

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Ecole Nationale Polytechnique
Département de Génie Chimique

Projet de fin d'études

En vue de l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'Etat en Génie Chimique

Thème

**Utilisation des plans d'expériences pour optimiser la formulation
d'une essence par adjonction d'éthanol**

Proposé par :

D^r Karima IBELAID

Etudié par :

**M^{ed} Amine ABERKANE
Salah AKKACHE**

Dirigé par :

**P^r Chems Eddine CHITOUR
D^r Karima IBELAID**

Promotion 2011

ملخص:

استعمال طريقة مخططات التجارب لتحسين صياغة بنزين يحتوي على الكحول الإيثيلي كمضاف

الهدف من هذه الدراسة هو محاولة حل مشكل البنزين المنتج في الجزائر بحيث هذا الأخير لا يوافق المواصفات الدولية من حيث نسبة الهيدروكربونات العطرية أو تواجد الرصاص في البنزين , لنتمكن من هذا لقد استعملنا طريقة مخططات التجارب لصياغة البنزين انطلاقا من القواعد الم ستخلصة من مركب سكيكدة لتكرير البترول بالإضافة إلى الكحول الإيثيلي كمضاف هذه الطري قة تتمثل في إيجاد مجال مقبول نموذج يتنبأ رقم الأكتان بدلالة تركيزات القواعد الموجودة، و الذي سيعطينا أفضل تركيبة الممكن إنتاجها بهذه المركبات

كلمات مفتاحية: بنزين، الصياغة، رقم أكتان، مخطط التجارب، تحسين

Résumé :

Utilisation des plans d'expériences pour optimiser la formulation d'une essence par adjonction d'éthanol

L'objectif de cette étude est de tenter de résoudre le problème des essences produite en Algérie, qui est la non-conformité aux spécifications internationales en termes de pourcentage en aromatiques et/ou la présence de plomb dans l'essence, pour y parvenir nous avons appliqué la méthode des plans d'expérience, à la formulation d'une essence à partir des bases de la raffinerie de SKIKDA et de l'éthanol comme additif. Cette méthode consiste à trouver avec une marge d'erreur acceptable un modèle de prédiction du nombre d'octane en fonction des concentrations des bases disponibles, qui va être en suite optimisé pour obtenir la formulation de la meilleure essence qui peut être produite avec ces bases.

Mots clés : essence, formulation, éthanol, nombre d'octane, plan d'expérience, optimisation.

Abstract :

Using design of experiments to optimize the formulation of a gasoline by adding ethanol

The objective of this study is to try to solve the problem of the gasolines produced in Algeria, which is nonconformity with the international specifications in terms of percentage into aromatic and/or the presence of lead in the gasoline, to reach that point we applied the method of the experimental designs, with the formulation of a gasoline starting from the bases of the refinery of SKIKDA and ethanol like additive. This method consists in finding with an acceptable margin of error a model of prediction of the number of octane according to the concentrations of the bases available, which will be in continuation optimized to obtain the formulation of the best gasoline which can be produced with these bases.

Key words: gasoline, formulation, ethanol, number of octane, experimental design, optimization.

Dédicace

Je dédie ce travail à :

Mes parents qui ont fait preuve de tant de patience, de persévérance et de luttas quotidiennes pour me guider vers la réussite.

Toute ma famille qui a su me soutenir.

Mes amis du SDR qui ont été là pour moi.

Une attention particulière à mon ami Hamza.

Salah AKKACHE

Dédicace

Je dédie ce travail à :

Mes parents qui m'ont soutenu et qui se sont sacrifiés pour moi durant toute ma vie.

Mon frère Amis.

Toute ma famille qui a su me soutenir.

Tous mes amis et tous ceux qui me sont chers.

Une attention particulière à mon ami Hamza AFRONE.

ABERKANE Mohamed Amine

REMERCIEMENT

Nous rendons à Dieu le grand merci de nous avoir donné le courage et la volonté pour pouvoir réaliser ce modeste travail.

Notre gratitude et chaleureux remerciements vont tout d'abord à nos parents, pour nous avoir soutenu durant toute notre période universitaire. Sans oublier toute notre famille qui nous a encouragés pour arriver à ce stade.

Nos sincères remerciements à Monsieur le professeur Chems Eddine CHITOUR, qui a encadré notre travail. Nous tenons à lui témoigner notre profonde gratitude pour son aide, son attention et l'intérêt qu'il a accordé à ce travail ses encouragements incessants, les conseils qu'il nous a toujours apportés tout au long de ce travail. Nous lui exprimons nos vifs remerciements pour sa rigueur, la justesse de ses critiques, ainsi que pour les nombreuses discussions scientifiques que nous avons partagés.

Nous exprimons de plus notre reconnaissance, toute particulière à Madame Karima IBELAID, pour son aide, son soutien et ses encouragements et aussi pour les nombreuses discussions scientifique que nous avons partagées.

Nous sommes très honorés que Monsieur T. AHMED ZAID, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique, ait accepté de présider le Jury de ce projet de fin d'étude, nous le remercions vivement.

Nos remerciements et reconnaissances vont également à monsieur E.H. BENYOUCEF professeur à l'école national polytechnique, ainsi qu'à Monsieur A. SLATNIA professeur de l'ENP d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Nous exprimons nos remerciements les plus sincères au directeur général de la raffinerie d'Alger d'avoir accepter l'invitation d'assister à l'exposé de ce travail.

Enfin, nous souhaitons adresser nos remerciements à toute l'équipe du laboratoire du raffinage du CRD, ainsi qu'à madame BOUFADEL, qui sans leurs aides ce travail ne pourrait être élaboré, et à toutes personnes ayant contribué de loin ou de près à ce travail.

Plan de l'étude

I.	Introduction générale	1
II.	Généralités	
II.1.	Le pétrole	2
II.2.	Le raffinage	2
II.3.	Les procédés de raffinage produisant les bases pour essence.	3
II.3.1.	Obtention des différents produits de base pour essence	5
II.3.1.1	Naphta léger – lourd	5
II.3.1.2	Le reformat	6
II.3.1.3	Craquage catalytique (<i>Catalytic Cracking ou Cat Cracking</i>)	9
II.3.1.4	Hydrocraquage (<i>Hydrocracking</i>)	10
II.3.1.5	Viscoréduction (<i>Visbreaking</i>)	10
II.3.1.6	Isomérisation des paraffines légères	11
II.3.1.7	Alkylation aliphatique	14
III.	Les essences	15
III.1.	Caractéristiques et spécifications des essences	15
III.1.1.	La masse volumique	16
III.1.2.	Volatilité des essences	17
III.1.3.	Indices d'octane	22
III.2.	Additifs qui rentrent dans la formulation des essences	22
III.2.1.	Le méthanol	22
III.2.1.1.	Stabilité en présence de trace d'eau	22
III.2.1.2	L'accroissement de la volatilité	23
III.2.2.	MTBE (Méthyl Tertio Buthyl Ether)	23
III.2.3.	L'éthanol	23
III.2.3.1	Production de l'éthanol	23
III.2.3.2	Critères de pureté	23
III.2.3.3	Gain d'indice d'octane	23
III.2.3.4	Volatilité	24
III.2.3.5	Stabilité en présence d'eau	24
III.2.3.6	Emission de polluant	24
III.2.3.7	Autres aspects	24
III.2.3.8	Utilisation de mélange riche en éthanol	25
III.2.4.	ETBE (Ethyl Tertio Buthyl Ether)	25
III.2.5.	Les alkyls de plomb	25
III.2.6.	Les additifs de finitions	25

IV. Plan d'expérience	26
IV.1. Plan de mélanges :	26
IV.1.1. Type de mélanges	26
IV.1.1.1 Mélange de type I :	27
IV.1.1.2 Mélange de type II :	27
IV.1.1.3 Mélange de type III	28
IV.2 Le plan D optimal	28
V. Utilisation des données chromatographiques pour la détermination de l'indice d'octane	31
V.1. Principe	31
V.2. Les différentes méthodes de calcul de l'indice d'octane	31
V.2.1 Méthode de JENKINS	32
V.2.2. Méthode de M ^c COY	32
V.2.3. Méthode de WALSH	32
V.2.4. Méthode D'ANDERSON, SHARKEY et WALSH	33
V.2.5. Méthode PIONA et PIONA détaillée	33
V.2.6. Méthode de Nelson	34
VI. Partie expérimentale	37
VI.1. Caractérisation des différentes bases pour essence	38
VI.1.1. Exploitation des données du tableau II.1	39
VI.1.2. Analyse chromatographique	43
VI.1.2.1 Les résultats obtenus pour les différentes coupes	43
VI.1.3 Détermination des limites de variation des concentrations des différentes bases	55
VI.2 Mise en œuvre du plan d'expérience	57
VI.3 Elaboration des 25 mélanges retenus	58
VI.4. Caractérisation des 25 essences élaborées	58
VI.4.1. La densité	60
VI.4.2. La tension de vapeur REID	63
VI.4.2.1. Elaboration d'un nouveau modèle de TVR pour l'essence contenant de l'éthanol	66
VI.4.3 Modélisation de l'indice d'octane	68
VI.4.3.1. Le modèle NO en fonction des différentes concentrations des bases de la raffinerie de SKIKDA	69
VI.4.3.2. Comparaison du modèle obtenu avec les modèles existants dans la littérature	70
VI.5. Optimisation du modèle du nombre d'octane recherche	71
VI. 6. Butanisation des optimums retenus	75
VI.7 Comparaisons entre les caractéristiques des essences de SKIKDA et l'essence super sans plomb reformulé	75
VI.8. Conclusion	75
VII. Conclusion générale	76

BIBLIOGRAPHIE

ANNEXES

Notations et abbreviations

- A.S.T.M** : American society of Testing Material.
- A.P.I** : American petroleum institute.
- C.F.R.** : Cooperative Fuel Research .
- C.P.G** : Chromatographie en phase gazeuse.
- d_4^{20} : densité de la substance à 20°C par rapport à l'eau à 4°C.
- CCl₄** : tétra chlorure de carbone.
- C₂Cl₄** : tétra chlorure d'éthylène.
- C₄H₁₀** : n-butane.
- C₄H₈** : butène.
- C₈H₁₈** : octane.
- D.H.A** : Detailed Hydrocarbon Analysis .
- %Dis** : pourcentage volumique distillé .
- F.C.C.** : Fluide Catalytique Cracking.
- F.F.V.** : Fuel Flex vehicle
- F.V.I.** : Fuel Vapor Index .
- Kuop** : facteur de caractérisation .
- E10** : essence avec 10% d'éthanol.
- E85** : essence avec 85% d'éthanol.
- ETBE** : Ethyle Tétra Butyle Ether.
- G.P.L** : Gaz Petrol liquefied.
- HDT** : hydrotraitement.
- Hz** : Hertz.
- M** : masse moléculaire.
- ndM** : indice de réfraction densité masse molaire.
- ndPA** : indice de réfraction densité Point d'Anyline.
- NOR** : indice d'octane recherche.
- NOM** : indice d'octane moteur.
- PI** : point initial de distillation.
- PF** : point final de distillation.
- P.I.O.N.A** : Paraffine Iso-paraffine Oléfine Aromatique.
- P.T.V** : Programable Température Vaporizer.
- Pt Al₂O₃** : platine sur alumine chloré.
- PPM** : partie par million.
- $SpGr_{60F}^{60F}$: densité du produit à 60° Fahrenheit par rapport à l'eau à 60° Fahrenheit .
- SP** : Super.
- T_x** : Température à x% de volume distillé .
- T_{mav}** : Température mean average.
- T.V.R** : Tension de Vapeur Reid

Liste des figures

- Figure II.1** : schéma d'une raffinerie classique
- Figure II.2** : nombre d'octane recherche en fonction du nombre d'atomes de carbone
- Figure II.3** : Schéma d'intégration de l'isomérisation dans le raffinage
- Figure III.1** : schéma du moteur C.F.R
- Figure VI.1** : composition de la coupe isopentane par nombre d'atome de carbone
- Figure VI.2** : composition de la coupe isopentane par familles chimiques
- Figure VI.3** : Composition de la coupe naphta par nombres d'atome de carbones.
- Figure VI.4** : Composition de la coupe naphta par familles chimiques.
- Figure VI.5** : composition du reformat par nombre d'atome de carbone.
- Figure VI.6** : composition du reformat par famille chimique.
- Figure VI.7** : composition de la coupe aromatiques lourds par famille chimique
- Figure VI.8** : composition de la coupe aromatique lourds par nombre d'atomes de carbone
- Figure VI.9** : courbe de distillation ASTM D86 de la base NAPHTA
- Figure VI.10** : courbe de distillation ASTM D86 de la base reformat
- Figure VI. 11** : courbe de distillation ASTM D86 de la base aromatiques lourds
- Figure VI.12** : courbe de distillation ASTM D86 de la base isopentane
- Figure VI.13** : densité mesurée en fonction de la densité prévue
- Figure VI.14** : variation de la TVR en fonction de l'addition d'éthanol
- Figure VI.15** : TVR mesurée en fonction de la TVR calculée à partir du modèle de l'additivité.
- Figure VI.16** : TVR mesurée en fonction de la TVR calculée à partir du modèle de l'azéotrope.
- Figure VI.17** : TVR calculée en fonction de la TVR mesurée
- Figure VI.18** : l'erreur du modél par rapport à la mesure en fonction de la TVR calculée
- Figure VI. 19** : comparaison entre TVR calculée par le nouveau modèle, le modèle de l'équation (23) et mesure pour les essences de 1 à 8
- Figure VI. 20** : comparaison entre TVR calculée par le nouveau modèle, le modèle de l'équation (23) et mesure pour les essences de 9 à 17
- Figure VI. 21** : comparaison entre TVR calculée par le nouveau modèle, le modèle de l'équation (23) et mesure pour les essences de 18 à 25
- Figure VI. 22** : exécution du plan d-optimal sur le logiciel design expert® 7
- Figure VI.23** : Représentation des NO mesurés en fonction des NO calculé à partir du modèle (image prise du logiciel designe expert).
- Figure VI.24** : Représentation des erreurs ($NO_{calculés} - NO_{mesurés}$) en fonction des NO mesuré
- Figure VI.25** : comparaison entre nouveau modèle et les modèle PIONA
- Figure VI.26** : comparaison entre nouveau modèle et les modèle PIONA
- Figure VI.27** : comparaison entre nouveau modèle et les modèle PIONA
- Figure VI.28** : Représentation des concentrations de l'optimum 1 sur des rampes.
- Figure VI.29** composition de l'optimum I (super sans plomb choisit).
- Figure VI.30** : composition de l'essence normale proposé NOR 90.

Liste des tableaux

Tableau II.1 : composition d'une charge typique d'isomérisation

Tableau II.2 : conditions opératoires et efficacité des catalyseurs Pt sur alumine chloré et Pt sur zéolite

Tableau III.1 : Spécifications de pression de vapeur des essences en Europe (1) (répartition par classes)

Tableau II.2 : Classement par indices d'octane des différents types d'essence et de GPL-C distribués en Europe

Tableau III.3 : récapitulatif des propriétés des essences mise à jour 2008.

Tableau VI.1 caractéristiques des différentes bases pour essences

Tableau VI.2 : température moyenne pondérée des différentes bases pour essence

Tableau VI.3 : Facteur de caractérisation nature chimique des différentes bases pour essence

Tableau VI.4 : masse moléculaire moyenne des différentes bases pour essence déterminé par corrélation

Tableau VI.5 : masse moléculaire moyenne des différentes bases pour essence déterminé par lecture sur abaque

Tableau VI.6 : % en aromatiques des différentes bases

Tableau VI.7 : composition en % en volume de la coupe isopentane par nombre de carbone et par famille chimique

Tableau VII.8 : composition détaillée de la coupe isopentane obtenue par CPG

Tableau VI.9 : composition du Naphta à partir de l'analyse chromatographique

Tableau VI.10 : composition en % en volume de la coupe Naphta par nombre de carbone et par familles chimique

Tableau VI.11 composition du reformat par famille chimique et par nombre d'atome de carbone

Tableau VI.12 : composition des aromatiques lourds par famille chimiques et par nombre d'atome de Carbone

Tableau VI.13 : intervalle de variation des concentrations des différentes coupes

Tableau VI.14 : contraintes sur la concentration des constituants après correction des incohérences

Tableau VI.15 : le plan D-optimal

Tableau VI.16 : écart qui serait susceptible d'être induit par les instruments de mesure du volume

Tableau VI.17 : densité mesuré et calculé des 25 mélanges retenus

Tableau VI.18 : représentation des valeurs des TVR mesurées, calculés par additivité et en tenant compte de l'azéotrope .

Tableau VI.19 : nombre d'octane recherche pour les différentes essences formulées

Tableau VI.20 : Représentation des 5 optimums donnés par le Design-expert.

Tableau VI.21 : Représentation des caractéristiques des optimums avant la butanisation.

Tableau VI.22 : caractéristiques du butane.

Tableau VI.23 : NOR des optimums après butanisation.

Tableau VI.24 : Caractéristiques densité, T.V.R

Tableau VI.25 : Caractéristique de l'essence normale sans plomb.

I. Introduction générale

A l'heure actuelle, le pétrole reste indétrônable parmi les sources d'énergie, et l'un des plus importants de ses sous-produits est l'essence. C'est le plus utilisé dans la majorité des pays dans le domaine des transports. En contrepartie la production d'une essence est compliquée et nécessite une infrastructure importante de plusieurs procédés de transformation moléculaire comme le reforming et le cracking catalytique. Et qui dit complexité dit coût élevé donc le premier souci du raffineur est d'optimiser son procédé de fabrication pour qu'il soit efficace et le moins coûteux possible.

En outre, l'essence doit répondre à des spécifications particulières, qui sont liées à la technologie des moteurs qui vont la recevoir et à l'environnement, nous pouvons citer les plus importantes :

- La densité
- Tension de vapeur Reid
- Nombre d'octane
- % en aromatique et en benzène.
- % soufre et % en oxygène

Ces spécifications sont de plus en plus sévères et donc de plus en plus difficiles à respecter et nécessitent dans certains cas la modification du procédé de fabrication.

Pour ce qui est de l'Algérie l'industrie du raffinage est dépassée par rapport aux autres pays industrialisés, nous continuons à produire des essences plombées à $0,4 \text{ g.L}^{-1}$, et une essence sans plomb, mais avec plus de 60% d'aromatique alors que la norme internationale EN 228 relative aux spécifications des supers carburants préconise 35% en 2008.

Dans cette optique et avec une volonté d'améliorer les essences commercialisées en Algérie nous allons essayer de formuler une essence en supprimant le plomb, en introduisant l'éthanol et en réduisant l'apport en aromatiques.

Afin d'atteindre notre objectif nous avons eu recours aux plans d'expériences nous ont permis d'optimiser la formulation.

Les principales étapes de notre étude se résument en :

- Caractérisation des bases
- Fixer les intervalles acceptables de variation des apports en bases servant aux formulations des essences.
- Elaboration d'un plan d'expérience qui va permettre de modéliser le nombre d'octane
- Optimisation

Finalement après avoir suivi ces étapes nous pouvons proposer une formulation d'essence super sans plomb de nombre d'octane 95 et une essence normale de nombre d'octane 90 et répondants aux spécifications internationales actuelles des essences tout en minimisant le taux d'aromatiques.

II. Généralités

II.1 Le pétrole :

Le pétrole est un liquide noir, généralement moins dense que l'eau, il est essentiellement composé d'un mélange d'hydrocarbures possédant des chaînes plus ou moins longues (de 1 à 40 atomes de carbone) avec la présence de cycles saturés (naphènes) ou insaturés (aromatiques). Il contient souvent du soufre à l'état de combinaisons organiques et de traces de composés oxygénés et azotés. Il constitue à l'heure actuelle une source d'énergie incontournable (35 % de la consommation mondiale en énergie) et une matière première indispensable pour la pétrochimie [1].

II.2 Le Raffinage

Le raffinage est l'ensemble des opérations et procédés industriels mis en œuvre pour transformer et traiter au moindre coût le pétrole brut et fabriquer à partir de ce dernier, toute une gamme de produits: essence, gas-oils, fuels légers et lourds, matières premières utilisées en pétrochimie, carburants d'aviation, bitumes, gaz de pétrole liquéfié (GPL), lubrifiants, kérosène, etc. Ces produits doivent répondre à des spécifications précises, dans des proportions correspondant aussi bien que possible à la demande du marché. Une analyse préliminaire permet de déterminer la qualité et la quantité de produits finis que l'on peut produire à partir d'un pétrole brut. Ainsi, un brut « léger », produira plus d'essence ; un brut « lourd » produira, quant à lui, plus de fuels et de bitumes [1,2].

Le raffinage comprend de nombreux procédés techniques allant de la séparation à la reconstruction des molécules en vue de la fabrication des produits désirés. L'opération fondamentale du raffinage est la distillation fractionnée continue dont la plupart des produits font, ensuite, l'objet de traitements supplémentaires pour en améliorer la qualité tels que : le reforming catalytique de l'essence lourde et l'hydrodésulfuration du gasoil. On obtient finalement tout une série de produits répondant aux besoins des consommateurs : le marché étant de plus en plus demandeur de coupes légères ou moyennes au détriment des coupes lourdes, il arrive alors que les quantités ainsi produites sont insuffisantes. Il est alors nécessaire d'adjoindre des unités de conversion de type cracking catalytique ou thermique ou hydrocraquage aux procédés de raffinage classiques, qui permettent d'obtenir des quantités supplémentaires en produits légers à partir de la dissociation des structures moléculaires des produits lourds.

L'industrie du raffinage a accompagné le développement spectaculaire de l'industrie de l'automobile dès le début du siècle dernier. Ainsi après avoir gagné un défi, en élevant l'indice d'octane des essences et en produisant plus de produits blancs, l'industrie du raffinage s'est attelée à produire des carburants sans plomb. Cette industrie doit faire face à de nouvelles contraintes financières, technologiques et surtout environnementales de plus en plus restrictives. Pour conjuguer développement et environnement, un certain nombre d'actions ont été menées par les états en concertation avec les acteurs concernés. C'est ainsi que les qualités des carburants sont constamment améliorées, avec des réductions de certains éléments et l'élimination d'autres, plus nuisibles. A titre d'exemple, les teneurs en soufre tolérées dans les carburants ont été divisées par dix sur les vingt dernières années [3].

Ces nouvelles spécifications ont des répercussions importantes sur l'industrie du raffinage qui se voit ainsi obligée de faire des investissements en matière de reconfiguration de ces schémas. Dans un tel contexte, les différents procédés doivent être soigneusement optimisés pour arriver à produire des produits finis en quantités suffisantes et répondant aux spécifications. C'est le rôle de l'analyse des bruts, opération calquée en partie sur le raffinage. La caractérisation des produits vise, quant à elle, à déterminer leurs propriétés d'usage au moyen de méthodes expérimentales normalisées. A ces méthodes conventionnelles, viennent s'ajouter des méthodes dites prédictives qui permettent d'accéder rapidement à différentes propriétés physiques et thermodynamiques des produits pétroliers et au moindre coût. Ces dernières méthodes tendent à se généraliser, sans toutefois se substituer totalement aux méthodes, expérimentales et ce, particulièrement dans la caractérisation des coupes lourdes, pour lesquelles les méthodes de prédiction restent encore peu fiables [4,3].

II.3 Les différents procédés qui concernent les essences

- **La distillation atmosphérique** : (*topping*)

C'est la première étape du traitement du pétrole brut, elle nous permet de le fractionner en coupes destinées à devenir des produits finis selon un découpage pré établi, le découpage en question doit nous permettre de produire des fractions qui correspondent aux normes dans la mesure du possible des produits finis afin d'éviter d'utiliser d'autres procédés de transformation moléculaire.

Pour ce faire on chauffe le pétrole dans un four on l'envoie ensuite dans une colonne fermée sous pression atmosphérique et grâce à la différence de température d'ébullition des composants en présence, on pourra recueillir à différents niveaux de la colonne des fractions de produits légers, intermédiaires, moyens et lourds. La colonne est munie d'un certain nombre de plateaux perforés et munis de clapets (30 à 50 plateaux) [1,5].

Comme le brut arrive sous une pression élevée et que la colonne est sous pression atmosphérique, il y a une détente brutale qu'on appelle «flash» des produits en présence. Cette détente brutale fait évaporer la fraction légère du brut vers la partie haute de la colonne, appelée «section de rectification». Une deuxième fraction, plus lourde, se condense sous forme de liquide et tombe vers le bas, dans la portion inférieure de la colonne dite «section d'épuisement» [6,7].

Pour réaliser l'échange de matière, base de tout fractionnement par distillation, les vapeurs ascendantes doivent entrer en contact avec la fraction liquide descendante circulant à contre-courant dans la colonne. Des reflux et un rebouillage sont indispensables pour améliorer la qualité de fractionnement de la colonne [5,4,6].

Il s'établit dans la colonne, de haut en bas, un gradient croissant de température, 110 °C en haut de colonne et 350°C en fond de colonne. Des

soutirages latéraux, placés aux bons endroits tout au long de la colonne, nous permettent de recueillir les différents produits (voir figure II.1) en tête de la colonne, on trouve la sortie des gaz et des produits légers qui forment la coupe naphta total. Sur le côté de la colonne, de haut en bas on trouve le soutirage :

- du kérosène,
- du gasoil léger,
- du gasoil moyen,
- du gasoil lourd
- et en fond de colonne la sortie du résidu atmosphérique.

Les fractions soutirées latéralement sont soumises, en plus, à un fractionnement complémentaire appelé «stripping» dans des colonnes annexes appelées «strippers», afin d'éliminer les fractions légères encore dissoutes.

Le résidu peut être utilisé directement dans la fabrication de fuels lourds commerciaux ou subir une nouvelle distillation appelée distillation sous vide [1].

Bien entendu, toutes ces fractions qu'on vient de soutirer à la colonne de distillation atmosphérique résultent d'une séparation primaire et toutes vont être utilisées comme charges (en quelque sorte comme matières premières) (feedstock) pour alimenter d'autres unités de traitement de la raffinerie.

Après ce traitement préliminaire, toutes les fractions soutirées vont servir de charges (feedstocks) pour alimenter les autres unités de traitement en aval. Nous allons examiner ces unités en partant de la fraction la plus légère c'est-à-dire celle soutirée en tête de la colonne de distillation atmosphérique.

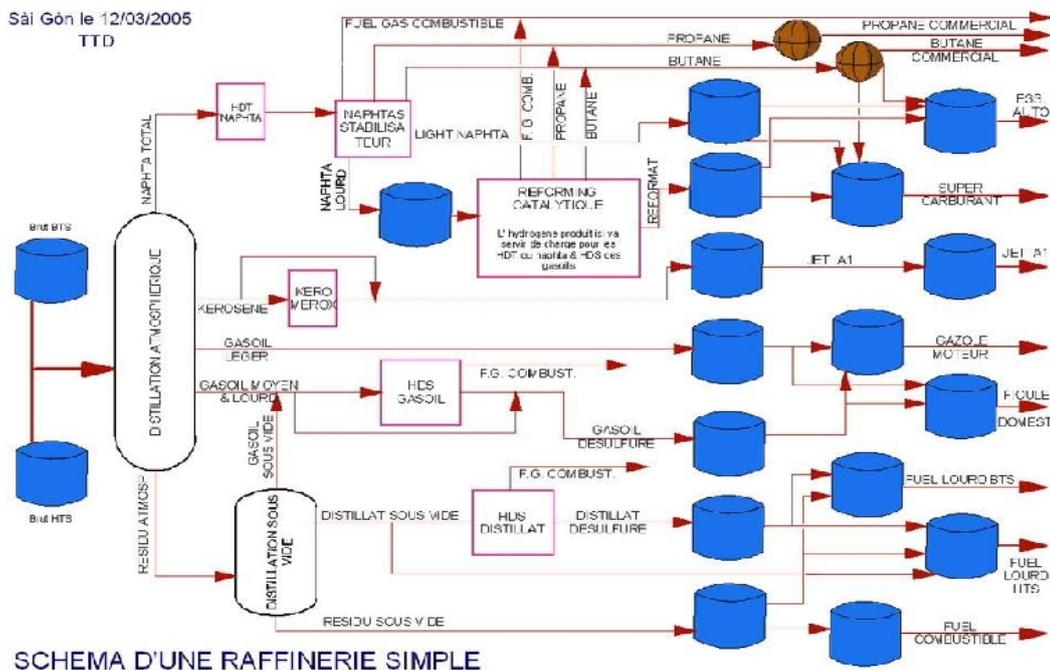


Figure II.1 : schéma d'une raffinerie classique

II.3.1 Obtention des différents produits de base pour essence :

Les différentes bases dont dispose le raffineur pour produire une essence sont principalement :

La coupe C₅ - C₆

Essence reforming catalytique

Essence de cracking catalytique

Essence de viscoréduction et cokéfaction si le pétrole distillé est lourd

Essence de polymérisation

Essence d'alkylation

Essence d'oligomérisation

Il faut ajouter à cela :

Le butane pour l'ajustement de la TVR

Les différents additifs

II.3.1.1 Naphta léger - lourd :

Traitement de la fraction naphta (*Naphta treatment*)

Hydrotraitement (*Hydrotreating*)

La fraction naphta, sortie en tête de colonne contient un mélange de tous les gaz et du naphta total (point final (PF) d'ébullition 180°C, ou 150°C). Avant de faire la séparation en différentes petites fractions, nous allons envoyer ce naphta dans une unité d'hydrotraitement afin d'enlever tout le soufre qu'il contient [4,6].

Stabilisateur de naphta (*naphta stabilizer*)

La fraction de naphta total issue de l'hydrotraitement est envoyée dans un stabilisateur. C'est une colonne qui va servir à débarrasser le naphta des gaz qui y sont dissouts soit les C₄ pour ajuster la tension de vapeur. Dans le stabilisateur, le naphta qui reste est séparé en deux fractions : le naphta léger et le naphta lourd. Le premier a un point final de distillation de 80°C (ou de 100°C, suivant le rendement et les besoins) et le dernier peut avoir un point final de distillation de 150°C ou de 180°C selon le besoin [6,7].

Le naphta léger est envoyé au stockage comme base de mélange (ou blendstock en anglais) pour être utilisé plus tard dans la formulation des carburants[7].

Le naphta lourd est envoyé ensuite en charge (feedstock) pour alimenter l'unité de «reformage catalytique»

Ces deux coupes vont constituer le naphta total qui est le produit principal avec lequel nous produirons de l'essence. Le naphta total procède des propriétés similaires

à celle de l'essence à savoir : la densité, la TVR (Tension de vapeur REID), % en soufre, distillation ASTM, cependant son indice d'octane est médiocre et de ce fait il ne peut être considéré comme essence et donc afin d'améliorer ces propriétés on est amené à lui faire subir une opération de transformation moléculaire qui est le reforming catalytique.

II.3.1.2 Le reformat :

Ce produit est issu du reforming catalytique. L'opération de reforming catalytique a pour but de fournir des bases pour essence à haut indice d'octane. Le reformat est la seule base qui peut être produite en quantités suffisantes et qui satisfait les normes en NOR et NOM, le reformat est essentiellement constitué d'aromatique (70%) ayant moins de 10 atomes de carbone. L'indice d'octane est relevé par les aromatiques en C₆-C₁₀, le point final du reformat ne doit pas dépasser 205°C pour éviter la formation de dérivés de naphthalène qui colore le reformat et désactive le catalyseur en effet les aromatiques en C₁₀₊ sont des promoteurs de coockefaction puisqu'il y a des réactions de déshydrogénations [8].

La charge utilisée est la coupe naphta lourd issu de la distillation directe du brut mais on peut lui rajouter les essences d'autres unités telles que le fluide cracking catalytique, le viscosity breaking ainsi que celle du fluid cocking. En l'absence d'une isomérisation des paraffines légères dans la raffinerie, il est possible d'envoyer une partie du naphta léger au reforming catalytique [8,9].

- **Les réactions mises en jeu :**

En première analyse le reforming consiste en la production d'aromatiques à partir de naphènes et de paraffine essentiellement en C₇, C₈ et C₉ de manière aussi sélective que possible. Une analyse plus approfondie peut être faite en considérant le nombre d'octane recherche et moteur des hydrocarbures a 7 atomes de carbone (voir l'annexe (1)). Seules les paraffines et les oléfines fortement branchées ont des indices d'octane satisfaisant pour le pool essence. Les paraffines faiblement branchées et les naphènes ont des indices d'octane faible. Le NOR des paraffines, en général décroît avec l'augmentation du nombre d'atomes de carbone. Les valeurs pour les aromatiques restent élevées quel que soit le nombre d'atomes de carbone (voir figure II.2)

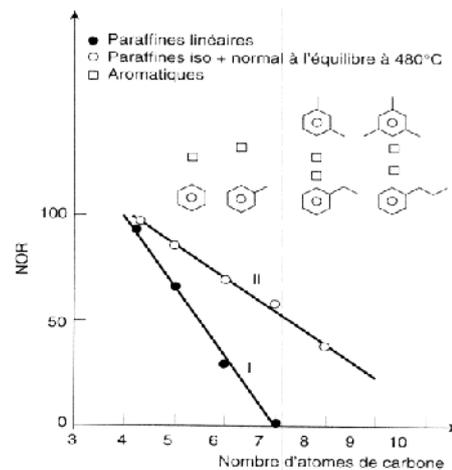


Figure II.2 : nombre d'octane recherche en fonction du nombre d'atomes de carbone

Pour obtenir un niveau d'octane satisfaisant, la transformation à réaliser dans le reforming catalytique consiste donc à convertir les hydrocarbures de la charge en un mélange d'aromatique ($C_6 - C_9$) et d'isoparaffines en $C_4 - C_5$. La présence de paraffines à nombre de carbones supérieur à 5 est un handicap.

Tous les catalyseurs actuels destinés au reforming catalytique sont dérivés du platine sur alumine chlorée Pt/Al_2O_3 chloré ; les catalyseurs bimétalliques présentent les mêmes propriétés essentielles que le platine cependant en améliorant certain qui justifie leurs utilisations industrielles. Les réactions recherchées sont la **déshydrogénation** des naphènes cyclohexaniques, **l'isomérisation puis la déshydrogénation** des naphènes cyclopentaniques, **l'isomérisation** des paraffines et en fin la **déshydrogènocyclisation** des paraffines (**voir annexe (1)**) [7].

Les catalyseurs au platine sur alumine, dans les conditions de mise en œuvre du reforming catalytique catalysent diverses réactions parasites (**annexe (1)**)

- Certaines réactions ne font pas intervenir l'hydrogène telle que la dismutation du toluène en benzène et xylènes ou encore l'alkylation des aromatiques par des oléfines ; cette dernière réaction conduit à des produits ayant plus d'atomes de carbone que les réactifs.
- Des réactions d'hydrogénolyse, de déhydrodéalkylation ou encore d'hydrocraquage qui conduisent à des produits plus légers que ceux présents dans la charge (méthane, éthane, propane et butanes...)
- Il se forme du coke : ce dernier représente une forme condensée des molécules initialement présentes. C'est un solide, très riche en carbone et très pauvre en hydrogène. Il se forme par de nombreuses réactions successives : alkylation, cyclisation, déshydrogénation, etc.

Le catalyseur de reforming a aussi d'autres fonctions complémentaires des précédentes ; ainsi il catalyse en présence d'hydrogène, les réactions d'hydrodésulfuration, d'hydrodésazotation, d'hydrodésoxygénation, d'hydrodésalogenation ou encore d'hydrodémétallisation. Il est à noter qu'à partir des composés hétéros atomiques, on forme généralement des espèces volatiles à température élevée : H_2S , NH_3 , H_2O , HX tandis que les métaux se déposent sur le catalyseur (voir annexe (1)) [8].

- **Type de charge utilisée :**

La charge principale du reforming catalytique est le naphta lourd de la distillation atmosphérique. La charge doit subir un hydrotraitement très sévère pour éliminer les impuretés (soufre, azote, métaux) ou les constituants indésirables (oléfines) qui sont les uns et l'autre des poisons pour les catalyseurs [4,8].

Intervalle de distillation de la charge :

Toutes les charges de C5 à 215°C peuvent être considérées comme charge potentielle de reforming pour donner un reformat utilisable comme base pour essences.

Point initial :

En pratique la coupe C5 est rarement utilisée, car les conditions opératoires ne permettent pas une isomérisation efficace ; les C6 et i-C6 sont aussi rarement utilisées, car leur cyclisation et déshydrogénation en benzène sont difficiles de telle sorte à ce que le point initial de distillation est pris aux environs de 80°C, les C5 et C6 sont isomérisés dans des unités spéciales d'hydroisomérisation [3,5,8].

Point final :

Tous dépend des besoins le raffineur va imposer le point final s'il désire obtenir une large coupe d'essence (cas des états unis où l'on désire un maximum d'essence) le point final sera de l'ordre 190 – 210°C ; cependant il faut tenir compte que le reformat aura un point final supérieur de 10 à 30°C à celui de la charge, pour maintenir le point final à 205°C maximum, le reformat catalytique doit être redistillé si le point final ne répond pas aux spécifications. Les fractions de queue qui doivent être enlevées sont de l'ordre des 1 à 2%.

Plus la charge est légère plus les conditions opératoires doivent être sévères. D'un autre côté, les charges légères contiennent moins de promoteur de cockage, aussi les conditions pratiques seront caractérisées par une température élevée d'entrée dans le réacteur, et une faible pression ; elles pourront donner de bon NO à de faibles rendements. Les charges lourdes pourront et devront être reformées dans des conditions moins sévères [8].

• **Composition de la charge :**

Deux types de charges apparaissent :

1. Les charges riches, riches en promoteurs simples d'aromatiques (naphènes + aromatiques) : charge dite « naphénique »
2. Les charges riches en paraffines.

La charge naphénique sera réformée en NO élevé dans des conditions de faible sévérité. La charge paraffinique doit transformer les paraffines par craquage ou mieux par cyclisation pour avoir un NO élevé, ce qui implique une plus grande sévérité en jouant sur la température.

En conclusion, le reforming catalytique est incontournable pour l'élaboration des essences il rentre dans la composition des essences à plus de 40% aux Etats Unis et en Europe [2] et à plus de 65 % en Algérie.

N.B : dans le cadre de notre étude la base la plus importante est le reformat, de ce fait les autres procédés de transformations moléculaires qui consternent les essences, seront cité uniquement à titre indicatif vu qu'ils ne sont pas produit en Algérie et pas disponible a l'échelle du laboratoire.

II.3.1.3 Craquage catalytique (*Catalytic Cracking ou Cat Cracking*)

Le craquage catalytique est un procédé de raffinage qui a pour but de transformer, en présence d'un catalyseur, les coupes lourdes à longues chaînes d'hydrocarbures en coupes légères pour être utilisées dans la fabrication des carburants. Comme toujours, l'objectif est d'avoir le maximum de produits à haute valeur marchande. En présence du catalyseur, à haute température (450 à 550°C) et à pression atmosphérique, on casse les grosses molécules hydrocarbonées pour avoir de petites molécules ayant un indice d'octane élevé [1,4,5].

Les premiers catalyseurs étaient constitués par des silices-aluminés dont le caractère acide active la rupture des liaisons entre les atomes de carbone. Ces catalyseurs ont été améliorés par l'incorporation des tamis moléculaires et de terres rares. Ainsi, les opérations de craquage peuvent être conduites à des températures moins élevées sous pression normale. Les dépôts de coke constituent un problème technologique principal à résoudre, car il impose une régénération permanente du catalyseur [8].

Le procédé industriel souvent utilisé, vient des États-Unis, c'est le «FCC» ou «Fluid Catalytic Cracking». Il est basé sur l'utilisation d'un lit fluide de catalyseur. Le catalyseur, d'une grosseur de quelque 50 micromètres environ, est en suspension dans la charge, laquelle, après préchauffage, est injectée dans le réacteur sous forme gazeuse.

Les effluents, débarrassés des entraînements de catalyseurs au moyen d'un «cyclone», sont envoyés dans le fractionneur. Ici dans ce procédé, le catalyseur s'écoule de manière continue, vers le régénérateur dans lequel est soufflé l'air de combustion, puis retourne au réacteur. C'est pour cette raison qu'on appelle Fluid Catalytic Cracking.

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

- Le fuel gaz qui est dirigé vers le réseau fuel gaz,
- la coupe C3/C4 qui sera traitée au gaz plant, cette coupe contient beaucoup d'oléfines telles que le butadiène et les butènes.
- l'essence totale de FCC qui, après désulfuration, sera utilisée dans la fabrication des carburants,
- le gasoil léger de FCC sera utilisé pour fabriquer le gazole moteur ou le gazole de chauffage,
- le gasoil lourd de FCC sera utilisé dans la fabrication du fioul.

A partir des gaz de craquage qui contiennent beaucoup d'oléfines, on peut, par alkylation (polymérisation), réaliser la synthèse d'essences à haut indice d'octane [3,8,9].

II.3.1.4 Hydrocraquage (*Hydrocracking*)

L'hydrocraquage est un procédé permettant de convertir les fractions lourdes de pétrole en coupes légères à haute valeur marchande. Ce procédé met en œuvre, sous une forte température de l'ordre de 250 à 450°C, une forte pression d'hydrogène (entre 50 et 150 bars) [5,8].

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

Le procédé industriel souvent utilisé vient des USA, c'est l'hydrocraqueur de Chevron [8].

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

Les effluents issus de l'unité et après fractionnement sont :

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

II.3.1.5 Viscoréduction (*Visbreaking*)

Comme toujours, ici on cherche à transformer les résidus en coupes légères pour avoir une meilleure valorisation. Afin de réduire la viscosité des coupes lourdes et des résidus visqueux, on utilise un procédé appelé viscoréduction (visbreaking) qui a pour but de transformer en partie les produits lourds en produits légers et en même temps réduire la viscosité du résidu. En effet, c'est un "craquage thermique" de résidu atmosphérique ou sous-vide, à sévérité, en général, modérée. Les divers procédés de visbreaking opèrent en phase liquide entre 450 et 500°C sous une pression comprise entre 5 et 20 bars [5,8].

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

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

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

- le fuel gaz (est envoyé au réseau fuel gaz)

- la coupe C3/C4 (est dirigée vers l'unité gaz plant)
- l'essence de visbreaking (est dirigée vers le HDT (hydrotraitement))
- le distillat léger de visbreaking (est envoyé à l'hydrodésulfuration)
- le distillat lourd de visbreaking (est envoyé en charge vers l'hydrocraqueur)
- le résidu de visbreaking (est envoyé au pool de fioul).

II.3.1.6. Isomérisation des paraffines légères

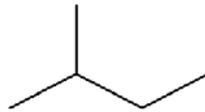
L'intérêt de l'isomérisation est l'obtention de paraffines branchées procédant des indices d'octane élevés en partant de paraffine normal à indice d'octane médiocre, l'objectif final de l'isomérisation et de l'alkylation (que nous allons voir par la suite), est d'augmenter l'indice d'octane des essences tout en réduisant la teneur en reformat qui est très riche en aromatiques[3,8].

On distingue deux types d'isomérisations : l'isomérisation des paraffines légères en C₅ – C₆ et l'isomérisation des la coupe C₄

- **Isomérisation des paraffines en C₅ – C₆**

Les différents produits de l'isomérisation sont par exemple :

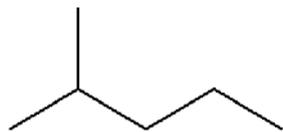
Pour le *n*-pentane, l'iso pentane :



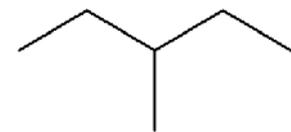
Le néopentane ne se forme jamais avec les catalyseurs utilisés

Pour le *n*-hexane on obtient :

- Des isomères mono branchés d'indice d'octane modeste de l'ordre des 75



2- méthylpentane

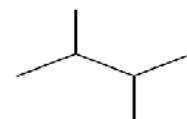


3- méthylpentane

- Des isomères di branchés d'indice d'octane élevé > 90



2,2 diméthylbutane



2,3 diméthylbutane

Les procédés d'isomérisation sont flexibles vis-à-vis de la charge utilisée. Les charges utilisées C5/C6 sont soit issues de la distillation directe du brut, soit du reforming catalytique. Dans ce dernier cas le reformat est fractionné en deux parties : le reformat lourd C₇₊ le reformat léger où tout le benzène est concentré. Et c'est ce reformat léger qui va être en voyer à l'isomérisation après hydrogénation, seul ou en mélange avec la coupe issu de la distillation directe (voir figure II.3) [5,8].

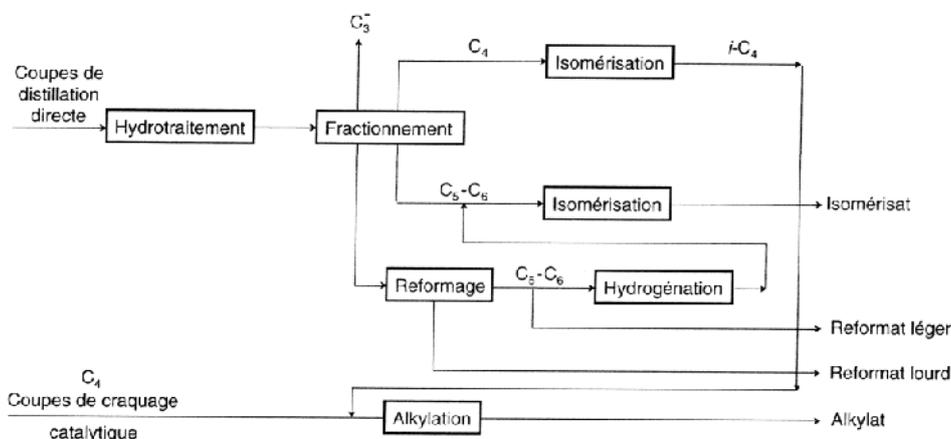


Figure II.3 : Schéma d'intégration de l'isomérisation dans le raffinage [8]

Dans le cas général, le point de coupe est maintenu au tour de 70-80°C pour éviter la présence de quantité importante de benzène, de cyclohexane et d'hydrocarbures comportant plus de 7 atomes de carbone. Car leur présence dans la charge de l'isomérisation va conduire à des pertes en rendement ou en octane. C'est pourquoi les teneurs admissibles dans la charge sont de 2% pour le benzène 1 – 2% pour le cyclohexane et < 1% pour les C₇₊.

Une charge typique d'isomérisation est composée d'environ 50 % en masse de C₅ et de 0 % de C₆ (voir tableau II.1)

Tableau II.1 : Composition d'une charge typique d'isomérisation

Composé	% masse
Iso pentane	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
methylcyclopentane	5,0
cyclohexane	1,5
benzène	2,0
C ₇₊	1,0

Les catalyseurs couramment utilisés pour l'isomérisation sont soit à base de platine sur de la zéolite, ou bien du platine sur de l'alumine dont la chloration est effectuée sur site ou préalablement chloré et de ce fait près à l'emploi [8,9].

Ces deux catalyseurs sont employés dans conditions opératoires différentes à cause de la différence de leurs acidités respectives (voir tableau II.2).

Tableau II.2 : conditions opératoires et efficacité des catalyseurs Pt sur alumine chloré et Pt sur zéolite

	Pt sur alumine chloré	Pt sur zéolite
Température (°C)	120 – 180	250 – 270
Pression (bar)	20 – 30	15 – 30
H ₂ /HC (mol/mol)	0,1 – 2	2 – 4
NOR du produit	83 – 84	78 – 80

Avec les catalyseurs Pt sur alumine chlorée, le procédé doit comporter des sécheurs sur la charge et sur l'hydrogène et une injection de chlore en continu pour maintenir la teneur en chlore du catalyseur. Les composés chlorés les plus souvent utilisés sont les tétrachlorures de carbone (CCl₄) ou le perchloréthylène (C₂Cl₄) moins toxique. Un ballon laveur est également nécessaire pour éliminer l'acide chlorhydrique présent dans le gaz [8].

Dans le cas des catalyseurs zéolithiques, le procédé doit comporter un compresseur permettant de recycler l'hydrogène. Si ce procédé donne en une passe des performances moindres à celle du Pt sur alumine chloré il est possible de recycler les *n*- paraffines non convertie et même les paraffines monobranches de faibles indices d'octane, cependant la séparation des isomères nécessite soit des colonnes à distiller de hauteurs importantes (coût élevé) ou bien l'utilisation de tamis moléculaires.

Il est important de ne pas perdre de vue le rapport NO / coût facteur déterminant dans le choix du procédé.

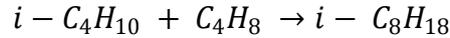
- **Isomérisation de la coupe C₄**

Le principal intérêt de l'isomérisation du *n*- butane est l'obtention de isobutane réactif de base de l'alkylation des aliphatiques ou source d'isobutène par déshydrogénation pour la production d'ETBE.

La réaction de la coupe C₄ est favorisée aux faibles températures et étant donnée sa faible réactivité elle nécessite une acidité très importante, de ce fait les catalyseurs de Pt sur zéolite ne sont pas utilisables vu leur manque d'acidité [3,4].

II.3.1.7. Alkylation aliphatique

Ce procédé a pour but de produire des paraffines branchées à haut indice d'octane, dans ce procédé on met en œuvre une réaction d'addition d'une isoparaffines sur une oléfine (isobutane essentiellement) par exemple :



La réaction d'alkylation est exothermique et entraîne une baisse de pression donc elle sera favorisée à basse température et haute pression en présence d'acide fort (H_2SO_4 ou HF à l'état liquide) les conditions opératoires en présence de catalyseur sont $T < 50^\circ C$ et une pression autour des 30 bars. En l'absence de catalyseur les conditions seront trop sévères $T > 500^\circ C$ et une pression entre 200 et 400 bar [4,8].

La charge utilisée pour l'alkylation est composée d'isoparaffines en C_4 provenant de l'isomérisation ainsi que des oléfines en C_4 (provenant généralement du cracking catalytique), la présence de dioléfines et d'impuretés engendre une perte de catalyseur [8].

Les produits d'alkylation sont des isoparaffines branchés de C_5 à C_{12} à indice d'octane élevé, il faut souligner le fait que le nombre d'octane moteur (NOM fait aussi partie des spécifications $NOM > 85$) de l'alkylat est proche du nombre d'octane recherche. L'intérêt principal de ce procédé est de diminuer la teneur en aromatique dans le pool essence et d'éviter l'utilisation d'additifs plombés [3,8].

III. Les essences

Définition :

Le terme général essence désigne l'ensemble des carburants utilisables dans les moteurs à allumage commandé. Les essences sont classées selon leur nombre d'octane super ou ordinaire (normale), elles peuvent aussi être classées sur la base de présence ou non de plomb on retrouve par exemple en Algérie le super sans-plomb 95, le super 96 (plombé) et le normal 90 (plombé) [2].

III.1. Caractéristiques et spécifications des essences

La fiabilité et la longévité d'une automobile dépendent évidemment de facteurs technologiques, mais aussi des critères de qualité du carburant (propriété physique et chimique, indice d'octane etc.).

Propriétés physiques

Les propriétés physiques du carburant exercent une influence primordiale sur l'alimentation et la combustion, notamment dans toutes les conditions d'utilisation les plus difficiles (démarrage, mise en action, fonctionnement par temps très froid ou très chaud). Les caractéristiques les plus significatives sont la masse volumique et la volatilité.

III.1.1. La masse volumique

La masse volumique d'un corps à une température donnée est le rapport de la masse par unité de volume. La masse volumique des produits pétroliers liquide est généralement mesurée à 15°C, au moyen d'un aéromètre, elle s'exprime en kg/m³. La masse volumique varie avec la température selon la relation :

$$\rho_T = \rho_{15} - k(T - 1) \quad (1)$$

Avec :

T: température en °C ;

ρ_T et ρ_{15} : masse volumique respectivement à t°C et à 15°C ;

k : coefficient numérique qui pour les essences, est proche de 0,00085.

Ces fluctuations, bien que faible en valeur absolue, doivent évidemment être prises en compte [3].

La masse volumique est une caractéristique importante, car elle conditionne le dimensionnement des organes d'alimentation (pompes, injecteurs) ; de plus, sur un système installé, une utilisation de carburants de masses volumiques largement différentes entraînerait des modifications de réglages de combustion avec des répercussions sur la puissance maximale, le rendement et les émissions de polluants.

Les spécifications de masse volumique sont assez proches pour tous les pays du monde, son domaine de variation est de 740 à 780 kg/m³ pour les essences pour moteur [10].

III.1.2. Volatilité des essences

- **Méthodes de caractérisation**

1. Courbe de distillation

La courbe de distillation représente l'évolution de la fraction distillée en volume, à pression atmosphérique, en fonction de la température dans un appareillage approprié cette technique s'appelle fréquemment distillation ASTM. On trace l'évolution de la température en fonction de la quantité distillée, en relevant plus particulièrement :

- ✓ le point initial (PI), c'est-à-dire la température repérée au moment où apparaît la première goutte de distillat ;
- ✓ les températures correspondant à différents pourcentages distillés (5%,10%,20%,.....,90%,95%,) ;
- ✓ le point final de distillation (PF) ou température pour laquelle on recueille la dernière goutte de distillat ;
- ✓ le taux (en%) des pertes et éventuellement du résidu.

2. Pression de vapeur

La pression de vapeur p d'un produit pur à une température déterminée est la pression pour laquelle ce produit se vaporise à la température considérée.

Dans une solution dite idéale (surtout à basse pression) comportant i constituants, la pression de vapeur p obéit à la loi de Raoult et s'exprime par la relation:

$$C = \sum_1^i p_i x_i \quad (2)$$

Où p_i et x_i désignent respectivement la pression de vapeur et la fraction molaire du constituant i . Le plus souvent, cependant, les solutions ne sont pas idéales ; leur pression de vapeur est tantôt inférieure, tantôt supérieure à celle fournie par la loi de Raoult, de sorte que la prévision de la volatilité par le calcul n'est pas simple. De plus, pour les produits pétroliers, on ne détermine pas la pression de vapeur vraie, mais une grandeur associée appelée tension de vapeur Reid (TVR). La procédure consiste à mesurer la pression relative développée par les vapeurs issues d'un échantillon liquide d'essence disposé dans une enceinte métallique à une température de 37,8 °C (100 °F). On notera que la TVR est une pression relative, c'est-à-dire un écart par rapport à la pression atmosphérique. Les TVR des essences sont en général comprises entre 350 et 1 000 mbar. Pour ces produits, il est nécessaire de respecter à la fois un seuil minimal et une valeur maximale qui seront d'ailleurs différents selon les saisons [10].

En effet, la volatilité de l'essence doit être suffisante pour assurer, par temps froid, le démarrage rapide et la mise en action satisfaisante du véhicule. Inversement, lors du fonctionnement à chaud, il convient de limiter la volatilité, afin d'éviter certains incidents : perte d'agrément de conduite ou calages dus à la formation de tampons de vapeur dans le circuit d'alimentation, difficulté ou impossibilité de démarrage après une période d'arrêt, en été, par exemple sur un parking ou aux abords des zones de péage d'autoroute [2,11].

Actuellement, les exigences des véhicules se manifestent davantage à chaud qu'à froid pour diverses raisons (amélioration de l'aérodynamisme, disposition transversale du moteur, élévation générale des températures sous capot), de sorte que les constructeurs d'automobiles souhaitent plutôt une réduction qu'un accroissement de la TVR. À ces contraintes d'ordre technologique, il faut ajouter une préoccupation croissante de limiter les pertes par évaporation qui, pour les moteurs à essence, sont une source importante de pollution atmosphérique et un manque à gagner [10,12].

Tableau III.1 : *Spécifications de pression de vapeur des essences en Europe (1)
(répartition par classes)*

Numéro de classe	Pression de vapeur minimale mbar	Pression de vapeur maximale mbar	FVI ⁽²⁾
1	350	700	900
2	350	700	950
3	450	800	1000
4	450	800	1050
5	550	900	1100
6	550	900	1150
7	600	950	1200
8	650	1000	1250

⁽²⁾ FVI = TVR (mbar) + 7 E70 (% distillé à 70 °C).

Les spécifications européennes des essences (norme EN 228) définissent, en matière de volatilité des essences, 8 classes possibles de produits, comme l'indique le tableau 3. Selon ses conditions climatiques, chaque pays d'Europe opte pour 3 classes qui correspondent aux produits effectivement distribués sur son territoire, respectivement en été, automne ou printemps, et hiver. On définit également, pour les essences, un indice de volatilité, souvent appelé Fuel Volatility Index (FVI), qui s'obtient par la relation:

$$\text{FVI} = \text{TVR} + 7 \text{ E70}$$

Avec TVR pression de vapeur Reid (mbar), E70 pourcentage d'essence distillée à 70 °C.

Des essais réalisés sur véhicules ont montré que l'indice de volatilité ainsi défini constitue un indicateur satisfaisant du rôle du carburant dans le comportement à chaud du véhicule. Les spécifications des essences stipulent donc une valeur maximale de FVI, applicable à chaque classe (tableau III.1) [12,13].

III.1.3. Indices d'octane

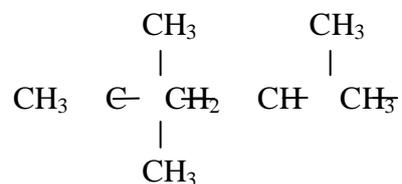
Les indices d'octane des essences constituent un mode de représentation de leur aptitude à éviter un phénomène de combustion anormale appelé cliquetis. Dans le moteur à essence classique (dit encore à explosion ou à étincelle), le processus normal de dégagement d'énergie consiste en une combustion rapide, mais progressive, du

mélange air-carburant, grâce à la propagation d'un front de flamme issu de l'étincelle jaillissant entre les électrodes de la bougie d'allumage [14].

Le phénomène parasite est le cliquetis : il s'agit d'une auto-inflammation instantanée et en masse d'une partie de la charge non encore brûlée et portée à température et pression élevées par le mouvement du piston et par le dégagement d'énergie dû à la propagation du front de flamme. Il en résulte une augmentation locale de la pression suivie de vibrations de la masse gazeuse qui créent un bruit caractéristique évoquant un tintement métallique, d'où l'origine du terme : cliquetis. La fréquence fondamentale correspondante est de l'ordre de 5 000 à 8 000 Hz [10,12,14].

Le cliquetis doit être absolument évité, car son existence permanente entraînerait des contraintes mécaniques et thermiques très sévères, génératrices à brève échéance d'incidents destructifs de divers organes du moteur : rupture du joint de culasse, grippage ou fusion partielle du piston, détérioration grave de la culasse et des soupapes [10,14].

L'essence testée est comparée à deux hydrocarbures purs choisis comme référence. Il s'agit respectivement du 2,2,4-triméthylpentane ou isooctane de formule:



Très résistant à l'auto-inflammation, auquel on attribue arbitrairement l'indice 100, et du n-heptane de formule :



Peu résistant, qui reçoit l'indice 0.

Une essence présente un indice d'octane X si elle se comporte, dans des conditions expérimentales bien définies, comme un mélange de X % en volume d'isooctane et de (100 - X) % de n-heptane. Des indices d'octane supérieurs à 100 peuvent également être définis : le produit de référence est alors l'isooctane additionné de faibles quantités (de 0 à 0,02 %) de plomb tétraéthyle [3].

La mesure de l'indice d'octane s'effectue au moyen d'un moteur de laboratoire appelé CFR (Cooperative Fuel Research). Le moteur CFR est monocylindre et présente une structure très robuste, afin de résister sans incident à un cliquetis prolongé ; il fonctionne à pleine admission et à faible régime de rotation (600 ou 900 tr/min selon la méthode normalisée choisie). Le taux de compression variable peut être réglé en marche en déplaçant verticalement [5].

Nota : le principe de la mesure d'indice d'octane consiste à augmenter progressivement le taux de compression du moteur CFR jusqu'à l'obtention d'une intensité standard de cliquetis, repérée par un détecteur implanté dans la chambre de combustion. Le taux de compression critique ainsi enregistré est encadré par deux valeurs relevées avec deux systèmes binaires heptane-isooctane de compositions

voisines. L'indice d'octane est calculé par interpolation linéaire en estimant la composition du mélange primaire de référence présentant exactement le même comportement que l'essence testée. 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 Research Octane Number RON et Motor Octane Number MON. Les distinctions entre les deux procédures conduisant respectivement au RON et au MON portent essentiellement sur le régime de rotation, les températures d'admission et l'avance à l'allumage [12,13,14].

Ainsi, lors de la détermination du RON, le moteur CFR fonctionne à 600 tr/min, avec une avance à l'allumage fixe (13° de rotation du vilebrequin avant la position correspondant au sommet de la course du piston) et sans réchauffage du mélange air-essence. Le MON correspond, quant à lui, à un régime de rotation de 900 tr/min, une avance à l'allumage variable (de 14° à 26°) avec le taux de compression et une température de mélange carburé de 149 °C (300 °F). Le MON des essences commerciales est toujours plus faible que le RON ; la différence, qui atteint en moyenne 10 à 12 points, est appelée sensibilité ; elle constitue, en effet, une indication de la sensibilité du carburant à une modification des conditions expérimentales et, plus particulièrement, à un accroissement de température, tel qu'il est réalisé dans la procédure MON. La connaissance du RON, du MON ou des deux indices ne suffit pas à prévoir le comportement réel d'une essence sur un moteur de série ; dans ce cas, en effet, l'évolution de la pression et de la température en fonction du temps, dans les gaz soumis au risque de cliquetis, est généralement différente de celle observée sur le moteur CFR [3,5,12].

Le plus souvent, on accorde une attention toute particulière, sur véhicule, au risque de cliquetis à haut régime (au-delà de 4 000 tr/min) dont les conséquences, sur le plan mécanique, sont les plus redoutables. Entre le RON et le MON, c'est le second qui reflète le mieux la tendance au cliquetis à haut régime. Inversement, le RON sera plutôt un meilleur prédicteur du risque de cliquetis à bas régime (de 1 500 à 2 500 tr/min), surtout gênant en ce sens qu'il nuit à l'agrément de conduite [10].

Les deux indices présentent donc chacun leur utilité spécifique, ce qui explique qu'ils soient, le plus souvent, pris en compte, l'un et l'autre, dans l'élaboration des critères de qualité des essences. La plupart des essences classiques se rangent dans un domaine de RON compris entre 90 et 100, tandis que le MON se situe entre 80 et 90. Le tableau 6 montre comment se répartissent, en fonction de leurs indices d'octane, les différents types d'essences distribués en France et en Europe [12].

Tableau III.2 : Classement par indices d'octane des différents types d'essence et de GPL-C distribués en Europe

Type de produit	Présence de plomb	Indice d'octane minimal	
		RON	MON
Supercarburant classique	Oui	97	86
Essence ordinaire	Non	93	83
Eurosuper	Non	95	85
Sans plomb 98	Non	98	88
GPL-carburant	Non		89

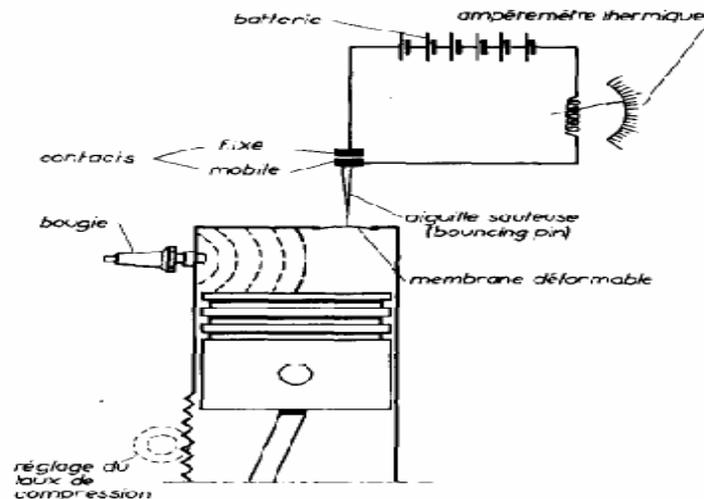


Figure III.1. : schéma du moteur C.F.R [3]

Le supercarburant classique avec plomb se caractérise par des valeurs de RON et MON minimal de 97 et 86, respectivement. Ce fut, jusqu'en 1995, le type d'essence le plus diffusé ; il est maintenant en régression et sa part dans le marché des essences va décroître progressivement, jusqu'à sa disparition totale, en l'an 2000 dans les pays développés [13].

Les essences sans plomb sont apparues en Europe et en France à partir de 1988 et représentent actuellement plus de 50 % du marché (jusqu'à 80 ou 90 % dans certains pays comme l'Allemagne, les Pays-Bas, la Suisse, etc.) [2].

Ces produits se divisent eux-mêmes en deux types :

- l'Eurosuper, défini par la directive européenne du 16 décembre 1985, doit présenter un RON minimal de 95 et un MON minimal de 85 ; encore à peine majoritaire dans certains pays comme la France, il devrait devenir, à court terme, le type d'essence le plus répandu ;
- le super sans plomb 98 (SP 98) (parfois appelé Superplus) présente des RON et MON supérieurs ou égaux respectivement à 98 et 88.

Ces deux valeurs ne correspondent pas à des spécifications officielles, mais à des critères fixés dans le cahier des charges qualité des constructeurs d'automobiles français. Ainsi, sur le strict plan de la réglementation, le SP 98 ne constitue qu'une variété haut de gamme d'Eurosuper. Il faut ajouter qu'il existe encore, dans certains pays comme l'Allemagne, des essences dites ordinaires dont le RON ne dépasse pas 93-94. Ces produits ne semblent pas devoir se développer, à court ou moyen terme.

Lorsque le constructeur connaît les indices d'octane de l'essence qui sera disponible, il peut, au stade de la conception et de la réalisation du moteur, optimiser les performances par une adaptation judicieuse, par exemple, du taux de compression et de l'avance à l'allumage. On admet ainsi que tout accroissement de 1 point de l'indice d'octane (RON ou MON) permet d'augmenter de 1 % – en valeur relative – le rendement énergétique et la puissance spécifique du moteur [12].

Il importe de souligner que, lorsqu'un moteur a été conçu pour utiliser un carburant d'indices d'octane donnés, le fait de l'alimenter avec un produit de RON ou de MON supérieurs à ces valeurs seuils ne procure aucune amélioration sur le plan du rendement ou des performances, contrairement à ce que pensent beaucoup d'utilisateurs !

Tableau III.3 : spécifications de super carburant selon la norme EN 228 2008.

Caractéristiques Unités	Unité	Norme EN 228 Essences
Masse volumique à 15°C	kg/m ³	720 à 780
Indice d'octane Recherche (RON) Eurosuper 95 Superplus 98		95 min 98 min
Indice d'octane Moteur (MON) Eurosuper 95 Superplus 98		85 min 88 min
Teneur en soufre (depuis 2005) Teneur en soufre (à partir de 2009)	mg/kg mg/kg	50 max 10 max
Teneur en hydrocarbures aromatiques (depuis 2005) Teneur en benzène Teneur en oléfine Teneur en O ₂ Teneur en méthanol Teneur en éthanol Teneur en éther à plus de 5 atomes de C	% v/v % v/v % v/v % v/v % v/v % v/v % v/v	35 1 max 18 max 2,7 max 3 max 5 max 15 max
Distillation • % évaporé à 70°C - été (du 1er mai au 30 septembre) • % évaporé à 70°C - hiver (du 1er novembre au 31 mars) • % évaporé à 100°C • % évaporé à 150°C • Point final de distillation	% v/v % v/v % v/v % v/v °C	20 à 48 22 à 50 46 à 71 75 min. 210 max.
Pression de vapeur - été (du 1er mai au 30 septembre) Pression de vapeur - hiver (du 1er novembre au 31 mars)	kPa kPa	46 à 50 65 à 95

N.B : ces spécifications restent d'actualité à ce jour

III.2. Additifs qui rentrent dans la formulation des essences

La formulation des essences est l'ensemble des opérations qui consistent à mélanger différentes bases de raffinerie pour obtenir, en quantités suffisantes, un produit final conforme aux spécifications requises. Parmi celles-ci, les plus contraignantes concernant essentiellement les critères de volatilités (TVR et courbe de distillation) et les indices d'octane (RNO et MNO) [15].

Les essences contiennent toujours des additifs en faible quantité. On les ajoute pour faire augmenter l'indice d'octane comme le plomb tétraéthyl $Pb(Et)_4$ ou tétraméthyl $Pb(Me)_4$, le méthanol, l'éthanol, le MTBE et l'ETBE, et ceux qu'on appelle additifs de finition [16].

III.2.1. Le méthanol

Selon la directive européenne, la teneur autorisée de façons banalisées est de 3%, aux Etats-Unis elle est de 5%, mais en présence de cosolvants adaptés (sa teneur minimale est de 2,5%). La concentration globale en oxygène est elle aussi spécifiée et ne peut excéder 3,7% (en masse) [13].

III.2.1.1. Stabilité en présence de trace d'eau

Dans des essences classiques contenant des hydrocarbures ou même des éthers, la présence d'eau ne pose pas de problème, car jusqu'à une concentration de 50 PPM à température ambiante, la solubilité est totale. Au-delà de cette valeur, l'eau décante sans affecter la phase hydrocarbonée, et l'eau peut être évacuée. Par contre en présence du méthanol l'existence d'eau risque de provoquer une démixtion totale avec deux phases l'une constituée d'un mélange d'eau méthanol, l'autre d'hydrocarbure. L'apparition du phénomène de démixtion n'est pas acceptable, en effet dans les cuves de stockage des stations-services, ou dans le réservoir des véhicules l'aspiration s'effectue toujours par le fond, dans ce cas le véhicule pourrait subir de sérieuses perturbations de fonctionnements [16].

III.2.1.2 L'accroissement de la volatilité :

Le méthanol forme des azéotropes à température d'ébullition minimale avec les constituants les plus légers des carburants (isopentane, hexane). Ceci s'accompagne d'un accroissement notable de la pression de vapeur du carburant, pouvant atteindre 150 à 200 mbar, après addition de 2 à 3% de méthanol. Il est nécessaire en effet d'ajouter le méthanol et son cosolvant dans des bases de faible volatilité afin caractéristiques du mélange final, soit conforme aux spécifications.

Le seul argument favorable au méthanol est son indice d'octane élevé (126), de fait l'inconvénient que nous venons mentionner suffit à expliquer que l'addition du méthanol en faible quantité est peu utilisée. La principale raison de cette désaffectation est le développement de la filière MTBE [13].

III.2.2. MTBE (Méthyl Tertio Buthyl Ether)

Ce produit est considéré comme une base à part entière dans la formulation des essences, cependant sa teneur est limitée à 15% (vol) dans la plupart des pays du monde, ceci afin de maintenir un pouvoir calorifique suffisant et de ne pas provoquer un abaissement de la richesse trop important (La richesse d'un mélange réactif (sous-entendu richesse en combustible) est un rapport adimensionnel de la quantité relative de combustible à cette même quantité relative dans le mélange stoechiométrique). Le MTBE, incorporé à une essence, n'entraîne pas les inconvénients de démixtion ni l'accroissement de la volatilité observé avec le méthanol. Par ailleurs, le MTBE présente des indices d'octane de mélange très élevé 115 à 120.

Malgré tous les avantages que nous avons cités, le MTBE présente un problème majeur, qui est sa migration vers les nappes phréatiques qui va polluer l'eau (ce produit a vu son interdiction ces dernières années aux Etats-Unis) [16].

III.2.3. L'éthanol

L'incorporation de l'éthanol à faible quantité dans les essences est autorisée, en Europe, sous réserve que sa teneur n'excède pas 5%(vol), aux Etats-Unis la concentration finale en oxygène ne doit pas excéder 3,7%(masse) [15].

III.2.3.1 Production de l'éthanol

L'éthanol peut être produit soit par l'hydratation de l'éthylène :



Ou à partir des biomasses (L'éthylène est généralement produit par le Steamcracking (vapocrackage) du gaz naturel [4].

III.2.3.2 Critères de pureté

L'éthanol comme le méthanol, conduit au phénomène de démixtion, mais à un degré moindre, pour l'éviter il faudrait que la teneur en eau ne dépasse pas les 3000 PPM [2,12,15].

III.2.3.3 Gain d'indice d'octane

L'éthanol, ajouté à raison de 5 à 10% dans les essences, présentes des indices d'octane de mélange atteignant respectivement 120-125 pour le RON, 95 à 100 pour le MON [11].

III.2.3.4 Volatilité

L'introduction de l'éthanol dans l'essence entraîne un accroissement de la tension de vapeur (TVR). L'accroissement enregistré, pour des teneurs en éthanol égal ou supérieur à 3%, est de l'ordre de 60 à 80 mbar. On note qu'une essence à 5% d'éthanol devra contenir à volatilité égale, 1% de moins de coupes C₄ qu'une essence classique. Cette contrainte tend à réduire le nombre d'octane puisque le butane présente une bonne résistance aux cliquetis [17, 15, 11].

III.2.3.5 Stabilité en présence d'eau

L'utilisation de l'éthanol anhydre protège contre les risques de démixtion proprement dits, mais n'élimine pas les inconvénients liés au contact des essences avec l'eau, toujours présente en faible quantité au fond des bacs de stockage, des cuves de stations-service ou des réservoirs des véhicules. Ainsi, la distribution d'essence éthanolée implique un réseau de distribution parfaitement sec, ce qui est très difficile à obtenir lors des opérations de transports par pipeline, bateau ou camion. Pour se prémunir contre les inconvénients qui viennent d'être décrits, la seule solution viable serait l'introduction de l'éthanol lors de l'injection de l'essence dans les stations-service (splash blending), cette méthode a été utilisée aux Etats-Unis, mais cette solution n'est pas conforme à la législation européenne [13].

III.2.3.6 Emission de polluant

Le fait que l'éthanol contient de l'oxygène constitue un facteur favorable pour la réduction des émissions de certains polluants (monoxyde de carbone, hydrocarbures imbrûlés, particules). Par ailleurs, ce produit diminue, dans la formulation des carburants, la teneur en constituants comme les aromatiques et les oléfines, générateurs de polluants [2, 13, 11].

III.2.3.7 Autres aspects

L'addition de l'éthanol peut contribuer à accroître l'encrassement des soupapes d'admission [13].

III.2.3.8 Utilisation de mélange riche en éthanol

Les alcools sont des carburants adaptés aux moteurs à allumage commandé (indice d'octane élevé, faible indice de cétane). La densité de l'éthanol est un peu plus élevée que celle de l'essence, mais son pouvoir calorifique est beaucoup plus faible. Ils sont principalement utilisés en mélange avec l'essence dans des véhicules appelés "fuel flexible" ou FFV. Ces véhicules peuvent fonctionner avec n'importe quel mélange alcool-essence. Les adaptations nécessaires des véhicules essence au FFV sont minimales. La plupart des véhicules à essence peuvent fonctionner avec un mélange contenant majoritairement de l'essence et jusqu'à 10% d'éthanol, appelé E10. Certains véhicules sont conçus de façon à être alimentés spécifiquement par de l'essence à l'éthanol qui contient jusqu'à 85% d'éthanol E85. Ce pourcentage résiduel d'essence est nécessaire pour faire démarrer le véhicule parce que l'éthanol pur s'enflamme difficilement. S'il est utilisé comme additif, le véhicule ne nécessite aucune modification si la teneur en alcool ne dépasse pas 15%, si ce n'est que les matériaux (principalement les matières synthétiques) doivent pouvoir résister à l'alcool. Pour de plus grandes teneurs en alcool, il faut également adapter le système

d'injection à des débits de carburants plus élevés. Si l'on utilise des alcools dans des moteurs diesel, il faut prévoir une injection pilote, l'ajout d'accélérateurs d'ignition ou envisager la conversion du moteur vers un moteur à allumage commandé [16, 14, 15].

III.2.4. ETBE (Ethyl Tetio Buthyl Ether)

L'ETBE contient 45%(en masse) d'éthanol, combiné sous forme chimique, il présente beaucoup d'avantages, par rapport à l'éthanol :

- Pression de vapeur du mélange maintenue.
- Gain d'indice d'octane plus élevé.
- Parfaite tolérance à l'eau.

Malgré tous les avantages cités avant, l'ETBE présente un danger vu sa migration vers les nappes phréatiques (ce produit vient d'être interdit aux Etats-Unis) [16].

III.2.5. Les alkyls de plomb

Ces produits ont été ajoutés dans les essences pendant plus de 50 ans, parce qu'ils constituaient le moyen le plus souple et le plus économique d'atteindre des indices d'octane élevés. Ce sont des réglementations liées à la protection de l'environnement (toxicité du plomb lui-même –maladie du saturnisme-, risque d'empoisonnement des catalyseurs de post-traitement) qui ont conduit de nombreux pays à arrêter l'emploi d'alkyles de plomb à partir des années 1970. Cette évolution se poursuivra inéluctablement pour aboutir à une suppression totale de l'adjonction de plomb dans les essences. En Europe et aux Etats Unis la quantité de plomb est réduite, elle tend à être totalement supprimée [3].

III.2.6. Les additifs de finitions

Les essences contiennent toujours des additifs en faible quantité – entre quelques dizaines et quelques centaines de parties par million (ppm).

Ce sont notamment :

- Des colorants (4 mg/l) permettant de distinguer les produits entre eux et d'éviter des mélanges frauduleux.
- Des antioxydants, assurant la bonne conservation des essences au stockage, même si celui-ci est toujours bref (quelques semaines au maximum).
- Des additives anti-récessions des sièges de soupapes.
- Des produits détergents ou surfactants empêchant la formation de dépôts dans le circuit d'admission (injecteurs, tubulure, soupapes) et les chambres de combustion du moteur. Les phénomènes d'encrassement doivent en effet être évités en raison de leurs inconvénients potentiels (perte d'agrément de conduite, augmentation de consommation de carburant et d'émission de polluants, accroissement de la tendance au cliquetis) [3, 13, 11].

IV. Plan d'expérience

A l'époque actuelle, bon nombre de procédés de fabrication ou d'expériences en laboratoire deviennent de plus en plus complexes, car ils dépendent d'un grand nombre de variables difficiles à régler intuitivement.

Seule la réalisation d'expériences va permettre d'appréhender et de modéliser de tels phénomènes complexes. Si ces expériences sont effectuées sans une méthodologie rigoureuse, il est fort probable qu'elles vont soit conduire à des impasses (modèle impossible à ajuster, résultats incohérents, *etc.*) soit à des résultats de qualité décevante.

C'est pourquoi la méthode des plans d'expérience est préconisée afin d'optimiser ce type de démarche. L'objectif principal de cette méthode peut être résumé par la devise :

"obtenir un maximum d'information en un minimum d'expériences" [18]

Une autre vision du problème est la recherche de variations simultanées pour toutes les variables contrôlées afin, une nouvelle fois, d'extraire un maximum d'information en un minimum d'essais. Une telle problématique est primordiale dans le milieu industriel où minimiser le nombre d'expériences à réaliser est synonyme de gain de temps et de productivité. Réaliser des productions de la meilleure qualité possible au coût le plus bas est de plus une quête universelle pour tous les fabricants.

IV.1. Plan de mélanges :

Généralement on choisit les plans de mélange quand on a les critères suivants :

- La somme des concentrations des constituants est une constante (contrainte fondamentale), si la concentration de l'un des composants augmente les concentrations des autres constituants doit obligatoirement diminuer.
- La réponse étudiée doit être uniquement fonction des concentrations des constituants (c'est le cas du nombre d'octane)

IV.1.1. Type de mélanges

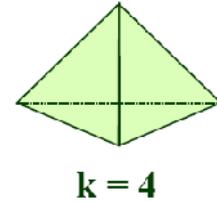
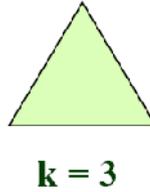
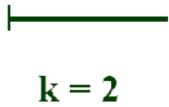
Tous les mélanges sont soumis à la contrainte fondamentale, cependant il arrive très souvent dans la pratique que les constituants eux-mêmes doivent varier entre une limite minimale et une limite maximale selon la présence de ces limites les plans de mélange ont été classés en 5 types nous allons aborder que les 3 premiers types, car les deux derniers ne rentrent pas dans le cadre de notre étude [19].

IV.1.1.1 Mélanges de type I :

Tous les facteurs de mélange sont de domaines $0 \leq X_i \leq 1$ en fin de compte dans les mélanges de type I ne procèdent ni de limite supérieure [19,18]

Le domaine

Tétraèdre régulier dont les sommets sont les substances pures

**Plans possibles**

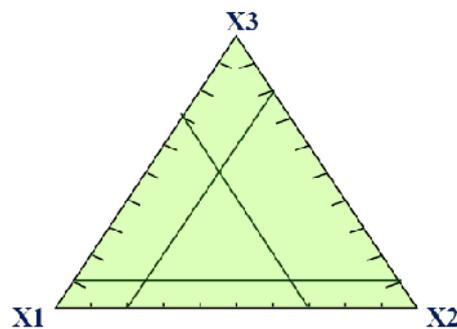
- Plan simplexe centroïde
- Réseau simplexe (ou “simplex latin design”)

IV.1.1.2 Mélange de type II :

Au moins, un des facteurs de mélanges procède une limite inférieure $\neq 0$ donc le domaine est de la forme domaines $L_i \leq X_i \leq 1$ [18,19].

Quand les proportions des constituants sont soumises à des contraintes inférieures, le domaine expérimental est un tétraèdre et les plans de mélange classiques peuvent être utilisés après transformation.

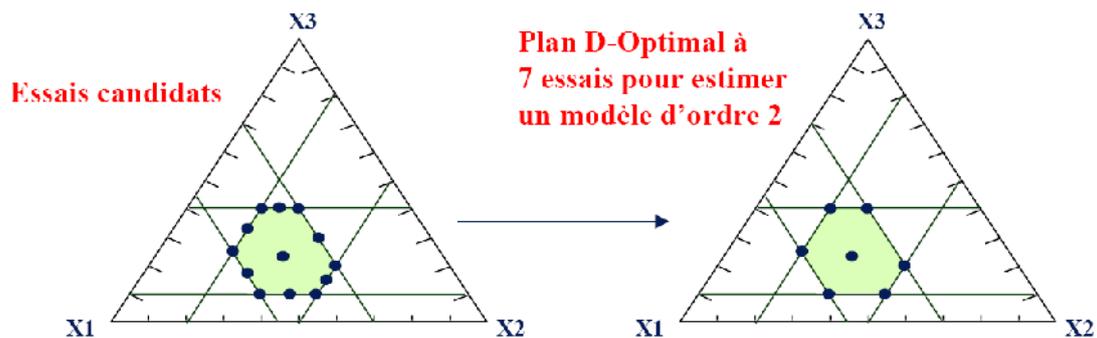
Transformation : $X_i = L_i + (1-L) Z_i$ avec $L = L_1 + L_2 + \dots + L_k$

**IV.1.1.3 Mélange de type III**

Pour ce type de mélange les facteurs de mélange sont définis par des domaines de la forme $L_i \leq X_i \leq U_i$ c'est-à-dire qu'il possède une limite max e min au même temps. Quand les proportions des constituants sont soumises à des contraintes inférieures et supérieures, le domaine expérimental est un polyèdre irrégulier et les plans de mélange classiques ne peuvent plus être utilisés [18,19].

Pour notre problème nous sommes en présence d'un mélange de type III et afin de dresser un plan d'expérience il existe différentes méthodes nous avons retenu la méthode D optimal dont le principe est le suivant

- Générer un ensemble de m essais "candidats"
 - Sommets de polyèdre
 - Milieux des arêtes et des faces
 - Centre du polyèdre
- Choix de n essais dans les m par un algorithme de D-Optimalité [20].

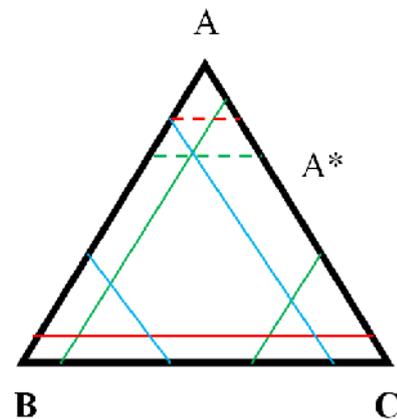


IV.2 Le plan D optimal

Les étapes à suivre par l'expérimentateur pour dresser un plan d'expérience D- optimal

1. Définit le domaine d'étude restreint et indique les limites basses et hautes de chaque constituant, il vérifie la compatibilité des limites ;

Le principal problème rencontré avec les mélanges de type III est qu'il y ait incohérences des contraintes. Dans la figure ci-dessous nous voyons que tous les points qui se trouvent entre la limite supérieure de A (pointillés rouges) et l'intersection des limites supérieures de B et C (A* pointillés verts) ne sont pas cohérents. Et donc pour corriger ces incohérences la démarche est la suivante :



Calcul de R_a , la mesure linéaire du **Simplexe A** (Simplexe des contraintes inférieures) et R_b la mesure linéaire du **Simplexe B** (Simplexe des contraintes supérieures) :

$$R_a = 1 - \sum a_i \quad (3)$$

$$R_b = \sum b_i - 1 \quad (4)$$

et l'étendue R_i du constituant i : $R_i = b_i - a_i$

Il y a **compatibilité** :

- des contraintes **supérieures** si toutes les étendues R_i sont **inférieures** à R_a ($i = 1, \dots, q$)
- des contraintes **inférieures** si toutes les étendues R_i sont **supérieures** à R_b ($i = 1, \dots, q$)

Dans le cas où il y a **incompatibilité**, il faut remplacer les contraintes **supérieures** (**inférieures**) incompatibles par les contraintes **supérieures** (**inférieures**) **implicites** :

$$b_i^* = R_a + a_i \quad a_i^* = b_i - R_a$$

Les contraintes expérimentales ne permettent pas toujours d'être dans les conditions idéales des plans d'expériences. Par exemple, les réglages de l'appareil ne permettent pas d'atteindre les niveaux préconisés par la théorie ou des combinaisons de niveaux peuvent se révéler dangereuses : réaction explosive pour les chimistes, concentration toxique pour les médecins, etc. Dans cette situation, il est extrêmement commode d'utiliser les plans D-optimaux. Le choix de l'emplacement des points expérimentaux nécessite alors un logiciel de plans d'expériences. Il suffit de préciser le nombre d'expériences que l'on désire effectuer et le modèle a priori. Le logiciel calcule alors, grâce à un algorithme d'échange, le plan le mieux adapté à l'étude [21].

2. **Définit le modèle mathématique** qu'il souhaite utiliser pour faire ces prévisions. Puis, il utilise un logiciel pour calculer le nombre de sommets extrêmes, le nombre d'arrêtes et le nombre de face. Il calcule les coordonnées de tous les points expérimentaux possibles. Ce sont les points candidats [21]
3. **Définis le nombre d'essais souhaité** ;
4. Lance le calcul de l'algorithme du déterminant maximal. A la fin du calcul, l'expérimentateur est capable, avant de réaliser le premier essai, de relier le nombre et l'emplacement des points expérimentaux à la précision des réponses qu'il calculera avec le modèle mathématique prédictif. S'il n'est pas satisfait, il recommence le calcul avec un nombre d'essais plus grand [21].

Le plan ainsi obtenu est un plan D- optimal. La précision sur les réponses calculées, dépend de la précision sur les coefficients du modèle et nous savons que cette dernière est donnée par :

$$Diag V\left(\begin{matrix} \rightarrow \\ b \end{matrix}\right) = \sigma_r^2 Diag (X^t X)^{-1} \quad (5)$$

Relation dans laquelle :

σ_r^2 est la variance des résidus ;

X est la matrice de calcul qui dépend de l'emplacement des points expérimentaux et du modèle mathématique postulé ;

\vec{b} est le vecteur des coefficients calculés par régression multilinéaire avec le critère des moindres carrés.

Au cours du calcul, les éléments de la matrice de dispersion sont divisés par le déterminant de $X^t X$. On a donc intérêt à avoir le plus grand déterminant possible pour diminuer ces éléments et ainsi réduire la variance des coefficients du modèle mathématique [22].

La recherche d'un déterminant élevé est réalisée par des algorithmes de calcul. Les plus connus sont l'algorithme de Mitchell et l'algorithme de Fedorov. Les logiciels de plans d'expériences les utilisent avec des raffinements pour accélérer les calculs et obtenir de fortes valeurs de ce déterminant [20, 22].

Il existe d'autres critères permettant d'évaluer la qualité de la matrice d'expérimentation.

*V. Utilisation des données
chromatographique pour la
détermination de l'indice d'octane*

V.1. Principe

Le principe de calcul de l'indice d'octane à partir de la composition chromatographique fait appel en grande majorité à des corrélations linéaires du type :

$$NO = A + \sum(K_i \times C_i) \quad (6)$$

Où :

A : constante

K : coefficients qui correspondent à la contribution des constituants

C : concentration des constituants (% en poids, % en volume, ou % molaires)

i : constituant ou groupe de constituants

Les paramètres A et K_i sont ajustés à partir de données expérimentales. La règle de ces regroupements étant liée à l'ordre d'éluion sur le chromatogramme. Les aromatiques donnant un indice d'octane important sont pratiquement toujours pris individuellement [23,24].

V.2. Les différentes méthodes de calcul de l'indice d'octane

V.2.1 Méthode de JENKINS

La méthode de JENKINS est appliquée avec 2 types de coefficients pour le groupe 12 (aromatiques en $C_9 + C_{10}$). La formule de calcul est la suivante :

$$NOR = 103 - 0,093 \times G_2 - 0,407 \times G_3 - 0,173 \times G_4 - 0,776 \times G_5 + 0,088 \times G_7 \\ - 0,606 \times G_8 - 0,070 \times G_9 - 0,093 \times G_{10} + 0,093 \times G_{11} \pm 0,082 \times G_{12} \quad (7)$$

Les groupes sont les suivants :

1 : Jusqu'à n-butane et y compris le butane ;

2 : Iso-pentane ;

3 : n-pentane ;

4 : Constituants aux points d'ébullition compris entre ceux de n C_5 et du n C_6 ;

5 : n-hexane ;

6 : Constituants aux points d'ébullition compris entre ceux de n C_6 et du benzène ;

7 : Benzène ;

8 : Constituants aux points d'ébullition compris entre ceux du benzène et du toluène ;

9 : Toluène ;

10 : Constituants aux points d'ébullition compris entre celui du toluène et ceux des aromatiques en C_8 ;

11 : Aromatiques en C_8 (avec quelques saturés) ;

12 : Aromatiques en C_9 (avec quelques saturés). [24]

V.2.2. Méthode de M^c COY

La méthode de M^c COY est également testée pour sa simplicité, puisqu'elle ne fait intervenir que la teneur en aromatiques totaux dans la formule type :

$$NO = A + B \times C_{ARO} \quad (8)$$

C_{ARO} : concentration des aromatiques

A et B : constantes pour une charge d'unité donnée.

Cette méthode n'est évidemment pas universelle, mais intéressante pour un suivi rapide d'unité, car la méthode d'analyse pourrait être rendue très rapide [24].

V.2.3. Méthode de WALSH

Cette méthode donne une meilleure description des échantillons en particulier pour les hydrocarbures les plus lourds. Elle permet de plus la prise en compte détaillée des constituants non aromatiques, qui varient notablement.

Le découpage du chromatogramme se fait en 31 groupes au lieu de 12 dans la méthode de Jenkins.

$$NO = \sum(K_r \times C_r) \quad (9)$$

C_r : concentration en % poids ou en volume de constituant r.

K_r : coefficient qui correspond au comportement du constituant r, en tant que composant d'un carburant testé dans un moteur normalisé (voir annexe 2). [23,24,25,26]

V.2.4. Méthode D'ANDERSON, SHARKEY et WALSH

ANDERSON, SHARKEY et WALSH ont proposé un modèle analogue que celui de Walsh, par l'ajout de certains termes correctifs dépendent des familles chimiques et de l'additif, et donc ces termes servent à prendre en compte les interactions d'ordre 2 entre l'additif et les composants du carburant.

Pour les % volumique

$$NOR = \sum(K_r \times C_r)_v + \sqrt{MTBE} (11,3 \times ip + 36,03 \times np - 38,8 \times ol + 1,43 \times ar + 5,12 \times R)_v \quad (10)$$

Pour les % massique

$$NOR = \sum(K_r \times C_r)_m + \sqrt{MTBE} (15,99 \times ip + 29,21 \times np - 30,9 \times ol + 1,43 \times ar + 5,12 \times R)_m \quad (11)$$

Avec

NOR : l'indice d'octane recherche des essences additionnées

K_r : indice d'octane recherche effective de groupe r. (voir tableau 1)

C_r : la fraction volumique ou massique du groupe r.

ip : la somme des fractions volumiques des groupes 1, 4, 8, 14 et 20.

np : La somme des fractions volumiques des groupes 2, 6, 10, 16, 22 et 29.

ol : La somme des fractions volumiques des groupes 3, 5 et 9.

ar : La somme des fractions volumiques des groupes 12, 18, 24, 26, 28 et 30.

R : La somme des fractions volumiques des groupes 7, 11, 13, 15, 17, 19, 21, 23, 25, 27 et 31

$MTBE$: La teneur (%) en additif « Méthyle TertioButyl Ether ».

V.2.5. Méthode PIONA et PIONA détaillée

N.SKANDER et all ont proposé de nouvelles corrélations pour la détermination de l'indice d'octane en se basant sur les résultats obtenus par chromatographie [27]. Le principe de calcul de l'indice d'octane à partir de la composition fait appel à des Corrélations linéaires du type :

$$NO = \sum a_i X_i \quad (11)$$

Avec

a_i : coefficients obtenus par régression

X_i : fraction massique, molaire ou volumique des groupes i

Les coefficients a_i sont obtenus soit pour chaque hydrocarbure séparément ou par familles chimiques, ou bien pour des concentrations massiques, volumiques ou molaires (voir annexe 2)

Selon les conclusions des auteurs il serait préférable d'utiliser la méthode PIONA détaillée en % massique uniquement et PIONA pour tous les types de % car ces dernières offrent les écarts les plus faibles par rapport NO expérimental de l'ordre des 1 à 3% [27].

V.2.6. Méthode de Nelson

Les produits commerciaux vendus sous le nom d'essences ou de supercarburants sont en général des mélanges de fractions de base provenant de distillation, de reforming et cracking ou de tout autres procédés de transformation (polymérisation, alkylation). Le raffineur doit donc pouvoir prévoir les quantités de bases à additionner pour obtenir un carburant à nombre d'octane spécifié.

Tout mélange d'essences de base peut toujours être décomposé en une suite de mélanges binaires. Soit donc le mélange binaire suivant :

- Base A (blending agent à NO élevé, soit N) ;
- Base B (base stock à bas NO, soit n).

Si l'on réalise tous les mélanges possibles (A + B), en fonction de la concentration volumétrique P de base A, on obtient pour chaque mélange un nombre d'octane $N_{mél}$ qui dépend de la nature chimique des deux bases, c'est-à-dire, du couple (N – n) et de la concentration p.

La variation du NO n'est pas linéaire en fonction des concentrations volumétriques. On définit alors, pour un mélange binaire donné, un facteur de correction C du NO du "blending agent", facteur qui lui-même fonction de P, et tel que les nombres d'octane n et C N s'ajoutent linéairement en fonction de P.

$$NO = \frac{C.N.P+n \times (100-P)}{100} \quad (12)$$

Ces facteurs de correction sont donnés par l'abaque tiré de "Oil and Gas Journal" du 19 septembre 1955. Les nombres d'octane N et n sont clairs ou plombés.

En général, au-delà de 50% de "blending agent", C est très voisin de 1. On remarquera en outre, sur cet abaque, que les alkylats et les polymères voient leur facteur C diminuer rapidement. Pour une concentration P supérieure à 25 %, le facteur C devient plus petit que 1, c'est-à-dire que les polymères et alkylats se comportent dans le mélange avec un nombre d'octane C N inférieur à N. l'addition de l'hydrocarbure pur tel que l'isopentane à une essence de base s'effectue presque toujours avec C plus petit que 1. Ces remarques faites on pourra donc interpoler sur cet abaque une courbe répondant à un mélange non prévu dans la liste de référence [23].

Donc parmi les corrélations proposées, celles qui semblent nous intéresser le plus sont celles de WALSH qui présente un faible écart, 2% par rapport à l'expérimentale [20], pour la corrélation de JENKINS $\pm G_{12}$, elle peut être utilisée, en revanche l'erreur peut atteindre 16% parfois [23,24]. La corrélation proposée par N. SKANDER et al est aussi utilisable, car elle donne des écarts faibles 2%.

Le problème qui se pose avec les corrélations qu'on vient de citer est que nous n'avons pas d'indications sur l'effet de l'addition de composés oxygénés sur l'indice d'octane en effet celui-ci peut engendrer un gain ou une perte en octane. La corrélation proposée par D'ANDERSON, SHARKEY et WALSH quant à elle, elle montre qu'il y a des interactions d'ordre deux non linéaires de l'additif oxygéné (MTBE) avec les différentes familles chimiques ce fait est confirmé par J.C. GUIBET [13].

VI. Partie expérimentale

Afin de reformuler une nouvelle essence exempte de plomb en introduisant l'éthanol comme additif, nous avons utilisé les mêmes bases que celles utilisées pour la formulation des super à la raffinerie de SKIKDA qui sont :

- **Le naphta léger** : provenant de la distillation directe qui est débutanisé pour des raisons évidentes de sécurité. Donc, cette coupe va regrouper tous les hydrocarbures légers de la coupe $C_5 - C_6$ avec des C_7 en faible quantité, car le reste de la coupe naphta (naphta lourd $C_7 - 190$ à 200) va être envoyé au reforming catalytique.
- **L'«isopentane»** : contrairement à sa dénomination, ce n'est pas un corps pur, mais une coupe où l'isopentane serait majoritaire, cette coupe est extraite du reformat pour éviter la présence de léger en grande quantité.
- **Le reformat** : (platformat) issu de l'unité de platforming. C'est la base la plus importante, car elle présente les mêmes propriétés qu'un super carburant cependant dans souci de valorisation des autres coupes, ainsi que le coût élevé de sa production et surtout sa teneur en aromatiques élevée, nous oblige à formuler une essence contenant le moins possible de reformat.
- **Les aromatiques lourds** : cette coupe est produite par distillation du reformat où nous sommes obligés de le redistiller pour enlever les fractions de queue qui sont trop lourde.
- **L'éthanol** : nous avons utilisé un produit de pureté analytique qui est de 99,8%

Dans cette partie expérimentale nous avons élaboré une démarche qui va nous permettre au fil des étapes de formuler une essence (obtenir la contribution de chaque coupe qui composera notre l'essence) qui doit obéir aux spécifications internationales les plus récentes dans la mesure du possible, il faut se mettre à l'évidence que la gamme des bases disponible à notre niveau n'est très variée, et de ce fait le respect de la norme en terme de % en aromatique et notamment en benzène sera dure à respecter.

L'objectif final de notre étude sera de donner la composition de la meilleure essence possible c'est-à-dire le mélange optimal. Pour y arriver, nous suivrons les étapes suivantes :

1. Caractérisation des différentes bases :

Les bases vont faire l'objet d'une caractérisation détaillée afin de nous permettre d'obtenir le maximum d'informations pour mieux formuler, c'est-à-dire déterminer le domaine de variation acceptable des concentrations des produits. Nous n'allons pas formuler une essence qui contiendrait 40% de naphta par exemple puisque celle-ci aura une densité et nombre d'octane faible et une TVR trop élevée.

2. Mise en œuvre d'un plan d'expériences

L'une des approches de la formulation consiste à élaborer des mélanges avec différentes compositions et de vérifier les propriétés les plus importantes des essences obtenues, qui sont la densité la tension de vapeur et surtout l'indice d'octane qui est difficile à atteindre. Cette méthode de travail est longue et à l'issue incertaine. Donc pour pallier ces problèmes nous allons utiliser les plans d'expériences qui offrent beaucoup d'avantages parmi lesquels nous citerons :

- Un nombre d'expériences minimum (pas de tâtonnement)
- Possibilité de modélisation des propriétés des essences et donc obtention d'un nouveau modèle pour l'indice d'octane pour les essences éthanolées
- Possibilité d'optimiser le modèle

Nous utiliserons à cet effet un logiciel dédié au plan d'expérience « design expert[®] 7.0 »

3. Formulation des essences obtenues grâce au plan d'expériences

Le plan d'expériences va nous fournir un listing des mélanges à élaborer, et consiste à mélanger les différentes bases pour formuler des essences.

4. Caractérisation des essences obtenues

Nous allons mesurer les propriétés les plus importantes qui sont la densité, la tension de vapeur REID, et l'indice d'octane.

5. Modélisation des propriétés

Les informations obtenues par la caractérisation des essences vont servir à la détermination de nouveaux modèles grâce à des méthodes mathématiques de régressions.

Nous utiliserons à cet effet un logiciel dédié au plan d'expérience « design expert[®] 7.0 »

6. Optimisation du modèle

Dans cette partie nous avons utilisé des méthodes mathématiques pour trouver la composition de chaque composé qui donnera une essence ayant l'indice d'octane maximum tout en respectant les autres spécifications dans la mesure du possible.

VI.1. CARRACTERISATION DES BASES POUR ESSENCES

Nous avons effectué la caractérisation des bases disponibles au laboratoire avec des essais normalisés (**voir annexe 3**). Ces résultats nous donnent une indication sur les propriétés et vont permettre d'accéder à d'autres propriétés qu'on peut déterminer par corrélations et donc de fixer les limites minimum et maximum de contribution de chaque produit lors de la formulation.

Tableau VI.1 caractéristiques des différentes bases pour essences

	NAPHTA		REFORMAT		AROMATIQUE LOURD		COUPE «ISOPENTANE»		ETHANOL
d_4^{15}	0,6658		0,7892		0,8729		0,6397		0,789
n_D^{20}	1,3779		1,4533		1,5021		1,3690		1,3678
T.V.R (kPa)	68,4		34,1		03,0		123,1		15,6
Corrosion lame de cuivre	1a		1a		1a		1a		-
Point d'aniline °C	55,6		Température ambiante		Température Ambiante		-		-
DISTILLATION ASTM D86	%Dis	T° (°C)	%Dis	T° (°C)	%Dis	T° (°C)	%Dis	T° (°C)	-
	PI	42,6	PI	43,2	PI	148,9	PI	24,0	-
	5	50,4	5	68	5	153,4	5	31,5	
	10	51,5	10	76,6	10	153,7	10	33,3	
	20	53,1	20	89,8	20	154,8	20	36,0	
	30	54,9	30	102,5	30	156,1	30	38,5	
	40	57,0	40	114,1	40	157,5	40	41,1	
	50	59,5	50	125,3	50	158,9	50	44,0	
	60	62,4	60	135,3	60	160,7	60	47,4	
	70	65,8	70	145,4	70	163,2	70	51,5	
	80	69,6	80	155,6	80	166,9	80	58,3	
90	74,6	90	167,4	90	173,4	90	69,7		
PF	89,2	PF	181,2	PF	213,5	PF	91,8		

VI.1.1. Exploitation des données de la caractérisation des bases

Les données du **tableau VI.1** nous permettent de déterminer la composition de nos bases grâce à la méthode ndM, (indice de réfraction, densité, masse moléculaire) pour ce faire il faut déterminer la masse moléculaire que nous pouvons retrouver à la température d'ébullition moyenne pondérée (T_{mav}) et à la densité.

La détermination du facteur de caractérisation (K_{uop}), nous permettra de classer les bases par familles chimiques.

- **Détermination de la température d'ébullition moyenne pondérée :**

Grace aux données obtenues par la distillation ASTM D86 nous pouvons estimer dans un premier temps la température d'ébullition moyenne pondérée (T_{mav}) à partir de la corrélation (WHITIER, 1976) suivante :

$$T_{mav} = \frac{T_{10} + 2 \times T_{50} + T_{90}}{4} + C \quad (13)$$

Où

T_{mav} : température moyenne pondérée

T_i : température à i % distillée

C : constante déterminée par lecture sur abaques (**voir annexe 4**) qui est fonction de la pente $s = \frac{T_{70} - T_{10}}{60}$

Tableau VI.2 : température moyenne pondérée des différentes bases pour essence

Base	NAPHTA	REFORMAT	AROMATIQUE LOURD	COUPE «ISOPENTANE»
T_{mav} (°C)	61,3	123,7	161,2	47,8

À partir de la température d'ébullition moyenne pondérée et de la densité nous pouvons déterminer le facteur de caractérisation des différentes bases.

$$K_{UOP} = \frac{\sqrt[3]{T_{mav}}}{SpGr_{60 F}^{60 F}} \quad (14)$$

Où :

K_{UOP} : Facteur de caractérisation

T_{mav} : Température d'ébullition moyenne pondérée en °R

$SpGr_{60 F}^{60 F}$: Densité de la base à 60 °F comparer a celle de l'eau, à 60 °F elle est pratiquement égale à d_4^{15} .

Et donc si :

$K_{UOP} = 13$: Paraffiniques normaux et iso

$K_{UOP} = 12$: Hydrocarbures mixtes où le cycle et la chaîne sont équivalents

$K_{UOP} = 11$: Naphténique purs ou aromatiques légèrement substitués

$K_{UOP} = 10$: Aromatiques purs [3]

Tableau VI.3 : Facteur de caractérisation, et nature chimique des différentes bases pour essence.

Base	NAPHTA	REFORMAT	AROMATIQUE LOURD	COUPE «ISOPENTANE»
K_{UOP}	12,7	11,2	10,6	13,0
Classification par Famille chimique	Paraffinique	Aromatiques légèrement substitués ou naphtènes	Aromatiques purs avec des aromatiques légèrement substitué	Paraffinique

Ces résultats sont cohérents et correspondent à nos bases en effet le Naphta provient de la distillation directe et la tendance paraffinique est confirmée par le facteur K_{UOP} , même constat pour la coupe « isopentane ». Le facteur K_{UOP} a aussi confirmé la tendance aromatique du reformat et les aromatiques lourds.

- **Détermination de la masse molaire**

A partir de la densité et la T_{mav} et de ce fait le facteur de caractérisation, nous pouvons déterminer la masse moléculaire des différentes fractions par deux méthodes : calcul à partir de corrélation et lecture sur abaques

- **A partir de corrélation :**

Nous pouvons déterminer la masse moléculaire grâce à la corrélation (provenant de L'API technical DATA BOOK 2009) suivante :

$$M = 20,486 \left[\exp \left(1,165 \times 10^{-4} T_{mav} - 7,78712 S_p G_r + 1,158210^{-3} T_{mav} \right) \times S_p G_r \right] T_{mav}^{1,26007} S_p G_r^{4,98308}$$

(15)

Où :

M : masse moléculaire de la fraction pétrolière

T_{mav} : température d'ébullition moyenne pondérée

$S_p G_r$: densité de la fraction pétrolière

Tableau VI.4 : *masse moléculaire moyenne des différentes bases pour essence déterminée par corrélation*

Base	NAPHTA	REFORMAT	AROMATIQUE LOURD	COUPE «ISOPENTANE»
Masse moléculaire	82,3	105,0	131,6	75,4
Tendance moléculaire	C ₆	C ₈	C ₁₀	C ₅

N.B : les résultats obtenus pour la coupe «isopentane» (la distillation, masse molaire) montrent qu'il ne s'agit pas d' «isopentane» pur, mais une coupe C₄ – C₆ où l'isopentane serait majoritaire.

- **A partir de la lecture sur abaque:**

D'après l'abaque fourni par la référence [3]. Qui donne des courbes d'iso propriétés de densité en fonction de la température moyenne pondérée et la masse moléculaire, (**voir annexe 4**) nous avons pu déterminer les masses moléculaires des différentes fractions.

Tableau VII.5 : *masse moléculaire moyenne des différentes bases pour essence déterminée par lecture sur abaque*

Base	NAPHTA	REFORMAT	AROMATIQUE LOURD	COUPE «ISOPENTANE»
Masse moléculaire	83,5	108	124	-
Tendance moléculaire	C ₆	C ₈	C ₁₀	-

N.B : L'abaque ne prend pas en compte les fractions trop légères, dont la densité, serait < 0,650 (cas de l'isopentane)

Nous remarquons que l'écart est faible entre les deux méthodes puisque les hydrocarbures moyens pour les différentes bases sont les mêmes, cependant en termes de valeur de la masse moléculaire nous choisissons de prendre celle de la corrélation vu l'erreur de la lecture sur l'abaque.

- **Méthode ndM :**

La méthode ndM (indice de réfraction, densité, masse moléculaire) est fondée sur l'utilisation de trois propriétés d'une fraction pétrolière judicieusement choisie afin de déterminer la composition par famille chimique de cette dernière. Cette méthode est utilisée pour sa simplicité et sa fiabilité ainsi qu'à la facilité d'obtention des paramètres de calcul.

Nous allons calculer la teneur en aromatique des différentes bases en ayant comme informations l'indice de réfraction, la densité et la masse moléculaire. Pour ce qui est du % en naphène et paraffine, il faut disposer des teneurs en soufre donné non accessible (l'essai n'est disponible au laboratoire). Donc, nous nous contenterons du % en aromatique, car il fait partie des spécifications les plus importantes pour les essences.

Posons V, W comme suit :

$$V = 2,51(n - 1,4750) - (d - 0,8510) \quad (16)$$

$$W = (d - 0,8510) - 1,11(n - 1,4750) \quad (17)$$

$$V > 0 \quad \left| \quad \%C_A = 430 \times V + \frac{3660}{M} \quad (18) \right.$$

$$V < 0 \quad \left| \quad \%C_A = 670 \times V + \frac{3660}{M} \quad (19) \right.$$

Où :

$\%C_A$: Teneur en aromatiques en % volumique

d : Densité de la fraction à 20°C comparée à celle de l'eau à 4°C

n : Indice de réfraction de la fraction à 20°C

M : Masse moléculaire de l'hydrocarbure moyen de la fraction

V, W : Constantes de calcul

Tableau VI.6 : % en aromatiques des différentes bases

Base	NAPHTA	REFORMAT	AROMATIQUE LOURD	«ISOPENTANE»
% en aromatiques	5,27	38,02	47,64	11,84

Ces résultats ne sont pas concluants, vu que pour les aromatiques lourds par exemple nous trouvons une valeur de 47,64% alors qu'en principe cette coupe est essentiellement constituée d'aromatiques. Dans ces conditions il serait judicieux de faire une chromatographie pour confirmer ces résultats.

VI.1.2 Analyse chromatographique

Pour identifier la composition des bases nous avons effectué la chromatographie en phase gazeuse sur un appareil de marque AGILENT TECHNOLOGIE modèle 6890 N, qui fonctionne selon la technique DHA (Detailed hydrocarbon Analysis) qui fait référence à la norme ASTM D 5134, la présente méthode fournit une analyse quantitative et qualitative détaillée des coupes essences.

Les conditions opératoires :

- Injecteur automatique de type diviseur P.T.V (Programmable Temperature Vaporizer) réglé à la température de 225°C
- Détecteur à ionisation de flammes (FID) maintenu à une température de 250°C
- Colonne capillaire de type HP-1 de 50m de long et 0,2mm de diamètre interne, imprégnée sur ses parois internes d'une phase stationnaire de type 100% méthyl silicone avec une épaisseur de film de 0,5µm

La température de la colonne est maintenue constante à 35°C pendant 30 minutes, ensuite une augmentation est programmée à raison de 2°C/min jusqu'à 200°C enfin une isotherme finale de 5min à 200°C

- Le gaz vecteur est l'hélium avec un débit de 0,9 mL/min
- Le volume de l'échantillon injecter est de 0,1 µL

L'acquisition et l'interprétation des résultats se font au moyen des indices obtenus à partir des bases de données

VI.1.2.1 Les résultats obtenus pour les différentes coupes :

➤ Coupe «isopentane»

L'analyse chromatographique nous a permis d'obtenir un listing détaillé des composés de l'«isopentane» (voir tableau VI.7 et annexe 5)

Tableau VI.7 : composition en % en volume de la coupe «isopentane» par nombre de carbone et par famille chimique

Nombre de carbone	n-paraffines	Isoparaffines	Oléfines	Naphtènes	Aromatiques	Total
C ₃	0.039	0.000	0.000	0.000	-	0.039
C ₄	9.107	0.324	0.000	0.000	-	9.431
C ₅	37.894	22.546	0.000	1.061	-	61.501
C ₆	9.878	13.736	0.000	2.286	0.813	26.713
C ₇	0.481	1.097	0.000	0.584	0.075	2.236
C ₈	0.017	0.047	0.000	0.016	-	0.080
Total	57.416	37.750	0.000	3.946	0.888	100

Tableau VI.8 : composition détaillée de la coupe «isopentane» obtenue par CPG

Composé	Concentration en % massique	Concentration en % volumique	Concentration en % molaire
Propane	0,03	0,04	0,05
i-butane	0,28	0,32	0,36
n-butane	8,29	9,11	10,62
2,2-diméthylpropane	0,46	0,49	0,47
i-pentane	21,49	22,05	22,17
n-pentane	37,34	37,89	38,49
2,2-diméthylbutane	0,59	0,58	0,51
Cyclopentane	1,24	1,06	1,32
2,3-diméthylbutane	1,08	1,04	0,94
2-méthylpentane	8,29	8,07	7,16
3-méthylpentane	4,23	4,05	3,65
n-hexane	10,25	9,88	8,85
2,2-diméthylpentane	0,07	0,06	0,05
Méthylcyclopentane	1,87	1,58	1,65
2,4-diméthylpentane	0,17	0,16	0,13
Benzène	1,12	0,81	1,07
3,3-diméthylpentane	0,02	0,02	0,01
Cyclohexane	0,86	0,70	0,76
2-méthylhexane	0,38	0,36	0,28
2,3-diméthylpentane	0,12	0,11	0,09
1,1-diméthylcyclopentane	0,07	0,06	0,05
3-méthylhexane	0,40	0,37	0,29
1cis,3-diméthylcyclopentane	0,09	0,08	0,07
1trans,3-diméthylcyclopentane	0,08	0,07	0,06
3-éthylpentane	0,02	0,02	0,02
1trans,2-diméthylcyclopentane	0,15	0,12	0,11
n-heptane	0,52	0,48	0,38
Méthylcyclohexane	0,31	0,26	0,24
1,1,3-triméthylcyclopentane	0,02	0,02	0,01
Toluène	0,10	0,07	0,08
2-méthylhéptane	0,02	0,02	0,01
3-méthylheptane	0,03	0,03	0,02
n-octane	0,02	0,02	0,01
Total	100	100	100

A partir des données chromatographiques nous pouvons affirmer que la coupe «isopentane» est formée de 61,5% d'hydrocarbure en C₅ et est paraffinique à 95,2 % (n- et iso confondu). Ce résultat contredit la teneur en aromatiques obtenu par la méthode ndM (11,84%) qui est en réalité que de 0,89%.

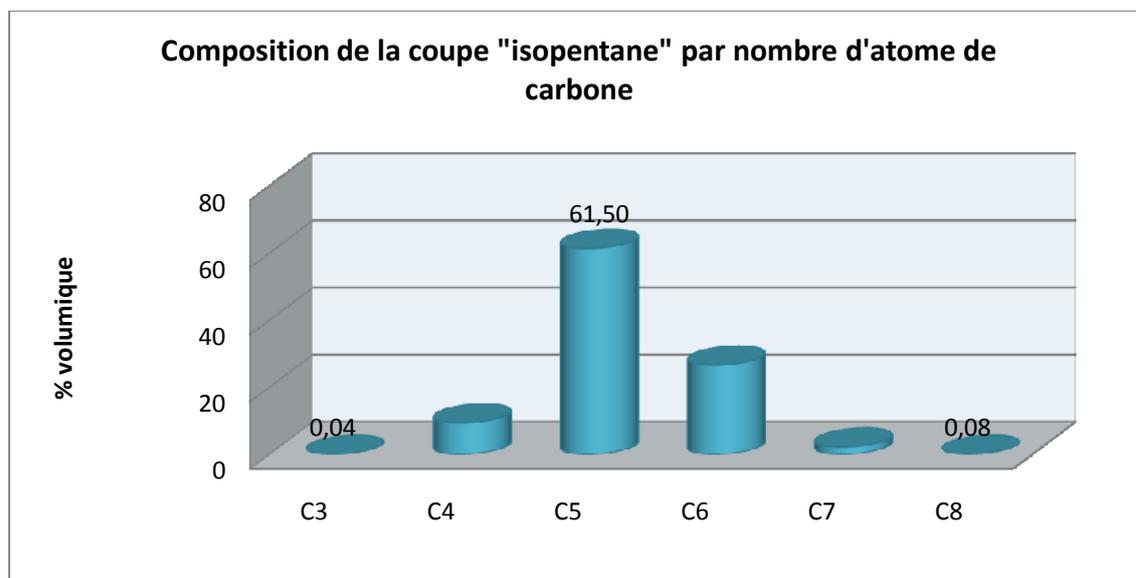


Figure VI.1 : composition de la coupe «isopentane » par nombre d'atomes de carbone

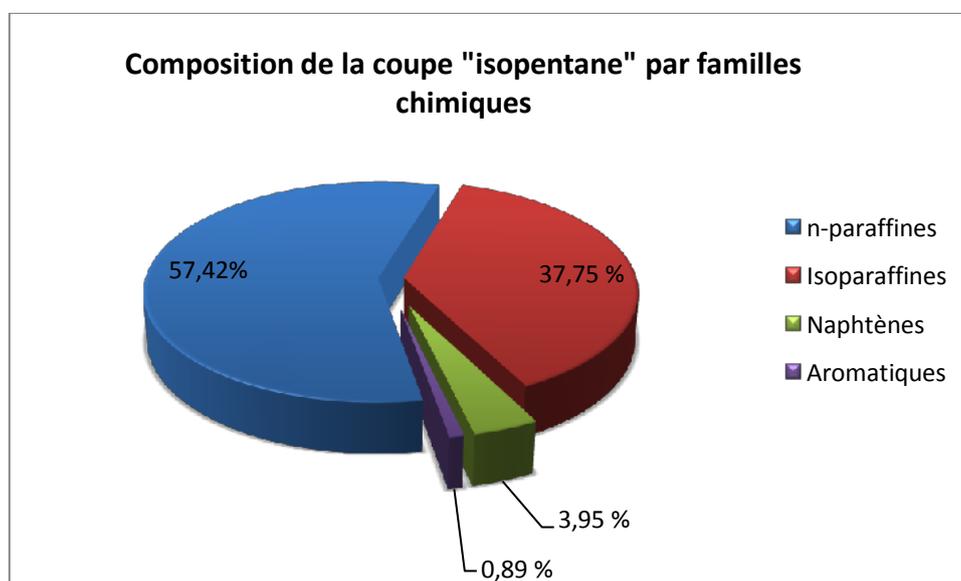


Figure VI.2 : composition de la coupe «isopentane» par familles chimiques

Nous avons pu calculer la masse moléculaire de cette coupe qui est de 74,3 qui confirme celle obtenue par la corrélation de l'API qui est de 75,4.

Comme première approximation nous avons estimé le nombre d'octane recherche NOR par additive des corps purs nous avons trouvé $NOR_{\text{«isopentane»}}=74,4$ cette valeur est faible et été prévisible vu la tendance paraffinique et l'absence de butane en grande quantité (moins de 10%)

➤ **Naphta :**

Nous donnons ci-dessous les résultats obtenus par l'analyse chromatographique de la coupe naphta (voir annexe 5)

Tableau VI.9 : composition du Naphta à partir de l'analyse chromatographique

Composé	% Masse	% Volume	% Mol	Masse molaire g/mol
i-pentane	7,990	8,543	8,968	72
n-pentane	2,151	26,601	27,787	72
2,2-dimethylbutane	0,679	0,693	0,638	86
cyclopentane	1,731	1,538	1,999	70
2,3-dimethylbutane	1,694	1,696	1,594	86
2-methylpentane	13,490	13,682	12,676	86
3-methylpentane	7,882	7,860	7,407	86
n-hexane	23,700	23,797	22,260	86
2,2-dimethylpentane	0,266	0,264	0,215	100
methylcyclopentane	5,170	4,575	4,975	84
2,4-dimethylpentane	0,717	0,707	0,580	100
2,2,3-trimethylbutane	0,071	0,068	0,0577	100
benzene	2,745	2,068	2,845	78
3,3-dimethylpentane	0,085	0,084	0,0670	100
cyclohexane	3,221	2,741	3,100	84
2-methylhexane	1,345	1,313	1,0870	100
2,3-dimethylpentane	0,375	0,358	0,303	100
1,1-dimethylcyclopentane	0,238	0,209	0,196	98
3-methylhexane	1,181	1,139	0,954	100
1c,3-dimethylcyclopentane	0,277	0,247	0,229	98
1t,3-dimethylcyclopentane	0,221	0,196	0,182	98
3-ethylpentane	0,057	0,054	0,046	100
1t,2-dimethylcyclopentane	0,389	0,343	0,321	98
n-heptane	0,866	0,839	0,700	100
methylcyclohexane	0,337	0,290	0,278	98
1,1,3-trimethylcyclopentane	0,013	0,012	0,010	112

Tableau VI.10 : composition en % en volume de la coupe Naphta par nombre de carbone et par familles chimiques

Carbone	n - Paraffines	Iso paraffines	Oléfines	Naphtènes	Aromatiques	Total
C ₅	26,3955	8,543	-	1,538	-	36,271
C ₆	24,0025	23,930	-	7,316	2,069	57,112
C ₇	0,8390	3,9810	-	1,296	0,077	6,194

C ₈	-	-	-	0,012	-	0,012
Total	51,237	36,454	-	10,163	2,146	100

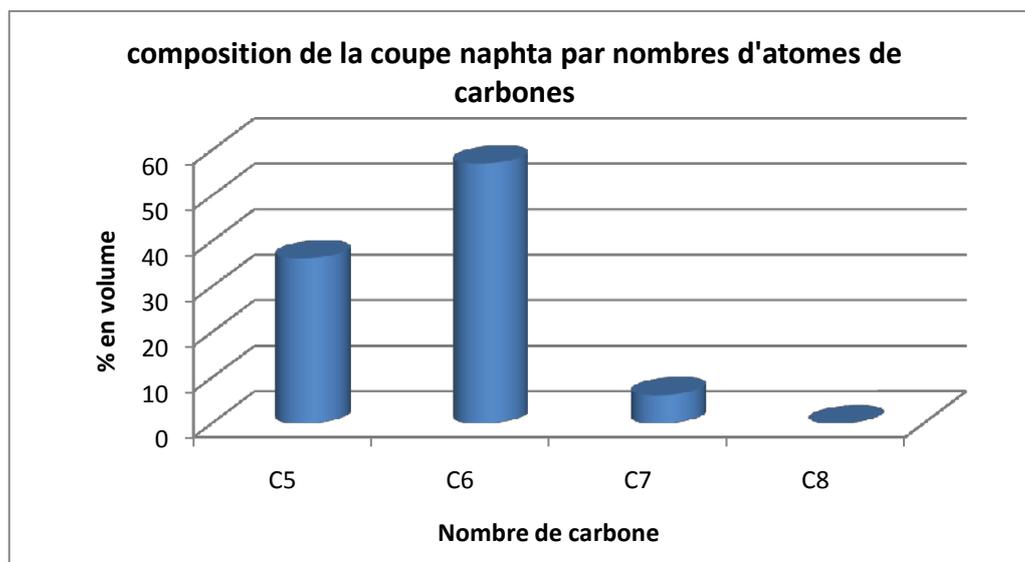


Figure VI.3 : Composition de la coupe naphta par nombres d'atomes de carbones.

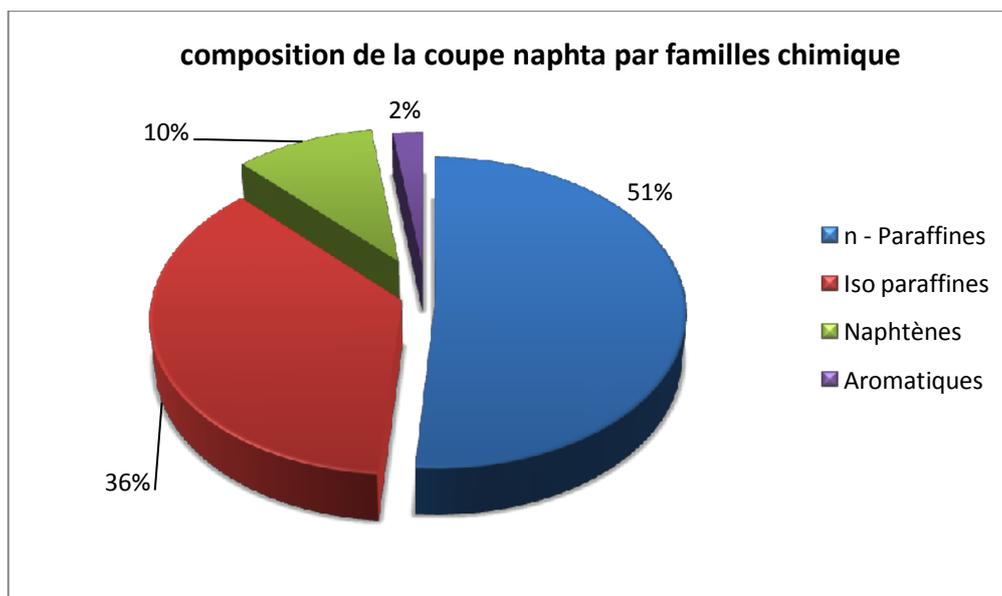


Figure VI.4 : Composition de la coupe naphta par familles chimiques.

D'après le Tableau VI.10 et la Figure VI.3 nous remarquons que le naphta est constitué en majorité de C₆ (57%), 36% de C₅, 7% de C₇ et des traces de C₈ (0,1%), et cela peut s'expliquer étant donné que c'est le naphta léger.

D'après le Tableau VI.10 et la Figure VI.4 nous remarquons que le naphta est constitué en majorité de paraffines (51% de n-paraffines et 36% d'isoparaffines), 10% de naphtène et seulement 2% d'aromatiques.

La masse moléculaire du naphtha calculée à partir de la CPG est de 81, cette valeur est proche de celle calculée à partir de la corrélation de l'API qui est 82 (ceci nous démontre la fiabilité de cette corrélation). Par contre le % en aromatique calculé par la méthode de la ndM (5%) est erroné puisque l'analyse chromatographique ne l'estime qu'à (2%) uniquement.

En utilisant la règle d'additivité des corps purs sur l'indice d'octane, nous trouvons un NOR de 62,526 cela peut s'expliquer par le % élevé de paraffines qui est de 87%, ainsi que par le taux faible d'aromatiques.

➤ Reformat

L'analyse chromatographique nous a fourni les résultats suivants (voir annexe 5)

Tableau VI.11 composition du reformat par famille chimique et par nombre d'atome de carbone

Carbone	n-Paraffines	Iso Paraffines	Oléfines	Naphtènes	Aromatiques	Total
C ₄	0,945	0,174	-	-	-	1,119
C ₅	3,903	5,120	0,422	0,161	-	9,606
C ₆	3,569	8,247	0,304	0,349	3,633	16,102
C ₇	2,433	8,286	0,555	0,586	13,115	24,974
C ₈	0,730	2,286	-	1,019	18,097	22,132
C ₉	0,213	1,154	0,034	0,069	16,022	17,492
C ₁₀	0,045	0,101	-	2,146	5,385	7,677
C ₁₁	0,017	0,071	-	-	0,0353	0,441
C ₁₂	-	0,064	-	0,032	0,331	0,427
C ₁₃	-	0,028	-	-	-	0,028
Total	11,85	25,532	1,315	4,363	56,935	100

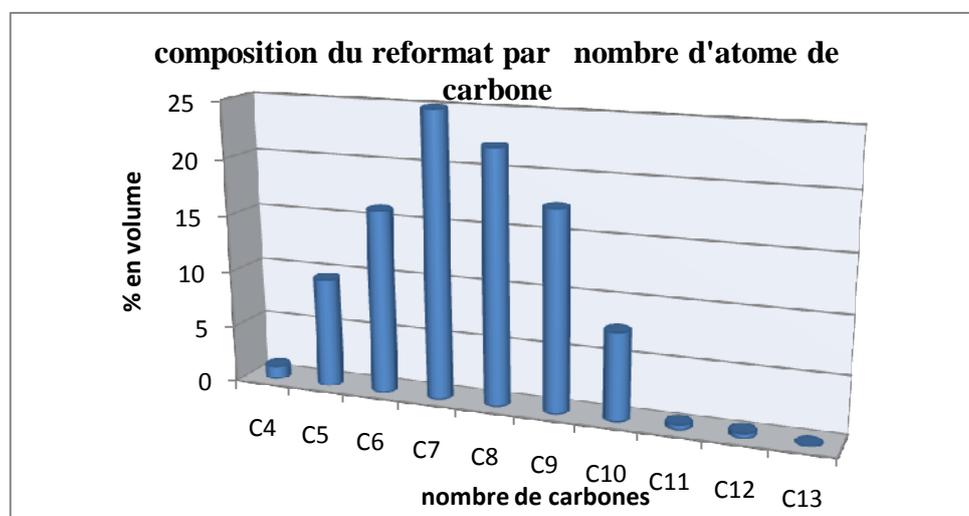


Figure VI.5 : composition du reformat par nombre d'atomes de carbone.

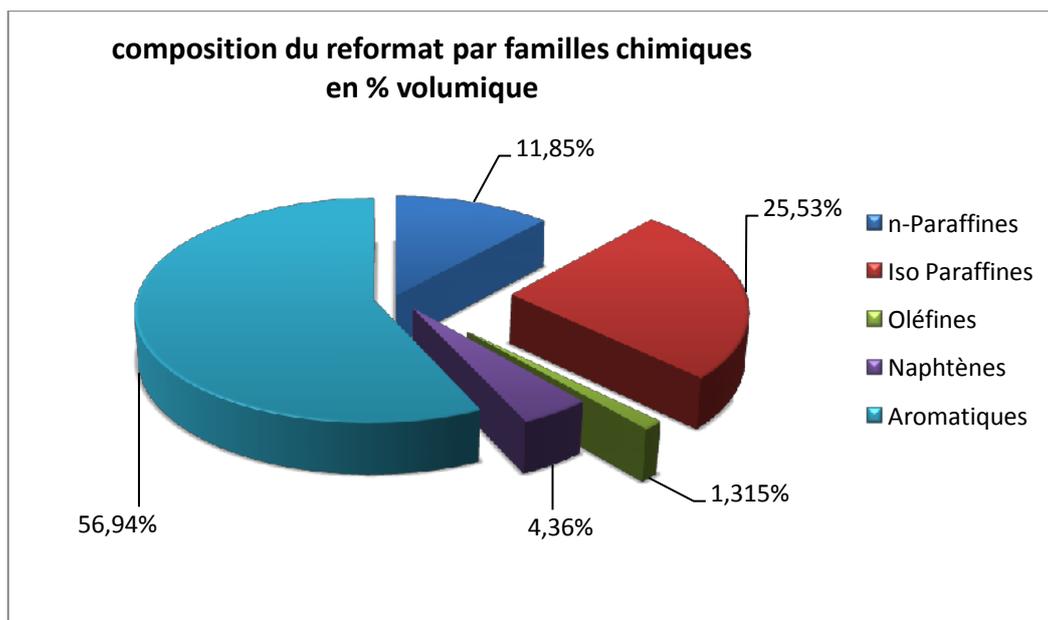


Figure VI.6 : composition du reformat par familles chimiques.

D'après la Figure VI.5 nous remarquons que la coupe reformat est une coupe C_5 - C_{10} avec des traces de C_4 , C_{11} , C_{12} et C_{13} , cela veut dire que cette coupe possède les mêmes caractéristiques qu'une essence. (les traces du C_4 apparaissent dans le reformat, car à la sortie du reforming, il ne peut être débarrassé complètement des gaz C_5^- qu'il contient. Ces gaz sont enlevés pour des raisons de sécurité).

De la Figure VI.6 le pourcentage en aromatiques apparait de loin le plus grand dans le reformat, il est de 56,94%, ceci est due aux réactions de déshydrocyclisation issue du reforming catalytique (platforming).

Les 25% d'isoparaffine sont obtenue par des réactions d'isomérisations.

La quantité des n paraffines est de 11,85%, il ya les composés en C_7^- issues des réactions de cracking, et les C_7^+ qui n'ont pas réagi.

Il y'a aussi 4% de naphtène qui sont issus des réactions de cyclisation.

Les oléfines sont de 1,3 %, ils sont composés des C_7^- issues des réactions de cracking et des C_7^+ Issues des réactions de déshydrogénation due à la présence du métal (platine).

D'après l'analyse chromatographique détaillée (**voir annexe 5**), nous avons pu calculer la masse moléculaire elle est de 117,25 , nous remarquons que le résultat obtenu par les abaques et les corrélations n'est pas très précis ($M=108$ et 105), ce qui vérifie que cette corrélation n'est valable que pour les produits légers. Pour ce qui est de la ndM nous avons trouvé un taux d'aromatique de 38% ce qui loin de la valeur trouvé par l'analyse chromatographique qui est de 59% donc la méthode ndM n'est pas applicable pour le reformat.

En utilisant la règle d'additivité des corps purs sur l'indice d'octane, nous trouvons un NOR de 93, nous supposons que cette valeur est faible, parce qu'en utilisant cette méthode nous ne prenons pas en compte les interactions reformat aromatiques, et aromatique oléfine qui vont augmentés son nombre d'octane.

➤ Aromatiques lourds

Les résultats chromatographiques obtenus pour la coupe aromatiques lourds sont présentés dans le tableau et figure ci-dessous (**voir annexe 5**)

Tableau VI.12 : composition des aromatiques lourds par famille chimique et par nombre d'atomes de Carbone

Nombre d'atomes de carbone	n-paraffines	isoparaffines	Oléfines	Naphtènes	Aromatiques	Total
C ₆	0,000	0,000	0,000	0,000	0,048	0,048
C ₇	0,000	0,000	0,000	0,000	0,294	0,294
C ₈	0,000	0,000	0,000	0,000	30,165	30,165
C ₉	0,658	0,484	0,000	0,064	51,356	52,563
C ₁₀	0,058	0,225	0,000	5,274	9,632	15,192
C ₁₁	0,000	0,183	0,000	0,000	0,786	0,969
C ₁₂	0,000	0,125	0,000	0,060	0,525	0,710
C ₁₃	0,000	0,058	0,000	0,000	0,000	0,058
Total	0,719	1,076	0,000	5,399	92,750	100

Comme le montre le tableau ci-dessus cette coupe est relativement lourde est essentiellement constitué d'aromatique de C₈ à C₁₁ (voir figure VI.7et VI.8) de ce fait elle aura un nombre d'octane recherche élevé.

Nous l'avons estimé par additivité des corps purs **NOR = 101**.

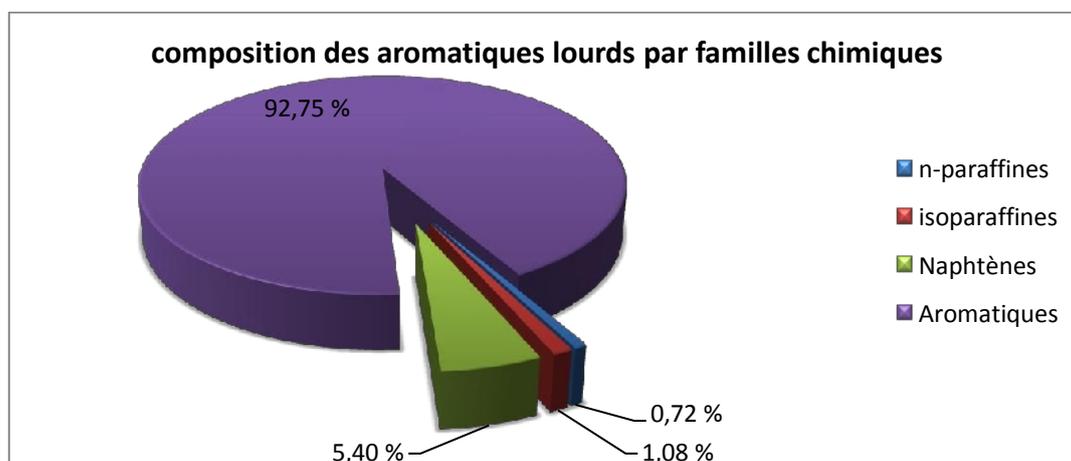


Figure VI.7 : composition de la coupe aromatiques lourds par familles chimiques

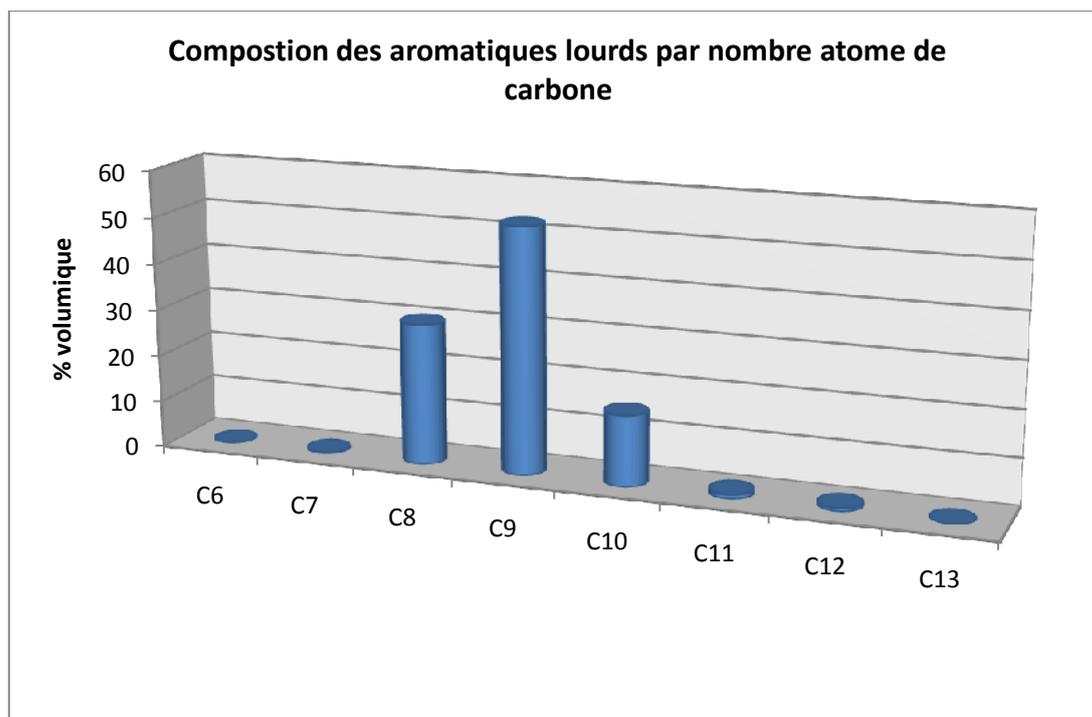


Figure VI.8 : composition de la coupe aromatiques lourds par nombre d'atomes de carbone

D'après les résultats chromatographiques détaillés obtenus pour les aromatiques lourds (**voir annexe 5**) nous remarquons que cette coupe qui est composée de 81 hydrocarbures possède plus de 45 constituants en commun avec le reformat. Donc nous pouvons en déduire que les aromatiques lourds sont produits au cours de la même opération que le reforming. Cette coupe est ensuite séparée du reformat par distillation pour diminuer la concentration en aromatique et réduire le point final de ce dernier. Selon les besoins de production, ces aromatiques en C₉⁺ peuvent être favorisées en ajustant le point final de la charge (voir I.2.3.1.2 dans la partie théorique).

Le taux d'aromatiques de cette coupe excède les 90% en volume, donc les valeurs données par la méthode ndM sont loin d'être satisfaisants.

Nous avons pu également estimer la masse moléculaire de cette coupe, il est de 118,4. Cette valeur est proche de celle obtenue à partir du diagramme K_{top} , en revanche la valeur donnée par la corrélation de l'API est relativement éloignée.

VI.1.3 Détermination des limites de variation des concentrations des différentes bases :

Grâce aux données collectées au cours de la caractérisation, nous sommes en possession des informations qui nous permettent de définir les intervalles acceptables de variation de la concentration de nos bases.

Ces intervalles vont être choisis en fonction de la disponibilité du produit, sa contribution dans la densité, la tension de vapeur et l'indice d'octane, et en fin sa valorisation et son coût de production. En effet nous sommes dans l'obligation de valoriser tous les produits même ceux qui risquent de faire baisser le nombre d'octane comme le naphta par exemple.

- **Intervalle de variation de la concentration du naphta :**

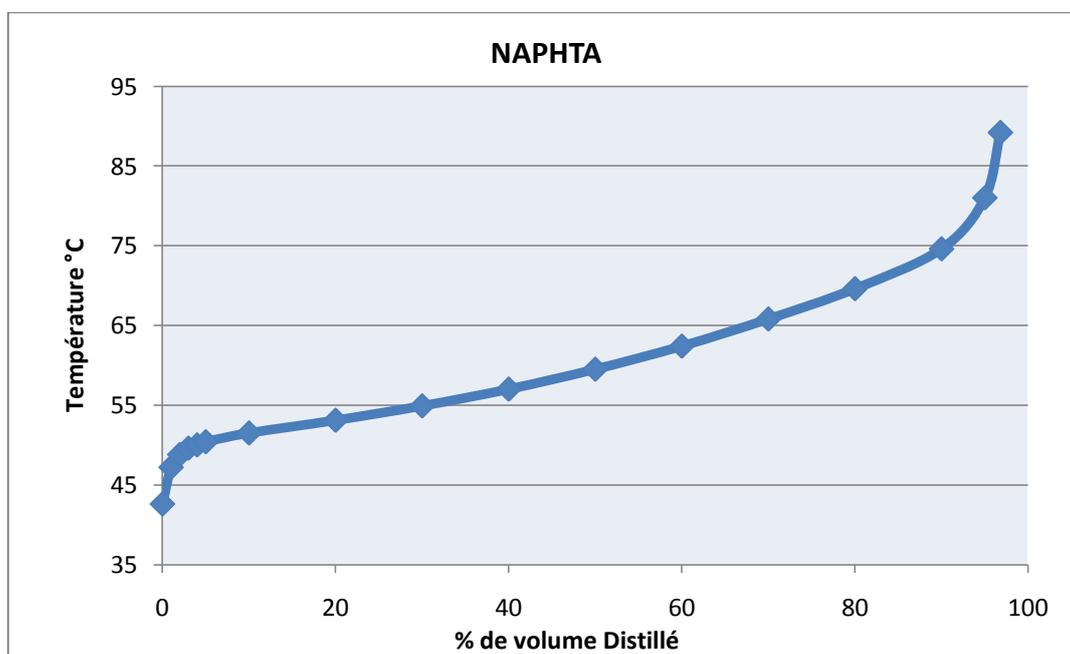


Figure VI.9 : courbe de distillation ASTM D86 de la base NAPHTA

- La densité $S_{pGr} = 0,6658$, est intéressante vu que le reste des coupes sont relativement lourde mis appart l' «isopentane».
- La distillation ASTM et l'analyse chromatographique sont en accord et indique que ce produit est totalement débutanisé et est en majorité formé de paraffine (87 % volumique n- et iso confondues), et de molécules à six atomes de carbone à 57%.
- Le $Kuop = 12,68$ ainsi que le point d'aniline $55,6^{\circ}C$ indiquent qu'il est majoritairement paraffinique ce qui a été confirmé par la CPG.

Ce produit possède une TVR qui correspond à une essence, cependant il possède un nombre d'octane faible 62 (calcul par additivité des coups purs) qui est le plus faible. Cette base est produite en grande quantité dans les raffineries et en l'absence d'unité d'isomérisation et d'alkylation nous sommes dans l'obligation de la valoriser, de ce fait nous préconisons, l'utilisation de ce produit à hauteur de **20% maximum au sein de notre essence**. De même, la baisse de la concentration de ce produit est préjudiciable pour la TVR du mélange, de ce fait nous fixons la limite minimum à **5% au sein essence**.

- **Intervalle de variation de la concentration du reformat :**

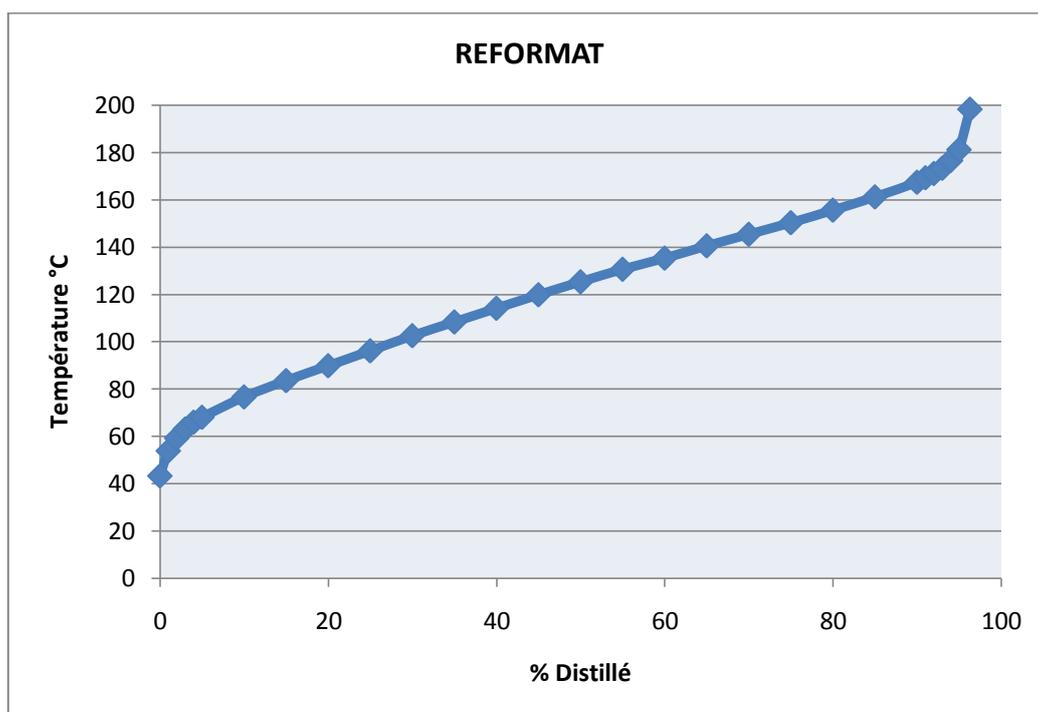


Figure VI.10 : courbe de distillation ASTM D86 de la base reformat

- Ce produit possède les mêmes propriétés qu'une essence sauf pour la TVR =4,95 psi et la densité légèrement élevée 0,7892 cela est due à la débutanisation (hypothèse vérifiée par la chromatographie).
- Le Kuop = 10,53 son point d'aniline < 20°C et l'analyse chromatographique indiquent qu'il est constitué majoritairement d'un mélange d'aromatique et d'isoparaffine avec des naphènes.
- Ce produit aura un nombre d'octane élevé > 90 et étant donnée l'absence d'autres bases à haut NO nous sommes obligés de l'utiliser en majorité pour

obtenir une essence conforme aux spécifications soit **65% minimum au sein de notre essence**.

- La production de cette base en revanche est très coûteuse et afin de valoriser les autres produits du raffinage tel que les aromatiques lourds nous sommes dans l'obligation de limiter sa contribution à **85% au pool essence**.
- **Intervalle de variation de la concentration des aromatiques lourds :**

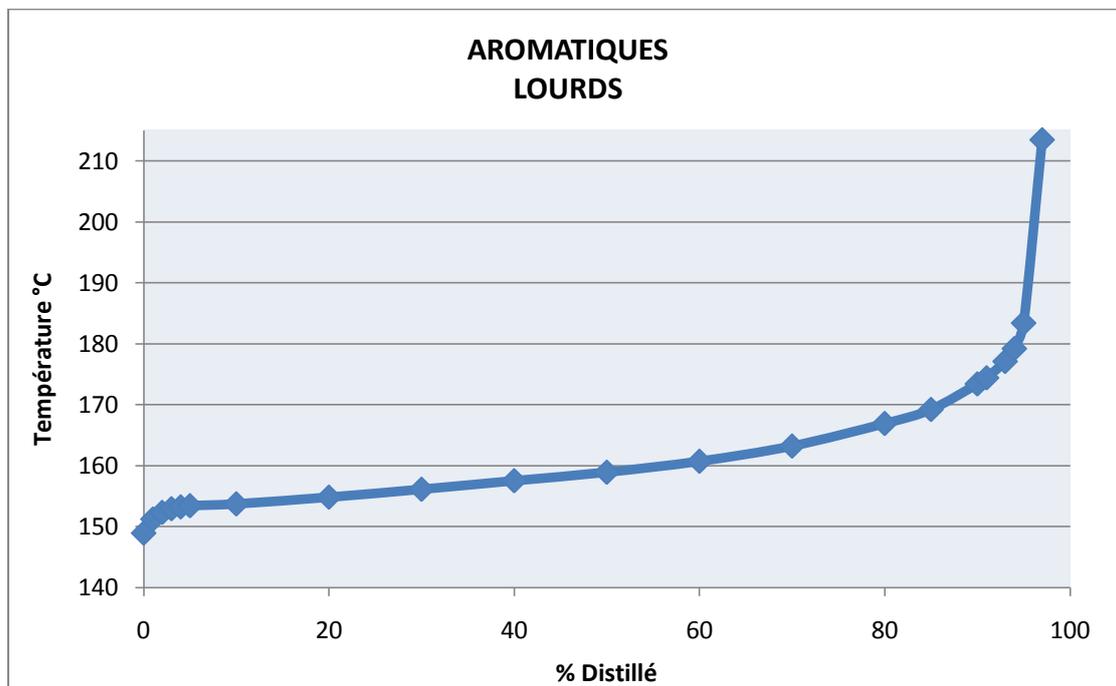


Figure VI. 11 : courbe de distillation ASTM D86 de la base aromatiques lourds

- La courbe ASTM et la chromatographie concorde, nous remarquons qu'entre 5% et 80% du volume distiller la température n'a augmenté que de 13°C nous en déduisons que c'est l'intervalle de distillation des hydrocarbures en C₉ qui sont en majorité (ce sont des isomères de positions et de chaînes d'aromatiques).
- Le point final de l'ASTM est de 212°C il est dû à la présence de trace de tétradécane.
- Etant donné que ce produit provient des fractions de queues du reforming, il est clair qu'il n'est pas disponible en grande quantité.

- Ce produit possède un nombre d'octane élevé >100 cependant il est pratiquement de nature aromatique à 92% volumique.

Pour les raisons citées ci-dessus, nous devons limiter la concentration de ce produit au sein de notre concentration à **5% au maximum**.

- **Intervalle de variation de la concentration de l' «isopentane»**

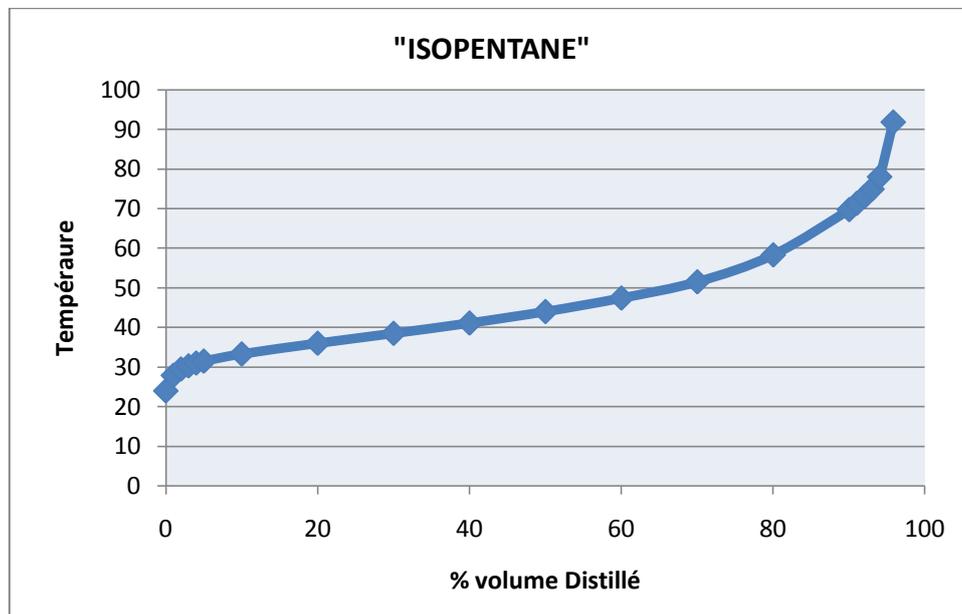


Figure VI.12 : courbe de distillation ASTM D86 de la base «isopentane»

- La distillation ASTM est en accord avec la chromatographie c'est une coupe allant de C₄ à C₇ contenant des traces de propane qui explique la valeur basse du point initial (27°C) et des traces de n-octane qui explique la valeur élevée du point final (90 °C).
- Le Kuop = 13,08 est aussi en accord avec la chromatographie vu que cette coupe contient 95% de paraffines.
- La densité de ce produit est faible 0,6658 par rapport aux autres coupes
- L' «isopentane» possède une TVR très élevée qui est intéressante vu que les autres coupes sont débutanisées.
- L'inconvénient avec cette coupe est qu'elle procède un nombre d'octane recherche faible NOR = 75,4

Donc vu la densité et TVR qui sont intéressantes nous ne pouvons l'utiliser en grandes quantités, car son NOR est trop faible et sa non-disponibilité nous obligent à limiter sa concentration à **5% au maximum**.

Intervalle de variation de la concentration de l'éthanol:

Nous nous référons à la norme EN 228 de 2009 qui fixe la teneur maximale de l'éthanol dans l'essence à **5% volumique**

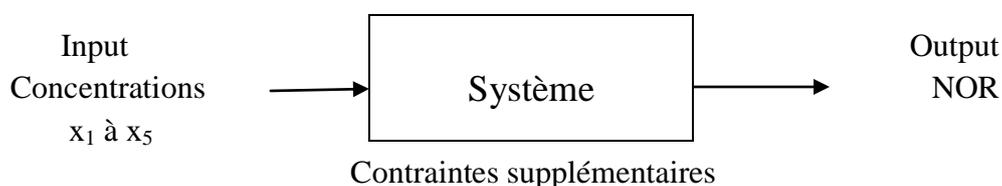
Maintenant que nous avons fixé les limites de variation des concentrations de nos produits (voir tableau VI.13), nous pouvons passer à l'étape suivante qui est la mise en œuvre du plan d'expérience.

Tableau VI.13 : *intervalle de variation des concentrations des différentes coupes*

Constituant	Concentration en % volumique	
	Min	Max
Reformat	65	85
Naphta A	5	20
«isopentane»	1	5
Aromatiques lourds	0	5
Ethanol	0	5

VI.2 Mise en œuvre du plan d'expérience

En partant de 5 bases pour essence dont les concentrations peuvent varier entre une valeur minimale et maximale (voir tableau VII.13) (**les concentrations sont les facteurs et leurs valeurs limites constituent les deux niveaux**) nous voulons obtenir la meilleure essence possible, c'est-à-dire celle ayant le meilleur nombre d'octane (**la réponse**) tout en respectant deux autres spécifications (**contraintes supplémentaires**)



Finalement, nous sommes en présence d'un mélange sous contrainte avec 5 facteurs à 2 niveaux, la contrainte fondamentale $\sum x_i = 1$ crée une dépendance entre les variables. Cette relation qui existe entre ces dernières nous oblige à choisir un plan d'expérience spécifique pour les mélanges plus précisément le plan D-optimal (voir partie plan d'expériences).

Exécutions du plan D- optimale pour le problème de la formulation des essences

Pour ce qui est de notre étude, nous avons utilisé un logiciel (Design expert[®]) pour l'étude de la cohérence des contraintes. Après analyse des contraintes (tableau VII.14) voici le résultat obtenu :

Tableau VI.14 : contraintes sur la concentration des constituants après correction des incohérences

Constituant	Concentration en % volumique	
	Min	Max
Reformat	67,6	84,8
Naphta A	07,5	20,0
«isopentane»	01,0	05,0
Aromatiques lourds	00,0	05,5
Ethanol	00,1	05,5

Les résultats de l'exécution de l'algorithme de permutation pour l'obtention du plan d'expérience sont les suivants :

Tableau VI.15 : le plan D-optimal

Essai	Reformat	Naphta	«isopentane»	Aromatiques	Ethanol
1	0,703	0,200	0,050	0,046	0,001
2	0,718	0,172	0,010	0,050	0,050
3	0,739	0,200	0,011	0,000	0,050
4	0,754	0,148	0,023	0,049	0,026
5	0,699	0,198	0,029	0,023	0,050
6	0,823	0,075	0,049	0,016	0,036
7	0,786	0,129	0,033	0,050	0,002
8	0,727	0,152	0,050	0,030	0,041
9	0,778	0,147	0,010	0,015	0,050
10	0,803	0,097	0,050	0,000	0,050
11	0,824	0,109	0,050	0,016	0,001
12	0,784	0,177	0,038	0,000	0,001
13	0,677	0,200	0,039	0,050	0,034
14	0,848	0,105	0,019	0,000	0,028
15	0,730	0,200	0,050	0,002	0,019
16	0,703	0,200	0,050	0,046	0,001
17	0,803	0,097	0,050	0,000	0,050
18	0,823	0,075	0,049	0,016	0,036
19	0,821	0,168	0,010	0,000	0,001
20	0,739	0,200	0,011	0,000	0,050
21	0,815	0,133	0,014	0,000	0,038
22	0,678	0,172	0,050	0,050	0,050
23	0,758	0,200	0,013	0,019	0,010
24	0,824	0,109	0,050	0,016	0,001
25	0,683	0,200	0,050	0,017	0,050

N.B : toutes les concentrations figurant dans le tableau VI.15 sont en % volumiques

VI.3 Elaboration des 25 mélanges retenus

Nous avons travaillé sur un volume total de 850 mL par mélange, cette quantité a été soigneusement calculée pour suffire à tous les essais de caractérisations (notamment le nombre d'octane qui consomme 500 mL au minimum), et d'éviter de gaspiller le produit qui est en quantité limitée.

Nous avons pris la précaution de refroidir les bases, les flacons et la verrerie à -4°C afin minimiser la perte des légers lors de la manipulation.

La verrerie induit une incertitude quantifiable sur le volume des différents constituants et de ce fait sur la concentration. Etant donné que la densité et la TVR sont des fonctions de la concentration, ces dernières pourraient être entachées par les écarts suivants :

Tableau VI.16 : *écart qui serait susceptible d'être induit par les instruments de mesure du volume*

Produit	Incertitude
Reformat	$\pm 6 \text{ mL}^{(*)}$
Naphta	$\pm 1 \text{ mL}$
«isopentane»	$\pm 1 \text{ mL}$
Aromatiques lourds	$\pm 1 \text{ mL}$
Ethanol	$\pm 1 \text{ mL}$

(*) Nous avons effectué deux fois une mesure avec une éprouvette de 250 mL (incertitude $\pm 2 \text{ mL}$) et deux fois une mesure avec une éprouvette de 100 mL (incertitude $\pm 1 \text{ mL}$)

Les déviations qui pourraient être induites sont de :

$\pm 0,0091$ pour la densité

$\pm 0,7 \text{ kPa}$ pour la TVR

VI.4. Caractérisation des 25 essences élaborées (densité, T.V.R)

VI.4.1. La densité :

La densité est une propriété additive par rapport au volume c'est-à-dire

$$d_4^{20} \text{ mélange} = \frac{\sum_i x_i \times d_i}{\sum_i x_i} \quad (20)$$

Où

d_4^{20} : La densité du mélange à 15°C / eau à 4°C

x_i : La concentration en % volumique du constituant i

d_i : La densité du constituant i

Et donc la concentration peut être déterminée par calcul. Dans notre cas nous avons mesuré la densité grâce à un densimètre à tube en U oscillant les résultats des essais sont dans le tableau ci-dessous

Tableau VI.17 : densité mesurée et calculé des 25 mélanges retenus

ESSAI	d_4^{15} mesurée	d_4^{15} calculée	Erreur (%)
1	0,7587	0,7609	0,29
2	0,7700	0,7707	0,09
3	0,7592	0,7629	0,49
4	0,7710	0,7716	0,08
5	0,7573	0,7623	0,66
6	0,7730	0,7739	0,12
7	0,7650	0,7724	0,96
8	0,7550	0,7655	1,37
9	0,7650	0,7708	0,75
10	0,7660	0,7697	0,48
11	0,7610	0,7696	1,11
12	0,7520	0,7617	1,27
13	0,7585	0,7628	0,57
14	0,7675	0,7734	0,76
15	0,7534	0,7572	0,50
16	0,7561	0,7609	0,63
17	0,7640	0,7697	0,74
18	0,7662	0,7739	1,00
19	0,7590	0,7670	1,04
20	0,7569	0,7629	0,79
21	0,7650	0,7707	0,74
22	0,7610	0,7647	0,49
23	0,7648	0,7642	0,08
24	0,7607	0,7696	1,15
25	0,7559	0,7584	0,34

L'erreur moyenne relative est de 0,66%

Nous remarquons que toutes les densités sont comprises entre 0,7500 et 0,7790 conformément à la norme EN 228 2009 concernant les essences super sans plomb qui fixe l'intervalle de variation de la densité à 15°C entre 0,7200 et 0,7800.

Nous avons calculé l'erreur relative moyenne entre la mesure et le modèle de l'additive (équation (20)) qui est de 0,66% (voir figure VI.13).

Nous supposons que l'erreur pourrait être engendrée par les erreurs de mesure du volume et par la présence de grandeurs d'excès vu que nos essences sont composées de différentes familles chimiques qui créent des interactions et rendrait l'additivité non applicable.

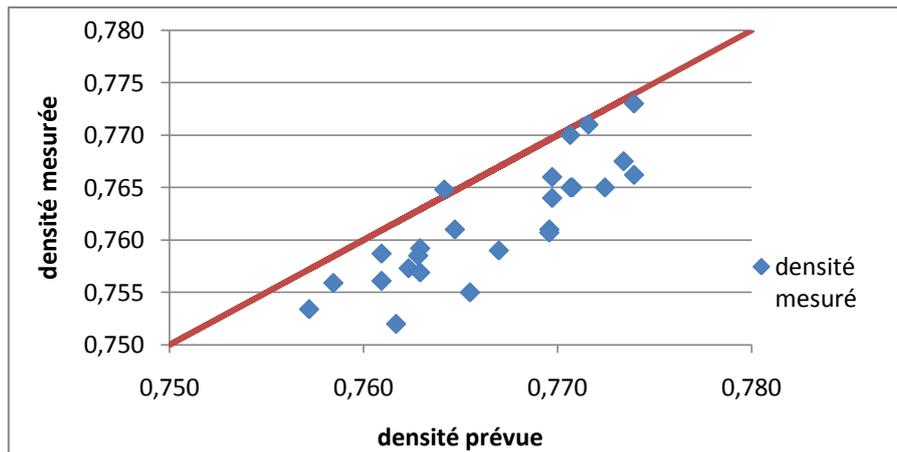


Figure VI.13 : densité mesurée en fonction de la densité prévue

VI.4.2. La tension de vapeur REID (TVR)

En général la TVR (tension de vapeur REID) est additive en % volumique pour les hydrocarbures, cependant dans notre cas cette règle n'est pas applicable, car la présence de l'éthanol à faible concentration va augmenter la TVR. Cela est dû à l'azéotrope qui existe entre l'éthanol et l'essence, plus précisément avec la coupe légère C₅ et C₆ c'est-à-dire que dans le diagramme liquide – vapeur (éthanol-léger) il y a intersection de la courbe de bulle avec celle de rosé cela a pour effet de faire passer le mélange éthanol – essence à l'état vapeur sans passer par l'équilibre liquide – vapeur [13,28]. Et donc ce phénomène va faire augmenter TVR et dépasse la limite max par fois (voir **figure VI.14**).

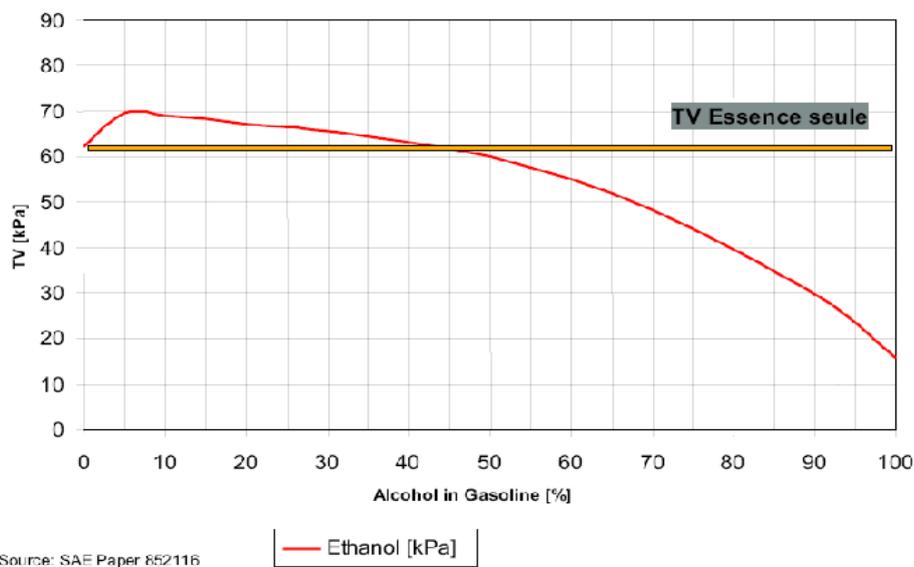


Figure VI.14 : variation de la TVR en fonction de l'addition d'éthanol [28].

Pour l'utilisation de l'éthanol à faible concentration J.C. GUIBET propose un modèle linéaire pour prévoir la TVR où tous les paramètres de l'équation additive

(voir équation 21) sont les mêmes sauf pour l'éthanol où sa contribution passent de 16kPa à 200 kPa (voir équation 22).

Donc dans cette partie nous avons confronté les deux modèles suivant aux résultats expérimentaux :

- **Modèle additivité simple**

$$TVR_{mélange} = \frac{(\sum_i x_i \times TVR_i)}{\sum_i x_i} \quad (21)$$

Où

$TVR_{mélange}$: La tension de vapeur REID du mélange
 x_i : La concentration en % volumique du constituant
 i : Constituant hydrocarbure y compris l'éthanol
 TVR_i : La densité du constituant i

- **Modèle additivité avec azéotrope**

$$TVR_{mélange} = \frac{(\sum_i x_i \times TVR_i) + 200 \times x_{éthanol}}{\sum_i x_i} \quad (22)$$

Où

$TVR_{mélange}$: La tension de vapeur REID du mélange en kPa
 x_i : La concentration en % volumique du constituant i
 i : Constituant hydrocarbure mis appart l'éthanol l'éthanol
 TVR_i : La densité du constituant i

Tableau VI.18 : représentation des valeurs des TVR mesurées, calculées par additivité et en tenant compte de l'azéotrope .

	TVR calculée par additivité	TVR en tenant compte de l'azéotrope	TVR mesurée
1	44,0	44,2	47,7
2	38,4	47,6	44,6
3	41,0	50,2	49,1
4	39,2	44,1	46,5
5	41,9	51,1	46,0
6	39,9	46,6	48,4
7	39,9	40,3	40,6
8	42,1	49,6	49,9
9	38,7	47,9	44,5

	TVR calculée par additivité	TVR en tenant compte de l'azéotrope	TVR mesurée
10	41,0	50,2	49,3
11	41,8	42,0	43,8
12	43,5	43,7	43,5
13	42,3	48,6	48,6
14	38,9	44,1	44,5
15	45,0	48,5	51,2
16	44,0	44,2	41,8
17	41,0	50,2	48,6
18	39,9	46,6	48,2

	TVR calculée par additivité	TVR en tenant compte de l'azéotrope	TVR mesurée
19	40,7	40,9	40,8
20	41,0	50,2	48,9
21	39,2	46,3	45,7
22	42,0	51,2	53,2
23	41,3	43,2	41,1
24	41,8	42,0	42,9
25	44,0	53,2	52,2

Erreur relative moyenne par rapport à l'additivité	11%
Erreur relative moyenne par rapport à l'azéotrope	4%

D'après les résultats obtenus, nous remarquons qu'en réalité le modèle de l'additivité n'est pas précis il présente une erreur moyenne de 11% et cela est du a la présence de l'éthanol, par contre le modèle qui prend en compte l'azéotrope [13], est plus précis il présente une erreur moindre de 4%. (voir Figure VII.15,et Figure II.16)

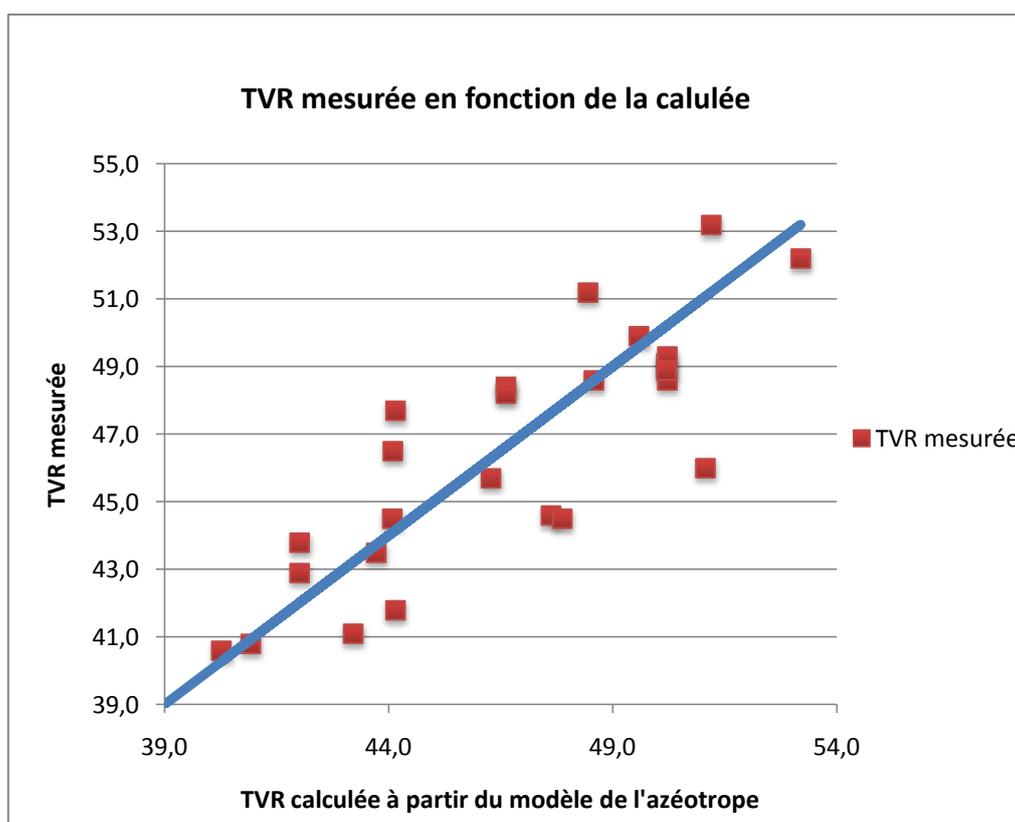


Figure VI.15 TVR mesurée en fonction de la TVR calculée à partir du modèle de l'azéotrope

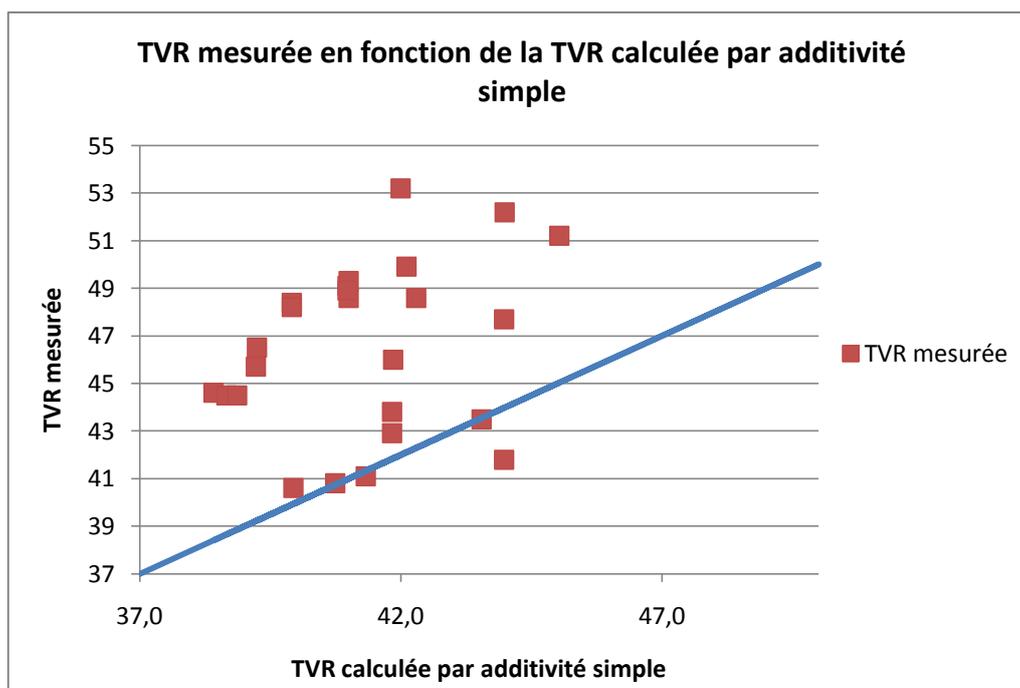


Figure VI.16 : *TVR mesurée en fonction de la TVR calculée à partir du modèle de l'additivité.*

Nous pouvons en revanche proposer un nouveau modèle de la TVR pour les essences contenant de l'éthanol à faible concentration et pour les bases de la raffinerie de SKIKDA cela est possible grâce au plan d'expérience qui nous permet de modéliser non pas le nombre d'octane uniquement, mais toutes les autres propriétés dont nous avons les valeurs.

VI.4.2.1. Elaboration d'un nouveau modèle de TVR pour l'essence contenant de l'éthanol

Ayant les TVR des essences du plan D-optimal nous sommes dans la possibilité de proposer un modèle de TVR pour essences produite avec les bases de la raffinerie SKIKDA en présence d'éthanol en faible quantité (moins de 5% volumiques).

Pour ce faire, nous allons utiliser le logiciel (Design expert[®] 7.0) qui grâce des méthodes de régressions mathématiques va obtenir le modèle le plus précis possible de la TVR en fonction des concentrations des différentes bases.

- **Analyse de la variance (ANOVA)**

Après analyse de la variance, le modèle le plus adéquat (qui a été suggéré par le logiciel de calcul) est le modèle linéaire étant donné qu'il possède le meilleur R^2 qui est de 0,9066. Ainsi que la p-value qui est inférieur à 0,0001 ce qui signifie que les termes du modèle sont tous significatifs.

Les termes du nouveau modèle $TVR = f(x_i)$ sont ci-dessous

$$TVR = 32,76780 \times x_{reformat} + 68,05527 \times x_{naphta} + 182,44850 \times x_{isopentane} + 2,47844 \times x_{aromatiques\ lourds} + 167,40930 \times x_{ethanol} \quad (23)$$

Où :

x_i : concentration des différents constituant

TVR : Tension de Vapeur Reid de l'essence

$$R^2 = 0,9066$$

$$R^2 \text{ ajusté} = 0,8846$$

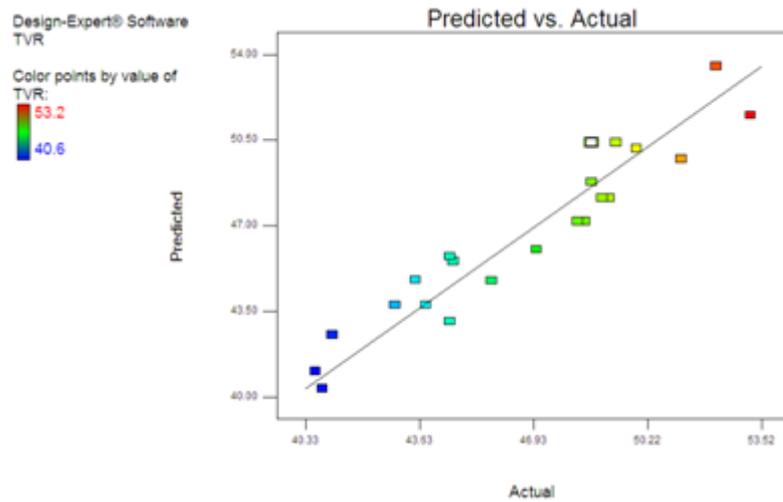


Figure VI.17 : TVR calculée en fonction de la TVR mesurée

Nous remarquons sur la figure ci-dessus que les TVR de notre modèle sont plus proches que celle des modèles de l'additivité simple (équation (21)) et l'additivité avec azéotrope (équation (22)).

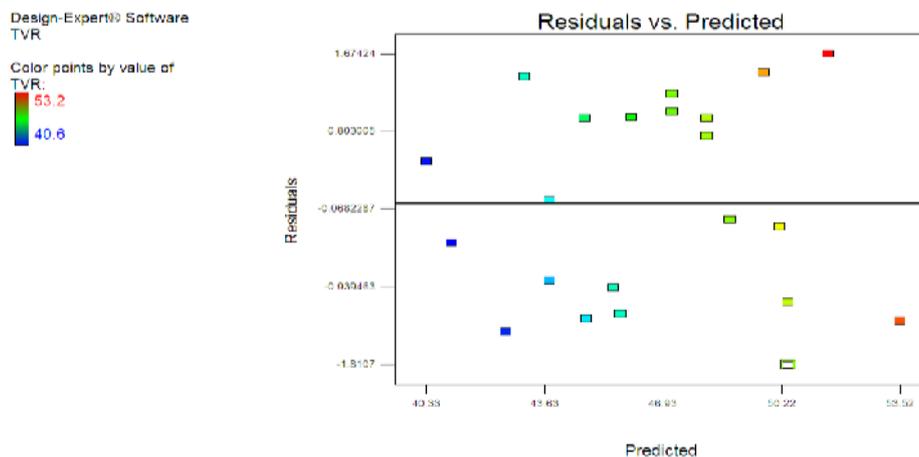


Figure VI.18 : l'erreur du modèle par rapport à la mesure en fonction de la TVR calculée

- Comparaison entre le modèle (22) et (23) avec l'expérimentale :

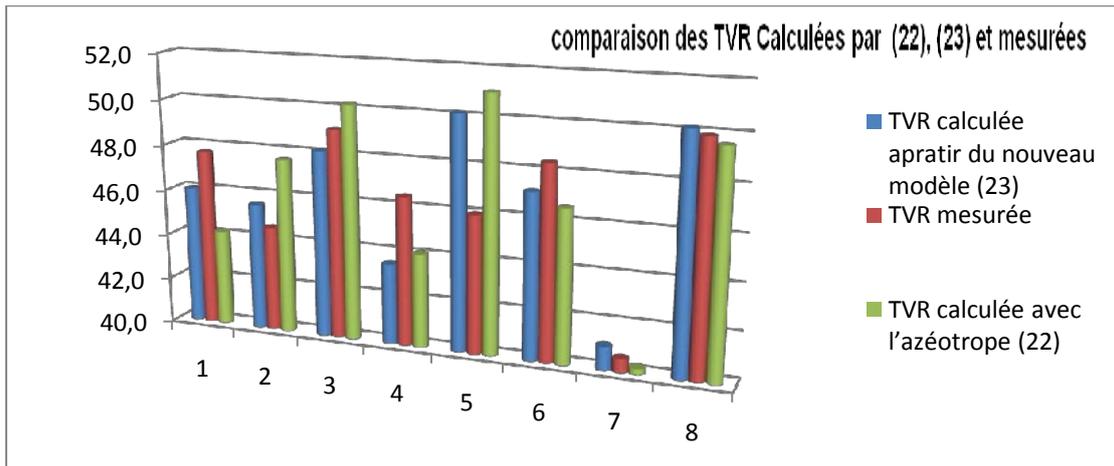


Figure VI. 19 : comparaison entre TVR calculées par le nouveau modèle, le modèle de l'équation (23) et mesure pour les essences de 1 à 8

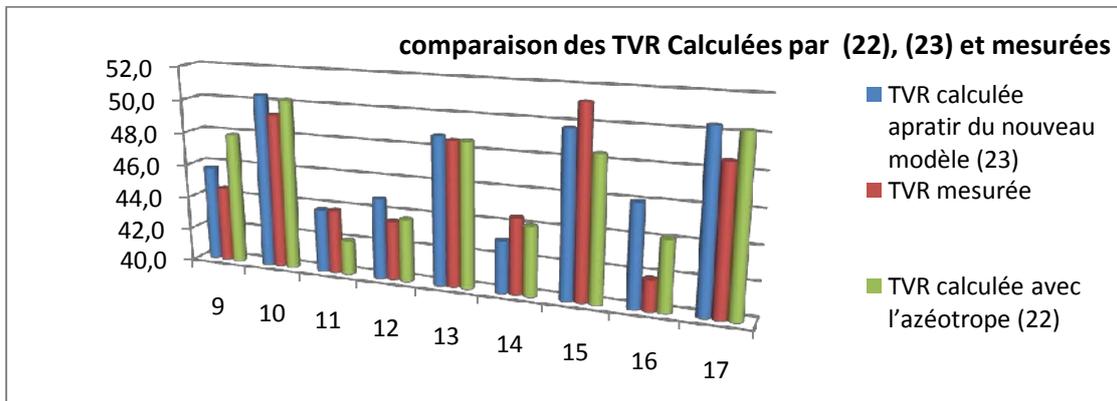


Figure VI. 20 : comparaison entre TVR calculées par le nouveau modèle, le modèle de l'équation (23) et mesure pour les essences de 9 à 17

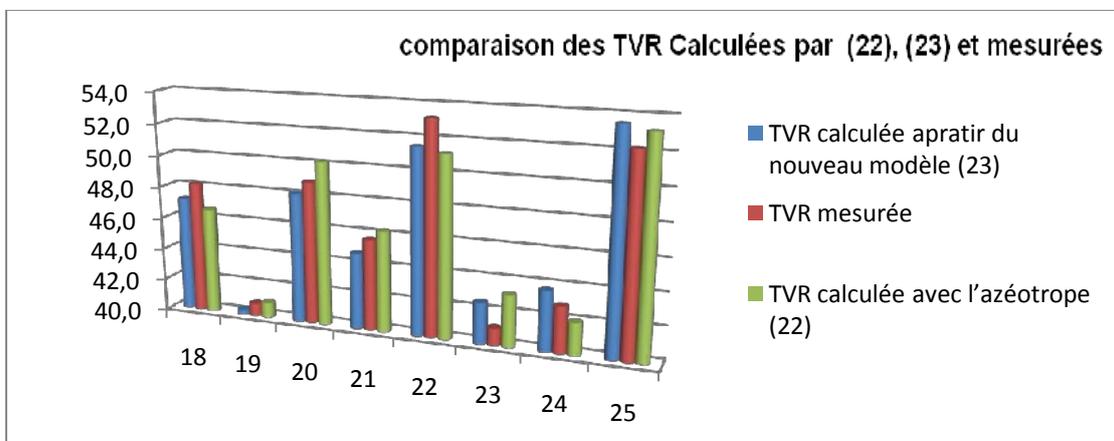


Figure VI. 21 : comparaison entre TVR calculées par le nouveau modèle, le modèle de l'équation (23) et mesure pour les essences de 18 à 25

Nous constatons que notre modèle (équation (23)) est en accord avec le modèle proposé, par J.C. GUIBET (équation (22)) en effet GUIBET propose, de corriger la TVR de l'éthanol par 200 kPa contre 16 kPa (TVR de l'éthanol seul), mais en réalité c'est la coupe C₅-C₆ qui est présente en grande quantité dans l'«isopentane» qui interfère avec l'éthanol pour donner une augmentation significative de la TVR du mélange, chose qui a été mise en évidence par notre modèle.

En ce qui concerne la fiabilité de du modèle (équation (22)) la précision est de ±1,8 kPa

VI.4.3 Modélisation de l'indice d'octane

En règle générale, le nombre d'octane peut être considéré additif cependant il existe par fois des interactions qui font engendrer une perte ou un gain d'octane en fonction des familles chimiques en présence, par exemple nous observons une baisse d'octane quand les aromatiques sont en milieu paraffinique et un gain quand les aromatique sont en milieu oléfinique [13]. Par souci de précision et l'absence de modèle précis quant à l'essence éthanolée, nous proposons de modéliser l'indice d'octane.

Nous avons envoyé les 25 échantillons d'essences fournis par le plan d'expérience D-optimale à la raffinerie d'Alger, pour effectuer les testes d'indice d'octane (NOR) sur moteur C.F.R, nous avons obtenue les résultats suivants :

Tableau VI.19 : nombre d'octane recherche pour les différentes essences formulées

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
-	92	90	90,7	91	-	-	91,7	92	92

11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
92	88	90	92,7	88	-	92	94	90	-

21	22	23	24	25
92	-	-	-	90

Nous allons exploiter les résultats obtenus sur CFR pour élaborer un modèle qui reflète avec le maximum de précision possible le comportement de nos 5 bases en mélange.

N.B : le modèle que nous allons obtenir n'est pas un modèle valable pour tout type de bases, mais uniquement a celle de SKIKDA et ayant les mêmes propriétés et compositions.

Pour ce faire, nous allons utiliser le logiciel désigne-expert® 7.0 qui a fourni le plan d'expérience. Nous lui introduisons les réponses dans la colonne Reponse1 NO (voir Image ci-dessus)

Std	Run	Block	Component 1 A:FORMA	Component 2 E:NAPHTA	Component 3 C:ISOPENTANE	Component 4 A:ROMATIQU	Component 5 E:ETHANOL	Response 1 NO
25	1	Block 1	0.703	1.200	0.050	0.146	0.001	
4	2	Block 1	0.713	1.172	0.050	0.150	0.050	52
3	3	Block 1	0.739	1.200	0.051	0.100	0.050	50
23	4	Block 1	0.754	1.145	0.023	0.149	0.026	30.7
13	5	Block 1	0.699	1.195	0.029	0.123	0.050	51
13	6	Block 1	0.823	1.075	0.049	0.116	0.036	
11	7	Block 1	0.785	1.125	0.033	0.150	0.002	
14	8	Block 1	0.727	1.152	0.050	0.130	0.041	31.7
17	9	Block 1	0.773	1.147	0.050	0.115	0.050	52
21	10	Block 1	0.803	1.097	0.050	0.100	0.050	52
3	11	Block 1	0.824	1.105	0.050	0.116	0.001	52
13	12	Block 1	0.784	1.177	0.036	0.100	0.001	58
5	13	Block 1	0.677	1.200	0.039	0.150	0.034	50
15	14	Block 1	0.843	1.105	0.059	0.100	0.028	52
7	15	Block 1	0.733	1.200	0.050	0.102	0.019	58
12	16	Block 1	0.703	1.200	0.050	0.146	0.001	
5	17	Block 1	0.803	1.097	0.050	0.100	0.050	52
23	18	Block 1	0.823	1.075	0.049	0.116	0.036	54
15	19	Block 1	0.821	1.165	0.050	0.100	0.001	50
24	20	Block 1	0.739	1.200	0.051	0.100	0.050	
13	21	Block 1	0.815	1.135	0.054	0.100	0.036	52
3	22	Block 1	0.673	1.172	0.050	0.150	0.050	
1	23	Block 1	0.753	1.200	0.050	0.119	0.010	
22	24	Block 1	0.824	1.105	0.050	0.116	0.001	
2	25	Block 1	0.683	1.200	0.050	0.117	0.050	50

Figure VI. 22 : exécution du plan d-optimal sur le logiciel design expert® 7

Après cela le logiciel va calculer le F de Fisher, le p value et le R² et nous suggérer le modèle le plus adéquat qui est dans notre cas le modèle linéaire (cela se confirme par les corrélations du NOR qui se trouve dans la littérature qui propose des modèles linéaires avec des corrections des paramètres des corrélations).

VI.4.3.1. Le modèle NO en fonction des différentes concentrations des bases de la raffinerie de SKIKDA

$$NO = 95,54085 \times x_{reformat} + 61,53750 \times x_{naphta} + 75,26545 \times x_{isopentane} + 129,53887 \times x_{aromatiques\ lourds} + 121,03575 \times x_{\acute{e}thanol}$$

(24)

$$R^2 = 0,9108$$

$$R^2_{adj} = 0,8785$$

Ce modèle présente un bon R^2 d'où sa validité, et il possède un R^2_{adj} meilleur que celui du modèle quadratique d'où le choix du modèle linéaire.

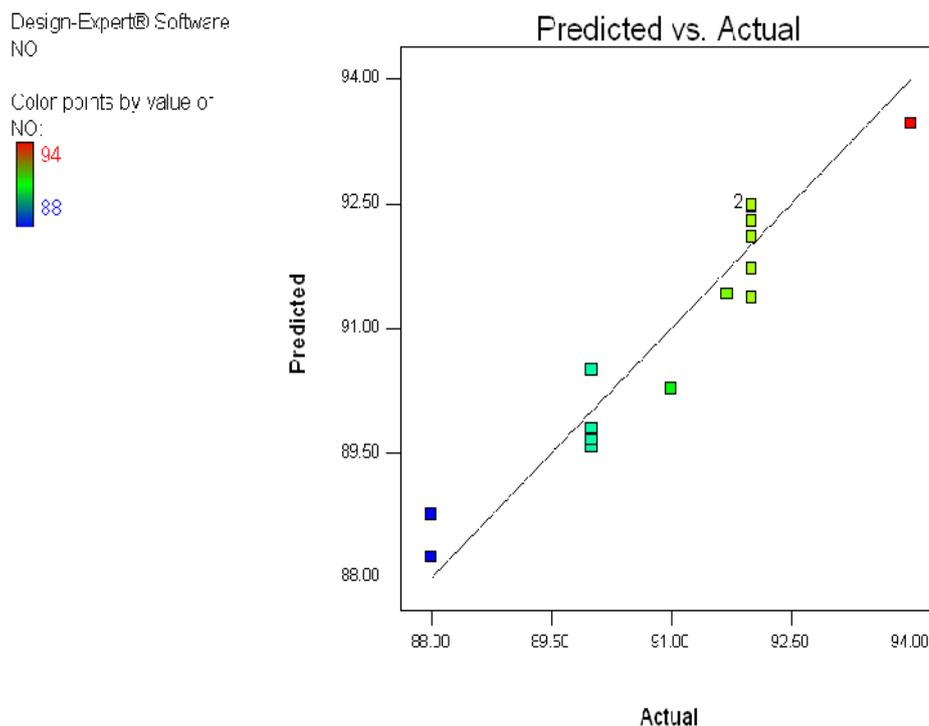


Figure VI.23 : Représentation des NO mesurés en fonction des NO calculés à partir du modèle (image prise du logiciel designe expert).

NB : Predicted sur la Figure VI.23 désigne les NOR calculés, et Actual NOR mesuré.

De cette courbe nous constatons que les NO mesuré et calculés sont proches ce qui implique que le modèle est précis.

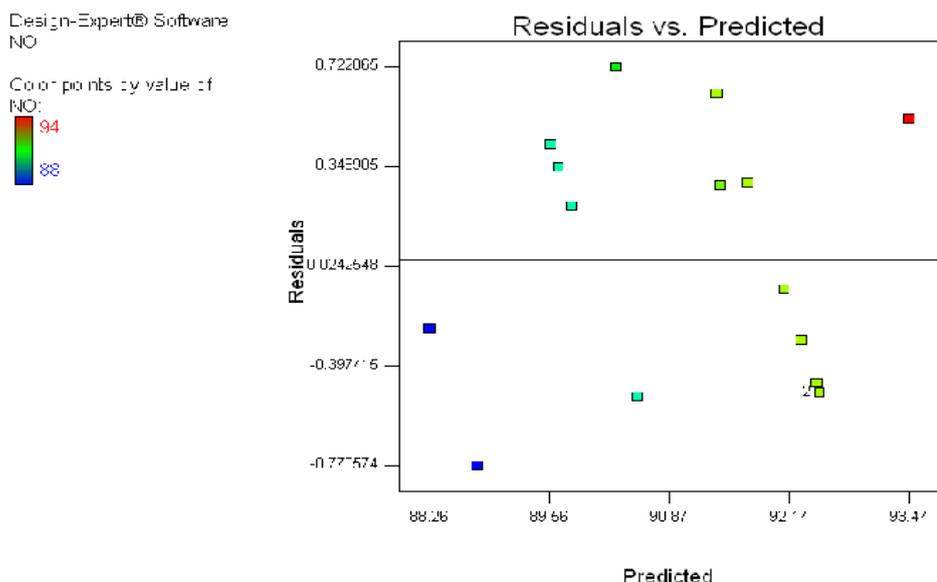


Figure VI.24 : Représentation des erreurs ($NO_{calculés} - NO_{mesuré}$) en fonction des $NO_{mesurés}$

Cette figure nous montre bien la distribution des erreurs en fonction des $NO_{mesuré}$, et nous constatons que sa valeur max est de 0,77 point ce qui implique que notre modèle est valide avec $\pm 0,77$.

VI.4.3.2. Comparaison du modèle obtenu avec les modèles existants dans la littérature

Nous avons comparé notre modèle à ceux qui existe dans la littérature étant donne que nous possédons les données chromatographiques qui nous permettent de le faire. Nous avons choisi de comparer le modèle que nous avons obtenu à ceux proposés par N.SKANDER [20] nous n'avons pas pu comparer nos résultats avec le modèle de JENKINS [17] et de WALSH [18], car ces deux modèles ne prennent pas en compte des termes qui sont en quantité importante dans le reformat et les aromatiques lourds.

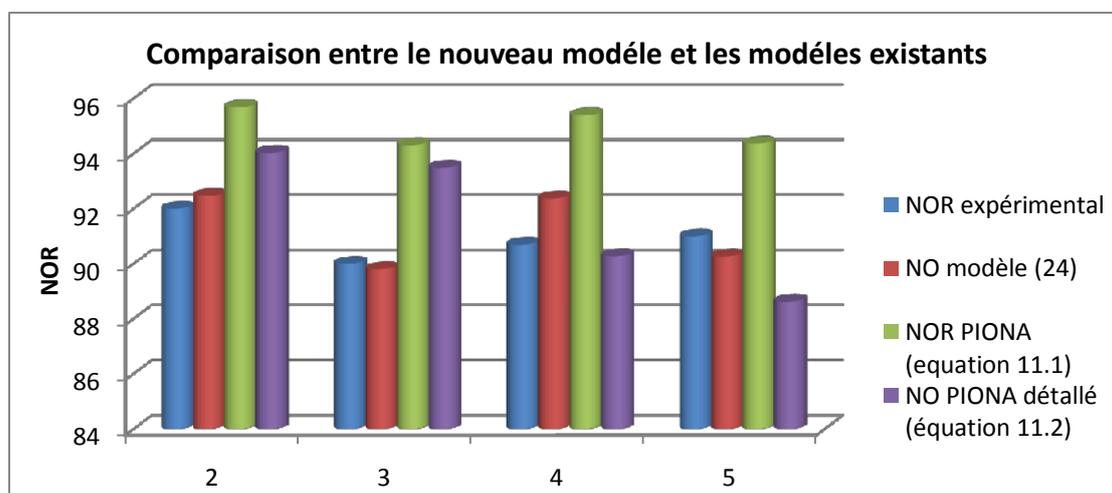


Figure VI.25 : comparaison entre nouveau modèle et les modèles PIONA

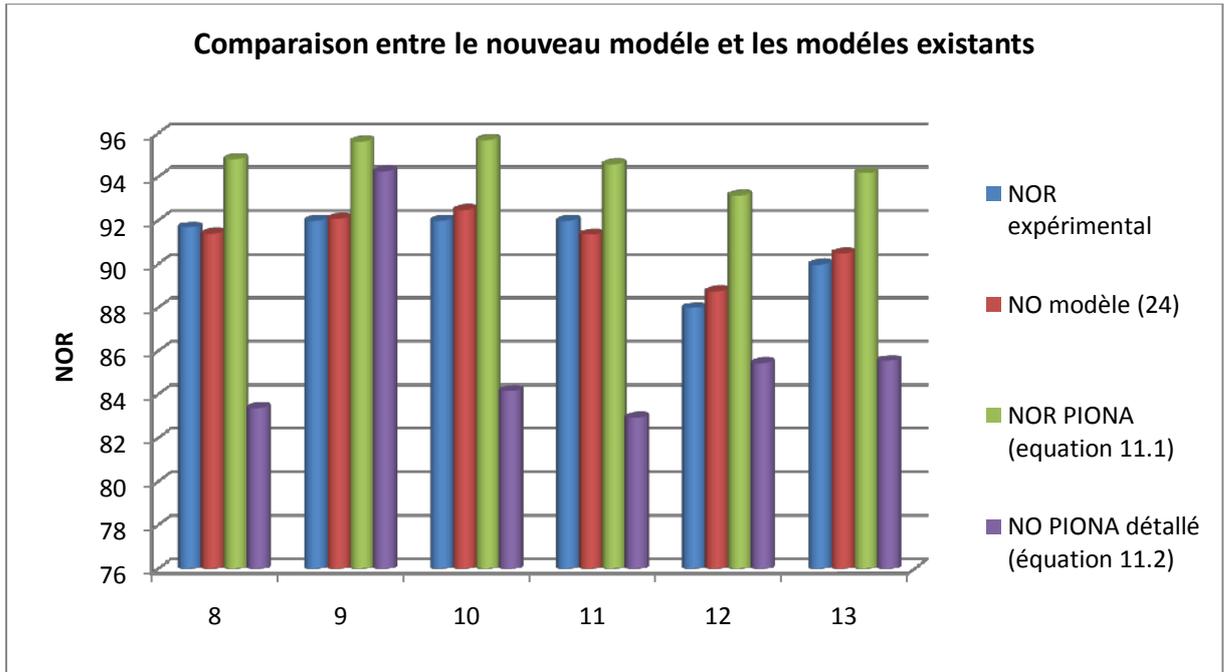


Figure VI.26 : comparaison entre nouveau modèle et les modèles PIONA

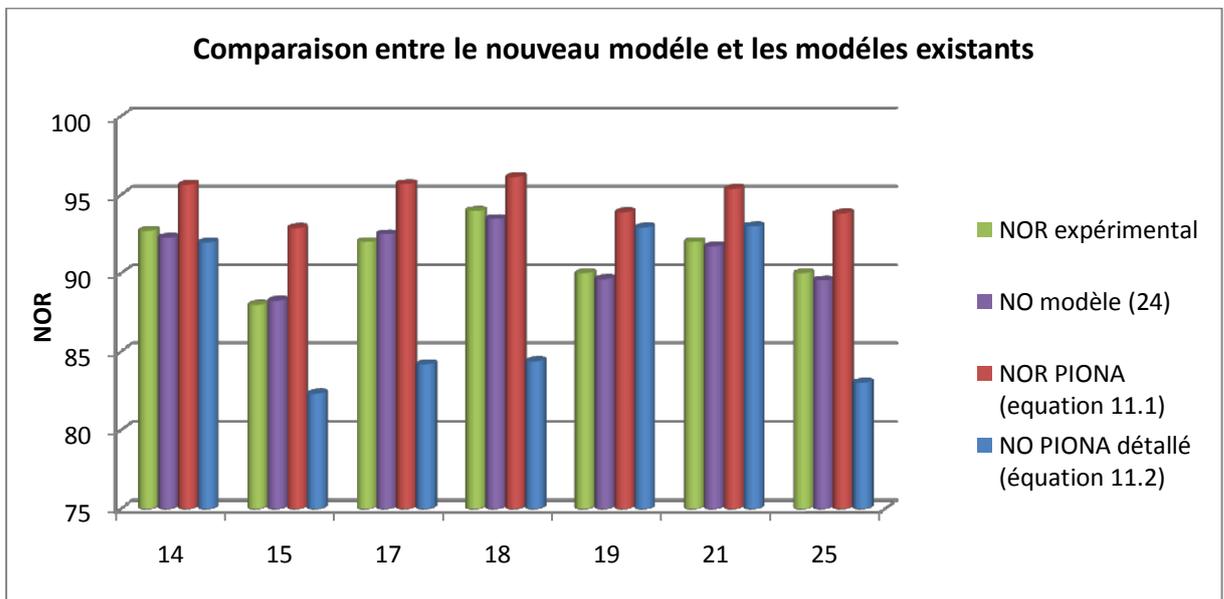


Figure VI.27 : comparaison entre nouveau modèle et les modèle PIONA

Nous remarquons que notre modèle est très proche des NOR mesurés expérimentalement tandis que les modèles PIONA donnent soit des valeurs trop grandes soit pas assez, cependant ces deux modèles sont généraux valables pour toutes les essences de toute composition contrairement au notre qui est uniquement valable pour les essences formulées grâce aux bases de la raffinerie de SKIKDA dans les intervalles définis dans le tableau VI.13.

N.B : il ne faut pas perdre de vue l'objectif final de notre étude, qui consiste non pas à obtenir des modèles d'ordre général, mais des modèles particuliers à nos bases qui va permettre d'optimiser la formule de notre essence.

VI.5. Optimisation du modèle du nombre d'octane recherche

Nous avons utilisé le logiciel design-expert pour calculer l'optimum (le NO maximum), de notre modèle (le logiciel utilise la méthode des simplex pour y remédier).

Nous donnons dans le tableau ci-dessous les résultats des optimums donnés par le Design-expert

Tableau VI.20 : composition des 5 optimums donnés par le Design-expert.

	Reformat	Naphta	Iso pentane	Aromatiques lourds	Ethanol	NOR
1	0,762	0,088	0,050	0,050	0,050	94,50
2	0,759	0,100	0,041	0,050	0,050	94,29
3	0,758	0,108	0,034	0,050	0,050	94,16
4	0,777	0,096	0,037	0,039	0,050	94,11
5	0,767	0,105	0,033	0,045	0,050	94,09

Nous remarquons dans ce tableau que tous les optimums sont composés de 5% d'éthanol, ce qui nous confirme sa contribution à l'augmentation du NO dans le mélange, nous remarquons aussi que le naphta est au tour de sa valeur minimum ceci est logique vu son faible indice d'octane 64.

Pour mieux voir les optimums dans les domaines de variation des bases nous donnons la représentation de l'optimum 1 :

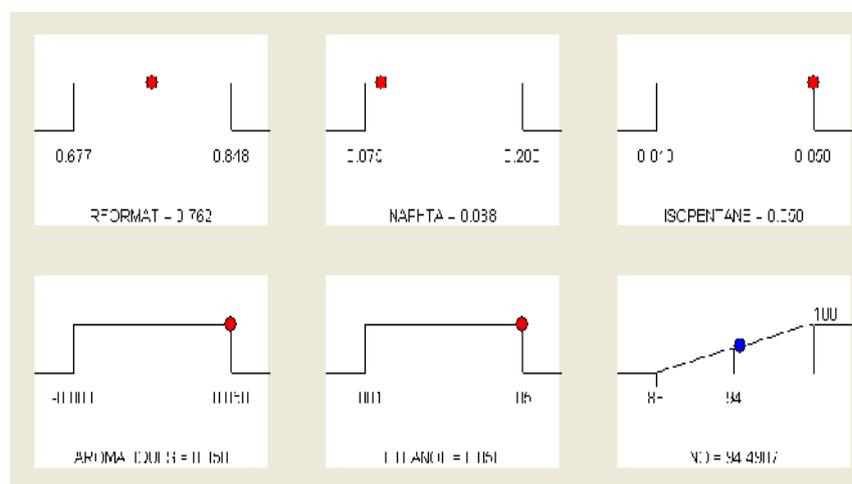


Figure VI.28 : Représentation des concentrations de l'optimum 1 sur des rampes.

Cette Figure nous indique où se situent les concentrations, entre leurs valeurs minimum et maximum.

Pour l'optimum 1 nous constatons que :

- Les concentrations de l'éthanol et des aromatiques lourds sont situés aux limites supérieures de leurs intervalles de variations respectifs, à cause de leurs nombre octane élevés,
- L'iso-pentane est également à sa valeur maximum, à cause de la contrainte de la T.V.R.
- Le naphta est à sa valeur minimum à cause de sont NO très faible.
- Le reformat se situe au milieu de l'intervalle, ceci est dû aux contraintes (T.V.R et densité).

Après avoir calculé l'optimum nous remarquons que nous ne pourrons pas atteindre les 95 points (la norme des essences super sans plomb commercialisé), et vu que notre essence est débutanisée (1,3% dans l'optimum 1), et possédant une T.VR plus ou moins faible nous proposant d'ajouté de petites quantités de butane pour arriver au 95 points exigé.

VI. 6. Butanisation des optimums retenus :

Avant de calculer la quantité de butane qu'il faut ajouter pour atteindre les 95 points, nous allons déterminer les caractéristiques de ces optimums.

Tableau VI.21 : *Représentation des caractéristiques des optimums avant la butanisation.*

Optimum	Densité	T.V.R (k.pa)	NOR
1	0,7750	48,57	94,50
2	0,7749	47,65	94,29
3	0,7750	46,89	94,16
4	0,7743	47,21	94,11
5	0,7751	46,78	94,09

NB : la T.V.R a été calculée du modèle (équation 23), et la densité par la règle de l'additivité. (équation 20)

Tableau VI.22 : *caractéristiques du butane.*

T.V.R (k.pa)	275,8
Densité (20°C)	0,648
NOR	95

Du Tableau VI.22 nous constatons que la T.V.R des optimums est au tour des 47 k.pa, ce qui veut dire que l'ajoutant de petites quantités de butane est possible à condition de ne pas atteindre les 60 k.pa, de même pour la densité l'ajout de butane ne va pas trop la diminuer. Cependant pour augmenter le N.O jusqu'à 95 il faut ajouter une grande quantité de butane, est donc nous proposons l'ajout de 2% de butane, tout en diminuant la quantité de naphta et d' «isopentane» de 1% respectivement (nous avons choisi le Naphta et l' «isopentane» à cause de leurs NO faibles).

Tableau VI.23 : *NOR des optimums après butanisation.*

Optimum	NOR
1	95,00
2	94,78
3	94,65
4	94,6
5	94,58

Nous allons maintenant caractériser l'optimum 1 après ajout de 2 % de butane

Tableau VI.24 : *Caractéristiques de l'optimum retenu*

	Densité (à 20°C)	T.V.R (k.pa)	% en benzène	% en aromatique
Optimum 1	0,7748	50,58	3,81	48,2

Nous constatons que l'optimum est dans les normes (densité, T.V.R), cependant nous ne pourrons pas arriver à 35% d'aromatiques, vu que le reformat contient à la base 57% d'aromatiques et qu'il est le produit majoritaire, c'est le cas aussi pour le taux de benzène qui est 3,63% dans le reformat.

Après avoir proposé une essence avec un NOR 95 (essence super sans plomb), nous allons proposer une essence normale sans plomb (NOR 90).

Tableau VI.25 : *Caractéristique de l'essence normale sans plomb.*

	Reformat	Naphta	Iso pentane	Aromatique Lourds	Ethanol
Essence normale	0,730	0,189	0,029	0,018	0,034

Nous avons choisi cette essence parce qu'elle ne contient pas beaucoup d'éthanol (aspect économique), et d'aromatiques lourds, par contre avec cette essence nous avons valorisé le Naphta et diminuer le taux d'aromatique qui est de 42%, 6% de moins que l'essence super sans plomb que nous proposons.

Pour mieux voir la composition de l'essence normale et super sans plomb nous les représentants sur les figures VI.29 et VI.30.

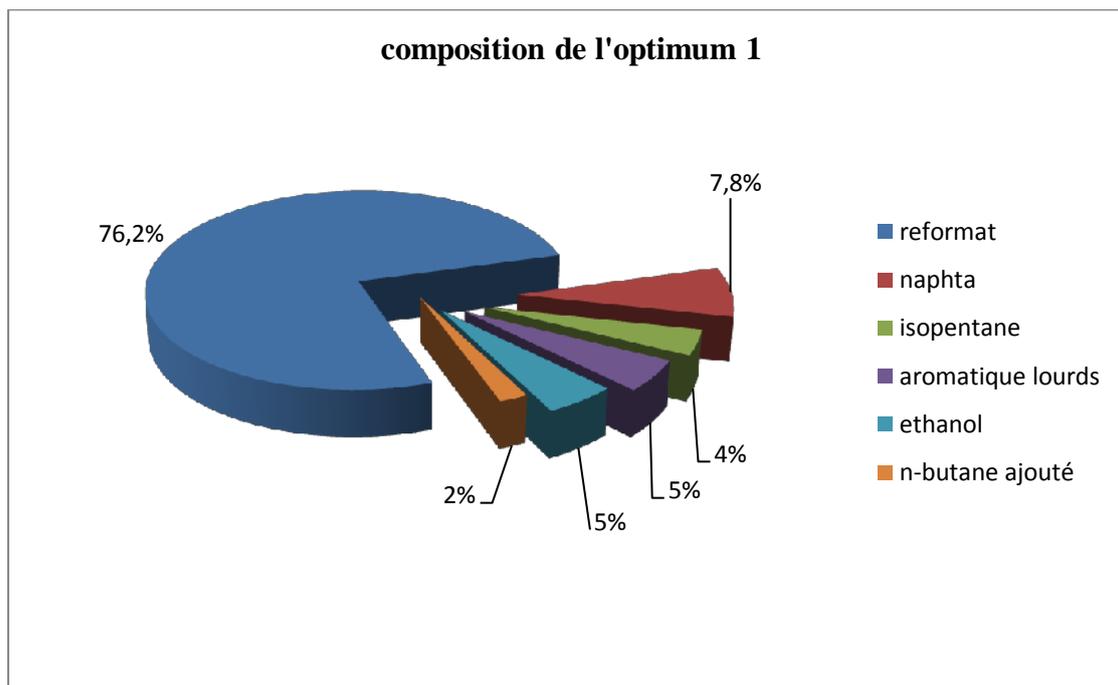


Figure VI.29 composition de l'optimum1 (super sans plomb choisit).

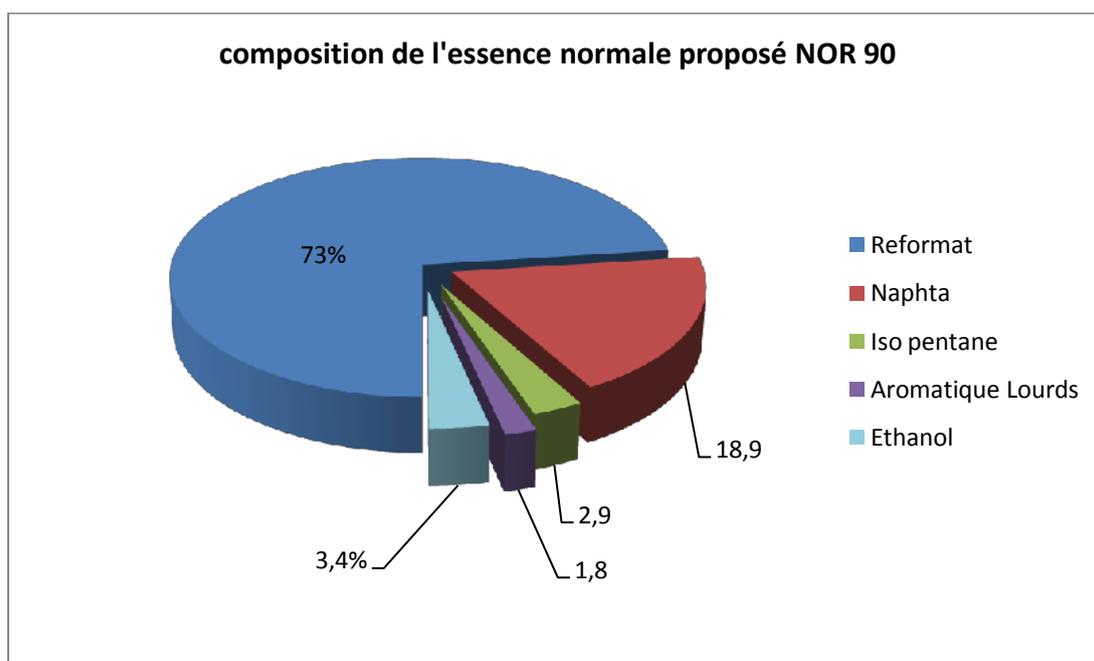


Figure VI.30 : composition de l'essence normale proposé NOR 90.

VI.7 Comparaisons entre les caractéristiques des essences de SKIKDA et l'essence super sans plomb reformulé

Tableau VI.26 Comparaisons entre les caractéristiques des essences issues de la de SKIKDA et l'essence super sans plomb reformulé.

	Essence de SKIKDA	Essence proposée
d_4^{15}	0.7721	0,7748
TVR (kpa)	51.9	50,8
NOR	95	95
Corrosion lame de cuivre	1a (négatif)	1a (négatif)
% en aromatiques	70,3	48,2
% en benzène	3,91	3,81

NB : Les caractéristiques des essences de SKIKDA sont celles de 2009.

Nous remarquons de ce tableau, que l'essence reformulée présente un taux d'aromatiques plus faible de **22%**, donc nous avons pu diminuer le % en aromatique de 22% en ajoutant l'éthanol.

VI.8. Conclusion

Nous constatons d'après les résultats que nous avons pu élaborer un modèle NO en fonction des concentrations des bases (pour les bases essences de SKIKDA) tout en respectant les normes densité, T.V.R, et nous avons optimisé ce modèle, nous sommes sortis avec les conclusions suivantes :

- Nous pourrions obtenir une essence super sans plomb avec un NO = 95, mais en ajoutant du butane en faible quantité.
- Cette essence est conforme aux spécifications TVR densité, mais avec les bases disponibles nous n'avons pas pu respecter la norme du % en aromatiques et en benzène.
- L'utilisation de l'éthanol nous a permis de diminuer le taux d'aromatiques de 22% par rapport à l'essence actuellement commercialisée par la raffinerie de SKIKDA .
- Nous pourrions aussi produire de l'essence normale sans plomb en utilisant l'éthanol tout en étant conformes aux normes (sauf le % en aromatique et en benzène).

VII. Conclusion générale

Dans le cadre de notre étude nous avons pris le pari de formuler une essence sans plomb répondant aux normes internationales les plus récentes en partant des bases de la raffinerie SKIKDA et en introduisant l'éthanol comme additif. Pour y parvenir nous avons suivi une démarche d'optimisation qui est très efficace et qui permet d'atteindre les résultats rapidement. Cette démarche consiste à élaborer des modèles pour les propriétés importantes et d'optimiser ces modèles pour sortir avec la meilleure formule possible.

Nous nous sommes rendus compte au fil des étapes que le raffineur doit faire face à des contraintes de natures diverses où il est obligé de valoriser l'ensemble des bases produites et de respecter les spécifications tout en minimisant le coût de production.

Dans notre cas nous nous sommes essentiellement concentré sur la disponibilité des produits et les spécifications des produits finis qui sont les contraintes les plus importantes, tout en essayant de garder à l'esprit le paramètre économique. En effet pour les formulations que nous proposons nous avons essayé de réduire au maximum la contribution du reformat.

La reformulation que nous nous proposons répond à toutes les spécifications mis à part le taux d'aromatiques et de benzène. Et cela est dû aux raisons suivantes :

- La gamme des produits disponibles n'est pas très variée : par exemple l'isopentane, le reformat et les aromatiques lourds proviennent du même procédé qui est le reforming.
- Le naphta et l'isopentane qui ne comporte pas d'aromatique possède un indice d'octane trop faible
- Le reformat et les aromatiques lourds possèdent un NOR élevé mais comporte beaucoup trop d'aromatique
- Limitation de la concentration de l'éthanol maximum à 5% volumique dans l'essence et les contraintes de densité et TVR

Malgré ces insuffisances, en comparaison avec les essences commercialisées sur le marché algérien, les essences super sans plomb et normal sans plomb que nous proposons contiennent moins d'aromatiques pour la première et ne comporte pas de plomb pour la seconde, et c'est grâce à l'introduction de l'éthanol.

Nous proposons également un modèle pour l'indice d'octane valable pour les bases formées à la raffinerie de SKIKDA.

Pour ce qui est de l'application à l'échelle industrielle, il faudra répondre à plusieurs questions parmi les quelles : comment produire l'éthanol qui va être utilisé ? Est t'il économiquement rentable de le produire ou de l'importer ? De plus l'éthanol possède une affinité accrue avec l'eau ce qui pose d'important problème de transport et donc devra t'il être mélangé avec l'essence à la raffinerie ou devra t'il être acheminé séparément aux stations services et mélangé au plein ? Donc tous ces questionnements ouvrent un autre champ d'étude qui serait la continuité de ce travail, que nous aurons voulu étudier.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] C. E. CHITOUR « Raffinage du pétrole », Tome 1, édition OPU, 1983.
- [2] J. C. GUIBET « Carburant et moteurs », Tome 1, édition TECHNIP, 1997.
- [3] P. WUITHIER, « Le pétrole , raffinage et génie chimiques », Tome 1, édition Technip, (1972).
- [4] V.Proskouriakov et A.Drabkin, « La chimie du pétrole et du gaz »,MIR,Moscou, (1981).
- [5] W.L.Nelson, « Petroleum refinery Engineering », edition Mc Graw Hill , (1985)
- [6] « procédé et unité de raffinage : procédé de distillation » ENSPM formation industrie – IFP training B5.1 2006
- [7] X. NORMAND « leçons sommaires sur l’industrie du raffinage du pétrole » éditionTechnip, 1977.
- [8] WUAQUIER « Procédés de transformation », édition Technip (1998).
- [9] « procédé et unité de raffinage : reforming catalytique - isomérisation» ENSPM formation industrie – IFP training B5.4 2006
- [10] J.C. GUIBET « carburants liquides », technique de l’ingénieur, traité génie énergétique TI-be8545
- [11] R.F. HAYCOK et R.G.F. THATCHER. – Fuel additives and the environment. GEFIC, 1994, Bruxelles.
- [12] J.C. GUIBET « caractéristique des produits pétrolier » technique de l’ingénieur TIPeps-k325
- [13] J. C. GUIBET « Carburant et moteurs », Tome 2, édition TECHNIP, 1997.
- [14] B. GOUVERTS « plan d’expériences pour traiter des problèmes de mélange » institue de statistiques université catholique de LOUVAIN 2010
- [15] J. C. GUIBET « les carburants et la combustion » technique de l’ingénieur traité de mécanique TI-bm2520
- [16] F. BATTIN-LECLERC « chimie de la combustion : auto-inflammation des carburant », édition technique de l’ingénieur TI-be8318
- [17] R. RENZONI «les biocarburants et carburant alternatif ».
- [18] W.TINSSON « plan d’expériences constructions et analyses statistique» softcover XV 532, 2010 consulté sur www.springer.com/ 978-3-642-11471-1

- [19] C. PUMPLŮM, K. MERIK, S. RUPING, C. WEILS « D-optimal plan in observational studies » Deutsche forschungsgemeinschaft sonder – forshngsbeirch 475 oct 2005
- [20] D. BALLERINI, J. GUIBET, X. MONTAGNE « carburants » Edition technip 2003.
- [21] J.GOUPI « plan d'expériences : les mélange » Edition Dunod 2007
- [22] J.GOUPI « Tutoriel : plan d'expériences » revu MODULAD n°34 2006
- [23] S.LIACHA et al « contribution à la détermination de l'indice d'octane des essences à partir des familles chimiques », PFE 2005.
- [24] N. Petroff (1988) « Détermination automatique de l'indice d'octane et de la composition des reformats par chromatographie en phase gazeuse » revue IFP vol 43, N°2.
- [25] Walsh, R. P., Mortimer, J. V., Hydrocarbon Processing, 1971 « New way to test product quality ».
- [26] P.C., Sharkey, J.M., Walsh, R.P., Journal of Institut of Petroleum, (1972), « Calculation of the research Octane Number of Motor Gasolines from G.C. data ».
- [27] N.SKANDER et al « établissement de nouvelles corrélations pour la prédiction des nombres d'octane des essences par chromatographie en phase gazeuse » J.Soc.Alger.Chim., 2008, 18(2), 115-125
- [28] B.HAUET « utilisation rationnelle de l'énergie dans les moteurs à combustion interne » conférence SIA mars 2007

Annexes

Annexe 1 :

Tableau 1 : indice d'octane recherche et moteur de quelques composé à 7 atomes de carbone

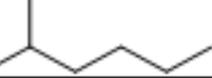
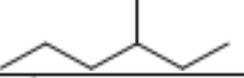
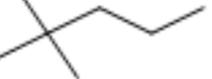
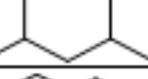
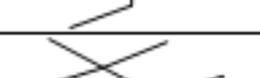
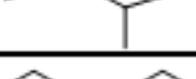
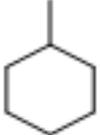
	Composés	NOR	NOM
Paraffines C ₇ H ₁₆		0	0
		42	-
		56	46
		89	-
		91	88
		83	-
		83	-
		65	69
		112	101
Oléfines C ₇ H ₁₄		54	-
		94	-
		105	-
Naphténes C ₇ H ₁₄		-	41
		75	71
Aromatique C ₆ H ₅ -CH ₃		120	104

Tableau 2 : les réactions à promouvoir illustrées à l'aide des hydrocarbures à 7 atomes de carbone

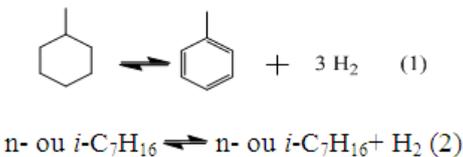
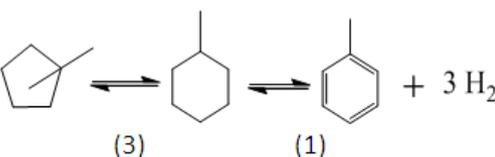
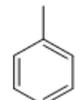
Réactions	Stœchiométrie	ΔH (kJ.mol ⁻¹)
Déshydrogénation	 <p>(1)</p> <p>n- ou <i>i</i>-C₇H₁₆ ⇌ n- ou <i>i</i>-C₇H₁₆ + H₂ (2)</p>	<p>1) -209</p> <p>2) -126</p>
Isomérisation Déshydrogénation	 <p>(3)</p> <p>(1)</p>	3) +15
Isomérisation des paraffines	n-C ₇ H ₁₆ ⇌ <i>i</i> -C ₇ H ₁₆	+10
Déhydrogénocyclisation	n- ou <i>i</i> -C ₇ H ₁₆ ⇌  + 4 H ₂	-260

Tableau 3 : autres réactions parallèles (parasite) qui se déroulent au cours du reforming catalytique illustré par avec les hydrocarbures à sept atomes de carbone

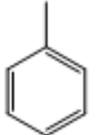
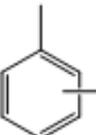
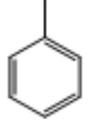
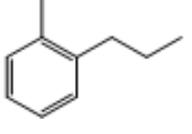
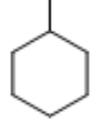
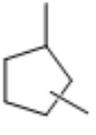
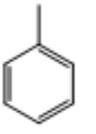
Réactions	Stœchiométrie	ΔH
Dismutation	2  \rightleftharpoons  + 	~ Athermique
Alkylation	 + oléfine \rightarrow 	Exothermique
Hydrogénolyse ou/et hydrocraquage	 ou  + H_2 <i>n</i> - ou <i>i</i> - C_7H_{16} CH_4 + <i>n</i> - ou <i>i</i> - C_6H_{14} C_2H_6 + <i>n</i> - ou <i>i</i> - C_5H_{12} C_3H_8 + <i>n</i> - ou <i>i</i> - C_4H_{10}	Exothermique
Hydrodéalkylation	 + H_2 \rightarrow CH_4 + 	Exothermique
Cokage	Probablement à partir de polyaromatiques obtenus par alkylation cyclisation déshydrogénation	

Tableau 4 : autres réactions catalysées par Pt/ Al₂O₃/Cl

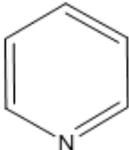
Réactions	Stœchiométrie	ΔH
Désulfuration	 $+ 4 H_2 \longrightarrow C_4H_{10} + H_2S$	Exothermique
Désazotation	 $+ 5 H_2 \longrightarrow n-C_5H_{12} + NH_3$	Exothermique
Désoxygénation	$ROH + \frac{3}{2} H_2 \rightarrow RH + H_2O$ $O_2 + 2H_2 \rightarrow 2H_2O$	Exothermique Très exothermique
Dés halogénéation	$RX + H_2 \rightarrow RH + HX$ (X= Cl, Br)	Très exothermique
Démétallisation	$MR_n + \frac{n}{2} H_2 \rightarrow n - RM + M$ (M= Hg, As, Pb...)	

Tableau 5 : indice d'octane de certains hydrocarbures purs en C5–C7

Hydrocarbure	NOR	NOM
Isobutane	100,0	99,0
<i>n</i> -butane	94,0	89,1
Isopentane	92,3	90,3
<i>n</i> -pentane	61,7	61,9
Diméthyl-2,2 butane	91,8	93,4
Diméthyl-2,3 butane	100,5	94,3
Méthyl-2 pentane	73,4	73,5
Méthyl-3 pentane	74,5	74,3
<i>n</i> - hexane	24,8	26,0
Diméthyl-2,2 pentane	92,8	93,0
Diméthyl-2,3 pentane	91,1	89,0
Diméthyl-2,4 pentane	83,1	82,0
Diméthyl-3,3 pentane	80,8	84,0
Méthyl-2 hexane	42,4	45,0
Méthyl-3 hexane	52,0	55,8
Ethyl -3 pentane	65,0	69,3
Triméthyl-2,2,3 butane	112,1	101,0
<i>n</i> - heptane	0,0	0,0

Annexe 2

Tableau 6 : coefficients massique et volumique de la corrélation de corrélation de WALSH

Groupes	K_r	
	% poids	% volume
1	98	1,039
2	92,9	0,881
3	56,5	1,443
4	87,2	0,84
5	187,1	1,982
6	63,3	0,679
7	93,4	0,952
8	90,7	0,866
9	121	0,959
10	20,6	0,209
11	92,3	0,949
12	106,9	1,052
13	101,4	1,136
14	88,7	0,8
15	94	0,978
16	46,5	0,478

Groupes	K_r	
	% poids	% volume
17	63,4	0,623
18	120,9	1,139
19	111,4	1,151
20	87,4	0,817
21	117,8	1,097
22	2,5	0,105
23	89,4	0,961
24	139,9	1,226
25	38,6	0,454
26	94,1	1,02
27	77,6	0,733
28	130,4	1,236
29	40,4	0,35
30	117,9	1,12
31	80,5	0,856

Tableau 7 : Valeurs des coefficients a_i des équations de la méthode PIONA détaillée

Les groupements d'hydrocarbures	valeurs des constantes	Cas des % massiques	Cas des % volumiques	Cas des % volumiques
nC3	a1	0	0	0
IC4	a2	14,388	4,7227	5,2687
nC4	a3	- 5,1907	0,1939	1,2703
OC4	a4	0	0	0
IC5	a5	7,0353	4,1207	5,5203
nC5	a6	- 10,1865	-4,2538	-7,2344
OC5	a7	0	1,4799	0
NC5	a8	0	0	0
IC6	a9	- 0,2354	-6,1732	-7,0424
nC6	a10	20,1958	21,1366	25,0822
OC6	a11	0	0	0
NC6	a12	- 14,4659	-19,0753	-23,9413
AC6	a13	- 13,744	-6,1201	-9,6863
IC7	a14	- 3,8667	-0,0366	-1,7087
nC7	a15	- 5,8464	-13,6107	-12,2085
OC7	a16	3,6385	-5,6516	-12,2316
NC7	a17	3,4594	10,3485	10,1046
AC7	a18	4,3699	5,0807	6,7272
IC8	a19	10,1928	8,9367	7,5829
nC8	a20	- 24,2932	-19,4868	-16,2524
OC8	a21	0	0	0
NC8	a22	10,6078	9,2352	9,1704
AC8	a23	2,5401	1,4983	1,8511
IC9	a24	- 0,5353	-0,5953	-0,6061
nC9	a25	12,3603	8,48	6,0226
OC9	a26	0	0	0
NC9	a27	1,4267	2,2295	1,8403
AC9	a28	- 1,7593	-0,5745	-0,3848
IC10	a29	- 4,3448	-5,2327	-3,23
nC10	a30	7,9201	9,255	7,727
OC10	a31	0	0	0
NC10	a32	- 2,0385	-0,8621	-0,0303
AC10	a33	0,224	-0,0997	0,8826
IC11	a34	- 0,0189	0,2923	-1,8769
nC11	a35	- 6,5955	-8,2058	-3,3569
OC11	a36	0	0	0
NC11	a37	0	0	0
AC11	a38	4,0628	7,0314	0
IC12	a39	4,2956	0	2,7997
nC12	a40	0	0	0
OC12	a41	0	0	0
NC12	a42	1,9893	0	0
AC12	a43	17	10,72	1,766
IC13	a44	0,2861	18,0162	16,0884

Tableau 8: valeurs des coefficients a_i de la méthode PIONA

Les groupements d'hydrocarbures	valeurs des constantes	Cas des % massiques	Cas des % molaires	Cas des % volumiques
n-paraffines	a 1	1,078	1,1477	1,0313
iso-paraffines	a2	0,261	0,1797	0,4318
oléfines	a3	5,880	6,1475	3,8057
naphènes	a4	0,724	0,6792	0,5618
aromatiques	a5	1,140	1,1918	1,1738

Annexe 3 :

Tableau 9 : *normes correspondantes aux essais normalisé*

Essai	Norme
Détermination de la masse volumique tube en U oscillant	ASTM D 4052-96 ISO 12185-96
Corrosion à la lame de cuivre	NFM 09-015
Indice de réfraction	ASTM D1218
Détermination du point d'aniline	ASTM D611
Tension de vapeur Reid	ASTM D323
Distillation ASTM	ASTM D 86
Chromatographie en phase gazeuse	ASTM D 5134

Annexe 4

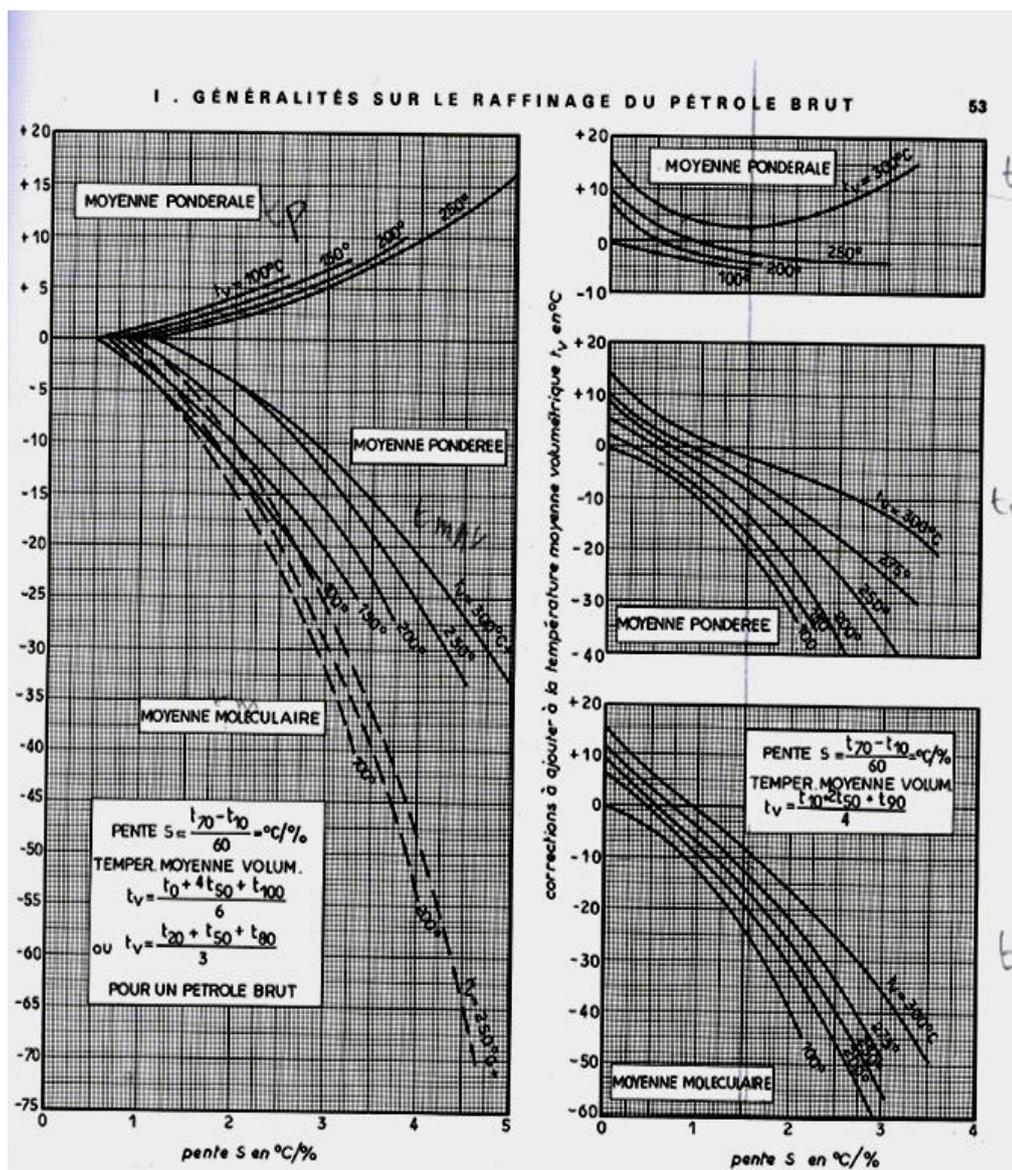


Figure 1 : détermination de la température d'ébullition moyenne des fraction pétrolières

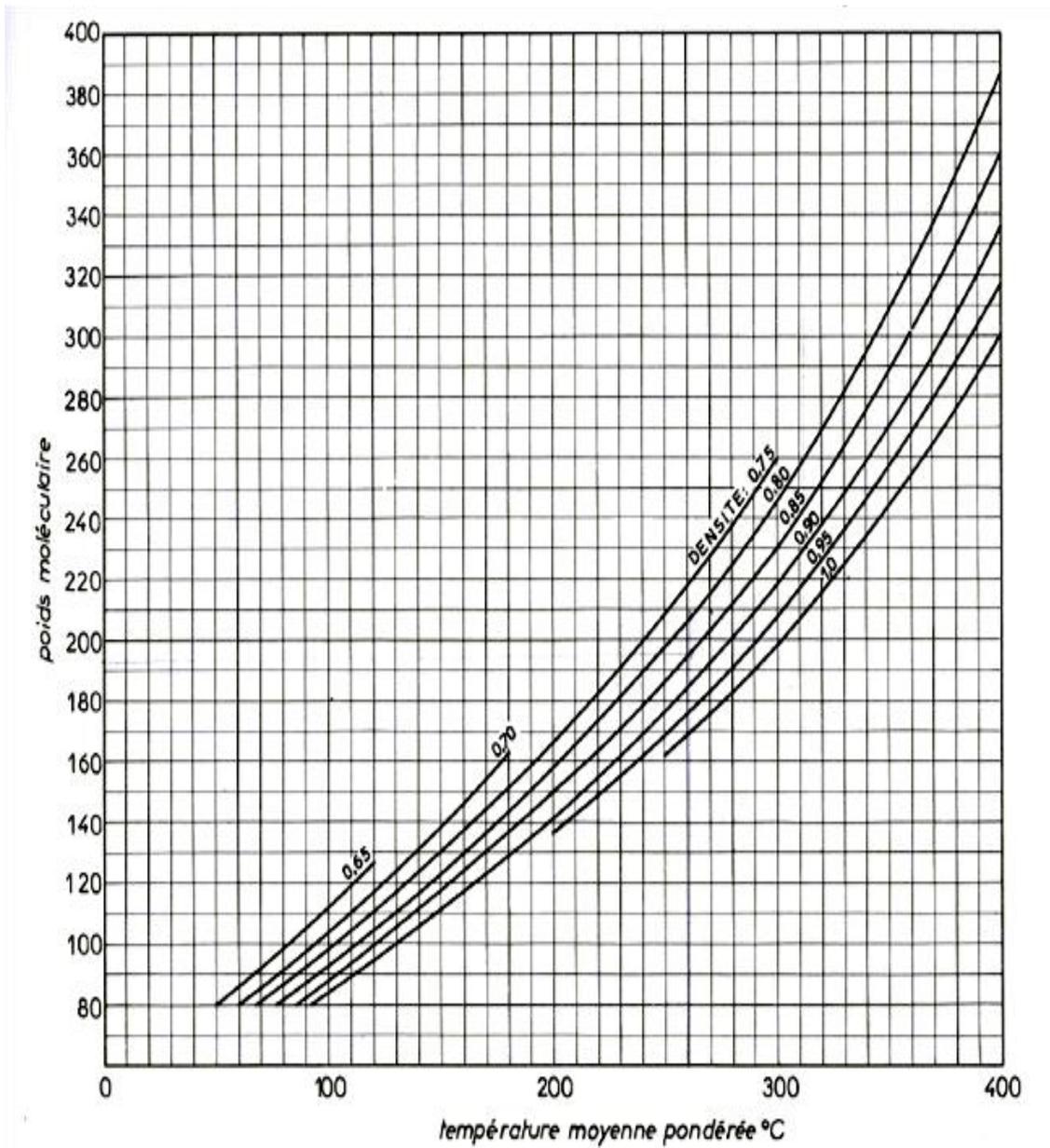


Figure 2 : masse moléculaire des fractions en fonction de densité et de la température moyenne pondérée.

Annexe 5

1. Chromatographie naphta

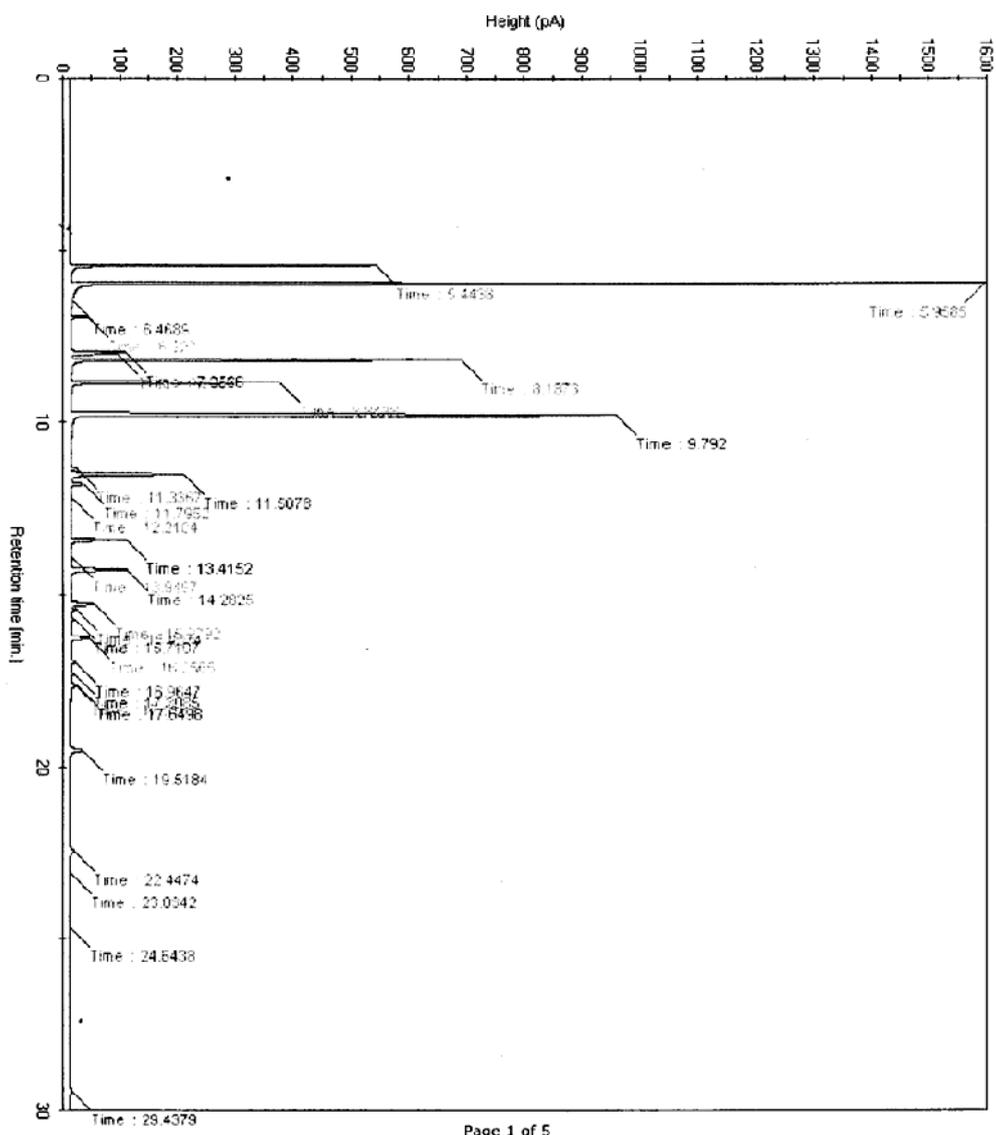


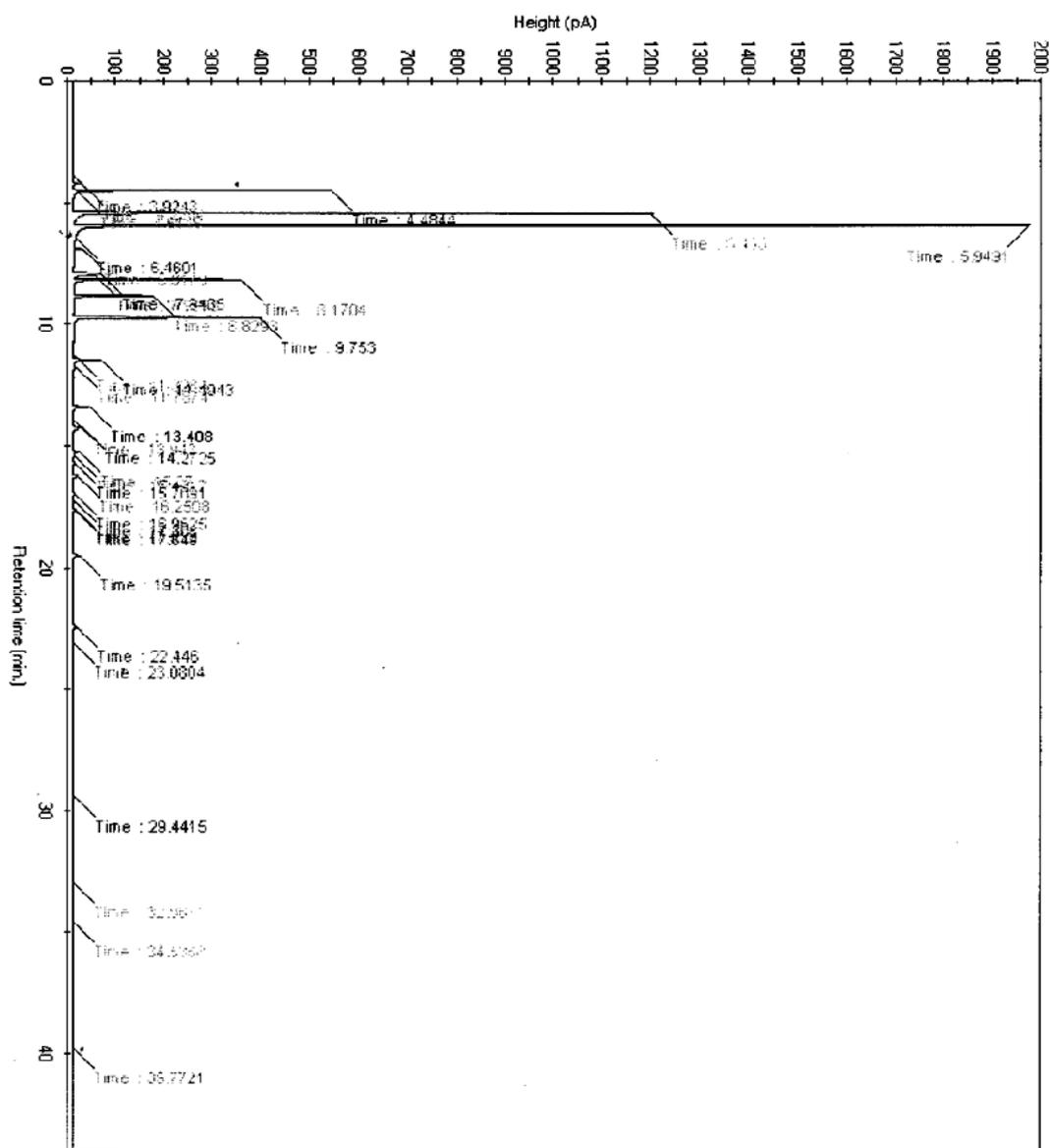
Figure 3 : chromatogramme naphta

Tableau 10 : NOR du naphta

Research octane number = 62.526
 Calculated from the individual component contributions

Contributions subdivided into:	
n-Paraffins	20.759
iso-Paraffins	30.973
Naphthenes	8.671
Aromatics	2.123

2. Chromatographie Isopentane



Page 1 of 4

Figure 3 : chromatogramme Isopentane

Tableau 10 : NOR de l'isopentane

Research octane number = 74.407
 Calculated from the individual component contributions

Contributions subdivided into:	
n-Paraffins	35.356
iso-Paraffins	34.797
Naphthenes	3.364
Aromatics	0.890
Offset for sample type	0.000

3. Chromatographie du Reformat

Tableau 11 : composition détaillée du reformat

Composé	% MASS	%VOL	%MOL
i-butane	0,1232	0,1738	0,2115
n-butane	0,6956	0,9449	1,194
i-pentane	4,0352	5,1203	5,58
pentene-1	0,0538	0,066	0,0765
2-methylbutene-1	0,0546	0,066	0,776
n-pentane	3,1085	3,9028	4,2985
t-pentene-2	0,1016	0,1233	0,1446
2-methylbutene-2	0,0442	0,0525	0,0625
c-pentene-2	0,0951	0,114	0,1353
2,2-dimethylbutene	0,5762	0,6979	0,667
cyclopentane	0,1529	0,1612	0,2174
2,3-dimethylbutane	0,6904	0,8205	0,7993
2-methylpentane	3,1852	3,8344	3,6877
3-methylpentane	2,4452	2,8939	2,8309
hexene-1	0,0607	0,0704	0,0719
n-hexane	2,9936	3,5693	3,4658
c-hexene-3	0,0421	0,0484	0,0499
t-hexene-2	0,0601	0,0693	0,0713
4-methylcyclopentene	0,0466	0,048	0,0566
3-methylcyclopentene	0,0188	0,0194	0,0228
3-methyl-t-pentene-2	0,0484	0,0542	0,0574
2,2-dimethylpentane	0,3289	0,3838	0,3275
methylcyclopentane	0,2867	0,3011	0,3398
2,4-dimethylpentane	0,4287	0,5011	0,4269
2,2,3-trimethylbutane	0,0391	0,0445	0,0389
benzene	4,0615	3,6332	5,1876
3,3-dimethylpentane	0,3256	0,3693	0,3242
5-methylhexene-1	0,0291	0,0328	0,0296
4-methylhexene-1	0,0253	0,0283	0,0257
2-methylhexane	2,2993	2,6639	2,2894
2,3-dimethylpentane	0,8961	1,0136	0,8922
1,1-dimethylcyclopentane	0,0424	0,0442	0,0431
3-methylhexane	2,8926	3,3099	2,8801
5-methyl-c-hexene-2	0,023	0,0256	0,0233
3,4-dimethyl-c-pentene-2	0,0652	0,0714	0,0662
1c,3-dimethylcyclopentane	0,0634	0,0669	0,0644
1t,3-dimethylcyclopentane	0,2991	0,314	0,3039
1t,2-dimethylcyclopentane	0,0828	0,0866	0,0841
2,2,4-trimethylpentane	0,016	0,0182	0,014
3-methyl-c-hexene-3	0,0186	0,0204	0,0189
t-heptene-3	0,0236	0,0264	0,024
n-heptane	2,1155	2,4327	2,1063
3-methyl-c-hexene-2	0,0715	0,0789	0,0727

3-methyl-t-hexene-3	0,0288	0,0327	0,0293
t-heptene-2	0,0216	0,024	0,0219
3-ethylpentene-2	0,0161	0,0174	0,0163
O28(C6)	0,0386	0,0422	0,0392
3-ethylcyclopentene	0,0309	0,0311	0,0321
O30	0,0308	0,0331	0,0313
methylcyclohexane	0,372	0,38	0,378
O35	0,1236	0,1327	0,1255
ethylcyclopentane	0,0355	0,0364	0,036
2,5-dimethylhexane	0,1784	0,2023	0,1559
2,4-dimethylhexane	0,2985	0,3351	0,2607
1c,2t,4-trimethylcyclopentane	0,024	0,0248	0,0214
3,3-dimethylhexane	0,1083	0,12	0,0946
2,3,3-trimethylpentane	0,0214	0,0232	0,0187
toluene	14,4625	13,1148	15,6599
2,3-dimethylhexane	0,1981	0,2188	0,1731
1c,2c,4-trimethylcyclopentane	0,0277	0,0285	0,0246
2-methylheptane	0,6445	0,7261	0,5629
4-methylheptane	0,3956	0,4414	0,3455
-	0,0393	0,0443	0,0354
1c,3-dimethylcyclohexane	0,8197	0,8452	0,7288
3-methylheptane	0,1805	0,2011	0,1577
1,1-methylethylcyclopentane	0,0364	0,0367	0,0324
3t-ethylmethylcyclopentane	0,0213	0,0218	0,0189
3c-ethylmethylcyclopentane	0,0163	0,0167	0,0145
1c,2c,3-trimethylcyclopentane	0,0224	0,0226	0,0199
n-octane	0,6526	0,7303	0,57
N2	0,0228	0,023	0,0203
2,3,3-trimethylhexene-1	0,0297	0,0342	0,0235
2,4-dimethylheptane	0,0576	0,0633	0,0448
2-methyl-4-ethylhexane	0,017	0,0185	0,0132
2,6-dimethylheptane	0,0424	0,0471	0,033
2,5-dimethylheptane	0,1209	0,1326	0,094
3,5-dimethylheptane	0,0515	0,0561	0,0401
ethylbenzene	3,1913	2,8939	2,999
N10	0,0315	0,0317	0,0249
1,3-dimethylbenzene	8,5775	7,8034	8,0607
1,4-dimethylbenzene	3,4641	3,1632	3,2554
2,3-dimethylheptane	0,1017	0,1101	0,0791
3,4-dimethylheptane	0,0353	0,038	0,0275
N13	0,0367	0,037	0,029
4-ethylheptane	0,042	0,0458	0,0327
4-methyloctane	0,1584	0,1729	0,1232
3-methyloctane	0,2046	0,2233	0,1509
1,2-dimethylbenzene	4,6933	4,1921	4,4105
n-nonane	0,194	0,2125	0,1509
i-propylbenzene	0,4133	0,3771	0,3431
2,2-dimethyloctane	0,0161	0,0174	0,0113

2,6-dimethyloctane	0,0167	0,018	0,0117
I14	0,0188	0,0203	0,0132
n-popylbenzéne	1,4857	1,355	1,2332
1,3- méthyléthylbenzéne	4,1766	3,7984	3,4669
1,3,5-triméthylbenzéne	1,868	1,6975	1,5506
N33	2,1536	2,1165	1,5319
2,3- diméthylloctane	0,0142	0,0151	0,0099
1,2- méthyléthylbenzéne	1,487	1,3275	1,2344
I17	0,0288	0,0306	0,0202
N35	0,0301	0,0295	0,0214
1,2,4-triméthylbenzéne	6,6812	5,9977	5,5459
i-butylbenzène	0,0891	0,0821	0,0663
sec-butylbenzène	0,0976	0,089	0,0725
n-decane	0,0421	0,0453	0,0295
1,2,3-triméthylbenzéne	1,3545	1,1907	1,1244
1,3-méthyl-i-propylbenzène	0,2001	0,1827	0,1488
1,4-méthyl-i-propylbenzène	0,0523	0,048	0,0389
2-3-dihydroindene	0,3414	0,2784	0,2882
I30	0,0243	0,0258	0,0155
1,2-méthyl-i-propylbenzène	0,0125	0,0112	0,0093
1,3-diéthylbenzéne	0,2419	0,2202	0,1798
1,3-méthyl-n-propylbenzène	0,7084	0,6469	0,5266
1,4-diéthylbenzéne	0,4206	0,3836	0,3127
1,4-méthyl-n-propylbenzène	0,1096	0,1003	0,0814
n-buthylbenzène	0,709	0,6474	0,527
1,3-diméthyl-5-éthylbenzène	0,0384	0,0343	0,0286
1,2-méthyl-n-propylbenzène	0,222	0,1998	0,165
1,4, diméthyl-2-éthylbenzène	0,441	0,3953	0,3278
1,3, diméthyl-4-éthylbenzène	0,4203	0,3845	0,3124
1,2, diméthyl-4-éthylbenzène	0,7855	0,7062	0,5839
I41	0,0428	0,0454	0,0273
1,2, diméthyl-3- éthylbenzene	0,18	0,1587	0,1338
n-undécane	0,0164	0,0173	0,0105
1,2,4,5-tetraméthylbenzène	0,453	0,4013	0,3367
1,2,3,5-tetraméthylbenzène	0,6282	0,5548	0,467
5-méthylindan	0,1177	0,104	0,0889
I43	0,0257	0,0268	0,0151
4-méthylindan	0,0388	0,0343	0,0293
1,2-éthyl-n-propylbenzéne	0,1141	0,1008	0,0768
1,3-méthyl-n-butylbenzène	0,1953	0,1725	0,1315
1t-M-2-(4-MP)cyclopentane	0,033	0,0324	0,0196
1,2-di-i-propylbenzène	0,015	0,0132	0,0092
1,4-di-i-propylbenzène	0,0191	0,0168	0,0117
naphthaléne	0,2799	0,2146	0,2179
I48	0,0356	0,0372	0,0209
1,3-di-n-propylbenzène	0,0239	0,0211	0,0147
A6	0,0212	0,0188	0,0131
1,4méthyl-n-penthyllbenzéne	0,0129	0,0114	0,008

I49	0,0269	0,028	0,0146
1,2,3,4,5-pentaméthylbenzène	0,1007	0,0792	0,0678
1-méthyl-naphthalène	0,0453	0,0349	0,0316

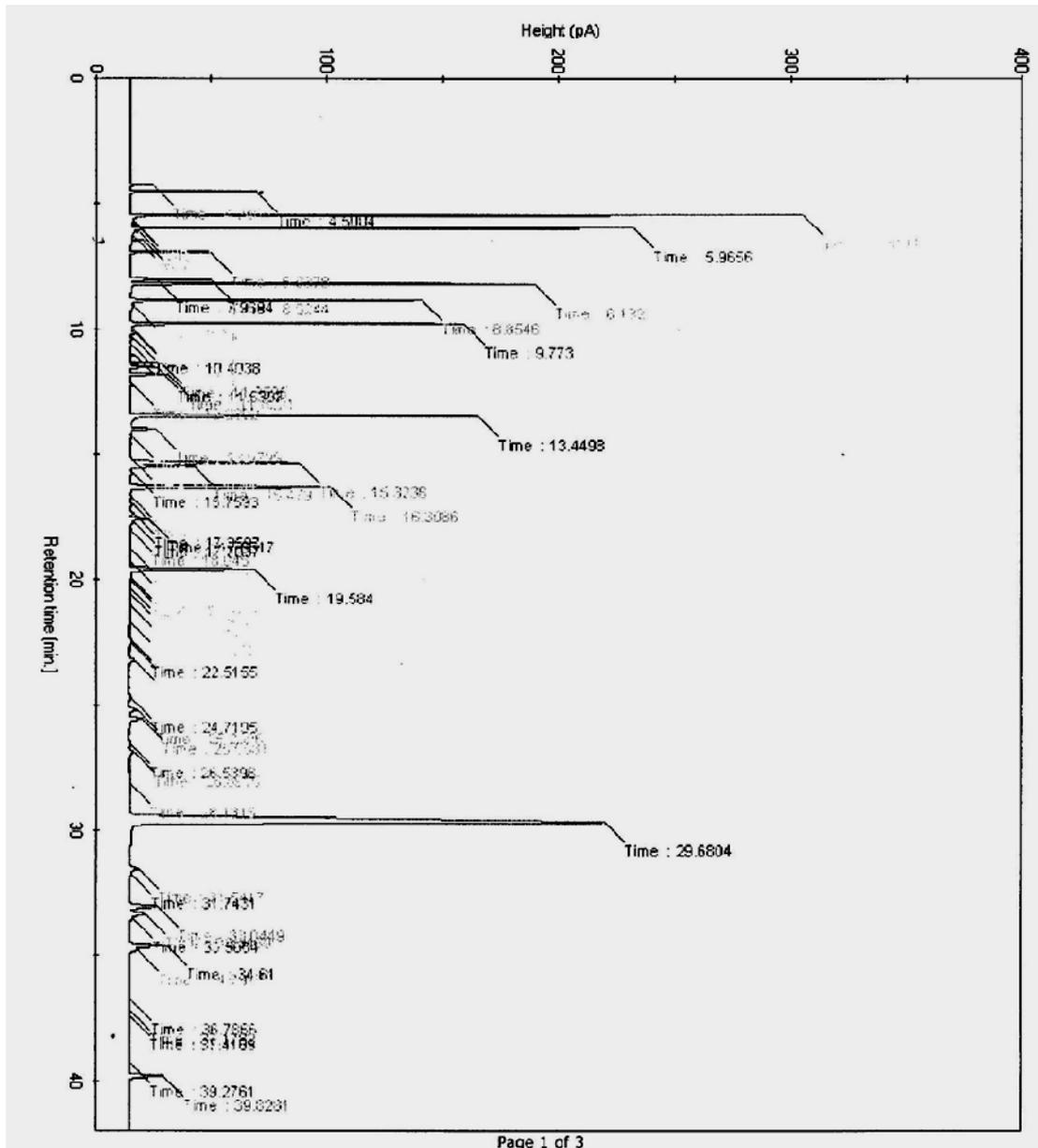


Figure 4 : chromatogramme du reformat 1/3

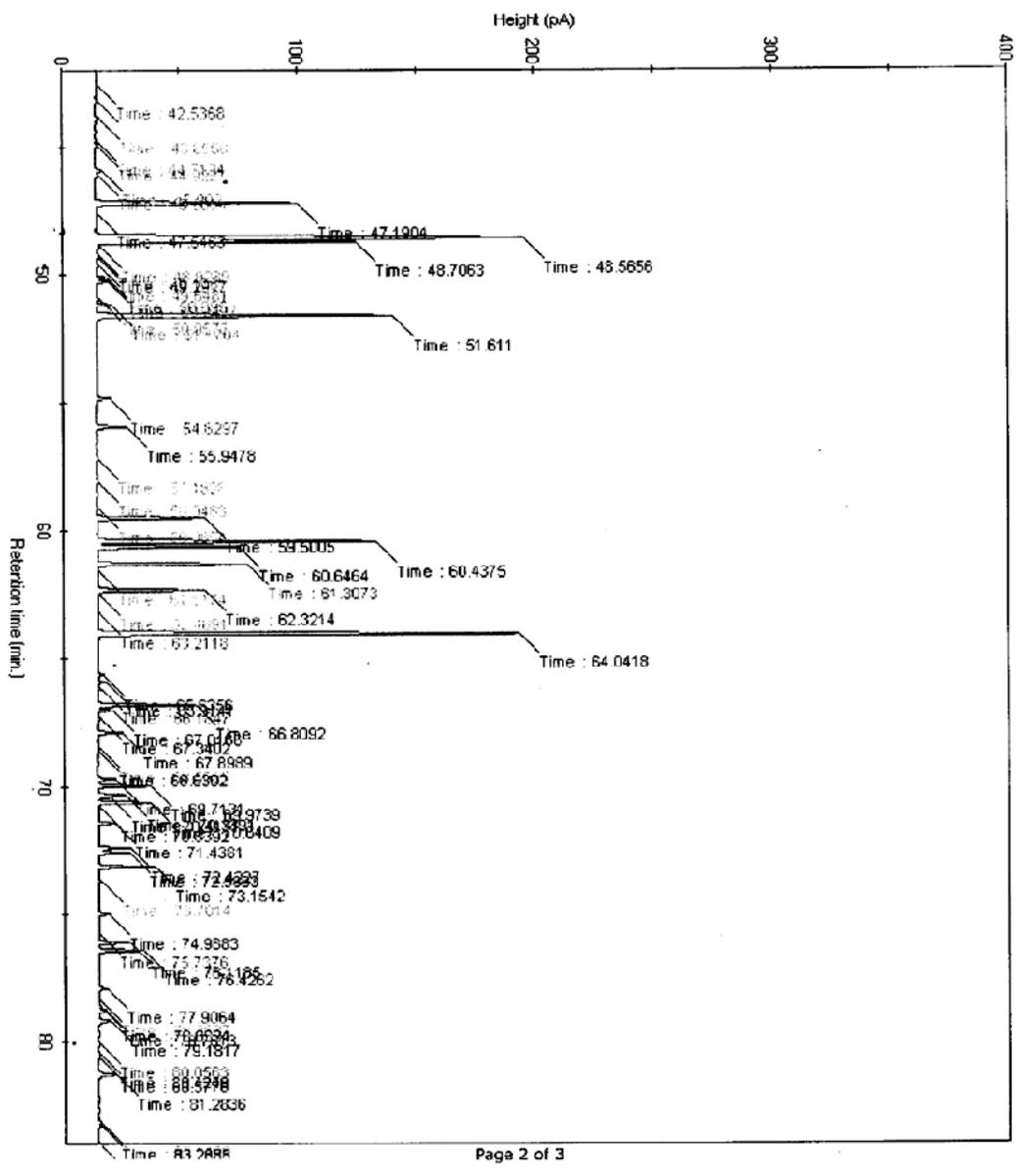


Figure 5 : chromatogramme du reformat 2/3

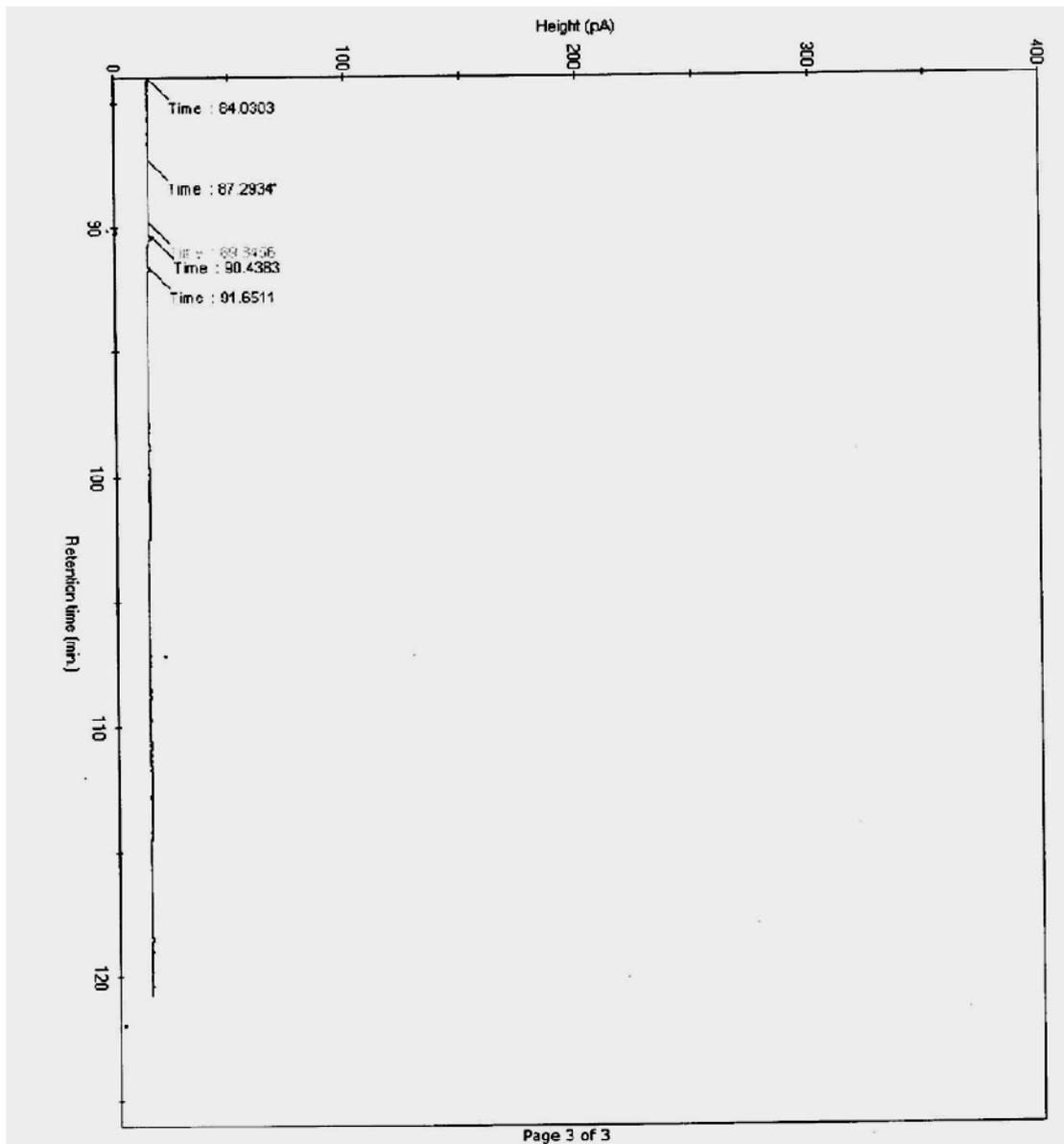


Figure 6 : chromatogramme du reformat 3/3

Tableau 11 : NOR du reformat

Research octane number = 92.934
 Calculated from the individual component contributions

Contributions subdivided into:	
n-Paraffins	4.261
iso-Paraffins	19.282
Olefins	1.148
Naphthenes	3.907
Aromatics	64.334
Offset for sample type	0.000

4. Chromatographie aromatiques lourds

Tableau 12 : composition détaillée des aromatiques lourds

Composé	Concentration en		
	% massique	% volumique	% molaire
Benzène	0,0491	0,0485	0,74
Toluène	0,2932	0,2936	0,0375
3,5-diméthylheptane	0,0165	0,0198	0,0152
Ethylbenzène	1,936	1,9385	2,1489
1,3-diméthylbenzène	6,4956	6,5223	7,2099
1,4-diméthylbenzène	2,5239	2,5449	2,8015
2,3-diméthylheptane	0,0489	0,0582	0,0449
3,4-diméthylheptane	0,0379	0,045	0,0384
4-éthylheptane	0,0166	0,02	0,0153
4-méthyl-octane	0,0632	0,0762	0,0581
2-méthyl-octane	0,0754	0,0617	0,0693
3-éthylheptane	0,0467	0,0558	0,0429
3-méthyl-octane	0,0974	0,1173	0,0895
1,2-diméthyl benzène	19,4222	19,1562	21,5581
n-nonane	0,5441	0,6583	0,4999
i-propylbenzène	1,2683	1,2776	1,2435
N26	0,0213	0,0235	0,0199
i-popylcyclohexane	0,0135	0,0146	0,0126
2,2-diméthyl-octane	0,0377	0,0452	0,0313
N28	0,0122	0,0134	0,0114
2,6-diméthyl-octane	0,0339	0,0404	0,0281
2,5-diméthyl-octane	0,0173	0,0206	0,0143
n-butylcyclopentane	0,0117	0,013	0,0109
I14	0,0397	0,0472	0,0328
n-popylbenzéne	3,736	3,7626	3,6629
1,3- méthyléthylbenzéne	10,9708	11,0171	10,7562
1,3,5-triméthylbenzéne	5,0655	5,0828	4,9665
N33	4,7857	5,1934	4,0206
2,3- diméthyl-octane	0,0324	0,0382	0,0269
N34	0,0183	0,0199	0,0154
1,2- méthyléthylbenzéne	4,5943	4,5288	4,5044
2-méthylnonane	0,0168	0,0201	0,0139
N35	0,0563	0,0611	0,0473
3-méthylnonane	0,0116	0,0138	0,0096
1,2,4-triméthylbenzéne	20,4433	20,2647	20,434
i-butylbenzène	0,1222	0,1243	0,1073

sec-butylbenzène	0,1357	0,1367	0,1192
n-decane	0,0507	0,0603	0,042
1,2,3-triméthylbenzène	4,8126	4,6713	4,7185
1,3-méthyl-i-propylbenzène	0,4282	0,4317	0,3759
1,4-méthyl-i-propylbenzène	0,1356	0,1373	0,119
2-3-dihydroindene	0,7716	0,6949	0,7694
I30	0,0588	0,069	0,0444
1,2-méthyl-i-propylbenzène	0,0331	0,0328	0,0291
1,3-diéthylbenzène	0,3494	0,3512	0,3068
1,3-méthyl-n-propylbenzène	1,0424	1,0512	0,9152
1,4-diéthylbenzène	0,7784	0,7839	0,6834
n-butylbenzène	0,9098	0,9173	0,7988
1,3-diméthyl-5-éthylbenzène	0,0644	0,635	0,565
1,2-méthyl-n-propylbenzène	0,3598	0,3575	0,3159
1,4, diméthyl-2-éthylbenzène	0,7513	0,7435	0,6596
1,3, diméthyl-4-éthylbenzène	0,7018	0,7089	0,6162
1,2, diméthyl-4-éthylbenzène	1,3164	1,3068	1,1557
I41	0,0974	0,1143	0,0735
1,2, diméthyl-3-éthylbenzène	0,3712	0,3613	0,3259
1,2,4,5-tetraméthylbenzène	0,7875	0,7703	0,6914
1,2,3,5-tetraméthylbenzène	1,1099	1,0822	0,9744
5-méthylindan	0,201	0,196	0,1792
I43	0,0298	0,0343	0,0206
4-méthylindan	0,0649	0,0633	0,0579
1,2-éthyl-n-propylbenzène	0,2089	0,2037	0,166
2-méthylindan	0,0122	0,0117	0,0109
1,3-méthyl-n-butylbenzène	0,4518	0,4407	0,3592
s-pentylbenzène	0,0171	0,166	0,0136
n-pentylbenzène	0,0125	0,0122	0,01
1t-M-2-(4-MP)cyclopentane	0,0557	0,0604	0,039
1,2-di-i-propylbenzène	0,0246	0,024	0,0178
1,4-di-i-propylbenzène	0,0332	0,0324	0,241
naphthaléne	0,3781	0,321	0,3476
n-decane	0,0507	0,0603	0,042
1,2,3-triméthylbenzène	4,8126	4,6713	4,7185

1,3-méthyl-i-propylbenzène	0,4282	0,4317	0,3759
1,4-méthyl-i-propylbenzène	0,1356	0,1373	0,119
2-3-dihydroindene	0,7716	0,6949	0,7694
I30	0,0588	0,069	0,0444
1,2-méthyl-i-propylbenzène	0,0331	0,0328	0,0291
1,3-diéthylbenzène	0,3494	0,3512	0,3068
1,3-méthyl-n-propylbenzène	1,0424	1,0512	0,9152
1,4-diéthylbenzène	0,7784	0,7839	0,6834
n-butylbenzène	0,9098	0,9173	0,7988
1,3-diméthyl-5-éthylbenzène	0,0644	0,635	0,565
1,2-méthyl-n-propylbenzène	0,3598	0,3575	0,3159
1,4, diméthyl-2-éthylbenzène	0,7513	0,7435	0,6596
1,3, diméthyl-4-éthylbenzène	0,7018	0,7089	0,6162
1,2, diméthyl-4-éthylbenzène	1,3164	1,3068	1,1557
I41	0,0974	0,1143	0,0735
1,2, diméthyl-3-éthylbenzène	0,3712	0,3613	0,3259
1,2,4,5-tetraméthylbenzène	0,7875	0,7703	0,6914
1,2,3,5-tetraméthylbenzène	1,1099	1,0822	0,9744
5-méthylindan	0,201	0,196	0,1792
I43	0,0298	0,0343	0,0206
4-méthylindan	0,0649	0,0633	0,0579
1,2-éthyl-n-propylbenzène	0,2089	0,2037	0,166
2-méthylindan	0,0122	0,0117	0,0109
1,3-méthyl-n-butylbenzène	0,4518	0,4407	0,3592
s-pentylbenzène	0,0171	0,166	0,0136
n-pentylbenzène	0,0125	0,0122	0,01
1t-M-2-(4-MP)cyclopentane	0,0557	0,0604	0,039
1,2-di-i-propylbenzène	0,0246	0,024	0,0178
1,4-di-i-propylbenzène	0,0332	0,0324	0,241
naphthalène	0,3781	0,321	0,3476
I45	0,0203	0,0234	0,014
-	0,0183	0,0211	0,0128
I48	0,0581	0,067	0,0402
1,4-di-n-propylbenzène	0,0402	0,0392	0,0292
A6	0,0333	0,0325	0,0242

-	0,0127	0,0146	0,0087
-	0,0177	0,0204	0,012
1,4méthyl-n-penthylbenzène	0,0203	0,0198	0,0147
I49	0,0508	0,0583	0,0325
1,2,3,4,5-pentaméthylbenzène	0,1299	0,1128	0,1033
1-méthyl-naphthalène	0,0673	0,0573	0,0554

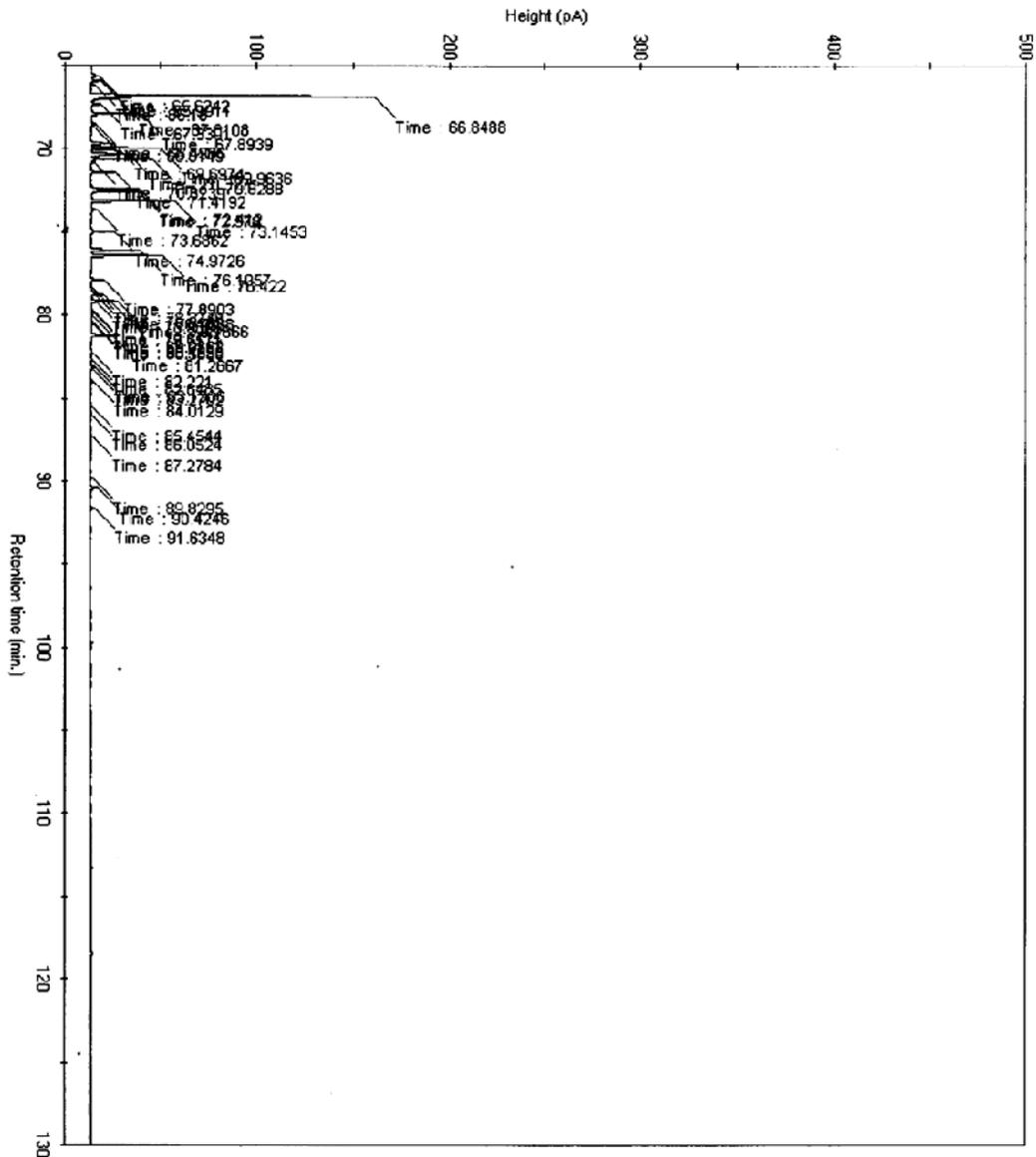


Figure 7 : chromatogramme du aromatiques lourds1/2

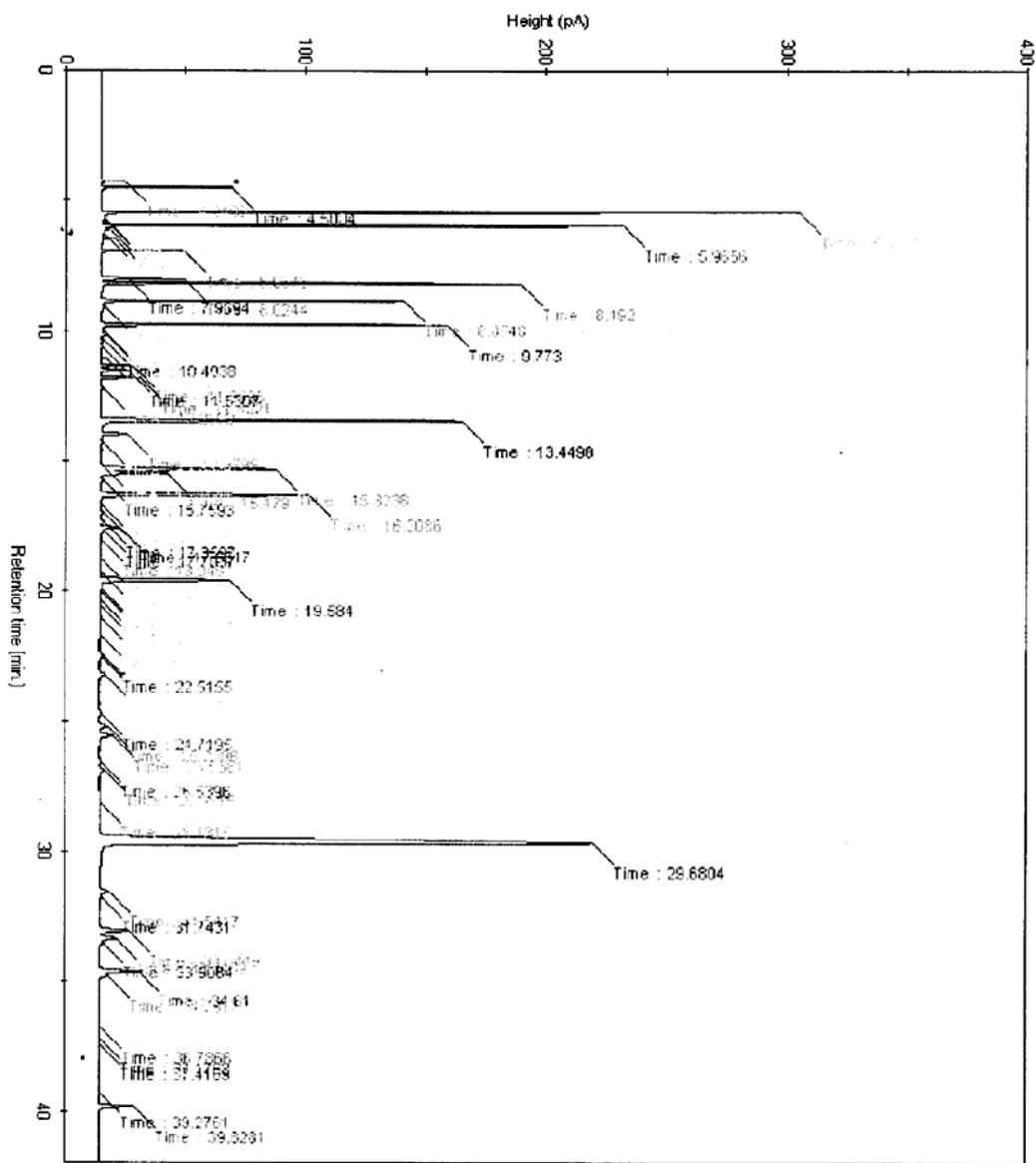


Figure 8 : chromatogramme du aromatiques lourds 2/2