

وزارة التعليم العالي  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : **GENIE CHIMIQUE**

**PROJET DE FIN D'ETUDES**

S U J E T

AMELIORATION DE L'INDICE  
D'OCTANE PAR DIFFERENTS  
ADDITIFS (HORS P.T.E)

Proposé par M.

T.AHMED ZAID

Etudié par M.

H.BOUACHA

Dirigé par M.

T.AHMED ZAID

PROMOTION :

J U I N 1 9 9 1

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : **GENIE CHIMIQUE**

**PROJET DE FIN D'ETUDES**

**SUJET**

**AMELIORATION DE L'INDICE  
D'OCTANE PAR DIFFERENTS  
ADDITIFS (HORS P.T.E)**

Proposé par M.

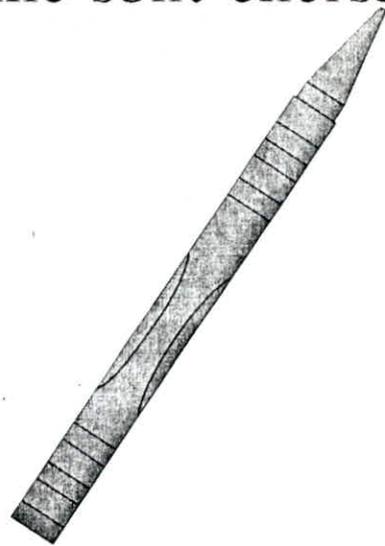
Etudié par M.

Dirigé par M.

PROMOTION :

# **D**EDICACES

**J**e dédie ce modeste travail:  
A ma mère  
A mon père  
A la mémoire de mon grand père  
A tout ceux qui me sont chers.



# R EMERCIEMENTS

Au terme de cette étude, je tiens à exprimer, mes vifs et sincères remerciements à M.T.AHMED ZAID, pour avoir proposé et suivi ce travail, aussi pour les précieux conseils qu'il m'a apporté tout au long de cette étude. Mes remerciements vont en outre, à l'adresse du président ainsi que des membres du jury, qui m'ont honorés de leur présence en vue de juger ce modeste travail. Je remercie également M.IRBEH ainsi que tout le personnel de la raffinerie d'Alger pour toutes les facilités qu'ils m'ont accordées. Je ne pourrais hélas citer les noms de toutes les personnes qui ont de près ou de loin contribué à l'élaboration et à la mise en forme de cette étude. Qu'elles trouvent ici ma sincère reconnaissance et ma vive gratitude.

**H. BOUACHA**

# S O M M A I R E

## Partie Théorique

Résumé

Introduction

### **I-Historique et position du probleme**

### **II-Les Moteurs à Allumage Commandé**

II-1 Définition

II-2 Description générale

II-2.1 Admission

II-2.2 Compression-allumage

II-2.3 Combustion-détente

II- 2.4 Echappement

### **III- Cliquetis**

III-1 Définition

III-2 Nature du phénomène

III-2.1 Aspect physique

III-2.2 Aspect chimique

III-3 Prévision et modélisation

### **IV-Indice d'Octane**

IV-1 Définition

IV-2 Les Indices d'octanes "Recherche" et "Moteur"

IV-3 Indice d'octane route

IV-4 Indice d'octane surabondant

IV-5 Indice d'octane insuffisant

IV-6 Niveau de Spécification

IV-7 Indice d'octane des hydrocarbures classiques

IV-7.1 Données relatives aux hydrocarbures purs

IV-7.2 Relations propriétés-structure

IV-8 Corrélation

### **V-Les Moyens d'élever l'indice d'octane des carburants**

V-1 Action des alkyles de plomb

V-2 Les composés oxygenés

V-2.1 Propriétés et Caractéristiques du M.T.B.E

### **Conclusion.**

## **Partie Expérimentale:**

Objectif:

### **I-Matériels et produits utilisés**

- I-1 Matériels-Moteur CFR
- I-2 Produits utilisés
  - I-2.1 Carburants de référence
  - I-2.2 Carburant
  - I-2.3 Additifs utilisés

### **II-Mode Opérateur**

- II-1 Première estimation de l'indice d'octane
- II-2 Choix des références et étalonnage du DM
- II-3 Contrôle de la sensibilité du DM
- II-4 Procédure d'encadrement
- II-5 Contrôle de validité

### **III-Resultats Expérimentaux**

- III-1 Interprétation des résultats

**Conclusion.**

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE  
DEPARTEMENT : GENIE CHIMIQUE  
PROMOTEUR : M.T.AHMED ZAID  
ELEVE INGENIEUR: M.H.BOUACHA

الموضوع: تحسين مؤشر الاكطان بمركبات مختلفة (من غير رابع اثيل  
الرصاح)  
ملخص: البحث في تأثير المركبات اللازوتية مثل الانيل و بعض  
مشتقاتها على مؤشر الاكطان لمركب أساسي للبتزين  
من بين المشتقات ال-N-مثيل الانيلين قد اعطت اعلى ربح في  
مؤشر الاكطان و ذلك بتركيزات ضعيفة جدا.  
اهمية الحذر المتزايط مع ذرة الازون قد نتجت، و الذي له  
تأثير على فعالية المركب.

Titre : Amélioration de l'indice d'octane par différents additifs(hors P.T.E)

Résumé : L'influence d'additifs azotés tels que l'aniline et quelques uns de ses dérivés sur l'indice d'octane d'un platformat clair a été recherchée.

Parmi ces dérivés, la N-méthyl-aniline a donnée le meilleur gain en indice d'octane pour de faibles concentrations.

L'importance de la nature des radicaux liés à l'atome d'azote a été soulignée celui-ci modifiant profondément l'efficacité de l'additif envisagé.

Subject : Enhancement of octane number using chemical additives (excluding T.E.L)

Abstract: The influence of a few chemical additives (aniline and its derivatives), on the antiknock quality of un leaded gasoline has been investigated.

Among the additives, N-methyl-aniline has given the best increase in Research octane number.

The importance of the the alkyl radicals linked to the nitrogen atom has been underlined, as these radicals seem to have a marked influence on the additive's efficiency.

*Partie*  
*Théorique*

*Partie*

*Théorique*

## **Introduction**

Les véhicules à moteur sont l'une des principales sources de pollution atmosphérique.

Si l'on veut réduire globalement les émissions des véhicules à moteur ou simplement les maintenir à leur niveau actuel, des méthodes réalistes et rentables doivent être trouvées pour diminuer la consommation de carburant et limiter la pollution produite par les moteurs à combustion interne; par exemple la réduction des taux autorisés de plomb dans l'essence et la mise sur le marché de carburant sans plomb.[1]

Les moteurs thermiques dégagent trois (03) polluants nocifs pour la santé:

- Du monoxyde de carbone (CO)
- Des oxydes d'azote (NOx)
- Des hydrocarbures imbrûlés (HC)

Pour limiter ces trois (03) polluants (surtout le NOx), il est nécessaire d'utiliser des dispositifs catalytiques à l'échappement Or, le plomb 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 (03) polluants dégagés par la combustion de l'essence.[2]

Cependant le plomb tétraéthyle ou tétraméthyle, restent les additifs, les plus économiques, susceptibles d'augmenter l'indice d'octane et jouer en même temps le rôle de lubrifiant au niveau des sièges des soupapes qu'il protège.

En outre la suppression du plomb, entraîne une perte d'indice d'octane qu'il faut rattraper par d'autres techniques telles que:

- L'augmentation de la sévérité des réformeurs.
- Isomérisation à recyclage du naphta léger.
- Fractionnement du réformat catalytique, puis isomérisation du réformat léger.
- Alkylation.
- L'addition de dopes ou de carburants d'addition a forte valeur anti-détonante, hors plomb tétraéthyle ou tetraméthyle.

Dans cette étude nous, nous intéressons au dernier point, essayer des carburants d'addition ou additifs.

## Chapitre : I-Historique et Position du Problème<sup>[3]</sup>

C'est au cours de la première guerre mondiale qu'apparut de façon évidente, la nécessité d'établir des normes de qualité du carburant, pour éviter les incidents destructifs sur des moteurs d'avion de performances respectables.

A cette époque, il existait déjà deux grades de produits choisis en fonction de leurs caractéristiques de volatilité. Vers les années 1920, le cliquetis revêt une grande importance pratique et plusieurs tentatives sont effectuées pour déterminer la résistance des carburants à l'auto-inflammation.

Une première approche proposée en 1921 par RICARDO consistait à utiliser comme valeur caractéristique, le taux de compression maximal admissible sans cliquetis pour chaque hydrocarbure ou carburant. Cette méthode connue sous le nom de HUCR (Highest Useful Compression ratio) se révéla trop imprécise et d'un emploi difficile.

Vers 1928, aux Etats-Unis, le Cooperative Fuel Research Committee (CFR) créa un groupe de travail chargé d'élaborer une procédure standard de caractérisation des carburants. Le comité s'adressa alors à la société Waukesha Motor Cie en lui demandant de concevoir, de fournir et de reproduire un moteur expérimental spécialement adapté au type de mesure recherché. Ce moteur, connu depuis sous le vocable CFR; est utilisé actuellement dans le monde entier et diffuse par la même société.

A cette époque, on convint également d'exprimer la résistance au cliquetis non pas en valeur absolue mais de façon comparative par rapport à deux hydrocarbures de référence en présentant un comportement très distinct. GRAHAM EDGAR appartenant à la société Ethyle Gazoline Corporation, proposa en 1931 d'adopter comme produits de référence.

-Le n-heptane

-Le triméthyl-2,2 pentane, plus communément appelé iso-octane.

Respectivement très propice et très résistant au cliquetis. L'échelle d'EDGAR permit d'introduire la définition de l'indice d'octane, toujours en vigueur actuellement.

L'efficacité de certains additifs, plus précisément des alkyles de plomb, sur la résistance au cliquetis a été mise en évidence vers les années 1920, bien avant que ne soient précisées les notions d'indice d'octane.

Dès leur découverte, ces additifs ont connu un très large essor qui n'a pas été remis en cause par le développement pourtant spectaculaire de procédés nouveaux de raffinage fournissant des essences à haut indice d'octane; en effet, les alkyles de plomb constituent toujours, pour les raffineurs, le moyen le plus simple et le plus économique de produire un carburant conforme aux spécifications et de caractéristiques constantes.

Ce sont finalement les projets et réglementations liés à la lutte contre la pollution atmosphérique qui ont provoqué, à partir de 1975 la décision de certains pays de supprimer l'incorporation d'alkyles de plomb dans le carburant.

Cette situation devrait se généraliser, inéluctablement, mais selon des modalités et des délais qu'il n'est pas encore possible de déterminer.

Ainsi, on note que pendant plus de 50 ans, des recherches ont été poursuivies afin de trouver des additifs susceptibles de concurrencer les alkyles de plomb dans leur amélioration de la résistance au cliquetis.

Les études ont portées surtout sur les produits métalliques ou organo-métalliques, mais jusqu'a maintenant, il semble qu'aucun produit n'apparait en mesure de parvenir à un débouché industriel, soit parceque le compromis prix-efficacité s'avère défavorable, soit en raison d'effets indésirables sur le comportement des moteurs. Pour cela les recherches se sont dirigées vers la recherche de carburants d'addition susceptibles d'améliorer l'indice d'octane et cela a ouvert une voie promettante.

Composé par C.A.S.A Informatique

- 03 -

Composé par C.A.S.A Informatique

- 03 -

# **Chapitre : II-Les Moteurs a allumage commandé**

## **II-1 Définition**

La fonction d'un moteur est de transformer en energie mecanique d'autres formes d'énergie. Lors que la source d'énergie est un combustible, alors le moteur est à combustion. Si cette combustion est réalisée en dehors du moteur, il est dit à combustion externe, dans le cas contraire il prend le nom de moteur à combustion interne.

## **II-2 Description générale:**

Un mélange combustible explose dans un cylindre fermé à l'une de ses extrémités par une culasse, à l'autre extrémité par un piston mobile. Les gaz liberés par l'explosion repoussent violement le piston . Un système bielle manivelle transforme le mouvement de translation du piston en un mouvement de rotation d'un arbre coudé appelé arbre à manivelle ou vilebrequin.

Un volant d'inertie emmagazine une partie de l'énergie produite et la restitue au piston afin que celui-ci puisse revenir à sa position de départ.

Le piston est au point mort haut(PMH) lors qu'il occupe la position extrême proche de la culasse, à l'opposé il est au point mort bas(PMB) et qui correspondent, respectivement au volume minimal et maximal du milieu réactionnel.

La course du piston est la distance séparant ces deux positions extrêmes;on distingue la course ascendante, lors que le piston se déplace du PMB au PMH, et la course descendante dans le cas contraire.[4]

C.A.S.A Informatique  
La presque totalité des moteurs d'automobile fonctionnent selon le principe du cycle à quatre temps (figure N°1), décrit pour la première fois par BEAU DE ROCHAS le 16 janvier 1862 et comprenant les quatres phases suivantes:

### **II-2.1 Admission:**

La soupape d'admission s'ouvre et le piston qui se déplace entre le PMH et PMB aspire le mélange air-carburant qui occupe progressivement le volume disponible. Au PMB la soupape d'admission se ferme.

### **II-2.2 Compression-Allumage:**

Le piston évolue du PMB vers le PMH , et comprime la charge jusqu'à une pression d'environ 10 bar; l'étincelle électrique, fournie par la bougie d'allumage, déclenche la combustion.

### **II-2.3 Combustion- détente:**

L'énergie dégagée provoque une élévation de pression jusqu'à 50-60 bar; le piston repoussé vers le PMB tandis que les soupapes restent fermées.

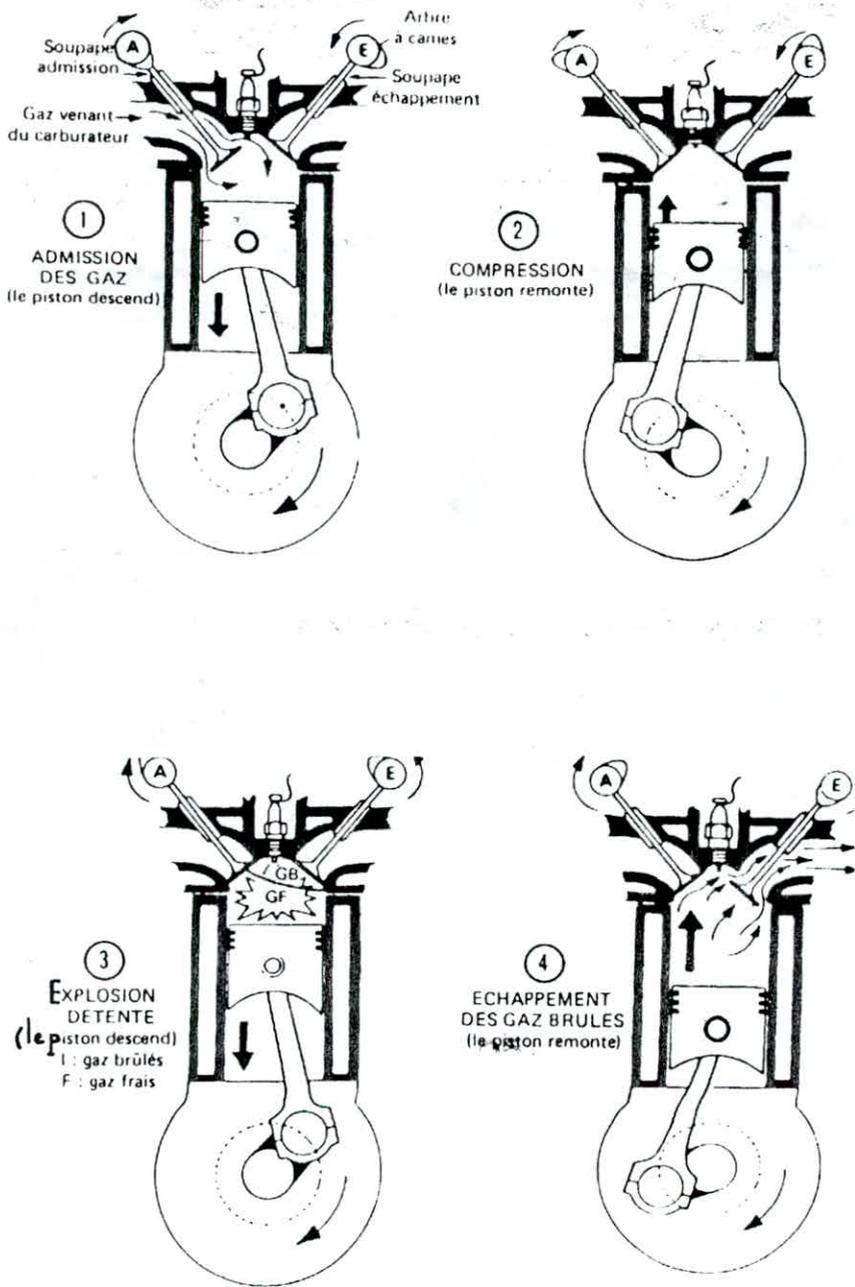


FIGURE 01 : PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DU CYCLE A QUATRE TEMPS [ 3 ]

## II-2-4 Echappement:

La soupape d'échappement s'ouvre quand le piston atteint le PMB; les produits de combustion, appelés souvent gaz brûlés sont évacués à l'extérieur par le piston ,qui revient au PMH. A, ce moment , la soupape d'échappement se ferme et le cycle recommence .

On notera que chaque cycle correspond à deux tours du vilebrequin, c'est pourquoi dans l'étude des moteurs le temps est exprimé en degrés de rotation ( $^{\circ}V$ ) du vilebrequin. Ainsi au régime de 3000 tr/min par exemple , $1^{\circ}V$  représente 0.056ms.

## **Chapitre : III LE CLIQUETIS**

### **III -1- Définition**

On appelle cliquetis un régime particulier de la combustion du moteur .Ce phénomène a été mis en évidence pratiquement dès l'origine des moteurs et il a donné lieu, sans exagération à plusieurs millions de publications .les chercheurs et expérimentateurs sont arrivés rapidement a un accord pour décrire les principaux méfaits possibles du cliquetis, mais ils ont longtemps discuté la nature exacte des processus qu'il met en jeu.

Ceci explique que l'on ait utilisé pour le désigner une multitude de termes-détonation, auto-allumage, cognement . . . , peu précis ou même totalement inadaptés. Nous ne conserverons ici que l'appellation cliquetis, imparfaitement traduite en anglais par "knock", acceptée aussi bien par les spécialistes que par le grand public.

### **III-2- Nature du phénomène :**

#### **III-2-1-Aspect physique**

Le cliquetis apparaît dans le cas où, après allumage du mélange air-essence, seule une partie du carburant a brûlé. Le reste (jusqu' à 20%) de la charge de combustion s'enflamme immédiatement de façon spontanée. la flamme se propage alors à une vitesse de 1500 à 2500m/s, au lieu de 20 à 30m/s et la pression s'accroît par à-coups . Cette brusque différence de pression engendre une onde de choc d'une fréquence de l'ordre de 5000 à 8000 Hz, qui se heurte contre les parois du cylindre.

Les signes caractéristiques sont un bruit métallique provoqué par la reflexion multiple des ondes par les parois du cylindre, d'apparition dans les gaz d'échappement de bouffées de fumée noire, -une montée brusque de la température des parois du cylindre.

Une telle combustion, fait que le moteur consomme plus de carburant, chauffe et présente une baisse de puissance qui conduiraient à une rupture des joints de culasse, grippage ou fusion partielle du piston, détérioration de la culasse et des soupapes finalement, le moteur est mis hors service.

#### **III-2-2 Aspect chimique :**

Le phénomène de cliquetis est lié aux particularités des réactions de combustion et d'oxydation des hydrocarbures du carburant.

Lors de l'aspiration et de la compression, ces hydrocarbures commencent à entrer en réaction avec l'oxygène de l'air pour former des hydro-peroxydes. Ces derniers se décomposent avec formation de radicaux libres qui réagissent sur d'autres molécules d'hydrocarbures. C'est déjà une réaction en chaîne.

Après allumage air-essence, les réactions d'oxydation s'accroissent encore plus, car la température et la pression deviennent plus élevées. Dans la partie du mélange n'ayant pas brûlé, on voit croître la concentration en oxydes de carbone, peroxydes et d'autres espèces actives

Si une certaine concentration critique en ces particules actives est atteinte, elles réagissent avec la vitesse d'une explosion, le combustible n'ayant pas brûlé s'enflamme immédiatement provoquant le cliquetis.

La concentration limite au dessus de laquelle la combustion devient explosive, et la propagation normale de la flamme devient très intense, sera atteinte d'autant plus vite que la vitesse de formation de peroxydes dans un carburant donné est plus élevée.

Les hydrocarbures de structure différente n'ont pas tous la même aptitude à l'oxydation. Le facteur le plus important qui influe sur l'apparition et l'intensité du cliquetis, est donc la composition chimique du carburant, plus il renferme d'hydrocarbure formant une quantité abondante de peroxydes dans les conditions de l'oxydation d'avant-allumage, plus vite le mélange se saturera en particules actives et le cliquetis se produira.[5]

En résumé, le cliquetis résulte de la course entre la flamme de combustion normale qui balaie la chambre de combustion et les réactions d'auto-allumage de l'"End-Gas", si ces derniers sont plus rapides il y a apparition du cliquetis.(figure N°02).

### III-3 Prévision et modélisation

Le cliquetis se produira si les gaz frais sont susceptibles de subir une auto-inflammation avant d'être absorbés par le front de flamme au cours de sa propagation.

Le facteur "temps" joue par conséquent ici un rôle essentiel. La durée de la phase de combustion normale est obtenue par exploitation du diagramme de pression. Dans les gaz frais, l'évolution de pression est connue; la variation de température peut être estimée par calcul ou mesurée par voie expérimentale. Nous adopterons plutôt ici les valeurs calculées. La (figure3) montrent à titre d'exemple que, dans les gaz frais, la température et la pression peuvent dépasser respectivement 900K et 30 bar.

Dans un tel système, l'auto-inflammation intervient lorsque la fraction molaire 'Y' des radicaux libres atteint une valeur critique 'Y' que l'on peut selon la théorie cinétique admettre indépendante de la température et de la pression. La vitesse d'apparition des espèces réactionnelles est de la forme.

$$\frac{dy}{dt} = Ky^a \quad (\text{éq 01})$$

Où a est une constante 0,1,... dont la valeur dépend essentiellement de la nature des étapes élémentaires; K est une fonction qui, selon le modèle classique d'Arrhénius, varie avec la température et la pression.

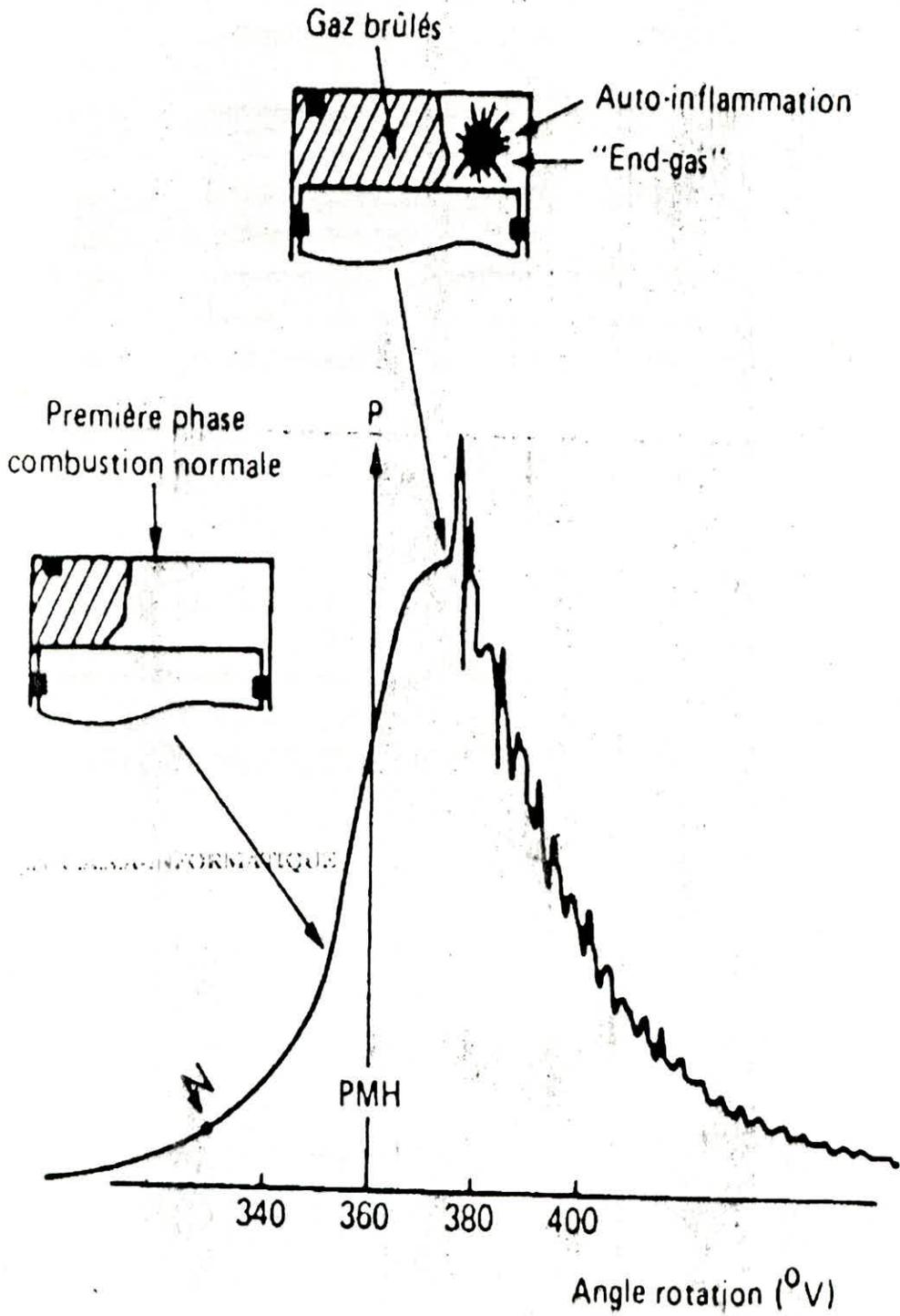


FIGURE 02 : DIAGRAMME DE PRESSION AVEC CLIQUETIS INTENSE [5]

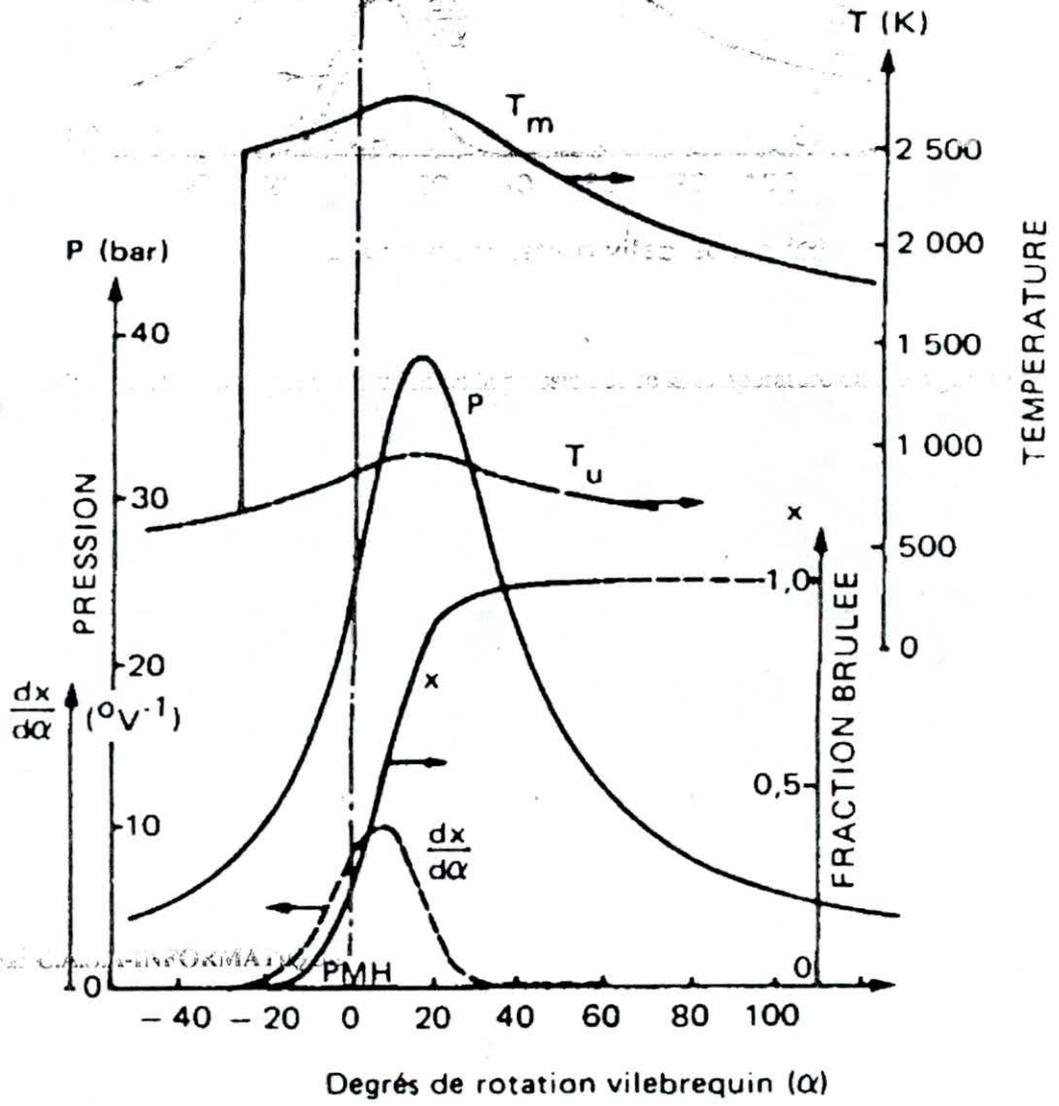


FIGURE 03 : exemple d'évolution de la pression et de la température dans les gaz frais [3]

$$K = k P^n \exp \left( - \frac{B}{T} \right) \quad (\text{éq } 02)$$

( k , n , B sont des constantes positives )

L' auto - inflammation se produira à un instant  $t^*$  telque :

$$\int_{y_0}^{y^*} \frac{dy}{dy^a} = \int_{t_0}^{t^*} K x dt \quad (\text{éq } 03)$$

L' origine des temps (  $t_0, y_0$  ) correspond à des conditions de température et de pression relativement éloignées de celles qui régnet au moment de l' auto - inflammation et pour lesquelles l' activité chimique est jugée négligeable .

L' expression précédente peut également s' écrire :

$$\int_{t_0}^{t^*} \frac{K}{C} x dt = 1 \quad (\text{éq } 04)$$

( ou C est une constante . )

Si les gaz se trouvaient à température et pression constante , l' écart  $t^* - t_0$  correspondrait par définition au délai d' auto - inflammation  $\theta$  . L' integration de l' équation général ( 04 ) , effectuée dans ce cas particulier , conduit alors à la relation :

$$C = K \theta \quad (\text{éq } 05)$$

Ainsi , dans le cas réel où les gaz frais sont soumis à une évolution continuelle au cours du temps , la condition d' auto - inflammation s' écrit :

$$\int_{t_0}^{t^*} \frac{dt}{\theta} = 1 \quad (\text{éq } 06)$$

On retrouve alors , pour le délai d' auto - inflammation la forme bien connue :

$$\theta = \frac{C}{k} x P^n \exp \left( - \frac{B}{T} \right) = A P^n \exp \left( - \frac{B}{T} \right) \quad (\text{éq } 07)$$

Pour quelques hydrocarbures ou carburants particuliers , les paramètre A , n et B ont été mesurés ou estimés au laboratoire . Dans ce cas , à partir de la loi d' évolution de température et de pression des gaz frais , il est possible de déterminer l' instant théorique d' inflammation  $t^*$  . Par ailleurs , le front de flamme termine normalement son parcours à un moment connu  $t_f$  .

Le cliquetis apparaît si  $t^* < t_f$  et son intensité sera proportionnelle à la quantité d' énergie chimique contenue dans le gaz frais à l' instant  $t^*$  .

Inversement , le cliquetis ne peut exister si :  $t^* > t_f$

$$\text{ou : } \int_{t_0}^{t_f} \frac{dt}{\theta(P,T)} < 1$$

La ( fig 04 ) montre de façon schématique les trois scénarios possibles ( cliquetis inexistant , naissant ou intense ) . La validité de ce modèle a été vérifiée sur des système dont les paramètres A , n , B étaient connus .

Dans ces Cas la , l' instant d' apparition du cliquetis , visible sur le diagramme ,

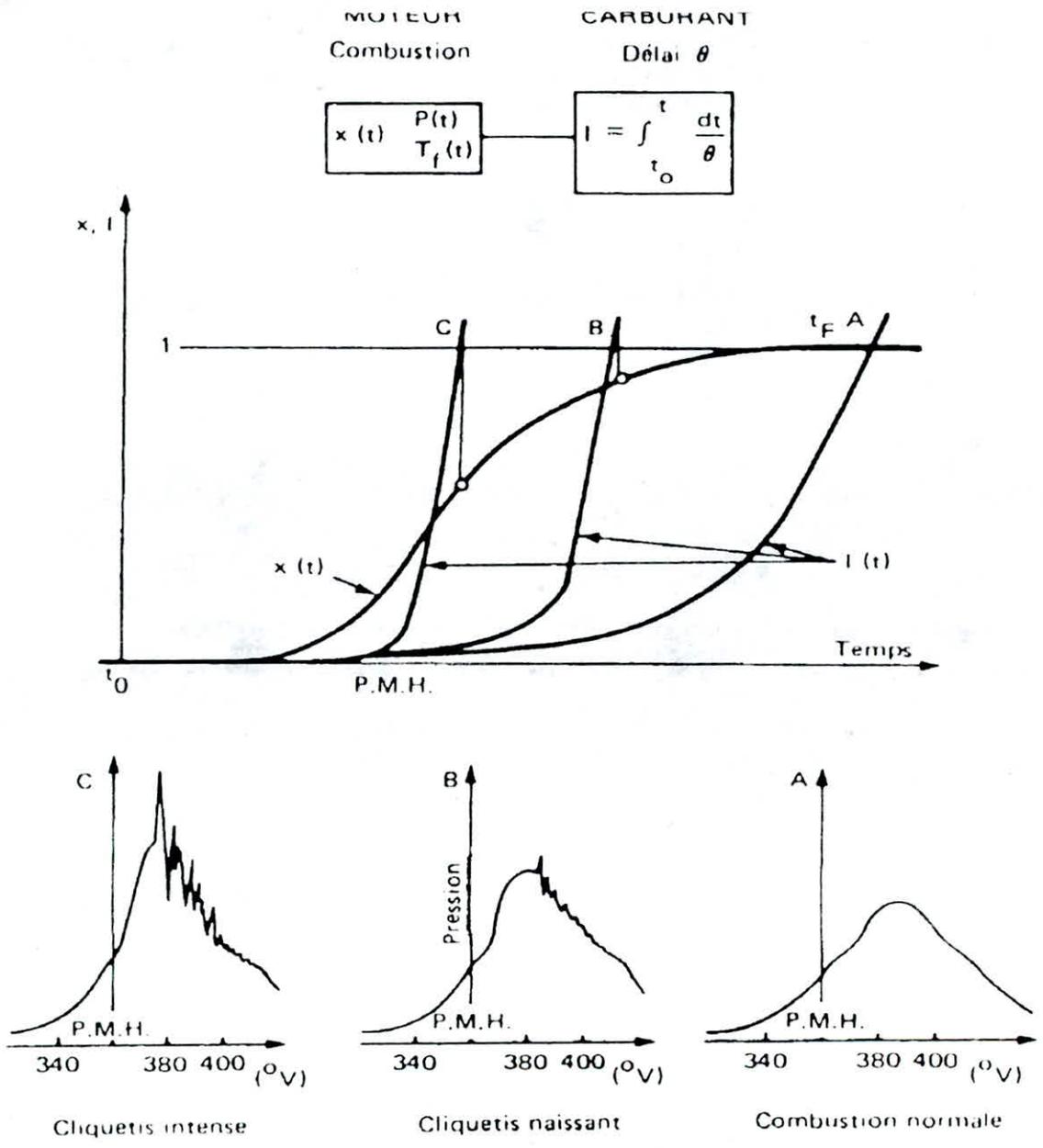


FIGURE 04 : CONDITIONS D'APPARITION DU CLIQUETIS [3]

est exactement celui prévu par le calcul .

Cette méthode de prévision directe du cliquetis ne présente cependant qu'un intérêt didactique car , pour les carburants commerciaux , on ignore généralement les valeurs numériques de A , n , B . En pratique , on aura recours à la modélisation sur moteur pour établir une formule globale de délai .

Pour un certain nombre de cycles de combustion caractérisés par l'apparition du cliquetis , on détermine expérimentalement l'évolution de température et de pression des gaz frais , ainsi que le temps critique  $t_c$  , on recherche ensuite les valeurs des coefficients A,n,B telles que la relation :

$$\int_{t_0}^{t_c} \frac{dt}{AP^n \exp\left(\frac{B}{T}\right)} = 1 \quad (\text{éq08})$$

soit au mieux vérifiée pour l'ensemble des données recueillies . Les conditions d'essai doivent évidemment être choisies de façon à découpler au maximum les variables pression et température . On vérifie la validité de cette approche , car la formule de délai obtenue rend compte d'essais effectués sur plusieurs types de moteurs , dans des conditions de fonctionnement très différentes , le regime pouvant varier notamment de 600 à 5000 tr / min .

Après avoir effectué cette vérification , il est possible d'introduire la formule dans des programmes de simulation qui permettront de prévoir les risques de cliquetis dans toutes les conditions de fonctionnement possibles .

Ainsi pour l'Isococtane , on a trouvé que la relation :

$$\theta = 1,869 \times 10^{-2} \times P^{-1,7} \exp\left(\frac{3800}{T}\right)$$

( $\theta$  en S, P en kg/cm<sup>2</sup>, T en K)

rend compte du comportement de cet hydrocarbure vis-à-vis du cliquetis sur différents moteurs .

# Chapitre : IV - Indice d'Octane

## IV -1 Définition :

L'indice d'Octane est une mesure de la valeur antidétonante du carburant, ou encore de son aptitude de supporter la compression.

Les carburants commerciaux étant composés par un mélange d'un grand nombre d'hydrocarbures, chacun de ces hydrocarbures réagit différemment aux paramètres influençant la détonation (pression, température, richesse, etc...).

Il ne pouvait être question de caractériser la valeur antidétonante par une grandeur absolue dépendant uniquement du carburant.

De plus, l'indice d'octane est essentiellement destiné au classement des carburants dans leur architecture et leurs conditions de fonctionnement. L'indice d'octane ne pouvait donc être qu'une valeur empirique résultant d'une comparaison avec des hydrocarbures de référence étalons, et comme le choix de ces carburants de référence était porté sur l'heptane très détonant et l'isooctane très propice à la détonation, l'échelle de référence est ainsi constituée.

Un carburant à un indice d'octane N quand son comportement au point de vue détonation est identique à celui d'un mélange de N% d'iso-octane et de (100-N)% d'heptane normal.

Cette identité recherchée ne peut s'établir que dans un moteur bien déterminé dans des conditions de fonctionnement parfaitement définies.

## IV -2- Les Indices d'Octane "Recherche" et "Moteur"

Il existe deux procédures normalisées (NFM07-026), la méthode "Research" ou F1 (ASTM D2699) et la méthode "Motor" ou F2 (ASTM D2700).

Les indices correspondants sont désignés par les symboles RON (Recherche Octane Number) et MON (Moteur Octane Number) que nous adopterons ici.

Chaque méthode se caractérise par des conditions expérimentales spécifiques, tandis que la technique de détermination proprement dite est rigoureusement la même dans les deux cas. (tab1)

Lors de la détermination du RON, le moteur CFR fonctionne à 600 tr·min<sup>-1</sup> avec une avance à l'allumage fixe (13°) et sans chauffage du mélange carburé. Le MON correspond à un régime de rotation de 900 tr·min<sup>-1</sup>, une avance à l'allumage variable (14 à 26°), et une température du mélange carburé de 149°C.

L'écart de précision de la mesure pour les carburants classiques est de l'ordre de 0,3 point pour le RON et 0,7 point pour le MON.

Le MON des essences et supercarburants classiques est toujours plus faible que le RON. La différence entre le RON et le MON est appelée sensibilité S ; Elle constitue en effet une indication de la sensibilité du carburant à une modification des conditions expérimentales et plus particulièrement à un accroissement de température tel qu'il est réalisé dans la procédure MON.

Le RON des essences et supercarburants classiques varie le plus souvent entre 90 et 100, leur MON entre 80 et 90. La sensibilité est comprise généralement entre 6 et 13 points.

| PARAMÈTRES DE FONCTIONNEMENT                  | METHODE<br>"RECHERCHE"<br>OU FI (RON)                        | METHODE "MOTEUR"<br>OU F2 (MON)                              |
|---|--|--|
| Vitesse de rotation (tr/min)                  | 600±6  | 900±9  |
| Avance à l'allumage (°V)                      | 13   | variable (14 à 26)   |
| Température de l'air admis (°C)               | 48* à 1 bar  | 38±14  |
| Température du mélange carburé (°C)           | non précisée   | 148,9±1  |
| Température du fluide de refroidissement (°C) | 100±1,7  | 100±1,7  |
| Température de l'huile (°C)                   | 57,2±8,4   | 57,2±8,4   |
| Pression d'huile (bar)                        | 1,7 à 2,0  | 1,7 à 2,0  |
| Echelle de viscosité de l'huile               | SAE 30   | SAE 30   |
| Ecartement des électrodes de bougie (mm)      | 0,51±0,13  | 0,51±0,13  |
| Ecartement des vis platinées (mm)             | 0,51   | 0,51   |
| Jeu aux soupapes (mm)                         | 0,200±0,025  | 0,200±0,025  |
| Humidité de l'air (g d'eau/kg d'air)          | 3 à 7  | 3 à 7  |
| Diamètre du venturi (mm)                      | 14,3   | 14,3   |
| Richesse**                                    | Ajustée pour obtenir<br>l'intensité maximale de<br>cliquetis | Ajustée pour obtenir<br>l'intensité maximale de<br>cliquetis |

\* Modifications de réglage prévues en fonction de la pression atmosphérique.

\*\* La richesse adoptée est généralement comprise entre 1,00 et 1,10.

Source : ASTM.

TABLEAU 01 : CONDITIONS D'ESSAI POUR LA METHODE [3]  
"RECHERCHE" ET "MOTEUR"

Une sensibilité élevée traduit une détérioration importante de la résistance au cliquetis lorsque la température augmente. Cela se produit lorsque le moteur fonctionne à vitesse élevée et, par conséquent, les carburants sensibles présenteront une tendance marquée au cliquetis à haut régime dont les conséquences sur le plan mécanique sont particulièrement redoutables.

### IV-3 Indice d'octane route:

La connaissance de l'un ou des deux indices d'Octane RON et MON ne suffit pas à prévoir le comportement d'un carburant sur un moteur de série ; dans ce cas, en effet, l'évolution de la pression et de la température en fonction du temps, dans les gaz soumis au risque de cliquetis est généralement très différente de celle observée sur le moteur CFR.

Aussi de nouvelles procédures sur un moteur de série ont-elles été proposées afin de mieux connaître, en service réel, le comportement des carburants en matière de résistance au cliquetis. Cette approche conduit à la notion d'indice d'Octane route (IOR) le mot route rappelle qu'à l'origine, les mesures étaient effectuées sur route ou sur piste.

Le cliquetis est déclenché par accroissement de l'avance à l'allumage. Sur un moteur de série, on établit d'abord une courbe d'étalonnage indice d'Octane - avance critique (avance correspondante au cliquetis naissant), puis on détermine l'avance critique du carburant examiné. Un simple report de ce résultat sur la courbe fournit la valeur d'IOR recherchée.

Il n'existe pas de normes précises fixant les modalités de détermination de l'IOR. L'expérimentateur pourra ainsi retenir les conditions opératoires (accélération, vitesse stabilisée) qui lui paraissent les plus intéressantes pour interpréter le comportement d'un carburant sur un moteur donné. Il est d'usage de comparer l'IOR et le RON d'un même carburant et l'on appelle dépréciation  $D$  la différence :

$$D = RON - IOR$$

Qui est le plus souvent positive. Cela traduit le fait qu'un carburant est déprécié lorsqu'il se comporte par rapport aux carburants de référence primaires, moins bien sur moteur de série que sur le moteur CFR. Ainsi, les carburants présentant une grande sensibilité sont fortement dépréciés à haut régime car, dans ces conditions, le MON constitue, comme nous l'avons indiqué précédemment, un bon indicateur de la tendance au cliquetis.

L'examen des IOR obtenus sur certains véhicules en accélération a permis également de mettre en évidence et d'interpréter des phénomènes totalement occultés par les procédures normalisées utilisant le moteur CFR.[6]

### IV.4. Indice d'octane surabondant :

L'utilisation d'un carburant à indice d'octane élevé dans un moteur dont le taux de compression est relativement bas n'amène en principe aucun gain de performance. La combustion reste normale pendant toute sa durée et aucune détonation n'apparaît. Ceci pose le problème de l'utilisation du supercarburant dans les voitures. En principe le supercarburant est inutile ; en fait son emploi entraîne dans certains cas une amélioration des performances de la voiture, notamment de la consommation. Cette amélioration n'est pas due à l'indice d'Octane élevé.

au fait que les petroliers ont tendance à soigner d'avantage la coupe de distillation de leur supercarburant .

mais averti que des ordres de grandeur car , dans cette plage , la pression de mesure devient

## **IV.5. Indice d'octane insuffisant :**

Si l'indice d'Octane du carburant est insuffisant , le moteur détone et nous avons vu que cela se traduit par un bruit particulier à haute tonalité appelé " Cliquetis " . Si le cliquetis n'est pas trop accentué , il faut bien constater qu'en dehors du desagrément

dû au bruit , le moteur ne semble pas être affecté , la puissance ne diminue pas et il n'ya guère que les reprises aux basses allures , qui soit affectées , nécessitant le passage à une plus forte demultiplication , d'où augmentation de la consommation moyenne . Si le cliquetis est assez accentué , et surtout s'il se prolonge pendant un certain temps , le moteur commence à chauffer entraînant une accentuation de la détonation qui elle même tend à le faire chauffer d'avantage , alors il ya rupture d'équilibre thermique et l'auto-allumage ne tarde pas à apparaître . Le conducteur est prévenu par un fonctionnement irrégulier , accompagné de bruits sourds avec perte de puissance , aussi à l'arrêt , le contact coupé , le moteur continue à tourner irrégulièrement pendant un certain temps . [ 7 ]

## **IV.6.Niveau de Spécification :**

C'est essentiellement en matière d'indice d'Octane que se différencient les divers types de carburants notamment l'essence ordinaire et le supercarburant . Les spécifications peuvent varier d'un pays à l'autre , mais elles restent cependant proches dans les zones géographiques caractérisées par des parcs automobiles semblable et des échanges de circulation frequents , comme par exemple en Europe de l'ouest .

En France , le RON du supercarburant doit être compris entre 97 et 99 , celui de l'essence ordinaire entre 89 et 92 . Il n'existe pas de spécification officielle pour le MON , mais celui des supercarburants est presque toujours supérieur à 86 ; au dessous de ce seuil , il existerait en effet sur les véhicules modernes , un risque de cliquetis à haut regime . C'est pour se protéger tout spécialement contre ce dernier type d'incident qu'en République Fédérale d'Allemagne , la spécification du supercarburant porte non sur le RON mais sur le MON qui doit atteindre ou dépasser 87 . En Algérie la spécification porte sur le RON qui doit atteindre 92 pour l'essence normal , et 96 pour le supercarburant .

Concrètement un accroissement d'indice d'Octane de 6 à 7 points ( RON ou MON ) , entre l'essence ordinaire et le supercarburant permet d'élever de 1 point environ ( de 8,5 à 9,5 en moyenne ) le taux de compression du moteur , ce qui se traduit par gain de rendement de 4 à 6 % .

## **IV.7. Indice d'octane des Hydrocarbures classique :**

### **IV.7 - 1. Données relatives aux Hydrocarbures Purs**

Le tableau ( tab 0 2 ) fournit une liste des valeurs du RON et MON d'un grand nombre d'hydrocarbures entrant dans la composition des carburants . Pour les valeurs supérieures à 100 , relatives aux produits aromatiques par exemple , les chiffres indiqués ne constituent que des ordres de grandeur car , dans cette plage , la pression de mesure devient très suspecte .

| HYDROCARBURE                    | RON   | MON   |
|---------------------------------|-------|-------|
| PARAFFINES                      |       |       |
| Méthane                         | > 100 | 110   |
| Ethane                          | > 100 | 104   |
| Propane                         | > 100 | 100   |
| n-butane                        | 95    | 92    |
| Méthyl-2 propane                | > 100 | 99    |
| n-pentane                       | 61,7  | 61,9  |
| Méthyl-2 butane                 | 92,3  | 90,3  |
| Diméthyl-2,2 propane            | 85,5  | 80,2  |
| n-hexane                        | 24,8  | 26    |
| Méthyl-2 pentane                | 73,4  | 73,5  |
| Méthyl-3 pentane                | 74,5  | 74,3  |
| Diméthyl-2,2 butane             | 91,8  | 93,4  |
| Diméthyl-2,3 butane             | 103,5 | 94,3  |
| n-heptane                       | 0     | 0     |
| Méthyl-2 hexane                 | 42,4  | 46,4  |
| Méthyl-3 hexane                 | 52    | 55    |
| Ethyl-3 pentane                 | 65    | 69,3  |
| Diméthyl-2,2 pentane            | 92,8  | 95,6  |
| Diméthyl-2,3 pentane            | 91,1  | 88,5  |
| Diméthyl-2,4 pentane            | 83,1  | 83,8  |
| Diméthyl-3,3 pentane            | 80,8  | 86,6  |
| Triméthyl-2,2,3 butane          | 112,1 | 101,3 |
| n-octane                        | < 0   | < 0   |
| Méthyl-2 heptane                | 21,7  | 23,8  |
| Méthyl-3 heptane                | 26,8  | 35    |
| Méthyl-4 heptane                | 26,7  | 39,0  |
| Ethyl-3 hexane                  | 33,5  | 52,4  |
| Diméthyl-2,2 hexane             | 72,5  | 77,4  |
| Diméthyl-2,3 hexane             | 71,3  | 78,9  |
| Diméthyl-2,4 hexane             | 65,2  | 69,9  |
| Diméthyl-2,5 hexane             | 55,2  | 55,7  |
| Diméthyl-3,3 hexane             | 75,5  | 83,4  |
| Diméthyl-3,4 hexane             | 76,3  | 81,7  |
| Triméthyl-2,2,3 pentane         | 108,7 | 99,9  |
| Triméthyl-2,2,4 pentane         | 100   | 100   |
| Triméthyl-2,3,3 pentane         | 106,1 | 99,4  |
| Triméthyl-2,3,4 pentane         | 102,7 | 95,9  |
| Méthyl-2 éthyl-3 pentane        | 87,3  | 88,1  |
| Méthyl-3 éthyl-3 pentane        | 80,8  | 88,7  |
| n-nonane et n-alcane supérieurs | < 0   | < 0   |

TABLEAU 02 : RON et MON des hydrocarbures classiques

| HYDROCARBURE                      | RON     | MON   |
|-----------------------------------|---------|-------|
| <b>NAPHTENES</b>                  |         |       |
| Ethylcyclopropane                 | 102,5   | 83,9  |
| Ethylcyclobutane                  | 41,1    | 63,9  |
| Méthylcyclopentane                | 91,3    | 80    |
| Ethylcyclopentane                 | 67,2    | 61,2  |
| Propylcyclopentane                | 31,2    | 28,1  |
| Diméthyl-1,1 cyclopentane         | 92,3    | 89,3  |
| Diméthyl-1,3 cyclopentane cis     | 79,2    | 73,1  |
| Diméthyl-1,3 cyclopentane trans   | 80,6    | 72,6  |
| Triméthyl-1,1,3 cyclopentane      | 87,7    | 83,5  |
| Cyclohexane                       | 83      | 77,2  |
| Méthylcyclohexane                 | 74,8    | 71,1  |
| Diméthyl-1,3 cyclohexane cis      | 71,7    | 71    |
| Diméthyl-1,3 cyclohexane trans    | 66,9    | 64,2  |
| <b>DIOLEFINES ET CYCLENES</b>     |         |       |
| Cyclopentène                      | 93,3    | 69,7  |
| Cyclohexène                       | 83,9    | 63    |
| Méthylcyclopentène                | 93,6    | 72,9  |
| Méthyl-3 butadiène-1,2            | 61      | 42,4  |
| Méthyl-2 butadiène-1,3 (isoprène) | 99,1    | 81,0  |
| Cyclopentadiène-1,3               | 103,5   | 86,1  |
| Cyclohexadiène-1,3                | 74,8    | 53    |
| <b>AROMATIQUES</b>                |         |       |
| Benzène                           | -       | 114,8 |
| Toluène                           | 120     | 103,5 |
| Ethylbenzène                      | 107,4   | 97,9  |
| Diméthyl-1,2 benzène (o-xylène)   | -       | 100   |
| Diméthyl-1,3 benzène (m-xylène)   | 117,5   | 115   |
| Diméthyl-1,4 benzène (p-xylène)   | 116,4   | 109,6 |
| n-propylbenzène                   | 111     | 98,7  |
| Isopropylbenzène (cumène)         | 113,1   | 99,3  |
| Méthyl-1 éthyl-2 benzène          | 102,5   | 92,1  |
| Méthyl-1 éthyl-3 benzène          | 112,1   | 100   |
| Méthyl-1 éthyl-4 benzène          | -       | 97    |
| Triméthyl-1,2,3 benzène           | 105,3   | 100,8 |
| Triméthyl-1,3,4 benzène           | 110,5   | 106   |
| Triméthyl-1,3,5 benzène           | > 120   | 120   |
| n-butylbenzène                    | 104,4   | 95,3  |
| Isobutylbenzène                   | 111,4   | 98    |
| Diéthyl-1,3 benzène               | > 115,5 | 97    |
| Diéthyl-1,4 benzène               | 106     | 96,4  |
| Méthyl-1 n-propyl-2 benzène       | 103,5   | 92,2  |
| Méthyl-1 n-propyl-3 benzène       | 112,1   | 100,5 |
| Méthyl-1 isopropyl-2 benzène      | 106     | 96    |
| Méthyl-1 isopropyl-4 benzène      | 110,5   | 97,7  |
| <b>HYDROCARBURE</b>               |         |       |
|                                   | RON     | MON   |
| <b>AROMATIQUES (suite)</b>        |         |       |
| Diméthyl-1,2 éthyl-3 benzène      | 104,4   | 91,9  |
| Diméthyl-1,3 éthyl-4 benzène      | 106     | 95,9  |
| Diméthyl-1,3 éthyl-5 benzène      | 114,8   | 102,5 |
| Diméthyl-1,4 éthyl-2 benzène      | 106     | 96    |
| Tetraméthyl-1,2,3,4 benzène       | 105,3   | 100,3 |
| Tetraméthyl-1,2,3,5 benzène       | -       | 102,5 |
| Indane                            | 103,5   | 89,8  |

TABLEAU 02 : RON et MON des hydrocarbures classiques

| HYDROCARBURE              | RON   | MON  |
|---------------------------|-------|------|
| OLEFINES                  |       |      |
| Ethylène                  | 100   | 81   |
| Propylène                 | 102   | 85   |
| Butène-1                  | -     | 80   |
| Butène-2                  | 100   | 83   |
| Pentène-1                 | 90,9  | 77,1 |
| Pentène-2                 | 98    | 80   |
| Méthyl-2 butène-1         | 102,5 | 81,9 |
| Méthyl-2 butène-2         | 97,3  | 84,7 |
| Hexène-1                  | 76,4  | 63,4 |
| Hexène-2                  | 92,7  | 80,8 |
| Hexène-3                  | 94    | 80,1 |
| Méthyl-2 pentène-1        | 95,1  | 78,9 |
| Méthyl-3 pentène-1        | 96    | 81,2 |
| Méthyl-4 pentène-1        | 95,7  | 80,9 |
| Méthyl-2 pentène-2        | 97,8  | 83   |
| Méthyl-3 pentène-2        | 97,2  | 81   |
| Méthyl-4 pentène-2        | 99,3  | 84,3 |
| Ethyl-2 pentène-1         | 98,3  | 79,4 |
| Diméthyl-3,3 butène-1     | 111,7 | 93,5 |
| Diméthyl-2,3 butène-2     | 97,4  | 80,5 |
| Diméthyl-2,3 butène-1     | 101,3 | 82,8 |
| Heptène-1                 | 54,5  | 50,7 |
| Heptène-2                 | 73,4  | 68,8 |
| Heptène-3                 | 89,8  | 79,3 |
| Méthyl-2 hexène-1         | 90,7  | 78,8 |
| Méthyl-3 hexène-1         | 82,2  | 71,5 |
| Méthyl-4 hexène-1         | 86,4  | 74,0 |
| Méthyl-5 hexène-1         | 75,5  | 64,0 |
| Méthyl-2 hexène-2         | 90,4  | 78,9 |
| Méthyl-3 hexène-2         | 91,5  | 79,6 |
| Méthyl-4 hexène-2         | 96,8  | 83   |
| Méthyl-5 hexène-2         | 94,5  | 81   |
| Méthyl-2 hexène-3         | 96,4  | 81,4 |
| Ethyl-3 pentène-1         | 95,6  | 81,6 |
| Ethyl-3 pentène-2         | 93,7  | 80,6 |
| Diméthyl-2,4 pentène-1    | 99,2  | 84,6 |
| Diméthyl-4,4 pentène-1    | 104,4 | 85,4 |
| Diméthyl-2,3 pentène-1    | 99,3  | 84,2 |
| Diméthyl-2,3 pentène-2    | 97,5  | 80   |
| Diméthyl-2,4 pentène-2    | 100   | 86   |
| Octène-1                  | 28,7  | 34,7 |
| Octène-2                  | 56,3  | 56,5 |
| Octène-3                  | 72,5  | 68,1 |
| Octène-4                  | 73,3  | 74,3 |
| Diisobutylène             | 105,3 | 88,6 |
| Méthyl-2 heptène-1        | 70,2  | 66,3 |
| Méthyl-2 heptène-3        | 94,4  | 80,4 |
| Diméthyl-2,3 hexène-1     | 96,3  | 83,6 |
| Diméthyl-2,2 hexène-3     | 103,5 | 89   |
| Triméthyl-2,4,4 pentène-1 | 106   | 86,5 |

TABLEAU 02 : RON et MON des hydrocarbures classiques [3]

## IV. 7 - 2 . Relations propriétés - Structure

Nous ne dégagerons ici que quelques idées générales qui permettront de mieux comprendre les orientations des schémas de raffinage pour obtenir des fractions pétrolières à haut indices d'Octane .

01°/-Les n-paraffines présentent des RON très élevés pour les constituants les plus légers, qui décroît régulièrement lorsque la longueur de la ramification augmente , comme le montre la (figure 05). Le RON augmente toujours avec le nombre et la complexité des chaînes latérales. Le MON est généralement inférieur de 02 à 03 points au RON , il existe cependant des exceptions de taille pour l'ethyl-3 hexane, le MON(52.4) est beaucoup plus élevé que le RON(33.5), la ramification tend à accroître le MON comme le RON.

02°/-Les oléfines comme les paraffines , ont des indices d'octane qui dépendent étroitement de la longueur et de la ramification des chaînes . Le RON des oléfines est généralement supérieur à celui des paraffines de même squelette carboné . Le déplacement de la double liaison vers le centre de la molécule tend à améliorer le RON tout au moins pour les premiers termes de la série . Le MON est toujours faible : les oléfines se caractérisent par une sensibilité élevée , supérieur à 10 , traduisant une forte énergie d'activation dans le processus de cinétique chimique conduisant à l'auto-inflammation . Dans les carburants commerciaux le MON est toujours fortement corrélé avec la teneur en oléfines .

03°/-Les naphtésènes et les cyclènes présentent toujours des indices d'Octane supérieurs à leur homologues non cycliques . Par exemple le RON de l'Hexane est de 24, 8; celui du cyclohexane atteint 83 .

04°/-Les Aromatiques présentent tous des RON largement supérieurs à 100. L'imprécision relative des procédures normalisées ne permet pas d'ailleurs de leur attribuer des valeurs fixes d'indice d'Octane mais leur comportement en mélange témoigne d'une excellente résistance au cliquetis . Leur sensibilité est relativement élevée de l'ordre de 10 , mais ceci ne constitue pas un handicap dans la mesure où ils atteignent un MON relativement exceptionnel de 100 ou plus .

- 21 -

## IV. 8 . Corrélation :

Les chercheurs ont longtemps essayé de corréler l'indice d'Octane avec d'autres propriétés physico-chimiques , mais sans grand succès , et pour y arriver il fallait trouver le modèle cinétique exacte ou approché du mécanisme de l'auto-inflammation . En 1987 , Morley, après de longues recherches dans la compagnie Sheld Research , postula que l'aptitude à l'auto-inflammation pour les alcanes est due essentiellement à la différence des vitesses d'isomérisation de chacun d'eux . Pour la majorité des alcanes ( tab 03 ) , les valeurs élevées des vitesses moyennes d'isomérisation correspondent à des indices d'Octane faible et vis versa , sauf pour quelques exceptions ; de là , il a mis en évidence une relation linéaire ( coefficient de corrélation = 0,94 ), entre ces deux grandeurs . La ( fig 06 ) illustre graphiquement cette corrélation . [ 8 ]

- 21 -

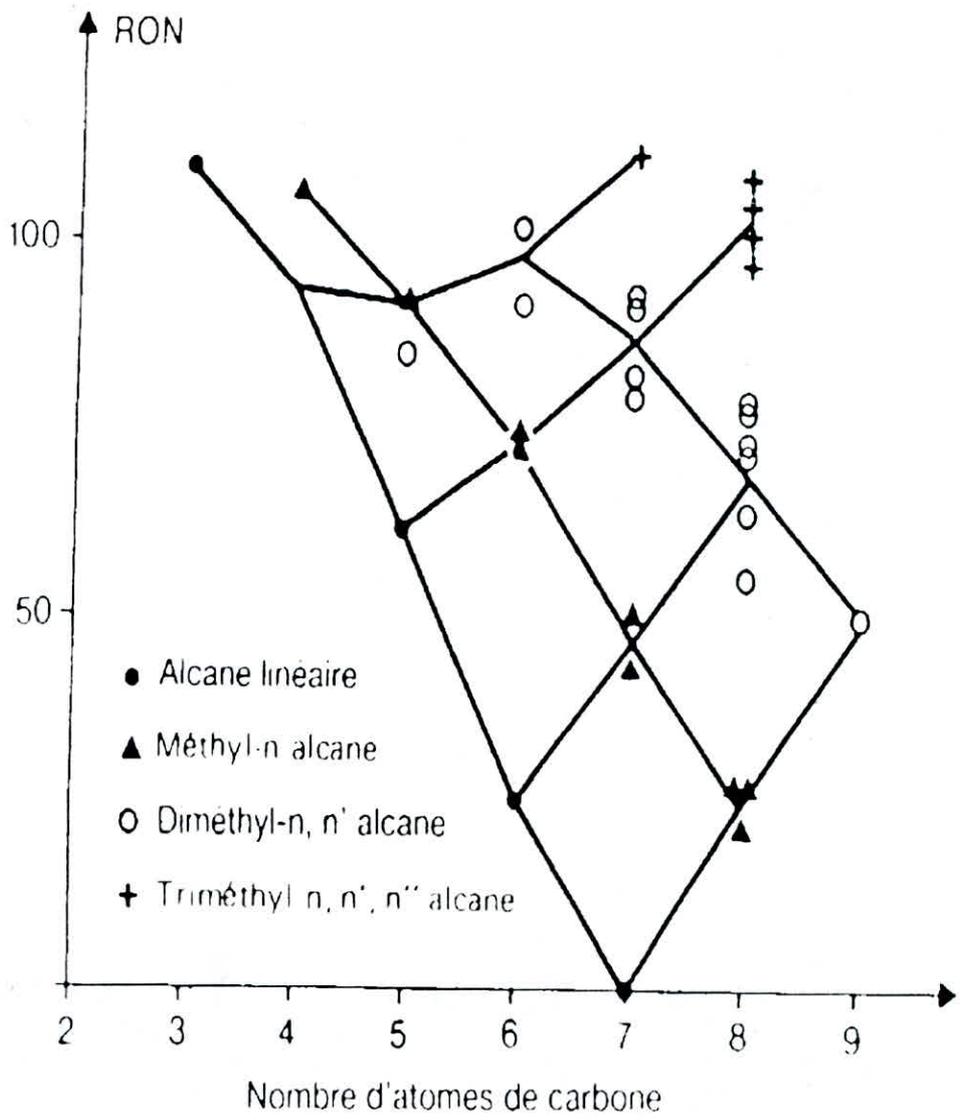


FIGURE 05 : RON DES PARAFFINES [3]

Variation avec la longueur des chaînes carbonées et le degré de ramification

| Composé                 | RON  | Vitesse moyenne X10 <sup>6</sup> S <sup>-1</sup> |       |
|-------------------------|------|--|-------|
|                         |      | Vi (a)   | Vi(b) |
| n-butane                | 113  | 0,58   |       |
| iso-butane              | 122  | 0,04   |       |
| n-pentane               | 62   | 1,31   |       |
| méthyl-2 butane         | 99   | 0,24   |       |
| diméthyl-2,2 propane    | 100  | 0,24   |       |
| n-hexane                | 19   | 2,48   |       |
| méthyl-2 pentane        | 83   | 0,69   |       |
| méthyl-3 pentane        | 86   | 0,78   |       |
| diméthyl-2,2 butane     | 89   | 0,80   | 0,67  |
| diméthyl-2,3 butane     | 96   | 0,11   |       |
| n-héptane               | 0    | 3,63   |       |
| méthyl-2 hexane         | 41   | 1,65   |       |
| méthyl-3 hexane         | 56   | 1,58   |       |
| éthyl -3 pentane        | 64   | 1,08   |       |
| Diméthyl -2,2pentane    | 89   | 1,64   | 0,43  |
| Diméthyl-2,3 pentane    | 87   | 0,49   |       |
| Diméthyl-2,4 pentane    | 77   | 0,32   |       |
| Diméthyl-3,3 pentane    | 83   | 1,35   | 0,74  |
| Triméthyl-2,2,3butane   | 113  | 0,19   | 0,09  |
| N-octane                | - 19 | 4,22   |       |
| méthyl-2 heptane        | 13   | 2,78   |       |
| méthyl-3 héptane        | 30   | 2,47   |       |
| méthyl-4 héptane        | 31   | 2,51   |       |
| éthyl-3 hexasane        | 49   | 1,94   |       |
| Diméthyl-2,2 hexasane   | 67   | 2,28   | 1,54  |
| Diméthyl-2,3 hexasane   | 71   | 1,17   |       |
| Diméthyl-2,4 hexasane   | 65   | 1,20   |       |
| Diméthyl-2,5 hexasane   | 56   | 1,83   |       |
| Diméthyl-3,3 hexasane   | 73   | 2,52   | 0,59  |
| Diméthyl-3,4 hexasane   | 67   | 1,75   |       |
| méthyl-2,éthyl-3pentane | 76   | 0,73   |       |
| méthyl-3,éthyl-3pentane | 77   | 1,57   | 0,82  |
| Triméthyl-2,2,3 pentane | 105  | 0,78   | 0,10  |
| Triméthyl-2,2,4 pentane | 100  | 0,47   | 0,27  |

|                         |      |      |      |
|-------------------------|------|------|------|
| Triméthyl-2,3,3 pentane | 100  | 0,68 | 0,40 |
| Triméthyl-2,3,4pentane  | 97   | 0,29 |      |
| N - nonane              | - 17 | 4,51 |      |
| Triméthyl-2,2,5 hexane  | 91   | 1,86 | 0,80 |
| Triméthyl-2,3,5 hexane  | 81   | 1,46 |      |
| Diméthyl-2,2,éthyl-3(P) | 108  | 1,04 | 0,12 |
| Diméthyl-2,4,éthyl-3(P) | 88   | 0,49 |      |
| Tétraméthyl-2,2,3,3(P)  | 123  | 1,60 |      |
| N - décane              | - 41 | 4,63 |      |
| Diméthyl-4,5 octane     | 48   | 2,57 |      |
| Diméthyl-2,7 octane     | 20   | 3,15 |      |
| Triméthyl-2,5,5heptane  | 31   | 2,85 | 1,45 |
| Triméthyl-3,3,5heptane  | 77   | 2,99 | 2,35 |
| Tétraméthyl-2,2,3,3(H)  | 126  | 2,50 | 0,05 |

( P)-Pentane .

( H)-Hexane

(a) Valeurs calculées sans correction pour la décomposition des radicaux alkyles.

(b) Valeurs calculées avec correction.

**TABLEAU 03 - Indice d'octane et Vitesses d'isomérisation des alcanes. [8]**

Corrélation entre  $V(\text{iso})$  [8]  
et le NOR

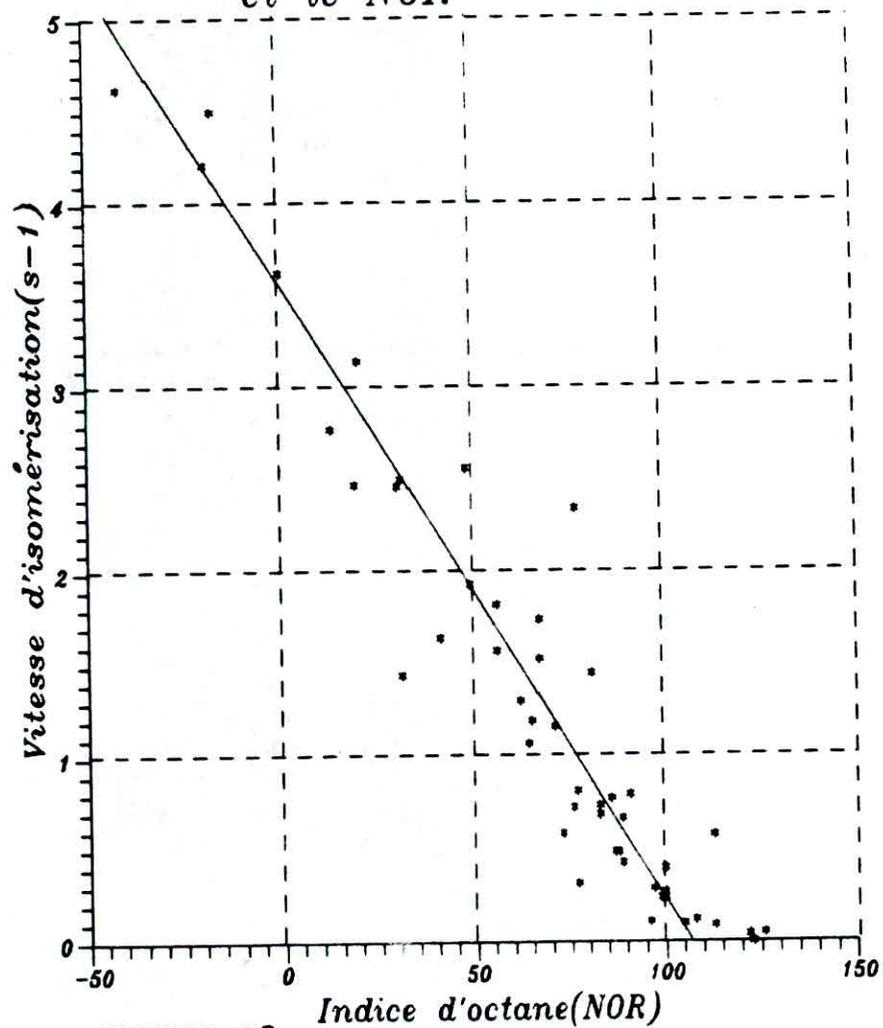


FIGURE 06

## Chapitre : V - Les Moyens d'élever l'indice d'Octane des Carburants

Trois méthodes sont pratiquement utilisées pour élever l'indice d'Octane des carburants :

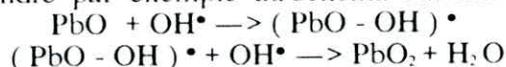
- 1°)- Par traitement en raffinerie en agissant sur la constitution de manière que l'Octane soit " bien placé " dans la distillation du produit final .
- 2°)- Par mélanges avec des produits d'additions à forte valeur antidétonante .
- 3°)- Par addition de dopes antidétonants .

Jusqu'à ces dernières années, l'addition de dopes antidétonants telque les Alkyl de plomb sont restés le seul moyen efficace et économique pour élever l'indice d'Octane et satisfaire les spécifications .

### V.1 - Action des Alkyles de Plomb :

Ces produits ont été utilisés comme additifs, depuis 1920 pour accroître commodément et à un coût acceptable, les indices d'Octane des carburants ; il s'agit plus précisément de plomb Tetraéthyle [  $Pb(C_2H_5)_4$ , ou P.T.E ] , ou plomb Tetraméthyle [  $Pb(CH_3)_4$ , ou P.T.M ] ou des mélanges mixtes renfermant diverses combinaisons possibles, le groupements  $C_2H_5$  et  $CH_3$ ;  $Pb(C_2H_5)_2(CH_3)_2$ ,  $Pb(C_2H_5)_3CH_3$ ,  $Pb(C_2H_5)(CH_3)_3$  .

Les produits de base P.T.E et P.T.M sont des liquides présentant respectivement des points d'ébullition de  $205^\circ C$  et  $110^\circ C$ . Les quantités d'additifs utilisées sont généralement exprimées en gramme de plomb par litre de carburant et correspondent à des concentrations en plomb comprises entre 0,15 et 0,85 g/l . Les Alkyles de plomb sont des inhibiteurs d'auto-inflammation, l'action fait intervenir l'oxyde métallique  $PbO$ , rapidement obtenus par decomposition thermique de l'additif au cours du cycle de compression et combustion . Le  $PbO$  désactive les espèces radicalaires du type  $OH^\bullet$ ,  $HO_2^\bullet$ , qui interviennent habituellement dans les réactions de propagation et de ramification des radicaux, dont la croissance est une étape préalable au déclenchement de l'auto-inflammation . Le mécanisme envisagé peut correspondre par exemple au schéma suivant :



Ainsi chaque molécule de  $PbO$  inhiberait de la sorte deux  $OH^\bullet$ , alors que dans une réaction de ramification classique tout  $OH^\bullet$  contribue à générer trois nouvelles espèces radicalaires . Actuellement et après que toutes les tentatives ont échoué pour trouver des dopes antidétonants, l'attention s'est portée sur la recherche de produits d'addition à forte valeur antidétonante tels que les composés Oxygénés ( alcools ) et les éthers .

### V.2 - Les Composés Oxygénés :

Les composés oxygénés qui peuvent être classés en deux ( 02 ) catégories :

- Les alcools : méthanol, éthanol et alcool t - butylique ( TBA )
  - Les éthers : le méthyl - t - butyl ether ( MTBE ) et le t - amyl - méthyl - éther ( TAME ) .
- qui doivent être considérés de divers points de vue pour leur incorporation aux carburants .

Tout d'abord ils ne peuvent être incorporés aux essence qu'à concurrence des pourcentages définis par la CEE et donnés dans le tableau ( tab 04 ). La teneur maximum en méthanol est de 3 % vol , avec obligation d'y adjoindre un co-solvant tel le TBA , soit par exemple le mélange M3TBA2 . Le MTBE peut être introduit jusqu'à 10 % vol aux Etat Unis il est déjà autorisé jusqu'à 15 % dans certains Etats .

L'atout majeur des composés oxygénés réside dans leurs indices d'Octane élevés ( tab 04 ). Les alcools à l'exception du TBA présentent toute fois de fortes sensibilités ( de 20 à 30 ) du fait des valeurs très grandes de NOR . Les éthers ont des sensibilités plus faibles avec néanmoins des NOM supérieurs à 100 et sont de ce point de vue très intéressants .

Par suite de la présence d'oxygène dans la molécule , les composés oxygénés ont des pouvoirs calorifiques inférieurs à celui du super pouvant entraîner des consommations plus importantes . Le phénomène est d'autant plus prononcé que la teneur en oxygène est plus élevée ; c'est le cas du méthanol dont le pouvoir calorifique est deux fois plus faible que celui du super .

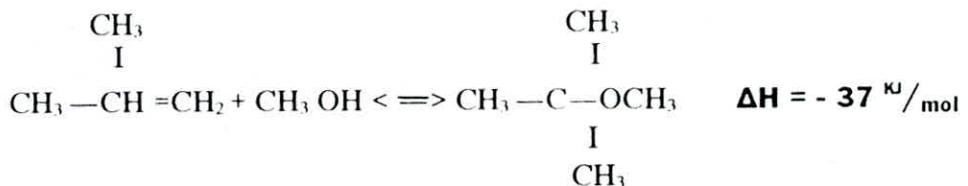
La formation d'azéotropes entre les alcools ( méthanol , éthanol ) et les constituants légers des carburants , entraîne une importante élévation de pression de vapeur , contraignant le raffineur à incorporer moins de butanes pour respecter les spécifications de volatilité . Avec le mélange M3TBA2 , le transfert de coupe légère serait d'environ 3 % ; avec l'éthanol à 5 % en volume , il serait d'environ 1 % . Les éthers ne présentent aucune difficulté puisque leurs tensions de vapeur de mélange 0,55 bar pour le MTBE et 0,1 pour le TAME , sont très inférieures à celle de l'essence . A la différence des éthers , les alcools sont instables en présence d'eau et pour éviter les risques de démixtion à basse température , le méthanol doit être accompagné d'un co-solvant , en général le TBA .

L'oxinol mélange de méthanol et de TBA , vendu par ARCO , a eu un certain succès au Etats-Unis et en Europe mais la diminution de la demande a amené ARCO à envisager la transformation du TBA en MTBE .

Les composés oxygénés présentent donc des avantages et des inconvénients . Le raffineur fait en définitive un choix à long terme en recherchant un optimum économique . Il n'exprime aucune objection majeure à l'incorporation d'alcools ou d'éthers pourvu que le prix reste compétitif avec les autres solutions dont il dispose . Il s'avère néanmoins qu'à l'heure actuelle , la tendance est de s'orienter plutôt vers les éthers que vers les alcools , ainsi les capacités de production du MTBE se développent parallèlement à la pénétration des essence sans plomb . [ 9 ]

## V . 2 . 1 - Propriétés et Caractéristiques du M.T.B.E :

Le méthyl -t- butyl éther est obtenu par réaction du méthanol sur l'isobuténé selon la réaction équilibrée :



à une température allant de 65 à 95 °C et une pression de 7 à 15 bar . [ 10 ]

Les producteurs ont opté pour ce produit parmi les composés oxygénés à cause de ses propriétés physico-chimiques , nettement meilleures que les autres . Le tableau ( tab 05 ) donne les propriétés physiques principales du MTBE . Le tableau ( tab 06 ) présente les propriétés comparées des trois ( 03 ) produits : essence , méthanol , éthanol , MTBE .

On remarque l'excellent nombre d'Octane pur et en mélange de l'éther ( supérieur au méthanol ) . La réponse au nombre d'Octane diminue quand le pourcentage d'Octane de l'essence

Tableau 04

**REGLEMENTATIONS CEE POUR LES OXYGENES [9]**

| <b>Composés oxygénés</b>               | <b>% Vol</b> |
|--|--------------|
| Méthanol *                             | 3            |
| Ethanol**                              | 5            |
| Alcool isopropylique                   | 5            |
| TBA                                    | 7            |
| MTBE                                   | 10           |
| TAME                                   | 10           |
| Mélange composés oxygénés(%oxygénéPds) | 2,5          |

\*Agents stabilisants doivent être ajoutés(cosolvants)

\*\*Agents stabilisants peuvent être nécessaires.

Tableau (05) : Propriétés physiques du M.T.B.E. [9]

|   |        |
|---|--------|
| Masse moléculaire.....                                      | 88,15  |
| Masse volumique ( 20/ 4°C) (Kg/ m <sup>3</sup> ).....       | 740,5  |
| Température d'ébullition sous 760 mm Hg ( °C ).....         | 55,2   |
| Tension de vapeur à 30°C ( mm Hg ).....                     | 313    |
| Température de cristallisation ( °C ).....                  | -108,6 |
| Chaleur massique à 25°C (Kcal / Kg °C).....                 | 0,51   |
| Chaleur latente de vaporisation à 25°C ( Kcal / Kg ).....   | 81,7   |
| Pouvoir calorifique inférieur du liquide ( kcal / Kg )..... | 8395   |
| Température d'inflammation ( DIN ) ( °C ).....              | 460    |
| <b>Solubilité</b>   |        |
| - M.T.B.E dans l'eau à 20°C ( g/ 100g solution ).....       | 4,8    |
| - Eau dans M.T.B.E à 20°C ( g/ 100g solution ).....         | 1,5    |
| <b>Azéotropes sous 760 mm Hg ( % poids )</b>                |        |
| - Eau 4 M.T.B.E 96 ( °C ).....                              | 52,6   |
| - Méthanol 14 M.T.B.E 86 ( °C ).....                        | 51,6   |

Tableau (06) : Propriétés comparées du Méthanol, de l'éthanol et du M.T.B.E. [9]

|  | ESSENCE     | METHANOL  | ETHANOL | M.T.B.E.    |
|--|-------------|-----------|---------|-------------|
| Teneur en oxygène, % pds                         | 0           | 49,9      | 34,7    | 18,2        |
| Rapport A / F (*)                                | 14,6        | 6,4       | 8,97    | 11,7        |
| Tension de vapeur, kg/cm <sup>2</sup> abs à 38°C | 0,55 - 0,80 | 0,29      | 0,14    | 0,52        |
| Température d'ébullition, °C                     | 30 - 200    | 65        | 78      | 55,2        |
| Chaleur de vaporisation Kcal / Kg                | 80          | 263       | 186     | 81,7        |
| Pouvoir calorifique, (P.C.I) kcal/Kg             | 10 600      | 4800      | 6390    | 8395        |
| N O R pur  | 90 - 93     | 106       | 111     | 117         |
| N O M pur  | 81 - 83     | 92        | 94      | 101         |
| N O R mélangé                                    | ---         | 123 - 130 | 120     | 116 - 135   |
| N O M mélangé                                    | ---         | 91 - 98   | 106     | 98 - 117    |
| Densité d <sub>4</sub> <sup>20</sup>             | 0,72 - 0,76 | 0,792     | 0,789   | 0,740       |
| Solubilité de l'eau                              | 80 ppm      | infinie   | infinie | 1,5 % poids |

(\*) Poids d'air/poids de carburant pour combustion stoechiométrique .

Tableau (07) : Nombre d'octane d'une essence après addition de M.T.B.E et de T.A.M.E [11]

| <b>Composition de l'essence :</b>                |              |              |
|--|--------------|--------------|
|  | <b>% Vol</b> |              |
| Paraffines.....                                  | 53,3         |              |
| Olifines.....                                    | 18,8         |              |
| Naphtènes.....                                   | 1,9          |              |
| Aromatiques.....                                 | 24,0         |              |
| Fraction légère C <sub>5</sub> -.....            | 10,1         |              |
| <b>Nombres d'octane mesures :</b>                |              |              |
|  | <b>N O R</b> | <b>N O M</b> |
| Essence de base.....                             | 89,1         | 80,1         |
| avec 10 % M.T.B.E.....                           | 92,0         | 82,6         |
| avec 20 % M.T.B.E.....                           | 95,7         | 84,8         |
| avec 10 % T.A.M.E.....                           | 91,2         | 82,0         |
| avec 20 % T.A.M.E.....                           | 93,5         | 84,5         |
| <b>Nombres d'octane mélange correspondants :</b> |              |              |
|  | <b>N O R</b> | <b>N O M</b> |
| M.T.B.E  | 118          | 101          |
| T.A.M.E  | 112          | 99           |

de base augmente, quand la teneur en éther augmente, quand la teneur en aromatique et en oléfines de l'essence de base augmente; elle est pratiquement indépendante de la teneur en plomb de l'essence. L'augmentation du nombre d'Octane est de l'ordre de 2 à 5 points pour des concentrations de MTBE dans l'essence de 10 à 20 %.

On trouvera (tab 07), la composition d'une essence normale typique non éthylée ainsi que les RON et les MON de l'essence de base et après mélange de 10 et 20 % de MTBE (et TAME). Le RON et MON en mélange correspondants du MTBE (et TAME) sont également indiqués.

- L'augmentation du N.O est particulièrement sensible dans la fraction légère de l'essence.

- la chaleur de vaporisation est du même ordre que celle de l'essence, contrairement au méthanol (dont la chaleur de vaporisation est plus de trois fois celle de l'essence: problème de vaporisation dans le carburateur à froid).

- Le pouvoir calorifique est 80 % de celui de l'essence (celui du méthanol n'est que de 45 % de celui-ci).

- La solubilité de l'eau dans le MTBE, est relativement faible (1,5 % poids). Pas de problème de demixtion comme avec le méthanol (séparation en deux phases des mélanges essence - méthanol lorsque la teneur en eau dépasse une certaine valeur: on obtient une phase méthanol + eau et une phase essence + méthanol.).

- Le MTBE est soluble dans les hydrocarbures (paraffiniques, naphéniques, oléfinique et aromatiques). Le méthanol étant soluble dans les aromatiques et peu dans les paraffiniques, des problèmes de solubilité du méthanol dans l'essence peuvent se présenter si la teneur de l'essence en aromatiques est insuffisante. L'addition de MTBE peut faciliter cette solubilisation. Mais, contrairement aux alcools lourds et au TBA (alcool butylique tertiaire) en particulier, le MTBE ne permettrait pas de pallier les problèmes de demixtion dus à l'eau dans les mélanges essence - méthanol.

- La courbe de distillation des mélanges essence M.T.B.E est située au dessous de la courbe de distillation de l'essence. L'addition de M.T.B.E, augmente donc la volatilité de l'essence, mais d'une façon acceptable. Le méthanol, bien qu'ayant une tension de vapeur supérieure à celle du M.T.B.E, abaisse très sensiblement la courbe de distillation de l'essence, surtout dans sa partie inférieure (problèmes de Vapor Lock).

- L'addition de M.T.B.E à l'essence augmente très peu la R.V.P de l'essence contrairement au méthanol (pour lequel l'addition des premiers 3% a pratiquement autant d'effet que les additions ultérieures). Il n'est donc pas nécessaire de limiter la quantité de butane mélangé à l'essence pour conserver cette spécification de tension de vapeur.

- Densité plus faible que celle des alcools et dans les limites de densité de l'essence.

- Limites d'explosion relativement étroites et températures élevées d'inflammation.

- L'utilisation comme carburant d'un mélange essence- M.T.B.E (jusqu'à 15 à 20 %) ne présente pas d'inconvénients:

- Pas de modification sensible de réglage du carburateur.

- Consommation de carburant légèrement supérieure à celle de l'essence pure.

- Pas de problèmes de corrosion de matériaux constituant le moteur ou de problèmes de gonflement de plastiques.

- Pas de problèmes de demixtion dans les stockages de distribution ou dans le réservoir.

- Pas de formation de peroxydes au stockage.

- Le MTBE n'est pas plus toxique et ne présente pas plus d'inconvénients pour la santé que les hydrocarbures .

- En ce qui concerne les gaz d'échappement , il y a réduction sensible de l'oxyde de carbone , mais pas d'effet notable sur les hydrocarbures , imbrûlés et les oxydes d'azotes .  
[11]

## CONCLUSION

Pendant plus de 50 ans, des recherches ont été poursuivies afin de trouver des additifs susceptibles de concurrencer les alkyles de plomb dans leur amélioration de la résistance au cliquetis. Les travaux ont même redoublé d'activité, au cours des années 1970, lorsqu'on a constaté qu'il faudrait bien, à court ou à moyen terme, produire des carburants sans plomb, afin de permettre, l'utilisation des pots catalytiques et surtout, ceux à trois voies, pour retenir les gaz nuisibles pour la santé et l'environnement, émis dans les gaz d'échappement. Les études ont porté surtout sur des produits métalliques ou semi-métalliques, mais aucun n'apparaît en mesure de parvenir à un débouché industriel, soit parce que le compromis prix - efficacité s'avère défavorable, soit en raison d'effets indésirables sur le comportement des moteurs; pour cela l'attention s'est portée sur les produits organiques oxygénés, présentant un NO élevé, et surtout le MTBE qui se développe le plus. On note que la production a triplé entre 1984 et 1988 passant de 2 à 6,5 millions de tonnes par an.

En extrapolant à l'an 2000 et sachant par ailleurs que l'exigence en Octane est d'autant plus difficile à satisfaire quand on s'approche des 100 % d'essence sans plomb, la production de MTBE pourrait atteindre 22 millions de tonnes par an. En effet il y aura alors 450 millions de tonnes d'essences sans plomb produites par an, et ces essence pourraient contenir de l'ordre de 5 % de MTBE, ce qui est encore loin des 10 % autorisés en Europe et des teneurs plus élevées dans certains Etats Américains.

Devant la pénétration de ce produit dans le marché mondiale, l'Algérie s'est lancée dans l'étude d'une unité de production de MTBE, surtout qu'on a déjà une unité de production de méthanol à Arzew, et que les butanes (mélange de n et d'isobutane) peuvent être tirés du condensat de notre gaz naturel. Le principe de production du M.T.B.E à partir de butanes est présenté dans la figure en annexes.

*Partie  
Experimentale*

## Objectif.

Dans cette étude ,l'objectif visé est l'amélioration de l'indice d'octane ,d'un platformat dont on a stabilisé la tension de vapeur avec une essence SR ,et présentant un NOR clair de 78 ;Pour cela nous avons testé une série de composés azotés tels que l'aniline et quelques uns de ses dérivés . Les mesures ont été effectués sur un banc moteur CFR au laboratoire de la raffinerie d'Alger .

## I- Matériels et produits utilisés :

### I.1-Matériels - Moteur CFR : ( fig.01 )

C'est un moteur monocylindrique experimental ,trés robuste afin de résister sans incident à un cliquetis prolongé ;ses caractéristiques géométriques sont les suivantes :  
alésage : 82,55 mm  
course : 114,30 mm  
cylindrée: 611,00 cm<sup>3</sup>

Le taux de compression variable, peut être ajusté en marche entre 4 et 18 en déplaçant verticalement le cylindre par un ensemble manivelle-crémaillère.

Un micromètre disposé latéralement permet de repérer de façon très précise la position du cylindre et par conséquent le taux de compression.

Le moteur CFR est alimenté avec un carburateur simple relié lui-même , par un robinet à plusieurs voies à différentes petites cuves de volume 400 cm<sup>3</sup> , environ, renferment le carburant testé et les mélanges de référence (figure 02) [12].

La richesse est réglée en faisant varier le niveau de carburant dans la cuve du carburateur.Il n'existe pas de volet ou papillon d'admission pour régler le débit de mélange carburé: Le moteur CFR fonctionne donc constamment à pleine charge.

L'installation est accouplée à un moteur électrique synchrone qui assure le démarrage du moteur, maintient une vitesse de rotation rigoureusement constante et absorbe la puissance dégagée pour la transmettre au réseau .

le cliquetis est détecté au moyen d'un capteur à magnetostriction. Celui-ci est incorporé dans un orifice de la culasse ;Il comporte une membrane, en contact avec la masse gazeuse et dont la déformation est transmise à un barreau métallique placé dans un champ magnétique .

Le signal fonction de la dérivée de pression  $dp/dt$  , est traité et mis en forme dans un appareil appelé "Détonation meter (DM) ". Le DM comporte deux possibilités de réglage relatives respectivement au seuil ( Meter Reading ) et à la sensibilité ( Spread ) de mesure .

le signal de sortie du DM est lu sur le knockmètre indiquant une valeur arbitraire de l'intensité de cliquetis entre 0 et 100 .

pour obtenir des mesures fiables , il est indispensable de vérifier périodiquement l'état mécanique et la réponse du moteur CFR en matière de détection du cliquetis elle doit être suivie d'un contrôle effectué avec des mélanges étalons appelés carburants de standardisation et constitués d'heptane , d'iso octane et de toluène .

Il est recommandé d'effectuer quotidiennement un tel contrôle .

L'installation qui vient d'être décrite ; constitue un ensemble relativement complexe et très couteux , compte tenu surtout de la précision exigée pour les organes du moteur et les appareils de mesures , fournis exclusivement par la société Waukeska ou ses représentants .

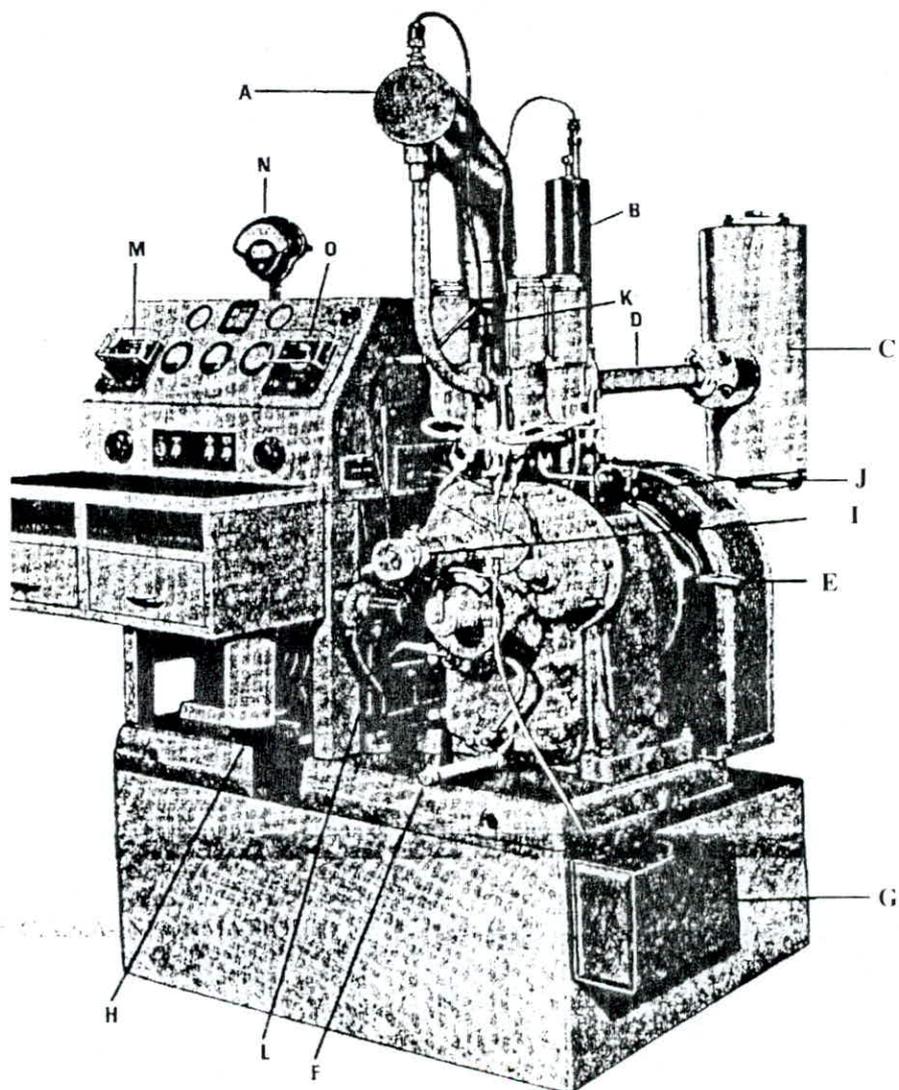


FIGURE 01 : MOTEUR CFR

*A: conduite d'induction d'air*  
*B: chauffage d'air d'admission*  
*C: conduite de remonté d'air*  
*D: thermomètre d'air d'admission*  
*E: bac de récupération*  
*F: fenêtre de contrôle du niveau d'huile*  
*G: échelle du délais d'allumage*

*H: solinoïde d'allumage*  
*I: rupteur d'allumage*  
*J: filtre d'huile*  
*K: réservoir d'échappement*  
*L: mesure de détonation "detonation meter"*  
*M: knockmètre*  
*N: contrôleur de température*

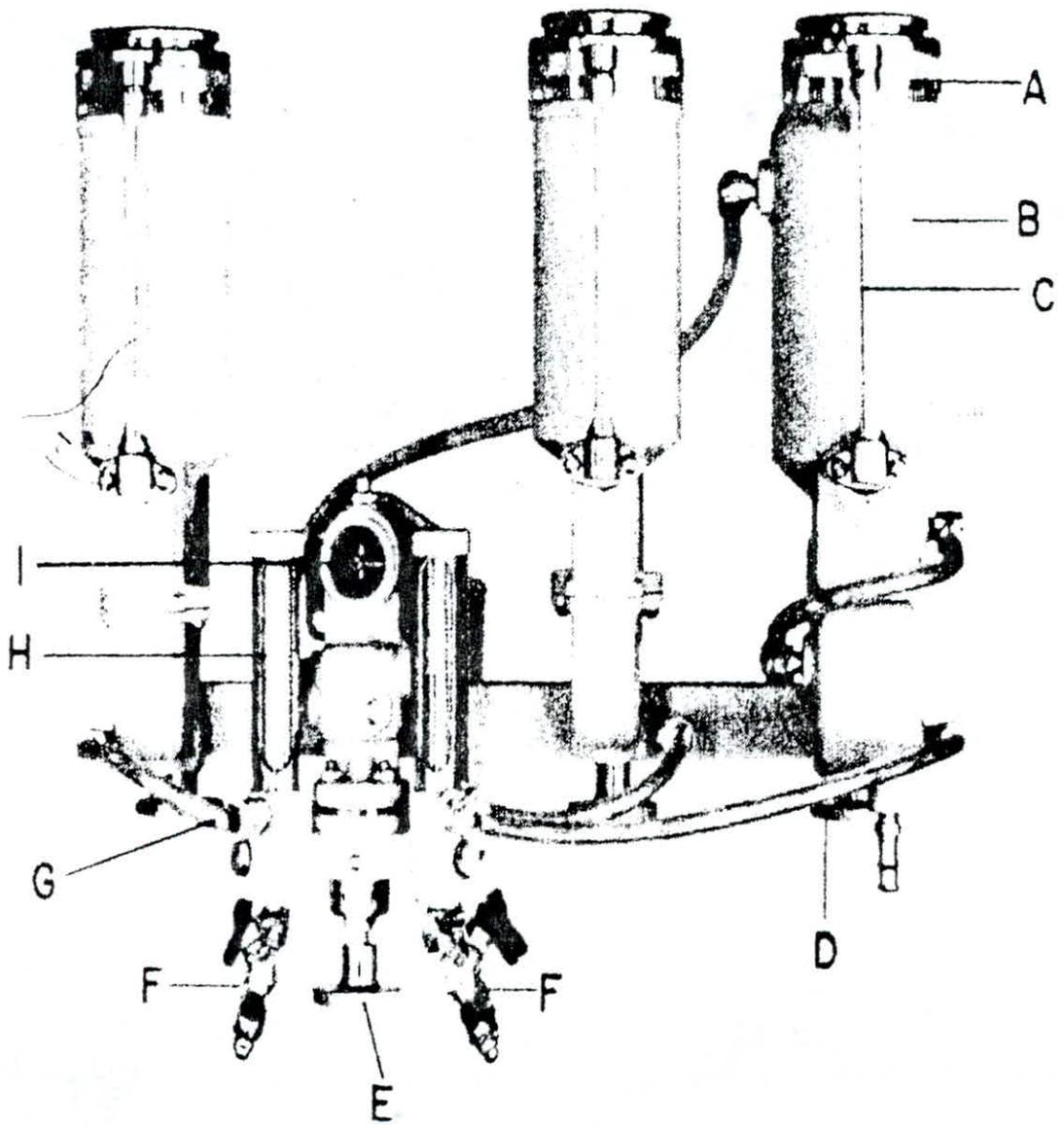


FIGURE 02 : SYSTEME D'ALIMENTATION DU MOTEUR CFR

A: collier tournant permettant d'afficher l'indice d'octane du carburant de référence. B: cuve de carburant. C: indicateur du niveau de carburant dans la cuve. D: bouton de réglage du niveau. E: robinet multi-voies. F: robinet de vidange. G: canalisation de liaison. H: indicateur du niveau de carburant et de richesse. I: orifice d'admission d'air.

## I-2- Produits utilisés :

### I-2-1- Carburants de référence :

Ce sont des mélanges binaires de n- heptane et d'iso- octane correspondant à des critères de pureté rigoureusement définis et précisés dans le tableau qui suit . Ces systèmes sont appelés carburants primaires ou en anglais " Primary Reference fuels ( PRF ) " .

| CARACTERISTIQUE                 | ISO OCTANE | N-HEPTANE |
|---------------------------------|------------|-----------|
| Pureté (%)                      | 99,75 min  | 99,75 min |
| Densité à 20° C/4°C             | 0,69193    | 0,68376   |
| Température de congélation (°c) | -107,38    | -90,61    |
| Température d'ébullition (°c)   | 99,23      | 98,42     |

### I-2-2- Carburant :

Le carburant utilisé est un platformat dont on a stabilisé la tension de vapeur avec 10% d'essenceSR .

Les principales caractéristiques du platformat sont les suivantes :

NOR clair : 78,5  
PVR à 37,8 °C : 300 g/cm<sup>2</sup>  
Densité 20 °C/4°C : 0,76  
Distillation ASTM :

| % Vol  | PI | 5  | 10 | 20 | 30  | 50  | 70  | 90  | PF  |
|--------|----|----|----|----|-----|-----|-----|-----|-----|
| T (°C) | 60 | 78 | 83 | 93 | 101 | 118 | 137 | 163 | 189 |

Celles de l'essence SR sont :

Densité 20 °C/ 4° C : 0,659

Distillation ASTM

| % Vol  | PI | 5  | 10 | 30 | 50 | 70 | 90 | 95 | PF |
|--------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| T (°C) | 32 | 38 | 40 | 46 | 53 | 64 | 81 | 88 | 99 |

\* Le carburant ( platformat+10 % D'essence SR) présente la composition suivante :

- Paraffines : 47,3 % vol  
- Oléfines : 0,9 % vol

- Naphténes 15,3 % vol
- Aromatiques 36,5 % vol

Correspondant à une NOR clair de 78,0.

### I-2-3 Additifs utilisés

Tous les produits utilisés comme additifs dans le carburant en vue d'améliorer le NOR sont des produits d'analyse de marque PROLABO(normapur), et dont les puretés, déterminées par chromatographie en phase gazeuse sont données dans le tableau ci-dessous.

| Produit             | Formule chimique    | Pureté (%) |
|---------------------|---------------------|------------|
| Aniline             | $C_6H_5NH_2$        | 99,676     |
| N-methyl-aniline    | $C_6H_5(CH_3)H$     | 99,763     |
| N-ethyl-aniline     | $C_6H_5N(C_2H_5)H$  | 99,887     |
| N:N-Dimethyl-anili  | $C_6H_5N(CH_3)_2$   | 99,506     |
| N:N-Diethyl-aniline | $C_6H_5N(C_2H_5)_2$ | 99,980     |

## II- Mode Opérateur :

Le mode opératoire, conformément à la norme ASTM D2699 (methode "Research"), consiste en une suite d'opérations qui se résume ainsi:

### II-1 Première estimation de l'indice d'octane :

Après avoir placé l'échantillon dans une des cuves reliées 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 du tables relatant le comportement des PRF, 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).

### II-2 Choix des références et étalonnage du DM

On prépare un carburant PRF de NOR inférieur d'environ un point à celui résultant de la première estimation, soit 97 dans l'exemple présenté; Avec ce produit, appelé première référence, on adopte le taux de compression standard designé par les tables et on règle la richesse pour obtenir l'intensité maximale de cliquetis. On rétablit à la valeur 50 l'indication du knockmètre en agissant sur le potentiometre "Meter Reading" du DM.

On prépare un autre carburant PRF, nommé seconde référence, dont le NOR dépasse de deux points celui de la première référence.

## II-3 Contrôle de la Sensibilité du DM:

On teste la seconde référence, dont le NOR est de 99 dans l'exemple choisi. On ajuste une nouvelle fois la richesse et on lit l'indication du knockmètre. La norme précise que l'étalement de lecture doit être compris entre 20 et 36 pour les deux références. On aura par exemple :

référence 97 : knockmètre 50  
référence 99 : knockmètre 14  
(écart 36)

Si cette condition n'est pas respectée, on agira sur le potentiomètre "Spread" (gain) du DM pour se déplacer dans la zone de sensibilité requise. Lorsqu'un tel réglage est nécessaire, il convient évidemment de tester à nouveau la première référence pour réajuster à 50 l'indication du knockmètre, en réglant le potentiomètre "Meterheading".

Un autre contrôle consistera à vérifier que l'indication du knockmètre avec l'échantillon testé est bien comprise entre celles obtenues avec les deux références. Si tel n'est pas le cas il faudra choisir d'autres références.

## II-4 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 50 du knockmètre. On alimente ensuite le moteur successivement avec la première et la seconde référence et, sans changer aucun réglage, on lit dans chaque cas l'indication du knockmètre.

Cette opération peut être renouvelée de façon à retenir pour chaque produit 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                      | RESULTATS |    | MOYENNE |
|------------------------------|-----------|----|---------|
| 01 <sup>er</sup> réf. PRF 97 | 60        | 58 | 59,0    |
| Echantillon                  | 50        | 51 | 50,5    |
| 2 <sup>ème</sup> réf. PRF 99 | 40        | 39 | 39,5    |

$$\text{L'indice d'octane} = 97 + \frac{2 \times 8,5}{19,5} = 97,9$$

## II.5 Contrôle de validité :

Il convient de vérifier que le taux de compression adopté lors de l'opération précédente est le même que celui provoquant l'intensité de cliquetis standard avec le PRF 97,9. On compare donc l'indication du micromètre avec celle, théorique, fournie par les tables. L'écart ne doit pas dépasser un certain seuil, avec une tolérance un peu plus élevée pour le NOM que le NOR.

Nous ajouterons encore qu'au cours de chaque consultation des tables, il est nécessaire d'effectuer une correction de lecture en fonction de la pression atmosphérique ambiante. Cette description assez détaillée du mode opératoire montre bien que la mesure de l'indice d'octane exige une suite d'opérations minutieuses qui peuvent durer de 30 à 45 minutes. Le volume d'échantillon nécessaire doit être de l'ordre de 600 à 800 cm<sup>3</sup>.

## III- Resultats E xperimentaux

Toutes nos mesures ont été conduites, comme nous l'avons signalé précédemment, sur le banc CFR du laboratoire de la raffinerie d'Alger.

Pour essayer d'améliorer l'indice d'octane d'un platformat clair présentant un NOR de 78, nous avons testé une série de composés azotés tels que l'aniline et quelques uns de ses dérivés. Ces derniers ont été obtenus par substitution de l'une ou des deux hydrogènes liés à l'azote de l'aniline par les groupements méthyl ou éthyl.

Notre choix s'est porté sur les additifs suivants:

| Nom de l'additif     | Formule chimique    | Abréviation |
|----------------------|---------------------|-------------|
| Aniline              | $C_6H_5NH_2$        | A           |
| N-méthyl-aniline     | $C_6H_5N(CH_3)H$    | MA          |
| N-éthyl-aniline      | $C_6H_5N(C_2H_5)H$  | EA          |
| N:N-Diméthyl-aniline | $C_6H_5N(CH_3)_2$   | DMA         |
| N:D-Diéthyl-aniline  | $C_6H_5N(C_2H_5)_2$ | DEA         |

Pour simplifier la nomenclature nous avons adopté cette présentation, qui consiste à écrire sous forme abrégée le nom du composé suivi d'un chiffre représentant le pourcentage volumique de ce dernier dans le mélange.

Par exemple DMA02 représente un mélange contenant 2 % de diméthyl-aniline.

### \* - Influence de chaque additif sur le NOR:

Pour trouver, parmi les additifs choisis, ceux qui améliorent le mieux l'indice d'octane du platformat clair, nous avons préparé des mélanges contenant 1 et 2 % de chaque additif, puis mesuré leurs NOR; Les résultats trouvés sont consignés dans le tableau suivant:

tableau numéro 01

| NOR    | ADDITIFS |      |      |      |      |
|--------|----------|------|------|------|------|
|        | A        | MA   | E A  | DMA  | DEA  |
| 1% Vol | 82,4     | 82,1 | 80,8 | 78,4 | 79,0 |
| 2% Vol | 85,6     | 88,6 | 82,6 | 79,2 | 80,0 |

D'après ces résultats, nous constatons que la N-méthyle-aniline ainsi que l'aniline donnent les meilleurs gain en indice d'octane. (figure 03)

### \*- Influence de l'aniline et du N-methyl-aniline:

Pour voir l'effet de ces deux additifs à des concentrations plus élevées, nous avons préparé des mélanges contenant 3 et 4 % de ces deux additifs, puis mesuré leurs NOR.

Les résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous et illustrés sur la figure 04.

tableau numéro 02

| NOR | % VOLUMIQUE |      |      |      |
|-----|-------------|------|------|------|
|     | 1           | 2    | 3    | 4    |
| A   | 82,4        | 85,6 | 89,7 | 94,2 |
| MA  | 82,1        | 88,6 | 91,3 | 93,6 |

### \* Influence du NOR du platformat clair sur le gain en NO:

Pour voir l'influence du NOR du platformat clair sur le gain en NO, nous avons considéré trois platformats ayant des NOR clair différents et nous leur avons ajouté successivement 2 et 4% d'aniline.

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau suivant, et présentés sur la figure 05.

tableau numéro 03

| GAIN EN NO | NOR du platformat clair |      |      |
|------------|-------------------------|------|------|
|            | 78,0                    | 85,3 | 90,7 |
| 2% Vol     | 7,6                     | 7,3  | 5,1  |
| 4% Vol     | 16,2                    | 12,2 | 7,8  |

D'après ces résultats, nous remarquons que l'efficacité de l'additif est d'autant plus grande, que le NOR du platformat clair est bas. Il ya donc là une analogie avec la notion de susceptibilité au plomb pour lequel ce phénomène est également constaté.

Influence de divers additifs  
sur le NOR

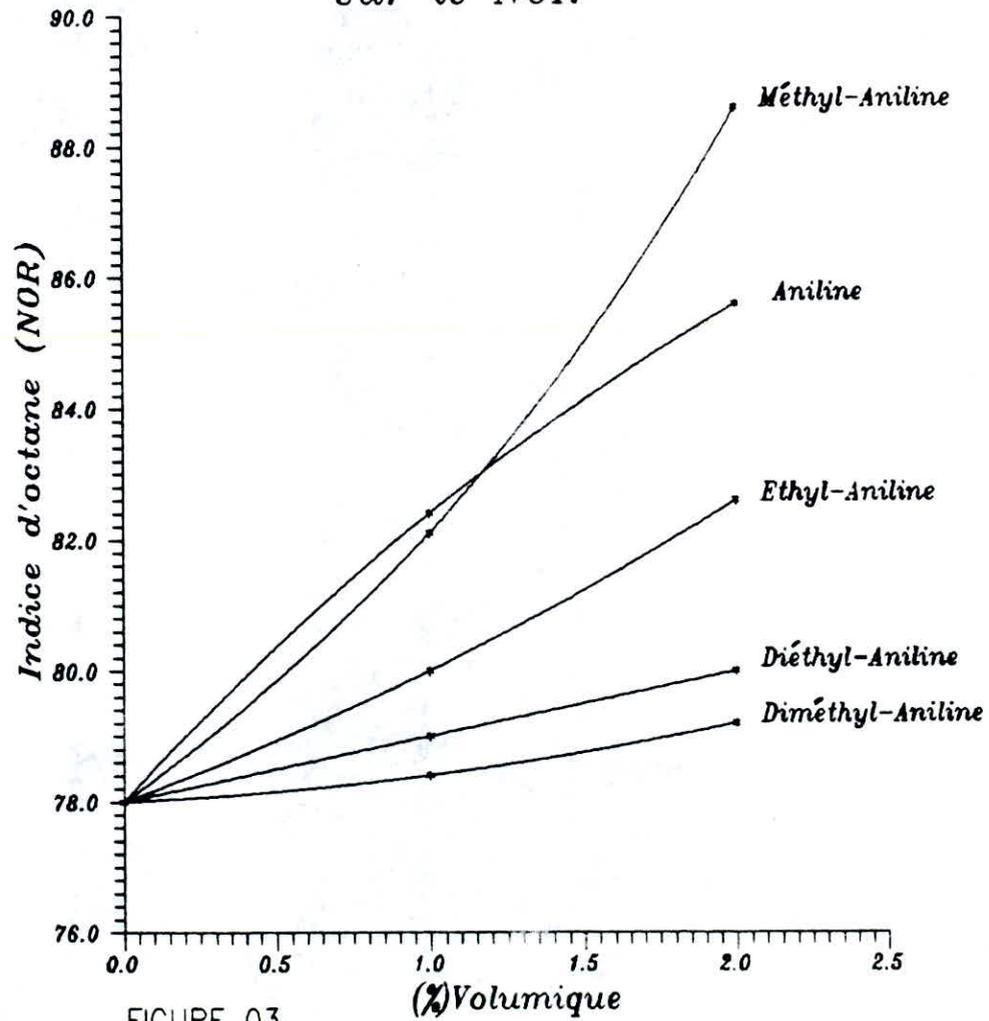


FIGURE 03

Influence de l'Aniline et du  
N-Méthyl-Aniline sur le NOR

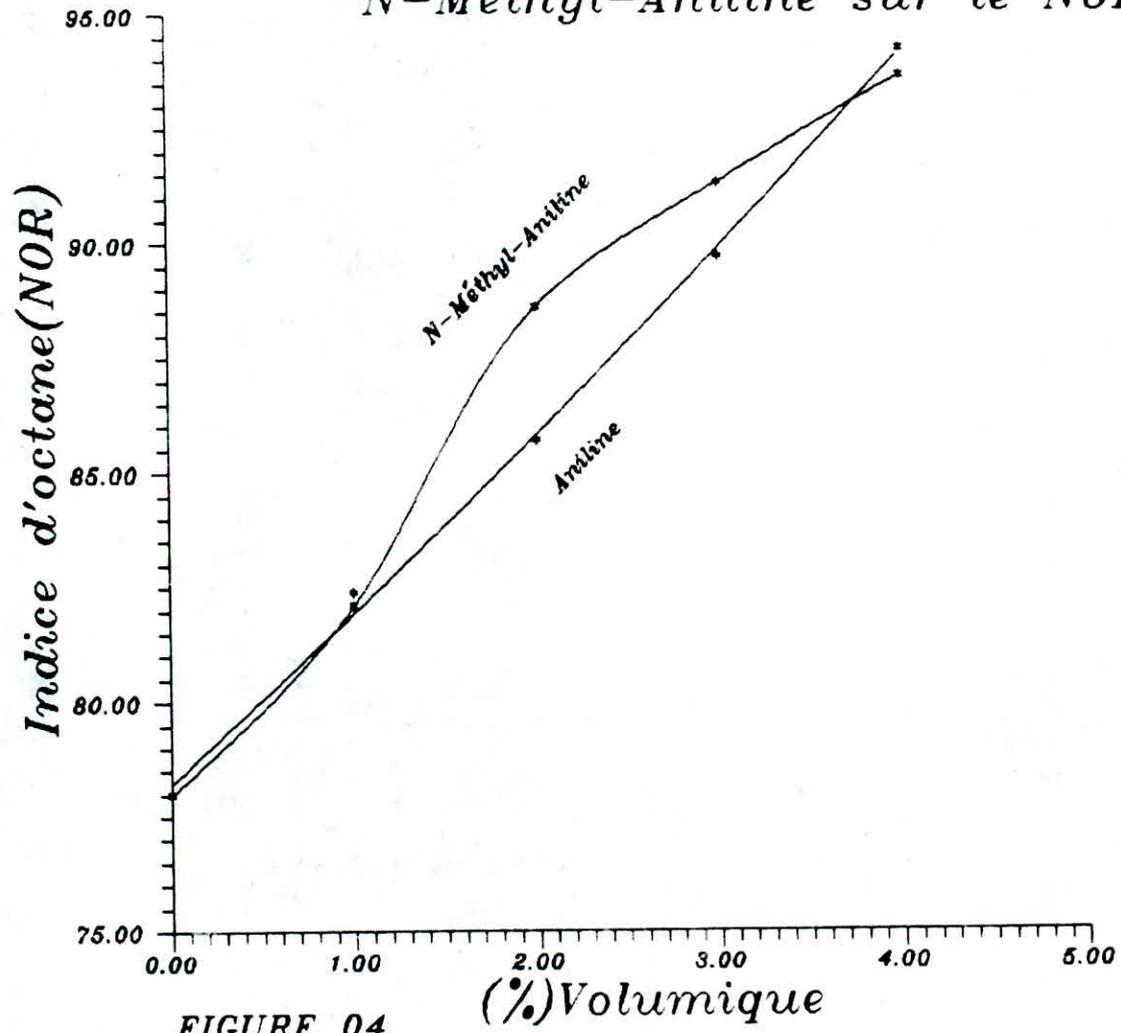


FIGURE 04

(%) Volumique

*Influence du NOR clair sur  
le gain en NO*

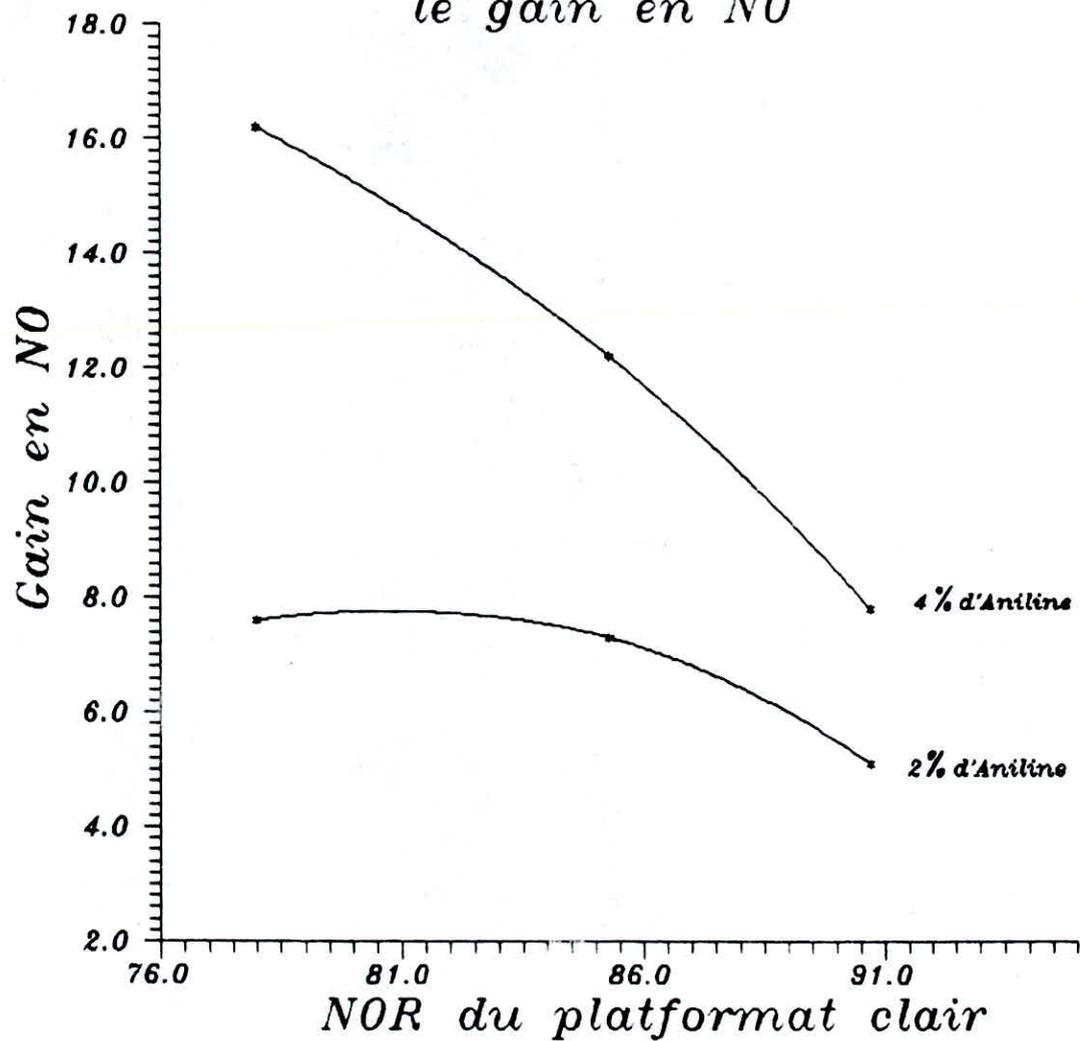


FIGURE 05

## IV- Interprétation

Les résultats obtenus rassemblés dans les tableaux 1 et 2 , montrent que dans le domaine des concentrations étudié, il apparait une nette efficacité de la N-méthyl-aniline, pour laquelle on obtient un gain de 4,1 points en indice d'octane lorsque cet additif est utilisé à des concentration de 1% vol, et 10,6 points lorsqu'on double cette concentration.

Il est connu que l'aniline et ses dérivés présentent des indices d'octanes élevés tout comme les autres composés aromatiques (NO~120).

Il est clair cependant que le gain important en indice d'octane réalisé à de si faibles concentrations ne peut pas s'expliquer uniquement par la contribution des indices d'octane de ces produits.

Tout en sachant que NO est une propriété additive, il est par conséquent indéniable que ces composés ont un mécanisme d'action similaire à celui des inhibiteurs de réactions.

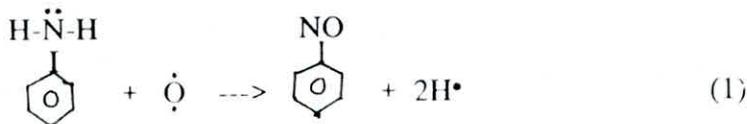
Aussi , il est également intéressant de noter par ordre décroissant d'efficacité l'ensemble des additifs utilisés. Ce classement est le suivant:

- 1/ N-méthyl-aniline
- 2/ Aniline
- 3/ N-éthyl-aniline
- 4/ N:N-Diéthyl-aniline
- 5/ N:N-Diméthyl-aniline

Nous avons cherché bien entendu à lier cet ordre d'efficacité avec la structure de ces composés qui ne diffèrent en fait que par les radicaux alkyles attachés à l'atome d'azote.

Dans les conditions de températures et pressions régnant à l'intérieur de la chambre de combustion, les molécules d'additif, subissent une série de réactions en chaîne; formation de radicaux libres, propagation et rupture des chaînes.

Si l'on considère du point de vue structural, l'aniline ou l'un de ses dérivés, nous pouvons prédire que les ruptures se produisent d'abord sur les liaisons N-H ou N-R, R étant le radical alkyle. En effet le cycle aromatique est stable, de même que la liaison qui lie celui-ci à l'atome d'azote du fait de l'effet mésomère induit par la présence du doublet libre de l'azote.



Le biradical  $\dot{\text{O}}$  provient de la réaction entre l'oxygène et un radical  $\text{H}^\bullet$



La molécule de nitrosobenzène, formée au cours de la réaction (1) peut présenter elle aussi une action inhibitrice sur la réaction d'auto-inflammation.

Sans vouloir préjuger des mécanismes fort complexes qui se déroulent dans les conditions de la combustion, nous pouvons tout de même faire la différence entre l'aniline qui donnera lieu à la formation de deux radicaux  $\text{H}^\bullet$  et la N-méthyl-aniline qui donnera lieu à un radical  $\text{H}^\bullet$  et un radical  $\text{CH}_3^\bullet$ . Et sachant que les radicaux  $\text{H}^\bullet$  initient la réaction d'auto-inflammation, tandis que les radicaux  $\text{CH}_3^\bullet$  la terminent [13] , nous pouvons prédire que la N-méthyl-aniline donnera un meilleur gain en indice d'octane que l'aniline, ce qui est le cas.

Dans le cas de la N-éthyl-aniline la gêne stérique dû au groupement volumineux  $C_2H_5$ , rend l'attaque du biradical  $\dot{O}$  plus difficile, ce qui expliquerait en partie la moins bonne performance de cet additif.

La même remarque est à faire pour le cas de la N:N-Diéthyl-aniline et N:N-Diméthyl-aniline où l'effet stérique est encore plus important; Ces deux additifs dont les performances restent comparables donnent les résultats les plus faibles.

De toute évidence, les réactions qui ont réellement lieu sont très peu connues et seul le banc d'essai et encore à même de comparer telle ou telle efficacité d'un additif par rapport à un autre.

## CONCLUSION

Au terme de cette étude, qui fait suite à un travail réalisé l'année passée, nous avons mis en évidence la remarquable performance de la N-méthyl-aniline utilisé en tant qu'additif pour l'amélioration de l'indice d'octane d'un platformat clair.

Ce produit avait d'ailleurs retenu un certain moment l'attention des chercheurs, qui avaient noté qu'il fallait près de 1% de méthylaniline pour obtenir un gain de 8 points dans une essence de distillation directe (SR) ayant un NO de l'ordre de 60.

En comparant ces résultats avec les performances du M.T.B.E qui est l'additif actuellement le plus répandu et le plus utilisé, nous pouvons dire que 1% en volume de la N-méthyl-aniline produit un gain en NO double de celui obtenu avec 10% de M.T.B.E. pour des NOR clairs voisins. Ce dernier est en réalité utilisé comme carburant de substitution et l'amélioration de l'indice d'octane provient dans ce cas de la contribution du M.T.B.E. à haut indice d'octane (NOR=118).

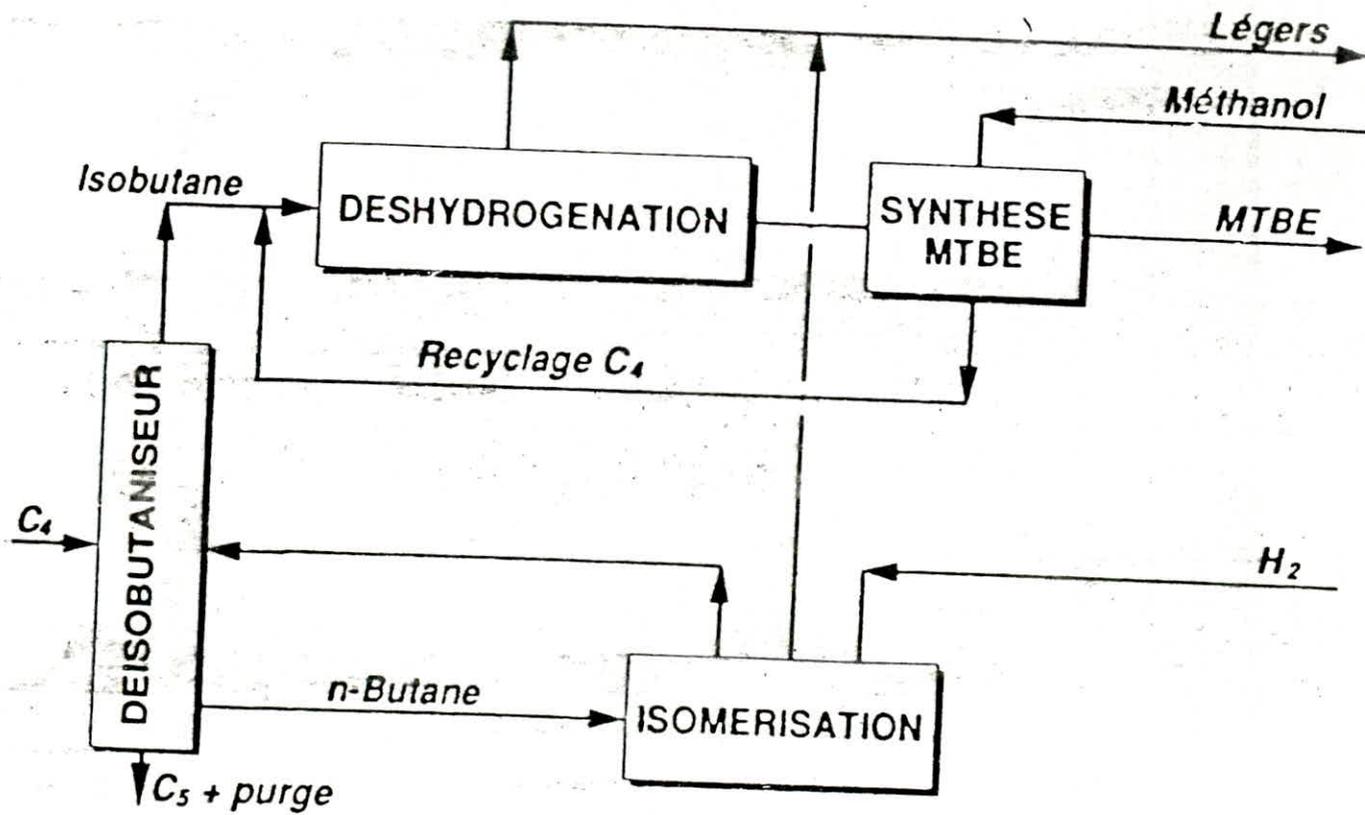
Cependant les données techniques et économique actuelles[14], sont plutôt en faveur du M.T.B.E;

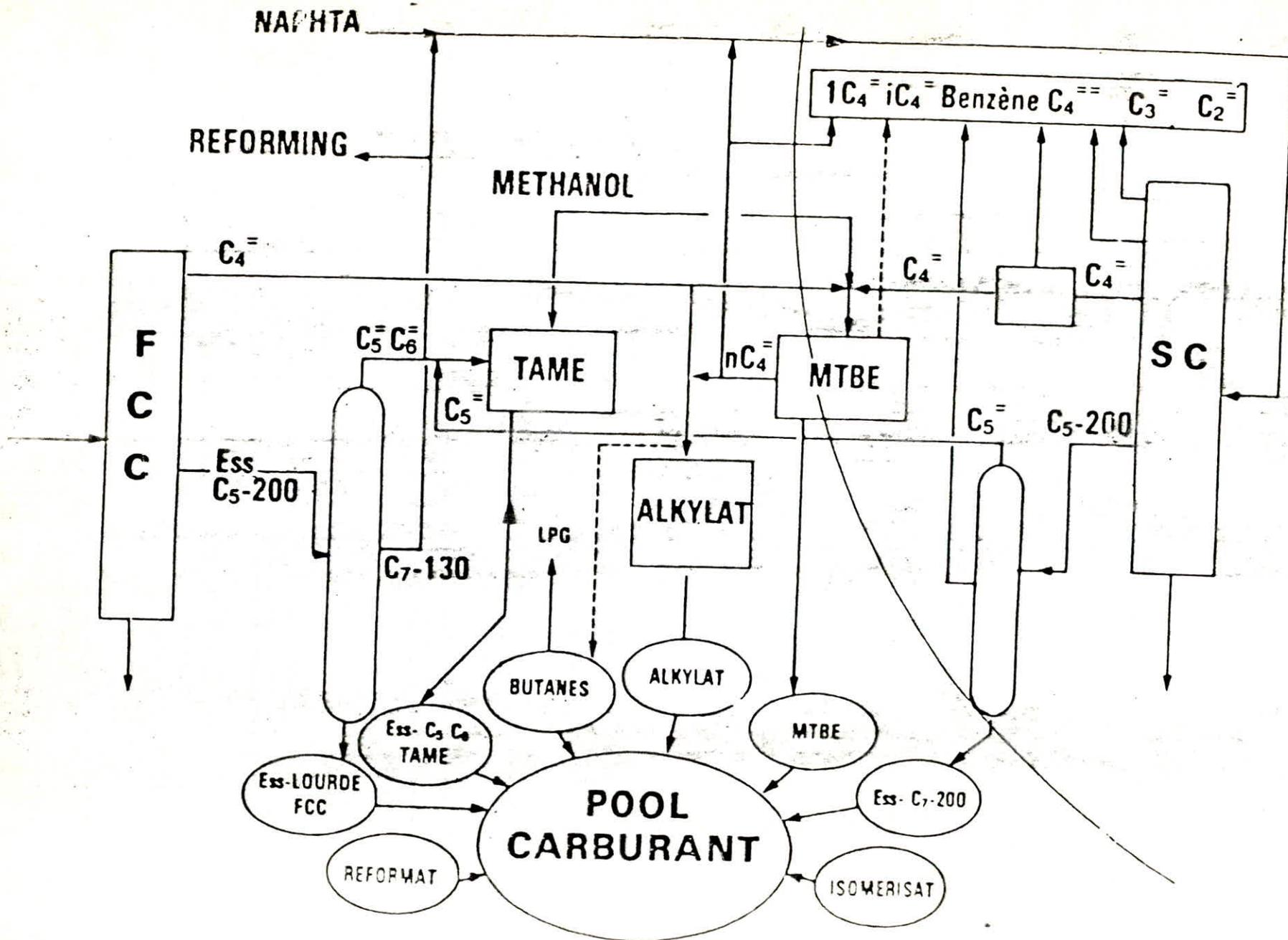
L'Algérie à l'instar de nombreux pays a opté pour la réalisation d'une unité de production de M.T.B.E à ARZEW.

Ce produit offre en outre de nouvelles perspectives de valorisation des coupes C<sub>4</sub> issus du gaz naturel.

Annexes

# Production de MTBE à partir de butanes





## BIBLIOGRAPHIE

- (1) - J.I.AGGET  
Véhicule à moteurs : Comment réduire la pollution ?  
Observateur de l'O.C.D.E. N.143 , Nov 1986
- (2) - C.R.D Total France  
Essence sans plomb , Dec 1987
- (3) - J.C.GUIBET  
Carburants et moteurs , ed Technip, Paris 1987
- (4) - D.LANDRE  
Découverte de la mécanique automobile, ed Foucher , Paris 1984
- (5) - V.PROSKOURIAKOV , A.DRABKINE  
Chimie du petrole et du gaz , ed Mir, Moscow 1981
- (6) - J.C.GUIBET  
Carburants et combustibles liquides  
Technique de l'ingenieur(A1730), ed Technip, Paris 1988
- (7) - Y.DURIER  
Caractéristiques des carburants et combustibles  
et leur influence sur le fonctionnement des moteurs, ed Technip ,Paris 1971
- (8) - C.MORLEY  
A fundamentally based correlation between alcane structure  
and octane number.  
Combustion.Science and technology Vol 55  
Gordon and Breach science publishers.inc 1987
- (9) - B.TORCK  
Le M.T.B.E Ex.butanes pour les essences sans plomb  
IFP , Rapport(Ref:37802), N projet (B31 23011),Fev 1990
- (10) - J.KUHN  
Les procédés de fabrication du M.T.B.E : Données techniques  
et économiques, pétrole et techniques N° 314 , Mars 1985
- (11) - M.WATRIN  
Les éthers méthyliques : propriétés et production,ed Technip, Paris 1987
- (12) -ASTM Manual for rating motor, diesel and aviation fuels,Easton,Md,USA 1972
- (13) - C.K.WESTBROOK and W.J.PITZ  
Kinetic modeling of autoignition of higher hydrocarbons:  
n-Heptane n-Octane and iso-Octane  
Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA94550 USA

(14) - D.SAAVOSTIANOFF

M.T.B.E forte croissance des capacités, Information chimie N°275, Aout/Sept 1986