

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 : Mr

Etudié par : Mr

Dirigé par : Mr

T. Ahmed  
Zaid

M. Nouali

T. Ahmed  
Zaid

PROMOTION : 1990

D E D I C A C E S

Je dédie ce modeste travail :

- A mes parents
- A mes frères et soeurs
- A mes amis
- A tous ceux qui me sont chers .

M . NOUALI

R E M E R C I E M E N T S

Au terme de cette étude , je tiens à exprimer mes sincères remerciements à toutes les personnes qui m'ont aidé à accomplir ce travail dans de bonnes conditions.

J'exprime toute ma gratitude à mon promoteur, Mr AHMED ZAID pour les conseils et la bienveillance avec laquelle il m'a suivi durant toute mon travail.

Je tiens à remercier vivement tous les membres de mon jury d'avoir accepté de juger le présent travail.

Mes remerciements vont également à tous les enseignants de l'E.N.P qui ont contribué à ma formation.

Je remercie également Mr IRBAH 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, apporté un effort pour l'élaboration et la mise en forme de ce travail .  
Quelles trouvent ici ma sincère reconnaissance et ma vive gratitude .

PARTIE THEORIQUE

Résumé	5
Introduction	6
I.- Historique et position du problème	7
II.1- Principe de fonctionnement du moteur à allumage commandé	10
II.2- Système d'alimentation	14
II.3- Rendements	
II.3.1-Rendement thermodynamique	15
II.3.2-Rendement globale (ou effectif) du moteur	15
III. Indice d'octane	
III.1- Définition	16
III.2- Observations générales sur l'étude des rendements . Importance de la caractéristique "octane" du carburant	17
III.3- Exigence en octane d'un moteur	17
III.4- Les indices d'octane " Recherche" et "Moteur"	18
III.5- Conditions d'essai pour la détermination du RON et du MON	18
III.6- Indices d'octane des hydrocarbures et des carburants classiques	20
III.7- Influence de l'indice d'octane sur le fonctionnement d'un moteur d'automobile en service	
III.7.1- Indice d'octane surabondant	25
III.7.2- Indice d'octane insuffisant	25
III.8- Mécanisme de la détonation	26
IV Différents moyens permettant d'élever l'indice d'octane	
IV.1- Par le choix du processus de raffinage	28
IV.2- Par addition de dopes antidétonants	29
IV.3- Par mélanges avec des produits d'addition à forte valeur antidétonante	34
IV.3.1- Les produits organiques oxygénés	34
IV.3.2- Le M.M.T	40
IV.3.3- Autres additifs	43
Conclusion	

PARTIE EXPERIMENTALE

Objectif	45
I.1- Matériel: " Moteur C.F.R. "	45
I.2- Produits utilisés	
I.2.1- Carburants de référence	48
I.2.2- Additifs à forte valeur antidétonante utilisés	48
I.2.3- Carburant	48
II.- Mode opératoire	49
III.- Résultats expérimentaux	51
IV.- Commentaires et interprétations	55
Conclusion	57
Bibliographie	58
Annexes	60

- - - - 0000000 - - - -

PARTIE

THEORIQUE

تلخيص  
إن تأثير مختلف المركبات العضوية على مؤشر الأكتان لمركب أساسي للبنزين قد درست .  
الهدف هو إنتاج بنزين خال من الرصاص المحتمل إستعماله في محركات ذات الإحتراق المسير .  
من بين المواد المختبرة ، المركبات العطرية و خاصة الأنيولين أعطت أعلى رخ في مؤشر الأكتان .

--- oooo 00 oooo ---

RESUME:

L'influence sur l'indice d'octane d'un platformat de quelques composés organiques a été recherchée .

L'objectif était de produire une essence sans plomb susceptible d'être utilisée dans les moteurs à allumage commandé .

Parmi les substances testées , les aromatiques et plus particulièrement l'Aniline ont donné les meilleurs gains en indice d'octane .

--- oooo 00 ooo ---

SUMMARY:

The influence of a few chemical additives on the anti knock quality of an unleaded gasoline has been investigated .

Among the additives tested, aromatic compounds and particularly Aniline given the best increase in research Octane Number .

--- oooo 00 oooo ---

----- I N T R O D U C T I O N -----

Depuis 1921, l'Adjonction de sels de Plomb tétraéthyle, reste la voie la plus facile et la plus économique pour améliorer l'indice d'Octane de l'Essence directement lié au rendement que l'on peut attendre d'un Moteur. Plus le Motoriste est capable de comprimer le mélange Air/Essence admis, plus il pourra espérer de puissance, meilleur sera le rendement, c'est à dire l'usage fait des colonies... à condition que ce mélange s'enflamme au bon moment du cycle Moteur, lors de l'apparition de l'étincelle à la bougie. Or, sous le seul effet de la compression, le mélange peut s'enflammer spontanément, avant l'apparition de l'étincelle : Ce Phénomène, la détonation (Encore Appelé Cliquetis) entraîne un fonctionnement anarchique très rapidement destructeur. Pour éviter la détonation, on peut soit limiter la compression, au détriment du rendement, soit élever l'indice d'Octane de l'Essence.

Le Plomb joue en outre un rôle de lubrifiant au niveau des Sièges de soupapes qu'il protège. Moins intégralement réémis dans l'atmosphère par les Gaz d'échappement, le plomb est toxique.

En France, son adjonction, aussi bien dans le Super que dans l'ordinaire, a été ramenée, le 15 Mars 1989, de 0,45 g/Litre à la teneur maximale de 0,25 g/Litre. Avec l'espoir de s'aligner sur les normes européennes les plus sévères, de 0,15 g/litre (R.F.A.). [1]

Enfin, la moindre trace de plomb empoisonne les métaux précieux dont sont imprégnés les catalyseurs destinés à diminuer les autres polluants issus de la combustion : Hydrocarbures Imbrûlés, Oxyde de Carbone et Oxyde d'Azote. Il faut donc l'éliminer quand la voiture est munie d'un pot catalytique. Ainsi, la suppression du Plomb entraîne inéluctablement une perte d'indice d'Octane qu'il faut rattraper par d'autres moyens (Additifs d'une autre nature, procédés différents et plus élaborés de raffinage, etc...).

Dans la présente étude nous nous intéresserons aux possibilités d'amélioration de l'indice d'Octane par différents additifs autre que le Plomb Tétréthyle.

### 7 - 1 - HISTORIQUE ET POSITION DU PROBLEME :

C'est au cours de la première guerre mondiale qu'apparut de façon très 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 catégories de produits choisis en fonction de leurs caractéristiques de volatilité.

Vers les Années 1920, le cliquetis revêt une grande importance pratique et plusieurs recherches 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-Usis, Le Coopérative Fuel Research committée (C.F.R.) 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 C.F.R, est utilisé actuellement dans le monde entier et diffusé 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 présentant un comportement très distinct. GRAHAM EDGAR, appartenant à la Société Ethyl Gasoline Corporation, proposa en 1931 d'adopter comme produits de référence :

- Le <sup>n</sup> - Heptane

- Le Triméthyl - 2,2,4 pentane, plus communément appelé Isooctane. respectivement très propice et très résistant au cliquetis. L'échelle d'EDGAR permet 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 soient précisées les notions d'indices d'Octane.

Dès leur découverte, ces additifs ont connu un très large ésson 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 le raffineur, le moyen le plus souple 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 les Carburants. 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 porté surtout sur des produits métalliques ou organo-métalliques. Parmi eux, le méthylcyclopentadiényl manganèse tricarbonyle (M.M.T), suscita vers 1975, un vif intérêt et connut même un début de commercialisation aux Etats-Unis. Actuellement, il semble qu'aucun produit n'apparait 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.

PAGE : ...

Dans la présente étude nous nous intéresserons surtout à l'étude de l'amélioration de l'indice d'Octane d'un Plafonmat vierge par des additifs organiques (Produits Oxygénés et Aromatique) qui sont présentés comme des additifs améliorant les indices d'Octane.

PAGE : ...

## II. 1. PRINCIPES DE FONCTIONNEMENT DU MOTEUR A ALLUMAGE COMMANDE:

Il est utile de rappeler brièvement ici, le principe de fonctionnement du Moteur classique à Allumage Commandé. Un mélange comprimé d'Air et de Carburant est enflammé au moyen d'une étincelle, à l'intérieur d'un cylindre dans lequel se déplace un piston relié à un vilebrequin par une bielle. Le mouvement du piston s'effectue entre deux positions extrêmes appelées <sup>point</sup> mort haut (P.M.H.) et point mort bas (P.M.B.) correspondant respectivement au volume minimal et maximal du milieu réactionnel (Figure 1). La cylindrée unitaire est le volume balayé par le piston entre le P.M.H. et le P.M.B. Si  $C$  représente la course et  $d$  le diamètre ou alésage - du cylindre on a :

$$V_c = \frac{C \pi d^2}{4}$$

L'extrémité du piston débouche sur la chambre de combustion de volume  $V_c$  bordée par une paroi métallique fixe, la culasse, sur laquelle sont implantées la bougie d'allumage et les soupapes d'admission et d'échappement.

Le rapport Volumétrique, au taux de compression s'exprime par la formule :

$$\tau = \frac{V_{max}}{V_{min}}$$

Il est généralement compris entre 8 et 10 l'énergie dégagée par la combustion engendre un mouvement rectiligne du piston transformé en mouvement rotatif à la sortie du Vilebrequin, par l'intermédiaire du système bielle-manivelle.

PAGE : ...

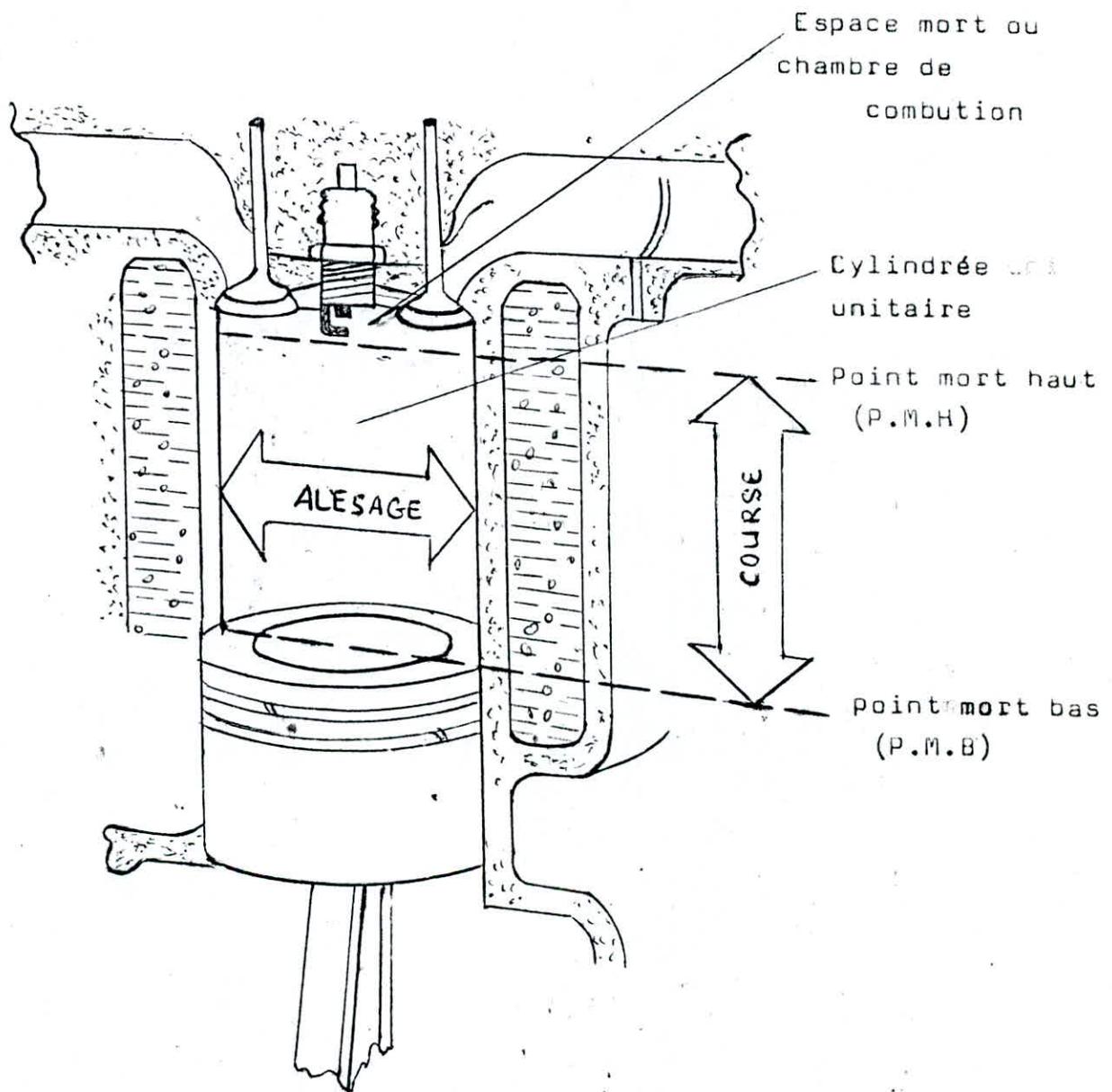


figure.1 : Schéma de l'ensemble cylindre - piston - culasse 2

La presque totalité des Moteurs d'Automobile fonctionnent selon le principe du cycle à Quatre temps (Figure 2) décrit pour la Première fois par BEAU DE ROCHAS \* Le 16 Janvier 1862 et comprenant les phases suivantes :

1. 1<sup>er</sup> -) D'ADMISSION.

La Soupape d'Admission s'ouvre et le piston qui se déplace entre le P.M.H et le P.M.B aspire le mélange Air-Carburant qui occupe progressivement le volume disponible. Au P.M.E la soupape d'Admission se ferme.

\* Alphonse Beau de Rochas, Ingénieur Français né à Ligne (1815-1893).

2. COMPRESSIION - ALLUMAGE :

Le Piston évolue du P.M.B vers le P.MH et comprime la charge jusqu'à une pression d'environ 10 Bar. L'étincelle Électrique fournie la bougie d'Allumage déclenche la Combustion.

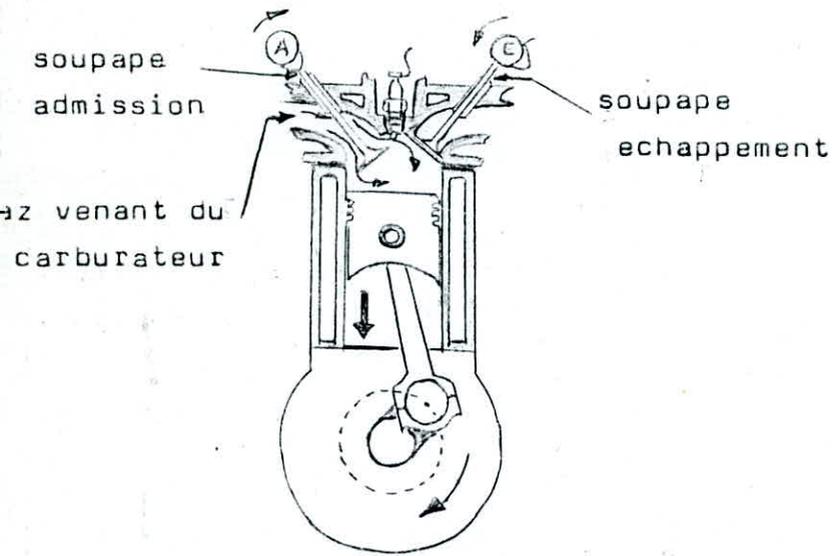
3. COMBUSTION - DETENTE :

L'énergie dégagée provoque une élévation de pression jusqu'à 50 -60 Bar, le piston est repoussé vers le P.M.B tandis que les Soupapes restent fermées.

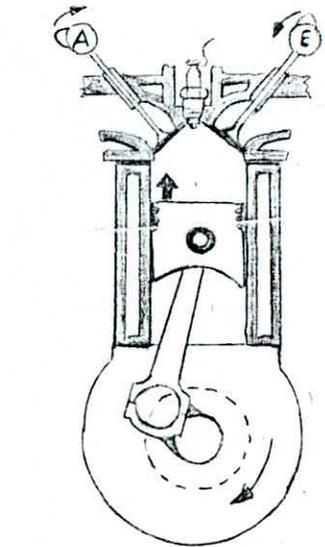
4. ECHAPPEMENT :

Le Soupape d'Echappement s'ouvre quand le piston atteint le P.M.E; Les produits de combustion appelés souvent Gaz Brûlés sont évacués à l'extérieur par le piston qui revient au P.M.H.

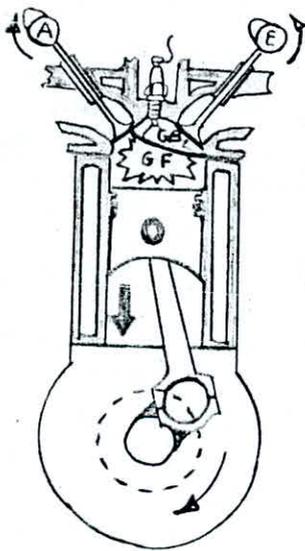
PAGE : ...



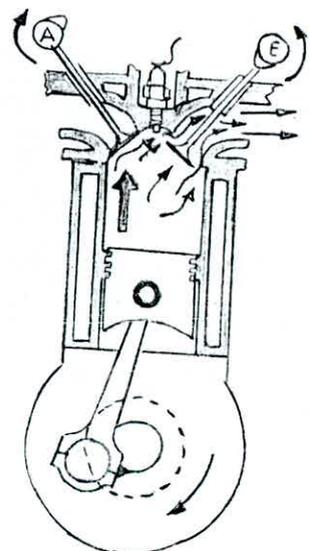
(1) ADMISSION DES GAZ



(2) COMPRESSION



(3) EXPLOSION ET DETENTE



(4) ECHAPPEMENT

figure.2 : Principe de fonctionnement du cycle à quatre temps . 4

A ce moment, la Soupape d'échappement se ferme et le cycle recommence...

On notera que chaque cycle correspond à deux tours de Vilebrequin. Dans l'étude du fonctionnement des Moteurs, il est souvent très utile d'exprimer le temps en degrés de rotations du Vilebrequin (°V). Ainsi, au régime de 3000 tr/min par exemple 1°V représente 0,056 ms [3].

## II. 2. SYSTEME D'ALIMENTATION :

La conception et les aspects Technologiques du système conditionnés dans une large mesure, les exigences des Moteurs et des Véhicules en matière de densité, volatilité et chaleur de vaporisation des Carburants. Le déclenchement et le déroulement de la combustion impliquent l'existence d'un mélange gazeux Air-Carburant, de composition bien définie. Le système d'alimentation doit réaliser 3 Fonctions essentielles :

- \* Dosage précis des débits d'Air et de Carburant.
- \* Obtention par pulvérisation, d'un mélange (Carburé) dans lequel la vaporisation se terminera au cours de l'admission et de la compression.
- \* Répartition régulière de ce mélange entre les différents cylindres.

Le circuit comprend divers organes: Filtre à Air, Réservoir et Pompe d'alimentation en carburant, Carburateur ou dispositif d'injection, collecteur d'admission.

Il existe deux Techniques principales d'alimentation :

- La Carburation qui à partir de réalisations anciennes et sommaires a connu, au fil des Années de multiples perfectionnements et qui demeure encore en 1990 le procédé le plus répandu;
- L'injection de Carburant dans le collecteur (ou Injection Indirecte).

## II.3. RENDEMENTS :

### II.3.1 Le Rendement Thermodynamique :

Il résulte des lois de transformation de la chaleur en travail mécanique. On peut l'exprimer par :

$\eta$  : Rendement Thermodynamique.

$\epsilon$  : Taux de Compression

$\gamma = C_p / C_v$  : Coefficient Polytropique.

Si on veut augmenter le rendement thermodynamique ( $\eta$ ) on augmente le taux de compression ( $\epsilon$ ).

### II.3.2. Rendement Global (Ou Effectif) du Moteur ( $\eta_e$ ).

Le rendement global ou effectif du Moteur est égal au rapport de l'énergie recueillie sur l'arbre et de l'énergie susceptible d'être dégagée par combustion complète du Carburant. Il traduit l'efficacité globale - plus précisément l'intérêt économique pour l'utilisateur - du procédé de conversion de l'énergie Chimique du Carburant en travail mécanique. Cependant  $\eta_e$  ne renseigne pas sur la part des différentes pertes : frottements, entraînement d'organes divers...

PAGE : ...

## III. L'INDICE L'OCTANE:

### III. 1. DÉFINITION

L'indice ou le nombre d'Octane (NO) est une mesure de la valeur antidétonante du Carburant, ou encore de son aptitude à supporter la compression.

Les Carburants commerciaux étant composés par un mélange d'un grand nombre d'hydrocarbures réagissant différemment aux paramètres influençant la détonation (Pression, Température, etc), Il ne pouvait être question de caractériser la valeur antidétonante par une grandeur absolue dépendant uniquement du carburant. L'indice d'Octane ne pouvait être donc, qu'une valeur empirique résultant d'une comparaison avec des hydrocarbures de référence étalons.

Les Carburants choisis comme références sont:

- Le n- Heptane, très détonant de NO = 0

- L'isooctane très résistant aux cliquetis de NO = 100

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

Cette identité recherchée ne peut s'établir que dans un Moteur bien déterminé dans des conditions de fonctionnement bien définies. [5]

PAGE ....

### III. 2. OBSERVATIONS GENERALES SUR L'ETUDE DES RENDEMENTS IMPORTANCE DE LA CARACTERISTIQUE "OCTANE" DU CAR- BURANT.

Il existe plusieurs voies possibles dans la recherche de hauts rendements, une des plus profitables de ces voies est celle de l'augmentation du taux de compression du Moteur, mais on se heurte alors aux qualités anti-détonantes du Carburant mesurées par l'indice d'Octane.

On voit par là comment le progrès du Moteur est lié intimement au progrès des Carburants.

Cette situation a engendré une sorte de "Course à l'Octane": tantôt les taux de compression adoptés par les constructeurs sont en avance sur l'indice d'Octane du carburant distribué, tantôt c'est le contraire qui se produit.

Ce simple fait justifié d'ailleurs la distribution de deux carburants: un ordinaire et un super d'indice d'Octane supérieur, le dernier plus particulièrement destiné aux Moteurs de Fabrication récente à plus haut rendement.

### III. 3. EXIGENCE EN OCTANE D'UN MOTEUR.

Considérons un Moteur quelconque fonctionnant sur un point fixe alimenté à l'isooctane. Il ne cliquette pas.

Ajoutons un peu d'héptane dans l'isooctane. A partir d'une certaine teneur il cliquette. Mettons que le cliquetis apparaisse quand il y a 3 % d'héptane, donc 97 % d'isooctane. On dira qu'il exige un mélange contenant de 97 % d'isooctane ou que son exigence est de 97 pour cette famille de carburant.

Les mélanges d'isooctane et de n-Heptane définissent une échelle d'indice allant de 0 à 100.

PAGE:...

Mettons dans ce moteur un mélange de 10% d'héptane . Le moteur cliquette, mais plus fort. Si ce moteur était un moteur C.F.R.\* on pourrait réduire le taux de compression pour réduire le cliquetis et le ramener au même niveau de bruit que le mélange à 3 %.

\* La description du moteur C.F.R. est portée dans la partie expérimentale . Dans notre cas nous avons pris l'exemple d'un moteur qui exige 97. Il y'a autant de cas que de moteurs et on ne peut contrôler tous les carburants sur tous les moteurs. C'est pourquoi les carburants sont comparés à des mélanges d'isooctane et de n-Heptane selon des méthodes normalisées sur moteur CFR [6]

#### III. 4. LES INDICES D'OCTANE "RECHERCHE" ET "MOTEUR"

Il existe deux procédures normalisées : la méthode "Recherche" ou F.1 et la méthode "Moteur" ou F.2 les Indices correspondants sont désignés par les symboles RON (Research Octane Number) et MON (Motor Octane Number) que nous adopterons définitivement ici. Chaque Méthode se caractérise par des conditions expérimentales spécifiques, tandis la technique de détermination proprement dite est rigoureusement la même dans les deux cas.

#### III. 5. CONDITIONS D'ESSAI POUR LA DETERMINATION DU RON ET DU MON:

Elles sont décrites dans le Tableau ( )

Les distinctions portent essentiellement sur le régime de rotation la température d'admission et l'avance à l'allumage.

PAGE:...

TABLEAU 1 :

CONDITIONS D'ESSAI POUR LA DETERMINATION DU  
RON ET DU MON [7]

PARAMETRES DE FONCTIONNEMENT	M E T H O D E RECHERCHE OU F.1 (RON)	M E T H O D E MOTEUR OU F.2 (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 = 2,0
- Echelle de Viscosité de l'Huile	SAE 30	SAE 30
- Ecartement des Électrodes de bougies (mm).	0,51 = 0,13	0,51 à 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 l'intensité maximale de cliquetis.	

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

\*\* La Richesse (φ) est définie comme :

$\phi = \frac{\text{Masse de Carburant}}{\text{Masse d'Air}}$  Réel

(Masse de Carburant / Masse d'Air) stoechiométrique

la valeur adoptée est généralement comprise entre 1,00 et 1,10.

PAGE : .....

### III. 6. INDICES D'OCTANE DES HYDROCARBURES ET DES CARBURANTS CLASSIQUES

Ce Tableau 2, fournit une liste des Valeurs de 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 plote, la précision de mesure devient très suspecte.

TABLEAU N° : 2

#### INDICES D'OCTANE DES HYDROCARBURES ET DES CARBURANTS CLASSIQUES

<u>HYDROCARBURES</u>	<u>RON</u>	<u>MON</u>
<u>PARAFFINES :</u>		
- 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	83,4
- Diméthyl-2,3 Butane	103,5	94,3
- n Héptane	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	85,1	83,8

PAGE :

- 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	3,5
- Méthyl - 4 Heptane	26,7	39,0
- Ethyl - 3 Hexane	33,5	52,4
- Diaméthyl 2,2 Hexane	72,5	77,4
- Diaméthyl -2,3 Hexane	71,3	78,9
- Diaméthyl - 2,4 Héxane	65,2	69,9
- Diaméthyl - 2,5 Hexane	55,2	55,7
- Diaméthyl -3,3 Hexane	75,5	83,4
- Diaméthyl - 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
- Méthyl - 2 Ethyl-3 Pentane	87,3	88,1
- Méthyl - 3 Ethyl -3 Pentane	80,8	87,1
- n Nonane et n alcènes supérieurs	< 0	< 0

O L E F I N E S :

- Ethylène	100	81
- Propylène	102	85
- Butène - 1	-	80
- Butène - 2	100	83
- Pentène - 1	90,9	77,1
- Pentène - 2	98	98
- Méthyl - 2 Butène - 1	102,5	81,9
- Méthyl - 2 Butène - 2	97,3	84,7
- Héxène - 1	76,4	63,4
- Héxène - 2	92,7	80,8
- Héxène - 3	94	80,1
- Méthyl - 2 Pentène - 1	95,1	78,9
- Méthyl - 3 Pentène 1	96	81,2

PAGE 1:...

- Pethyl 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	101.8	82.8
- Héptane - 2	54.5	50.7
- Héptène - 2	73.4	68.8
- Héptène - 3	89.8	79.3
- Méthyl- 2 Héxène - 1	90.7	78.8
- Méthyl - 3 Héxan - 1	82.2	71.5
- Méthyl - 5 Héxène 1	75.5	64.0
- Méthyl - 2 Héxène -2	90,4	78.9
+ Méthyl - 3 Héxène - 2	91,5	79.6
- Méthyl - 4 Héxène - 2	96.8	83
- Méthyl - 5 Héxène - 2	94,5	81
- Méthyl - 2 Héxène - 3	96,4	81,4
- Ethyl - 3 Pentène - 1	95,6	81,6
- Ethyl - 3 Pentène - 2	93,7	81,6
- Riméthyl - 2,4. Pentène - 1	99,2	84,6
- Diméthyl - 2,4. Pentène - 1	104,4	85,4
- Diméthyl - 2,3 Pentène - 1	99,3	84,2
6 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
- Disobutylène	105,3	88,6
- Méthyl - 2 Héptène - 1	80,2	66,3
- Méthyl - 2 Héptène - 3	94,4	80,4

PAGE : ...

- Diméthyl - 2,3. Héxane - 1
- Diméthyl - 2,2 Héxane - 3
- Triméthyl - 2,4,4 - Pentène - 1

96,3

103,5

106

83,6

89

86,5

### N A P H T É N E S :

- Ethylcyclopropane
- Ethylcyclobutane
- Méthylcyclopentane
- Ethylcyclopentane
- Propylcyclopentane
- Diméthyl - 1,1 Cyclopentane
- Diméthyl - 1,3 Cyclopentane Cis
- Diméthyl - 1,3 Cyclopentane Trans.
- Triméthyl - 1,1,3 Cyclopentane
- Cyclohexane
- Méthylcyclohexane
- Diméthyl - 1,3 Cyclohexane Cis
- Diméthyl - 1,3 Cyclohexane Trans.

102,5

41,1

91,3

67,2

31,2

92,3

79,2

80,6

87,7

83

74,8

71,7

66,9

83,9

63,9

80

61,2

28,1

89,3

73,1

72,6

83,6

77,2

71,1

71

64,2

### DIOLEFINES ET CYCLENES:

- Cyclopentène
- Cyclohexane
- Méthylcyclopentène
- Méthyl - 3 Butadiène 1,2
- Méthyl - 2 Butadiène 1,3 (Isoprène)
- Cyclopentadiène
- Cyclohexadiène - 1,3

93,3

83,9

93,6

61

99,1

103,5

74,8

69,7

63

72,9

42,4

81,0

86,1

53

### A R O M A T I Q U E S :

- Benzène
- Toluène
- Ethylbenzène
- Diméthyl - 1,2 (o-Xylène)
- Diméthyl - 1,3 (m-Xylène)

-

120

107,4

-

117,5

114,8

103,5

97,9

100

115

PAGE : .....

- Diméthyl - 1,4 Benzène (p-cymène)	116,4	109,6
- n Propylbenzène	111	98,7
- Isopropylbenzène	113,1	99,3
- Méthyl - 1 Ethyl - Benzène	102,5	92,1
- Méthyl - 1 Ethyl - Benzène	112,1	100
- Méthyl - 1 Ethyl - Benzène	-	97
- Triméthyl - 1,2,3 Benzène	105,3	100,8
- Triméthyl - 1,2,3,4 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	97,7
- Diéthyl - 1,4 Benzène	106,5	96,4
- Méthyl - 1, n Propyl - 2 Benzène	103,5	92,2
- Méthyl - 1, n - Propyl - Benzène	112,1	100,5
- Méthyl - 1 isopropyl - Benzène	106,5	96,7
- Méthyl - 1 isopropyl - Benzène	110,5	97,7
- Diméthyl - 1,2, Ethyl - Benzène	104,4	91,9
- Diméthyl 1-3 Ethyl - Benzène	106	95,9
- Diméthyl 1,3 Ethyl - Benzène	114,8	102,5
- Diméthyl 1,4 Ethyl - Benzène	106	96
- Tétraméthyl 1,2,3,4 Benzène	105,3	100,3
- Tétraméthyl 1,2,3 Benzène	-	102,5
- Indane	103,5	89,8

PAGE . . .

### III.7. INFLUENCE DE L'INDICE D'OCTANE SUR FONCTIONNEMENT D'UN MOTEUR D'AUTOMOBILE EN SERVICE :

#### III.7.1 INDICE D'OCTANE SUPÉRIEUR

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 la durée et aucune détonation n'apparaît. Ceci pose le problème de l'utilisation du supercarburant dans les Voitures déjà anciennes. En principe, le supercarburant est inutile ; en fait, son emploi, 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, mais au fait que les pétroliers ont tendance à soigner d'avantage la coupe de distillation de leur supercarburant.

#### III.7.2 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 désagrément dû au bruit, le moteur ne semble pas en être affecté, il n'y a guère que les reprises aux basses allures qui soient affectées, nécessitant le passage à une plus forte démultiplication, d'où augmentation de la consommation moyenne.

PAGE:....

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 faire chauffer d'avantage: il y a 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. Si à l'arrêt le contact est coupé, le moteur continue à tourner irrégulièrement pendant un certain temps.

### III.8. MECANISME DE LA DETONATION :

Indiquons tout de suite que ce mécanisme, faisant intervenir à la fois des phénomènes physiques et de cinétique chimique très complexes, n'est pas encore bien élucidé. Nous nous bornerons ici à donner une explication très simplifiée.

Aussitôt après l'inflammation du mélange carburé par la bougie d'allumage, la combustion se propage par tranches successives à une vitesse relativement réduite de quelques mètres par seconde. Un front de flamme se pose à tout instant la masse gazeuse en deux parties, en arrière les gaz brûlés, en avant les gaz non encore brûlés ou "End-Gas". Les gaz frais sont frontalement comprimés à la fois par le mouvement du piston et par l'augmentation de volume des gaz brûlés, leur température augmente rapidement et risque d'atteindre leur température minimale d'inflammation, la combustion est alors instantanée. Si le délai d'inflammation de l'End-Gas est suffisamment court, les tranches qui devraient brûler les dernières, s'auto-allument avant que le front normal ne les atteigne: Il y a alors "Détonation". Si le délai est suffisamment long, il est possible que le front de flamme atteigne l'extrémité de la chambre sans qu'il y ait eu Auto-~~In~~flammation des dernières tranches.

PAGE : ....

La détonation provoque donc l'apparition d'un nouveau front de flamme (ou même plusieurs) qui se propage à des vitesses extrêmement grandes. Il en résulte des pressions locales élevées avec formations d'ondes de pression. Ce sont elles qui cause le "Cliquetis".

En résumé : la détonation 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 dernières sont plus rapides il y a détonation.

#### IV. DIFFERENTS MOYENS PERMETTANT D'ÉLEVER L'INDICE D'OCTANE:

Trois méthodes sont principalement utilisées pour élever l'indice d'octane des carburants :

- 1-- Par le choix du processus de raffinage.
- 2-- Par addition de dopes antidétonants.
- 3-- Par mélanges avec des produits d'addition à forte valeur anti-détonante.

Ces trois moyens sont le plus souvent utilisés simultanément. La présente étude d'intéresse particulièrement à la 3ème méthode citée à savoir l'amélioration de l'indice d'octane (NO) par des produits d'addition.

##### IV.1. PAR LE CHOIX DU PROCESSUS DE RAFFINAGE :

C'est à dire par traitement en raffinerie en agissant sur la constitution moléculaire des hydrocarbures et en sélectionnant les coupes de matières que l'octane soit " Bien-Placé" dans la distillation du produit final.

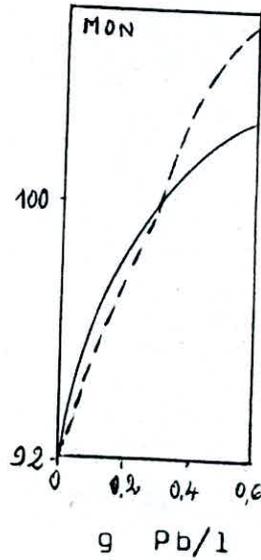
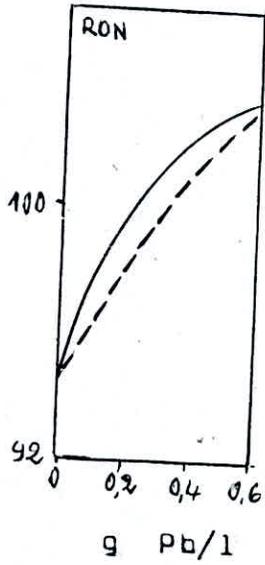
Plus une essence est riche en aromatique et en oléfines plus son indice d'octane est élevé. Les oléfines en raison de leur bas point d'ébullition, permettent un bon démarrage à froid; les aromatiques assurent un bon fonctionnement en régime.

#### IV.2. PAR ADDITION DE COPES ANTIDÉTONANT:

##### " LES ALKYLES DE PLOMB".

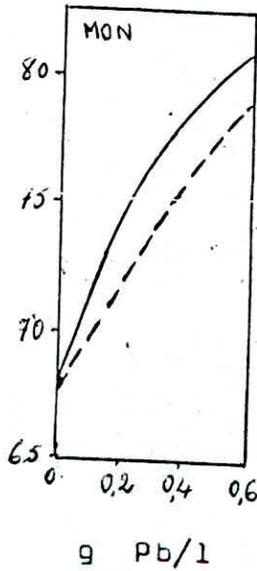
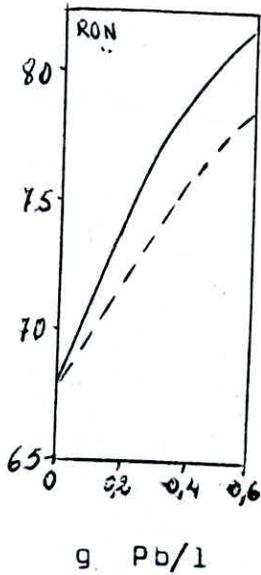
L'accroissement des indices d'octane en fonction de la teneur en plomb dépend de multiples paramètres : Composition du produit récepteur, nature de l'Alkyle de plomb. ..

On exprime fréquemment l'efficacité des Alkyles de plomb par le terme "Susceptibilité". Une essence est d'autant plus "Susceptible" qu'elle montre des gains d'indices d'octane plus importants, pour une teneur de plomb donnée. Dans tous les cas, On observe un effet de saturation au delà de 0,8 g Pb/l de Carburant..



ALKYLAT  
95% isoparaffines  
5% paraffines

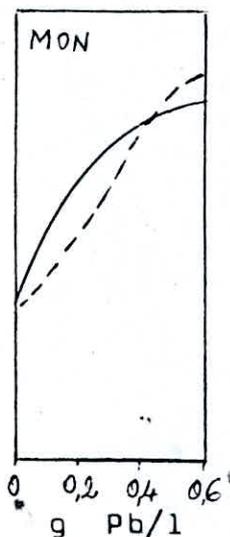
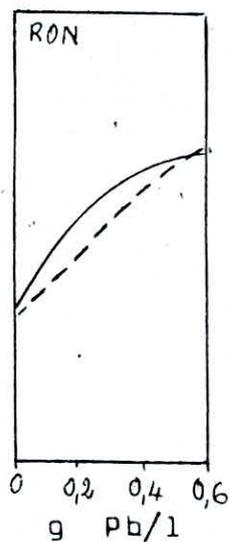
— P.T.E  
- - - P.T.M



ESSENCE LEGERE SR

51% paraffines  
40% isoparaffines  
7% naphthènes

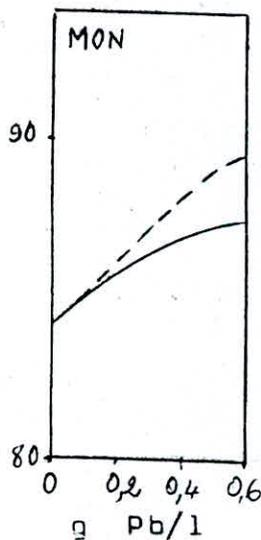
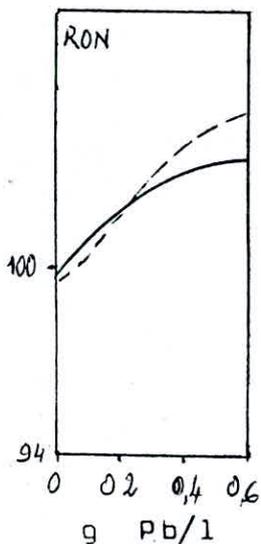
figure susceptibilité au plomb de diverses bases de raffinerie



REFORMAT

54% aromatiques  
16% paraffines  
28% isoparaffines  
2% naphtènes

—— P.T.E  
- - - P.T.M



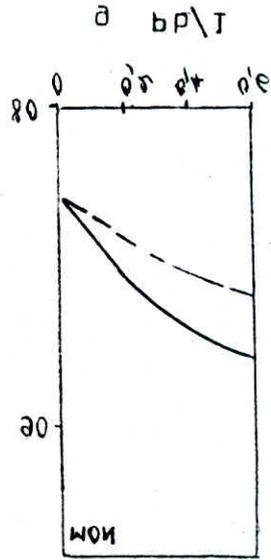
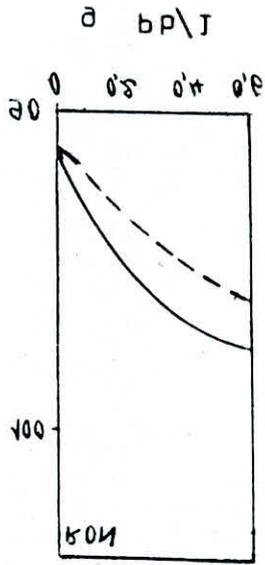
VAPOCRAQUAGE

58% aromatiques  
15% oléfines  
10% cyclooléfines  
7% paraffines  
5% isoparaffines  
5% naphtènes

figures

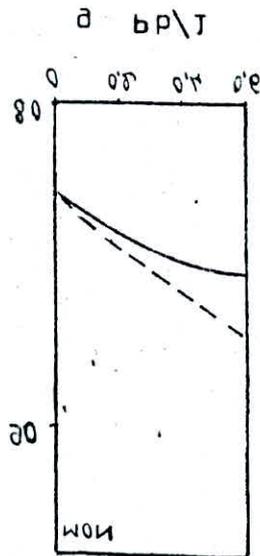
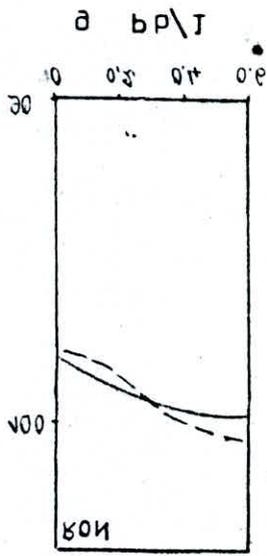
susceptibilité au plomb de diverses  
bases de raffinerie 3

Figure 1. Susceptibilité au blomp de diversess

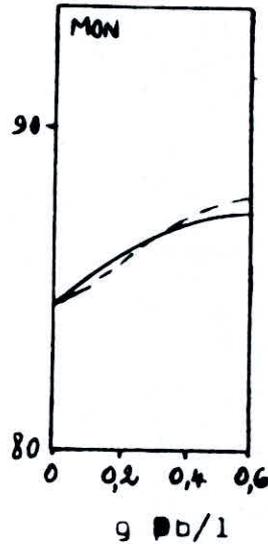
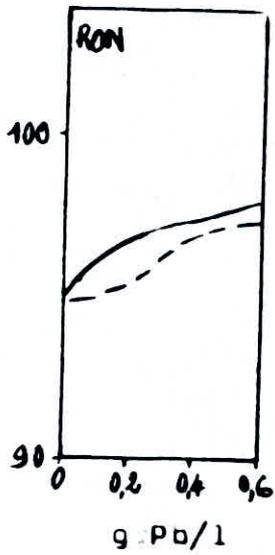


50% of effluents  
 75% of effluents  
 8% of effluents  
 4% of effluents  
 30% of effluents  
 ESSENCE TOTAL E CO

--- b.l.w  
 — b.l.e



5% of effluents  
 25% of effluents  
 POLYMERIZATION



ESSENCE LOURDE FCC

57% aromatiques  
 15% isoparaffines  
 3% paraffines  
 6% naphtènes  
 10% oléfines

———— P.T.E

- - - - P.T.M

figure                    susceptibilité au plomb de diverses  
 bases de raffinerie                    [ 3 ]

### IV.3. PAF MELANGES AVEC DES PRODUITS D'ADDITION A FOR&TE

#### VALEUR ANTI-DETONANTE

Les recherches poursuivies afin de trouver des additifs susceptibles de concurrencer les Alkyles de plomb ont redoublé d'activité ces dernières années.

Au début, les études ont porté surtout sur des produits métalliques ou semi-Métalliques. Parmi eux le méthylcyclopentadiényl manganèse tricarbonyle (M.M.T.), suscita vers 1975, un réel intérêt et connut même un début de commercialisation aux Etats-Unis. Actuellement aucun de ces produits 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. [5]

Dans cette étude il est très important de citer que les produits organiques oxygénés (Alcools, Ethers, ...) ont particulièrement attiré l'attention des chercheurs par leur pouvoir d'améliorer l'indice d'Octane.

#### IV.3.1. LES PRODUITS ORGANIQUES OXYGENES

Ce sont essentiellement des Alcools à chaînes carbonées courtes (1 à 5 Carbones) ou des composés organiques Oxygénés de structure relativement simple (quelques Ethers par Exemple) que nous allons examiner.

\* Le méthanol  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

\* Les mélanges de Méthanol et d'autres Alcools.

\* L'éthanol  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

\* Les Ethers méthyliques du type méthyltertiobutyléther (M.T.B.E.)

$\text{C}_4\text{H}_9\text{-O-CH}_3$  et tertioamylméthyléther (T.A.M.E.)  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{-O-CH}_3$ .\*

\* L'alcool tertiobutylique (T.B.A.)  $\text{C}_4\text{H}_9\text{-OH}$ .

\* L'isopropanol  $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-CH}_3$ .

Une première analyse globale peut être effectuée en considérant les données du Tableau .3 où figurent quelques caractéristiques comparées du supercarburant et carburant et des divers produits de substitution possibles.

Nous pouvons à ce stade tirer quelques renseignements importants.....

-Le Méthanol est parmi tous les produits organiques Oxygénés, celui qui, par ses propriétés Physico-Chimiques diffère le plus du carburant classique .

\* La non disponibilité de ces produits nous a conduit à essayer d'autres éthers dans la partie expérimentale.

TABEAU. 3.

CARACTERISTIQUES COMPAREES D'UN CARBURANT AUTO ET DE DIFFERENTS  
PRODUITS ORGANIQUES OXYGENES

CARACTERISTIQUES	SUPER	METHANOL	ETHANOL	T. D. A.	M. T. B. E.	T. A. M. E.
- Formule Globale $C_xH_yO_z$	$C_nH_{2n}$	$C_1H_4O$	$C_2H_6O$	$C_4H_{10}O$	$C_5H_{12}O$	$C_8H_{14}O$
- Masse Volumique à 15°C (Kg/m <sup>3</sup> )	735-760	786	794	792	746	750
- Température d'ébullition (°C)	30-190	64,7	78,3	82,8	55,3	86,3
- P. V. R. à 37,2°C (KPa)	40-80	32	16	12	54	10
- Indice d'Octane RON	97-9	106	106	115	117	114
- Indice d'Octane MON	87-91	87	87	100	100	100

-Tous les produits Oxygénés cités précèdent des indices d'octane élevés, notamment en ce qui concerne le RON toujours supérieur à 100..

La notation que nous allons adopter dans ce qui va suivre sera désignée par des sigles rappelant la nature des produits oxygénés utilisés suivis d'un chiffre indiquant leur teneur dans le mélange.

#### EXEMPLE:

1- M 3 T B A 2 désigne un carburant renfermant 3% (Vol) de méthanol et 2% (Vol) de TBA.

1- M T B E 10 contiendra 10 % (Vol) de M.T.B.E.

- M. 3. A. B. E. désigne un carburant renfermant 3% (Vol) de Méthanol et 2% (Vol) du système acéton -Eutanol.

#### INDICES D'OCTANE

En pratique, on s'abstient le plus souvent, de mesurer les indices d'octane des Alcools purs. L'information la plus utile consiste à rechercher les gains de RON et de MON dus à l'addition de ces produits, en faible concentration, dans une base hydrocarbonée ..

En France, on a estimé les gains d'octane attribuables à l'addition de différents mélanges oxygénés, lors de la formulation: de carburants répondant aux spécifications actuelles au futures. Le Tableau .4. fournit quelques indications relatives à des systèmes M3TBA2, M3ABE2, E5TBA2, TBA7, MTBE10 pour un RON final du carburant de 97 avec 0,7 g Pb/l.

PAGE: ....

On observe que les gains de MON sont systématiquement plus faibles que ceux de RON. Ceci reflète une caractéristique bien spécifique des Alcools : leur sensibilité (RON-MON) est élevée et marque les produits dans lesquels ils sont incorporés

TABLEAU. 4. Gains Moyens d'Octane Attribuables A L'Addition de Composés Oxygénés [3].

UNITS MOYEN D'INDICE D'OCTANE	M. 3. T. B. A. 2	M. 3. A. B. E. 2	E. 5. T. B. A. 2.	T. B. A. 7.	M. T. B. E. 10
R. O. N.	1.2	1.1	1.7	0.9	2.1
M. C. N.	0.9	0.7	1.2	0.7	2.1

Le fait que les composés Oxygénés apportent des gains de MON relativement modérés prend toute son importance dans la perspective de formulation du nouveau carburant européen sans plomb qui devra respecter un MON minimum de 85. Dans le contexte du raffinage Français cette caractéristique paraît plus contraignante que celle relative au RON (95). Il faut donc examiner en priorité l'action des composés oxygénés sur le MON, avec pour objectif l'obtention d'un niveau 85. Plusieurs études ont été entreprises en 1985 sur ce thème. Nous pouvons indiquer ici une première estimation relative à un mélange du type E.7 dans lequel l'éthanol apporterait un gain de MON compris entre 0.8 et 1.33 point, selon l'origine et la composition de la base Hydrocarbonée.

Nous donnons ci-dessous la variation de l'exigence en Octane obtenue avec des carburants alcoolisés en fonction du régime de rotation du Moteur

11.

PAGE:...

RCM

Régime (tr/min).

FIGURE 10: Exigence en Octane obtenue avec les Carburants Alcoolisés.

PAGE: .....

Il convient de noter enfin que selon le décret du 4 Octobre 1983, les concentrations maximales en composés oxygénés autorisés en France s'établissent ainsi :

- Méthanol 3% (Vol).
- Ethanol 5% (Vol)
- Alcool tertiobutylique 7% (Vol)
- M.T.B.E. 10% (Vol)

#### IV.3.2. LE M.M.T.

Dès 1957, la Société Ethyl s'intéressa aux propriétés anti-cliquetis du Méthylcyclopentadiène et du manganèse tricarbonyle ( $\text{CH}_3\text{-C}_5\text{H}_4\text{-Mn}(\text{CO})_3$ ). Le produit fut d'abord commercialisé sous le nom de AK33X, et ajouté dans des doses de plomb assez élevées atteignant 0.6 à 0.8g Pb/l; avec des teneurs en manganés comprises entre 0.033 et 0.066 g Mn /l, on obtenait des gains supplémentaires de PCN de l'ordre de 1 à 3 points. L'AK33X se présentait alors comme un additif complémentaire des Alkyles de plomb. Cependant plusieurs inconvénients contribuèrent à le remettre en question. On notait en effet des problèmes de compatibilité avec le carburant et une formation importante de dépôts sur les bougies et dans les chambres de combustion. Cette constatation impliquait le recours à un nouvel additif à base de phosphore (Tricrésulphosphate) afin de rendre les dépôts plus friables et moins propices à l'incandescence. De plus la combinaison manganèse plomb s'avère de moins en moins efficace ou même totalement inutile lorsque la teneur en plomb devient inférieure à 0.6 g pb/l.

On cesse donc de s'intéresser à l'AK33X.

PAGE:.....

A partir de 1971, le même composé fût à nouveau proposé sous le nom de M.M.T. pour une incorporation dans les carburants sans Plomb alimentant les véhicules équipés de pôts d'échappement catalytiques. le tableau "3" montre quelques exemples d'améliorations de RON et de MON,

TABLEAU 3 :

EFFET DU M.M.T. SUR INDICES D'OCTANE

caractéristiques initiales du carburant				teneur en manganés g Mn/l.					
R O N	M O N	Aromatique -es (Vol)	plomb (g Pb/L)	0.008		0.016		0.032	
				GAIN DE RON	GAIN DE MON	GAIN DE RON	GAIN DE MON	GAIN DE RON	GAIN DE MON
87.8	82.0	22.0	0.00	1.6	0.5	2.0	0.7	3.1	1.4
88.2	91.0	13.0	0.00	1.4	0.7	2.1	1.1	3.4	1.8
92.0	83.6	36.0	0.00	1.5	0.6	2.0	1.1	2.4	1.4
91.6	82.3	25.0	0.00	1.4	0.7	1.9	1.0	2.6	1.2
96.0	85.8	49.5	0.00	0.8	0.3	1.1	0.6	1.5	1.0
94.1	84.2	29.0	0.15	0.2	0.2	0.4	0.2	0.7	0.2
95.5	85.4	27.0	0.15	0.1	0.2	0.1	0.4	0.4	0.1
96.2	86.0	24.0	0.40	0.2	0.1	0.3	0.2	0.5	0.2

Susceptibles d'être apportées, dans ces conditions par le M.M.T, à des doses comprises entre 0.008 et 0.30 g Mn/l, les gains possibles d'indice d'octane varient de 1 à 3 points et l'on observe les particularités suivantes.

- L'efficacité sur le MON est toujours plus faible que sur le RON.
- L'effet global est d'autant plus marqué que le niveau d'octane initial est faible.
- A RON égal, la susceptibilité au manganèse diminue lorsque la teneur en aromatiques croît.

Il a également été envisagé, à un certain moment, d'introduire le M.M.T. dans des carburants à faible teneur en Plomb (0,15 g Pb/l). L'expérience montre que dans ce cas, il n'est guère possible d'espérer des gains de RON ou MON supérieurs à 0.5 points.

Pour des doses de manganèse de l'ordre de 0.016 gMn/l, l'expérience a montré que le M.M.T. n'exerce pas d'influence sur le comportement et les performances des moteurs.

Malgré ce bilan assez satisfaisant, le M.M.T. disparut des carburants américains à partir de 1976.

Cet abandon qui paraît définitif résulte d'une décision de l'agence américaine E.P.A. (Environmental Protection Agency). Celle-ci craignait en effet une certaine toxicité du manganèse et une action défavorable sur la tenue en endurance des catalyseurs. Il semble également que des critères économiques aient joué en défaveur du M.M.T.

1976

#### IV. 3.3. AUTRES ADDITIFS :

En dehors du M.M.T, plusieurs types de composés organo-métalliques sont susceptibles d'exercer le Cliquetis, une action semblable à celle des Alkyles de Plomb. on a ainsi examiné des composés comportant notamment du Fer, du Nickel, du Cobalt. Parmi eux, on peut citer particulièrement le fer pentacarbonyle ( $Fe(CO)_5$ ), additif efficace et bon marché, mais rejeté à cause de ses propriétés corrosives s'exerçant aux dépens de l'ensemble piston-chemise et des bougies.

Plus récemment des composés à base de terres rares ont été brevetés pour une éventuelle application comme additifs améliorant les indices d'octane, les perspectives de développement apparaissent évidemment très limitées compte tenu du coût et de la disponibilité de ces produits.

Dans le domaine des additifs non métalliques, les dérivés azotés et plus particulièrement la N-méthylaniline ( $C_6H_5-NH-CH_3$ ) ont retenu un certain moment l'attention des chercheurs. Il fallait près de 1% de méthylaniline pour obtenir un gain de 8 points sur une essence de distillation directe présentant un RON initial de l'ordre de 60. L'efficacité serait certainement moins grande dans les carburants actuels avec niveau de RON proche de 90.

Il ne faut donc pas espérer que des produits de ce type puissent à nouveau retenir l'intérêt, dans une perspective d'amélioration des indices d'octane.

--oOo-- C O N C L U S I O N --oOo--

A la lumière de ce que nous venons de voir, il semble donc très peu probable que l'on puisse encore découvrir puis développer de nouveaux additifs exerçant le même type d'action que le P.T.E. ou le P.T.M. ceci se justifie encore plus, en sachant qu'aux Etats-Unis, au Canada, au Japon et tout récemment en Allemagne, les essences sans plomb présentent des indices d'octane plus faible que ceux des supercarburants actuels.

En effet l'amélioration des techniques raffinage et l'adjonction de composés organiques oxygénés ne permettront pas de compenser entièrement les pertes de RON et de MON entraînées par la suppression du Plomb.

Le problème désormais revient à rechercher des compromis qui tiennent compte à la fois des performances minimum du moteur d'une part et de l'impact sur le coût pour un carburant le moins polluant possible d'autre part.

En attendant, il n'est pas exclu et de nombreuses recherches s'effectuent dans le monde qu'un jour ou l'autre on se tourne vers de nouveaux types de carburants, lorsque les réserves de pétrole seront épuisées.

=====~~o~~oOoOoOoOoOo====

PARTIE

EXPERIMENTALE

## OBJECTIF :

Afin de rechercher l'amélioration de l'indice d'octane d'un platformat par ajout d'additifs chimiques, (hors PTE), nous avons testé une série de composés oxygénés (alcools, éthers,...) ainsi qu'une série d'aromatiques sur un platformat vierge présentant un indice d'octane initial (NO clair) voisin de 90. Les mesures ont été conduites sur un banc moteur CFR à la raffinerie d'Alger.

## 2. MATERIEL ET PRODUITS UTILISÉS :

### 2.1. MATERIEL : " moteur CFR "

C'est un moteur monocylindrique expérimental, très robuste afin de résister sans incident à un cliquetis prolongé. Les caractéristiques géométriques sont les suivantes :

- alésage : 82,55 mm.
- course : 114,30 mm.
- cylindrée : 611 cm<sup>3</sup>.

Le taux de compression est variable et peut être ajusté en marche 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, renfermant le carburant à tester et les mélanges de référence (figure). La richesse est réglée en faisant varier le niveau de carburant dans la cuve du carburateur. L'installation est couplée à un moteur électrique asynchrone qui assure le démarrage du moteur, et maintient une vitesse de rotation rigoureusement constante.

Le cliquetis est détecté au moyen d'un capteur à magnétostriction. 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. Cette opération longue et délicate est appelée standardisation. Elle doit être suivie d'un contrôle effectué avec des mélanges étalons, appelés carburants de standardisation et constitués d'heptane et d'isooctane. L'installation qui vient d'être décrite constitue un ensemble relativement complexe et coûteux. On estime que l'achat et le montage d'un moteur CFR représente, en 1984, une dépense de l'ordre de 800.000 FF, les travaux génie civil non compris. (3).

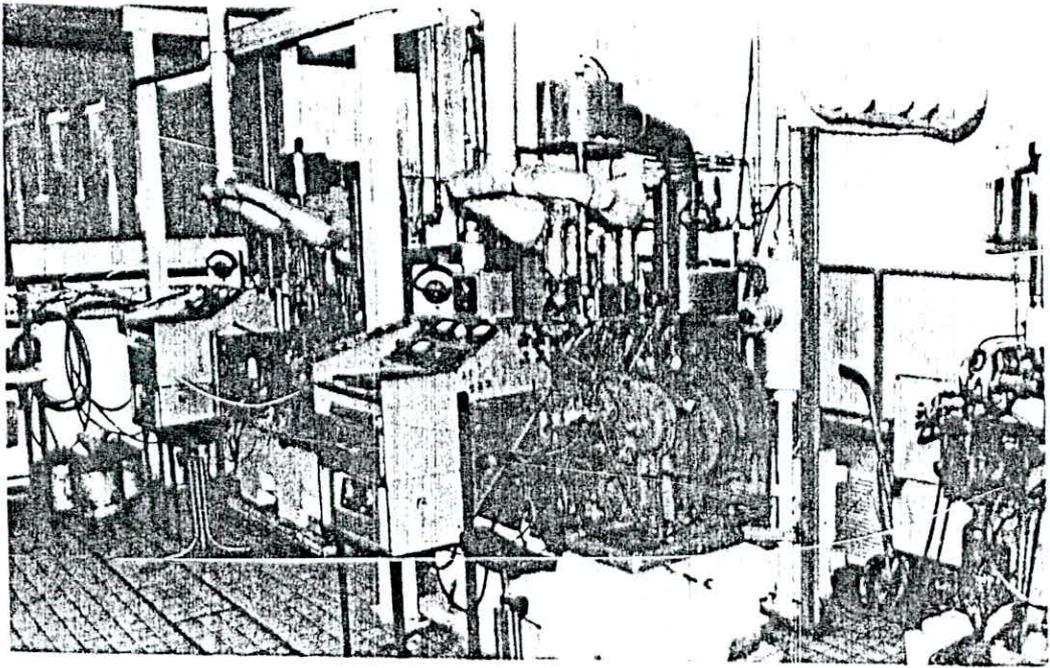
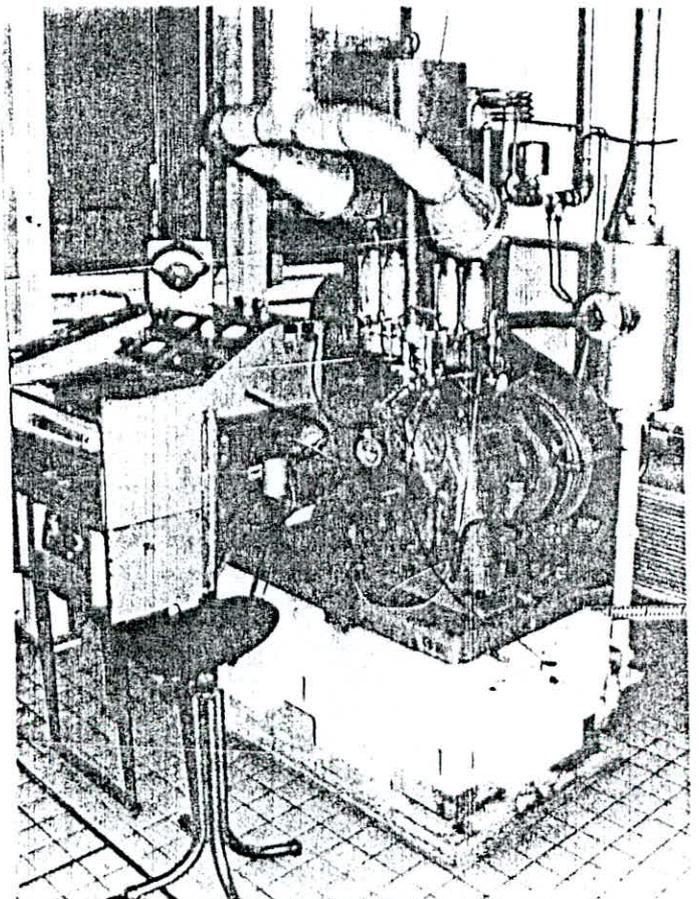


Photo 1 : Vue générale de la salle des moteurs CFR.

Photo 2 : Vue détaillée d'un moteur CFR avec son pupitre de commande .



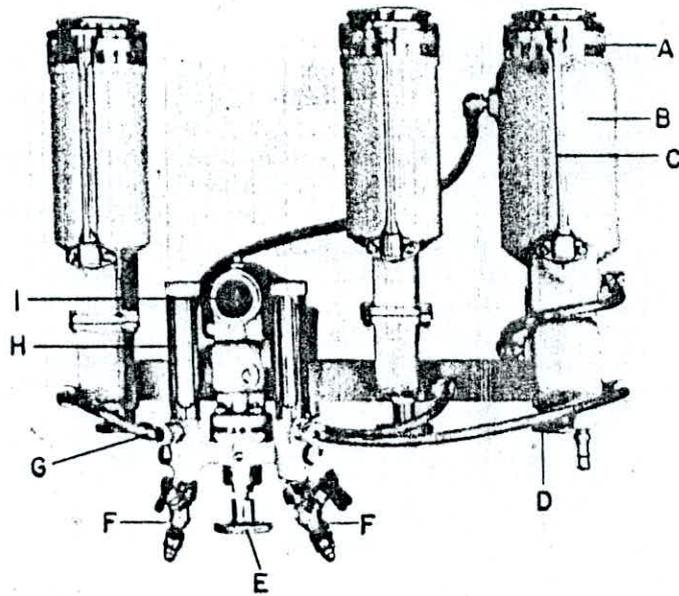


Photo 3 : Système d'alimentation du moteur CFR .

A : collier tournant permettant d'afficher l'indice d'octane du carburant de référence. B : cuve de carburateur. 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

Source : ASTM

1.2. PRODUITS UTILISÉS :

1.2.1. CARBURANTS DE REFERENCE :

Ce sont des mélanges binaires de n - heptane et d'isooctane correspondant à des critères de pureté rigoureusement définis et précisés dans le tableau. Ces systèmes sont appelés carburants primaires ou en anglais primary reference fuels (PRF).

Tableau : Critère de pureté des carburants de référence (9).

CARACTERISTIQUE	ISOOCTANE	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

1.2.2. ADDITIFS A FORTE VALEUR ANTIDETONANTE UTILISES :

Tous les produits utilisés comme additifs dans le platformat en vue d'améliorer le NO sont des produits d'analyse de marque PROLABO (normapure), ce sont essentiellement :

- le méthanol CH3OH
- l'éthanol C2H5OH
- l'isopropanol (ou propanol - 2) (CH3)2CHOH
- l'alcool tertiobutylique C4H9OH
- le toluène C6H5CH3
- l'aniline C6H5NH2
- le dibutyléther C8H18O

1.2.3. CARBURANT :

le carburant utilisé est un platformat ayant les caractéristiques suivantes :

- \* PVR à 37,8 °C : 345 g/cm<sup>3</sup>
- \* Densité 20°C/4°C : 0,7825
- \* Composition :
  - { Paraffines : 43,5 % vol.
  - { Obéfines : 0,9 % vol.
  - { Naphtènes : 9,8 % vol.
  - { Aromatiques : 45,8 % vol.

% VOL	PJ	5	10	20	30	50	70	90	95	PF
T °C	42	71	82	94	105	126	147	168	186	193

## 17. MODE OPERATOIRE :

Le mode opératoire consiste en une suite d'opérations qui se résume ainsi :

### 1. PREMIERE ESTIMATION DE L'INDICE :

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 atteindre l'intensité maximale puis on revient à une intensité de 55 en agissant sur le taux de compression. La lecture du micromètre et la consultation des tables relatant le comportement des carburants de référence (l'isooctane et le n - heptane) fournit une première estimation de l'indice, par exemple 98. Cette valeur peut toutefois être assez fortement erronée car il n'a pas été effectué de réglage de l'indicateur de détonation (detonation meter ou DM).

### 2. CHOIX DES REFERENCES ET ETALONNAGE DU DM :

On prépare un carburant PRF de RON inférieur d'environ un point à celui résultant de la première estimation, soit 97 dans l'exemple présenté avec ce produit. Appelée première 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 valeur 55 l'indication du knockmètre en agissant sur le potentiomètre du DM. On prépare un autre carburant PRF, nommé seconde référence, dont le RON dépasse de deux points celui de la première référence.

### 3. CONTROLE DE LA SENSIBILITE DU DM :

On teste la seconde référence, dont le RON 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 la 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 (gain) du DM pour se placer 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 55 l'indication du knockmètre en réglant le potentiomètre. 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.

#### 4. PROCEDURE D'ENCADREMENT :

Avec le carburant à tester, on règle le taux de compression de façon à obtenir l'intensité de cliquetis standard correspondant à l'indication 55 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
1er référence PRF 97	60	58	59,0
Echantillon	50	51	50,5
2eme référence PRF 99	40	39	39,5

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

#### 5. CONTROLE DE VALIDITE :

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 MON que pour le RON.

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.

### III. RESULTATS EXPERIMENTAUX :

Toutes les mesures de l'indice d'octane (recherche) ont été réalisées sur le moteur CFR précédemment décrit.

Nous avons comparé l'indice d'octane d'un platformat vierge destiné à la fabrication de carburant automobile avec ceux d'une série de mélanges de ce platformat additionné de divers produits oxygénés et aromatiques.

Les conditions d'essai pour la détermination de l'indice d'octane recherche (RON) ont été décrites dans la partie théorique (conditions d'essai pour la détermination du RON et du MON).

Chaque essai durait 30 minutes environ après que les conditions opératoires soient établies.

Nous désignerons à l'instar de la nomenclature adoptée dans l'industrie, dans ce qui va suivre, les mélanges de carburant par des sigles rappelant la nature des produits utilisés, suivis d'un chiffre indiquant leur teneur en pourcentage volumique dans le mélange.

Ainsi : M2 : désigne un carburant (platformat) renfermant 2% vol de méthanol.

E5 : " " " " " 5% vol d'éthanol.

TBA3 : " " " " " 3% vol d'alcool tertiobutylique

JP2 : " " " " " 2% vol d'isopropanol

A4 : " " " " " 4% vol d'aniline.

T6 : " " " " " 6% vol de toluène

JPE3 : " " " " " 3% vol d'isopropyléthère

DBE2 : " " " " " 2% vol de dibutyléthère

A3 TBA2 E5 : " " " " " 3% vol d'aniline.

2% vol d'alcool tertiobutylique et 5% vol d'éthanol.

- le platformat sans additifs présentait un indice d'octane RON égal à 90,7.

#### ADDITION D'ALCOOLS :

TYPES DE MELANGES	M2	M4	M6	E2	E5
RON MESURES	91,0	91,2	91,3	91,5	92,0

TBA4	TBA7	JP2	JP5	//////////
91,8	92,5	91,3	91,9	//////////

ADDITION D'AROMATIQUES :

TYPES DE MELANGES	T2	T4	T6	T8	T10 <sup>+</sup>
RON MESURES	91,6	92,3	92,8	93,5	93,7

A2	A4	////////////////////
95,8	98,5	////////////////////

ADDITION D'ETHERS :

TYPES DE MELANGES	TPE 3	TPE 6	DBE 2	DBE 4
RON MESURES	88,0	86,3	88,7	87,0

ADDITION DE MELANGES D'ALCOOLS ET D'AROMATIQUES :

TYPE DE MELANGES	M1.TBA4	M3.TBA2.	A3.TBA3E
RON MESURES	92,5	92,3	99,7

A2.TBA2.M2.E2.	////////////////////
97,3	////////////////////

D'après les résultats obtenus, on remarque que pour un platformat à 4 % d'aniline le RON mesuré est voisin de 100. sachant qu'au delà de cette grandeur la précision de mesure devient très suspecte, pour cela nous vous préférons changer le platformat précédent par un autre de NO plus faible afin de bien suivre son amélioration en fonction du % volumique d'aniline ajouté. LE NOUVEAU PLATFORMAT A UN RON CLAIR = 85,3

TYPES DE MELANG.	PLATFORM. VJERG	A2	A4	A6*	A8*
RON MESURES	85,3	92,6	97,5	100,2	102,5

\* : Pour ces 2 dernières valeurs le RON est théorique.

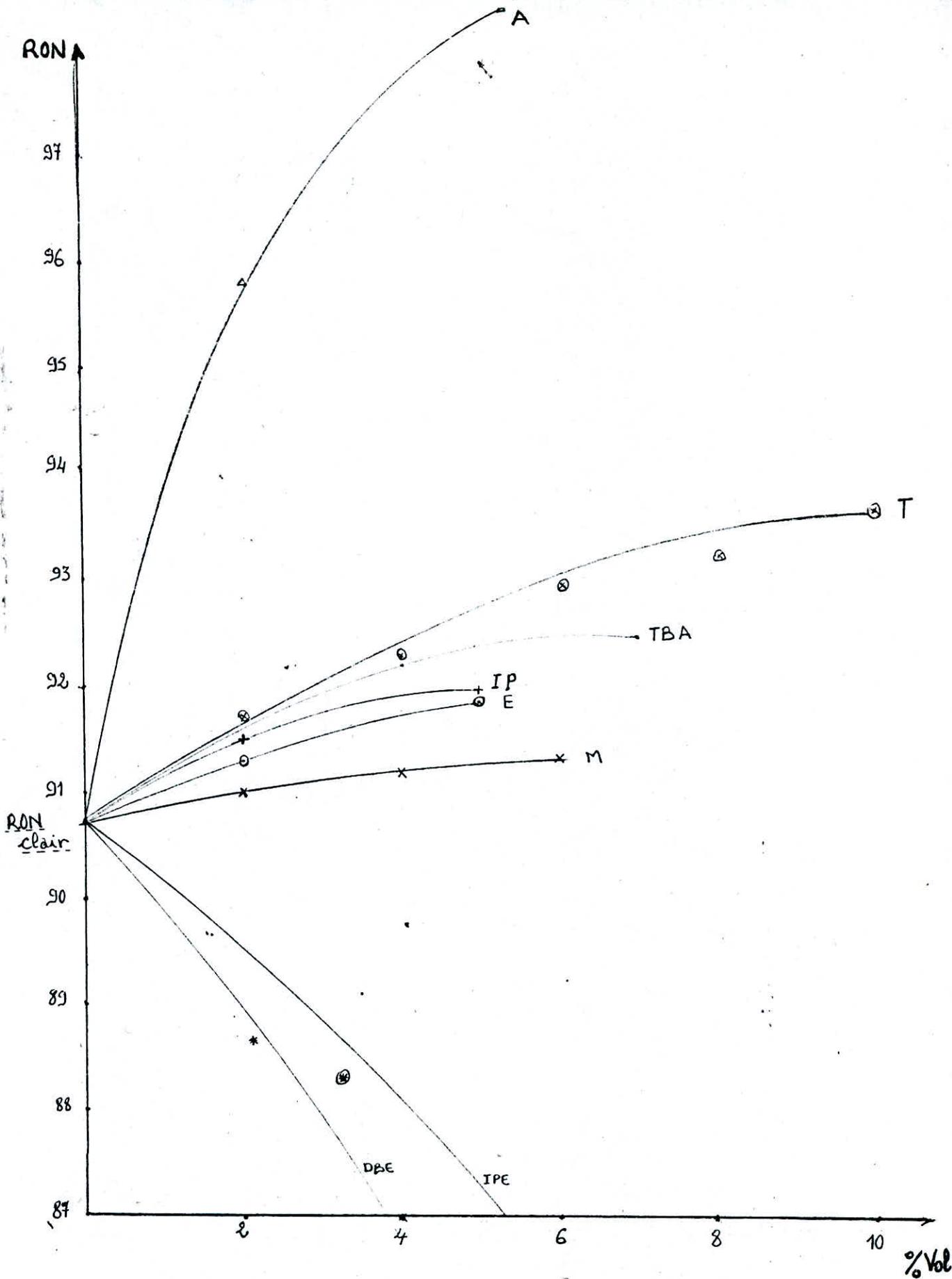


figure : Représentation de la variation de l'indice d'octane en fonction du pourcentage volumique des produits d'addition .

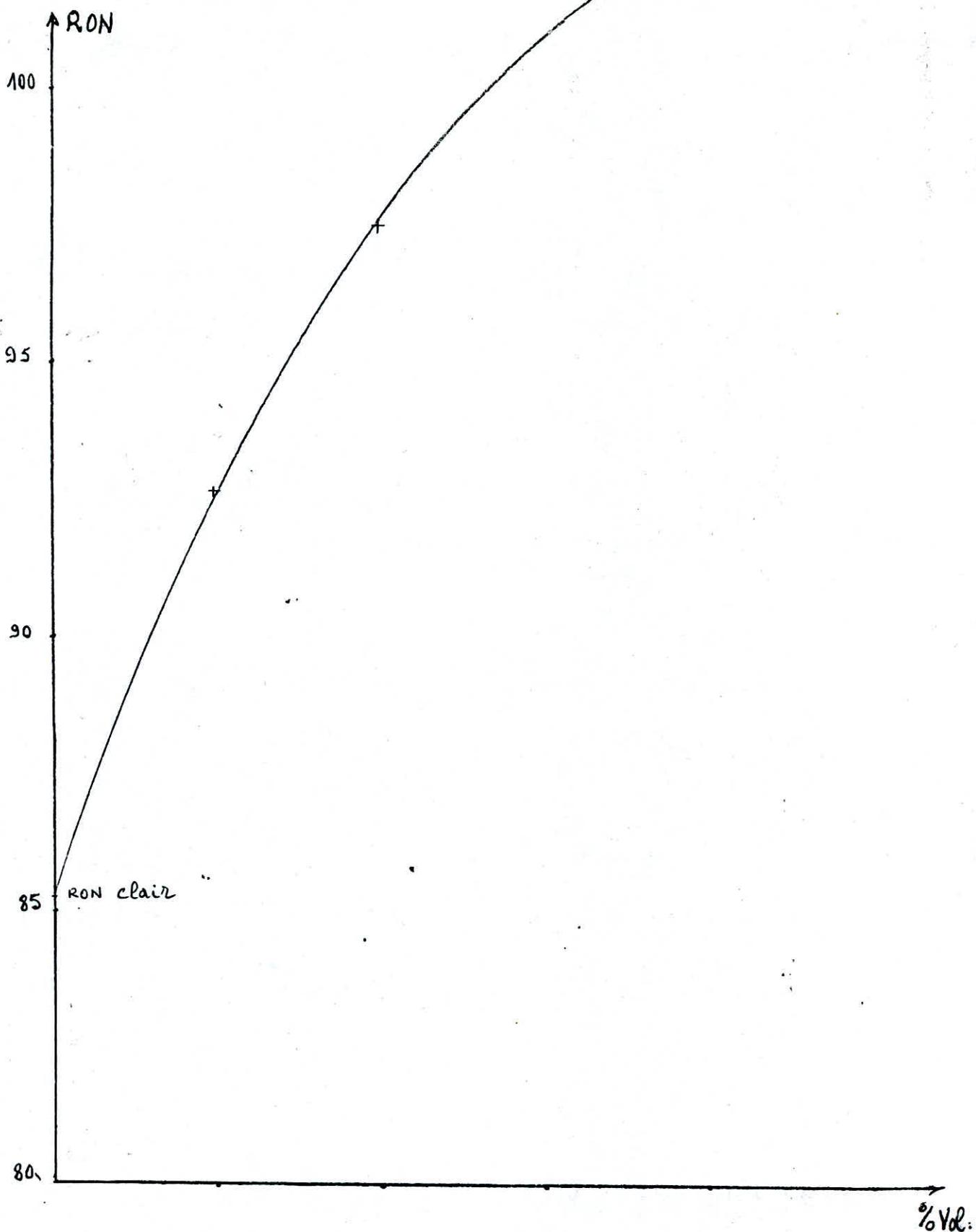


figure : Représentation de la variation de l'indice d'octane en fonction du pourcentage volumique d'Aniline additionnée .

## COMMENTAIRES ET INTERPRÉTATIONS :

D'après les résultats enregistrés, il apparaît que l'addition de produits oxygénés et aromatiques au platformat provoque, en général, une augmentation de l'indice d'octane de ce dernier de plus, cette augmentation est fonction de la teneur du produit d'addition dans le carburant. Cependant on observe un effet de saturation au - delà d'une certaine teneur, qui se manifeste par un accroissement d'indice d'octane toujours plus faible.

Lorsqu'on examine l'influence des alcools sur l'amélioration de l'indice d'octane du platformat, on constate que l'alcool tertibutylique (TBA) est plus performant que le méthanol. On dira que le platformat est plus susceptible au TBA qu'au méthanol, du moment qu'à des teneurs égales le gain du RON avec le TBA est plus important que celui avec le méthanol.

(TBA 4 à un RON = 91,2 ; M4 à un RON = 91,2)

Ceci était d'ailleurs prévisible du moment que l'indice d'octane est une propriété additive (11) et que les RON respectifs de ces 2 alcools sont respectivement 113 et 106. (9).

L'effet de l'éthanol et de l'isopropanol sur l'indice d'octane est pratiquement identique. Il est plus important que celui du méthanol mais moins important que celui du TBA. Il est à noter que le méthanol est, parmi tous les produits organiques oxygénés, celui qui, par ses propriétés physico - chimiques, diffère le plus des carburants classiques. (9).

Il faut donc s'attendre, avec ce composé, à des particularités de comportement plus accentuées, tels que les phénomènes de démixtion, c'est à dire la séparation en 2 phases. Ceux ci surviennent préférentiellement à basse température et en présence de traces d'eau apportées par les produits eux mêmes ou par l'atmosphère. La démixtion constitue un inconvénient majeur puisqu'il se forme dans la cuve de stockage ou le réservoir du véhicule, une couche décantée dense constituée en majeure partie d'un mélange eau - alcool. Dans ces conditions, le véhicule peut subir de sérieuses perturbations de fonctionnement. Pour pallier à cette difficulté, il faudra ajouter en même temps que le méthanol, un autre produit oxygéné, qui exercera un rôle de co-solvant. tous les alcools simples peuvent jouer ce rôle; cependant le plus efficace parmi les produits disponible est le TBA. (13)

De façon générale, si l'on considère la série d'homologues des alcools à longueur de chaîne comprise entre C<sub>1</sub> et C<sub>4</sub>, le pouvoir cosolvant croît avec la longueur de la chaîne.

Les deux types d'éther utilisés à savoir le dibutyl.éther et l'isopropyléther ont donné lieu à une diminution de l'indice d'octane qui s'est manifesté par une augmentation de la détonation dans le moteur CFR. Ceci nous a conduit à les écarter puisque notre étude porte sur l'amélioration de l'indice d'octane.

Dans la gamme des aromatiques, le toluène malgré son RON élevé (RON = 120) ne donne qu'un gain de 3 points d'indice d'octane pour une addition de 10% en volume dans le platformat. Mais à l'encontre de tout ce qui est attendu et cité dans la partie théorique l'aniline s'est avéré un excellent additif pour l'amélioration de l'indice d'octane des carburants, du fait que son ajout à 2% (en vol) dans le platformat (à RON = 90,7) provoque un gain de 5 points environ. Cela explique encore pourquoi les systèmes de types A3.TBA3.E3. et A2.TBA2.M2.E2. ont présenté des RON respectifs de 99,7 et 97,3.

Cet accroissement d'indice d'octane est sans dû à la présence d'aniline dans le carburant.

En changeant le platformat précédant par un autre de RON plus faible (RON = 85,3) nous avons pu suivre la variation de l'indice d'octane en fonction de la teneur d'aniline dans le platformat. Une teneur de 8% en volume d'aniline dans le carburant a donné un gain de 17 points environ. Il est à remarquer que la susceptibilité diminue lorsque le niveau d'octane initial croît.

## CONCLUSION :

Au terme de ces essais, nous avons pu apprécier l'influence de l'addition de certains additifs sur l'amélioration de l'indice d'octane des carburants.

Les résultats nous conduisent à dire que parmi tous les additifs (hors PTE et PTM) cités dans la partie théorique ou étudiés dans la partie expérimentale, l'aniline est celui qui donne le plus de satisfaction, puisqu'il permet un gain de 17 points d'octane pour un teneur de 8% en volume. Toutefois, le taux d'aromatiques admissible dans les carburants est bien limité par les législations mondiales. On cite à titre d'exemple que la réglementation européenne limite la teneur en benzène à 5% (2). De plus il convient de noter que l'aniline contribue, en brûlant, à la formation d'oxydes d'azote dangereux pour les poumons, et qu'il se transforme ainsi que tous les autres aromatiques après combustion en molécules complexes généralement cancérigènes.

Cependant ces molécules seront retenues par les pots catalytiques dont seront munies toutes les voitures dans un proche avenir.

En conclusion; le choix d'un additif utilisable à grande échelle dépend aussi de paramètres techniques qu'économiques, tout en veillant à protéger l'environnement.

Il s'agit donc d'un problème fort complexe dont les aspects dépassent le cadre de la présente étude.

B I B L I O G R A P H I E

- [1] L.Augier , Les incompatibilités du moteur et de l'essence , Science et Vie , n°862 ( Juillet 1989 ) .
- [2] RNUR , Le moteur à essence quatre temps - principe de fonctionnement , Technologie de l'automobile , ETAI ( 1979 ) .
- [3] J.C.Guibet , Carburants et moteurs , éditions Technip ( 1987 ) .
- [4] R.Brioult , Le moteur à essence , ETAI ( 1980 ) .
- [5] Y.Durier , Caractéristiques des carburants et combustibles et leur influence sur le fonctionnement des moteurs , Technip (1971).
- [6] P.Gateau , D.Feret , G.Loisel , Mesure de l'indice d'octane , polycope de l'I.F.P ( 1975 ) .
- [7] Afnor , Produits pétroliers - Caractéristiques et méthodes d'essais , bnpe ( 1975 ) .
- [8] J.W.Rose , J.R.Cooper , Publication de la British National Committee of the World Conference , distribué par Scottish Academie Press ( 1977 ) .
- [9] J.C.Guibet , A.Chauvel , Utilisation de produits organiques oxygénés comme carburants

et combustibles dans les moteurs , Revue  
de l'IFP , Vol 36 n° 5 ( 1981 ) .

- [10] L.A.Tranie , A.Marhold , Influence des compo-  
sés oxygénés sur l'indice d'octane,  
Pétrole et techniques , n° 311 Nov  
-1984 .
- [11] S.E.Chitour , Raffinage du petrole , O.P.U ( 1983 ) .
- [12] L.Augièr , L'essence sans plomb pire que l'autre!,  
Science et Vie n° 819 Dec 1985 .

ANNEXES

Platformat à 6% Methanol

Produit : \_\_\_\_\_ Provenance : \_\_\_\_\_ Moteur n° 2

Date : 12.02.1990 Heure : \_\_\_\_\_ Nbre Heures de marche : \_\_\_\_\_

TEMPERATURE	Hauteur	NO	Indication knockmeter	Moyenne	Ecart
Huile..... °F	I	100			
Eau de refroid..... °F					
Air (R M... 121. °F	II				
D'adm ( M.M..... °F	III				
Air ambiant..... °C	METER				
Press.atmos..... mm/hg	C.....			Densité à 15 °C.....	
	F.....				
	SPREAD				
	C.....				
	F.....				

NO au I/IO.....+(..... x 2)=.....

Opérateur : .....

Platformat à 2% Toluène

Produit : \_\_\_\_\_ Provenance : \_\_\_\_\_ Moteur n° 2

Date : 12.02.1990 Heure : \_\_\_\_\_ Nbre Heures de marche : \_\_\_\_\_

TEMPERATURE	Hauteur	NO	Indication knockmeter	Moyenne	Ecart.
Huile..... °F	I				
Eau de refroid... °F					
Air (R M..... °F	II				
d'Adm. (M.M... °F	III				
Air ambiant..... °C	METER				
Press.atmos..... mm/hg	C.....			Densité à 15 °C.....	
	F.....				
	SPREAD				
	C.....				
	F.....				

NO au I/IO.....+(.....x2) =.....

Opérateur.....

