

12/03

**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
**Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique**  
**Ecole Nationale Polytechnique**  
**Département de Génie Chimique**



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
Ecole Nationale Polytechnique

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

**Projet de Fin d'Etudes en vue de l'obtention  
du diplôme d'Ingénieur d'Etat en Génie Chimique**

**Thème :**

**SUBSTITUTION DU PLOMB PAR DES  
ADDITIFS OXYGENES DANS LES COUPES  
PETROLIERES**

**Proposé par :**  
Pr. C.E. CHITOUR

**Etudié par :**  
Atika ZAKNOUNE

**Encadré par :**  
Pr C.E. CHITOUR  
M<sup>me</sup> K. IBLAID

**Promotion : Juin 2003**

## REMERCIEMENT

**Ce travail entre dans le cadre des activités du laboratoire de valorisation des énergies fossiles de l'école nationale polytechnique, Il a été réalisé en collaboration avec le CRD/SH de Boumerdès, en grande partie dans le laboratoire huiles.**

Mes vifs remerciements accompagnés de toute ma gratitude a mon professeur et mon promoteur M<sup>r</sup> CHITOUR « directeur du laboratoire de valorisation des énergies fossiles » pour l'aide efficace qu'il m'a rendu, sa disponibilité et ses avis éclairés.

Je remercie également M<sup>me</sup> IBLAID pour avoir encadré ce sujet.

Mes reconnaissances vont particulièrement à M<sup>me</sup> A.MEFTI 'chargée de cours au département génie chimique' et M<sup>me</sup> F.MOHELLEBI 'maître de conférences' d'avoir voulu juger mon travail.

Je remercie M<sup>me</sup> F.MEZIANI 'maître de conférences' d'avoir accepté de présider le jury.

J'adresse un remerciement particulier à M K.SLIFI pour l'aide précieuse qu'il m'a apporté pendant tout la période de stage.

Je remercie M A.IBLIAD pour l'assistance matérielle qu'il m'a accordé.

## DEDICACES

A Mes très chers parents...

Témoignage d'affection et de grande reconnaissance, que dieu les garde pour moi

A la mémoire de ma défunte petite fleur

**KENZA**

Tu occuperas toujours la plus grande Place dans mon cœur et mes pensées

A la mémoire de mes deux petits frères  
LOUNIS et HAMZA

A mes sœurs, qui me sont très chères

A tous mes amis, en particuliers tous ceux que  
j'aime

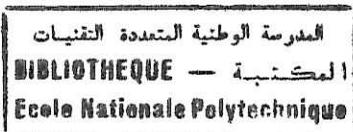
A toute ma promotion

A tous ceux qui ont participé de près ou de loin  
à la réalisation de ce travail

Je dédie ce présent travail

« La vie est une cote. Tant qu'on monte, on regarde le sommet et on se sent heureux ; mais lorsqu'on arrive en haut, on aperçoit tout d'un coup la descente, et la fin qu'est la mort. Ça va lentement quand on monte mais ça va vite quand on descend. On espère tant de choses, qui n'arrivent jamais d'ailleurs, puis on n'attend plus rien...que la mort »

# Sommaire :



<b>Introduction</b> .....	1
---------------------------	---

## Partie théorique

### Chapitre I : Procédés d'obtention des essences

1. Le reformage catalytique.....	3
2. L'isomérisation des paraffines.....	4
3. L'alkylation.....	5
4. Le craquage catalytique.....	5
Formulation des essences.....	5

### Chapitre II : Les spécifications des carburants « essences »

1. La masse volumique des essences.....	7
2. La volatilité.....	7
3. La viscosité.....	9
4. la couleur.....	9
5. La teneur en gomme.....	9
6. La teneur en soufre.....	9

### Chapitre III : Propriétés antidétonantes

1. Définition.....	10
2. Méthodes et techniques de mesure.....	10
3. Les indices d'octane 'recherche' et 'moteur'.....	12
4. L'indice d'octane route (IOR).....	12
5. Amélioration des indices d'octane en utilisant des additifs.....	12

### Chapitre IV : Les essences commerciales « consommations, caractéristiques, qualités »

1. La consommation des essences.....	13
2. Situation des essences en Algérie.....	15
3. Les différentes qualités d'essence.....	18

### Chapitre V : Le plomb et l'environnement

1. Introduction.....	20
2. Pourquoi met-on du plomb dans les essences ?.....	20
3. Mécanisme d'action des alkyles de plomb.....	21

## Chapitre VI : Les additifs oxygénés et leur utilisation pour essences

1. Introduction.....	23
2. Les éthers.....	23
3. Les alcools.....	29

### Partie expérimentale

1. Etudes des caractéristiques physico-chimiques des bases pour essences.....	37
2. Etudes des caractéristiques physico-chimiques des additifs oxygénés.....	38
3. L'influence des additifs oxygénés sur le plat format.....	39
4. L'influence des additifs oxygénés sur le naphta- $\Lambda$ .....	48
5. L'influence des additifs oxygénés sur les mélanges.....	57
« naphta-A – platformat »	
6. Interprétation des résultats.....	68

<b>Conclusion.....</b>	<b>80</b>
------------------------	-----------

## Résumé:

Le présent travail a pour objet l'étude de l'influence des additifs oxygénés sur les bases utilisées dans essences, et la contribution à la formulation d'essences super sans plomb qui respectent les nouvelles spécifications internationales.

Pour se faire nous avons utilisé comme additifs trois composés: l'éthanol, l'isopropanol et l'acétone, et comme bases: le naphta-A et le platformat de la raffinerie de Skikda.

Nous avons procédé à la préparation de plusieurs mélanges en utilisant ces bases, puis les caractériser et avoir quelques conclusion concernant le comportement de ces additifs sur les bases utilisées.

## ملخص:

الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير المضيفات الأوكسجينية على المواد الأساسية المستعملة في تركيب البنزين و كذا صياغة بنزين ممتاز بدون رصاص يحترم المقاييس الدولية. من أجل هذا استعملنا الإثانول، البروبانول-2 و الأسيتون كمضيفات أوكسجينية و كذا مواد أساسية متحصل عليها من مصفات سكيكدة. حيث قمنا بتحضير تركيبات انطلاقا من هذه المواد ثم عملنا على إيجاد خصائصها و استنتاج سلوك هذه المضيفات على المواد الأساسية

## Abstract

The aim of this research is the study of the influence of the oxygenated additives in the gasoline, and a contribution used in the formation of gasoline complying the inter methods specifications.

We have used as additives 03 components, and 02 bases.

We prepared several mixture with those bases, then we characterise them, and we get conclusions about the behaviour of the additives with the bases used.

**Mots clés :**

Ethanol, acétone, 2-propanol, distillation ASTM, NO, moteur CFR, analyse PIONA, platformat, naphtha-A, essence sans plomb, additifs oxygénés, MTBE, ETBE, TAME, indice de réfraction, TVR .

## Généralités

Les pétroles bruts sont des mélanges d'hydrocarbures qui ne peuvent être directement utilisés.

Pour séparer les différents constituants des pétroles, on procède industriellement des les premiers temps, par distillation fractionnée sous pression atmosphérique. On recueille ainsi, en haut de la colonne, un mélange gaz et naphta auquel on fait ensuite subir une seconde opération de distillation. Sous pression élevée, afin de séparer les essences des autres constituants.

Les essences ainsi obtenues ne répondent cependant pas encore aux besoins des consommateurs et doivent être soumises à d'autres traitements tels que le reformage ou le craquage qui visent essentiellement à augmenter leur indice d'octane.

Le reformage est une opération qui modifie la structure (et pas le nombre de carbones) des alcanes présents dans les essences légères issues de la distillation fractionnée des pétroles. Ceci s'effectue à haute température (500°C), sous pression élevée (20 bar) et souvent en présence d'un catalyseur. Les alcanes de départ, généralement linéaires, subissent ainsi différentes modifications structurales (isomérisation avec ramification, cyclisation....) Qui ont pour effet d'augmenter leur indice d'octane !

Le craquage consiste à transformer les alcanes lourds présents dans les huiles lourdes en produits plus légers par rupture des chaînes carbonées. Ces produits plus légers (généralement à 7 ou 8 atomes de carbone) entrent dans la composition des essences pour automobiles. L'essence est composée d'un mélange de plus de 200 hydrocarbures et contient aussi des traces, soit moins de 0,1% en volume, de composés organiques sulfurés, azotés et oxygénés provenant du pétrole brut ou des procédés utilisés pour le transformer en essence ; on ajoute aussi à l'essence d'autres produits chimiques ou additifs spéciaux afin d'en améliorer les performances.

L'essence est fabriquée de façon à répondre aux caractéristiques physiques énoncées dans les spécifications et les règlements plutôt qu'à une distribution spécifique des hydrocarbures. Les spécifications varient selon la saison et l'emplacement géographique, ce qui permet d'assurer une performance adéquate des moteurs et de répondre aux préoccupations environnementales.

Afin de respecter les spécifications au coût le plus bas possible, nous avons recours à des modèles informatiques permettant d'optimiser le mélange des constituants.

Pour qu'une essence soit de qualité, elle doit répondre à deux critères différents :

- Un critère énergétique : une essence doit, lors de la combustion, fournir une énergie suffisante au fonctionnement du véhicule.
- Cette combustion doit, en outre, se faire de manière très contrôlée, c'est-à-dire en empêchant tout risque d'auto inflammation (inflammation spontanée du mélange air-essence avant l'allumage) lors de la compression du moteur.
- Un critère écologique d'autre part : pour qu'une essence soit autorisée à la production, il faut que ses gaz d'échappement soient le moins polluants possibles.

Pour cela la réglementation en vigueur à divers endroit et dans diverses juridictions limite la qualité de composés volatiles, de composés aromatiques, d'oléfines et les composés sulfurés pouvant entrer dans la composition de l'essence.

Longtemps, pour améliorer l'indice d'octane des essences, étaient introduits dans les essences des corps à base de plomb, tels que le tetraméthylplomb, qui représentent un danger pour l'environnement et qui peuvent provoquer le saturnisme.

En outre, depuis quelques années, la législation limite les dégagements d'oxydes de carbone et d'oxydes d'azote par les pots d'échappement.

Les fabricants d'essence doivent aujourd'hui mettre au point des carburants susceptibles de rassembler toutes les qualités énergétiques et écologiques requises. Pour cela on préconise l'emploi des composés oxygénés tels que les alcools et les éthers comme adjuvant afin d'améliorer les indices d'octanes et réduire les émissions

# **PARTIE THEORIQUE**

## Chapitre I : Procédés d'obtention des essences

Nous allons dans ce qui suit donner brièvement les principaux procédés d'obtention des essences :

### 1- Le reformage catalytique :

Le reformage catalytique est, actuellement, l'unité de base pour la production des essences et constitue l'une des sources principales de l'hydrogène dans la raffinerie.

Les réactions chimiques qui interviennent sont des déshydrogénations naphténes et des déshydrocyclisations de paraffines pour obtenir des structures riches en aromatiques (aromatisation).

La charge principale du reformage traite également, si nécessaire, les essences issues des procédés de viscoréduction, de cokéfaction, d'hydroconversion, ainsi que les fractions « de cœur » des essences de craquage catalytique.

Le procédé moderne de reformage opère en génération continue des catalyseurs à basse pression (2 à 5 bar) et à haute température (510-530°C).

Les catalyseurs utilisés sont généralement composés d'alumine chlorée, imprégnée de platine. L'acidité de l'alumine chlorée favorise les changements de structure des molécules. La présence de platine facilite les déshydrogénations, qui conduisent aux composés aromatiques, ainsi que les hydrogénations, qui limitent la formation de coke.[7]

Tableau I.1 : Exemple de bilan de fonctionnement d'une unité de reformage catalytique

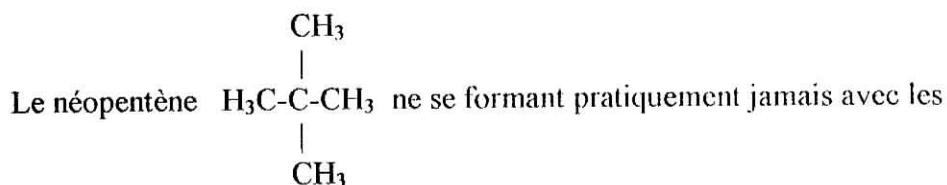
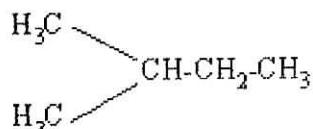
Charge		Effluents	
- Intervalle de distillation (°C)	80-120	Rendement (% masse)	
- Masse volumique (kg /dm. <sup>3</sup> )	0.742	H <sub>2</sub>	300
- Composition chimique (% vol)		C <sub>1</sub> +C <sub>2</sub>	375
n paraffine + isoparaffine	73	C <sub>3</sub>	3,50
naphène	15	i C <sub>4</sub>	1,75
aromatique	12	n C <sub>4</sub>	2,50
Souffre (ppm)	<0.5	C <sub>5</sub>	<u>85,50</u>
Azote (ppm)	<0.5	Total	100.00
Eau (ppm)	<4	Caractéristiques de reformage C <sub>5</sub> <sup>+</sup> :	
Oléfines (ppm)	<1	masse volumique (kg/dm)	0,810
		RON	102
		MON	92
		Taux en aromatique (% vol)	60
		Pression de vapeur (bar)	0.3

## 2. L'isomérisation des paraffines :

La réaction d'isomérisation permet de transformer, les paraffines normales à 5 et 6 atomes de carbone présentant de faibles indices d'octane, en isoparaffine présentant des indices d'octane plus élevés.[6]

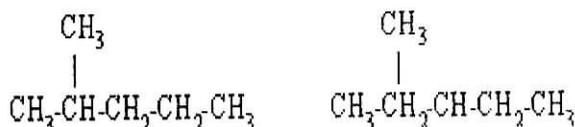
Les différents isomères obtenus sont les suivants :

- pour le n-pentane l'isopentane



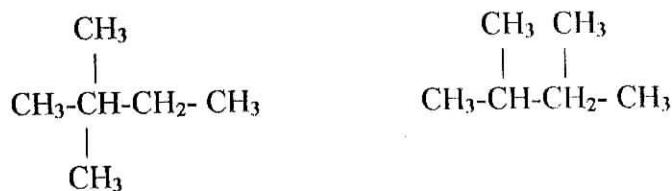
Catalyseurs couramment utilisés;

- Pour le n-hexane :  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ , on obtient :
- Les isomères monobranchés d'indice d'octane modeste de l'ordre de 75.



2- méthyle pentane      3- méthyle pentane

- Les isomères débranchés d'indice d'octane élevé supérieur à 90.

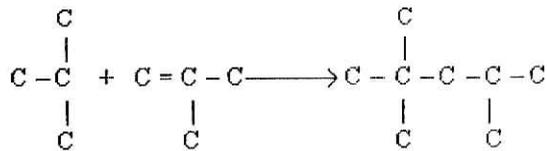


2,2 - diméthylbutane

2,3- diméthylbutane

### 3. L'alkylation

Le procédé d'alkylation consiste en une addition sur des oléfines légères, préférentiellement butènes, mais aussi propène ou pentène pour obtenir des isoparaffines de C<sub>3</sub> à C<sub>5</sub>, le schéma théorique est le suivant :



isobutane + isobutène

isooctane

La réaction est très exothermique, se déroule en phase liquide, à basse température (30°C) et sous une pression de l'ordre de 12 bar, les catalyseurs utilisés sont les acides forts, soit l'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), soit l'acide fluorhydrique (HF).

Les oléfines utilisées dans le procédé d'alkylation proviennent le plus souvent du craquage catalytique. Tandis que l'isobutane est issu des coupes C<sub>4</sub> de distillation directe du brut et du reformage catalytique.[6]

### 4-Le craquage catalytique (FCC) :

Les essences de craquage catalytique, et en particulier leurs parties légères, contiennent beaucoup de structures isomérisées aussi bien oléfines que paraffiniques, tandis que leurs fractions lourdes sont fortement aromatiques, les butanes, produits en grande quantité, sont également isomérisés dans de fortes proportions et la teneur en oléfine de la coupe C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> est importante. On trouve très peu de déoléfines et de structures polycycliques compliquées et les produits liquides lourdes sont en faible quantité. Ce sont là les traits principaux différenciant les produits de craquage catalytique et du craquage thermique. Ces différences de structure sont explicables par la théorie de l'ion carbonium (1) et (2) que nous allons examiner.[7]

- Dans le craquage catalytique, le doublet d'électrons qui lie les noyaux de deux atomes de carbone se sépare de telle sorte qu'un électron reste sur chaque noyau  $\text{C}:\text{C} \rightarrow \text{C}^\ominus + \text{C}^\ominus$
- Dans le craquage catalytique, le doublet reste sur le même noyau de l'atome de carbone et l'autre se charge d'électricité positive ; il y a ainsi formation d'un ion positif dit ion carbonium  $\text{C}:\text{C} \rightarrow \text{C}:\text{C}^+$ . Ce mode de rupture demande une énergie importante, température élevée de l'ordre de 500°C, une basse pression et la présence des donneurs de proton H<sup>+</sup> que sont les centres actifs du catalyseur.

### Formulation des essences

La formulation des essences est l'ensemble des opérations qui consistent à mélanger différentes bases de raffinerie pour obtenir, en quantité suffisante un produit final conforme aux spécifications requises. Parmi celles-ci les plus contraignantes concernent essentiellement les critères de volatilité et les indices d'octane. [1]

Le pool essence est constitué à partir d'un certain nombre de bases dont les nombres d'octane sont reportés dans le tableau suivant.

Tableau I.2 : Nombre d'octane des bases de carburants

Base	NOR	NOM
Butane	95	92
Isopentane	92	89
Essence légère	68	67
Reformat	95	86
Reformat lourd	113	102
Essence FCC	91	80
Alkylot	95	92
Isomérot		92

Le comportement d'un mélange pour les propriétés physico-chimiques (volatilité, indice d'octane), ne soit pas identique à celui que l'on pouvait prévoir par la loi d'additivité linéaire.

Concernant l'indice d'octane, pour tenir compte de ces écarts par rapport à l'idéalité, on introduit la notion de l'indice de mélange M. [8]

**Indice de mélange :**

Dans un système constitué de deux bases A et B, l'indice de mélange  $M_A$  du constituant A se calcul par la relation :

$$RON_{AB} = x M_A + (1-x) RON_B$$

où :  $RON_B$  : RON du constituant B ;

$RON_{AB}$  : RON du constituant AB ;

x : la fraction volumique du constituant A dans le mélange ;

## Chapitre II : Les spécifications des carburants « essences »

La masse volumique et la volatilité, exprimé par la courbe de distillation et la pression de vapeur, constituent les caractéristiques physiques des essences les plus importantes pour obtenir un fonctionnement satisfaisant du véhicule en toute circonstance.

### 1- Masse volumique des essences :

La masse volumique d'un carburant, à une température donnée, est le quotient de sa masse par son volume, elle est généralement mesurée à 15°C, au moyen d'un aéromètre (méthode iso 3675), elle s'exprime en kg/l, la masse volumique varie avec la température selon la relation :

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

Où T est la température en °C

Et  $\rho$  : la masse volumique respectivement à T°C et à 15°C, k est un coefficient numérique qui, pour les essences est proche de 0.00085. [1]

Le respect d'un certain intervalle de masse volumique dans une même catégorie de carburant est nécessaire pour une utilisation satisfaisante du véhicule. En effet, les constructeurs automobiles en tiennent compte lors de la mise au point des systèmes d'alimentation du moteur et choisissent en conséquence les débits des différents organes mécaniques. En suite, lors de l'utilisation réelle, une variation importante de masse volumique entre différents carburants pourrait perturber les réglages en modifiant la richesse de la charge. [5]

### 2- Volatilité :

La volatilité des carburants s'exprime par une ou plusieurs caractéristiques : courbe de distillation, pression de vapeur, plus rarement le rapport v/l.

#### a- Courbe de distillation :

Elle représente l'évolution de la fonction distillée en volume, à pression atmosphérique, en fonction de la température, dans un appareillage approprié (norme ASTM D85, et iso 3405).

Cette technique s'appelle fréquemment « distillation ASTM D86 ». on trace l'évolution de la température en fonction de la quantité distillée, en relevant :

- le point initial (PI) : au moment d'apparition de la première goutte de distillation.
- La température correspondant à différents pourcentages distillés (5%, 10°C, 20%, ..., 90°C, 95°C).
- le point final de distillation (PF) : ou moment où on recueille la dernière goutte de distillation.
- Le taux (en %) de pertes et éventuellement du résidu [1].

En pratique, ce sont les valeurs de E70 (c'est le point 70°C) et E100 qui font l'objet d'une attention particulière, elles doivent être comprises à l'intérieur d'une plage précise (par exemple en été, entre 15 et 45% pour E70, entre 40 et 65% pour E100).

Afin de permettre à la fois une mise en action à froid satisfaisant et un comportement à chaud acceptable.

Le point final des essences ne doit pas dépasser une valeur limite, fixée actuellement en Europe à 215°C. En effet la présence de fractions trop lourdes conduisant à une combustion incomplète et à un certain nombre d'encrassement de la chambre de combustion et accroissement de l'exigence en octane dilution du lubrifiant, usure prématuré du moteur. Le point final de distillation des essences se situe entre 170 et 200°C, donc assez loin de la valeur limite[8].

### **b- la pression de vapeur des essences :**

le critère retenu jusqu'à présent dans les spécifications, n'est pas la pression de vapeur vraie mais une grandeur associée appelée pression de vapeur Reid (PVR), elle est comprise généralement entre 0.55 et 1 atm pour les essences, les niveaux aux spécifications européennes sont indiqués dans le tableau (IV), il est nécessaire de respecter un seuil minimal et une valeur maximale, identique pour chaque type de carburant (essence, super) mais différents selon les saisons. En effet, la volatilité du carburant doit être suffisante pour assurer, par temps froid, le démarrage rapide et la mise en action satisfaisante du véhicule.

Inversement, lors de fonctionnement à chaud, il convient de limiter la volatilité afin d'éviter certains incidents.

Finalement, la tendance actuelle va, de plus de plus, vers une réduction de la pression de vapeur des essences. Ceci ne satisfait pourtant pas les raffineurs qui se voient contraints de limiter l'adjonction de fractions légères dans le «pool essence». Notons à ce sujet que chaque addition de 1% en masse d'une coupe C<sub>4</sub> (butane, butène) entraîne en moyenne, un accroissement de PVR de 50mbar. L'incorporation de certains alcools (méthanol, éthanol) provoque également une augmentation notable de PVR (150mbar environ pour une addition de méthanol de l'ordre de 18.50mbar pour la même quantité d'éthanol). On conçoit donc que, pour respecter les spécifications de volatilité. Les carburants alcoolisés doivent présenter une teneur limite en hydrocarbures légers.

Nous pensons avoir montré ici que la PVR des essences constitue une caractéristique déterminante de qualité, résultant d'un compromis délicat entre des exigences de performances des véhicules, d'optimisation de raffinage et de protection de l'environnement.[8]

### **c- Indice de volatilité :**

cette grandeur, souvent appelée fuel volatility index (FVI), s'exprime par la relation :

$$FVI = PVR + 7E70$$

Dans laquelle la pression de vapeur Reid, PVR, est en mbar et E70 en pourcentage (volume) distillé à 70°C.

Des essais réalisés sur véhicules ont montré que l'indice de volatilité ainsi défini exprime de façon satisfaisante le rôle du carburant dans le comportement à chaud du moteur (le Breton, 1984). Les spécifications ... que la valeur soit limitée respectivement à 900, 1000 et 1150 selon les saisons (été, printemps, hiver, automne). Les constructeurs automobiles, plus exigeants encore, demandent dans leur cahier de charge que FVI ne dépasse pas 850 en été.[8]

### 3- Viscosité :

Elle traduit la résistance qu'opposent les molécules à une force tendant à les déplacer les unes par rapport aux autres. Si, au sein d'un fluide, un élément de surface  $S$  glisse à la vitesse  $dV$  et en opposant la force résistance  $F$ , sur une couche de même superficie distante de  $dX$ , la viscosité dynamique absolue s'écrit :  $\mu = \frac{F}{S} \frac{dX}{dV}$

On utilise fréquemment la viscosité cinématique absolue, quotient de la viscosité dynamique par la masse volumique.  $\nu = \frac{\mu}{\rho}$ ,  $\nu$  [m<sup>2</sup>/s]. [8]

### 4- la couleur :

pour les produits légers, la couleur est un critère de la qualité du fonctionnement, elle est sans intérêt au point de vue fonctionnement du moteur, elle a cependant une importance commerciale indiscutable. La couleur d'un carburant s'examine par transparence par comparaison avec des verres étalons [12].

### 5-Teneur en gomme :

Les gommes sont les molécules considérées par oxydation et polymérisation des oléfines instables. Si leur teneur dépasse la spécification, elles risquent de former des dépôts très gênants et donc des problèmes dans le moteur. Les additifs antioxydants sont ajoutés dans les essences pendant leur formulation pour éviter ces problèmes.[13]

On distingue deux genres de gommes: actuelle et potentiel

### 6-Teneur en soufre :

Les composants sulfurés dans les produits pétroliers sont indésirables parce qu'ils diminuent le NO de l'essence et l'efficacité de l'action des additifs antidétonants (PTE), et ils ont des propriétés acides. Corrosives avec une odeur désagréable (H<sub>2</sub>S, R-SH, R-S-R', R-S-S- R'), trophane, throphène, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, obtenu pendant la combustion.[13]

## Chapitre III: Propriétés antidétonantes

### 1- Définition :

L'indice d'octane est la caractéristique essentielle des essences ou carburants utilisés dans les moteurs à allumage commandé improprement dénommés moteurs à explosion. Elle détermine la qualité de combustion du carburant et des conditions optimales d'utilisation et elle est étroitement associée à la notion de rendement. En effet, le rendement thermodynamique de cycle du moteur automobile croît lorsque l'on augmente le taux de compression. C'est à dire le rapport du volume du cylindre lorsque le piston est au point mort bas à celui correspondant au point mort haut. Mais il existe une limite supérieure à cet accroissement du taux de compression, limite au delà de laquelle le rendement décroît avec apparition d'un bruit de cognement métallique, appelé cliquetis (Knock). Sans entrer dans les détails, on peut trouver une explication relativement simple de ce phénomène, on analyse brièvement le mécanisme de combustion illustrée à la figure (III-1). En fonctionnement normal, c'est à dire sans cliquetis, la combustion du mélange air- essence, initié par l'étincelle de la bougie, se propage en ondes concentriques avec une vitesse d'avance du front de flamme de l'ordre de quelques mètres par seconde, le front de flamme en se développant comprime la partie encore non brûlée des gaz, en élevant sa température. Ces conditions de pression et de température élevée sont favorables à la formation de composés suroxygénés instables, appelés peroxydes. Lorsque leur concentration dans le mélange résiduel imbrûlé atteint une certaine valeur, ils se décomposent brutalement, provoquant une explosion ou détonation, caractérisée par une très grande vitesse de propagation de l'onde qui heurte la culasse et la tête du piston, avec la force et le bruit d'un coup de marteau.

Les conséquences de ce cliquetis sont d'ordre mécanique et thermique. La détonation engendre des efforts anormaux sur l'embellage du moteur et des piqûres sur la tête du piston. Mais, en général, les moteurs courants sont construits pour résister au cliquetis. Par contre, l'effet thermique est beaucoup plus grave. Le circuit de refroidissement n'est pas calculé pour éliminer la quantité de chaleur libérée brutalement par l'explosion.[5]

### II- Méthodes et techniques de mesure:

La résistance à l'auto inflammation, dans un moteur expérimental de laboratoire, conçu et installé spécialement pour cet usage. Il s'agit de mesures comparatives où le comportement du carburant s'exprime par un nombre sans dimension compris entre 0 et 100, avec une possibilité de d'extrapolation jusqu'à 120. Une échelle de référence est établie à partir de deux hydrocarbures, l'un propice au cliquetis, c'est le normal heptane, hydrocarbure paraffinique à sept atomes de carbone en chaîne droite, très détonant et affecté conventionnellement d'une valeur nulle pour l'indice d'octane, l'autre au contraire très résistant, c'est l'isooctane, le 2,2,4-triméthylpentane, isoparaffinique réfractaire à la détonation et affecté d'un indice d'octane égale 100.

**a- Méthodologie générale :**

Un carburant présente un indice d'octane  $x$  s'il se comporte, sur le moteur CRF, dans des conditions expérimentales rigoureusement définies comme un mélange binaire de  $x\%$  (volume) d'isooctane et  $(100-x)\%$  de n-heptane. Le principe de cette méthode consiste à accroître le taux de compression jusqu'à une valeur  $\varepsilon_0$  correspondant à l'obtention du cliquetis ;  $\varepsilon_0$  est encadré par deux valeurs  $\varepsilon_1$  et  $\varepsilon_2$  relevée avec deux systèmes binaires heptane – isooctane de compositions voisines. L'indice d'octane est calculé par interpolation linéaire en déterminant le mélange de référence qui présente exactement le même comportement que le carburant testé.[1]

**b- Carburant de référence :**

Ce sont les mélanges binaires de n-heptane et d'isooctane. Ces systèmes sont appelés *carburants primaires*, en anglais, primary reference fuel (PRF). Nous utilisons très fréquemment la notion PRF suivie d'un nombre indiquant l'indice d'octane, par exemple : le RFP 95 sera, par définition, un mélange de 95% (vol) d'isooctane et 5% (vol) de n-heptane.

Nous avons fréquemment interrogé sur les raisons qui ont incité nos prédécesseurs à choisir comme produits de référence. Un hydrocarbure en  $C_7$  et l'autre en  $C_8$ , alors que la logique apparente eût voulu qu'ils retiennent deux composés à même nombre d'atomes de carbone par molécule. La réponse c'est que ces deux hydrocarbures présentent des températures d'ébullition presque identiques. Ce qui permet d'exclure, dans leurs comportements très différent sur moteur, l'intervention des paramètres d'ordre physique comme la vaporisation.[1]

**c- Moteur CRF :**

C'est un moteur monocylindrique expérimental, très robuste afin de résister sans incidents à un cliquetis prolongé. C'est en 1930 que la coopérative Fuel Research établit les plans et met en service ce moteur expérimental à taux de compression variable par déplacement du fond du cylindre [annexe ] en donne le schéma et montre le principe de son fonctionnement.[6]

**d- Détermination de l'indice d'octane par la chromatographie en phase gazeuse :**

Le calcul de l'indice d'octane à partir de la composition chromatographique des mélanges d'hydrocarbures du type essence a fait l'objet de nombreuses recherches.

Afin de calculer l'IO, les hydrocarbures sont alors rassemblés en 31 groupes. L'indice d'octane est calculé par une somme de type :

$$IO = \sum KiCi$$

$C_i$  : sont les concentrations en % massique de constituants individuels ou rassemblés par groupe et  $K_i$  : des coefficients déterminés expérimentalement. [15]

### 3- Les indices d'octane "Recherche" et "Moteur" (research, motor)

Il existe deux procédures normalisées : la méthode "Recherche" ou F1 (ASTM D2699) et la méthode "Moteur" ou F2 (ASTM D2700). Les indices correspondants sont désignés par les symboles RON (Research Octane Number) et MON (motor octane number) que nous adoptons définitivement ici. Chaque méthode se caractérise par des conditions expérimentales spécifiques, tandis que la technique de détermination proprement dite est la même dans les deux cas.

La distinction entre ces deux procédures porte essentiellement sur les conditions de fonctionnement du moteur CFR, le régime de rotation, la température d'admission et l'avance à l'allumage. Ainsi lors de la détermination du RON, le moteur CFR fonctionne à 600tr/min, avec une avance à allumage fixe (13°V) et sous réchauffage du mélange carburé. Le MON correspond à un régime de rotation de 900tr/min, une avance à allumage variable de (14 à 26°V) avec le taux de compression et une température du mélange carburée 149°C.

La richesse est réglée dans chaque cas pour obtenir l'intensité maximale du cliquetis. Les deux indices d'octane permettent donc d'estimer la résistance à l'auto inflammation d'une essence. Plus les indices d'octanes sont élevés, plus le constructeur automobile augmente le taux de compression et optimise le déroulement de la combustion sans risque de cliquetis.

La plupart des essences classiques présentent un RON compris entre 95 et 99, tandis que MON se situe, le plus souvent, entre 85 et 89, plus précisément, la différence RON-MON est également proche de 10 points.[1]

### 4- L'indice d'octane route (IOR):

Ces indices sont obtenus en réalisant, sur un moteur de série, l'identité de comportement entre le carburant teste et un mélange binaire isooctane n-heptane de composition bien définie : c'est précisément cette composition qui indique la valeur de l'IOR. Le mot « route » rappelle qu'à l'origine : l'IOR était déterminé sur route ou sur piste. On opère maintenant de préférence sur châssis dynamométrique, ou encore au banc d'essai.[1]

### 5- Amélioration des indices d'octane en utilisant des additifs:

Des études ont montré qu'une économie de 2% de carburant pouvait être obtenue, sans modification de moteur, pour chaque accroissement d'un point de l'indice d'octane. Une augmentation de taux de compression de moteur, accompagnée de l'accroissement de l'indice d'octane nécessaire, pourrait permettre une efficacité encore plus grande. Sur ce point, les fabricants de voitures américains poussés par les standards Corporate Average Fuel Economy (CAFE) pourrait recommander un indice d'octane plus élevé et/ou modifier le taux de compression. Un indice d'octane plus élevé semblait une solution favorable à la fois du point de vue économie d'énergie et environnement.

En prenant en compte l'essence reformulée américaine, un indice d'octane plus élevé obtenu par une plus forte concentration en additif oxygéné (éther, alcool,.....acétone). En Europe, où un indice d'octane élevé est d'usage, les éthers permettaient aussi le remplacement de certains aromatiques et d'oléfines légères, sans pénalité pour l'indice d'octane.[14]

## Chapitre IV : Les essences commerciales « consommations, caractéristiques, qualités »

### 1. La consommation des essences :

Les essences auto sont les produits pétroliers les plus consommés (en volume), ils sont les carburants des moteurs dits à allumage commandé qui équipent les voitures de petite taille, voitures particulières ou « petits » utilitaires.

Dans certains pays (Etats-Unis en particulier) la quasi-totalité des véhicules particuliers et une partie importante des véhicules utilitaires fonctionnent à l'essence. Dans d'autres pays (en Europe par exemple) une part importante des véhicules particuliers est équipée de moteurs diesel. Les consommations relatives d'essences auto vont donc largement fluctuer d'un pays à un autre.

#### a. La demande de carburants automobiles :

La demande d'essence auto représente environ 23% de la demande totale de produits pétroliers.

Le tableau IV.1 représente la consommation d'essence auto en 1997 de différentes régions.

**Tableau IV.1 Consommation d'essence auto en 1997 (source : CPDP)**

	Essence auto	
	(Mt)	(% demande totale)
Etats-Unis	345,0	42
Allemagne	30,0	23
France	14,6	17
Royaume-Uni	22,2	29
Italie	17,7	21
Espagne	9,0	18
Japon	40,7	18

Le marché des essences auto s'est particulièrement développé aux Etats-Unis. Ce seul marché représente près de 45% du marché mondial. Les essences auto représente le carburant de transport individuel.[9]

#### b. Le parc de véhicules automobiles :

Le premier facteur de la consommation de carburant automobiles est le niveau de développement économique d'un pays. Ceci conditionne le nombre de voiture par habitant.

Le développement du parc automobile est donc un moteur fondamental de la croissance pétrolière. C'est un marché captif pour les produits pétroliers. Les carburants de substitution sont plus chers à fabriquer (éthanol par exemple) où entraînent des adaptations coûteuses du véhicule. Certes, pour des raisons de protection de l'environnement carburants de substitution ou véhicules alternatifs pourront être encouragés. Mais, il est clair que les carburants auto d'origine pétrolière continueront à satisfaire l'essentiel de la demande de transports dans les prochaines années.

Le parc de véhicules automobiles dans le monde s'est développé à un rythme soutenu sur les 20 dernières années. Le parc d'automobile des Etats-Unis qui représentait plus de la moitié du parc mondial jusqu'en 1960 en représente encore 30%. Si l'on ajoute le parc européen on constate que plus de 70% des véhicules circulent en Amérique du Nord et en Europe Occidentale (Fig.IV.1)

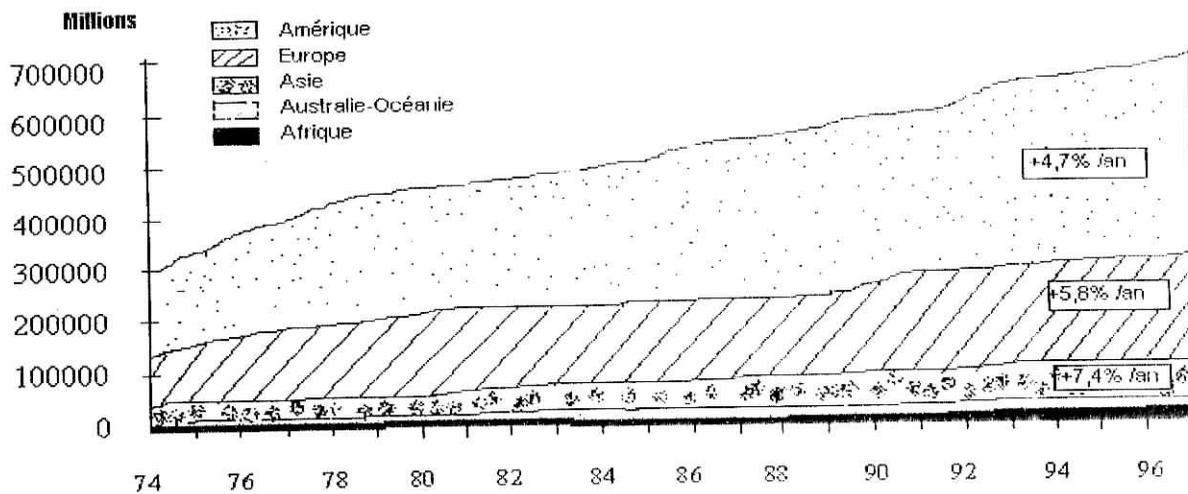


Figure IV.1 Parc mondial de véhicules automobiles (véhicules particuliers et utilitaires) (d'après CPDP)

Mais la croissance du parc automobile se fera désormais surtout dans les pays en voie de développement, notamment en Asie. Certains pays du sud-est asiatique approchent des niveaux de revenus pour lesquels la croissance du parc est la plus élevée. Certaines études prévoient ainsi en 2020 un parc automobile des pays en développement de taille équivalente au parc automobile actuel des pays de l'OCDE.[9]

**c. Consommation des carburants automobiles revenus et prix :**

La consommation de carburants automobiles, à l'évidence, augmente avec le revenu par habitant. Une richesse supérieure signifie un nombre de véhicules plus important. L'augmentation de la consommation de carburants dans le temps est cependant moins rapide que l'augmentation du parc de véhicules car les consommations unitaires diminuent. Ainsi, en un peu plus de 20 ans, la consommation moyenne des véhicules automobiles a été réduite de 25% en France et plus de 40% aux Etats-Unis. L'augmentation des prix consécutive aux deux chocs

pétroliers. La consommation américaine de carburant n'a dépassé son niveau de 1978 qu'en 1994.

L'élasticité au prix : En cas de hausse des prix, à court terme, les automobilistes réduisent peu leurs déplacements et donc leur consommation. Cependant, lors du renouvellement de leur véhicule. Ils seront plus attentifs au critère de consommation, incitant ainsi les constructeurs à construire des voitures plus économes.

A moyen terme, il y a donc une élasticité négative des consommations au prix. Ainsi une hausse des taxes peut se traduire par une baisse des volumes vendus et donc taxés ce qui atténue pour l'Etat l'effet de l'augmentation du niveau de fiscalité.[9]

## 2. Situation des essences en Algérie :

Une étude a été faite pour établir la situation des essences sur le marché national, ce dernier a connu une évolution constante jusqu'en 1985, la croissance a commencé à diminuer à compter de cette année en raison principalement de la récession économique et également de l'augmentation des prix. A partir de 1994 et jusqu'à 1998 la demande n'a cessé de décroître.

La décision de formuler des essences sous plomb a été prise par NAFTEC au début des années 1990 afin de s'aligner sur la technologie de raffinage et s'adapter à la demande en produits des marchés extérieurs, et aux nouveaux véhicules en circulation.

Par conséquent, et en application des décisions arrêtées par le gouvernement le 2 décembre 1998, NAFTAL a introduit la commercialisation de l'essence sans plomb. Par sa vocation à la mission, NAFTAL devait répondre à une demande existante, et ce, par la mise à disposition des usages qui importent des véhicules munis de pots catalytiques ou des touristes, des points de vente d'essence sous plomb. La distribution et la commercialisation du super carburant sans plomb par NAFTAL ont débuté d'une manière effective à partir de janvier 1999.

Des mutations s'opèrent sur le parc automobile national avec une tendance vers un rajeunissement rapide. Il est certain que la demande est marginale mais elle pourrait croître si des éléments d'intérêts apparaissent dans la commercialisation de ce produit. Pour ce faire, un plan d'action a été élaboré, visant à tisser progressivement un réseau de points de vente pour la commercialisation du super carburant sous plomb, ainsi 48 stations, réparties le long de la bande Nord du territoire ont été dotées d'une installation de distribution de l'essence sans plomb.

Par ailleurs, des actions sont en réalisation, en amont, NAFTAL a élaboré une procédure technique pour la préparation d'une installation de distribution de l'essence sans plomb. En aval, NAFTEC a lancé des études de simulation pour appliquer des modèles technico-économiques ayant comme objectifs :

- L'élimination progressive du plomb jusqu'à 2005.
- L'élimination totale du plomb dans les essences de 2005 à 2012.
- L'adoption des normes européennes pour tous les carburants auto au delà de 2012.

Donc les principales spécifications qui auront à changer dans le future sont :

- L'élimination du plomb.
- La réduction de la teneur en soufre.
- La réduction de la teneur en benzène.
- La réduction de la teneur en aromatiques.
- La limitation de la teneur en oléfines.
- La réduction des produits oxygénés.

Actuellement, la base principale pour la fabrication des essences au niveau des raffineries NAFTEC, est le réformat qui contient 70% d'aromatiques et jusqu'à 5% de benzène. Mais le problème qu'à rencontré NAFTEC est la difficulté de satisfaire le marché intérieur en essence sous plomb, et l'impossibilité de produire de l'essence conforme aux spécifications EURO 2005 (1% benzène et 35% aromatique).[12]

**Tableau VI.5 Spécifications des essences commerciales en Algérie (2002)[12]**

Caractéristiques	Méthodes			Essence normale	Essence super
	AFNOR	ASTM			
Densité à 15/4 °C	T60 101	D1298	160	0,710 min-0,740max	0,73min-0,76max
Distillation	M 07002	D 86	123		
10% vol °C				45min - 60max	45min - 60max
50% vol °C				75min - 100max	110max
point final °C				160min - 195max	170min - 205max
TVR (bar)					
1-11 au 31-03				0.8max	0.8max
1-04 au 31-10				0.65min	0.65min
Nombre d'octane « Research method »	M07 026	D908	237	91 mini	98 mini
Doctor test	M07 029	D484	30	Négatif	Négatif
Teneur en soufre %pds	M07 031	D1266	107	0,01max	0,01max
Gammes actuelles mg/100ml	M07 004	D381	131	2max	2max
Corrosion Cu (3h à50 °C)	M07015	D130	154	1a	1a
Teneur en plomb (gr/litres)	M07014	D526	96	0,40 max	0,40 max

**Tableau VI.6 : Caractéristiques des carburants de référence européenne[2]**

Caractéristiques	Limites jusqu'en 2000		Limites après 2000	
	Minimales	Maximales	Minimales	Maximales
Masse volumique à 15 °C (kg/dm <sup>3</sup> )	0,748	0,762	0,748	0,762
Pression de vapeur Raid (bar)	0,56	0,64	0,56	0,60
Distillation (%)				
PI	24	40	24	40
10% vol distillés	42	58		
50% vol distillés	90	110		
90% vol distillés	165	180		
PF	190	215	190	215
Résidu (%vol)		2		
E100%			49	57
E150%			81	87
Composition chimique (%vol)				
Oléfines	20	8		14
Aromatiques	45	29		41
Benzène	5			2
Stabilité à l'oxydation (min)	480			
Gammes actuelles (mg/100ml)		4		
Corrosion à la lame de cuivre à 50°C		12		
Teneur en soufre (%masse)		0,04		0,015
Teneur en plomb (g/lètre)		0,005		0,005
Teneur en phosphore (g/lètre)		0,0013		
Indice d'octane Recherche	95		95	
Indice d'octane Moteur	85		85	

En récapitulant, on constate que les spécifications des essences en Algérie n'ont pas beaucoup évolué si ce n'est la tendance à la diminution de la teneur en plomb (à 0,15 g/l). Elles ne sont pas conformes aux spécifications internationales et notamment ce qui concerne le respect des teneurs en plomb, aromatiques, benzène.

Pour s'aligner au même niveau que les pays développés, une mise à niveau de l'outil de raffinage algérien s'avère nécessaire.

### 3. Les différentes qualités d'essence :

#### a. Des indices d'octane très différents :

D'un pays à l'autre, les qualités d'essences vendues peuvent varier sensiblement. Ces variations tiennent à des habitudes ou à des contraintes souvent anciennes. A titre d'exemple on soulignera, sans y attacher trop d'importance, que la France et l'Italie avaient une tradition de fabriquer des véhicules de faible taille équipée de petits moteurs à haut taux de compression pour favoriser les performances recherchées par les conducteurs latins. Ces moteurs requièrent un indice d'octane élevé (essence « super »). A l'inverse, en Allemagne, les véhicules étaient en moyenne plus importants et équipés de moteurs de plus forte cylindrée pouvant se contenter d'un indice d'octane plus faible (essence « ordinaire »). De même, aux Etats-Unis la taille élevée de véhicules et les limitations de vitesse conduisent la majorité des automobilistes à utiliser des essences d'indice d'octane recherche 92 environ.

- En Europe les principales qualités d'essence sont :
  - L'essence dite super plombée, d'indice d'octane recherche 96 au 97 selon les pays. C'était l'essence de référence il y a une dizaine d'années. La teneur en plomb est désormais limitée à 0,15 grammes par litre. Les volumes vendus sont en diminution rapide du fait de l'installation de pots catalytiques sur la plupart des automobiles pour réduire les émissions polluantes (chapitre V).
  - L'essence sans plomb d'IOR 95 appelée Eurosuper. C'est l'essence de référence en Europe puisque, depuis 1993, les moteurs des véhicules à essence sont réglés pour pouvoir utiliser ce carburant.
  - L'essence sans plomb d'indice d'octane 98 dite parfois super plus. Cette essence permet à des véhicules anciens, équipés de moteurs réglés pour fonctionner avec un carburant d'indice d'octane recherche 98, d'utiliser un carburant sans plomb.
- En Allemagne on trouve un carburant sans plomb d'IOR 92.
- Aux Etats-Unis, c'est la moyenne des indices d'octane recherche et moteur (R+M/2) qui est la référence. La majorité des ventes consiste en essences d'indice 87.
- Dans de nombreux pays (Japon en particulier) l'IOR moyen de l'essence vendue est de l'ordre de 90-92.
- Pour mémoire, on trouve encore dans certains pays des essences à très faible indice d'octane (de l'ordre de 80IOR).

**b. Les Etats-Unis : essence « oxygénée », essence reformulée :**

Aux Etats-Unis les problèmes de pollution ont atteint des niveaux critiques dans certaines régions :

- Dans les zones dites CO non attainment area-zones où les concentrations en CO dépassent les seuils jugés acceptables, l'essence doit être oxygénée pendant certaines périodes de

l'année. Ceci est obtenu par ajout de composants contenant des atomes d'oxygène, éthanol ou MTBE par exemple.

- Dans les zones dites ozone non attainment area-zones où les concentrations en ozone dépassent les seuils jugés acceptables, le raffineur doit démontrer que l'essence qu'il produit génère moins de polluants que l'essence de référence qu'il produisait-il y a quelques années. Ceci se fait à l'aide de modèles mathématiques qui, à partir de la composition de l'essence, déterminent les émissions polluantes.

L'essence répondant à ces contraintes est dite « reformulée ».

La « reformulation » des essences se traduit par une diminution de la tension de vapeur, une diminution de la teneur en benzène et en aromatiques, un contrôle des teneurs en oléfines. Actuellement les ventes d'essences reformulées représentent 25 à 30% des ventes totales d'essences aux Etats-Unis.

**c. Europe : le programme « AutoOil » :**

Pour étudier les moyens les plus adaptés à une amélioration de la qualité de l'air en particulier dans les villes, la consommation européenne, Europa « l'association des pétroliers européens » et l'ACFA « l'association des constructeurs européens d'automobiles » ont lancé un

vaste programme de recherche sur l'impact, des caractéristiques des carburants et des moteurs sur les émissions de produits considérés comme polluants.

Il apparaît très probable que seront prochainement rendues obligatoires pour les essences :

- une réduction de la teneur en benzène.
- une réduction de la teneur en soufre.
- et sous doute les limitations sur les teneurs en oléfines et en aromatiques

ainsi que sur les teneurs en produits légers.[2]

## Chapitre V : Le plomb et l'environnement

### 1-Introduction :

Effet de serre, fonte de glaciers, destruction de la couche d'ozone, smog, extinction d'espèces, tout semble montrer que la terre est malade. Dans cet état de chose il faut s'appliquer à trouver des solutions au problème écologique qui est devenu en espace de quelques années un puissant facteur de l'évolution de nos modes de protection, de nos modes de consommation, bref de nos mode de vie.

Ainsi, les questions de l'environnement sont prises en compte de plus en plus par les Etats et les communautés internationales.

L'usage de l'automobile entraîne incontestablement une pollution de l'air, en raison de rejet de certains constituants nocifs des gaz d'échappement à l'atmosphère et surtout dans les milieux urbains. Ceci constitue un risque permanent sur la santé de la population, dégrade les sources biologiques et les systèmes écologiques.

Les principaux polluants contenus dans les gaz d'échappement des véhicules à essence sont : le monoxyde de carbone (CO), les hydrocarbures imbrûlés et les oxydes d'azotes (NO<sub>x</sub>), outre les polluants gazeux qu'on a cité, il y a lieu d'ajouter la présence d'un polluant extrêmement dangereux « le plomb ».

### 2- Pourquoi met-on du plomb dans les essences ?

Par les opérations classiques de traitement des pétroles en raffinerie, il est impossible de produire économiquement des carburants ayant un indice d'octane élevé. Dès 1922, les laboratoires de la Général Motors aux Etats-Unis avaient découvert que l'addition en faibles doses à l'essence de certains composés organo-métalliques (Fer, plomb, étain, aniline, sélénium) avait la vertu d'inhiber la formation des peroxydes et de retard de détonation des carburants. Après avoir fait des essais avec le fer pentacarboxyle dont la combustion donne malheureusement des oxydes de fer abrasifs. On n'a finalement retenu que le plomb tétraéyle  $Pb(C_2H_5)_4$  (teneur limite 6/ 10000 en volume) et le plomb tétraméthyle  $Pb(CH_3)_4$  (teneur limite : 4,1/ 10000 en volume) on le mélange des deux (teneur limite : 0,64g de plomb métal par litre).

Le plomb tétraéthyle est un liquide tonique de densité 1,66, insoluble dans l'eau, ayant un point d'ébullition de 200°C environ. Il n'est pas ajouté à l'état pur, mais sous forme d'un mélange fabriqué et distribué par Ethyl Fluide, dont la composition est donnée au tableau V.1. Le plomb tétraméthyle est un composé plus léger dont l'action est plus sensible sur les fractions légères de l'essence, ce qui permet un meilleur équilibrage de l'octane le long de la courbe de distillation.[13]

Tableau V.1: *liste*

	Aviation (% en poids)	Automobile (% en poids)	Densité	Points d'ébullition (°C)
Plomb tétraméthyle	6,41	61,48	1,660	200
dibromure d'éthylène	35,30	17,86	2,175	131,7
dichlorure d'éthylène	-	18,81	1,245	83,7
Pétrole et colorant	3,89	1,85	0,800	-
	-	-		
Mélange éthyle fluid	100,00	100,00	1,745 (aviation) 1,985 (automobile)	

L'addition de dichlorure et de dibromure d'éthylène permet l'élimination du plomb sous forme de dichlorure et dibromure de plomb volatil dans les gaz d'échappement ; il se forme toujours cependant un peu d'oxyde de plomb non volatil qui est la cause de certains ennuis, tels que : dépôts dans la chambre de combustion pouvant provoquer l'auto-allumage du mélange carburé, dépôts à l'échappement sur les tiges des soupapes avec risque de blocage, dépôts sur la tête des soupapes qui, en se détachant, peuvent se loger entre la soupape et son siège et provoquer la destruction de la soupape par coup de chalumeau. Le constructeur remédie à ces effets en utilisant par exemple des soupapes tournantes, mieux refroidies et élaborées dans une nuance d'acier ayant un meilleur tenu à chaud.

D'autre part, le point d'ébullition de 200°C du plomb tétraéthyle le classe parmi les fractions les plus lourdes de l'essence dans lesquelles il va s'accumuler. En cas de mauvaise vaporisation, les gouttelettes liquides dans la veine carburée ne sont pas réparties d'une manière égale entre les cylindres, de sorte que la teneur en plomb peut varier dans de fortes proportions d'un cylindre à l'autre, provoquant ainsi un certain déséquilibre.

Enfin, le gain d'octane obtenu par addition du plomb n'est pas proportionnel à la quantité ajoutée. Ce sont les premiers centimètres cubes qui ont le plus d'effet ; au-delà d'une certaine teneur ; l'indice d'octane n'augmente plus. La courbe d'augmentation du nombre d'octane en fonction de la quantité de plomb définit la susceptibilité au plomb du carburant. Cette susceptibilité dépend de la teneur en soufre et en oléfines faibles. La figure V.1 présente quelques courbes de susceptibilité au plomb des diverses bases de raffinerie.[5]

### 3. Mécanisme d'action des alkyles de plomb

Les alkyles de plomb exercent un effet inhibiteur sur les réactions d'oxydation des composés organiques et contribuent ainsi à allonger le délai d'auto-inflammation. Le processus de propagation normale de la flamme n'est pas modifié, tout au moins dans la limite de précision des observations effectuées sur moteur.

La substance active est un des oxydes de plomb ( $\text{PbO}$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ), plus vraisemblablement  $\text{PbO}$ , résultant de la décomposition chimique du composé organo-métalliques.  $\text{PbO}$  provoque la désactivation des radicaux libres, principalement du type  $\text{OH}$ , qui interviennent dans la propagation et la ramification des chaînes, lors de l'oxydation précédant l'auto-inflammation.

Il n'a pas été possible de déterminer exactement si l'inhibition se produit en phase hétérogène, c'est-à-dire au contact de fines particules de  $\text{PbO}$  solides dispersées dans la masse gazeuse ou au contraire en phase homogène, avec intervention de  $\text{PbO}$  à l'état vapeur.

Quoi qu'il en soit, le mécanisme global de désactivation peut être décrit par des réactions du type :



Selon ce schéma simplifié, chaque molécule de  $\text{PbO}$  capte deux radicaux  $\text{OH}$ , alors qu'au cours d'une ramification classique, un radical  $\text{OH}$  contribue à en générer trois autres. Il convient de noter ici que divers oxydes de métaux autres que le plomb pourraient exercer a priori le même type d'inhibition.

Le tableau V.2 présente quelques caractéristiques physiques du PTE et PTM.

**Tableau V.2 : Caractéristiques physiques du PTE et PTM [2]**

Caractéristiques	PTE	PTM
Formule	$\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$	$\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$
Masse volumique à 20°C (Kg/Litre)	1,650	1,995
Point d'ébullition (°C)	198,9	110,0
Pression de vapeur (mbar) à 15°C	0,22	23,3
à 50°C	2,80	133,0
Point de congélation (°C)	-130,2	-30,3
Indice de réfraction $n_D^{20}$	1,520	1,512
Masse moléculaire (g/mol)	323,5	267,4
Métal contenu (%masse)	64,06	77,51
Métal contenu par ml (g de Pb)	1,057	1,546

## Chapitre VI : Les additifs oxygénés et leur utilisation pour essence

### Introduction :

L'environnement est devenu ces dernières années un sujet brûlant, en raison de la détérioration du milieu naturel par une pollution sans cesse croissante.

Les rejets gazeux de CO, NO<sub>x</sub> et d'hydrocarbures imbrûlés dans l'atmosphère ainsi que la teneur en plomb des essences, tous deux sources de pollution, ont donc fait l'objet de réglementations de plus en plus sévères de la part des pouvoirs publics.

Une solution partielle a été trouvée pour les rejets gazeux par des traitements limitant les teneurs en CO et NO<sub>x</sub> grâce à l'incorporation de catalyseur de post combustion dans les lignes d'échappement des voitures.

Cependant, l'utilisation du pot catalytique est lié à la suppression du plomb, car c'est un poison pour les catalyseurs, qui ne peuvent, par conséquent, fonctionner durablement qu'avec une essence sans plomb. Ce n'est donc pas exclusivement la nocivité du plomb sur la santé qui est mise en cause, mais celle des trois polluants dégagés par la combustion de l'essence.

Parmi les produits à même d'être substitués aux hydrocarbures et remplaçant le plomb pour la constitution des essences, les composés oxygénés occupent une place prépondérante à cause de leurs caractéristiques favorables à la combustion dans les moteurs, ils sont susceptibles d'être mélangés aux hydrocarbures constituant des carburants habituels, en conservant à ceux-ci toutes leurs qualités. Ils peuvent comporter un seul composé ou plusieurs en mélange. Ce sont par exemple des alcools, (méthanol, éthanol, butanol...), des éthers (MTBE, ETBE,.....), ou encore des solvants comme l'acétone.

### 1. Les éthers :

Les éthers sont les principaux composés oxygénés utilisés dans les essences, parce que leurs propriétés physiques sont proches de celles des hydrocarbures. En plus de leurs indices d'octanes élevés, il a été établi que les éthers permettent un contrôle des émissions de CO, et par conséquent sont un constituant clé pour la production de RFG. Le MTBE est pratiquement le seul éther fabriqué dans le monde entier. Il est formé par la réaction de méthanol avec l'isobutène en présence d'un catalyseur acide (résine échangeuse d'ions). Le TAME est entrain d'obtenir un succès croissant grâce à sa faible TVR et parce qu'il élimine les isoamylènes qui ont une très grande réactivité photochimique.

Dans le tableau VI.1 sont rassemblées quelques caractéristiques comparées de MTBE, ETBE, TAME.

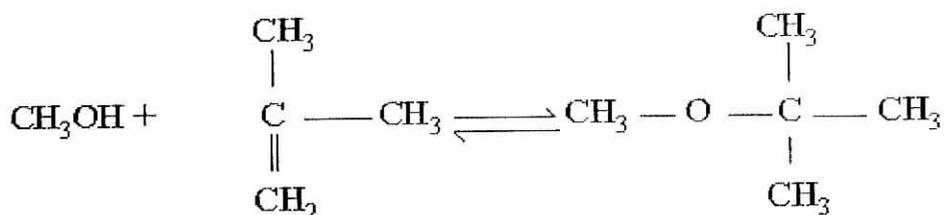
**Tableau VI.1 Caractéristique comparées des différents produits organiques oxygénés.**

Caractéristiques	MTBE	ETBE	TAME
Formule globale C <sub>x</sub> H <sub>y</sub> O <sub>z</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O
Masse volumique à 15,5°C (Kg/m <sup>3</sup> )	746	750	750
Température d'ébullition (°C)	55,3	72,8	86,3
PVR à 37,8 °C (BAR)	0,54	0,40	0,10
Chaleur de vaporisation (Kg/Kg)	337	321	310
Rapport stœchiométrique	11,7	12,1	12,1
PCI massique (Kg/Kg)	35200	35880	36500
PCI volumique (Kg/dm <sup>3</sup> )	26260	26910	27375
Indice d'octane RON*	118	117	114
Indice d'octane MON*	101	101	100
Oxygène (% poids)	18,2	15,7	15,7

## 1.1 Le MTBE

### 1.1.1 La production de MTBE :

Le MTBE est obtenu à partir de l'isobutène contenu dans une coupe C<sub>4</sub> et de méthanol selon la réaction équilibrée suivante



La production du MTBE s'effectue selon une réaction exothermique qui se déroule en phase liquide à température modérée (inférieure à 100°C), en présence d'un catalyseur acide, constitué d'une résine d'échangeuse d'ions.

Les schémas industriels proposés pour fabriquer et purifier le MTBE comportent dans leur principe trois sections : synthèse de l'éther, séparation de l'éther, traitement de la coupe C<sub>4</sub> résiduelle (raffinat). Ils se différencient essentiellement au niveau de la conception de la section réactionnelle :

- Dans le cas d'une charge C<sub>4</sub> de vapocraquage, la conversion de l'isobutène peut atteindre de 98 à plus de 99,3% selon les utilisations ultérieures prévues pour la raffinat C<sub>4</sub> (alkylation... ou polybutène-1).
- Lorsque la charge employée est une coupe C<sub>4</sub> de craquage catalytique, la conversion de l'isobutène est d'environ 93%.

- S'il s'agit d'effectuer la synthèse du MTBE à partir d'un mélange de coupe C<sub>4</sub> de vapocraquage et de craquage catalytique, aboutissant par exemple à une teneur moyenne en isobutène de 30%, la conversion économiquement optimale se situe aux environs de 96%.

Selon l'agencement des équipements, qui assurent le traitement du raffinat, la teneur en méthanol des C<sub>4</sub> varie entre 5 et 10 PPM (poids).

**Tableau (VI.2) Spécifications types du MTBE produit[11]**

MTBE	99 min
C <sub>4</sub>	0,5 max
Méthanol	0,1 max
Alcool butylique tertiaire	0,1 max
Dimères	0,3 max

Un schéma de principe de l'installation est représenté par l'annexe 7

Les principaux détenteurs de procédé sont : SNAM Progetti, HULS, ARCO, IFP, Sun Oil, Davy, Haudry-Suntech.[11]

### **1.1.2 L'addition de MTBE :**

L'addition de MTBE dans les essences s'est développée rapidement à partir de 1985, en liaison tout d'abord avec la suppression progressive du plomb.

Au cours des années 1990, on a en outre démontré l'intérêt des carburants oxygénés et notamment le MTBE, dans la réduction des émissions polluants, notamment le monoxyde de carbone.

Cette constatation a été à l'origine d'un nouveau développement du MTBE.

#### ***Aspects techniques :***

Nous avons déjà indiqué les caractéristiques et le mode d'obtention du MTBE. Ce produit est désormais 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 d'abaissement de richesse trop important, dans les zones de fonctionnement du moteur pour lesquelles la sonde lambda n'est pas opérationnelle (démarrage, mise en action).

Le MTBE présente des indices d'octane de mélange très élevés (RON : 115 à 120, MON : 95 à 100).

Rappelons aussi que l'adjonction de MTBE dans les essences permet de réduire les émissions de polluants de type CO et HC. Les résultats du programme Auto-oil, enregistrés sur le parc automobile américain, ont, en effet, mis en évidence une diminution des teneurs en CO et HC des gaz d'échappement, atteignant respectivement 11,1 et 5,5%, en présence de 15% de MTBE.

L'influence qu'exerce ce composé sur le potentiel de formation d'ozone n'est, en revanche, pas significative.

Nous devons souligner ici quelques interrogations récentes sur une éventuelle toxicité du MTBE. Jusqu'à présent, toutefois, il n'existe pas de présomption suffisamment étayées pour remettre en question le développement de ce produit. [2]

### 1.1.3 Un cas extrême : l'emploi de MTBE pur :

Nous signalons ici les résultats d'une étude (Springer, 1993) examinant le comportement du MTBE pur, sur un moteur adapté à cet usage (tableau VI.3)

On constate par rapport à une essence classique de référence :

- Une diminution des niveaux de CO et d'hydrocarbure ;
- Un maintien des émissions de NO ;
- Une réduction sensible de la réactivité en matière d'ozone, particulièrement à basse température ;
- Un accroissement notable des rejets de formaldéhyde.

Le bon comportement à basse température constitue ici le fait le plus remarquable. Ceci est lié vraisemblablement au caractère volatil du MTBE, dont la température d'ébullition est de 55°C.

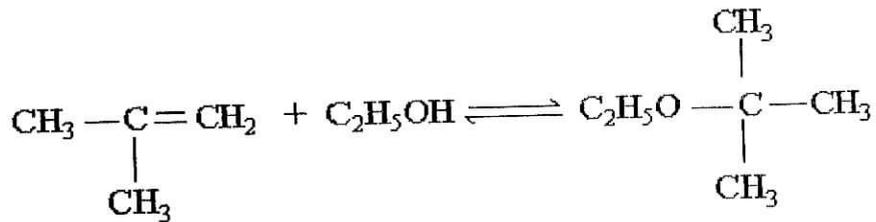
**Tableau VI.3 : Emissions de polluants d'un véhicule alimenté avec du MTBE pur.  
Cycle FTP-Emission en g/mile**

Carburant	Température (°C)	CO	HC	NO <sub>x</sub>	O <sub>3</sub> *	Formaldéhyde**
{ Essence MTBE100	21,1	4,3	0,39	0,46	0,822	3,9.10 <sup>-3</sup>
	21,1	2,4	0,25	0,42	0,549	39,8.10 <sup>-3</sup>
{ Essence MTBE100	-6,7	10,2	0,74	0,60	2,658	12,4.10 <sup>-3</sup>
	-6,7	10,1	0,51	0,65	1,395	56,7.10 <sup>-3</sup>

## 1.2 L'ETBE

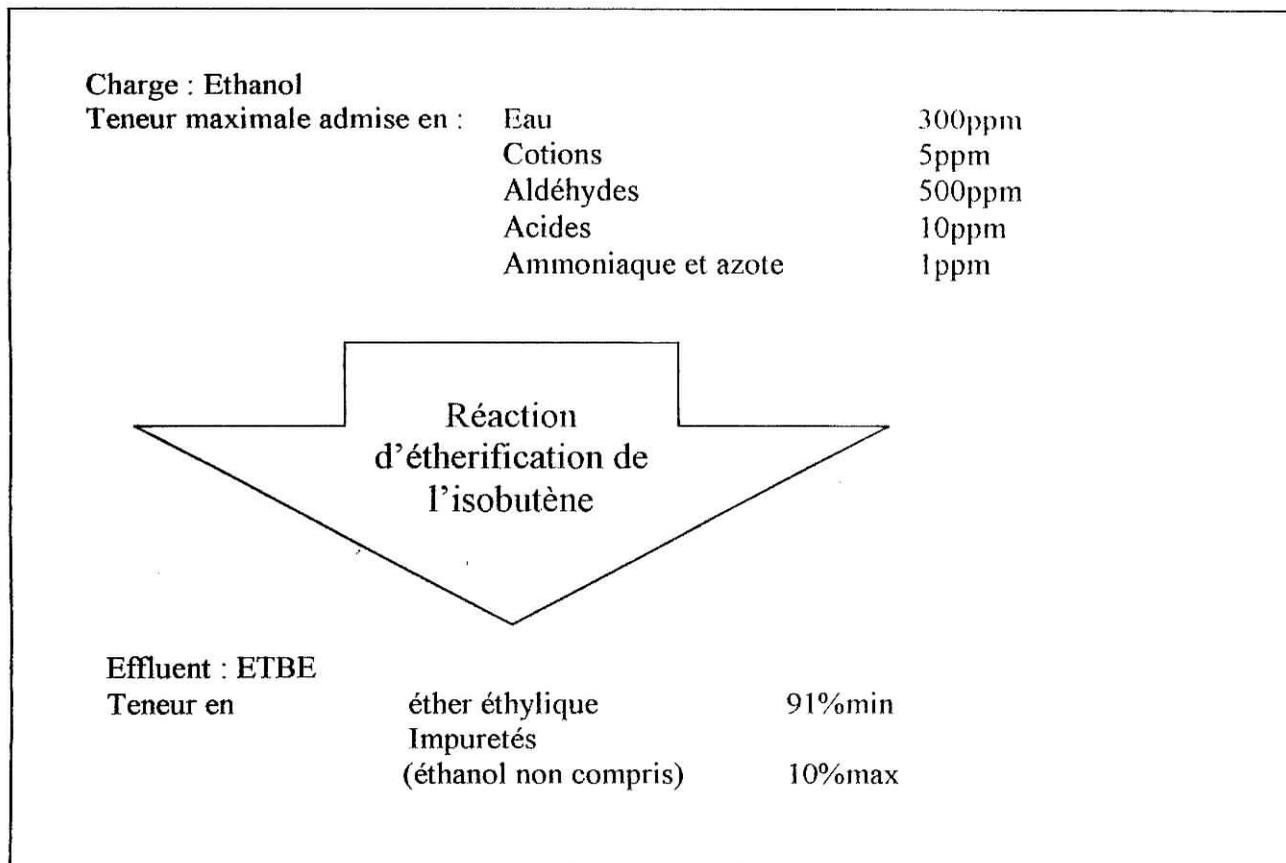
### 1.2.1 Production d'ETBE :

L'éthyltertiobutyléther (ou ETBE) est obtenu à partir d'isobutène par la réaction



On notera que l'ETBE contient 45% (masse) d'éthanol, combiné sous forme chimique, alors que le MTBE ne contient que 36% de méthanol. La synthèse de l'ETBE s'effectue selon des schémas réactionnels et des procédés proches de ceux mis en œuvre pour la production de MTBE, à tel point que la même unité peut être utilisée alternativement pour l'obtention de l'un ou l'autre éther. On notera cependant que la synthèse de l'ETBE correspond à une réaction équilibrée, ce qui conduit, dans des conditions identiques, à un taux de conversion plus faible de l'isobutène. Ceci peut être compensé en augmentant, à l'entrée de réacteur, le rapport molaire éthanol/isobutène. En outre, dans la production d'ETBE, la séparation de l'alcool résiduel est plus complexe.

La figure VI montre les critères de qualité de l'éthanol exigés pour la production d'ETBE, ainsi que les caractéristiques de produit, telles qu'elles apparaissent dans la réglementation européenne.

**Figure VI.1 : Production d'ETBE. Critère de qualité de la charge et de l'effluent.**

### 1.2.2 Comportement de l'ETBE en utilisation

L'adjonction d'ETBE dans les essences présente les avantages suivants

- Pression de vapeur du mélange maintenue ou même légèrement réduite ;
- Gains d'indice d'octane plus élevés, pour une même quantité d'éthanol introduite ;
- Parfaite tolérance à l'eau.

Ainsi, après addition de 11%- correspondant à 5% d'éthanol- l'accroissement de MON est de 1,4 point, dans une essence de type Eurosuper, au lieu de 0,7 point si l'on ajoute uniquement 5% d'éthanol.

En matière d'émissions de polluants, l'ETBE présente sensiblement les mêmes effets que l'éthanol (tableau VI.4). Il se révèle même plus intéressant lorsqu'on considère les pertes par évaporation ; dans ce domaine d'ailleurs, il réussit à supplanter le MTBE. [2]

### 1.2.3 L'avenir de l'ETBE

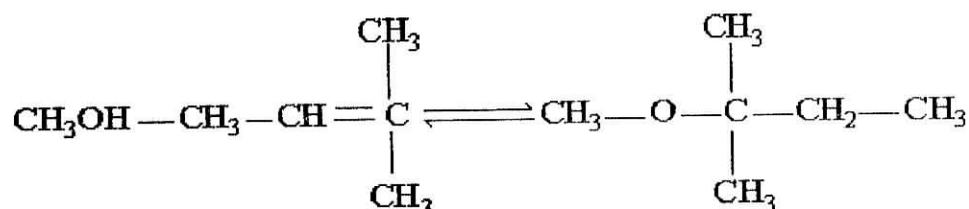
Les études économiques montrent que les coûts entèrent à l'incorporation d'éthanol dans les essences sont du même ordre de grandeur, que l'on considère l'introduction directe ou le passage par l'ETBE.

En effet, la mise en œuvre du procédé d'étherification n'est pas plus dispendieuse que l'ensemble des contraintes associées à l'addition directe d'éthanol dans le pool essence (opérations logistiques de stockage, maîtrise des accroissements de pression de vapeur, traitement éventuel des eaux polluées par l'éthanol...). Dans ces conditions, les avantages techniques de l'ETBE deviennent primordiaux.

Enfin, rappelons que la compétition éventuelle entre MTBE et ETBE dépendra des coûts relatifs du méthanol et de l'éthanol, de la demande plus ou moins élevée en bases à faible pression de vapeur et enfin...des avantages fiscaux accordés à l'éthanol.

### 1.3 Le TAME

L'éthylméthyl ter-amylique (TAME) peut être obtenu à partir des isoamylène contenus dans une coupe C<sub>5</sub> et de méthanol, selon la réaction équilibrée suivante :



Comme pour le MTBE, il peut s'agir de charges issues du vapocraquage, préalablement stabilisées, c'est-à-dire dédiénisées, ou du craquage catalytique.

Par contre la coupe C<sub>5</sub> ayant par elle-même un indice d'octane suffisamment élevé pour qu'elle soit d'habitude intégrée au pool essence, il apparaît intéressant de ne pas séparer l'éther formé de l'effluent de la transformation et de mélanger directement le tout aux essences.

La teneur en isoamylènes d'une coupe C<sub>5</sub> stabilisée de vapocraquage est d'environ 25% pds : une installation produisant 300000 t/an d'éthylène donne ainsi moins de 10000 t/an d'éthylène donne ainsi moins de 10000 t/an d'isoamylènes (11000 t/an d'éther). Celle d'un effluent de craquage est de l'ordre de 35% pds : pour une charge de 1000000 t/an, on obtient moins de 20000 t/an d'isoamylènes (23000 t/an de TAME).

La production économique de TAME ne peut donc se concevoir qu'en fonction des possibilités locales de réunir des coupes C<sub>5</sub> d'origines diverses ou encore en la couplant à la fabrication du MTBE, c'est-à-dire en opérant à la fois sur des charges C<sub>4</sub> et C<sub>5</sub>.

Dans son principe la synthèse du TAME s'apparente à celle du MTBE. Le schéma des unités est par contre fortement simplifié, puisqu'il se réduit à la seule section de réaction. [10]

## 2. Les alcools :

Les éthers (MTBE, ETBE...) sont des produits pétrochimiques actuellement utilisés surtout aux Etats-Unis et en Europe comme composé oxygéné de l'essence, sont en cours d'élimination progressive en Californie et dans les autres Etats américains à cause des inquiétudes de susciter son effet sur les eaux souterraines, les alcools sont envisagés comme les substituants les plus logiques des éthers.

### 2.1 Caractéristiques et spécifications des alcools comparées à l'essence

Dans le tableau VI.6 sont rassemblées quelques caractéristiques comparées de l'essence, du méthanol, de l'éthanol, d'isopropanol et de l'alcool tertibutylique ou TBA.

**Tableau VI.6 : Caractéristiques comparées des carburants classiques et les alcools**

Caractéristiques	Essence	Méthanol	Ethanol	TBA	Isopropanol
Formule globale $C_xH_yO_x$	$CH_{1,8}$	$CH_4O$	$C_2H_6O$	$C_4H_{10}O$	$C_3H_8O$
Masse volumique 15,5°C (Kg/m <sup>3</sup> )	735-760	796	794	792	789
Température d'ébullition (°C)	30-190	64,7	78,3	82,8	82,4
PVR à 37,8°C (bar)	0,40-0,80	0,32**	0,16**	0,12	0,10
Chaleur de vaporisation (kj/kg)	289	1100	854	510	666
Rapport stœchiométrique	14,4	6,4	8,95	11,1	-
PCI massique (kj/kg)	42690	19137	26805	32910	-
PCI volumique (Kg/dm <sup>3</sup> )	32020	15870	21285	25790	24130
Indice d'octane MON*	95	126	120	113	117
Indice d'octane MON*	85	96	99	100	95

### 2.1 Le méthanol

L'intérêt potentiel du méthanol comme carburant est connu depuis l'origine des moteurs thermiques. Ainsi avant 1920, le méthanol obtenu par pyrolyse du bois était, pour les véhicules de l'époque, un concurrent des essences de pétrole et de l'éthanol.

C'est surtout à partir de 1970 que l'on envisagea très sérieusement l'introduction de méthanol dans les essences, dans un souci primordial de diversification énergétique.

Pendant plusieurs années et jusqu'en 1990 environ, le méthanol fut utilisé de façon contrôlée (teneur inférieure à 5%) mais banalisée, dans les essences, aux Etats-Unis et en Europe, principalement en Allemagne.

D'après les caractéristiques de ce composé oxygéné citées dans le tableau (VI.6) nous constatons que le méthanol se distingue très fortement des carburants classiques par :

- Des pouvoirs calorifiques massiques et volumiques faibles, ce qui est logique puisqu'il contient en lui-même une partie de l'oxygène nécessaire à sa combustion donc son utilisation comme carburant conduit à un accroissement de la consommation, exprimée en litres/100 Km.
- Un faible rapport stœchiométrique : pour une même quantité d'air et de carburant introduits, la richesse sera beaucoup plus faible en cas d'utilisation de méthanol plutôt que l'essence.
- Une chaleur de vaporisation très importante : cette donnée devra être prise en compte lors de l'alimentation des moteurs (préparation du mélange carburé, démarrage et mise en action à froid).
- Une pression de vapeur (TVR) intrinsèque plus faible que celle de l'essence, mais une valeur observée en mélange beaucoup plus élevée, ce qui traduit l'existence d'azéotropes.
- Des indices d'octane -RON et MON – très supérieurs à ceux des constituants classiques des essences ; ces caractéristiques destinent donc tout naturellement le méthanol à un emploi sur des moteurs à allumage commandé.

Son utilisation sur moteur diesel sera très exceptionnelle et exigera la mise en œuvre de technologies complexe.

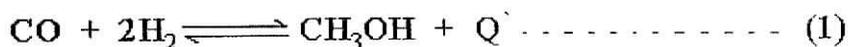
### 2.1.1 La production du méthanol :

On peut distinguer deux ressources de production de méthanol.

- Ressources fossiles : gaz naturel, pétrole ou produit pétroliers, charbon, (VI.3).
- Matières végétales : selon le produit de départ et les transformations qu'il subit (gazéification, hydrolyse, fermentation....)....Figure (VI 4).

#### 2.1.1.1 Exploitation des ressources fossiles pour la production du méthanol

Issu à l'origine de la distillation du bois, le méthanol est depuis une cinquantaine d'années, préparé industriellement par action de l'hydrogène sur les oxydes de carbone (Figure VI.4)



Ces réactions sont exothermiques et se produisent avec diminution du nombre de molécules.

De ce fait la formation du méthanol est thermodynamiquement favorisée à basses températures et sous pression élevée ; Par ailleurs l'approche à l'équilibre est considérablement favorisée par la présence d'un catalyseur. Le dégagement de chaleur est très important ; ainsi la réaction (1), l'exothermicité à 370°C atteint 24600 Kcal/Kmol. L'élimination de cette chaleur est rendue nécessaire pour assurer un contrôle précis de la température optimale de réaction. L'évacuation des calories dégagées constitue d'ailleurs l'un des problèmes majeurs de la conception des réacteurs de synthèse. L'effluent produit contient, outre le méthanol, de l'eau comme impureté principale ainsi que divers autres composés oxygénés issue de réactions secondaires (éthers, cétones, alcools lourds).[11]

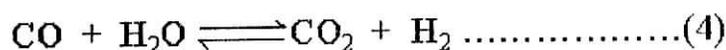
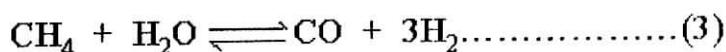
### 2.1.1.2 La production du gaz de synthèse

Cette production peut être assurée par l'une des trois voies suivantes :

- Reformage à la vapeur de gaz naturel ou de naphta ;
- Oxydation partielle d'hydrocarbures lourds liquides;
- Gazéification de charbon.

Jusqu'à présent, le gaz de synthèse employé dans les unités de production de méthanol provenait pour l'essentiel du reformage à la vapeur. La voie par oxydation partielle devrait constituer quant à elle-même une solution d'avenir.

Les réactions principales du reformage du méthane sont les suivantes :



Par suite le schéma de principe est représenté par l'annexe (10)

Le gaz de synthèse est comprimé puis préchauffé et introduit dans le réacteur de synthèse des alcools supérieurs (en fait-il s'agit d'un mélange constitué de méthanol, éthanol, de propanol...). [11]

### 2.1.2 Addition du méthanol en faibles quantités dans les essences

La directive européenne du 5 décembre 1985 (85/536/EEC) fixe les concentrations de méthanol et autres produits oxygénés admissibles dans les essences (tableau VI.6). En ce qui concerne le méthanol, la teneur maximale autorisée d'une façon banalisée, c'est-à-dire sous marquage, est de 3% (vol).

Dans le cas où on limite l'adjonction du méthanol à 5% (vol), la présence d'un cosolvant est obligatoire.

**Tableau VI.7 : Teneurs en produit oxygénés autorisées dans les carburants européens**

Additifs oxygénés	Teneur (%vol)	
	Limite maximale pour une utilisation banalisée (%)	Limite au-delà, de laquelle le marquage en station-service est obligatoire (%)
Méthanol (des agents stabilisateurs doivent être ajoutés)	3	3
Ethanol (des agents stabilisateurs peuvent être ajoutés)	5	5
Alcool isopropylique	5	10
Alcool tertiobutylique	7	7
Alcool isobutylique	7	10
Ethers contenant au moins 5 atomes de carbone	10*	15

- En présence de méthanol l'existence de traces d'eau risque de provoquer une démixion totale avec deux phases : l'une constituée d'un mélange eau-méthanol, l'autre d'hydrocarbure, ce qui exprime le premier symptôme de l'insolubilité. Dans ces conditions, le véhicule pourrait subir de sérieuses perturbations de fonctionnement ou même une panne complète.

Pour remédier à cette situation, il faut que le méthanol soit accompagné d'un cosolvant, l'un des produits les plus efficaces dans ce domaine est l'alcool tertiobutylique (TBA).

- Le méthanol forme des azéotropes à température d'ébullition minimale avec les constituants les plus légers des carburants (isopentane, hexane). Ceci se traduit par un accroissement notable de la pression de vapeur du carburant, pouvant atteindre 150 à 120 mbar, après addition de 2 à 3% de méthanol, alors que si le système était idéal et obéissait à la fois à la loi de Raoult, on observerait une réduction de TVR de l'ordre de 10mbr. Pour des additions de méthanol supérieures à 3%, la TVR ne continue pas d'augmenter ; elle peut même décroître légèrement, si l'on ajoute jusqu'à 15% de méthanol.
- Le seul argument favorable au méthanol est son indice d'octane particulièrement élevé. De fait, les inconvénients que nous venons de mentionner suffisent à expliquer que l'addition directe de méthanol à faible teneur dans les essences, est des voies actuellement pas utilisés.

## 2.2 L'éthanol :

Jusqu'à 1985 environ, on a envisagé d'utiliser comme carburant soit tel quel, soit en mélange en faibles proportions dans les essences classiques. Puis, vint en moment où devant le succès du MTBE, on envisagea, de transformer l'éthanol en éther par action chimique sur l'isobutène. L'éthyltertiobutyle-éther (ETBE), résultant de cette transformation, est actuellement le vecteur le plus intéressant pour l'utilisation d'éthanol.

### 2.2.1 Production d'éthanol

Nous ne considérons ici que l'éthanol provenant de biomasse, sachant qu'une autre voie, utilisée pendant de longues années, a consisté à hydrater l'éthylène



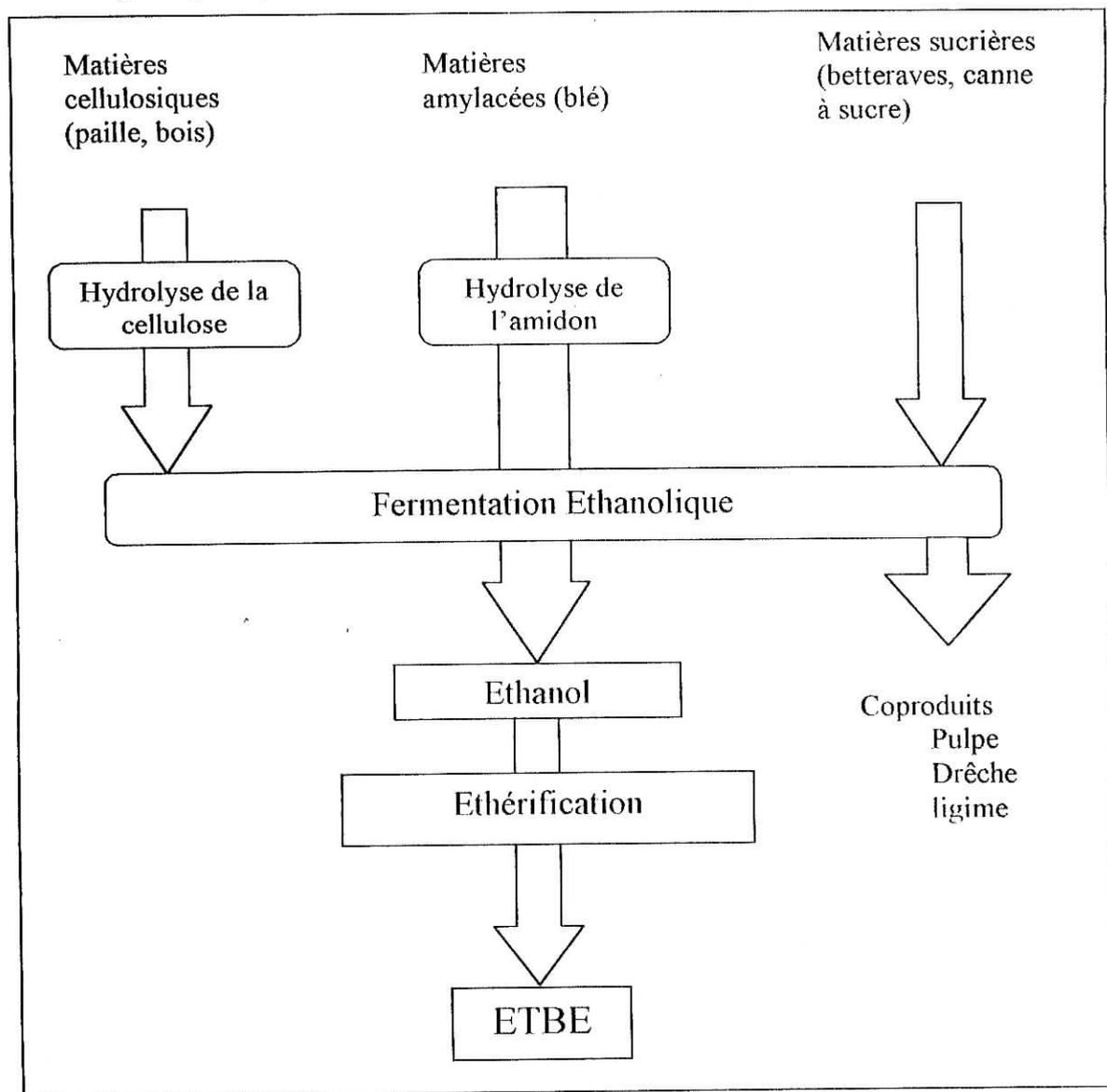
Aujourd'hui, l'éthanol d'origine pétrochimique, est réservé à des usages spéciaux (Cosmétologie, pharmacie).

La production de masse d'éthanol s'effectue par fermentation, à partir d'hexones, selon la réaction globale :



Les différentes voies conduisant à l'éthanol sont décrites schématiquement sur la figure (VI.5).

**Figure (VI.5) Différentes voies de production d'éthanol et d'ETBE**



**2.2.2 L'addition de l'éthanol à faible teneur dans les essences :**

Nous avons déjà mentionné dans le tableau (VI.7) que sa teneur n'excède pas 5% (vol).

On notera, aussi qu'un carburant, appelé « gasohol », et renfermant 10% d'éthanol, est fréquemment utilisé aux Etats-Unis, dans les régions de forte production agricole, et qu'au Brésil est commercialisée une essence renfermant 22% d'éthanol.

L'addition d'éthanol dans l'essence peut engendrer des phénomènes de démixion analogues à ceux déjà décrits avec le méthanol. [2]

# **PARTIE EXPERIMENTALE**

Dans notre travail, nous avons fixé comme objectif essentiel l'étude de l'influence des additifs oxygénés sur les bases utilisées dans la formulation des essences.

Ces bases sont les suivantes

- Le Naphta A : Qui est la Charge de reformage catalytique.
- Le platformat obtenu du reformage catalytique.

Notre travail comporte quatre parties principales :

1. Caractérisation physico-chimique des différentes bases, et des composés oxygénés utilisés comme additifs.
2. Préparation des mélanges binaires « base -- additif » et l'étude des différentes caractéristiques afin de pouvoir déduire l'influence de chaque composé oxygéné sur les propriétés des bases.

Les mélangeS sont :

- Naphta-A - composé oxygéné
  - Platformat - composé oxygéné.
3. Préparation des mélanges ternaires « bases1-base2 -- additif » et l'étude des caractéristiques physico- chimiques de chaque mélange et comparaisons.
  4. Commentaires et comparaisons puis conclusions.

**Remarque :**

Les propriétés qui nous intéressent sont :

La densité, la TVR, l'indice de réfraction, l'indice d'octane NOR, distillation ASTM et l'analyse PIONA.

Dans le calcul nous avons considéré que la densité, la TVR, l'indice de réfraction et l'indice d'octane comme des propriétés qui ont un comportement additif en pourcentage volumique dans le mélange.

### I. Caractéristiques des bases essences provenant de la raffinerie de Skikda :

Les bases échantillonnées de la raffinerie de Skikda sont :

- Le platformat obtenu du reformage catalytique.
- La naphta-A qui est la charge de reformage catalytique obtenu de distillation directe du pétrole brut.

Nous les avons caractérisés, les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 1 :

Tableau 1 : caractéristiques physico-chimiques du naphta-A et du platformat

Caractéristiques	Naphta-A	Platformat
Densité à 15°C	0.6632	0.7942
Indice de réfraction à 20°C	1.3611	1.45
TVR à 37.8°C en (Kpa)	66.4	29.9
NOR	64	96
Distillation ASTM		
PI (°C)	48.1	38.9
PF (°C)	208.0	77.4
Pertes (%vol)	1.4	2.8
Résidu (%vol)	0.9	0.1

Globalement, Si nous comparons les propriétés des deux bases, nous constatons que la coupe naphta-A est beaucoup plus légère, sa tension de vapeur est très élevée, un indice d'octane bas, c'est tout à fait logique parce qu'elle contient une quantité importante des saturés, contrairement au platformat qui a un indice d'octane très intéressant, une tension de vapeur basse et une quantité d'aromatiques importantes.

Les courbes de distillation des ces échantillons sont représentées par les figures ci-après :

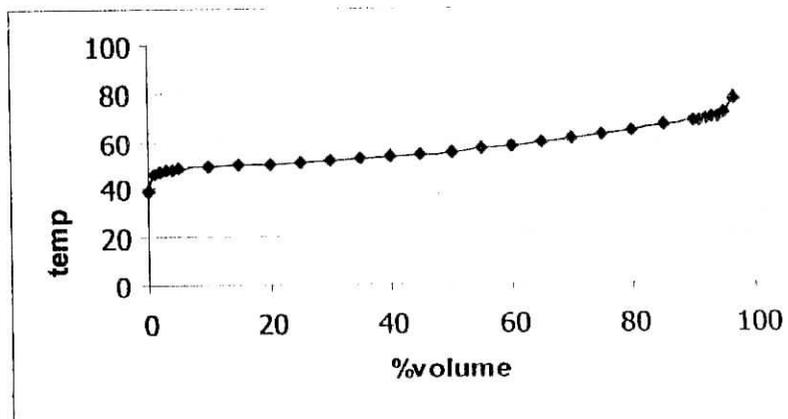


Figure 1 : Distillation ASTM du naphta-A

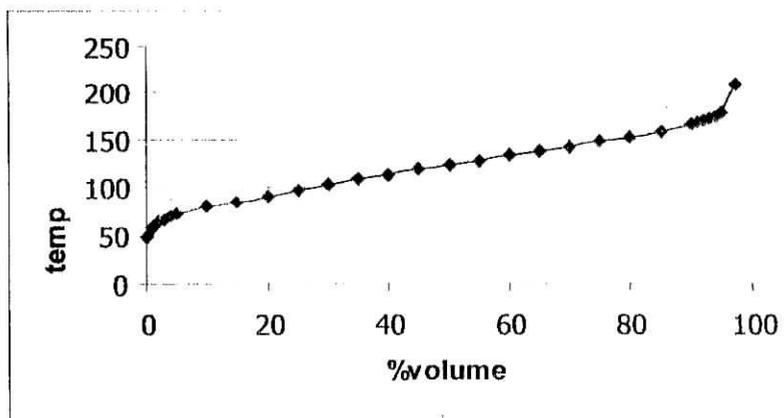


Figure 2 : Distillation ASTM du platformat

Nous remarquons que les points initial et final de la distillation ASTM du naphtha sont inférieurs à ceux du platformat ; Donc nous pouvons confirmer que le naphtha est beaucoup plus léger que le platformat.

## II. Caractérisation des additifs oxygénés utilisés :

Nous avons utilisé comme additif trois composés oxygénés l'éthanol, l'isopropanol et l'acétone afin de comparer l'influence de chacun sur les propriétés des différentes bases de la raffinerie de Skikda.

Les principales caractéristiques physico-chimiques de ces produits sont mentionnées dans le tableau ci-dessous :

Tableau4 : propriétés physico-chimiques des composés oxygénés

Caractéristiques	Ethanol	Isopropanol	Acétone
Densité à 15°C	0.7932	0.7887	0.7945
n à 20°C	1.3958	1.3811	1.4029
TVR (Kpa)	15.4	10.6	49.6
NOR	113	110.8	110

D'après les résultats obtenus concernant les propriétés physiques et chimiques de ces composés, on constate que

- Les trois composés oxygénés ont des densités proches de celle de platformat ;
- Les TVR de l'éthanol et de l'isopropanol sont très basses, contrairement à l'acétone, qui y a une beaucoup plus élevée ;
- La pression de vapeur est plus faible que celle des bases. Une densité très proche de celle du platformat et
- Des indices d'octane très importants, mais inférieurs aux valeurs citées dans la littérature.

## III. L'influence des additifs oxygénés sur le platformat :

Pour cela nous avons d'abord préparé des mélanges binaires constitués du platformat et de l'additif oxygéné, tel que le pourcentage en volume de l'additif ne dépasse pas les dix pourcents.

Donc, les formulations sont effectuées en trois séries de mélanges.

### a. Première série de mélanges « A »

Les échantillons de cette série sont préparés à base du platformat de la raffinerie de Skikda telle sa teneur varié entre 99 et 90% en volume et de l'acétone dont son taux dans le mélange ne dépasse pas les 10%.

Nous avons procédé à la caractérisation de ces mélanges.

La composition et toutes les caractéristiques physico – chimiques des 4 échantillons de la sont rassemblées dans le tableau 5 et 6 respectivement.

Tableau5 : Composition des mélanges de la série A

composition	Mélange A1	Mélange A2	Mélange A3	Mélange A4
Platformat(%vol)	99	97	95	90
Acétone(%v)	1	3	5	10

Tableau 6 : Les caractéristiques physico-chimiques des mélanges de la série A

caractéristiques	Mélange A1	Mélange A2	Mélange A3	Mélange A4
Densité expérimentale à 15°C	0.7939	0.7950	0.7947	0.7940
Densité calculée à 15°C	0.7942	0.7942	0.7942	0.7942
TVR exp. à 37.8°C (Kpa)	30.7	31.8	37.3	38.5
TVR calculée à 37.8°C (Kpa)	30.1	30.5	30.9	31.9
Indice de réfraction exp.à 20°C	1.4566	1.4546	1.4525	1.4529
Indice de réfraction cal. à 20°C	1.4556	1.4545	1.4534	1.4510
NOR expérimental	95.7	96.2	96.5	97
NOR calculé	96.1	96.4	96.7	97.4
Distillation ASTM				
PI (°C)	44.3	40.9	40.1	43.7
PF(°C)	201.6	202.6	194.9	202.6
Pertes(%vol)	2.3	1.6	2.3	3.2
Résidu(%vol)	1.0	0.9	0.9	0.8
Teneur en benzène (%vol)	3.68	3.66	3.62	4.62
Teneur en aromatiques(%vol)	59.8	60.3	60.8	61.5
Teneur en oléfines(%vol)	1.1	1.2	1.2	1.2
Teneur en saturés (%vol)	39.1	38.5	38.0	37.3

Ceux qui nous attirent dans les résultats expérimentaux sont:

- Les tensions de vapeur expérimentales croissantes en fonction de taux de l'acétone, contrairement au valeurs obtenues par calcul où on remarque une diminution de la TVR en fonction de la teneur en acétone ;
- Des densités expérimentales qui s'écartent un peu des densités calculées par la règle d'additivité ;
- Un gain croissant de l'indice d'octane en fonction de taux de l'acétone dans l'échantillon, mais en le comparant aux indices d'octane calculés, on peut dire qu'ils sont moins importants.

Les courbes de distillation ASTM des quatre mélanges de la série A sont représentées par les figures ci après :

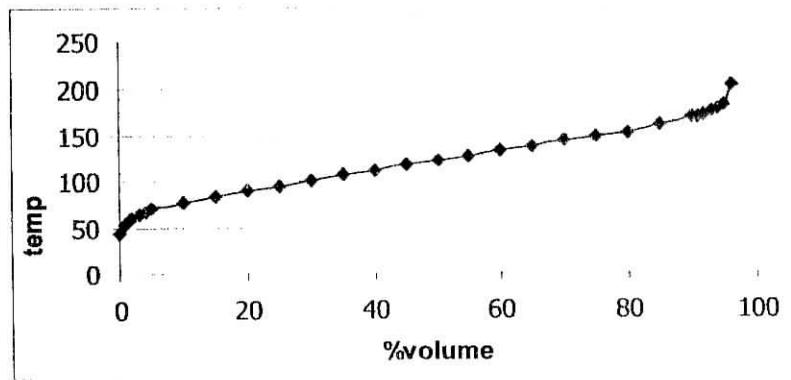


Figure 3 : Distillation ASTM de mélange A1

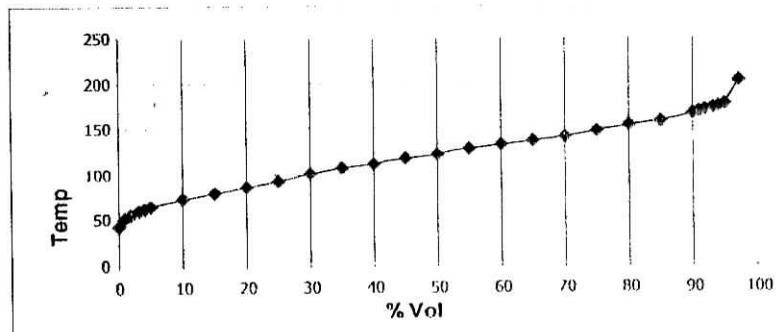


Figure 4 : Distillation ASTM de mélange A2

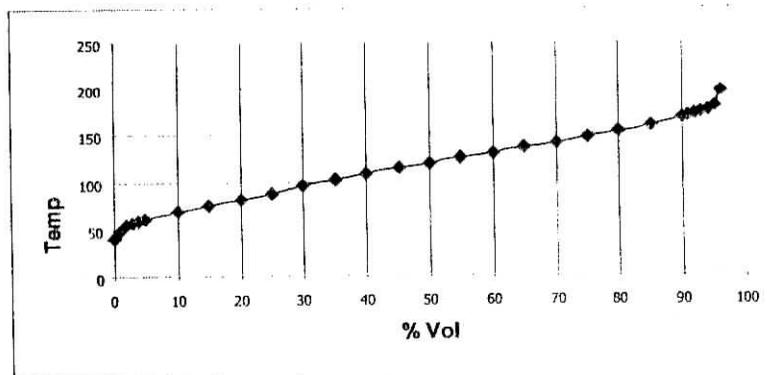


Figure 5 : Distillation ASTM de mélange A3

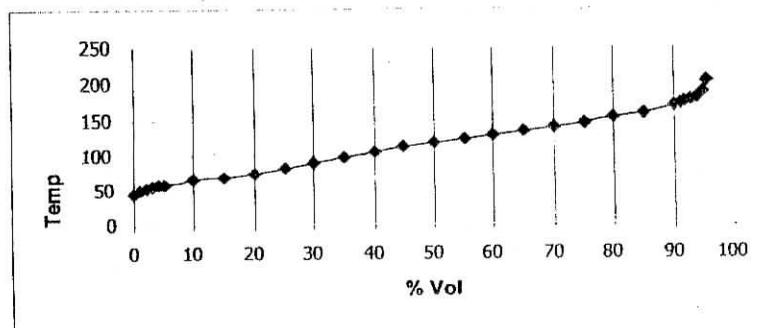


Figure 6 : Distillation ASTM de mélange A4

### b. La deuxième série de mélanges « B » :

Dans cette série nous avons substitué l'acétone par l'isopropanol  
Ces mélanges binaires sont constitués de platformat de la raffinerie de Skikda (entre 99→90%) et l'isopropanol (entre 1 et 10%)  
la composition et les caractéristiques physico-chimiques de ces mélanges sont représentées par les tableau ci après les suivants :

Tableau 11 : composition des mélanges de la série B

composition	Mélange B1	Mélange B2	Mélange B3	Mélange B4
Platformat(%v)	99	97	95	90
Isopropanol(%v)	1	3	5	10

Tableau 12 : les caractéristiques physico-chimiques des mélanges de la série B

caractéristiques	Mélange B1	Mélange B2	Mélange B3	Mélange B4
Densité expérimentale à 15°C	0.7933	0.7932	0.7926	0.7917
Densité calculée à 15°C	0.7941	0.7940	0.7939	0.7936
TVR exp. à 37.8°C (Kpa)	29.9	30.5	30.8	30.9
TVR calculée à 37.8°C (Kpa)	29.7	29.3	28.9	28.0
Indice de réfraction exp.à 20°C	1.4568	1.4531	1.4530	1.4475
Indice de réfraction cal. à 20°C	1.4553	1.4538	1.4523	1.4486
NOR expérimental	96.1	96.4	96.6	97.6
NOR calculé	96.1	96.4	96.7	97.5
Distillation ASTM				
PI (°C)	49.4	48.9	46.1	47.2
PF(°C)	205.3	205.2	199.8	202.3
Pertes(%vol)	1.7	2.0	2.0	0.9
Résidu(%vol)	0.9	1.0	0.9	0.9
Teneur en benzène (%vol)	3.68	3.66	3.62	3.54
Teneur en aromatiques(%vol)	60.0	60.3	60.7	61.5
Teneur en oléfines(%vol)	1.3	1.2	1.3	1.1
Teneur en saturés (%vol)	38.7	38.5	38.0	37.4

Comparons les résultats expérimentaux avec les valeurs calculées, nous avons retiré les points suivants :

- Une contradiction entre les TVR calculées et les TVR expérimentales ;
- Des densités décroissantes en fonction de la teneur en isopropanol, c'est toute a fait logique puisque l'isopropanol à une densité inférieure à celle du platformat donc toute augmentation de taux de l'isopropanol provoque automatiquement une diminution de la densité.

Les courbes de distillation ASTM sont présentées par les figures ci-dessous tout ce qu'on peut dire concernant ces courbes, c'est qu'elles conforment à celle de platformat seul.

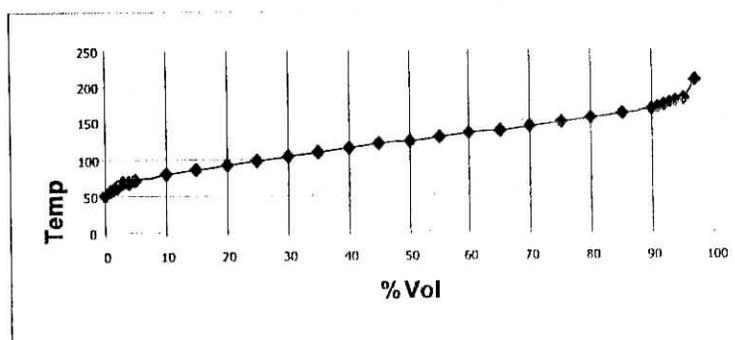


Figure 7 : Distillation ASTM de mélange B1

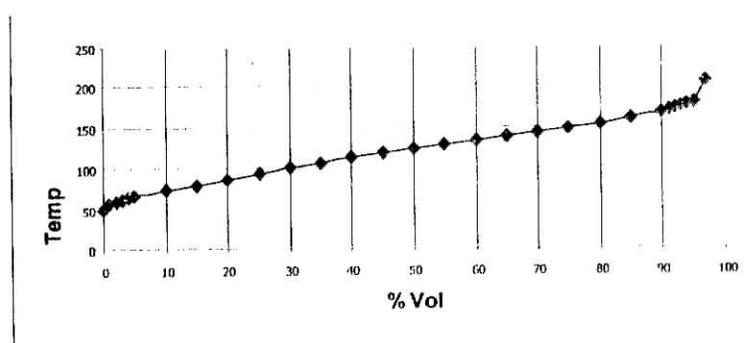


Figure 8 : Distillation ASTM de mélange B2

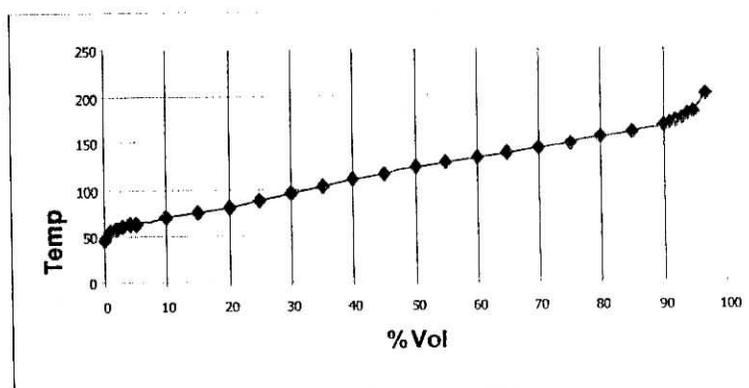


Figure 9 : Distillation ASTM de mélange B3

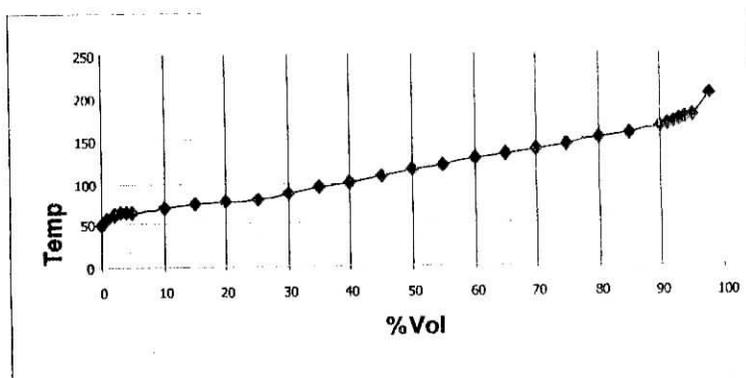


Figure 10 : Distillation ASTM de mélange B4

### c. troisième série de mélanges « C » :

Dans la série C nous avons mélangé l'éthanol avec du platformat de la raffinerie de Skikda, puis nous avons procédé à l'étude des caractéristiques physico-chimiques de ces mélanges et l'analyse PIONA.

Tableau 17 : composition des mélanges de la série C

composition	Mélange C1	Mélange C2	Mélange C3	Mélange C4
Platformat(%v)	99	97	95	90
Ethanol(%v)	1	3	5	10

Tableau 18 : les caractéristiques physico-chimiques des mélanges de la série C

caractéristiques	Mélange C1	Mélange C2	Mélange C3	Mélange C4
Densité expérimentale à 15°C	0.7940	0.7945	0.7934	0.7927
Densité calculée à 15°C	0.7942	0.7942	0.7941	0.7941
TVR exp. à 37.8°C (Kpa)	32.9	34.7	34.7	33.4
TVR calculée à 37.8°C (Kpa)	29.8	29.5	29.2	28.5
Indice de réfraction exp. à 20°C	1.4561	1.4531	1.4514	1.4473
Indice de réfraction cal. à 20°C	1.4555	1.4543	1.4531	1.4501
NOR expérimental	96.2	97.0	97.7	98.0
NOR calculé	96.2	96.5	96.9	97.7
Distillation ASTM				
PI (°C)	47.1	48.3	47.8	47.4
PF(°C)	207.1	205.7	203.0	197.4
Pertes(%vol)	1.5	1.0	1.6	0.9
Résidu(%vol)	0.9	0.9	0.9	0.9
Teneur en benzène (%vol)	3.69	3.56	3.63	3.63
Teneur en aromatiques(%vol)	60.1	61.1	60.4	60.3
Teneur en oléfines(%vol)	1.2	1.2	1.3	1.4
Teneur en saturés (%vol)	38.7	37.6	38.3	38.4

• Si nous comparons les TVR expérimentales et les TVR calculées, nous constatons une contradiction, c'est à dire : une augmentation de la TVR expérimentale en fonction de la teneur en éthanol, cette augmentation est due automatiquement au comportement de l'éthanol avec les constituants les plus légers du platformat, Alors que si le système était idéal et obéissait à la loi de Raoult, on observerait une réduction de TVR.

• Concernant les densités : elles sont très proches des valeurs calculées, c'est logique parce que la densité est une propriété additive.

• Les indices d'octane sont améliorés d'une manière très régulière, et si on les compare au NOR calculé par la règle d'additivité on remarque qu'ils sont plus importants.

Les courbes de distillation ASTM de ces échantillons sont représentées par les figures ci-dessous :

La seule remarque que nous pouvons citer, concernant les courbes de distillation pour les mélanges platformat (99→90) et éthanol (1→10) c'est qu'il y a une petite déformation au niveau du point E70 et E100 pour un pourcentage important de l'éthanol, et la seule explication de cette déformation c'est la volatilité importante de mélange platformat - éthanol.

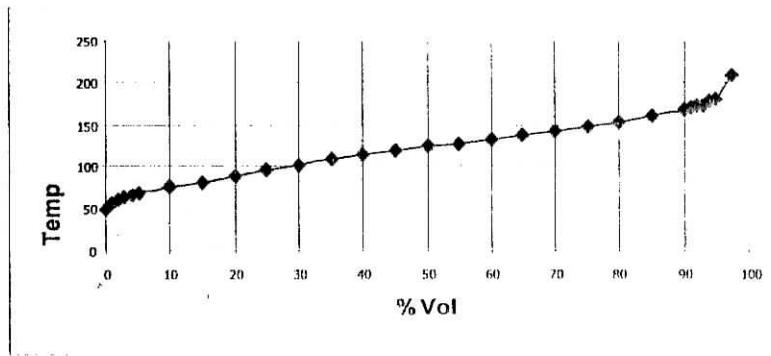


Figure 11 : Distillation ASTM de mélange C1

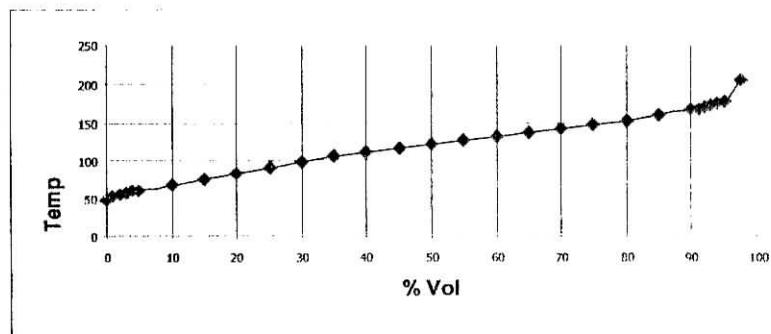


Figure 12 : Distillation ASTM de mélange C2

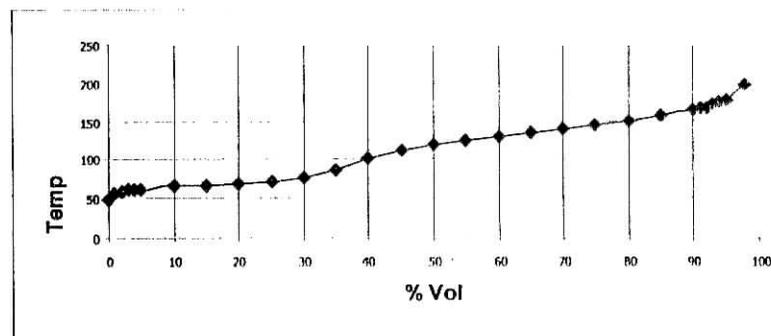


Figure 13 : Distillation ASTM de mélange C3

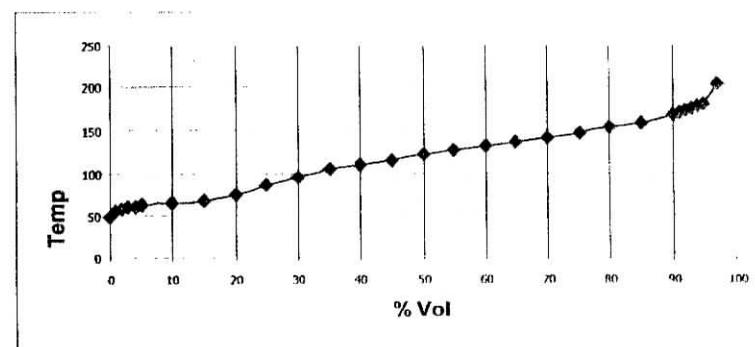


Figure 14 : Distillation ASTM de mélange C4

### III. L'influence des additifs oxygénés sur le naphta-A

Comme avec le platformat nous avons décomposé cette étude en trois séries de mélanges, dans chacune nous avons utilisé un composé oxygéné différent :

#### a. Première série du mélange « D » :

Nous avons préparé des mélanges binaires de le naphta-A et de l'acétone et nous avons passé au caractérisation de chaque mélange :

Tableau 23 : composition des mélanges de la série D

composition	Mélange D1	Mélange D2	Mélange D3	Mélange D4
Naphta-A (%v)	99	97	95	90
Acétone(%v)	1	3	5	10

Tableau 24 : les caractéristiques physico-chimiques des mélanges de la série D

caractéristiques	Mélange D1	Mélange D2	Mélange D3	Mélange D4
Densité expérimentale à 15°C	0.6668	0.6687	0.6702	0.6767
Densité calculée à 15°C	0.6645	0.6671	0.6698	0.6763
TVR exp. à 37.8°C (Kpa)	72.6	76.7	81.7	86.9
TVR calculée à 37.8°C (Kpa)	66.2	65.9	65.6	64.7
Indice de réfraction exp.à 20°C	1.3686	1.3680	1.3683	1.3682
Indice de réfraction cal. à 20°C	1.3605	1.3614	1.3622	1.3644
NOR expérimental	64.0	66.0	66.0	68.0
NOR calculé				
Distillation ASTM				
PI (°C)	37.5	35.6	35.0	35.0
PF(°C)	91.4	90.2	89.5	89.0
Pertes(%vol)	4.1	2.1	2.5	2.8
Résidu(%vol)	0.2	0.4	0.4	0.3
Teneur en benzène (%vol)	2.04	2.01	2.02	2.01
Teneur en aromatiques(%vol)	3.2	4.6	3.6	6.4
Teneur en oléfines(%vol)	0.1	0.0	0.0	0.1
Teneur en saturés (%vol)	96.8	95.4	96.3	93.5

Toutes les remarques que nous pouvons tirer dessus sont les suivantes :

- Des TVR expérimentales beaucoup plus élevées que celles obtenues par calcul ;
- Un gain en indice d'octane important qui atteint les 4 points pour une teneur en acétone de 10%, mais ça reste toujours inférieur à l'indice d'octane obtenu par calcul ;
- Une densité croissante en fonction de la teneur en acétone, et des valeurs expérimentales qui concordent avec le calcul.

La représentation des courbes de distillation ASTM est la suivante :

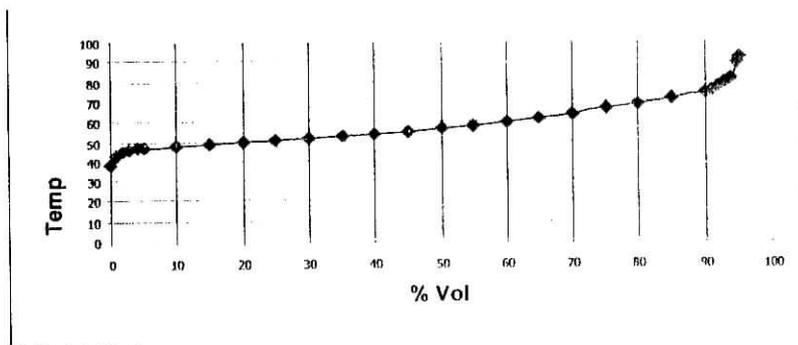


Figure 15 : Distillation ASTM de mélange D1

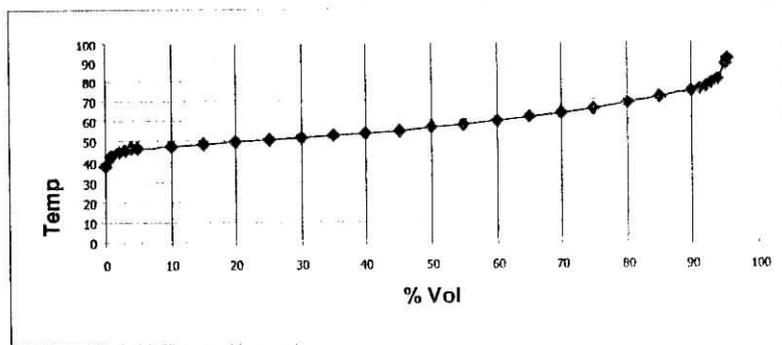


Figure 16 : Distillation ASTM de mélange D2

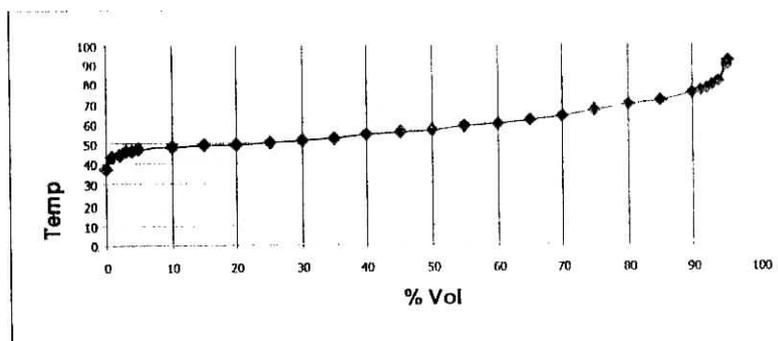


Figure 17 : Distillation ASTM de mélange D3

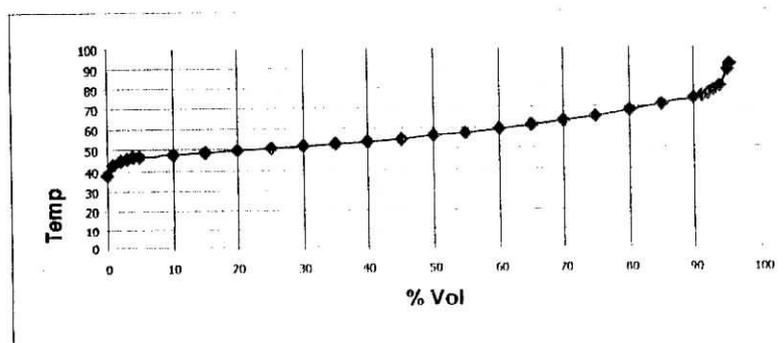


Figure 18 : Distillation ASTM de mélange D4

Les courbes de distillation ASTM sont toutes bien tracées et elles ont la même allure avec celle du naphta-A seul.

**b. Deuxième série de mélange « E » :**

Dans cette série nous avons préparé des mélanges binaires contient du naphtha-A dans la composition variée entre 99% et 90% en volume, et de l'isopropanol entre 1% et 10%.

Puis nous avons passé à la caractérisation de ces mélanges.

**Tableau 29 : composition des mélanges de la série E**

composition	Mélange E1	Mélange E2	Mélange E3	Mélange E4
Naphtha-A (%v)	99	97	95	90
Isopropanol(%v)	1	3	5	10

**Tableau 30 : les caractéristiques physico-chimiques des mélanges de la série E**

caractéristiques	Mélange E1	Mélange E2	Mélange E3	Mélange E4
Densité expérimentale à 15°C	0.6662	0.6681	0.6700	0.6742
Densité calculée à 15°C	0.6644	0.6669	0.6695	0.6757
TVR exp. à 37.8°C (Kpa)	72.5	76.4	74.8	71.3
TVR calculée à 37.8°C (Kpa)	65.8	64.7	63.7	60.8
Indice de réfraction exp. à 20°C	1.3611	1.3615	1.3638	1.3640
Indice de réfraction cal. à 20°C	1.3603	1.3607	1.3611	1.3622
NOR expérimental	64.5	65.3	66.0	70.0
NOR calculé	64.5	65.4	66.3	68.7
Distillation ASTM				
PI (°C)	38.8	39.2	39.4	37.8
PF(°C)	91.5	91.4	92.1	91.2
Pertes(%vol)	3.4	2.9	3.9	2.7
Résidu(%vol)	0.1	0.3	0.3	0.1
Teneur en benzène (%vol)	2.08	2.03	2.01	1.96
Teneur en aromatiques(%vol)	3.0	3.5	4.4	6.8
Teneur en oléfines(%vol)	0.0	0.0	0.0	0.0
Teneur en saturés (%vol)	97.0	96.4	95.6	93.2

D'après les analyses que nous avons fais, nous allons tirer les remarques suivantes :

- Des densités expérimentales proches des densités calculées, et même croissantes en fonction de la teneur en isopropanol ;
- Des TVR expérimentales très importantes si on les compare aux TVR calculées par la règle d'additivité,
- Un gain en indice d'octane important en fonction de la teneur en additifs.

Les courbes de distillation ASTM sont représentées par les figures suivantes :

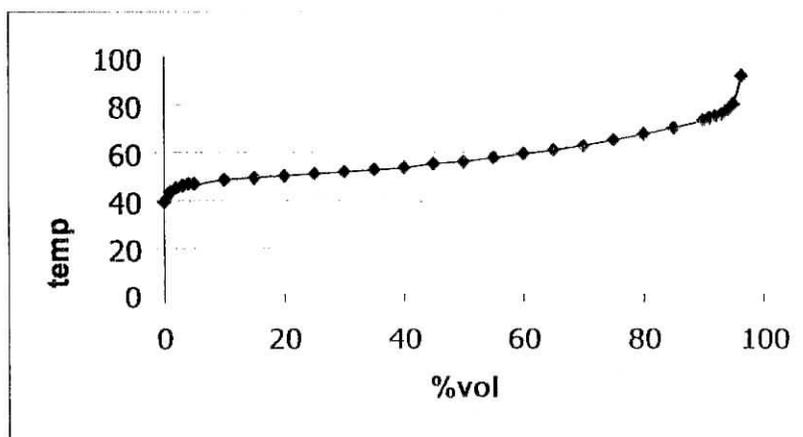


Figure20 : Distillation ASTM du mélange E1

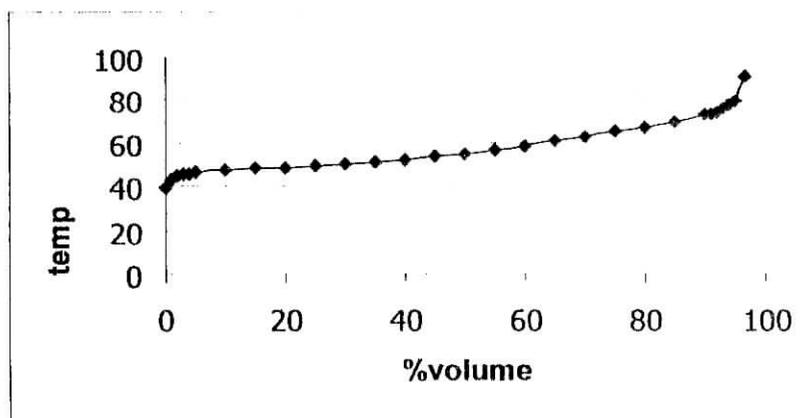


Figure21 : Distillation ASTM du mélange E2

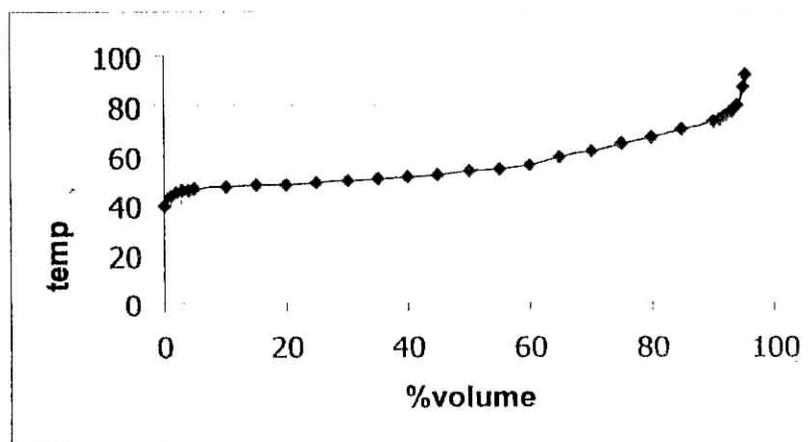


Figure22 : Distillation ASTM du mélange E3

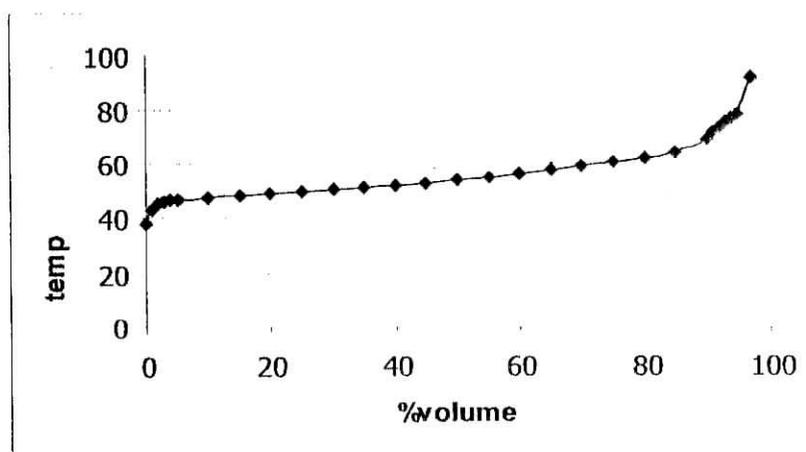


Figure23: Distillation ASTM du mélange E4

### c. La troisième série de mélanges « F »

Nous avons étudié l'influence de troisième composé oxygéné qui est l'éthanol sur les caractéristiques du naphta-A ; Pour cela nous avons préparé des mélanges binaires du naphta-A et de l'éthanol dans la composition identique aux précédentes.

Dans les tableaux et nous avons rassemblé respectivement la composition et les propriétés des échantillons de cette série :

Tableau 35 : composition des mélanges de la série F

composition	Mélange F1	Mélange F2	Mélange F3	Mélange F4
Naphta-A (%v)	99	97	95	90
Ethanol(%v)	1	3	5	10

Tableau 36 : les caractéristiques physico-chimiques des mélanges de la F

caractéristiques	Mélange F1	Mélange F2	Mélange F3	Mélange F4
Densité expérimentale à 15°C	0.6629	0.6642	0.6646	0.6683
Densité calculée à 15°C	0.6645	0.6671	0.6697	0.6762
TVR exp. à 37.8°C (Kpa)	76.8	78.7	82.5	82.6
TVR calculée à 37.8°C (Kpa)	65.9	64.9	63.9	61.3
Indice de réfraction exp. à 20°C	1.3609	1.3611	1.3625	1.3709
Indice de réfraction cal. à 20°C	1.3604	1.3612	1.3619	1.3697
NOR expérimental	64.5	65.5	66.5	68.9
NOR calculé	64.7	65.5	68.5	70.8
Distillation ASTM				
PI (°C)	39.0	38.6	39.2	39.0
PF(°C)	80.6	80.6	81.6	85.4
Pertes(%vol)	2.9	1.5	3.5	3.2
Résidu(%vol)	0.0	0.4	0.2	0.0
Teneur en benzène (%vol)	2.05	2.01	2.0	1.97
Teneur en aromatiques(%vol)	3.1	3.9	4.3	6.3
Teneur en oléfines(%vol)	0.1	0.1	0.0	0.0
Teneur en saturés (%vol)	96.8	96.0	95.7	93.7

Nous tirons les mêmes remarques que les précédentes concernant la densité, la TVR et le NOR.

- L'écart entre les densités expérimentales et les densités calculées ;
- Un gain en indice d'octane qui croît en fonction de la teneur en éthanol ;
- TVR expérimentales très supérieures aux TVR calculées, une différence de plus de 15 Kpa pour une addition de 10% en éthanol.

Les courbes de distillation ASTM sont représentées par les figures ci-dessous :

Figure24 : distillation ASTM du mélange F1

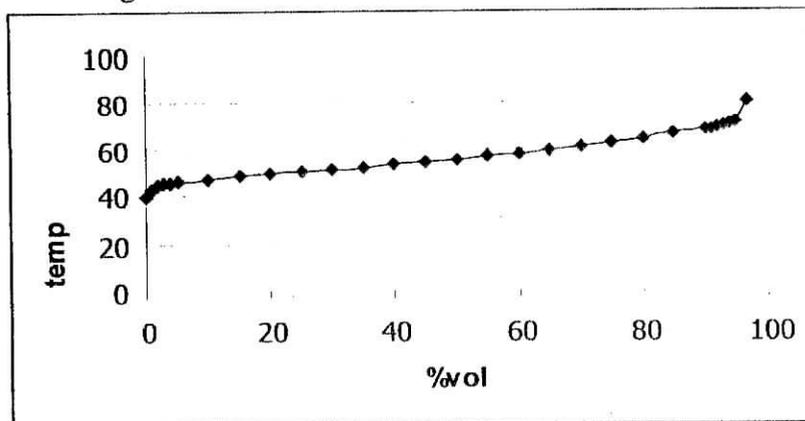


Figure25: distillation ASTM du mélange F2

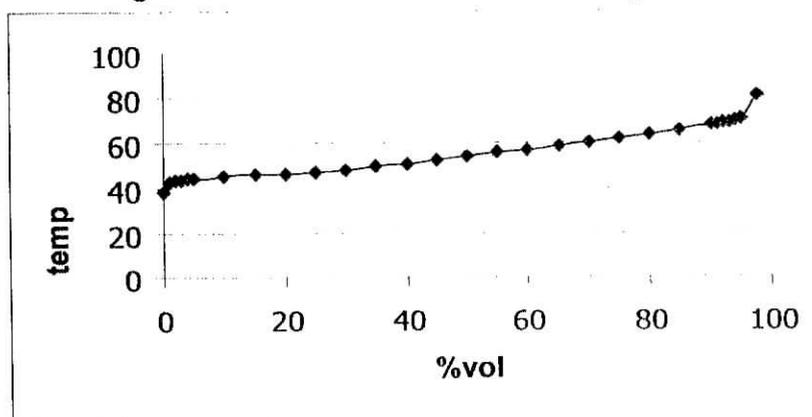


Figure26 : distillation ASTM du mélange F3

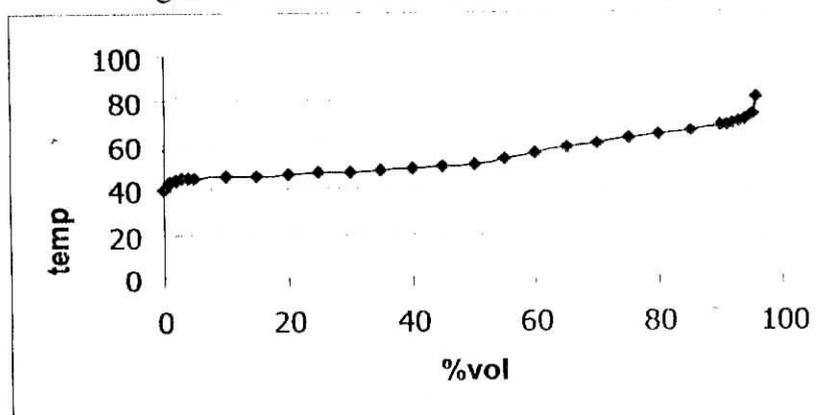
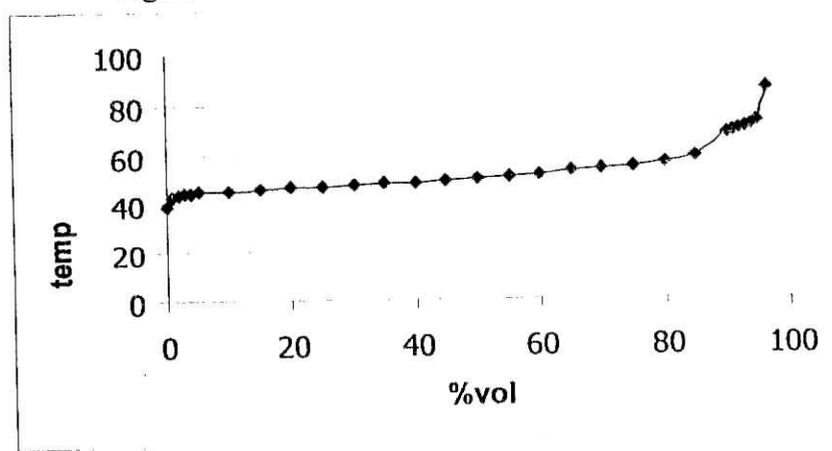


Figure27 : Distillation ASTM du mélange F4



Les distillations ASTM des mélanges ont la même allure que celle du naphta-A seul, à part que nous avons marqué une petite déformation au niveau du point E(70) pour un taux de l'éthanol supérieur à 5%.

#### IV. L'étude de l'influence des additifs oxygénés sur les caractéristiques des mélanges « naphta-A – plat format »

Dans cette partie nous allons étudier l'influence des trois additifs oxygénés sur les mélanges « naphta-A – plat format »  
Le choix des compositions des différents mélanges n'était pas aléatoire, il a été fait suivant deux critères :

- Fixer le taux du platformat et faire varier le taux de l'additif et du naphta-A.
- Fixer le taux de naphta-A et faire varier le platformat et le composé oxygéné.

Donc, nous avons divisé cette étude en deux parties :

##### 1. Le taux du platformat fixé à 65% en volume

###### a. Première série de mélanges « G »

Nous avons préparé des mélanges ternaires constitués du platformat dont le taux est fixé 65%, du naphta-A qui varie entre 35 et 25% en volume et de l'acétone entre 1 et 10% ; Nous avons passé aux analyses des différentes propriétés des quatre échantillons dont les caractéristiques sont représentées par le tableau ci-dessous :

Tableau37 : composition des mélanges de la série G

composition	Mélange G1	Mélange G2	Mélange G3	Mélange G4
Platformat(%v)	65	65	65	65
Naphta-A (%v)	34	32	30	25
Acétone(%v)	1	3	5	10

Tableau 38 : les caractéristiques physico-chimiques des mélanges de la série G

caractéristiques	Mélange G1	Mélange G2	Mélange G3	Mélange G4
Densité expérimentale à 15°C	0.7493	0.7497	0.7550	0.7594
Densité calculée à 15°C	0.7497	0.7522	0.7549	0.7614
TVR exp. à 37.8°C (Kpa)	45.7	51.2	53.9	56.3
TVR calculée à 37.8°C (Kpa)	42.5	42.2	41.8	41.0
Indice de réfraction exp. à 20°C	1.4219	1.4240	1.4256	1.4290
Indice de réfraction cal. à 20°C	1.4229	1.4237	1.4246	1.4268
NOR expérimental	85.3	86.6	87.3	90.0
NOR calculé	85.3	86.2	87.1	89.4
Distillation ASTM				
PI (°C)	40.3	38.5	38.5	38.5
PF(°C)	194.8	197.7	195.0	195
Pertes(%vol)	2.1	2.5	1.5	1.8
Résidu(%vol)	0.9	1.0	1.0	1.0
Teneur en benzène (%vol)	3.15	3.13	3.13	4.31
Teneur en aromatiques(%vol)	41.5	42.4	43.5	46.9
Teneur en oléfines(%vol)	1.0	0.8	0.9	0.9
Teneur en saturés (%vol)	57.6	56.8	55.6	52.2

D'après les résultats obtenus par l'expérience, nous allons tirer les remarques suivantes :

- Des densités expérimentales proches des densités calculées par la règle d'additivité, et même croissantes en fonction de la teneur en acétone, c'est toute à fait normal parce que l'acétone a une densité très supérieure à celle du naphta- $\Lambda$  alors toute augmentation du taux de l'acétone dans le mélange provoque une élévation de la densité.
- Pour la TVR on remarque toujours une contradiction entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées ; Mais cette fois-ci moins importante que celle des mélanges « naphta- $\Lambda$  - acétone »
- Un gain en indice d'octane de 2 à 5 points ;
- Indices de réfraction qui varient de la même façon que la densité, et les valeurs obtenues par expérience proche de valeurs calculées.
- Pour les quatre échantillons l'analyse PIONA montre qu'ils contiennent des quantités importantes en aromatiques et en saturés.

Les courbes de distillation ASTM de ces mélanges sont représentées par les figures ci-dessous :

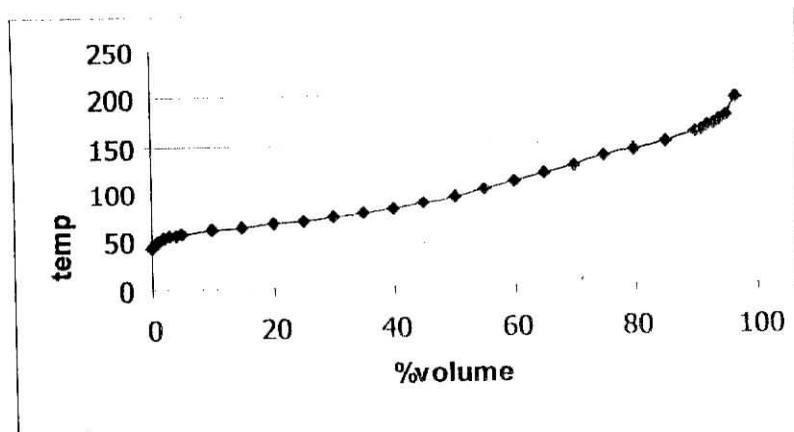


Figure 28 : distillation ASTM du mélange G1

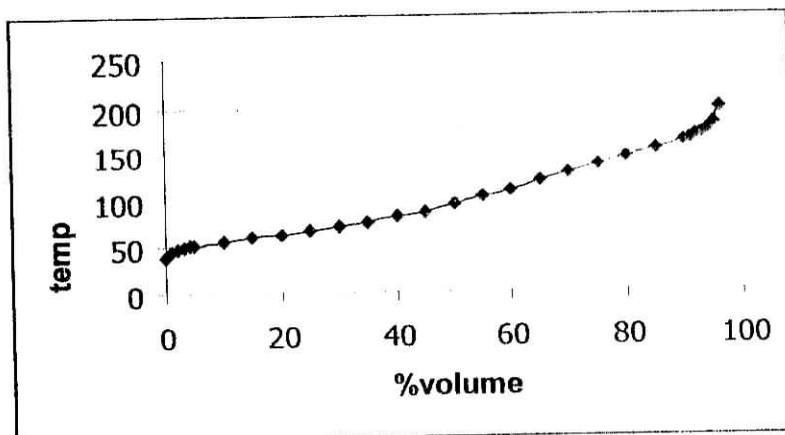


Figure29 : Distillation ASTM du mélange G3

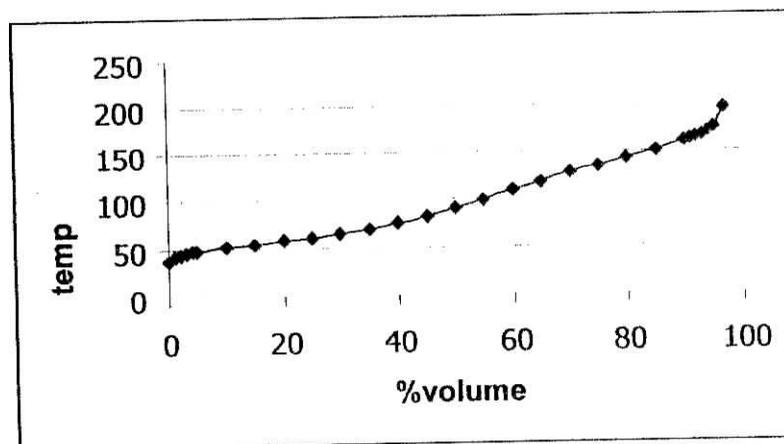


figure30 : Distillation ASTM du mélange G4

Les distillations ASTM des quatre échantillons montrent que les points E10, E50, E90 et PF (les pourcentages volumiques distillés respectivement aux températures 10, 50, 90, et 110°C) sont dans les limites.

### b. La deuxième série de mélanges « H »

Dans cette série nous avons substitué l'acétone par l'isopropanol et nous avons gardé les mêmes proportions en platformat et naphta-A ;

Les compositions des quatre échantillons et leurs propriétés physico-chimiques sont données par les deux tableaux ci-dessous :

**Tableau 39 : composition des mélanges de la série II**

composition	Mélange I1	Mélange I2	Mélange I3	Mélange I4
Platformat(%v)	65	65	65	65
Naphta-A (%v)	34	32	30	25
isopropanol(%v)	1	3	5	10

**Tableau 40 : les caractéristiques physico-chimiques des mélanges de la série II**

caractéristiques	Mélange I1	Mélange I2	Mélange I3	Mélange I4
Densité expérimentale à 15°C	0.7518	0.7521	0.7600	0.7597
Densité calculée à 15°C	0.7496	0.7521	0.7546	0.7605
TVR exp. à 37.8°C (Kpa)	50.6	47.0	38.5	33.8
TVR calculée à 37.8°C (Kpa)	42.1	41.0	39.9	37.1
Indice de réfraction exp.à 20°C	1.4230	1.4245	1.4249	1.4258
Indice de réfraction cal. à 20°C	1.4227	1.4231	1.4235	1.4246
NOR expérimental	86.0	87.4	88.3	91.5
NOR calculé	85.3	86.2	87.1	89.5
Distillation ASTM				
PI (°C)	41.6	41.8	44.3	45.3
PF(°C)	196.2	196.0	197.3	197.6
Pertes(%vol)	2.0	1.7	1.6	1.0
Résidu(%vol)	0.9	0.9	0.9	0.9
Teneur en benzène (%vol)	3.18	3.15	3.15	3.16
Teneur en aromatiques(%vol)	41.4	42.5	43.7	44.1
Teneur en oléfines(%vol)	0.8	0.7	0.8	0.8
Teneur en saturés (%vol)	57.9	56.7	56.5	56.4

D'après les résultats obtenus par expérience nous allons dire que :

- Les densités expérimentales décalent un peu des densités calculées mais ça ne les empêchent pas de garder cette allure croissante en fonction de la teneur en isopropanol.
- Même chose avec les indices de réfraction.
- Pour les TVR on marque toujours cette décroissance en fonction de la teneur en isopropanol qui conforme au calcul.
- Un gain en indice d'octane de 1 jusqu'à 5 points. Les valeurs expérimentales supérieures à celles calculées.

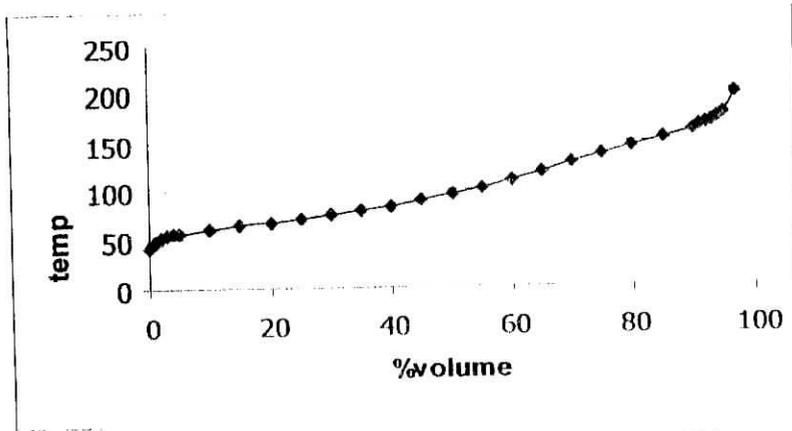


Figure 31 : Distillation ASTM du mélange H1

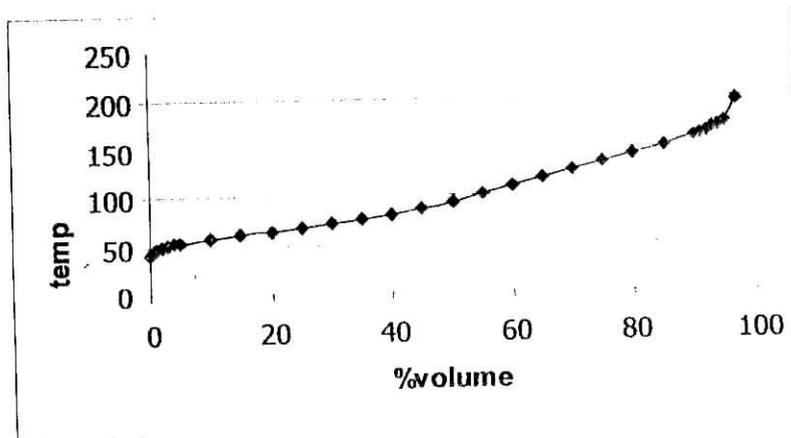


Figure 32: Distillation ASTM du mélange H2

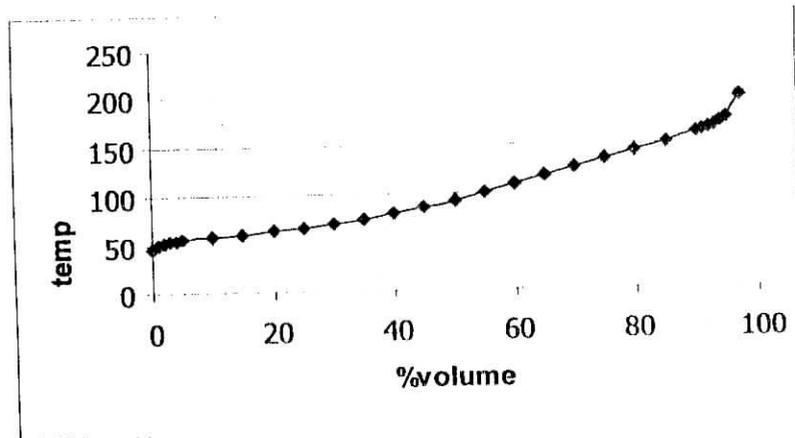


Figure 33 : Distillation ASTM du mélange H3

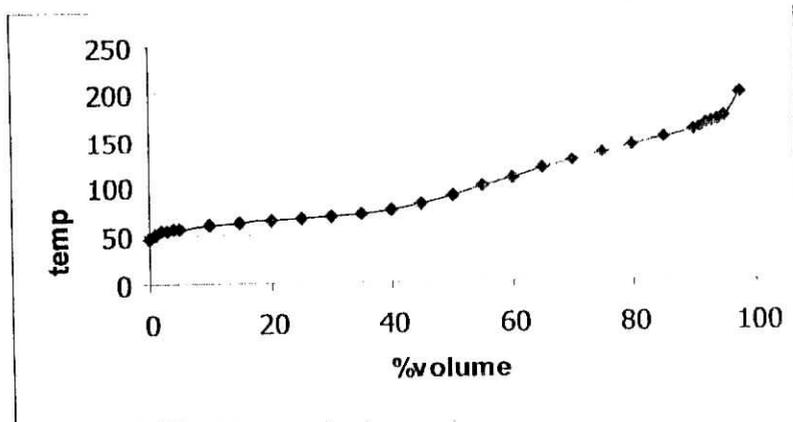


Figure 34 : Distillation ASTM du mélange II4

Nous avons constaté une petite déformation de la courbe de distillation ASTM entre les points E70 et E100 pour des teneur importantes en isopropanol

### c. Troisième série de mélanges « I »

Nous avons préparé des mélanges ternaires constitués du platformat, du naphta-A et de l'éthanol. La composition des différents mélanges et ça caractérisation sont représentées par les deux tableaux ci- après :

Tableau 41: composition des mélanges de la série I

composition	Mélange I1	Mélange I2	Mélange I3	Mélange I4
Platformat(%v)	65	65	65	65
Naphta-A (%v)	34	32	30	25
Ethanol(%v)	1	3	5	10

Tableau 42: les caractéristiques physico-chimiques des mélanges de la série I

caractéristiques	Mélange I1	Mélange I2	Mélange I3	Mélange I4
Densité expérimentale à 15°C	0.7550	0.7541	0.7552	0.7580
Densité calculée à 15°C	0.7496	0.7522	0.7548	0.7613
TVR exp. à 37.8°C (Kpa)	42.7	47.4	47.5	48.6
TVR calculée à 37.8°C (Kpa)	42.2	41.1	40.1	37.6
Indice de réfraction exp. à 20°C				
Indice de réfraction cal. à 20°C	1.4228	1.4236	1.4243	1.4261
NOR expérimental	87.0	87.0	88.4	92.0
NOR calculé	85.3	86.3	87.3	89.7
Distillation ASTM				
PI (°C)	42.0	44.1	44.5	45.2
PF(°C)	198.9	196.2	195.8	198.3
Pertes(%vol)	1.4	1.4	1.6	1.2
Résidu(%vol)	0.8	1.0	0.9	0.9
Teneur en benzène (%vol)	3.2	3.13	3.13	3.15
Teneur en aromatiques(%vol)	43.4	42.7	43.2	46.7
Teneur en oléfines(%vol)	0.8	0.8	0.8	0.9
Teneur en saturés (%vol)	55.8	56.5	56.0	52.4

**Nous remarquons :**

- Un écart entre les densités expérimentales et les densités calculées, et qu'elles varient d'une façon croissante avec la teneur en isopropanol, de même pour l'indice de réfraction.
- Des pressions de vapeur expérimentales qui croient avec le taux de l'éthanol dans le mélange, contrairement aux valeurs calculées.
- Les indices d'octane calculés inférieurs aux ceux déterminé par le moteur CFR, sans oublier un gain qui atteint jusqu'aux 7 points en indice d'octane.

Les courbes de distillation ASTM sont représentées ci-dessous

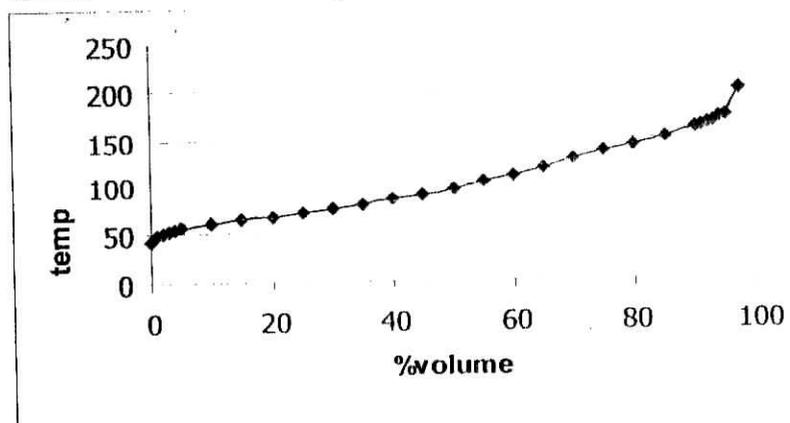


Figure35 : Distillation ASTM du mélange 11

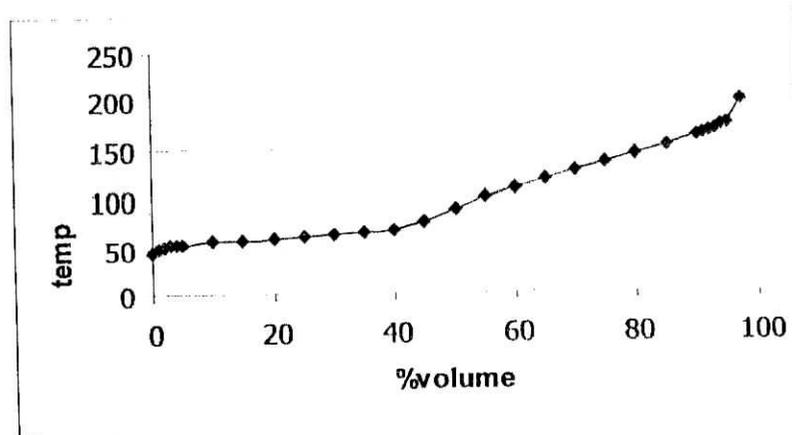


Figure 36: Distillation ASTM du mélange 12

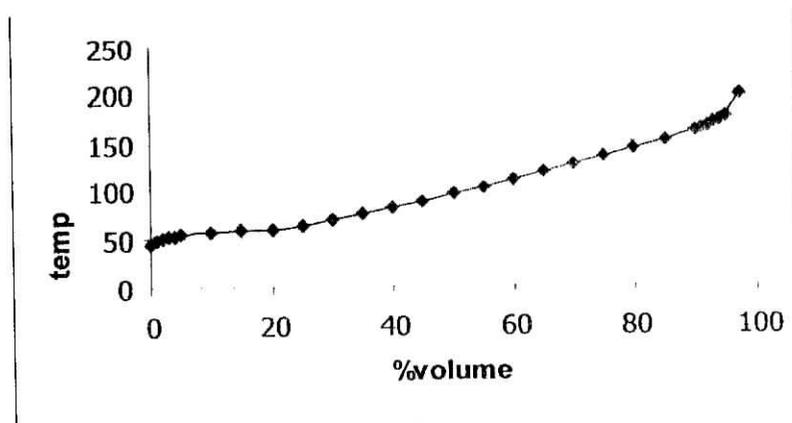


Figure 37 : Distillation ASTM du mélange I3

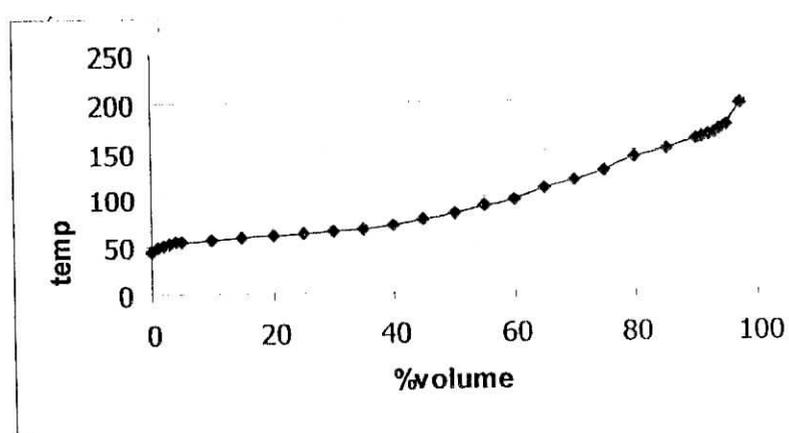


Figure 38: Distillation ASTM du mélange I4

Les courbes de distillation ASTM des quatre échantillons de la série « I » sont dans les normes, il n'y a aucun problème au niveau du point initial et le point final.

## 2. Le taux du naphta-A fixé à 30% en volume

Ce deuxième cas est constitué de quatre séries de mélanges afin que nous pouvons formuler des mélanges avec les trois composés oxygénés.

**Remarque :** par faute du temps nous n'avons pas pu faire les distillations ASTM de ces trois séries de mélanges

### a. Première série du mélange « J » :

Dans cette série nous avons préparé des mélanges ternaires constitués du naphta-A telle que son taux est fixé à 30%, du platformat, et de l'acétone où sa teneur ne dépasse pas les 10%.

Nous avons procédé à l'étude des différentes propriétés physico-chimiques de ces échantillons.

La composition et les caractéristiques des trois échantillons sont rassemblées dans les deux tableau suivant

Tableau 43 : Composition des mélanges de la série J

composition	Mélange J1	Mélange J2	Mélange J3
Platformat (%v)	69	67	60
Naphta-A (%v)	30	30	30
Acétone (%v)	1	3	10

Tableau 44 : Les caractéristiques physico-chimiques des mélanges de la série J

caractéristiques	Mélange J1	Mélange J2	Mélange J3
Densité expérimentale à 15°C	0.7530	0.7542	0.7562
Densité calculée à 15°C	0.7549	0.7549	0.7549
TVR exp. à 37.8°C (Kpa)	47.8	44.2	42.8
TVR calculée à 37.8°C (Kpa)	41.0	41.2	42.8
Indice de réfraction exp. à 20°C			
Indice de réfraction cal. à 20°C	1.4268	1.4257	1.4220
NOR expérimental	87.0	88.2	88.9
NOR calculé	86.6	86.8	87.8
Teneur en benzène (%vol)	3.22	3.17	4.06
Teneur en aromatiques (%vol)	43.3	43.5	43.9
Teneur en oléfines (%vol)	0.8	0.8	0.7
Teneur en saturés (%vol)	55.9	55.7	55.3

D'après les résultats expérimentaux que nous avons obtenus pour la série J, nous avons constaté que :

- Les densités expérimentales qui croient en fonction de la teneur en acétone tant dis ce que elles sont constantes par calcul.
- De même pour l'indice de réfraction qui 'est une propriété a la densité.
- Des tensions de vapeur dans les normes, proches des TVR obtenues par calcul.
- Un gain en indice d'octane mais il n'est pas important

## 2. Deuxième série de mélanges « K »

Dans cette série, nous avons utilisé l'isopropanol comme additif oxygéné, en gardant toujours le taux du naphta-A fixe à 30%.

Nous avons donné dans les deux tableaux ci- après la composition et les caractéristiques étudiées des trois échantillons :

Tableau 45 : Composition des mélanges de la série K

Composition	Mélange K1	Mélange K2	Mélange K3
Naphta-A (%v)	30	30	30
Platformat (%v)	69	67	60
Isopropanol (%v)	1	3	10

**Tableau 46 : Les caractéristiques physico-chimiques des mélanges de la série K**

Caractéristiques	Mélange K1	Mélange K2	Mélange K3
Densité expérimentale à 15°C	0.7544	0.7543	0.7541
Densité calculée à 15°C	0.7548	0.7547	0.7543
TVR exp. à 37.8°C (Kpa)	42.5	45.3	50.1
TVR calculée à 37.8°C (Kpa)	40.7	40.3	38.9
Indice de réfraction exp. à 20°C	1.4279	1.4255	1.4222
Indice de réfraction cal. à 20°C	1.4265	1.4250	1.4198
NOR expérimental	87.5	88.0	89.5
NOR calculé	86.6	86.8	87.9
Teneur en benzène (%vol)	3.2	3.03	3.02
Teneur en aromatiques(%vol)	43.5	43.9	44.2
Teneur en oléfines(%vol)	0.8	0.7	0.8
Teneur en saturés (%vol)	55.7	55.4	55.1

D'après les résultats obtenus, nous remarquons que:

- Les densités expérimentales conforme aux calculs et de même pour l'indice de réfraction qui est une propriété liée à la densité
- Pour la TVR, en comparant les valeurs expérimentales avec les valeurs calculées, on constate toujours cette contradiction, qui est du au comportement de l'additif avec les constituants légers des deux coupes.
- Un gain en indice d'octane supérieur à celui obtenue par calcul, c'est tout à fait logique parce qu'en considérant l'indice d'octane comme propriété additive dans le calcul ne donne pas des valeurs précises

### 3. Troisième série de mélanges « L »

nous avons substitué l'isopropanol par l'éthanol, en gardant toujours la même composition des différents échantillons

la composition et les caractéristiques étudiées sont mentionnées dans les deux tableaux ci-dessous :

**Tableau 47 : Composition des mélanges de la série L**

composition	Mélange L1	Mélange L2	Mélange L3
Naphta-A (%v)	30	30	30
Platformat (%v)	69	67	60
Ethanol (%v)	1	3	10

**Tableau 48 : Les caractéristiques physico-chimiques des mélanges de la série L**

caractéristiques	Mélange L1	Mélange L2	Mélange L3
Densité expérimentale à 15°C	0.7561	0.7536	0.7530
Densité calculée à 15°C	0.7549	0.7549	0.7548
TVR exp. à 37.8°C (Kpa)	42.1	43.5	46.9
TVR calculée à 37.8°C (Kpa)	40.7	40.4	39.4
Indice de réfraction exp. à 20°C	1.4269	1.4263	1.4225
Indice de réfraction cal. à 20°C	1.4267	1.4255	1.4213
NOR expérimental	87.3	88.3	90.8
NOR calculé	86.6	86.9	88.1
Teneur en benzène (%vol)	3.2	3.16	3.16
Teneur en aromatiques(%vol)	43.4	43.4	43.7
Teneur en oléfines(%vol)	0.8	0.8	0.8
Teneur en saturés (%vol)	55.8	55.8	55.5

D'après les résultats obtenus nous avons constaté :

- Un écart entre les densités expérimentales et les densité calculées, et qu'elles varient d'une façon décroissante avec la teneur en éthanol, de même pour l'indice de réfraction.
- Des pressions de vapeur expérimentales qui croient avec le taux de l'éthanol dans les mélanges, contrairement aux valeurs calculées.
- Les indices d'octane calculés inférieurs aux valeurs déterminées par le moteur CFR, remarquons aussi un gain qui atteint les 7 points en indice d'octane pour l'ajout de 10% en volume d'éthanol

## V. Interprétation des résultats

### 1. L'influence des additifs oxygénés sur le platformat

#### a. la tension de vapeur Reid

les trois courbes rassemblées dans la figure ci-après représentent la variation de la TVR en fonction de la teneur en additif oxygéné

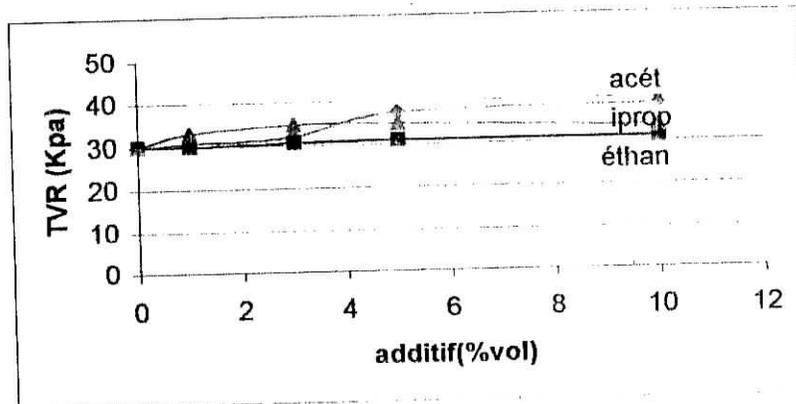


Figure39 : variation de la TVR en fonction de la teneur en additif

Nous avons marqué :

- Une variation de la TVR en fonction de la teneur en acétone est une fonction croissant, tel qu'on a marqué un saut important de 31.8 jusqu'au 37.3 pour un taux d'acétone qui passe de 3 à 5%
- Même chose pour les mélanges « platformat – isopropanol », a part que cette augmentation est moins importante que celle marquée avec l'acétone.
- Pour l'éthanol, on marque une légère diminution de la TVR qu'on passe d'un taux de 5 à 10% d'éthanol. Après une augmentation régulière mais moins importante que celles des deux précédentes.

Comme conclusion :

L'introduction des trois additifs dans le platformat entraîne un accroissement de pression de vapeur peut atteindre les 8 à 10 Kpa. Ça est dû au comportement de ces composés en mélange avec les constituants les plus légers, alors que le système n'est pas idéal et il n'obéit pas à la loi de *RAOUL*.

#### b. Les courbes de distillation ASTM

Dans la courbe de distillation ASTM, le point qui nous intéresse beaucoup plus c'est le E70, nous avons tracé l'évolution du volume distillé à 70°C en fonction de la teneur en additif pour les trois composés oxygénés.

Les courbes représentatives de ces variations sont rassemblées dans la figure suivante :

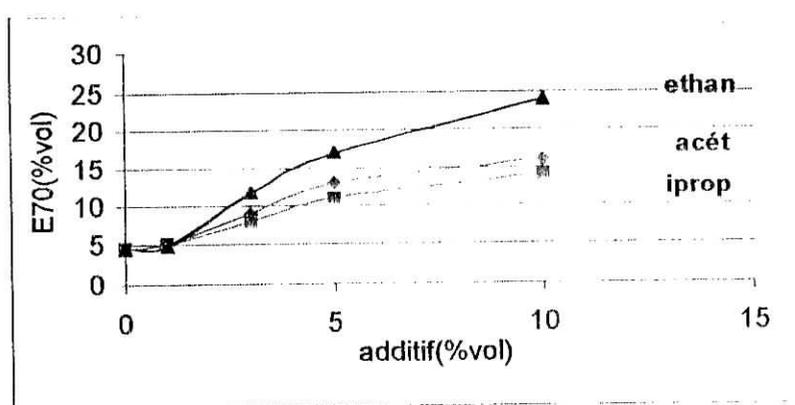


Figure40 : variation du point E70 en fonction de la teneur en additif

Nous remarquons une croissance du volume de distillat au point 70°C en fonction de la teneur en additif ; telle que la croissance la plus importante est marquée avec de l'éthanol.

A partir des deux graphes représentatifs respectivement de la variation de la TVR et de E70 en fonction de taux d'additifs nous constatons que l'accroissement de la volatilité s'accompagne automatiquement d'une augmentation des fractions distillées à 70°C de 5 à 7% et même des fois une déformation de la courbe de distillation ASTM.

### c. L'indice d'octane

Dans les trois séries de mélanges nous avons marqué un gain en indice d'octane

Les courbes représentatives de la variation des indices d'octane du platformat en fonction de taux des trois additifs sont données par les trois figures ci-dessous : Il nous a parut intéressant de lisser ces courbes en tentant de prévoir l'indice d'octane du platformat pour n'importe quel taux de l'additif compris ente 0 et 10%.

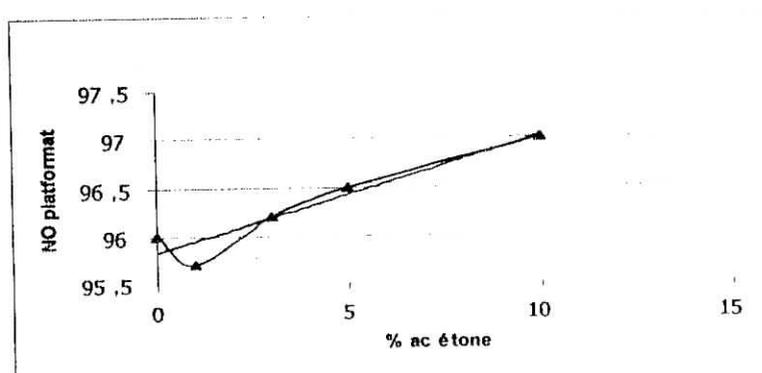


Figure41 : L'indice d'octane de platformat en fonction de taux de l'acétone

La fonction de la courbe de lissage est une fonction polynomiale, elle a un facteur correctif de l'ordre de 0.9018. et son équation est la suivante :

$$\text{NO (plat)} = -5 \text{ E } -0.5(\% \text{acé})^2 + 0.1197 (\% \text{acé}) + 95.827$$

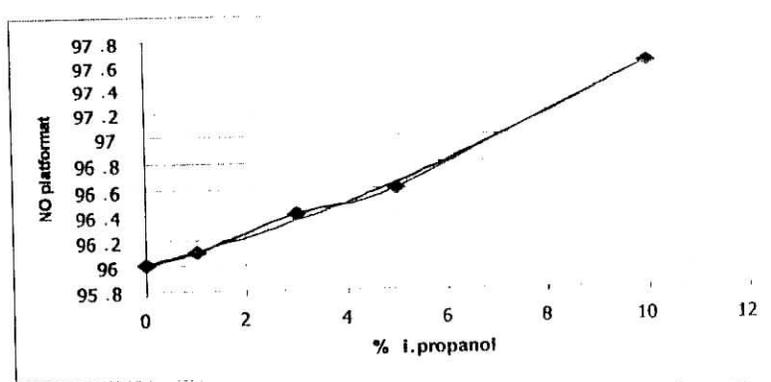


Figure42 : L'indice d'octane de platformat en fonction de taux de l'isopropanol

Nous pouvons dire que l'assimilation de la variation de l'indice d'octane pour le mélange (platformat – isopropanol) est très proche d'une courbe polynomiale d'ordre deux, qui a l'équation suivante :

$$\text{NO (plat)} = 0.0065(\% \text{ipro})^2 + 0.941 (\% \text{ipro}) + 96.008$$

Avec un facteur correctif égale à 0.9973

La variation de l'indice d'octane en fonction de la teneur en éthanol nous a donné la courbe suivante :

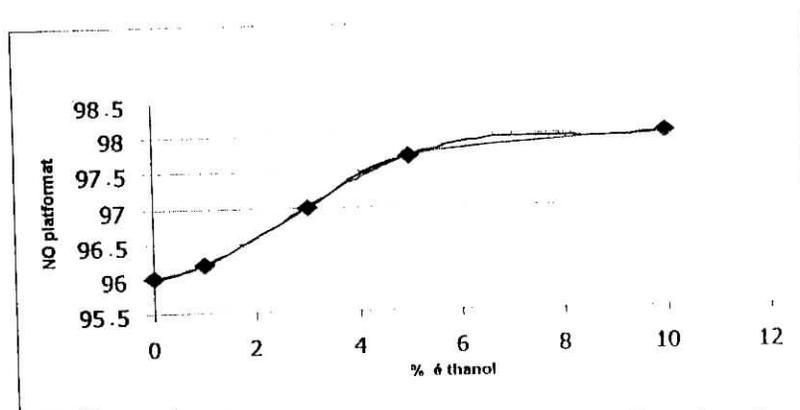


Figure43 : L'indice d'octane de platformat en fonction de la teneur en éthanol

Cette variation est assimilée à une fonction polynomiale qui à l'équation suivante

$$NO(\text{plat}) = 0.0013(\% \text{éth})^4 + 0.0272(\% \text{éth})^3 + 0.159(\% \text{éth})^2 + 0.0669(\% \text{éth}) + 96$$

## 2. Influence des composés oxygénés sur les propriétés du naphta-A

Les propriétés qui nous intéressent sont la TVR, l'indice d'octane, la courbe de distillation ASTM et la teneur en aromatiques.

### a. La tension de vapeur Reid :

Cette propriété est considérée importante parce qu'elle nous donne une idée sur la volatilité des carburants.

La courbe suivante représente la variation des TVR des différents mélanges des trois séries en fonction de la teneur en additif ajouté.

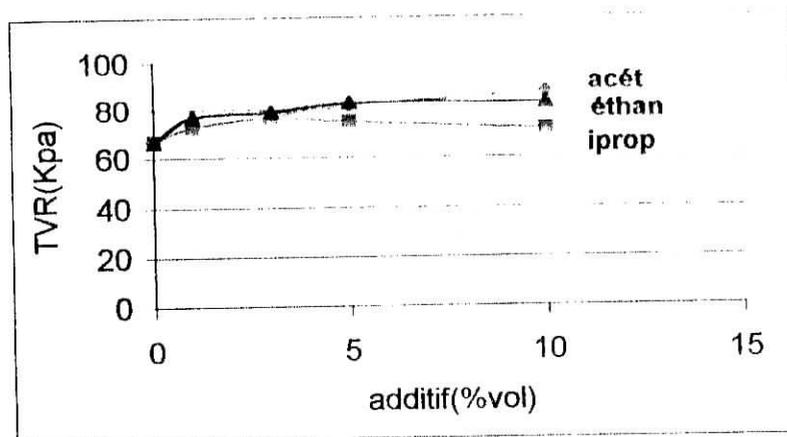


Figure44 : la TVR en fonction de la teneur en additifs oxygénés

D'après ces courbes nous constatons que ces additifs oxygénés ont une influence beaucoup plus importante sur le naphta-A que sur le platformat, ça nous pouvons l'expliquer par le fait que cette coupe est riche en constituant légers, ce qui fait l'introduction de ces produits provoque une augmentation de la TVR de l'ordre de 10 à 15 Kpa.

Nous remarquons aussi que l'acétone a l'influence la plus grande sur l'augmentation de la TVR de la coupe naphta suivi de l'éthanol, et en dernier l'isopropanol

### b. La courbe de distillation ASTM

Pour caractériser la volatilité d'un carburant, on utilise souvent la courbe de distillation ASTM, tel qu'on prend comme variable le pourcentage distillé à une température déterminée ; dans ce cas, E70 sera le pourcentage distillé à 70°C.

La figure ci-dessous représente la variation du point E70 en fonction de la teneur en additif ajouté pour les trois séries de mélanges « additif- naphta-A » :

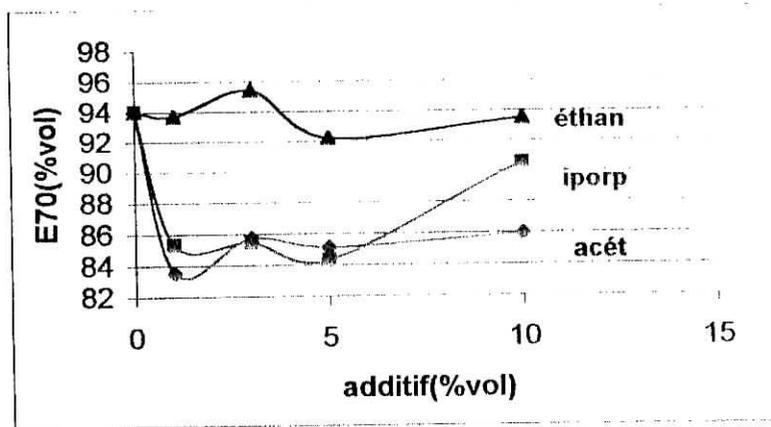


Figure45: variation de E70 en fonction de la teneur en additif

Nous avons constaté une irrégularité dans la variation de point E70 en fonction de la teneur en additifs pour les trois composés oxygénés, alors qu'en réalité il fallait avoir une croissance puis une légère diminution quand nous ajoutons une quantité importante en additif.

La seule explication de ce résultat, c'est que nous avons perdu les constituants les plus volatils du naphta-A lors des manipulations, car cette coupe est très légère. donc son contacte avec de l'air provoque une évaporation des constituants légers.

### c. L'indice d'octane

Nous avons assimilé le développement de l'indice d'octane en fonction de la teneur en additifs a des fonctions mathématiques dont on peut prévoir pour n'importe quelle valeur de taux d'additif, l'indice d'octane qu'il lui correspond.

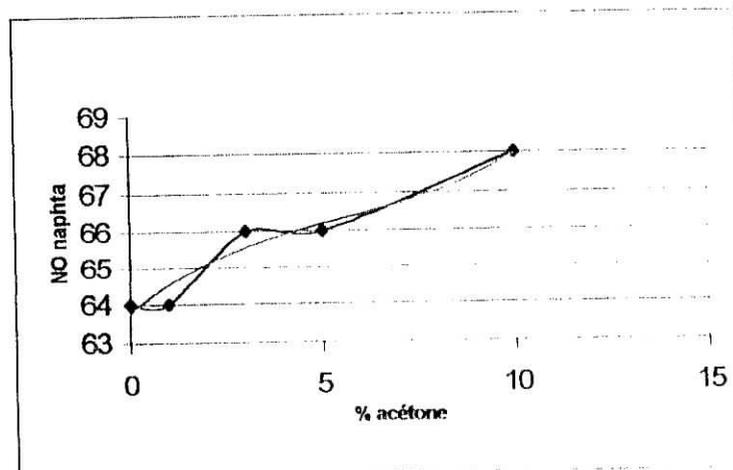


Figure46 : variation de l'indice d'octane du naphta-A en fonction de taux d'acétone

Le lissage de cette courbe est une fonction polynomiale d'ordre trois avec un facteur correctif égale à 1.

L'équation de la courbe de lissage est la suivante :

$$\text{NO (naph)} = 0.0064(\% \text{acét})^3 - 0.1082(\% \text{acét})^2 + 0.8687(\% \text{acét}) + 63.751$$

Dans la deuxième courbe nous avons représenté la variation de l'indice d'octane du naphtha en fonction de sa teneur en isopropanol,

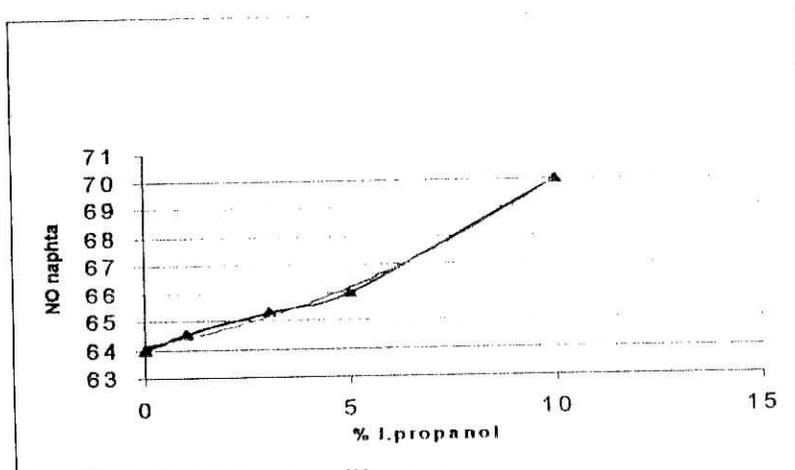


Figure47 : variation de l'indice d'octane de naphtha-A en fonction de la teneur en isopropanol

Cette courbe est assimilée à une fonction polynomiale d'ordre deux avec un facteur correctif égale à 0.9964.

L'équation de la courbe de lissage est la suivante :

$$\text{NO (naph)} = 0.035(\% \text{iprop})^2 + 0.2349(\% \text{iprop}) + 64.122$$

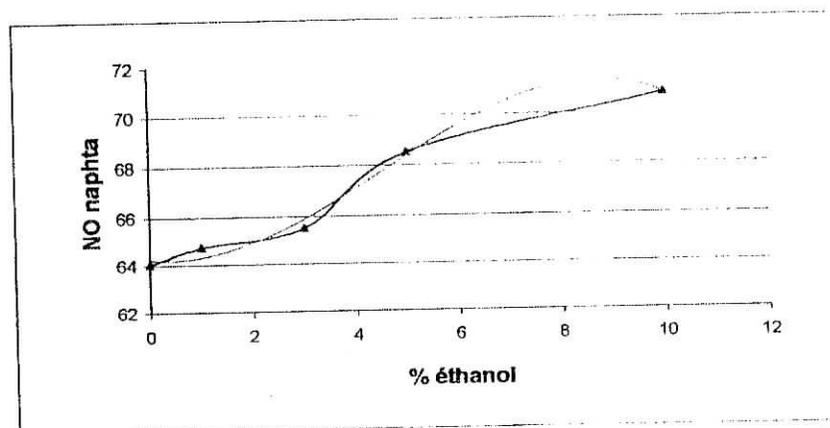


Figure48 : variation de l'indice d'octane de naphtha-A en fonction de la teneur en éthanol

L'équation qui donne l'évolution de l'indice d'octane de naphtha-A en fonction de taux de l'éthanol est polynomiale d'ordre trois, elle est la suivante :

$$\text{NO (naph)} = -0.0246 (\% \text{éth})^3 + 0.3351 (\% \text{éth})^2 - 0.2313 (\% \text{éth}) + 64.201$$

Son facteur correctif  $R^2 = 0.9888$ .

## 2. Influence des additifs oxygénés sur les mélanges « platformat – naphtha-A »

Nous allons passer maintenant à l'interprétation des résultats obtenus dans l'étude de l'influence des trois additifs oxygénés sur les mélanges « platformat – naphtha-A » En commençant par la première partie :

### a. Le taux du platformat fixe :

- La tension de vapeur Reid

les trois courbes rassemblées dans la figure ci-après représentent la variation de la TVR des mélanges « platformat (65%vol) – naphtha-A » en fonction de la teneur en additif oxygéné (pour les trois composés)

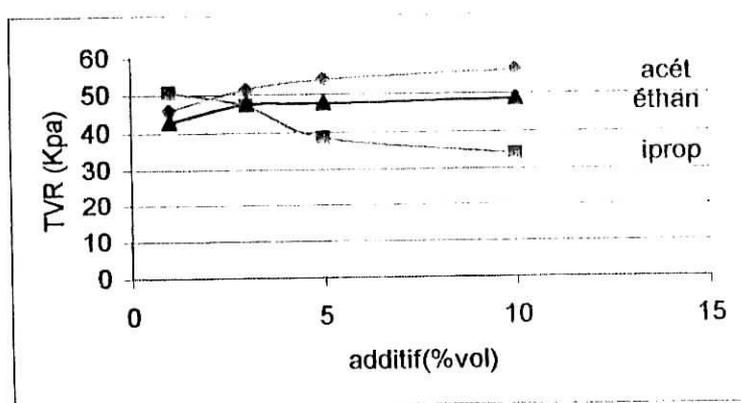


Figure49 : variation de la TVR en fonction de la teneur en additif

Nous avons remarqué :

- Une variation de la TVR en fonction de la teneur en acétone est une fonction croissant, tel qu'on a marqué un saut important de 31.8 jusqu'au 37.3 pour un taux d'acétone qui passe de 3 à 5% et le passage de 5% à 10%.
- Pour les mélanges « platformat – naphtha-A – isopropanol » on a marqué une réduction de la TVR en fonction de la teneur en isopropanol, ce qui conforme aux valeurs obtenues par calcul.
- Pour l'éthanol, nous avons marqué une augmentation mais moins importante que celle obtenue avec de l'acétone.

On conclut que :

L'introduction de l'acétone et de l'éthanol dans les mélanges « platformat- naphtha » entraîne un accroissement de pression de vapeur peut atteindre les 8 à 10 Kpa. Ça est dû au comportement de ces composés en mélange avec les constituants les plus légers, c'est parce que le système n'est pas idéal et il n'obéit pas à la loi de *RAOUL*.

### • L'indice d'octane

Dans les trois séries de mélanges nous avons marqué un gain en indice d'octane important, le plus grand est marqué avec du l'éthanol (pour 10% d'éthanol, un gain de 7 points).

Les courbes représentatives de la variation des indices d'octane des trois séries en fonction du taux des trois additifs sont données par les trois figures ci-dessous :

Il nous a paru intéressant de lisser ces courbes en tentant de prévoir l'indice d'octane des mélanges pour n'importe quel taux de l'additif compris entre 0 et 10%.

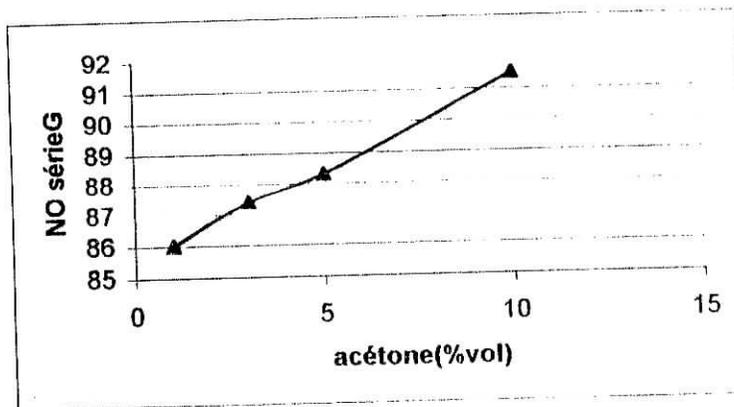


Figure50 : L'indice d'octane des « G » en fonction du taux de l'acétone

La fonction de la courbe de lissage est une fonction polynomiale, elle a un facteur correctif de l'ordre de 1. et son équation est la suivante :

$$NO(G) = 0.0113(\%acé)^3 - 0.1771(\%acé)^2 + 1.122(\%acé) + 84.255$$

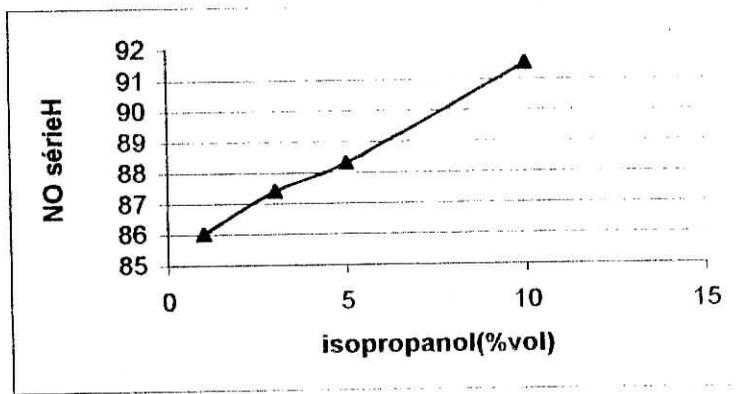


Figure 51 : l'indice d'octane de la série « H » en fonction de taux de l'isopropanol

Nous pouvons dire que l'assimilation de l'évolution de l'indice d'octane des mélanges (platformat – naphta-A – isopropanol) est très proche d'une courbe polynomiale d'ordre trois, qui a l'équation suivante :

$$\text{NO(H)} = 0.01(\text{ipro})^3 - 0.1521(\text{ipro})^2 + 1.1791(\text{ipro}) + 84.963$$

Avec un facteur correctif égale à 1.

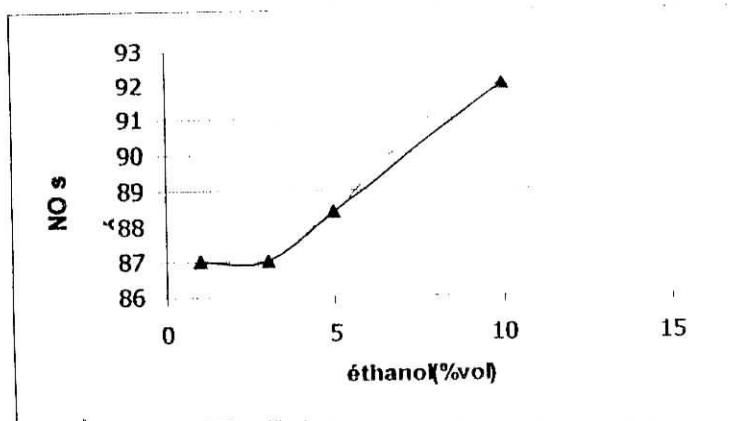


Figure 52 : évolution de l'indice d'octane de la série I en fonction de la teneur en éthanol

La courbe de lissage de l'évolution de l'indice d'octane de la série I en fonction de la teneur en éthanol est une équation polynomiale d'ordre 4, le facteur correctif égale à 1

$$\text{NO (I)} = -0.0191(\text{éth})^3 + 0.3471(\text{éth})^2 - 1.1399(\text{éth}) + 87.812$$

### a. Le taux du naphtha-A fixe :

- La tension de vapeur reid

Nous avons regroupé dans le même graphe les trois courbes qui décrivent l'évolution de la tension de vapeur des différents échantillons en fonction de la teneur en additif.

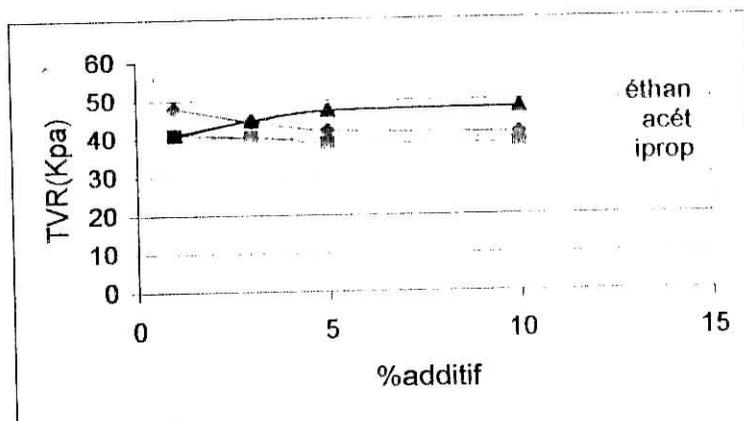


Figure53 : variation de la TVR en fonction de la teneur en additif

Nous avons marqué :

- Une variation de la TVR en fonction de la teneur en acétone est une fonction décroissante, contrairement aux valeurs calculées
- Même chose pour les mélanges « platformat - naphtha- $\Lambda$  - isopropanol », on a marqué une légère décroissance, ce qui conforme aux TVR calculées.
- Pour l'éthanol, une croissance régulière.

Nous allons conclure que :

L'introduction de l'acétone et de l'éthanol dans les mélanges « platformat- naphtha » entraîne un accroissement de pression de vapeur peut atteindre les 8 à 10 Kpa. Ça est dû au comportement de ces composés en mélange avec les constituants les plus légers, alors que le système n'est pas idéal et il n'obéit pas à la loi de *RAOUL*.

- l'indice d'octane

Dans les trois séries de mélanges nous avons marqué un gain en indice d'octane important mais pas suffisants.

Les courbes représentatives de l'évolution de l'indice d'octane de chaque série en fonction du taux d'additifs sont données par les figures ci-après :  
Ces évolutions sont données avec leurs courbes de lissage.

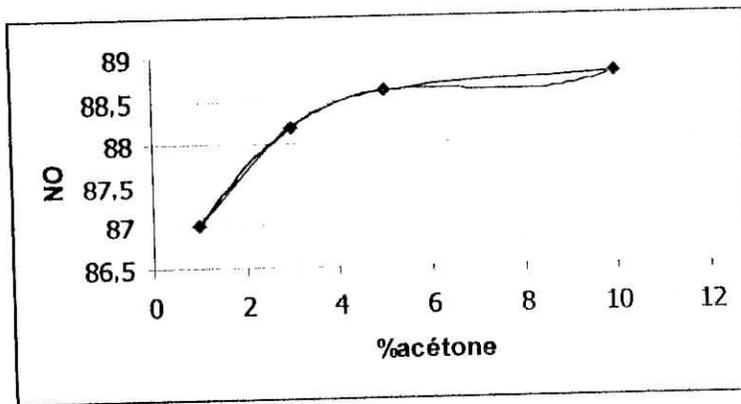


Figure 54 : L'indice d'octane des «J» en fonction du taux de l'acétone

L'allure de la courbe de lissage est une fonction polynomiale, elle a un facteur correctif de l'ordre de 1. et son équation est la suivante :

$$NO (J) = 0.0086(\%acé)^3 - 0.1771(\%acé)^2 + 1.1971(\%acé) + 84.971$$

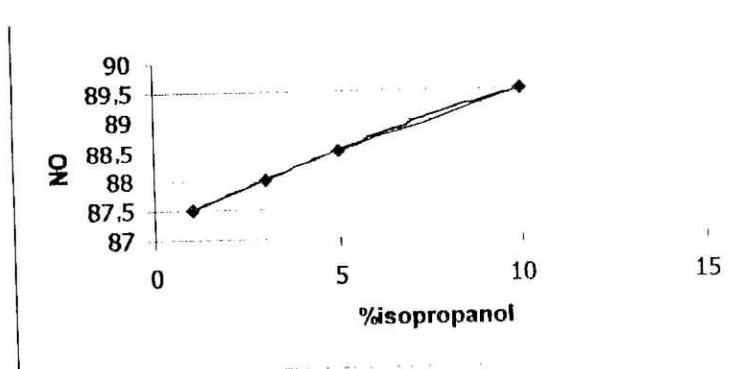


Figure 55: l'indice d'octane de la série « K » en fonction du taux de l'isopropanol

On peut dire que l'assimilation de l'évolution de l'indice d'octane pour le mélange « K » est très proche d'une courbe polynomiale d'ordre trois, qui a l'équation suivante :

$$NO (K) = -0.0008(ipro)^3 + 0.0071(ipro)^2 + 0.2317(ipro) + 87.262$$

Avec un facteur correctif égale à 1.

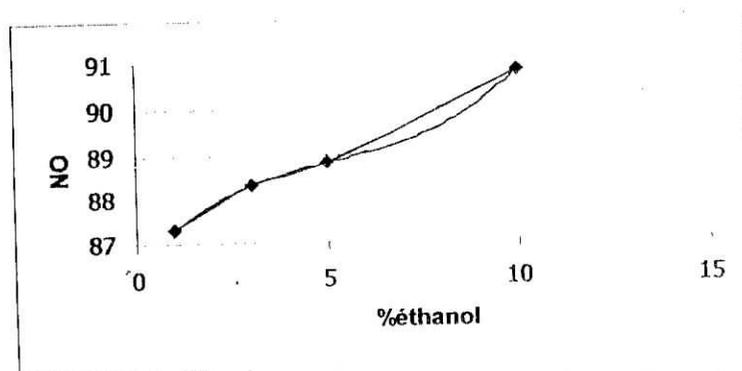


Figure 56: évolution de l'indice d'octane de la série L en fonction de la teneur en éthanol

L'évolution de l'indice d'octane des mélanges de la série L en fonction de la teneur en éthanol est assimilée à une équation polynomiale d'ordre 3 avec un facteur correctif égale à 1

$$\text{NO (L)} = 0.0093(\text{éth})^3 - 0.1464(\text{éth})^2 + 0.9645(\text{éth}) + 86.473$$

## Conclusion

Pour pouvoir évaluer l'apport des additifs oxygénés à des charges d'hydrocarbures, nous avons, en continuité avec le travail précédent de M<sup>elle</sup> INCHEKEL sur le MTBE, ajouté successivement en quantités bien définies, l'éthanol, isopropanol et l'acétone. Les deux charges utilisées, le naphta-A et le plat format de la raffinerie de Skikda.

Diverses analyses ont été faites pour évaluer les propriétés physiques avant et après addition. De plus les performances en terme d'indice d'octane ont été évaluées pour les 45 échantillons.

Globalement les composés oxygénés que nous avons utilisés dans notre études améliorent l'indice d'octane (gain au maximum de 7 points pour 10% d'éthanol, 6 points pour 10% d'isopropanol et 5 point pour le même taux d'acétone). Ces résultats sont à comparer avec celui du MTBE qui est du même ordre.

L'avantage c'est que les alcools sont beaucoup moins chers que le MTBE, d'ailleurs au Brésil, l'éthanol est ajouté dans l'essence jusqu'à 20%, du fait qu'il apporte aussi sa contribution au pouvoir calorifique. Cependant il faut réaliser quelques modifications. Dans le système d'allumage pour tenir compte de la volatilité.

Ce travail peut être complété par l'étude d'autres additifs oxygénés plus lourds comme le butanol afin d'éviter tout problème de volatilité

Annexe(1)

Indices d'octane RON et MON d'hydrocarbures purs.

Hydrocarbures	RON	MON
<b>Paraffines</b>		
Méthane	>100	110.0
Ethane	>100	104.0
Propane	>100	100.0
<i>n</i> -Butane	95.0	92.0
2-Méthylpropane	>100	99.0
<i>n</i> -Pentane	61.7	61.9
2-Méthylbutane	92.3	90.3
2,2-Diméthylpropane	85.5	80.2
<i>n</i> -Hexane	24.8	26.0
2-Méthylpentane	73.4	73.5
3-Méthylpentane	74.5	74.3
2,2-Diméthylbutane	91.8	93.4
2,3-Diméthylbutane	103.5	94.3
<i>n</i> -Heptane	0.0	0.0
2-Méthylhexane	-12.4	-16.4
3-Méthylhexane	52.0	55.0
3-Ethylpentane	65.0	69.3
2,2-Diméthylpentane	92.8	95.6
2,3-Diméthylpentane	91.1	88.5
2,4-Diméthylpentane	83.1	83.8
3,3-Diméthylpentane	80.8	86.6
2,2,3-Triméthylbutane	112.1	101.3
<i>n</i> -Octane	<0	<0
2-Méthylheptane	21.7	23.8
3-Méthylheptane	26.8	35.0
4-Méthylheptane	26.7	39.0
3-Ethylhexane	33.5	52.4
2,2-Diméthylhexane	72.5	77.4
2,3-Diméthylhexane	71.3	78.4
2,4-Diméthylhexane	65.2	69.9
2,5-Diméthylhexane	55.2	55.7
3,3-Diméthylhexane	75.5	83.4
3,4-Diméthylhexane	76.3	81.7
2,2,3-Triméthylpentane	108.7	99.9
2,2,4-Triméthylpentane	100.0	100.0
2,3,3-Triméthylpentane	106.1	99.4
2,3,4-Triméthylpentane	102.7	95.9
2-Méthyl-3-éthylpentane	87.3	88.1
3-Méthyl-3-éthylpentane	80.8	88.7
<i>n</i> -Nonane et <i>n</i> -alcane supérieurs	<0	<0

## Indices d'octane RON et MON D'hydrocarbures purs.

Hydrocarbures	RON	MON
<b>Oléfine</b>		
Ethylène	100.0	81.0
Propylène	102.0	85.0
But-1-ène	-	80.0
But-2-ène	100.0	83.0
Pent-1-ène	90.9	77.1
Pent-2-ène	98.0	80.0
2-Méthylbut-1-ène	102.5	81.9
2-Méthylbut-2-ène	97.3	84.7
Hex-1-ène	76.4	63.4
Hex-2-ène	92.7	80.8
Hex-3-ène	94.0	80.1
2-Méthylpent-1-ène	95.1	78.9
3-Méthylpent-1-ène	96.0	81.2
4-Méthylpent-1-ène	95.7	80.9
2-Méthylpent-2-ène	97.8	83.0
3-Méthylpent-2-ène	97.2	81.0
4-Méthylpent-2-ène	99.3	84.3
2-Ethylpent-1-ène	98.3	79.4
3,3-Diméthylbut-1-ène	111.7	93.5
2,3-Diméthylbut-2-ène	97.4	80.5
2,3-Diméthylbut-1-ène	101.3	82.8
Hept-1-ène	54.5	50.7
Hept-2-ène	73.4	68.8

## Indices d'octane RON et MON D'hydrocarbures purs.

Hydrocarbures	RON	MON
Hept-3-ène	89.8	79.3
Méthylhex-1-ène	90.7	78.8
3-Méthylhex-1-ène	82.2	71.5
4-Méthylhex-1-ène	86.4	74.0
5-Méthylhex-1-ène	75.5	64.0
2-Méthylhex-2-ène	90.4	78.9
3-Méthylhex-2-ène	91.5	79.6
4-Méthylhex-2-ène	96.8	83.0
5-Méthylhex-2-ène	94.5	81.0
2-Méthylhex-3-ène	96.4	81.4
3-Ethylpent-1-ène	95.6	81.6
3-Ethylpent-2-ène	93.7	80.6
2,4-Diméthylpent-1-ène	99.2	84.6
4,4-Diméthylpent-1-ène	104.4	85.4
2,3-Diméthylpent-1-ène	99.3	84.2
2,3-Diméthylpent-2-ène	97.5	80.0
2,4-Diméthylpent-2-ène	100.0	86.0
Oct-1-ène	28.7	34.7
Oct-2-ène	56.3	56.5
Oct-3-ène	72.5	68.1
Oct-4-ène	73.3	74.3
Diisobutylène	105.3	88.6
2-Méthylhept-1-ène	70.2	66.3
2-Méthylhept-3-ène	94.4	80.4
2,3-Diméthylhex-1-ène	96.3	83.6
2,2-Diméthylhex-3-ène	103.5	89.0
2,4,4-Triméthylpent-1-ène	106.0	86.5
<b>Naphtènes</b>		
Ethylcyclopropane	102.5	83.9
Ethylcyclobutane	41.1	63.9
Méthylcyclopentane	91.3	80.0
Ethylcyclopentane	67.2	61.2
Propylcyclopentane	31.2	28.1
1,1-Diméthylcyclopentane	92.3	89.3
(Z)-1,3-Diméthylcyclopentane	79.2	73.1
(E)-1,3-Diméthylcyclopentane	80.6	72.6
1,1,3-Triméthylcyclopentane	87.7	83.5
Cyclohexane	83.0	77.2
Méthylcyclohexane	74.8	71.1
(Z)-1,3-Diméthylcyclohexane	71.7	71.0
(E)-1,3-Diméthylcyclohexane	66.9	64.2

## Indices d'octane RON et MON d'hydrocarbures purs.

Hydrocarbures	RON	MON
<b>Dioléfines et cyclènes</b>		
Cyclopentène	93.3	69.7
Cyclohexène	83.9	63.0
Méthylcyclopentène	93.6	72.9
3-Méthylbuta-1,2-diène	61.0	42.4
2-Méthylbuta-1,3-diène	99.1	81.0
Cyclopenta-1,3-diène	103.5	86.1
Cyclohexa-1,3-diène	74.8	83.0
<b>Aromatiques</b>		
Benzène	-	114.8
Toluène	120.0	103.5
Ethylbenzène	107.4	97.9
1,2-Diméthylbenzène ( <i>o</i> -xylène)	-	100.0
1,3-Diméthylbenzène ( <i>m</i> -xylène)	117.5	115.0
1,4-Diméthylbenzène ( <i>p</i> -xylène)	116.4	109.6
<i>n</i> -Propylbenzène	111.0	98.7
Isopropylbenzène (cumène)	113.1	99.3
1-Méthyl-2-éthylbenzène	102.5	92.1
1-Méthyl-3-éthylbenzène	112.1	100.0
1-Méthyl-4-éthylbenzène	-	97.0
1,2,3-Triméthylbenzène	105.3	100.8
1,3,4-Triméthylbenzène	110.5	106.0
1,3,5-Triméthylbenzène	>120	120.0
<i>n</i> -butylbenzène	104.4	95.3
Isobutylbenzène	111.4	98.0
1,3-Diéthylbenzène	>115.5	97.0
1,4-Diéthylbenzène	106.0	96.4
1-Méthyl-2- <i>n</i> -propylbenzène	103.5	92.2
1-Méthyl-3- <i>n</i> -propylbenzène	112.1	100.5
1-Méthyl-2-isopropylbenzène	106.0	96.0
1-Méthyl-4-isopropylbenzène	110.5	97.7
1,2-Diméthyl-3-éthylbenzène	104.4	91.9
1,3-Diméthyl-4-éthylbenzène	106.0	95.9
1,3-Diméthyl-5-éthylbenzène	114.8	102.5
1,4-Diméthyl-2-éthylbenzène	106.0	96.0
1,2,3,4-Tétraméthylbenzène	105.3	100.3
1,2,3,5-Tétraméthylbenzène	-	102.5
Indane	103.5	89.8

Annexe (2)**Moteur CFR (ASTMD 2699)**

La mesure de l'indice d'octane est effectuée sur un banc moteur CFR au laboratoire de la raffinerie de Skikda.

**a- Principe :**

Le mode opératoire consiste en une suite d'opérations qui se résument ainsi : Après avoir placé l'échantillon dans une cuve reliée au carburateur. On fait varier le taux de compression pour obtenir une intensité de cliquetis arbitraire de 55 repérée sur le knockmètre. On règle la richesse pour obtenir l'intensité maximale puis on revient à une intensité de 50 en agissant sur le taux de compression. La lecture du micromètre et la consultation des tables relatant le comportement des carburants primaires (PFR) fournit une première estimation de l'indice d'octane par exemple (98). Cette valeur peut toute fois être assez fortement erronée car il n'a pas été effectué de réglage du « Détonation mètre » (DM).

On prépare un carburant PFR de NOR inférieur d'environ 1 point à celui résultant de la 1<sup>ère</sup> référence, on adopte le taux de compression standard désigné par les tables, et on règle la richesse pour obtenir l'intensité maximale de cliquetis on rétablit à la vapeur 50 l'indication du knockmètre en agissant sur le potentiomètre « Meter Reading » (DM).

On prépare un autre carburant PFR, nommé seconde référence dont le NOR dépasse de deux point celui de la 1<sup>ère</sup> référence.

**b- Procédure d'encadrement :**

Avec le carburant à tester, on règle le taux de compression de façon à obtenir l'intensité du cliquetis standard correspondant à l'indication de référence, et sans changer aucun réglage, on lit dans la moyenne de différentes lectures qui doivent évidemment être très proches. On obtient l'indice d'octane par interpolation comme l'indique l'exemple suivant :

Produit	Résultat		Moyenne
1 <sup>ère</sup> référence PFR97	60	58	59.0
Echantillon	50	51	50.5
2 <sup>ème</sup> référence PFR99	40	39	39.5

$$\text{L'indice d'octane} = \frac{2(59.0-50.5)}{(59.0-39.5)}$$

$$\text{NOR} = 97.9.$$

## Annexe (3)

### 1) Densité :

La densité relative est le rapport du poids d'un certain volume d'échantillon à une température T (habituellement de 20°C) au poids du même volume d'eau à une température standard (4°C).

Cette densité est mesurée à l'aide d'un densimètre électrique (Density meter DMA48). Ce dernier comporte une cellule en vers sous forme de « U » baignant dans de l'eau, à l'aide d'une seringue, on injecte l'échantillon. On relève la valeur effectuée à 20°C après stabilisation.

### 2) Indice de réfraction :

Il est déterminé par lecture à l'aide d'un réfractomètre d'ABBE à la température de 20°C selon la norme ASTM1218.

Le matériel utilisé étant un réfractomètre complet et un circuit thermostaté. Une goutte de liquide (0.5ml) est déposée sur le prisme principal du réfractomètre qui a été préalablement nettoyé scrupuleusement. Le couvercle du réfractomètre est alors refermé puis on tourne la molette de l'appareil jusqu'à ce que la ligne (de séparation entre la zone claire et la zone obscure) qu'on regarde par l'oculaire « visée » soit en correspondance avec le réticule gradué en indice de réfraction.

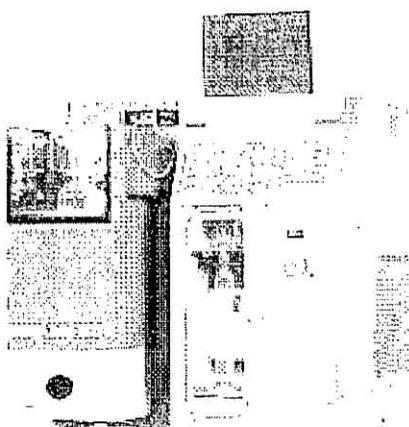
On note la valeur de n(indice de réfraction) pour la température (lu sur le thermomètre maintenu par le circuit thermostaté branché au réfractomètre).

### **3) La distillation ASTM :**

La distillation ASTM correspond à la méthode ASTM D86 (NF MO7-002), la prise d'échantillon est de 100ml ; Les conditions de distillation sont précisées en fonction de la nature de l'échantillon.

L'appareillage utilisé dans cette technique comporte un ballon de distillation contenant 100ml d'essence que nous chauffons et distillons à une vitesse déterminée.

Les valeurs formées sont condensées dans un tube de cuivre baignant dans un mélange d'eau et de glace pilée, puis recueilli dans une éprouvette graduée.



**AD86 5G2**

On observe simultanément la lecture de la température et du volume condensé les résultats du teste sont calculés et reportés sur une courbe.

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 ou apparaît la première goutte de distillat.
- Les températures correspondant à différent pourcentages distillés (5%, 10%, 20%, ..., 90%, 95%) ;
- Le point final de distillation (PF) ou la température pour laquelle on recueille la dernière goutte de distillat.
- Le taux (en % vol) des pertes et éventuellement du résidu).

#### **4) Pression de vapeur « REID) des produits pétroliers :**

La pression de vapeur « REID » est la pression exprimée en Kpa développée par les vapeurs d'un produit pétrolier contenu dans une bombe normalisée dans des conditions définies. La température de l'essai est de 37.8°C et le rapport entre le volume de gaz et celui du liquide étant d'environ 4.

On remplit la cuve d'échantillon et on la connecte à la chambre à air, l'ensemble est agité convenablement. L'appareil permet à la prise d'essai contenu dans la cuve de s'écouler dans la chambre à air.

Le manomètre est branché au sommet de la chambre à air et donne une indication de pression qui se stabilise lorsque l'équilibre est atteint. Cette valeur limite de la pression mesure la TVR.

#### **5) Corrosion de la lame de cuivre :**

Cette méthode a pour objet de déceler les composés corrosifs dans les produits pétroliers.

Une lame de cuivre électrolytique de 75mm de longueur, 13mm de largeur et 1.6mm d'épaisseur est trempée dans l'acétone pour le purifier et sécher pour polie avec du coton pour éliminer toutes les tâches sur les faces et les côtés.

La lame sera mise dans un tube à essai remplie de prise d'essai. On place le tube dans la bombe. On la ferme et on l'introduit dans un bain thermostatique à 50°C. Après 3 heures, on retire la bombe, la lame de cuivre est ensuite retirée afin de la comparer avec des lames de référence.

## **bibliographies**

- [1] : Guibet. J-C (1997), *Carburants et Moteurs, tome1. Editions technip. Paris.*
- [2] : Guibet. J-C (1997), *Carburants et Moteurs, tome2. Editions technip. Paris.*
- [3] : Guibet. J-C (1978), *Carburants et Moteurs, tome1. Editions technip. Paris.*
- [4] : Guibet. J-C (1978), *Carburants et Moteurs, tome1. Editions technip. Paris.*
- [5] : Whithier. P (1972) « *Le Pétrole, Raffinage et Génie Chimique* », tome1. Editions technip. Paris.
- [6] : LePrince, P. (1998) « *Le Raffinage du Pétrole procédés de transformation* ». Editions technip. Paris.
- [7] : Chitour, C.E. (1997), « *Raffinage Pétrole* ». Editions technique.
- [8] : Wanquier, J-P. (1994), *Pétrole Brut- Produits Pétroliers- Schémas de fabrication. Editions technip. Paris.*
- [9] : Favennec, J-P. (1998), *Exploitation et Gestion de la raffinerie. Editions technip. Paris.*
- [10] : Nocca, J-P., Foretière et J. Cosyns (1994) « *Nouvelles Technologies IFP pour la Reformulation des Essences* ». Editions technip. IFP.
- [11] : CHAVEL, A. (1981) « *Utilisation de produits organiques Oxygénés comme carburants et Combustibles dans les moteurs* ». IFP.
- [12] : NAFTAL (1998), *article sur les carburants.*
- [13] : *Recherche sut Internet*
- [14] : Inchikel.(2002) « *Contribution à la Formulation des Essences Sans Super Sans Plomb* ». PFE, ENp
- [15] : N.PETROFF (1988) « *Détermination automatique de l'indice d'octane et de la composition des reformats par chromatographie en phase gazeuse* » revue IFP