légèrement élevée, le plomb reste le polluant majeur comparé à ces derniers.

1.3.1.4 Caractérisation des courbes de distillation des 20 mélanges élaborés

Nous donnons dans le tableau 21, les résultats des distillations ASTM effectuées sur les 20 essences reformulées.

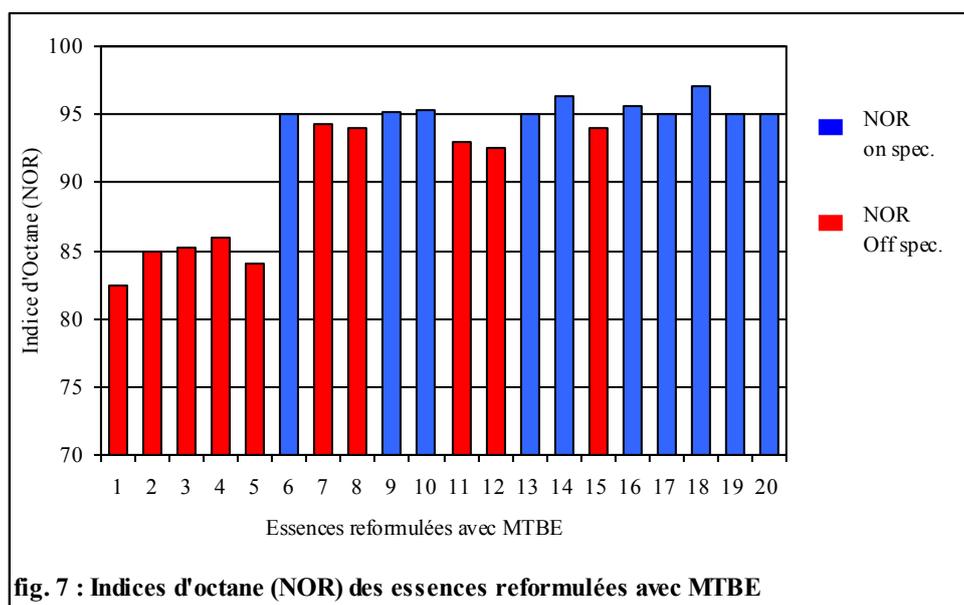
Tableau 21 : Résultats des distillations ASTM des 20 mélanges élaborés

%vol	Limite																				
	max. selon Spec. (°C)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
10	70	63	61	60	61	61	63	61	60	65	60	53	62	60	60	58	59	59	59	67	68
50	140	94	89	89	92	91	87	92	92	97	93	85	91	91	93	92	96	93	94	111	109
95	195	172	172	176	178	173	168	167	168	166	169	166	169	169	164	170	171	168	168	175	176
PF	205	186	187	187	188	187	181	183	184	186	190	182	184	186	185	194	195	190	189	198	201

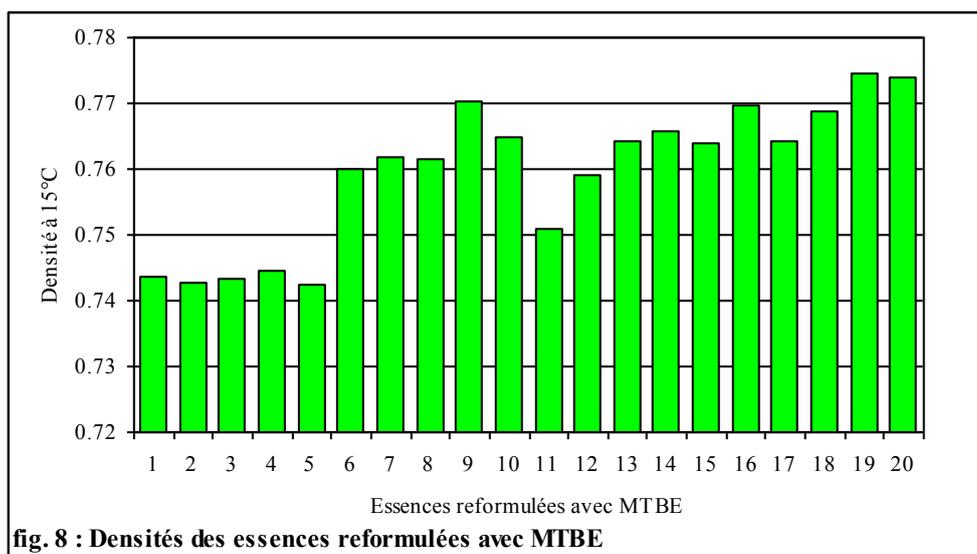
Les pourcentages volumiques correspondants aux points 10, 50, 95% et les points finaux de la distillation ASTM répondent bien aux normes du moment que les valeurs obtenues sont toutes inférieures aux limites maximales imposées par les spécifications. Les courbes de distillations ASTM de chaque essence reformulée sont illustrées dans les annexes.

1.3.1.5 Synthèse

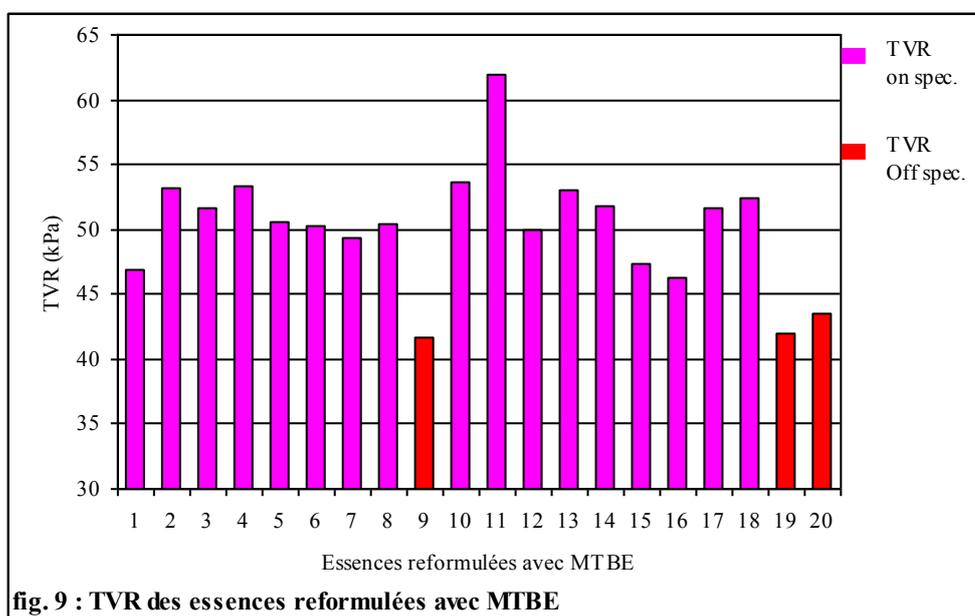
Pour mieux évaluer les résultats des formulations donnés précédemment, nous avons illustré ces derniers dans des graphiques (fig.7, fig.8, fig.9, fig.10, fig.11).



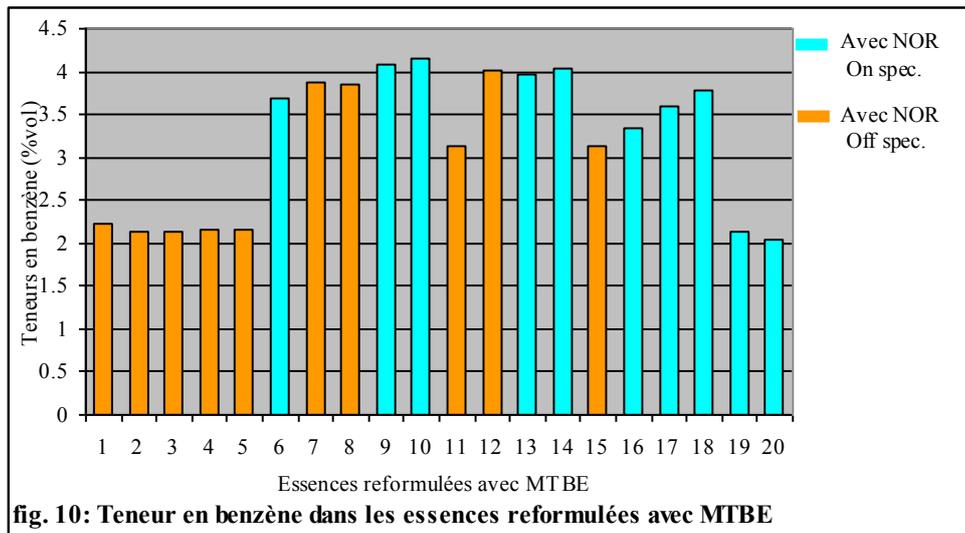
D'après la figure 7, on voit que sur les 20 essences reformulées avec ajout de MTBE, dix (10) essences présentaient de bons indices d'octanes. La valeur minimale enregistrée est de 95.



Les densités des essences reformulées sont toutes dans les normes (0.73-0.78). Cette propriété a été calculée avant d'effectuer les mélanges (calcul statistique) et confirmée par des mesures au laboratoire.



Les essences 9, 19 et 20 présentent de faibles TVR comparées aux restes des essences, cela peut être corrigé en rajoutant du butane ou de l'essence SR. Quant aux autres valeurs de TVR elles restent dans les normes.



Les teneurs en benzène, comparées aux normes sont relativement élevées, les teneurs les plus faibles enregistrées sont de l'ordre de 2%.

En effet, on enregistre avec les essences ayant un indice d'octane supérieur ou égal à 95 des teneurs en benzène comprises entre 3 et 4% sauf pour les essences 19 et 20 qui présentent les plus faibles teneurs tout en ayant des NOR élevés : cela est dû à l'utilisation dans ces formulations du platformat de la raffinerie d'Alger qui présente une faible teneur en benzène comparé à celui de Skikda.

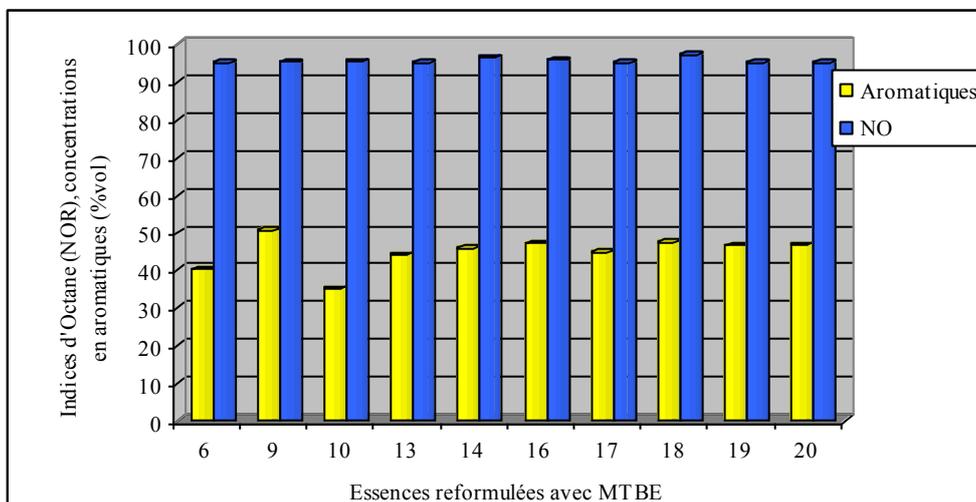


fig. 11: Concentration en aromatiques dans les essences reformulées avec MTBE et dont les NOR répondent aux spécifications

La figure 11 montre que la teneur en aromatiques oscille entre 30 et 45% en moyenne, elle reste toutefois basse comparée aux essences de référence dont la concentration en aromatiques avoisine les 70%.

Rappelons que la concentration actuelle maximale admise est de 42%.

1.3.1.6 Conclusion

L'introduction du MTBE dans la formulation des essences élaborées à partir des bases de la raffinerie d'Alger et de la raffinerie de Skikda permet d'obtenir des carburants de bonne qualité qui peuvent permettre au pays de reconquérir le marché international.

Mises à part, les essences reformulées de 1 à 5 et dont l'indice d'octane est bas, nous avons pu élaborer des formulations dont les spécifications se rapprochent et parfois égalisent celles imposées par le marché international actuel.

Le platformat de la raffinerie d'Alger qui pose actuellement des problèmes dans la formulation des super carburants, peut être dopé avec une faible concentration en aromatiques lourds (10 à 12%) disponibles à la raffinerie de Skikda et du MTBE pour donner une essence sans plomb répondant aux spécifications actuelles et se débarrasser d'une façon définitive de l'essence plombée.

Quant aux problèmes des essences sans plomb de la raffinerie de Skikda à savoir la forte teneur en aromatiques, il peut être résolu en ajoutant du MTBE avec des concentrations allant de 12 à 15% et minimisant l'apport en platformat et supprimer totalement l'apport en aromatiques lourds. En effet la concentration en aromatiques qui avoisinait les 70%vol est passée à 45% voir même 30%vol.

Une diminution de la sévérité du platforming est recommandée afin de baisser encore la teneur en aromatiques et en benzène.

De toutes les reformulations effectuées (20), nous pouvons conclure que les essences 6, 10, 13,17, 19 et 20 sont les meilleures car elles possèdent les caractéristiques optimales recherchées pour un supercarburant.

1.3.2 Reformulations par introduction de l'éthanol

Dans cette nouvelle série de reformulations, un autre produit oxygéné a été rajouté aux bases essences des raffineries d'Alger et de Skikda et cette fois-ci il s'agit de l'éthanol.

Le protocole de préparation des mélanges est identique à celui du MTBE excepté la concentration en éthanol qui ne doit pas dépasser les 5% (voir partie théorique tableau 11).

Avant de procéder aux mélanges, une caractérisation de l'éthanol utilisé dans les formulations a été effectuée, les résultats sont portés sur le tableau 22.

Tableau 22: Caractéristiques de l'éthanol

Caractéristiques	Résultats
Densité à 15°C	0.7931
Indice de réfraction à 20 °C	1.3678
TVR (kPa)	15.5
Teneur en soufre (ppm)	-
NOR	106
Pureté (%)	98.8

L'éthanol présente une faible TVR, un NOR légèrement inférieur comparés au MTBE.

Dans cette série de formulations, le platformat utilisé est celui de la raffinerie de Skikda car il présente de meilleures performances que celui de la raffinerie d'Alger.

Les proportions d'éthanol ajoutées varient de 1 à 5% vol.

1.3.2.1 Première série de reformulations

Dans cette première série de mélanges, nous avons utilisé les bases de la raffinerie d'Alger à savoir l'essence SR et le solvant léger, néanmoins le platformat a été substitué par celui de Skikda.

En plus de ces trois bases on rajoute de l'éthanol dont les concentrations sont fixées au maximum de 5% (voir annexes).

Les résultats ainsi obtenus sont les suivants :

Tableau 23 : Caractéristiques des essences reformulées de la première série

Caractéristiques	1	2	3	4	5	6	7
Densité à 15°C	0.7640	0.7755	0.7629	0.7703	0.7738	0.7715	0.7664
TVR (kPa)	58.4	47.2	59.5	55.0	52.7	54.6	56.5
NOR	94.6	95.0	95.0	96.0	95.4	96.3	94.4
Indice de réfraction à 20°C	1.4349	1.4459	1.4338	1.4402	1.4481	1.4410	1.4349
Teneur en soufre (ppm)	2.6	0.8	1.3	0.9	1.7	1.6	2.0
Teneur en aromatiques (% vol)	50.42	53.25	50.58	53.41	53.41	53.43	50.29
Teneur en benzène (% vol)	4.33	4.53	4.32	4.51	4.52	4.50	4.32
Teneur en oléfines (%vol)	0.7	0.7	0.7	0.8	0.8	0.9	0.7
Teneur en saturés (%vol)	48.9	46.0	48.7	45.8	45.8	45.7	49.0

Les essences obtenues dans cette première série de mélange avec introduction d'éthanol présentent une bonne propriété antidétonante, en effet le NO varie 94.4 à 96.3. Néanmoins celles qui répondent aux spécifications actuelles sont les essences 2, 3,4,5, et 6. Les densités et les TVR sont correctes car elles appartiennent au domaine des spécifications imposées.

Dans ces formulations, et dans le souci d'atteindre les spécifications de TVR, densité et NOR nous avons été obligés d'augmenter la concentration en platformat par rapport aux formulations avec MTBE. De ce fait, la concentration en aromatiques reste relativement élevée malgré l'effet de dilution enregistré et qui est de l'ordre de 10%.

Les teneurs en soufre des essences 1 et 7 sont les plus élevées, cela est du à l'apport en solvant léger (voir annexes) dont la teneur en soufre est de l'ordre de 21%. Toute fois elles restent toujours dans l'intervalle de spécifications.

1.3.2.2 Deuxième série de reformulations

Pour remédier au problème de la concentration élevée en aromatiques posé dans la série précédente nous avons introduit l'isopentane en plus de l'éthanol tout en minimisant l'apport en platformat. La concentration de ce dernier est de 5% (voir annexes).

Les résultats ainsi obtenus se résument dans le tableau suivant :

Tableau 24 : Caractéristiques des essences reformulées de la 2^{ème} série

Caractéristiques	8	9
Densité à 15 °C	0.7522	0.7544
TVR (kPa)	59.0	56.5
NOR	86.0	87.6
Indice de réfraction à 20 °C	1.4280	1.4325
Teneur en aromatiques (% vol)	40.88	42.58
Teneur en benzène (%vol)	3.75	3.86
Teneur en oléfines (%vol)	0.5	0.6
Teneur en saturés (%vol)	58.6	56.8

En effet on constate que la teneur en aromatique a nettement diminué et est dans l'intervalle de spécifications 2004, et cela au détriment de la propriété antidétonante qui est devenue médiocre.

Les valeurs de densité et de TVR sont dans l'intervalle des limites imposées par les spécifications.

On peut conclure qu'en rajoutant l'isopentane et l'éthanol, il y a un effet de dilution important vis à vis des aromatiques mais le NOR reste très bas.

Pour améliorer le NOR tout en minimisant l'apport en platformat nous avons introduit en plus de l'isopentane une faible quantité d'aromatiques lourds allant de 5 à 10% (voir annexes). La concentration en éthanol est de 5%. Les essences obtenues présentent les propriétés suivantes :

Tableau 25 : Caractéristiques des essences reformulées de la 2^{ème} série (suite)

Caractéristiques	10	11	12
Densité à 15 °C	0.7651	0.7631	0.7603
TVR (kPa)	58.7	60	58.4
NOR	90.8	90.7	88.0
Indice de réfraction à 20 °C	1.4280		1.4325
Teneur en aromatiques (% vol)	48.37	47.60	43.64
Teneur en benzène (%vol)	3.50	3.76	3.15
Teneur en oléfines (%vol)	0.6	0.6	0.5
Teneur en saturés (%vol)	51.0	51.8	55.9

En effet la propriété antidétonante s'est améliorée, mais elle reste toujours hors spécifications. Toutefois la teneur en aromatique a légèrement augmenté.

La densité et la TVR répondent toujours aux spécifications.

Par rapport à ces deux démarches on peut conclure que la contribution en octane du platformat est meilleure que celle des aromatiques lourds. En effet avec 5% de plus de platformat (cas des formulations de la première série) on gagne plus de 6 points en nombre d'octane.

1.3.2.3 Troisième série de reformulations (bases de la raffinerie de Skikda)

Cette nouvelle série de formulation est composée uniquement des bases de la raffinerie de Skikda auxquelles nous avons additionné l'éthanol à une concentration maximale de 5% (voir annexes).

Pour diminuer la concentration en aromatiques, l'apport en platformat est minimisé (voir annexes).

Les essences obtenues présentent les caractéristiques figurant dans le tableau 26

Tableau 26 : Caractéristiques des essences reformulées de la 3^{ème} série

Caractéristiques	13	14	15	16	17	18	19
Densité à 15 °C	0.7650	0.7596	0.7545	0.7652	0.7550	0.7771	0.7743
TVR (kPa)	44.5	54.1	33.9	58.5	59.3	46	56.0
NOR	92.5	91.0	90.8	93.0	90.0	93.8	95.0
Indice de réfraction à 20 °C	1.4421	1.4405	1.4413	1.4410	1.4350	1.4480	1.4475
Teneur en aromatiques (% vol)	48.09	45.91	45.12	53.27	48.99	44.26	53.64
Teneur en benzène (% vol)	3.43	3.68	3.25	4.27	3.86	3.94	4.21
Teneur en oléfines (%vol)	0.6	0.7	0.5	0.8	0.7	0.7	0.8
Teneur en saturés (%vol)	51.3	53.4	54.4	46.0	50.4	55.1	45.6

Au vu de ces résultats, on constate qu'uniquement l'essence 19 présente un bon indice d'octane, néanmoins la concentration en aromatiques reste élevée malgré l'effet de dilution enregistré.

Les densités sont dans les normes ainsi que les TVR, sauf pour les essences 13 et 15 où la TVR est hors spécifications et cela est dû à l'apport élevé en aromatiques lourds dont la TVR est relativement basse (voir annexes).

1.3.2.4 Caractérisation des courbes de distillation des 19 mélanges élaborés

Une autre caractéristique aussi importante que celles citées précédemment ait été effectuée sur les 19 essences obtenues en utilisant l'éthanol comme nouvelle base et qui est la distillation ASTM. Les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau suivant :

Tableau 27: Résultats des distillations ASTM des 19 mélanges élaborés

% vol	Limite max. selon Spéc. (°C)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
		10	70	54	58	53	54	56	55	54	58	56	58	56	58	57	57	56	58	57
50	140	94	105	95	102	105	103	101	100	100	107	104	105	107	103	103	107	101	111	112
95	195	171	170	170	171	168	170	171	164	164	172	169	170	170	168	170	169	168	167	170
PF	205	185	186	184	188	186	187	185	183	184	193	186	192	195	190	196	192	187	192	193

Les pourcentages volumiques correspondants aux points 10, 50, 95% et les points finaux de la distillation ASTM répondent bien aux normes du moment que les valeurs obtenues sont toutes inférieures aux limites maximales imposées par les spécifications.

Les courbes de distillations ASTM de chaque essence reformulée sont illustrées en annexes.

1.3.2.5 Synthèse

Dans cette partie nous récapitulons les résultats des principales caractéristiques relatives à une essence obtenus avec les reformulations par introduction de l'éthanol en l'occurrence : densité, TVR, indice d'octane (NOR) et concentration en aromatiques.

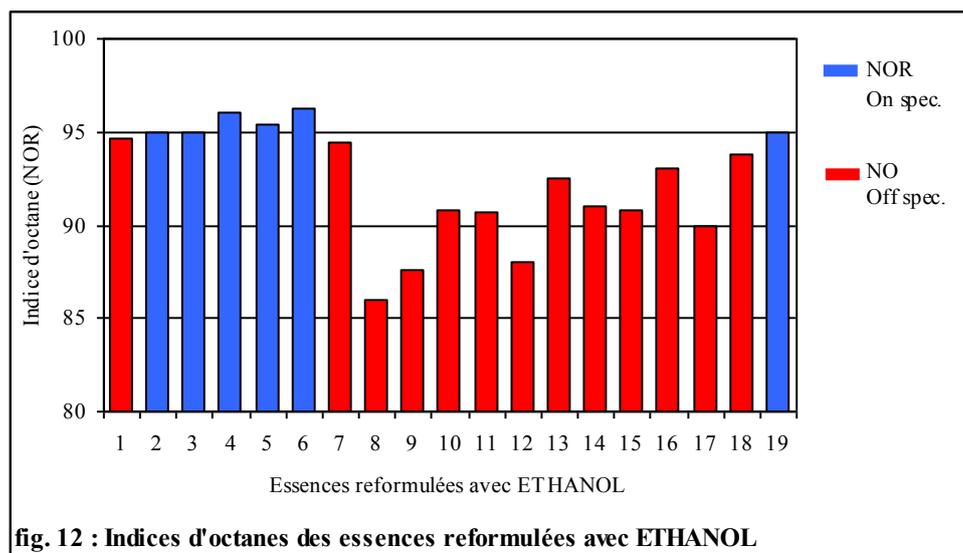


fig. 12 : Indices d'octane des essences reformulées avec ETHANOL

Sur les 19 essences reformulées avec l'éthanol, six (06) présentent des NOR dans les normes c'est à dire avec une valeur au minimum égale à 95 : Les essences en question portent les numéros 2, 3, 4, 5, 6 et 19 comme le montre la figure 12.

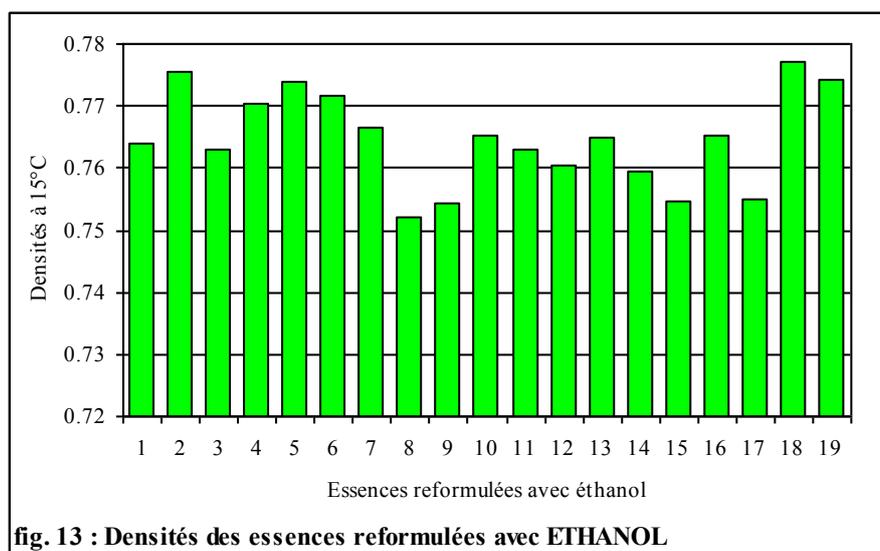
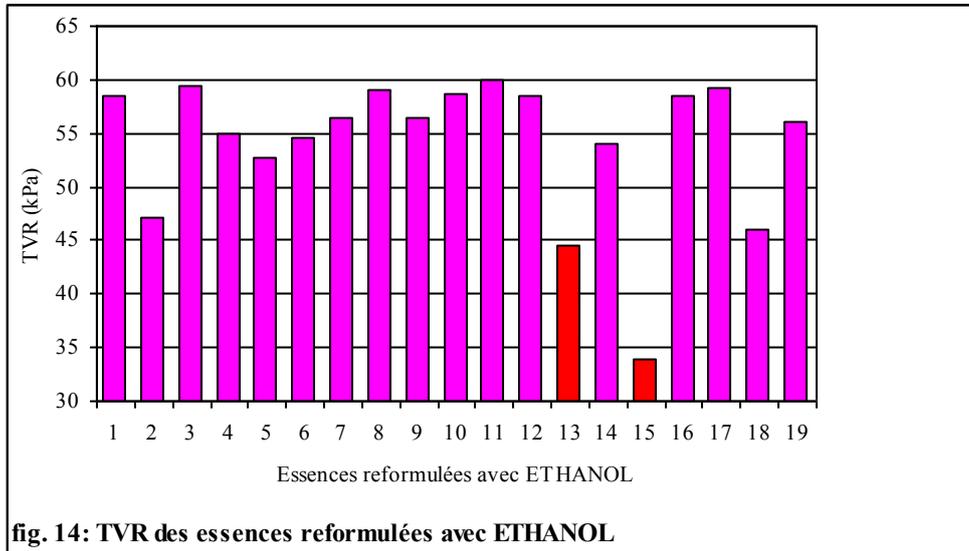
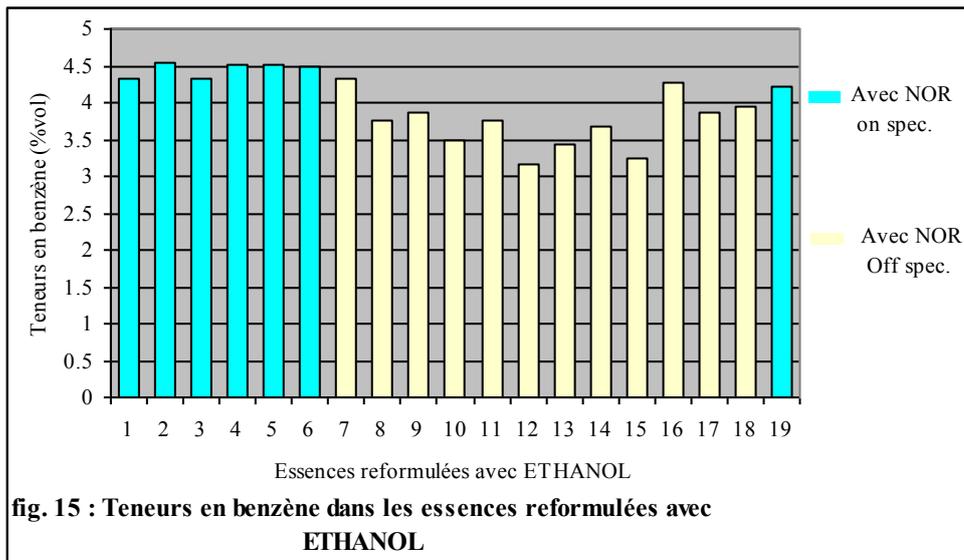


fig. 13 : Densités des essences reformulées avec ETHANOL

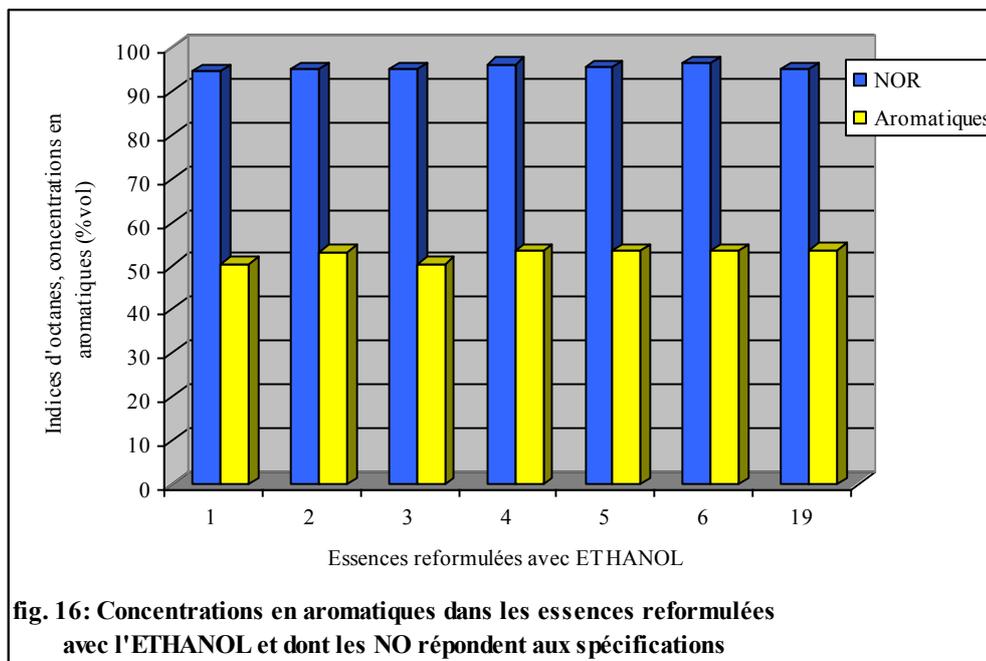
D'après la figure 13, on remarque que toutes les essences reformulées dans cette série présentent de bonnes valeurs de densités c'est à dire appartenant à l'intervalle 073-0.78 imposées par les spécifications actuelles.



Hormis les valeurs de TVR des essences 13 et 15 qui sont hors spécifications (fig.14), le reste des valeurs est dans les normes. Les valeurs de TVR sont basses dans ces deux cas, cela est du probablement à l'apport en aromatiques lourds qui est relativement élevé dans ces essences.



Avec des essences ayant une bonne propriété antidétonante autrement dit des valeurs de NOR élevées avec une valeur minimale de 95, la concentration en benzène est relativement élevée et dépasse les 4%vol.



La figure 16 révèle qu'avec des reformulations à l'aide de l'éthanol, la concentration en aromatiques reste toujours élevée malgré l'effet de dilution apporté par ce dernier. En effet la valeur minimale enregistrée est de 50% vol.

1.3.2.6 Conclusion

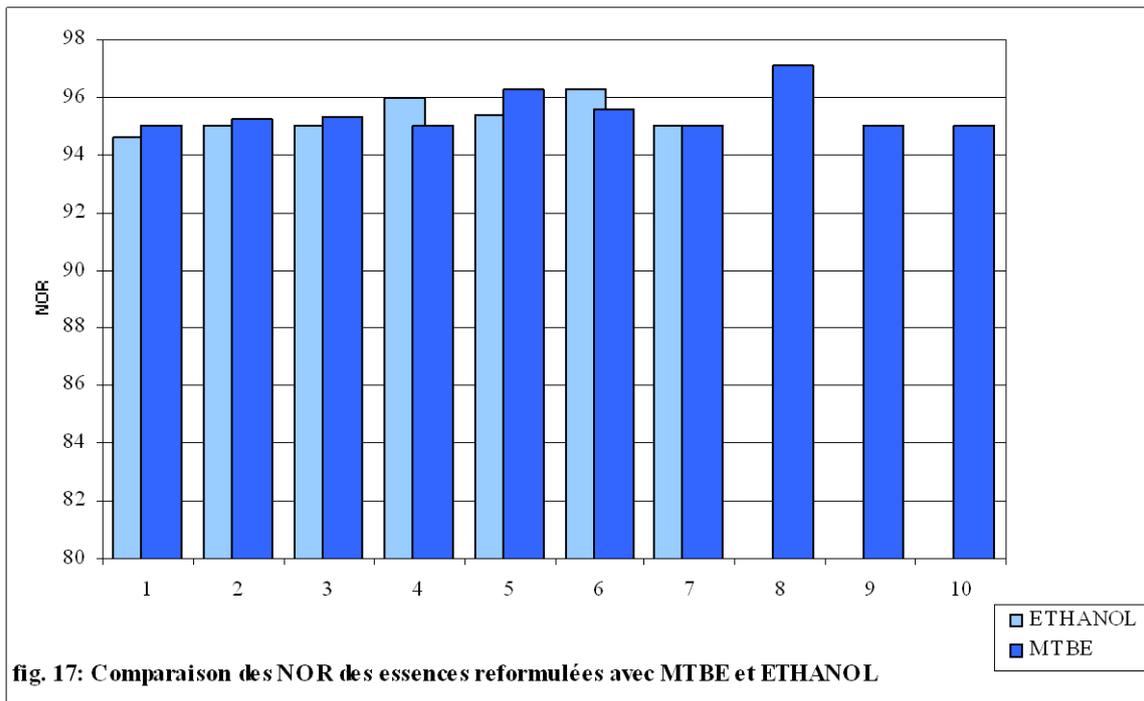
L'avantage de l'utilisation de l'éthanol c'est l'élimination totale du plomb qui est le polluant majeur, et la dilution de l'ordre de 10 à 12% des composés aromatiques dans les essences reformulées.

Le cas de la raffinerie de Skikda c'est à dire la forte teneur en aromatiques, n'est pas résolu avec l'introduction de l'éthanol car leur concentration reste toujours élevée et la valeur minimale enregistrée avoisine les 50%.

Pour les autres spécifications telles que la densité et la TVR le problème ne se pose pas, car leurs prévisions sont beaucoup plus faciles à calculer avec une bonne précision.

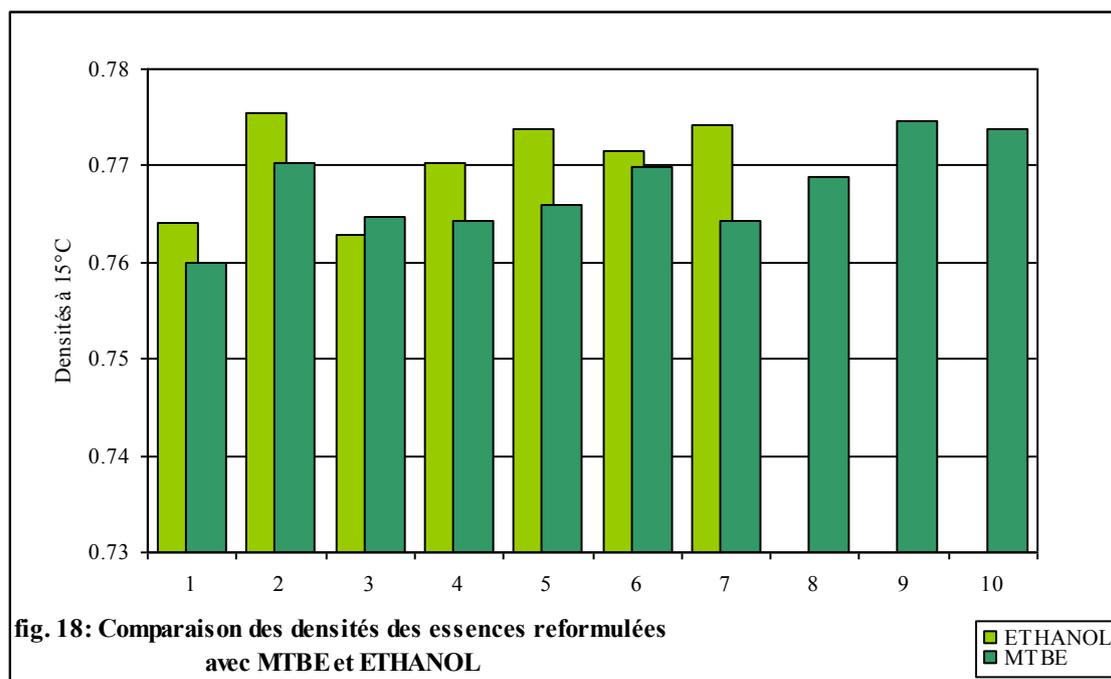
1.4 Etude comparative entre les reformulations avec MTBE et avec Ethanol

Dans cette partie, et pour pouvoir évaluer les performances des deux produits oxygénés en l'occurrence le MTBE et l'éthanol, nous avons illustré les caractéristiques optimales des essences obtenues avec les formulations correspondantes.



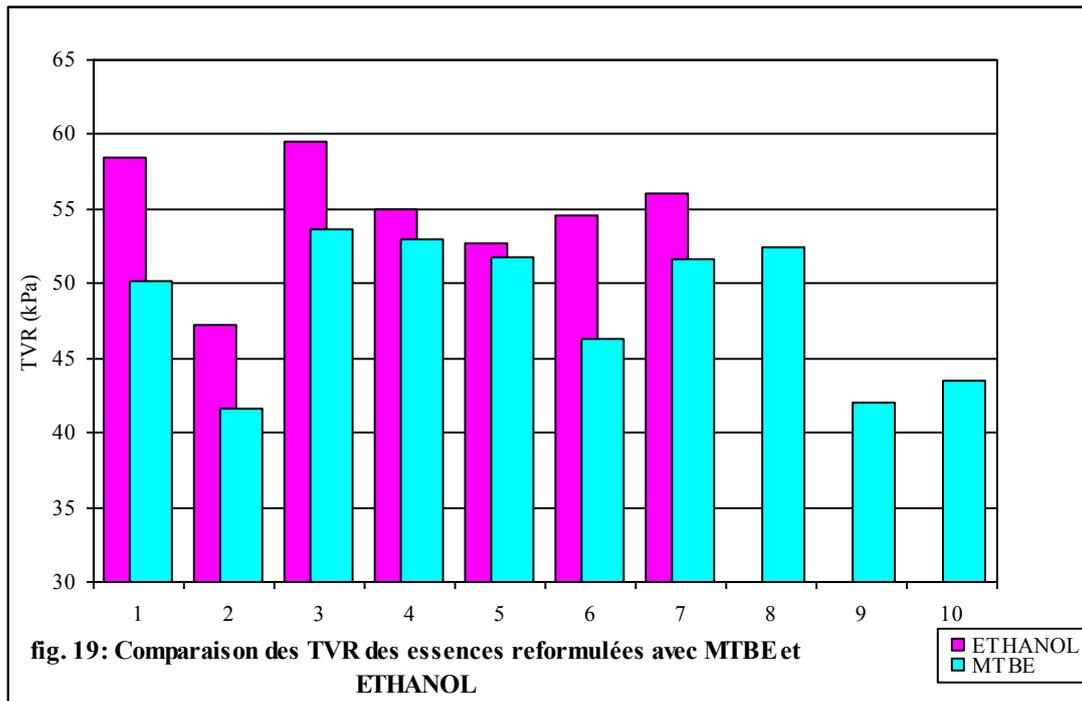
Les valeurs d'indices d'octane sont pratiquement similaires et tournent autour de 95 et 96, toutefois avec le MTBE on peut obtenir des indices supérieurs à 97.

De plus, en regardant le nombre de NOR jugés dans les spécifications on voit qu'avec le MTBE il est plus facile d'atteindre un NOR conforme qu'avec l'éthanol car la contribution du MTBE dans les formulations en terme de quantité est plus importante.

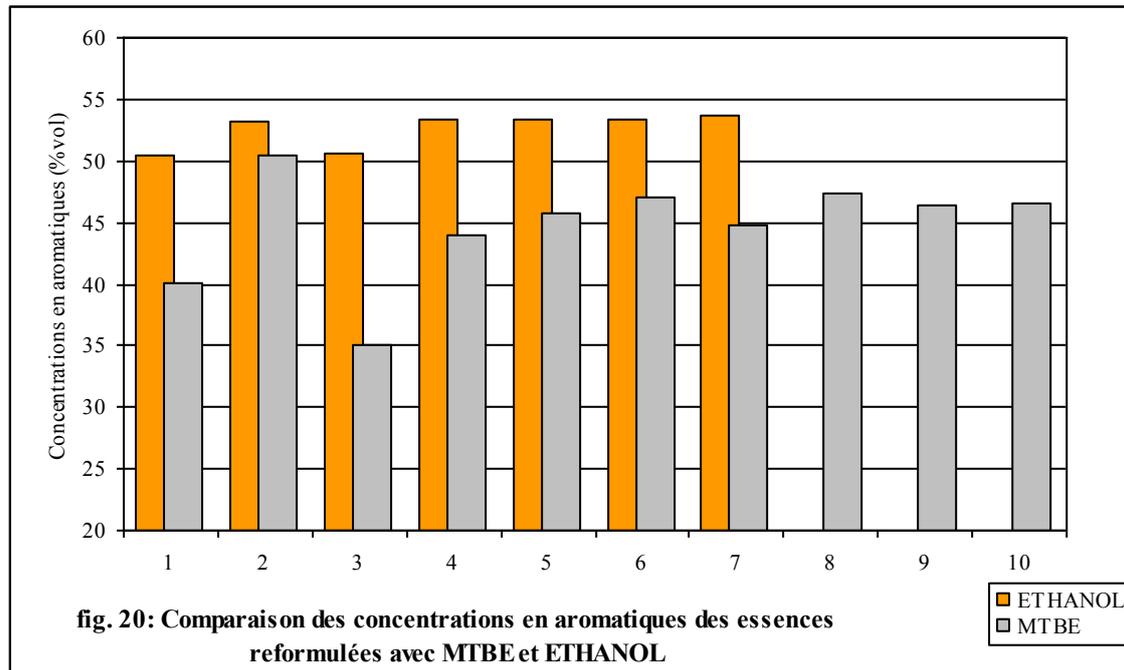


La figure 18 montre que les densités des essences obtenues avec le MTBE et l'éthanol oscillent autour des mêmes valeurs.

Rappelons que nous n'avons repris que les essences ayant de bon indices d'octane comme le montre la figure 17.



Les TVR enregistrées avec l'éthanol sont beaucoup plus élevées que celles du MTBE, d'ailleurs c'est un des problèmes majeurs posés suite à l'utilisation de ce produit. Toutefois dans nos formulations les valeurs de TVR restent toujours conformes aux normes.



Les concentrations en aromatiques dans les essences reformulées avec l'éthanol restent élevées en effet les valeurs enregistrées sont au minimum égales à 50%vol. Tandis qu'avec le MTBE, nous avons même enregistré des valeurs avoisinant les 35%vol, et dans toutes les formulations effectuées les valeurs restent toujours inférieures à celles obtenues avec l'éthanol. Cela est dû à l'apport en éthanol qui reste trois (03) fois plus faible que celui du MTBE.

Deuxième partie

Etude de l'influence des produits oxygénés sur la formulation des super carburants

Pour compléter les travaux effectués précédemment, dans cette deuxième partie, nous avons procédé à l'étude de l'impact de la nature du produit oxygéné comme additif améliorant les qualités des essences et notamment le NO sur la formulation des essences.

Nous avons alors comparé les performances des différentes essences formulées en ajoutant des quantités variables de différents produits oxygénés. C'est ainsi que nous avons d'abord étudié l'influence des produits oxygénés sur une base paraffinique qui est le naphta et une base aromatique en l'occurrence le platformat séparément puis en mélange.

Les produits oxygénés utilisés dans les formulations sont l'éthanol, l'isopropanol et l'acétone. Il aurait été souhaitable d'étudier d'autres produits tel que le MTBE, mais à défaut d'indisponibilité cette partie n'a pas été traitée.

Nous avons mesuré les différentes spécifications et notamment celle qui nous intéresse, et qui est déterminante pour les essences : l'indice d'octane. Les quantités optimales, eu égard au gain d'octane, ont été déterminées pour chaque type d'additifs.

Les bases utilisées dans les formulations des essences en l'occurrence le naphta et le platformat sont échantillonnées à partir de la raffinerie de Skikda. L'étude comporte quatre étapes principales :

- Caractérisation physico-chimique des différentes bases y compris les produits oxygénés ;
- Préparation des mélanges binaires « base + produit oxygéné » et leur caractérisation afin de pouvoir étudier l'influence de chaque produit oxygéné sur les propriétés des bases ;
- Préparation des mélanges ternaires « base1 + base2 + produit oxygéné », leur caractérisation et étude du comportement du mélange.

Les propriétés caractérisant les essences sont mises en évidence en particulier l'indice d'octane la densité et la TVR.

2.1 Caractérisation physico-chimique des bases de formulation

Nous présentons dans le tableau 28, les caractéristiques des deux bases de la raffinerie de Skikda à savoir le naphta et le platformat. Cette caractérisation nous permettra par la suite de suivre le comportement de ces bases après ajout d'additifs oxygénés.

Tableau 28 : Propriétés physico-chimiques des bases

Caractéristiques	Naphta	Platformat
Densité à 15°C	0.6979	0.7940
Indice de réfraction à 20°C	1.3862	1.4598
TVR à 37.8°C (kPa)	55.5	26.4
NOR	66.9	97.2
Distillation ASTM		
PI (°C)	41	47
PF (°C)	105	191
Pertes (%vol)	0.5	1
Résidu (%vol)	1	0.7
Analyse Chromatographique :		
n. par affines (% pds)	68.14	9.51
Isoparaffines (%pds)	-	19.76
Naphtènes (%pds)	28.62	2.53
Aromatiques (% pds)	3.24	67.6
Olé fines (%pds)	-	0.61
Masse molaire	83	99

Le platformat a une faible TVR et, une teneur en aromatiques élevée qui lui confère un bon indice d'octane. Ce qui n'est pas le cas pour le naphta qui présente un caractère paraffinique prédominant et une TVR supérieure à celle du platformat.

Dans le tableau suivant, nous présentons les caractéristiques des additifs oxygénés dont nous avons opté pour effectuer les présentes formulations.

Tableau 29 : Caractérisation des additifs oxygénés

Caractéristiques	Ethanol	Isopropanol	Acétone
Densité à 15°C	0.7932	0.7887	0.7945
Indice de réfraction à 20°C	1.3958	1.3811	1.4029
TVR (k Pa)	15.4	10.6	49.6
NOR	113	110.8	110
Température d'ébullition (°C)	80	83	55

Les trois produits oxygénés ont des densités voisines de celle du platformat, l'acétone présente une TVR relativement élevée comparée à celle de l'éthanol et de l'isopropanol. L'éthanol présente une bonne propriété antidétonante. Les valeurs de NOR de l'isopropanol et de l'acétone sont voisines.

2.2 Influence des produits oxygénés sur les bases seules

2.2.1 Influence des produits oxygénés sur le platformat

Dans le but de voir le comportement des additifs oxygénés cités précédemment sur une base à tendance aromatique et qui est le platformat, nous avons préparé des mélanges composés de platformat auquel nous rajoutons un produit oxygéné qui est soit de l'acétone, soit de l'isopropanol ou de l'éthanol. Les concentrations en produit oxygéné varient de 1 à 10%vol. Les mélanges ainsi obtenus ont fait l'objet d'une caractérisation physico-chimique classique et par le recours aux essais normalisés. Les résultats sont donnés dans le tableau 30.

Tableau 30 : Caractérisation des mélanges « Platformat – Produit oxygéné »

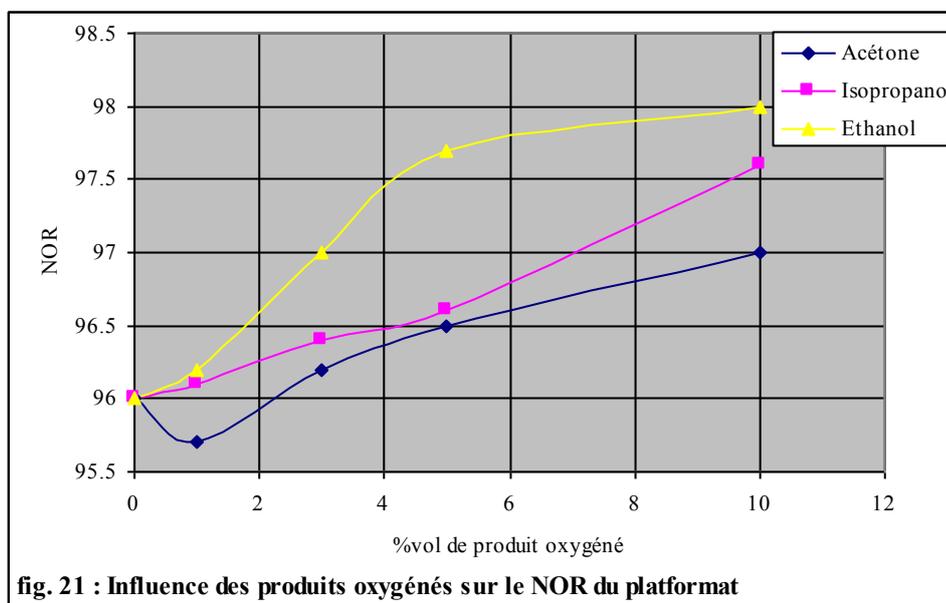
Caractéristiques	Acétone (% vol)				
	0	1	3	5	10
Densité à 15°C	0.7940	0.7940	0.7940	0.7940	0.7941
Indice de réfraction à 20°C	1.4598	1.4566	1.4546	1.4525	1.4529
Distillation ASTM					
PI (°C)	47	44.3	40.9	40.1	43.7
PF (°C)	191	201.6	202.6	194.9	202.6
Pertes (%vol)	1	2.3	1.6	2.3	3.2
Résidu (%vol)	0.7	1	0.9	0.9	0.8
Teneur en aromatiques (%pds)	67.6	65.93	66.4	66.8	67.46
Teneur en saturés (%pds)	31.8	33.04	32.5	32.04	31.34

Tableau 30 : Caractérisation des mélanges « Platformat – Produit oxygéné »(suite)

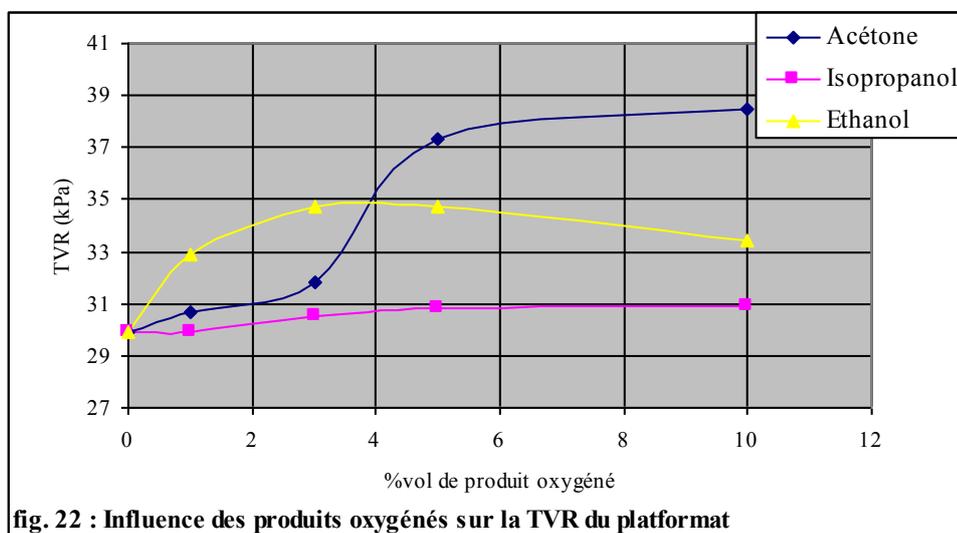
		Isopropanol (% vol)				
		0	1	3	5	10
Densité à 15°C		0.7940	0.7933	0.7932	0.7926	0.7917
Indice de réfraction à 20°C		1.4598	1.4568	1.4531	1.4530	1.4475
Distillation ASTM						
PI	(°C)	47	49.4	48.9	46.1	47.2
PF	(°C)	191	205.3	205.2	199.8	202.3
Pertes	(%vol)	1	1.7	2.0	2.0	0.9
Résidu	(%vol)	0.7	0.9	1.0	0.9	0.9
Teneur en aromatiques	(%pds)	67.6	66.07	66.38	66.72	67.52
Teneur en saturés	(%pds)	31.8	32.64	32.48	31.95	31.5

		Ethanol (% vol)				
		0	1	3	5	10
Densité à 15°C		0.7940	0.7940	0.7939	0.7934	0.7927
Indice de réfraction à 20°C		1.4598	1.4561	1.4531	1.4514	1.4473
Distillation ASTM						
PI	(°C)	47	47.1	48.3	47.8	47.4
PF	(°C)	191	207.1	205.7	203.0	197.4
Pertes	(%vol)	1	1.5	1.0	1.6	0.9
Résidu	(%vol)	0.7	0.9	0.9	0.9	0.9
Teneur en aromatiques (%pds)		67.60	66.19	67.14	66.45	66.30
Teneur en saturés (%pds)		31.80	32.72	31.63	32.22	32.24

Pour mieux évaluer la variation du NOR en fonction de la nature et de la quantité du produit oxygéné, nous l'avons illustré sur la figure 21.



On voit qu'avec l'éthanol le gain en octane est beaucoup plus rapide qu'avec l'isopropanol et l'acétone. En effet à un taux de 10% on peut aller jusqu'à une valeur de NOR de 98. D'après la figure 21 on voit que l'évolution du NOR est directement liée à la concentration et à la nature du produit oxygéné.



L'ajout de l'acétone a provoqué une augmentation plus rapide de la TVR que l'éthanol (fig. 22), par contre avec l'isopropanol elle reste pratiquement constante.

Avec les trois produits oxygénés comme le montre le tableau 30, on constate une légère diminution de la teneur en aromatiques. Le gain en NO le plus important est enregistré avec l'éthanol (fig.21), bien que les NO des trois bases soient équivalents (environ 110). Dans le tableau 31 nous avons voulu comparer les performances des trois produits oxygénés à une concentration maximale de 10% dans le platformat.

Tableau 31: Performance des trois produits oxygénés à 10% d'ajout

Caractéristique	Platformat	Acétone	isopropanol	éthanol
Densité à 15°C	0.7940	0.7941	0.7917	0.7927
Teneur en aromatiques (%vol)	67.60	67.46	67.52	66.30
PI (°C)	47.5	43.7	47.2	47.4
PF (°C)	191	202.6	202.3	197.4
NOR	96	97	97.6	98.0
TVR (kPa)	26.4	38.5	30.9	33.4

On remarque qu'à 10%, il y a diminution de la densité avec l'isopropanol et l'éthanol tandis qu'avec l'acétone elle reste constante.

L'effet de dilution des aromatiques n'a pratiquement pas eu lieu avec l'acétone et l'isopropanol par contre il est très faible avec l'éthanol.

Le gain en NOR le plus élevé est enregistré avec l'éthanol. Par contre on remarque que la TVR augmente par rapport à celle du platformat seul, la valeur la plus élevée est celle enregistrée avec 10% d'acétone.

2.2.2 Influence des produits oxygénés sur le naphta

Nous procédons de la même façon que précédemment seulement dans ce cas le platformat est remplacé par la coupe naphta dans le but de voir le comportement des additifs oxygénés vis à vis d'une coupe de tendance paraffinique.

Nous utiliserons les mêmes produits oxygénés, le tableau 32 donne la caractérisation des mélanges obtenus.

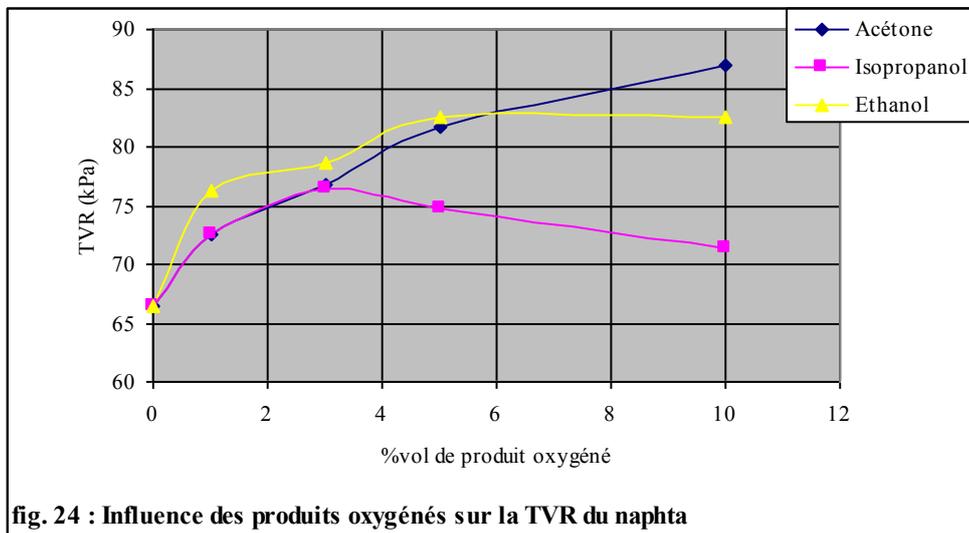
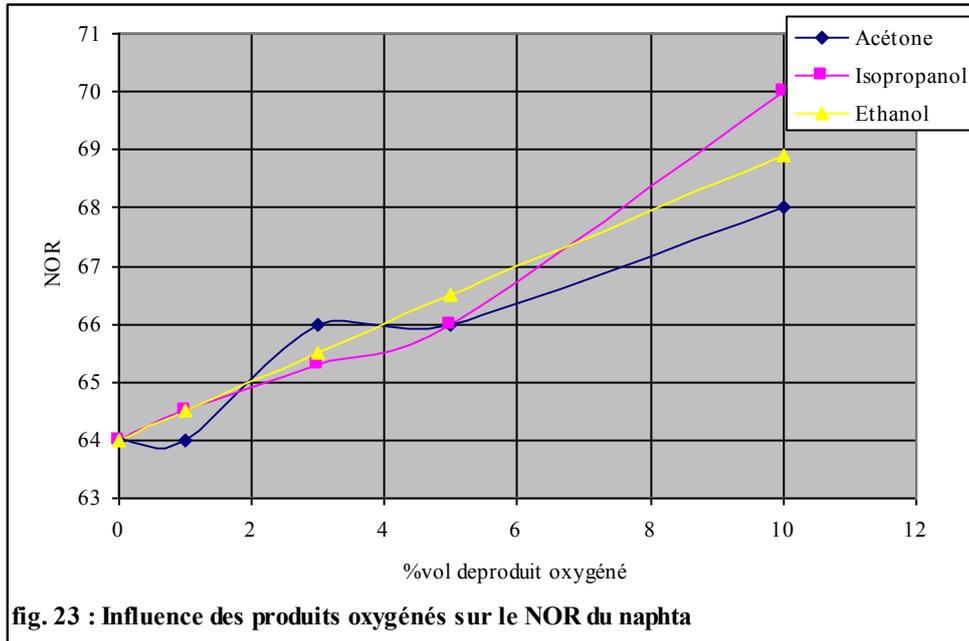
Tableau 32 : Caractérisation des mélanges «Naphta – Produit oxygéné »

Caractéristiques	Acétone (% vol)				
	0	1	3	5	10
Densité à 15°C	0.6979	0.6988	0.7007	0.7027	0.7075
Indice de réfraction à 20°C	1.3862	1.3686	1.3680	1.3683	1.3682
Distillation ASTM :					
PI (°C)	41.0	37.5	35.6	35.0	35.0
PF (°C)	105.0	91.4	90.2	89.5	89.0
Teneur en aromatiques (%pds)	3.24	4.18	4.78	5.99	8.36
Teneur en saturés (%pds)	96.76	95.59	95.1	93.84	91.56
Caractéristiques	Isopropanol (% vol)				
	0	1	3	5	10
Densité à 15°C	0.6979	0.6988	0.7006	0.7024	0.7069
Indice de réfraction à 20°C	1.3862	1.3611	1.3615	1.3638	1.3640
Distillation ASTM :					
PI (°C)	41.0	38.8	39.2	39.4	37.8
PF (°C)	105.0	91.5	91.4	92.1	91.2
Teneur en aromatiques (%pds)	3.24	4.02	4.65	5.72	8.77
Teneur en saturés (%pds)	96.76	95.84	95.26	95.84	91.17
Caractéristiques	Ethanol (% vol)				
	0	1	3	5	10
Densité à 15°C	0.6979	0.6988	0.7008	0.7027	0.7074
Indice de réfraction à 20°C	1.3862	1.3609	1.3611	1.3625	1.3709
Distillation ASTM :					
PI (°C)	41.0	39.0	38.6	39.2	39.0
PF (°C)	105.0	80.6	80.6	81.6	85.4
Teneur en aromatiques (%pds)	3.24	4.15	5.11	5.64	8.20
Teneur en saturés (%pds)	96.76	95.43	94.44	94.14	91.49

D'après le tableau 32, avec la base essence naphta nous enregistrons :

- Une augmentation de la densité en fonction de la concentration en produit oxygéné ;
- le gain en octane est considérable et peut atteindre les 6 points avec l'isopropanol : les valeurs maximales du gain se situent entre 5 et 10% comme on le voit sur la figure 23;
- sur la figure 24, une augmentation de la TVR en fonction de la teneur en additif, sauf pour le cas de l'isopropanol où à partir du taux de 3% une diminution de la TVR est enregistrée.

Dans les figures 23 et 24, nous avons mis en évidence les courbes de variation du NO et de la TVR du naphta correspondantes, en fonction du taux de produit oxygéné rajouté.



Comme précédemment, nous présentons dans le tableau 33 les caractéristiques de la coupe naphta additionnée à un taux de 10% de produit oxygéné afin de pouvoir comparer les performances de chaque mélange obtenu à la même concentration.

Tableau 33 : Performances des produits oxygénés à 10%vol d'ajout

Caractéristiques		Naphta	Acétone	Isopropanol	Ethanol
Densité à 15°C		0.6979	0.7075	0.7069	0.7074
Teneur en aromatiques	(%pds)	3.24	8.36	8.77	8.20
Teneur en saturés	(%pds)	96.76	91.56	91.17	91.49
PI	(°C)	41.0	35.0	37.8	39.0
PF	(°C)	105.0	89.0	91.2	85.4
NO		66.9	68.0	70.0	68.9
TVR	(kPa)	55.5	86.9	71.3	82.6

Pour un taux de 10% de produit oxygéné et avec la coupe naphta on observe une augmentation du NO plus importante qu'avec le platformat seul, en effet avec l'isopropanol on enregistre une augmentation de trois (03) points. La teneur en aromatiques a pratiquement doublé avec les trois additifs, alors que l'effet inverse est enregistré avec la concentration en hydrocarbures saturés.

Le PI de la distillation ASTM a diminué avec l'ajout des trois produits, la diminution est beaucoup plus prononcée avec l'acétone, ce qui se traduit par une élévation de la TVR et la valeur la plus élevée est enregistrée avec le même produit.

La diminution de la densité est beaucoup plus importante avec le naphta qu'avec le platformat, car les valeurs de densités des produits oxygénés sont proches de celle du platformat et de ce fait, la densité du mélange « platformat-produit oxygéné » sera voisine de celle du platformat vu sa forte contribution dans le mélange. Le même cas sera observé avec le naphta.

On note aussi, que l'isopropanol réagit mieux avec une basse paraffinique qu'avec une base aromatique, contrairement à l'éthanol qui est mieux perceptible par une base aromatique.

2.3 Influence des produits oxygénés sur le mélange « Platformat – Naphta »

Une fois le comportement de chaque base avec addition de produit oxygéné de nature différente étudié, nous évaluerons dans cette étape le même comportement, mais cette fois-ci en mélangeant les deux bases : platformat et naphta.

Ce mélange est le produit de base des raffineurs pour en faire par la suite des essences automobiles commercialisables.

Pour se faire, dans un premier cas nous avons fixé le taux de platformat à 65%, et les taux de naphta seront variés en fonction de la quantité du produit oxygéné ajouté.

Et dans le deuxième cas le taux de naphta est fixé à 30%, et la quantité de platformat varie en fonction du taux de produit oxygéné utilisé.

Les taux 65% de platformat et 30% de naphta sont déduites de données de raffinerie.

Cas 1 : Taux de platformat fixé à 65%

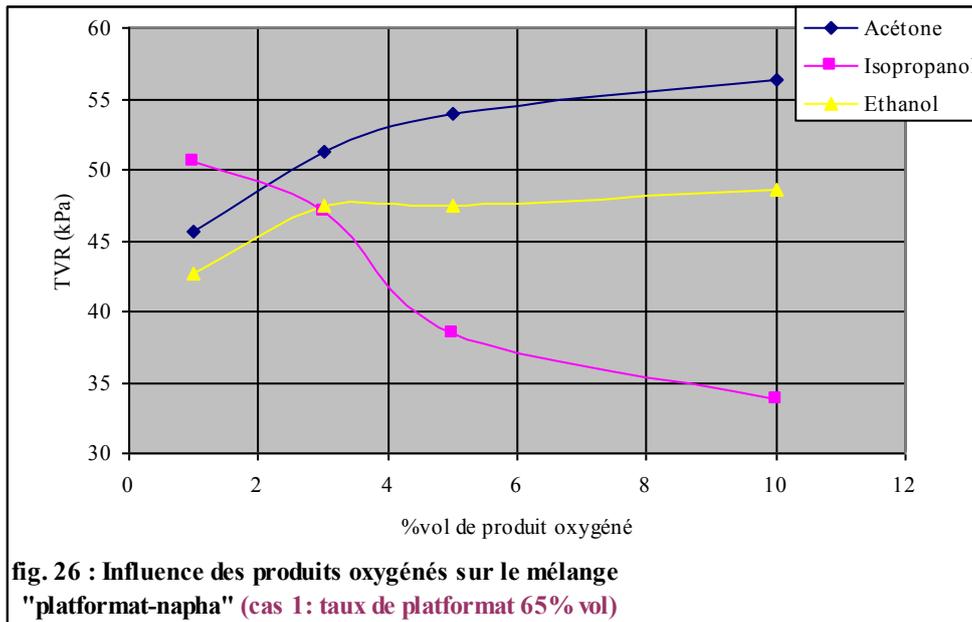
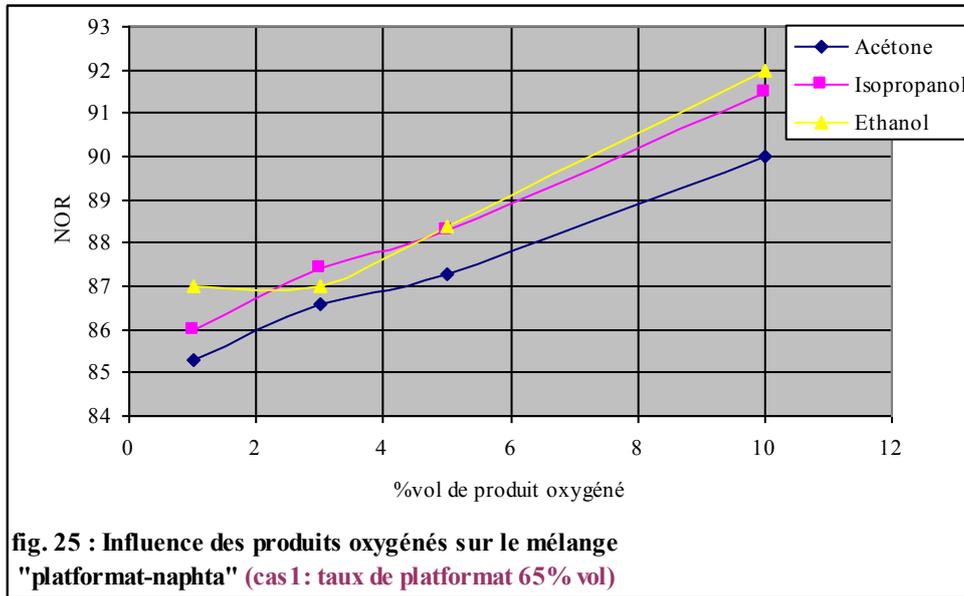
Comme précédemment, chaque mélange obtenu a fait l'objet d'une caractérisation physico-chimique détaillée à l'aide d'essais normalisés, les résultats ainsi obtenus se résument dans le tableau 34.

Tableau 34: Caractérisation des mélanges « Platformat – Naphta - produit oxygéné »

Taux de platformat	(% vol)	65			
Taux de Naphta	(% vol)	34	32	30	25
Caractéristiques		Acétone (% vol)			
		1	3	5	10
Densité à 15°C		0.7493	0.7497	0.7550	0.7594
Indice de réfraction à 20°C		1.4219	1.4240	1.4256	1.4290
Distillation ASTM :					
PI	(°C)	40.3	38.5	38.5	38.5
PF	(°C)	194.8	197.7	195.0	195.0
Pertes	(%vol)	2.1	2.5	1.5	1.8
Résidu	(%vol)	0.9	1.0	1.0	1.0
Teneur en aromatiques	(%pds)	48.18	49.06	50.25	53.68
Teneur en saturés	(%pds)	50.86	49.95	48.72	45.29
		Isopropanol (% vol)			
		1	3	5	10
Densité à 15°C		0.7518	0.7521	0.7597	0.7600
Indice de réfraction à 20°C		1.4230	1.4245	1.4249	1.4258
Distillation ASTM :					
PI	(°C)	41.6	41.8	44.3	45.3
PF	(°C)	196.2	196.0	197.3	197.6
Pertes	(%vol)	2.0	1.7	1.6	1.0
Résidu	(%vol)	0.9	0.9	0.9	0.9
Teneur en aromatiques	(%pds)	48.10	49.25	50.45	53.79
Teneur en saturés	(%pds)	51.19	50.04	48.81	45.42
		Ethanol (% vol)			
		1	3	5	10
Densité à 15°C		0.7541	0.7550	0.7552	0.7580
Indice de réfraction à 20°C		1.4228	1.4236	1.4243	1.4261
Distillation ASTM :					
PI	(°C)	42.0	44.1	44.5	45.2
PF	(°C)	198.9	196.2	195.8	198.3
Pertes	(%vol)	1.4	1.4	1.6	1.2
Résidu	(%vol)	0.8	1.0	0.9	0.9
Teneur en aromatiques	(%pds)	50.14	49.39	49.89	53.48
Teneur en saturés	(%pds)	49.03	49.78	49.17	45.63

Les résultats montrent une augmentation de la densité avec les trois produits oxygénés. La teneur en aromatiques a sensiblement augmenté, et le gain en indice d'octane est de l'ordre de 1 à 5 points l'augmentation la plus rapide est enregistrée avec l'éthanol.

La TVR augmente avec l'acétone et éthanol par contre l'effet inverse est enregistré avec l'isopropanol. Ces deux propriétés (NOR et TVR) sont représentées dans les figures ci-dessous.



Cas 2 : taux de naphta fixé à 30%

Dans les présents mélanges, nous fixons le taux de naphta à 30%, trois expériences ont été faites avec trois valeurs de concentrations en produits oxygénés 1,3 et 10%vol, cela est du à la quantité insuffisante d'échantillons. Néanmoins nous remarquons que le pourcentage à 5% (qui n'existe pas dans cette série), peut être déduit des expériences du cas précédent (65%platformat-30%Napha-5%de produit oxygéné).

Les mélanges ainsi obtenus présentent les propriétés qui figurent dans le tableau 35.

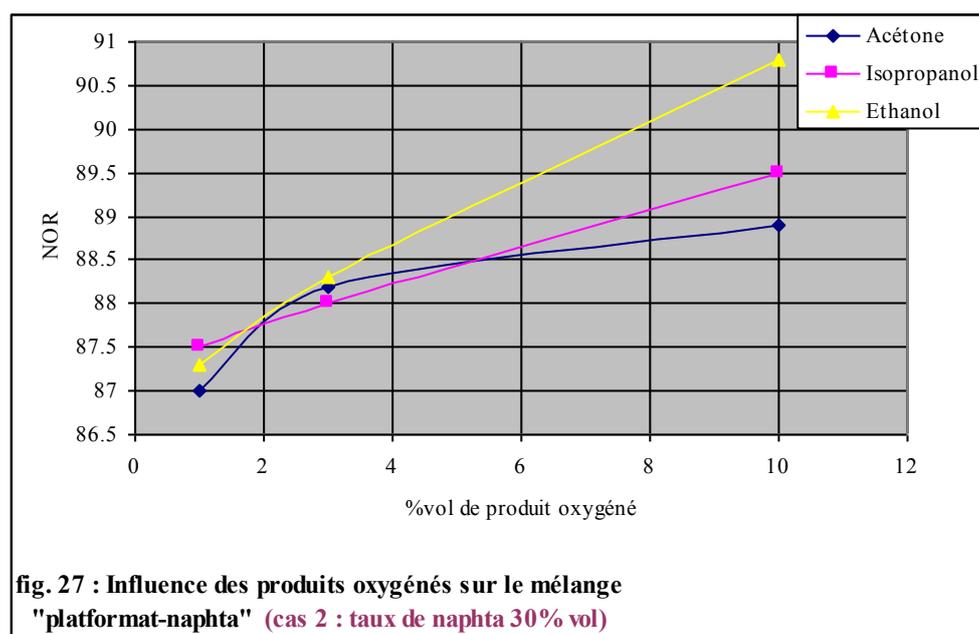
Tableau 35 : Caractérisation des mélanges « Naphta – Platformat - produit oxygéné »

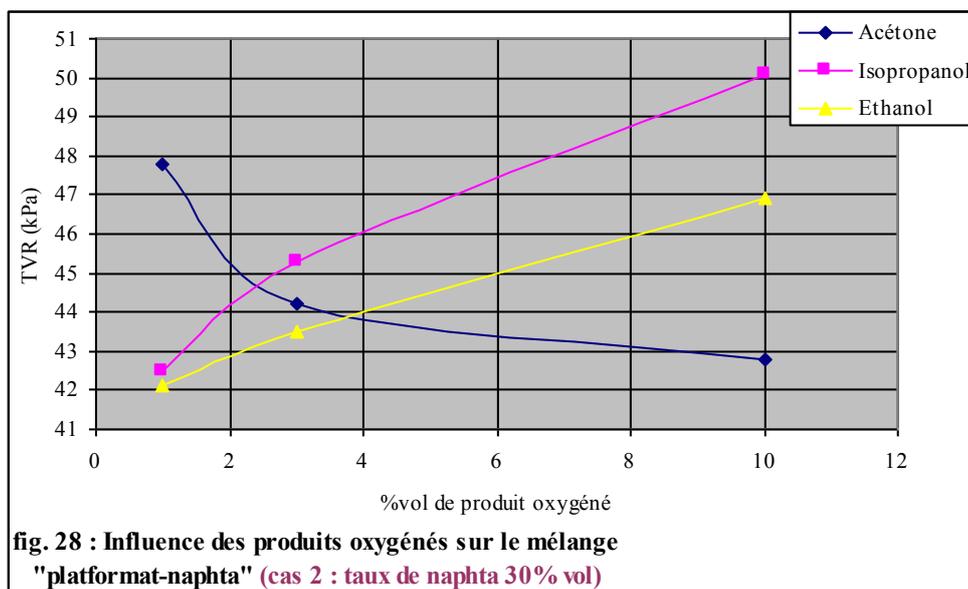
Taux de naphta	(% vol)	30			
Taux de platformat	(% vol)	69	67	65	60
Caractéristiques		Acétone (% vol)			
		1	3	5	10
Densité à 15°C		0.7530	0.7542	0.7550	0.7562
Indice de réfraction à 20°C		1.4268	1.4257	1.4256	1.4220
Teneur en aromatiques	(%vol)	50.05	50.22	50.49	50.70
Teneur en saturés	(%vol)	49.15	48.96	48.71	48.56
		Isopropanol (% Vol)			
		1	3	5	10
Densité à 15°C		0.7544	0.7542	0.7597	0.7541
Indice de réfraction à 20°C		1.4279	1.4257	1.4249	1.4222
Teneur en aromatiques	(%pds)	50.21	50.65	50.23	50.94
Teneur en saturés	(%pds)	48.94	48.6	49.04	48.35
		Ethanol (% vol)			
		1	3	5	10
Densité à 15°C		0.7561	0.7536	0.7552	0.7530
Indice de réfraction à 20°C		1.4269	1.4263	1.4243	1.4225
Teneur en aromatiques	(%pds)	50.13	50.19	50.15	50.42
Teneur en saturés	(%pds)	49.05	49.01	49.05	48.77

A un taux de naphta fixé à 30% on remarque que :

- La densité reste pratiquement constante avec l'isopropanol, diminue avec éthanol et augmente avec l'acétone.
- La concentration en aromatiques reste pratiquement constante pour les trois produit et tourne autour de 50%pds. Même constatation en ce qui concerne les saturés, leur concentration est de 49%.

La propriété antidétonante et la TVR sont représentées sur les figures suivantes :





Le gain en octane est moins important que celui enregistré dans le cas précédent (taux de platformat 65%vol), en effet il est de 1 à 2 points pour l'acétone et l'isopropanol, et de 1 à 3

points pour l'éthanol. Quant à la TVR, elle augmente plus rapidement avec l'isopropanol qu'avec l'éthanol mais avec l'acétone on a l'effet inverse.

2.4 Conclusion

Les multiples expériences effectuées au cours de cette recherche permettent de dégager les principales tendances suivantes :

- Globalement les composés oxygénés utilisés améliorent l'indice d'octane. On enregistre avec le même taux (10%) un gain de 7 points avec l'éthanol, 6 points avec l'isopropanol et 5 points avec l'acétone.
- De plus le gain en octane est plus appréciable avec un composé à tendance paraffinique qu'avec un produit à tendance aromatique (cas du naphta seul et du platformat seul).
- L'isopropanol agit favorablement sur la propriété antidétonante d'une paraffine (naphta) qu'un aromatique (platformat).
- L'ajout de produits oxygénés entraîne un accroissement de la pression de vapeur qui peut atteindre 8 à 10kPa. Cet accroissement est plus prononcé avec le naphta qu'avec le platformat.
- Nous observons que l'effet de dilution des aromatiques suite à l'ajout des différents produits oxygénés, n'apparaît pas. En effet la concentration reste pratiquement constante. Toute fois, si le nombre de bases était supérieur à deux (platformat et naphta) cet effet sera plus accentué et apparent.

Conclusion générale

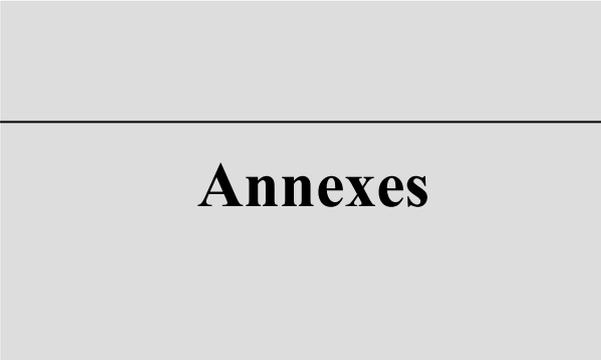
L'industrie du raffinage est confrontée à des contraintes majeures : évolution de la demande, durcissement des spécifications des produits et contraintes environnementales. Cependant, l'Algérie doit relever ce défi et développer le créneau relatif à la production de carburants propres, et avant de passer aux investissements lourds notamment la construction d'unités d'isomérisation ou autres, une solution plus urgente et efficace peut être adoptée et qui est la reformulation de carburants avec des bases disponibles dans les raffineries existantes.

En effet, cette étude a mis en lumière la possibilité de produire des essences sans plomb, ce produit qui a été banni des essences suite aux effets nocifs qu'il a engendré pour l'environnement et la santé humaine. Sachant que le plomb est classé polluant majeur sa toxicité est beaucoup plus importante que celle du benzène et des aromatiques.

Toutefois, avec les bases actuelles il est quasiment impossible de satisfaire toutes les spécifications en même temps car un compromis entre propriétés antidétonantes et la teneur en aromatiques n'est pas évident et est très difficile de trouver.

Pour ce faire, une diminution de la sévérité de l'unité de platforming de Skikda, et une suppression de l'apport des aromatiques lourds dans le pool essence sont recommandés afin de diminuer la concentration en aromatiques et en l'occurrence le benzène. Car avec les caractéristiques du platformat actuel de la raffinerie de Skikda, il est quasiment impossible de formuler des essences avec une concentration en benzène inférieure à 3%vol et cela même en rajoutant des produits oxygénés.

De plus, et suite aux résultats obtenus, nous remarquons que le MTBE est le produit qui convient le mieux pour les pools essences des raffineries d'Alger et de Skikda, car il permet de réduire les sévérités des unités de platforming et donc la concentration en aromatiques tout en maintenant un bon indice d'octane dans le pool. Il peut aussi avec son effet de dilution réduire les oléfines, le benzène, autres aromatiques et le soufre.



Annexes

ANNEXE I:

Première partie : FORMULATIONS DE SUPERCARBURANTS PAR AJOUT DE COMPOSES OXYGENES

Tableau 1 : Composition des essences reformulées par ajout de MTBE et d'éthanol

Essences reformulées avec MTBE								
Première série								
N° Essences	Bases RA ₁ G (% vol)			Bases RA ₁ K (% vol)				MTBE (% vol)
	Platformat	Essence SR	Solvant léger	Réformât	Naphta A	Isopentane	Aromatiques lourds	
1	60	10	20	-	-	-	-	10
2	56	9	20	-	-	-	-	15
3	58	10	17	-	-	-	-	15
4	60	10	16	-	-	-	-	14
5	58	10	20	-	-	-	-	12
6	-	10	10	60	-	-	-	20
7	-	11	9	65	-	-	-	15
8	-	12	8	65	-	-	-	15
9	-	5	10	70	-	-	-	15
10	-	15	6	60	-	-	5	15
11	-	16	6	60	-	-	5	14
Deuxième série – Série A								
12	-	-	-	68	17	3	-	12
13	-	-	-	67	15	3	-	15
14	-	-	-	70	10	5	-	15
Deuxième série – Série B								
15	-	-	-	50	20	5	10	15
16	-	-	-	55	15	5	10	15
17	-	-	-	60	15	5	5	15
18	-	-	-	65	10	6	4	15
Troisième série								
19	70	2	3	-	-	-	10	15
20	66	4	3	-	-	-	12	15
Essences reformulées avec ETHANOL								
Première série								
N° Essences	Bases RA ₁ G (% vol)			Bases RA ₁ K (% vol)				Ethanol (% vol)
	Platformat	Essence SR	Solvant léger	Réformât	Naphta A	Isopentane	Aromatiques lourds	
1	-	18	2	75	-	-	-	5
2	-	8	7	80	-	-	-	5
3	-	20	-	75	-	-	-	5
4	-	15	-	80	-	-	-	5
5	-	10	5	80	-	-	-	5
6	-	13	2	80	-	-	-	5
7	-	15	5	75	-	-	-	5
Deuxième série								
8	-	10	20	60	-	5	-	5
9	-	10	15	65	-	5	-	5
10	-	10	10	60	-	6	9	5
11	-	11	9	65	-	5	5	5
12	-	10	20	50	-	5	10	5
Troisième série								
13	-	-	-	60	15	10	10	5
14	-	-	-	65	15	10	5	5
15	-	-	-	55	20	10	10	5
16	-	-	-	70	10	10	5	5
17	-	-	-	70	15	10	-	5
18	-	-	-	75	8	4	4	5
19	-	-	-	75	4	8	4	5

ANNEXE II :

Tableau 2 : Normes utilisées pour la réalisation des essais normalisés

Essai réalisé	Norme d'analyse
Densité à 15°C	ASTM D4052
Indice de réfraction	ASTM D1218
Pression de vapeur « Reid »	ASTM D323
Poids moléculaire	UOP 375-59
Point d'aniline	ASTM D611
Corrosion à lame de cuivre	ASTM D130
Distillation ASTM	ASTM D86
PIONA	ASTM D5443
NOR	ASTM D2699
Soufre	ASTM D 5453

ANNEXE III : Analyses chromatographiques

1. Analyse chromatographique de l'isopentane

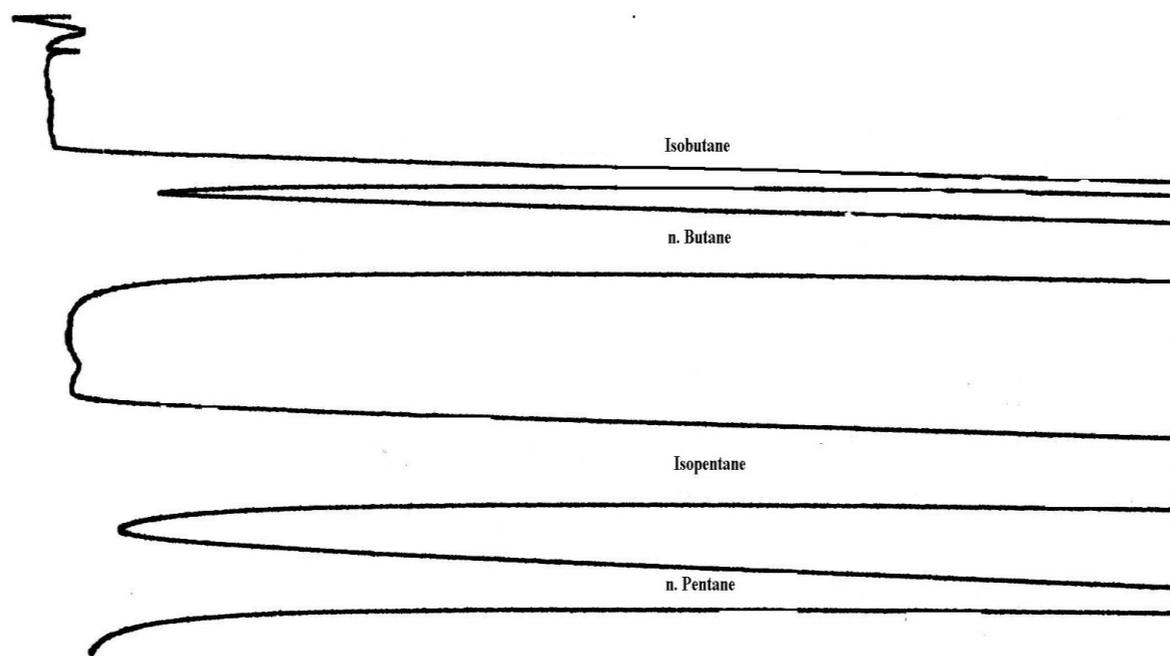


Fig. 1 : Analyse chromatographique de l'isopentane

Tableau 3 : Composition de l'isopentane

Hydrocarbure	% pds
i- C ₄	1.49
n- C ₄	35.11
i- C ₅	56.40
n- C ₅	7.00

2. Analyse chromatographique des aromatiques lourds (voir chromatogramme)

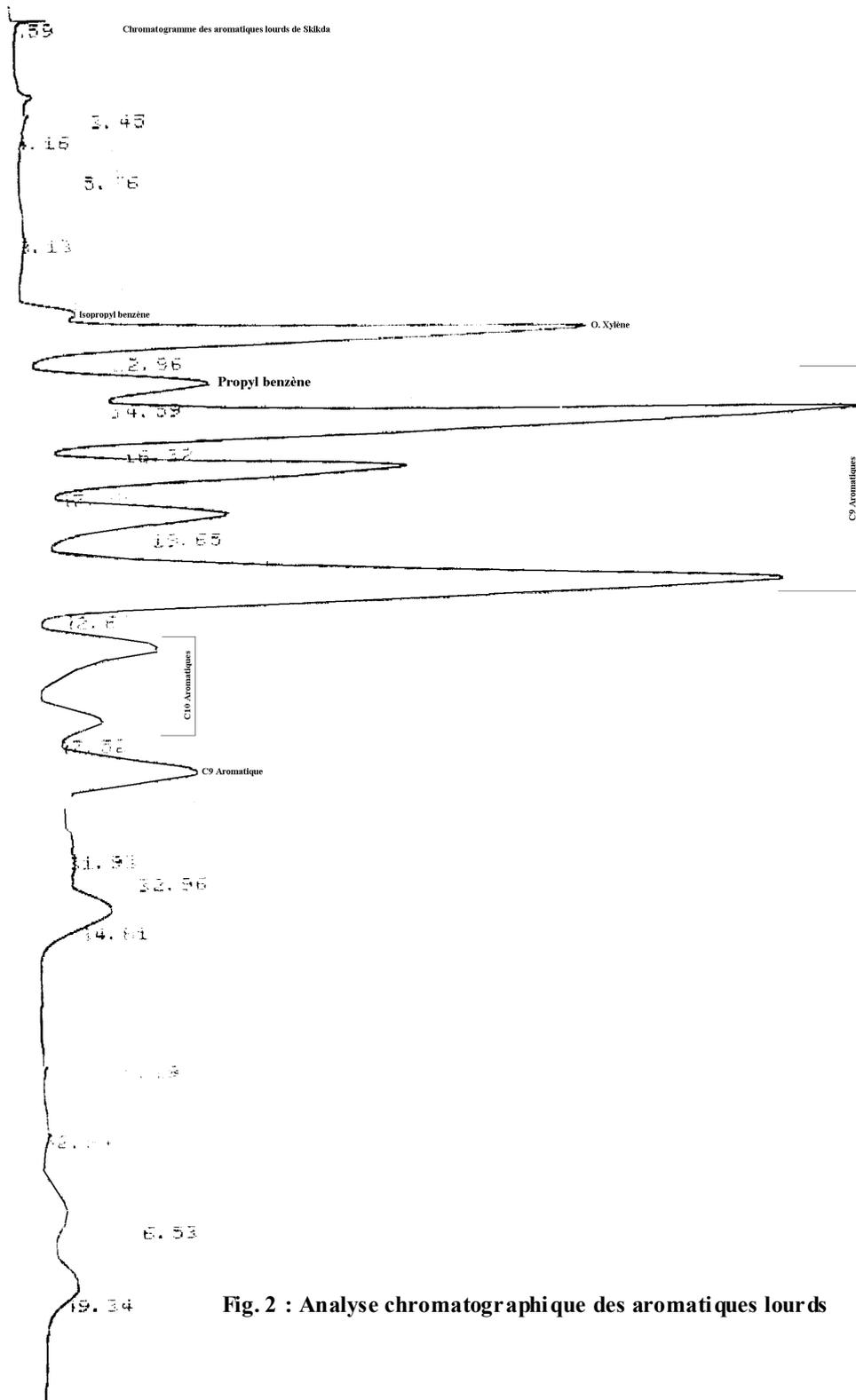


Fig. 2 : Analyse chromatographique des aromatiques lourds

Tableau 4 : Composition des aromatiques lourds

Hydrocarbure	% pds
Non aromatiques	0.04
O-Xylène	16.39
C9- aromatiques	67.90
C10- aromatiques	15.67

3. Analyse chromatographique du naphta

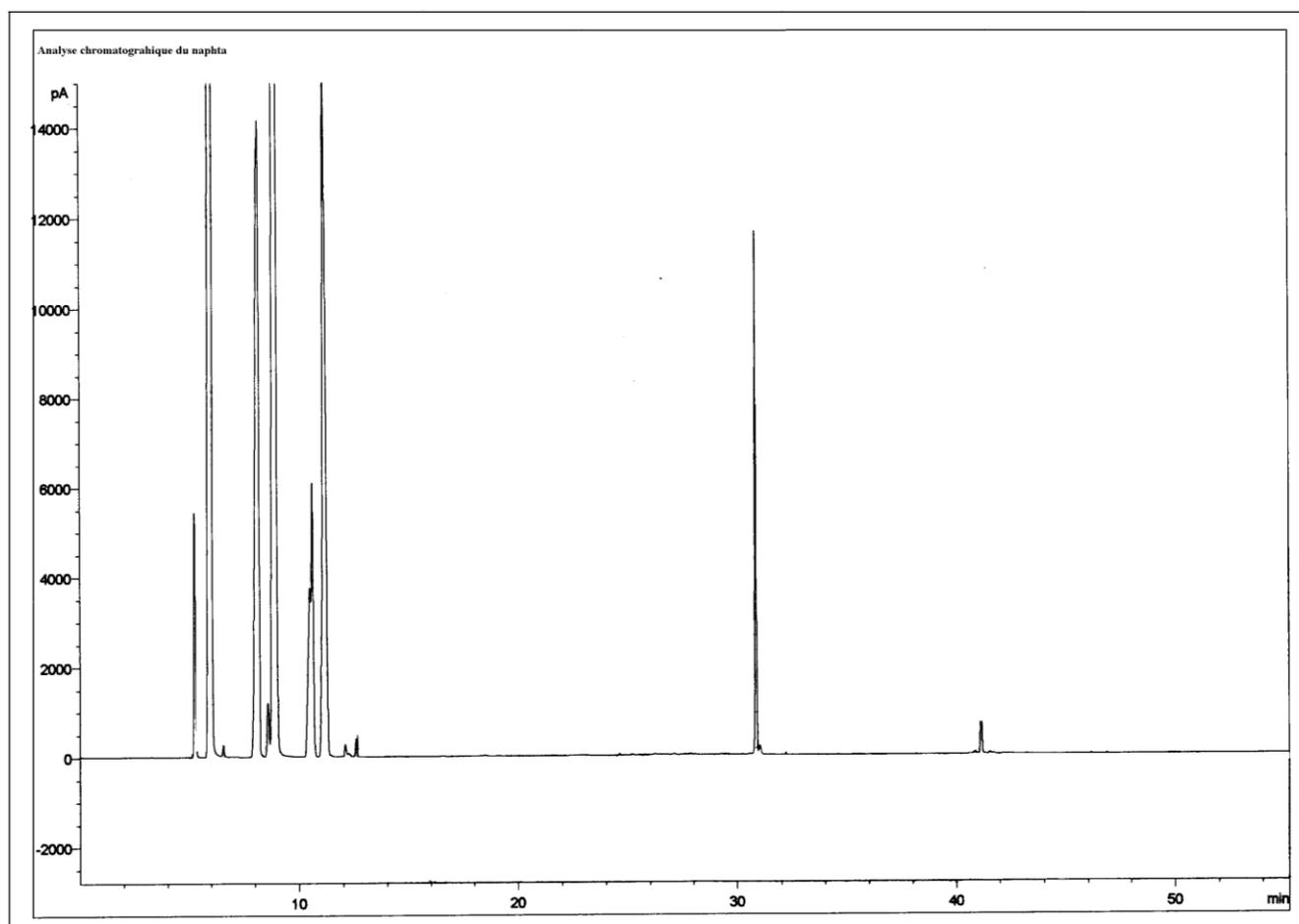


Fig. 3 : Analyse chromatographique du naphta

4. Analyse chromatographique du platformat

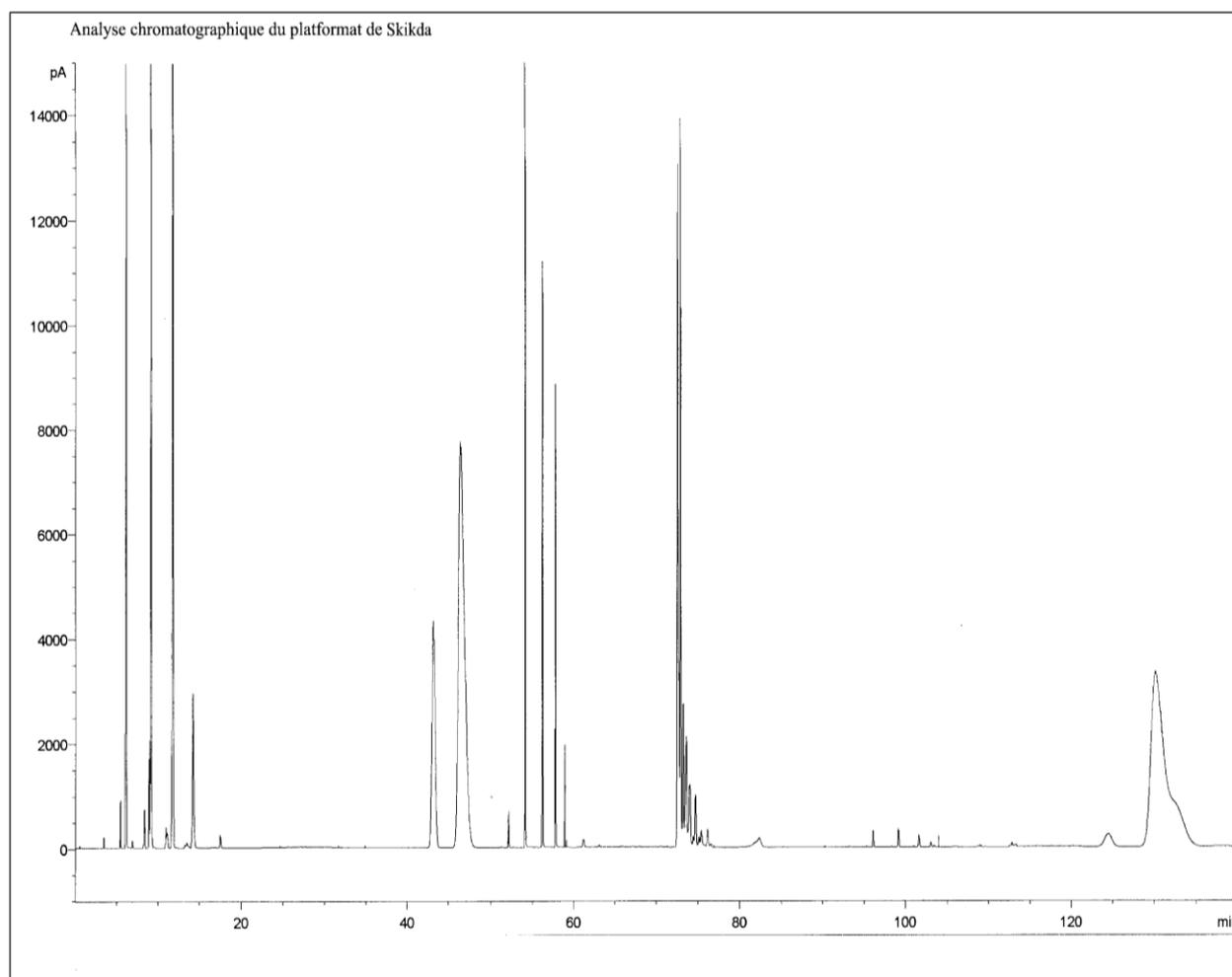


Fig. 4 : Analyse chromatographique du platformat

5. Analyse chromatographique d'une essence reformulée avec de l'éthanol

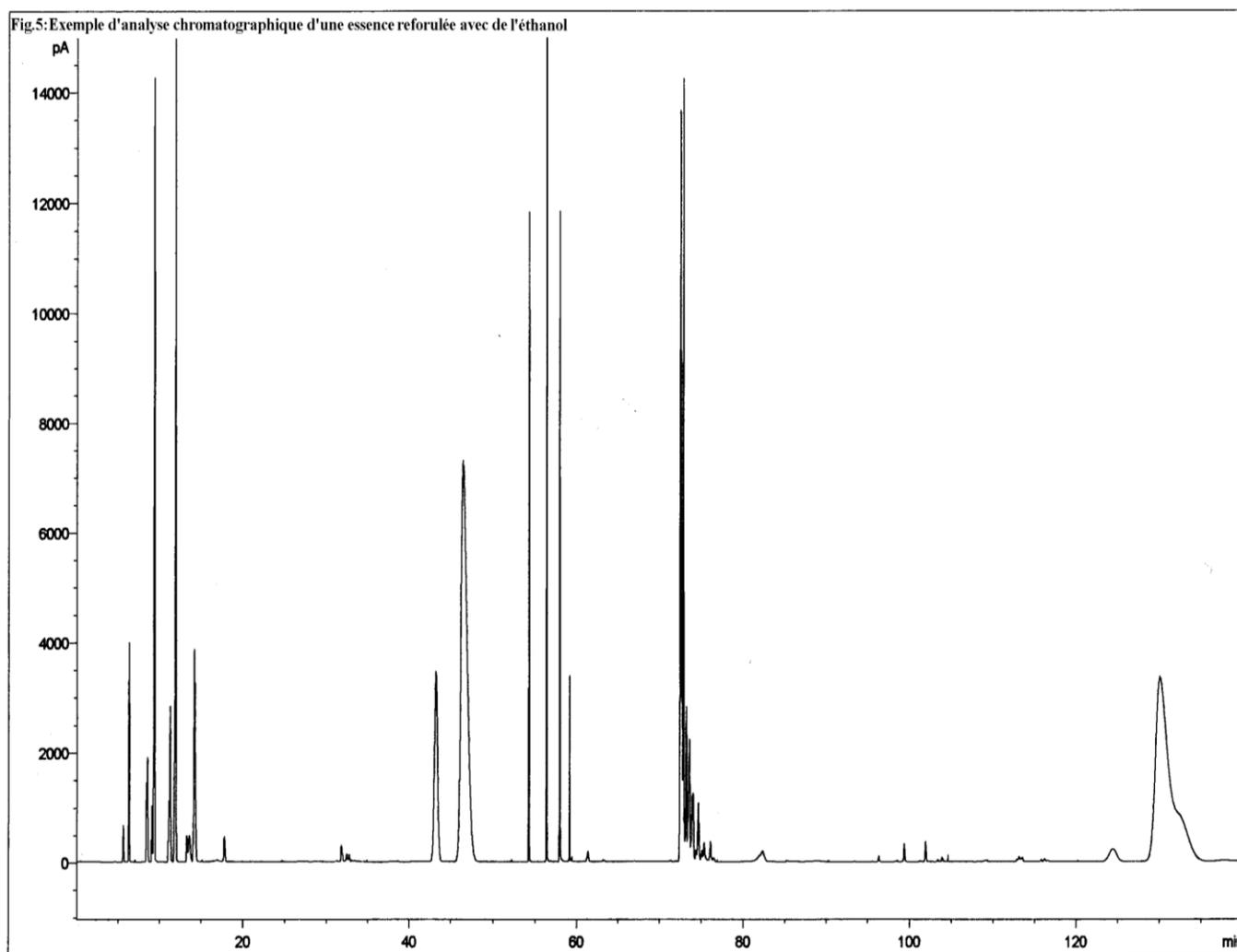


Fig. 5: Exemple d'analyse chromatographique d'une essence reformulée avec de l'éthanol

6. Analyse chromatographique d'une essence reformulée avec du MTBE

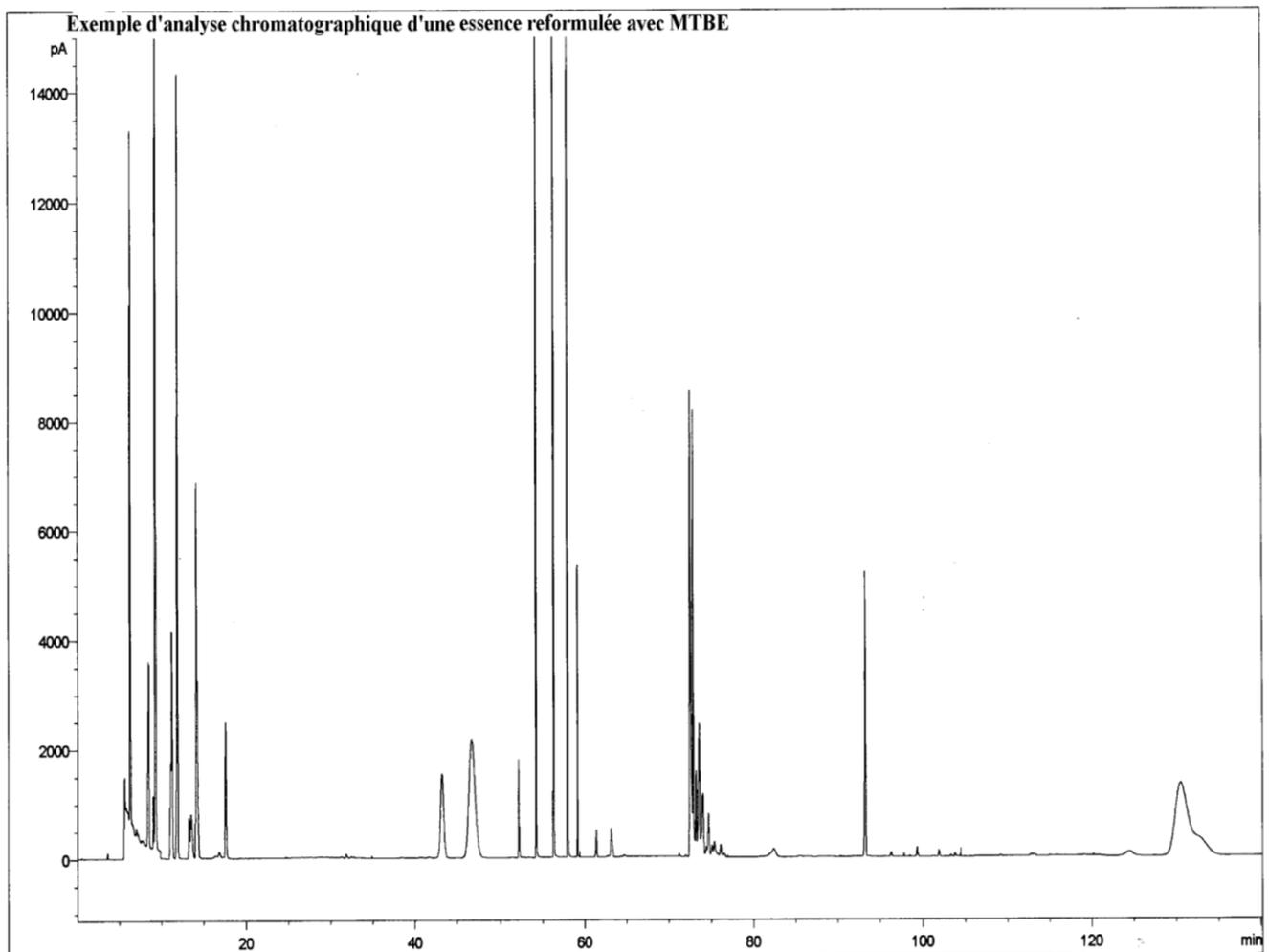


Fig. 6 : Exemple d'analyse chromatographique d'une essence reformulée avec du MTBE

Tableau 5 : Paramètres pour exploitation de chromatogrammes pour essences

Temps de rétention	Composés correspondants
0.50	Début intégration du premier pic
2.00	Paraffines C3
3.50	Paraffines C4
5.50	Naphtènes C5
6.50	Paraffines C5
8.50	Naphtènes C6
10.00	Paraffines C6
11.50	Naphtènes C7
12.20	Paraffines C7
13.50	Naphtènes C8
15.00	Paraffines C8
16.50	Naphtènes C9
17.50	Paraffines C9
19.50	Naphtènes C10
21.50	Paraffines C10
23.00	Naphtènes C11
24.50	Paraffines C11
30.00	Paraffines > 200
30.80	Début de la première fraction aromatique
31.02	Benzène
31.40	Toluène
32.10	Aromatiques C8
34.50	Polynaphtènes
40.00	Fraction 1 >200
40.50	Début de la seconde fraction aromatique
41.10	Benzène
41.50	Toluène
42.10	Aromatiques C8
43.70	Aromatiques C9
46.00	Aromatiques C10
55.00	Fraction 2 >200

ANNEXE IV : Distillations ASTM

1. Distillation ASTM des essences reformulées avec du MTBE

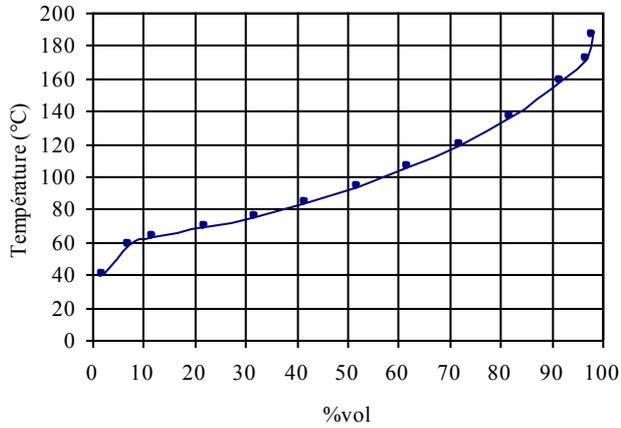


fig. 7 : Distillation ASTM "essence 1 avec MTBE"

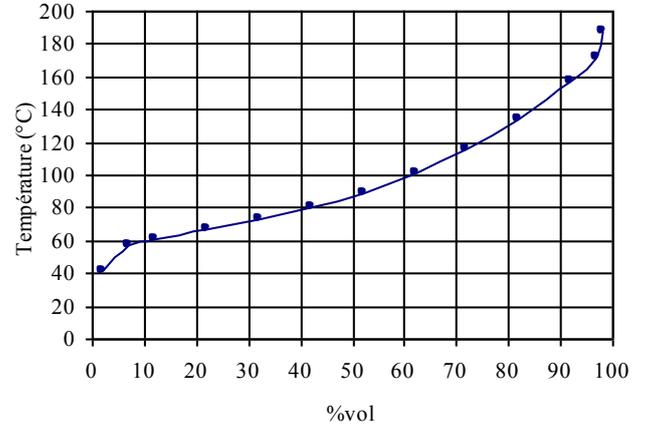


fig. 8 : Distillation ASTM "essence 2 avec MTBE"

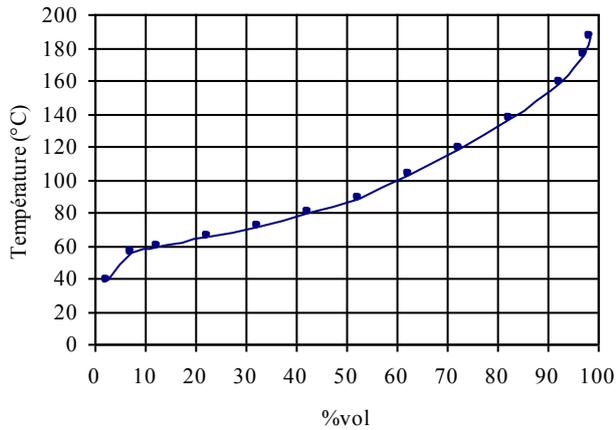


fig. 9 : Distillation ASTM "essence 3 avec MTBE"

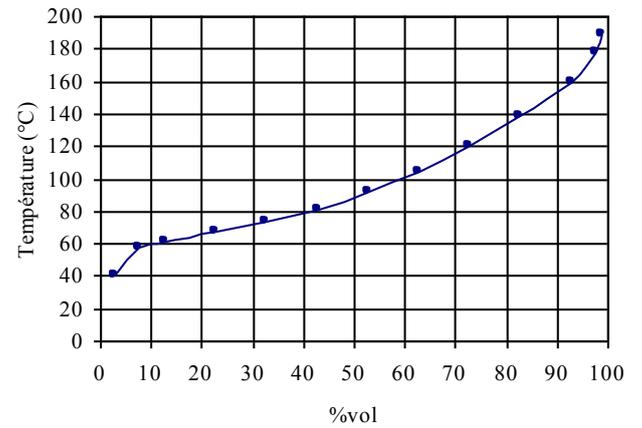


fig. 10 : Distillation ASTM "essence 4 avec MTBE"

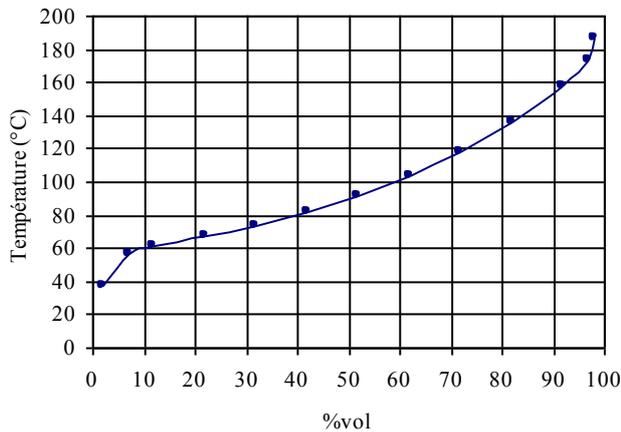


fig. 11 : Distillation ASTM "essence 5 avec MTBE"

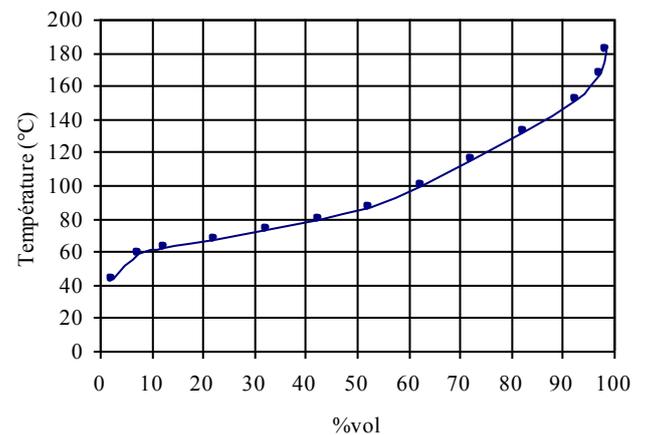


fig. 12 : Distillation ASTM "essence 6 avec MTBE"

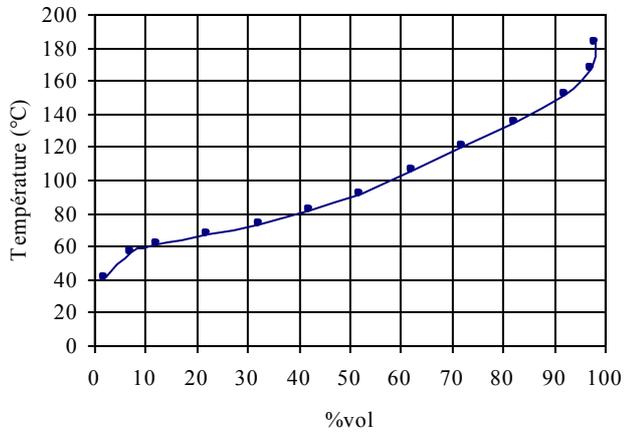


fig. 13 : Distillation ASTM "essence 7 avec MTBE"

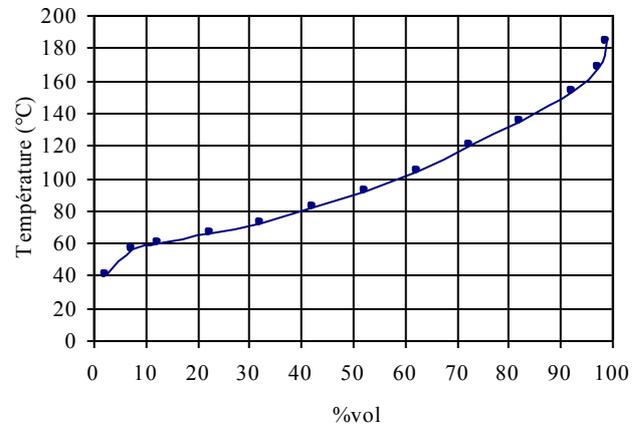


fig. 14 : Distillation ASTM "essence 8 avec MTBE"

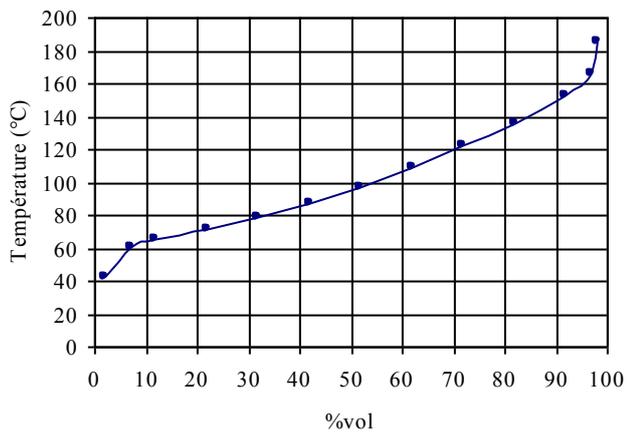


fig. 15 : Distillation ASTM "essence 9 avec MTBE"

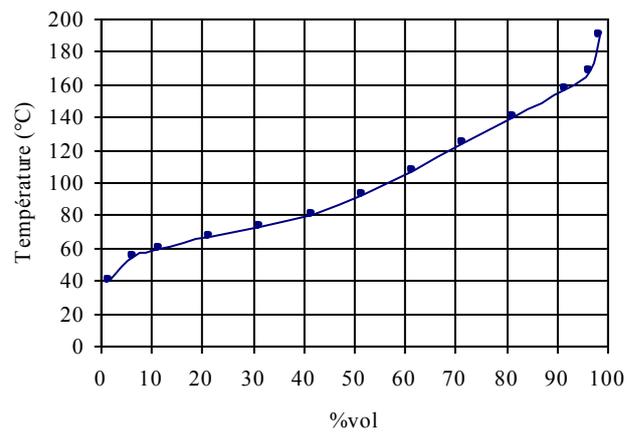


fig. 16 : Distillation ASTM "essence 10 avec MTBE"

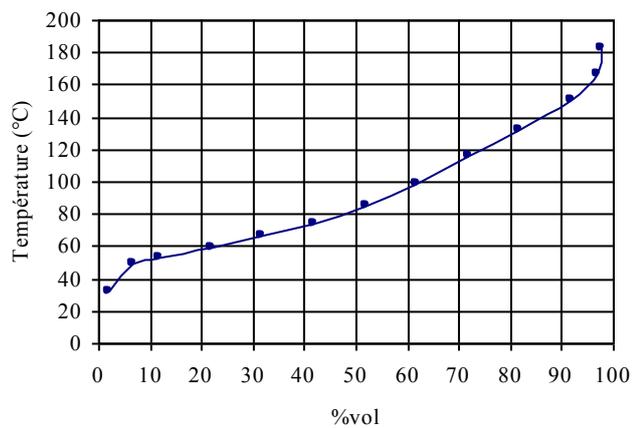


fig. 17 : Distillation ASTM "essence 11 avec MTBE"

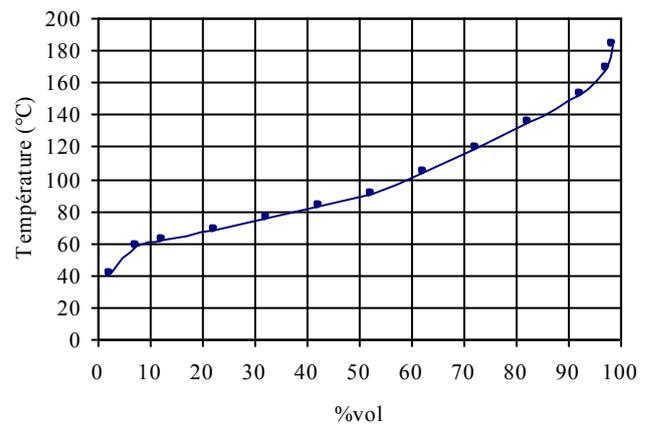


fig. 18 : Distillation ASTM "essence 12 avec MTBE"

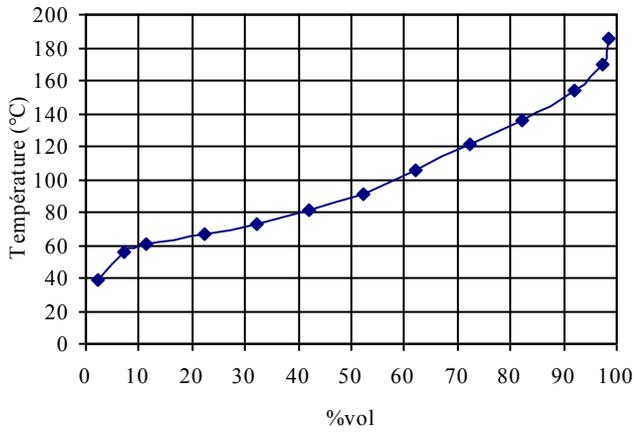


fig. 19 : Distillation ASTM "essence 13 avec MTBE"

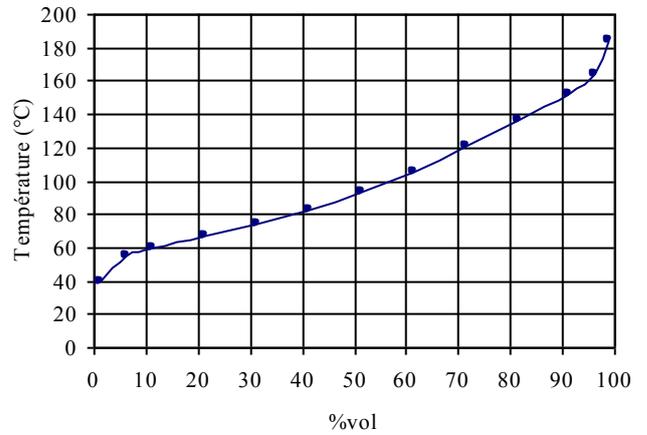


fig. 20 : Distillation ASTM "essence 14 avec MTBE"

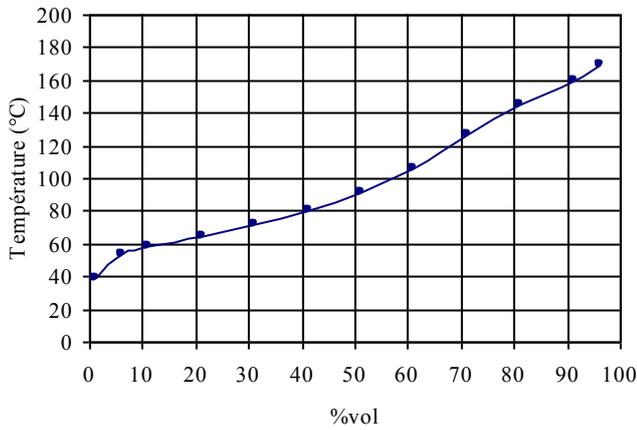


fig. 21 : Distillation ASTM "essence 15 avec MTBE"

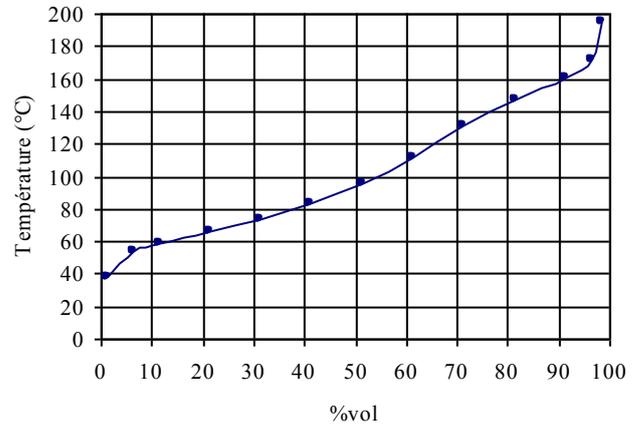


fig. 22 : Distillation ASTM "essence 16 avec MTBE"

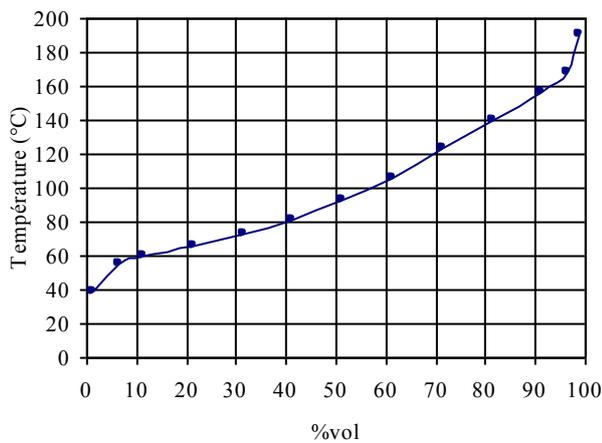


fig.23: Distillation ASTM "essence17 avec MTBE"

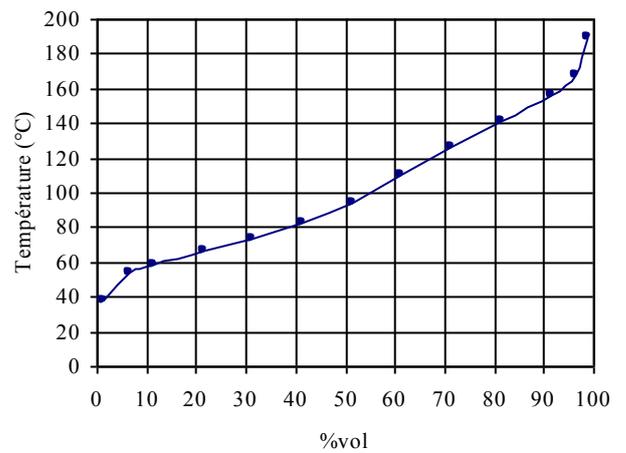


fig. 24: Distillation ASTM "essence18 avec MTBE"

2. Distillation ASTM des essences reformulées avec de l'éthanol

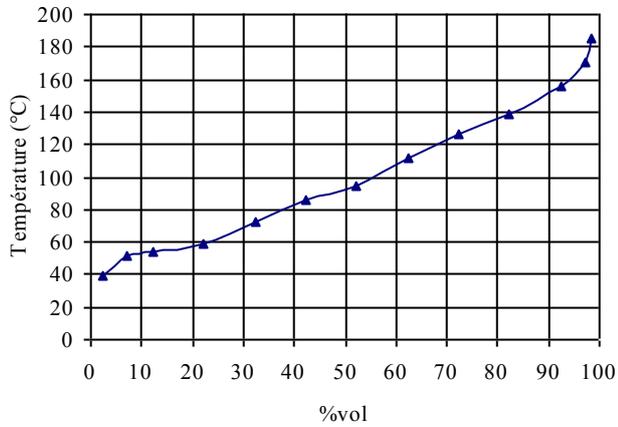


fig. 27: Distillation ASTM "essence 1 avec éthanol"

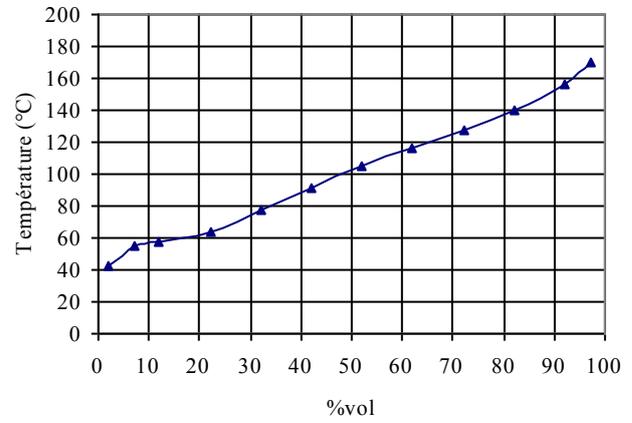


fig. 28: Distillation ASTM "essence 2 avec éthanol"

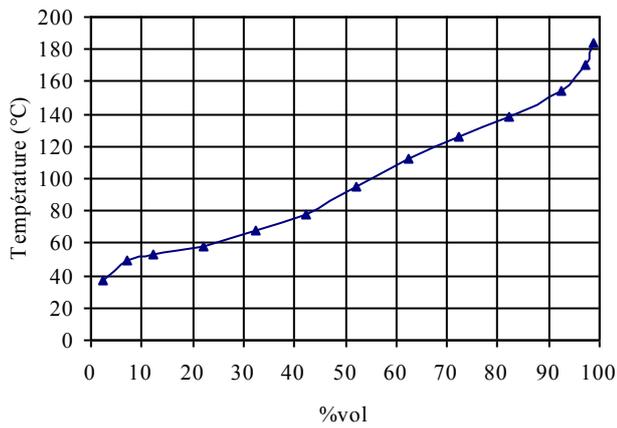


fig. 29: Distillation ASTM "essence 3 avec éthanol"

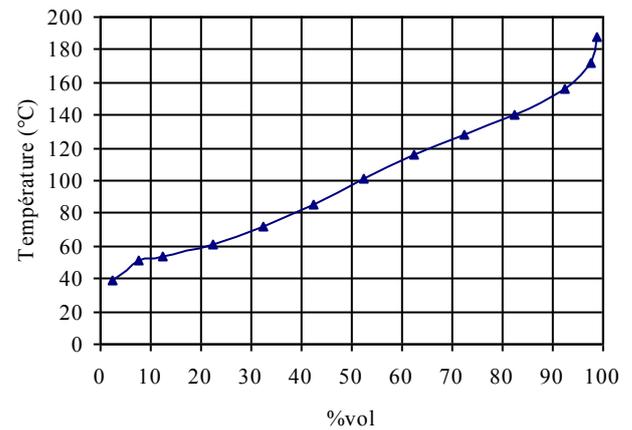


fig. 30: Distillation ASTM "essence 4 avec éthanol"

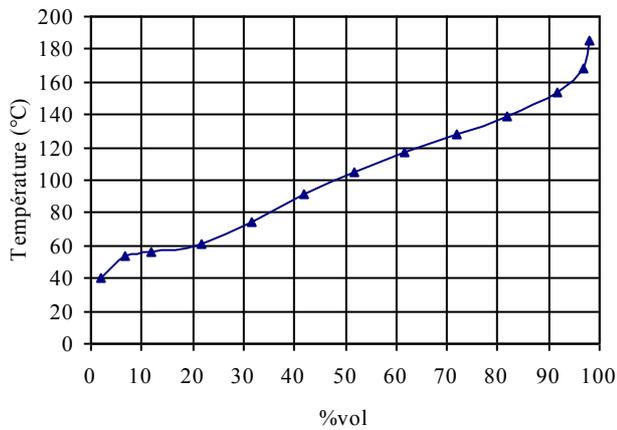


fig. 31: Distillation ASTM "essence 5 avec éthanol"

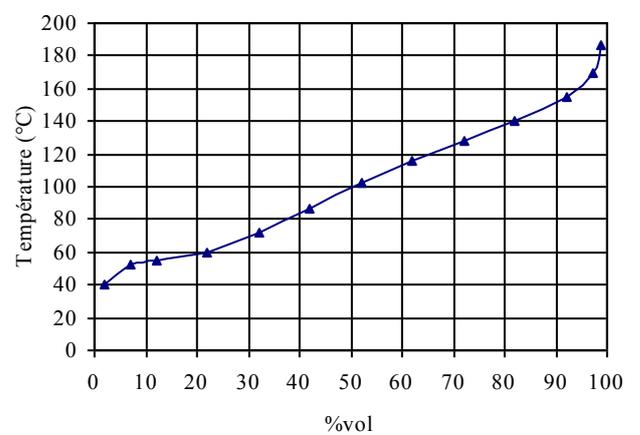


fig. 32: Distillation ASTM "essence 6 avec éthanol"

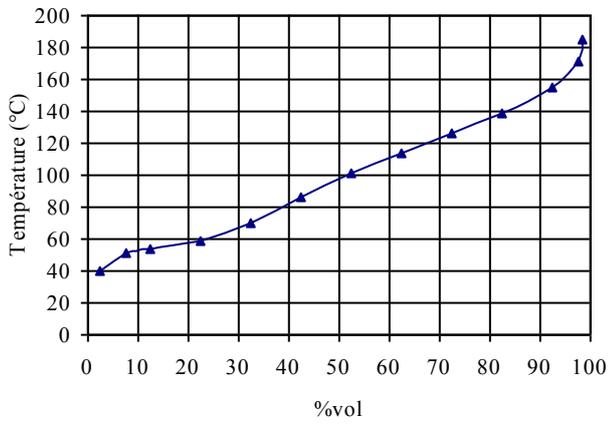


fig. 33: Distillation astm "essence 7 avec éthanol"

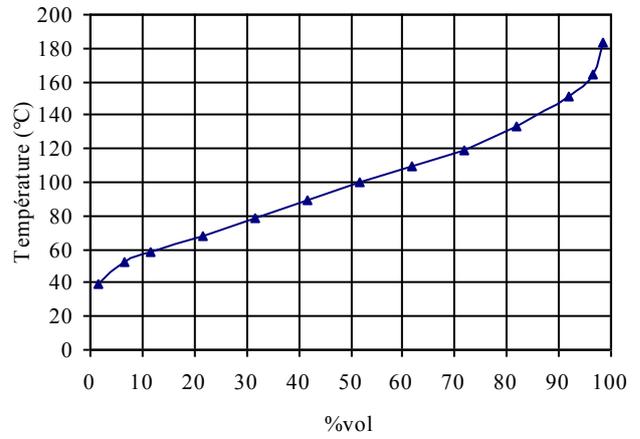


fig. 34: Distillation ASTM "essence 8 avec éthanol"

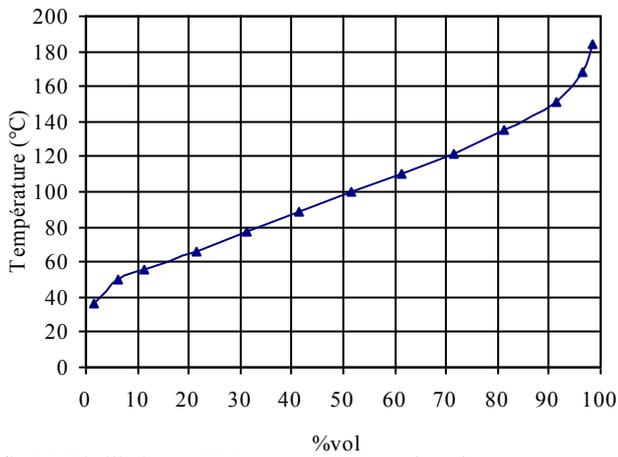


fig. 35: Distillation ASTM "essence 9 avec éthanol"

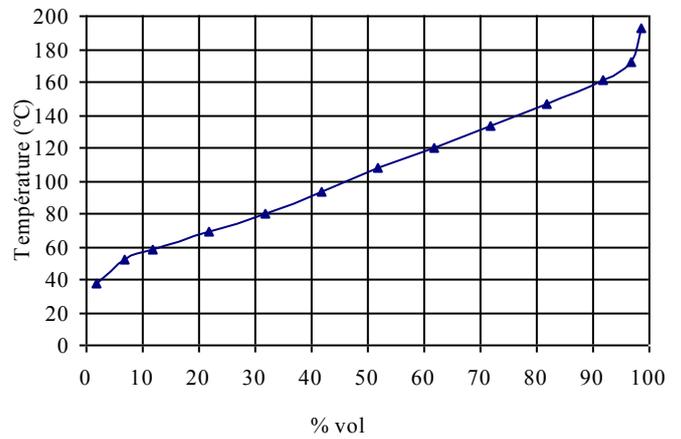


fig. 36: Distillation ASTM "essence 10 avec éthanol"

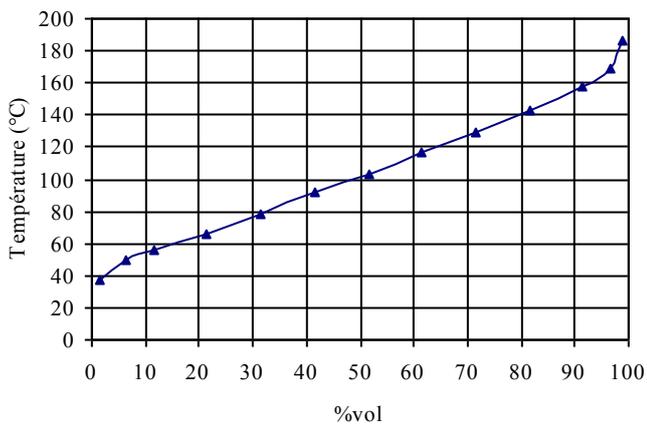


fig. 37: Distillation ASTM "essence 11 avec éthanol"

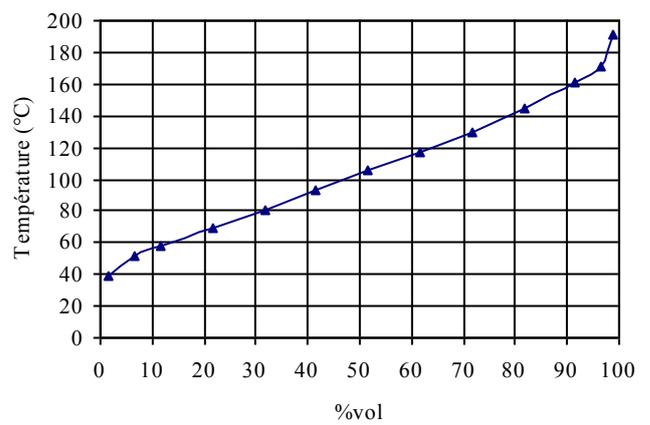


fig. 38: Distillation ASTM "essence 12 avec éthanol"

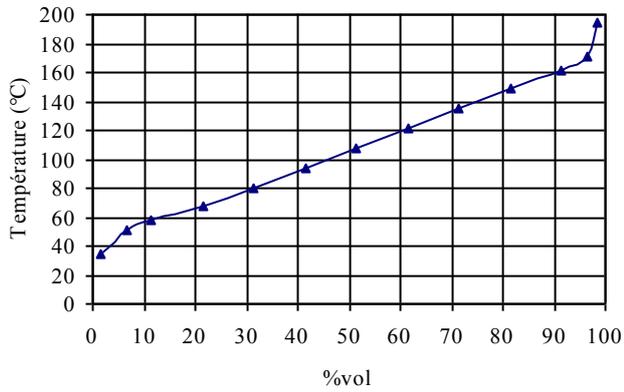


fig. 39: Distillation ASTM "essence 13 avec éthanol"

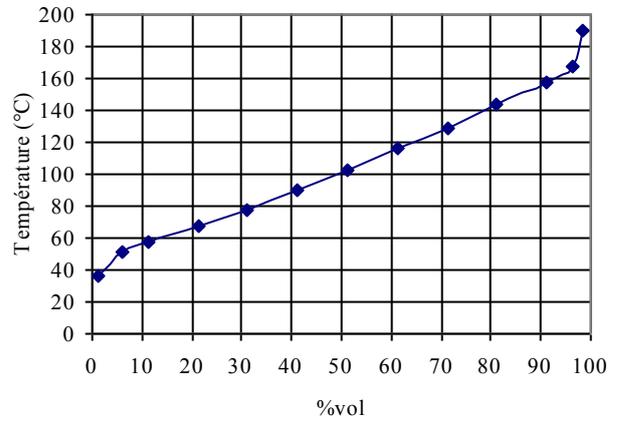


fig. 40: Distillation ASTM "essence 14 avec éthanol"

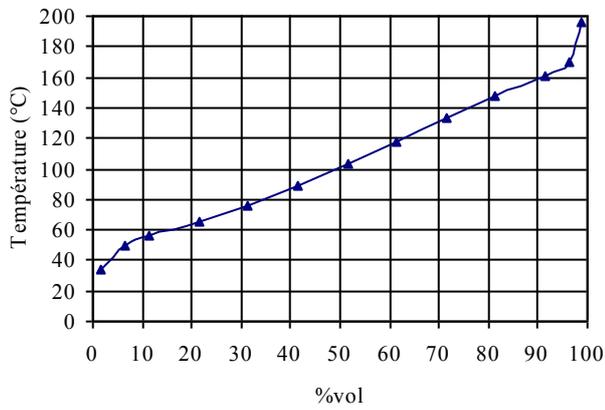


fig. 41: Distillation ASTM "essence 15 avec éthanol"

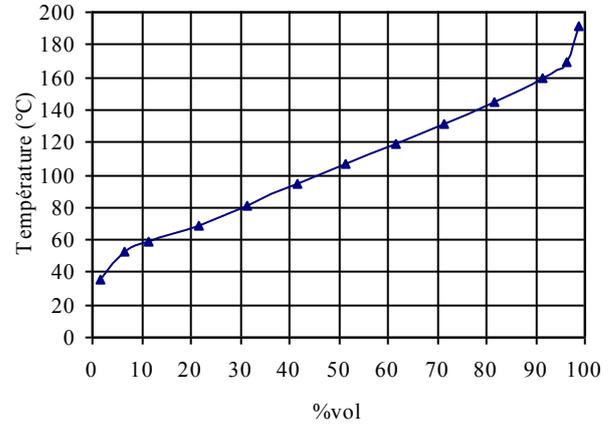


fig. 42: Distillation ASTM "essence 16 avec éthanol"

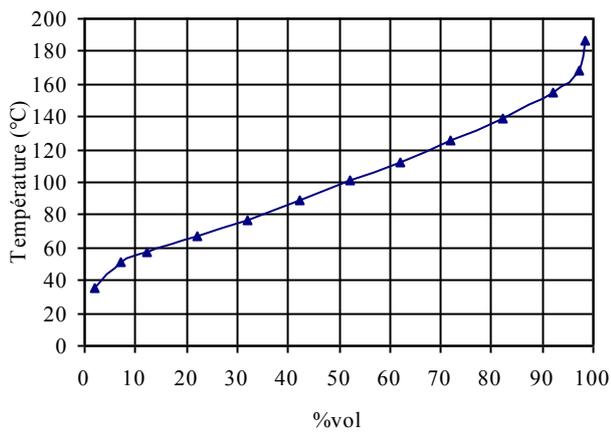


fig. 43: Distillation ASTM "essence 17 avec éthanol"

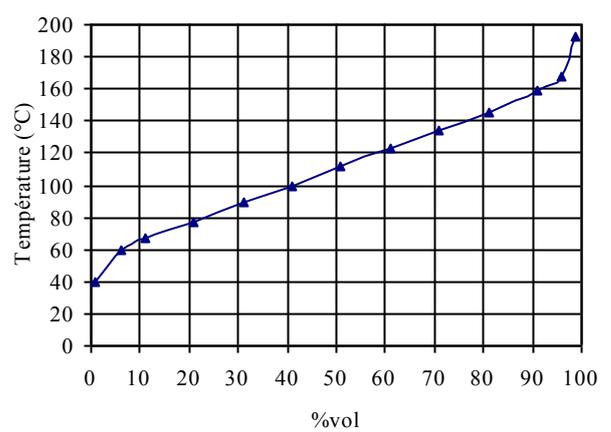


fig. 44: Distillation ASTM "essence 18 avec éthanol"

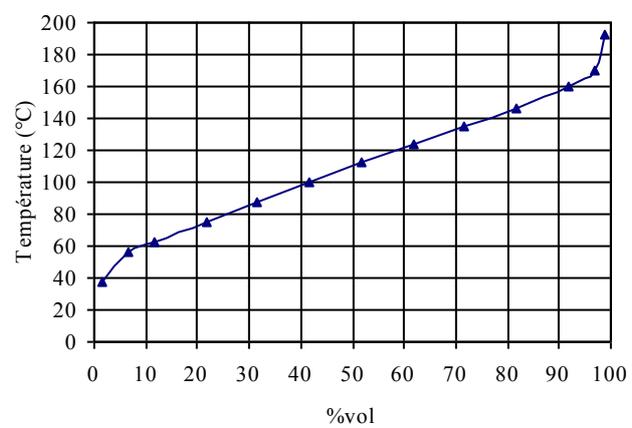


fig. 45: Distillation ASTM "essence 19 avec éthanol"

Références bibliographiques

1. P. BAUD, « Traité de chimie industrielle », Librairie de l'Académie de médecine, Editeurs MASSON & C^{IE}, Paris, 1951.
2. Y. DURIER, « Caractéristiques des carburants et combustibles et leurs influence sur le fonctionnement des moteurs », Institut Français du Pétrole, édition TECHNIP, 1971.
3. P. LEPRINCE, « le raffinage du pétrole, procédés de transformations », Institut Français du Pétrole, édition TECHNIP, 1998.
4. WHITHIER P, « Le pétrole Raffinage et Génie Chimique », Institut Français du Pétrole, tome1,éd., Technip, Paris,1972.
5. J.C. GUIBET, « Utilisation des produits organiques oxygénés comme carburants et combustibles dans les moteurs, Première partie : Aspects techniques de l'utilisation sur moteur », Revue de l'Institut Français du Pétrole, Vol.36, N°5, Septembre-Octobre 1981
6. X. NORMAND, « Leçons sommaires sur l'industrie du raffinage du pétrole », Tome1, Institut Français du Pétrole, édition TECHNIP, 1976.
7. C. MEYER, «Le marché des composés oxygénés dans le secteur des carburants », Revue de l'Institut Français du pétrole, Vol.45, N°2, Mars - Avril 1990.
8. C.E. CHITOUR, « Les propriétés physiques des hydrocarbures et des fractions pétrolières », tome 1 édition OPU, 1999.
9. «Nouvelles spécifications des produits raffinés, procédés permettant de les atteindre », SONATRACH activités aval, NAFTEC, 2002.
10. J.L. NOCCA, A. FORESTIERE et J. COSYNS, «Nouvelles technologies IFP pour la reformulation des essences», Revue de l'Institut Français du pétrole, Vol.49, N°5,septembre-octobre 1994.
11. J. C. GUIBET, «Carburants et moteurs », tome 1, 2, Institut Français du Pétrole, édition TECHNIP, 1970.
12. M. VALAIS, « Perspectives de la demande en essences aux Etats-Unis », Revue de l'Institut Français du Pétrole, Vol.XXXV, N°6, Novembre – Décembre 1980.
13. « Evolution de la demande en carburants », NAFTAL, 1998.
14. A. DUVAL, J. BAUDRY, J. C. GUIBET et J. WEISSMAN « Quelques résultats concernant l'incidence de la suppression du plomb des carburants sur le comportement des moteurs d'automobiles », Revue de l'Institut Français du Pétrole, Vol. XXVII, N°5, septembre – octobre 1972.
15. S. CHAUMETTE et B. TORCK « Valorisation de la coupe C₄ de vapocraquage » Revue de l'Institut Français du Pétrole, Vol.49, N°6, novembre – décembre 1994.
16. P. B. MEUNIER et P. CHAUMETTE, « Production d'isobutène de haute pureté par décomposition du MTBE », Revue de l'Institut Français du Pétrole, Vol46, N°3, mai-juin 1991.

17. A. KARBASSIAN, « Recherche d'une relation entre l'indice d'octane et l'oxydation lente de basse température d'une essence », Revue de l'Institut Français du Pétrole, Vol.36, N°6, novembre – décembre 1980.
18. J. P. WAUQUIER, « Pétrole brut Produits pétroliers Schémas de fabrication », Institut Français du Pétrole, éd., Technip, Paris, 1994.
19. J. P. FAVENNEC, « Exploitation et Gestion de la Raffinerie », Institut Français du Pétrole, éd., Technip, Paris, 1998.
20. CHAUVEL, « Utilisation de Produits Organiques oxygénés comme Carburants et Combustibles dans les moteurs », Revue de l'Institut Français du Pétrole, Vol. 36, novembre-décembre, éd., Technip, Paris, 1981.
21. J. C. GUIBET, « Carburants et Moteurs », tome1, Institut Français du Pétrole, éd., Technip, Paris, 1997.
22. J. C. GUIBET, « Carburants et Moteurs », tome2, Institut Français du Pétrole, éd., Technip, Paris, 1997.
23. P. LE PRINCE, « Le raffinage du Pétrole Procédés de Transformation », Institut Français du pétrole, éd., Technip, Paris, 1998.
24. « Nouvelles spécifications des produits raffinés, procédés permettant de les atteindre », SONATRACH activités aval, NAFTEC, 2002.
25. A. MOUFFOK, « l'essence sans plomb et l'environnement, événement sur le marché national », NAFTAL, 1999.
26. A. MOUFFOK, « Les carburants verts et l'environnement, leurs événements sur le marché national », CRD/SONATRACH, NAFTAL, 1999.
27. KIRSCHNER, E.M., "Production of top 50 chemicals increased substantially in 1994 C&EN", April 10, p. 16-18, 20, 1995.
28. K.DEXTER MILLER, "MTBE demand to decline after peaking", Oil and Gas Journal Nov19, 2001.
29. EDWARD J.SWAIN (Consultant Houston), " U.S MTBE production at a record high in 1998 ", Oil and Gas Journal June 14,1999.
30. Pétrole et Gaz Arabe (PGA), vol XXX, N°702, 16 juin 1998
31. Pétrole et Gaz Arabe PGA, vol XXXI, N°720, 16 mars 1999.
32. R. INCHEKEL, « Contribution à la formulation des essences Super Sans Plomb », PFE, ENP, juin 2002.
33. A. ZAKNOUN, « Substitution du plomb par les additifs oxygénés dans les coupes pétrolières », PFE, ENP, juin 2003.
34. American Chemical Society, "Chemical and Engineering News", June 24, p. 40-46, 1996.
35. "US MTBE restrictions seem likely", Oil & Gas Journal, Oct.9, 2000.
36. J H. VAUTRAIN, PURVIN, GERTZ Inc., « California refiners anticipate broad effects of possible state MTBE ban », Oil & Gas journal jan.18, 1999.
37. "Carburants" Encyclopédie Microsoft® Encarta® en ligne 2004 <http://fr.ca.encarta.msn.com> © 1997-2004 Microsoft Corporation.
38. www.lequotidienauto.com Philippe MAGINEL - 03/01/00.
39. www.bulletin@em.agr.ca.
40. Données encyclopédiques, copyright © 2001 Hachette Multimédia / Hachette Livre.
41. <http://www.greenfuels.org>
42. C. BERG "World Ethanol Production 2001" July 31st, 2001.
43. R. B. GOLD, J. H. LICHTBLAU, L. GOLDSTEIN, "MTBE vs ethanol: sorting through the oxygenate issues" Oil & Gas Journal, Jan. 14, 2002.
44. Presse IFP janvier 2001.

45. Norme AFNOR M15-023, novembre 1994, Copyright par le AFNOR, Association Française de Normalisation mai 2002.
46. Ph. COURTY, P. CHAUMETTE, C. RAIMBAULT, "Synthetic or reformulated fuels : a challenge for catalysis", OIL and GAS Science and Technology, Revue IFP, vol. 54, Ed Technip, 1999.
47. P.B. MEUNIER, P. CHAUMETTE, « Production d'isobutène de haute pureté par décomposition du MTBE », Revue IFP, vol.46, N°3, mai-juin 1991.
48. Jill M. MEISTER, Brian S.MULDOON, Dan H. WEI, « Making premium alkylate with your MTBE unit », UOP, Hart's World Fuels Conference, San Antonio, Texas, Mars 28-30, 2000.
49. C. BAUDOUIN, JP. FAVENNEC, « Les marges de raffinage : évolution récente », Oil & Gas Science and Technology- Revue IFP, Vol.54, édition Technip, 1999.
50. K. DEXTER MILLER, DEWITT et Company Inc. Houston, " MTBE faces an uncertain future", Oil & Gas Journal, July 10, 2000.

N.B: De nouvelles références ont été ajoutées, ce qui fait que l'ordre d'apparition des références dans le manuscrit a change, cet inconvénient sera corrigé dans le document définitif.

Résumé

l'objet de cette étude est de contribuer dans un premier lieu, à la formulation d'essences super sans plomb, qui d'une part préservent l'environnement et d'autre part respectent les nouvelles spécifications internationales et trouver une place à l'essence produite dans notre pays dans le marché extérieur. Et dans un second lieu, évaluer l'impact de la nature et la concentration du produit oxygéné comme additif améliorant les qualités des essences et notamment le NO sur les performances des différentes essences reformulées.

Pour se faire, nous avons procédé à la préparation de plusieurs mélanges des bases des raffineries d'Alger et Skikda puis à leur caractérisation physico-chimiques par le recours aux essais normalisés.

Mots clés : essence, plomb, environnement, spécifications, produit oxygéné, indice d'octane.

Abstract

The aim of this study is a contribution to the formulation of unleaded environment friendly gasoline, which has international specifications and market considerations.

Several blends have been prepared from Algiers and Skikda's refinery bases and characterized using international standard tests.

Keys words: gasoline, lead, environment, specifications, oxygenate, octane number.