

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE
Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

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

Formulation de carburants Algériens SP95-E10

Dirigé par :

Mme S.HADDOUM
Mme K.IBELAID

Présenté par :

Mr. Ahmed SAFA
Mr. Ali BAKIR

Soutenue le 24 juin 2012, devant le jury composé de :

Mr T.AHMED ZAID
Mme S.HADDOUM
Mme K.IBELAID
Mr C.E. CHITOUR
Mme A.MEFTI

Professeur (E.N.P)
Chargé de cours (E.N.P)
Chef de division (C.R.D)
Professeur Emérite (E.N.P)
Maitre de conférences (E.N.P)

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur

Promotion Juin 2012

10, Avenue Hassen Badi BP 182 El-Harrach- Alger
Tél: 213 21 52 53 01 _ Fax: 213 21 52 29 73.

"SP95-E10" صياغة وقود جزائري

الهدف من هذه الدراسة هو محاولة تحسين خواص البنزين بدون رصاص مع احترام المواصفات العالمية. لنتمكن من بلوغ هذا الهدف، استعملنا طريقة مخططات التجارب لصياغة البنزين بدون رصاص انطلاقاً من القواعد المستخلصة من مركب سكيكدة لتكرير البترول بالإضافة إلى الكحول الايثيلي كمضاف بنسبة 10 بالمائة و من هنا جاءت التسمية "SP95-E10".

هذه الطرق تتمثل في إيجاد مجال مقبول نموذج يتنبأ رقم الأكتان بدلالة تراكيز القواعد المتوفرة، و الذي سيعطينا أفضل تركيبة الممكن إنتاجها بهذه المركبات.

كلمات مفتاحية: البنزين بدون رصاص، مخططات التجارب، الكحول الايثيلي، رقم الأوكتان، صياغة، المواصفات العالمية، "SP95-E10"

Résumé

Formulation de carburants Algériens SP95-E10

L'objectif de cette étude est de tenter d'améliorer les propriétés des essences sans plomb tout en respectant les spécifications internationales.

Pour y parvenir nous avons appliqué la méthode des plans d'expérience, à la formulation d'une essence sans plomb à partir des bases de la raffinerie de SKIKDA et de l'éthanol comme additif avec 10% d'où l'appellation de notre carburant SP95-E10. Cette méthode consiste à trouver avec une marge d'erreur acceptable des modèles de prédiction pour le nombre d'octane, la TVR et la densité en fonction des concentrations des bases disponibles, qui va être en suite optimisé pour obtenir la formulation de la meilleure essence SP95-E10 qui peut être produite avec ces bases.

Mots clés : essence sans plomb, formulation, éthanol, nombre d'octane, plan d'expérience, optimisation, SP95-E10.

Abstract

Formulation of Algerian Fuel SP95-E10

The objective of this study is to try to improve the properties of unleaded gasoline while respecting the international specifications.

To reach there we applied the method of the experimental design, in the formulation of an unleaded gasoline from the bases of the refinery of SKIKDA and an ethanol as an additive with 10 % where from the naming of our fuel SP95-E10. This method consists in finding with an acceptable margin of error of the models of prediction for the number of octane, the TVR and the density according to the concentrations of the available bases, which is going to be in continuation optimized to obtain the formulation of the best gasoline SP95-E10 which can be produced with these bases.

Key words: unleaded gasoline, formulation, ethanol, number of octane, experimental design, optimization, SP95-E10.

Dédicaces

Je dédie ce travail aux deux personnes qui me sont les plus chères au monde et à qui je serai toujours redevable , à *ma mère* et *mon père* , si par les mots je ne pourrai exprimer l'ampleur de ma gratitude infinie pour leur Soutien permanent , je me contenterais alors de leur dédier le fruit de ces efforts,

- ❖ A mon frère et ma sœur , et à toute ma grande famille sans oublier aucun d'eux,
- ❖ A tous mes amis chacun par son nom,
- ❖ A tous ceux qui me sont chers,
- ❖ A tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.

Ahmed SAFA

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

Aux deux êtres qui me sont les plus chères, ma mère et mon père ; Qui m'ont soutenu et qui se sont sacrifiés pour moi durant toute ma vie. Que Dieu les garde toujours auprès de moi.

A mes frère Mourad et Farouk et à mes très chères sœurs.

A Mes amis de l'ENP : Barhouma et Hamid, de mon village : Nouno, mohamed et Brahim qui ont été là pour moi.

Une attention particulière à mon ami Ayoub.

Ali BAKIR 'Alillo'

REMERCIEMENTS

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

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

Nous exprimons de plus notre reconnaissance, toute particulière à Madame Saliha HADDOUM, qui a encadré notre travail. Nous tenons à lui témoigner notre profonde gratitude pour son aide, son soutien et ses encouragements.

Nous exprimons également notre reconnaissance à Madame Karima IBELAÏD, pour son aide, son soutien et ses encouragements, les conseils, la justesse de ses critiques, et aussi pour les nombreuses discussions scientifiques que nous avons partagées.

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

Nos remerciements et reconnaissances vont également à Monsieur Chems Eddine CHITOUR Professeur Emérite à l'Ecole Nationale Polytechnique pour ses encouragements incessants, les conseils qu'il nous a toujours apportés tout au long de ce travail et pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Nos remerciements et reconnaissances vont également à Madame A.MEFTI Maître de conférences à l'Ecole Nationale Polytechnique, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Nos remerciements vont aussi aux enseignants et techniciens du département de Génie Chimique.

Nous exprimons nos remerciements les plus sincères à Monsieur Le Directeur Général de la raffinerie d'Alger pour son aide, ainsi que tout le personnel du laboratoire.

Enfin, nous souhaitons adresser nos remerciements à Monsieur A.IBELAÏD chef Département du raffinage au CRD, qui sans son aide, ce travail n'aurait pu être élaboré, ainsi qu'à toute l'équipe du laboratoire du raffinage du CRD et à toute personne ayant contribué de loin ou de près à la réalisation ce travail.

SOMMAIRE

Introduction générale.....	2
PARTIE THEORIQUE	
Chapitre I : Généralités.....	5
I.1 Aperçu historique sur le pétrole	6
I.2 Introduction au Raffinage	6
I .2.1 Composition des pétroles bruts	6
I.2.2 Produits pétroliers	7
I.2.3 Distillation du pétrole	8
Chapitre II : Le marché automobile.....	9
II .1 Evolution des spécifications des essences	10
II .2 Situation des carburants dans le monde.....	11
II.2.1 Les Etats-Unis et le Clear Air Act.....	12
II.2.2 L'Europe	13
II.2.3Le Brésil.....	13
II.2.4 L'Algérie.....	14
II.3 Nouvelles spécifications des supercarburants.....	14
II .4 Différents types d'essences.....	16
II.4 .1 L'essence ordinaire.....	16
II.4 .2 Les supercarburants.....	16
II.4 .2 .a Les supercarburant au Plomb.....	16
II.4 .2.b Les supercarburants sans Plomb.....	16
II.4 Consommation des produits raffinés	16
II.5 Hausse consommation	18
Chapitre III: Processus de fabrication des essences.....	19
III.1 Définition de l'essence	20
III.2 Obtention d'essences à haut indice d'octane	20
III.2. 1 Procédé de reformage catalytique	21
III.2. 2 Procédé d'isomérisation	21
III.2.3 L'alkylation	23
III.3 Conversion des coupes lourdes en coupes plus légères.....	23

SOMMAIRE

III.3.1 Craquage catalytique	24
III.3.2 Hydrocraquage	24
III.3.3 Viscoréduction.....	25
Chapitre IV: Caractérisation des essences.....	26
IV.1 Densité.....	27
IV.2 Distillation ASTM.....	27
IV.3 Tension de vapeur Reid.....	28
IV.4 Indice d'octane.....	28
IV.5 Teneur en Soufre.....	29
IV.6 Pouvoir calorifique.....	29
IV.7 Teneur en gommes.....	30
IV.8 Couleur.....	30
Chapitre V : Additifs pour essence.....	31
V.1 Les composés oxygènes.....	32
V.1.1 Le méthanol.....	33
V.1.2 L'éthanol.....	33
V.1.3 Le MTBE.....	34
V.1.4 Conditions d'incorporation de produits oxygénés.....	35
V.2 Le plomb.....	36
Chapitre VI : Les Biocarburants.....	37
VI.1 Les biocarburants.....	38
VI .1.1 Biocarburants de 1 ^{ère} génération.....	38
VI .1.2 Biocarburants de 2 ^{ème} génération.....	39
VI .1.3 Biocarburants de 3 ^{ème} génération.....	40
VI.2 Le bioéthanol.....	42
VI.2.1 Moteurs à éthanol.....	42
VI.2.2 Différents types de bioéthanol.....	43
VI.2.3 Production mondiale du bioéthanol.....	44
VI.3 L'influence de l'éthanol sur les propriétés des essences.....	45
VI.4 Comparaison des émissions entre différents types d'essence sans plomb.....	47

SOMMAIRE

Chapitre VII : Plan d'expérience	50
VII.1 Plan d'expérience.	51
VII.1.1 Notion d'espace expérimental.....	51
VII.1.2. Notion de surface de réponse.....	52
VII.1.3 Notion de modélisation mathématique.....	53
VII.2 Plan de mélanges.	55
VII.2.1. Type de mélanges.....	55
VII.3. Le plan D-optimal	56

PARTIE EXPERIMENTALE

Chapitre VIII : Formulation des essences SP95-E10	60
VIII.1 Introduction à la formulation.....	61
VIII.2 Caractérisation des bases utilisées pour la formulation des essences.....	64
VIII.3 Les courbes de distillation ASTM D86 des bases utilisées pour la formulation.....	65
VIII.3 Présentation des données de la raffinerie de Skikda.....	67
VIII.4 Détermination des limites de variation des concentrations des bases dans la formulation.....	67
VIII.5 Contraintes de densités, TVR et NO.	67
VIII.6 Mise en œuvre du plan d'expérience.....	68
VIII.7 Elaboration des mélanges retenus.	68
VIII.8 Caractérisation des mélanges élaborés.....	70
VIII.8.1 Densité.....	70
VIII.8.2 Tension de vapeur Reid (TVR).....	74
VIII.8.3. L'indice octane (NOR)	78
Chapitre IX : Modélisation et Optimisation	80
IX.1. Modélisation.....	81
IX.1.1 Modèle linéaire évalué par le logiciel.....	81
IX.1.2 Modèle quadratique évalué par le logiciel.....	84
IX.2 Optimisation.....	85
IX.3 Validation des modèles.....	86

SOMMAIRE

Chapitre X : Etude comparative	90
X.1 Comparaison des densités	91
X.2 Comparaison des tensions de vapeur Reid (TVR).....	92
X.3 Comparaison des indices d'octanes (NOR)	93
X.4 Conclusion	94
Conclusion générale	95

Bibliographie

ANNEXES

ANNEXE I : mode opératoire

ANNEXE II : Distillation ASTM D86 des mélanges

ANNEXE III: Distillation ASTM D86 des optimums.

ANNEXE IV : Bilan de production des essences de la raffinerie de Skikda

ANNEXE V : Les scénarios de formulation

ANNEXE VI : Etude comparative des mélanges de 9 à 25

ANNEXE VII : Analyse chromatographique détaillée

Notations et abréviations

A	Concentration en % volumique de la coupe 'Toluène'.
A.S.T.M	American society of Testing Material.
A.P.I	American petroleum institute.
B	Concentration en % volumique du Platformat.
C	Concentration en % volumique du Naphta A
CAA	Clean Air Act.
CARB	California Air Resources Board.
CO	monoxyde de carbone.
COV	Composé Organique Volatile.
C.F.R	Cooperative Fuel Research.
C.P.G	Chromatographie en phase gazeuse.
CCl₄	tétra chlorure de carbone.
C₂Cl₄	tétra chlorure d'éthylène.
C₄H₁₀	n-butane.
C₄H₈	butène.
C₈H₈	octane.
D	Concentration en % volumique de Reformat lourd.
d₄²⁰	densité de la substance à 20°C par rapport à l'eau à 4°C.
D.H.A	Detailed Hydrocarbon Analysis.
E	Concentration en % volumique de la coupe 'n-Pentane'.
F.C.C	Fluide Catalytique Cracking.
F.F.V	Fuel Flex vehicle.
FOD	Feul oil domestique.
F.V.I	Fuel Vapor Index.
Kuop	facteur de caractérisation.
EPA	Environmental Protection Agency.
E10	essence avec 10% d'éthanol.
E85	essence avec 85% d'éthanol.
ETBE	Ethyle Tétra Butyle Ether.
G.P.L	Gaz Petrol liquefied.
HDT	hydrotraitement.

M	masse moléculaire.
Mtep	millions de tonnes équivalentes de pétrole.
ndM	indice de réfraction densité masse molaire.
ndPA	indice de réfraction densité Point d'Anyline.
NOR	indice d'octane recherche.
NOM	indice d'octane moteur.
Pds	poids.
PCS	Pouvoir Calorifique Supérieur.
PCI	Pouvoir Calorifique Inférieur.
PI	point initial de distillation.
PF	point final de distillation.
P.I.O.N.A	Paraffine Iso-paraffine Oléfine Aromatique.
PPM	partie par millions.
P.T.V	Programmable Température Vaporizer.
RFG	Reformulated Gazoline.
T	Température à x% de volume distillé.
T_{mav}	Température mean average.
T.V.R	Tension de Vapeur Reid.
SP95	essence Sans Plomb d'indice d'octane égal à 95.
SP95-E10	essence Sans Plomb d'indice d'octane de 95 avec 10% d'éthanol.
SP95-E85	essence Sans Plomb d'indice d'octane de 95 avec 85% d'éthanol.
%vol	pourcentage en volume.

Liste des figures

Partie théorique

Figure I.1 : Hydrocarbures présents dans les pétroles bruts.	7
Figure I.2 : Séparation des composants principaux par distillation.	8
Figure II.2 : Evolution de la consommation des produits raffinés 1964-2007.	17
Figure II.3 : Evolution de la consommation des différents types d'essences 2007-2011.	17
Figure III.1 : Schéma simplifié d'une unité de raffinage.	22
Figure VII. 1 : Processus de formulation du bioéthanol de 1 ^{er} génération.	38
Figure VII.2 : Processus de formulation du biocarburant de 2 nd génération.	40
Figure VII.3: Processus de formulation du biocarburant de 3 ^{eme} génération.	41
Figure VII.4: Production d'éthanol dans le monde.	44
Figure VII.5: Evolution de la densité des mélanges en fonction du pourcentage d'éthanol.	45
Figure VII.6: Evolution de la TVR des mélanges en fonction du pourcentage d'éthanol.	46
Figure VII.7: Evolution de l'indice d'octane des mélanges en fonction du pourcentage d'éthanol.	46
Figure VII.8: Evolution d'émission unitaire mCO ₂ (g/km) par cycle de conduite.	47
Figure VII.9: Evolution d'émission unitaire mCO (g/km) par cycle de conduite.	48
Figure VII.10: Evolution d'émission unitaire mHC (g/km) par cycle de conduite.	48
Figure VIII.1 : Le domaine de variation du facteur.	52
Figure VIII.2 : Les points expérimentaux représentés dans le domaine d'étude.	52
Figure VIII.3 : Les réponses associées aux points du domaine d'étude forment la surface de réponse.	53

Partie expérimentale

Figure VIII.1: Courbe de distillation ASTM D86 du Naphta A.	65
Figure VIII.2: Courbe de distillation ASTM D86 du Platformat.	65
Figure VIII.3: Courbe de distillation ASTM D86 du n-Pentane.	66
Figure VIII.4: Courbe de distillation ASTM D86 du Toluène.	66
Figure VIII.5: Courbe de distillation ASTM D86 du Reformat lourd.	66
Figure VIII.6 : L'appareil de détermination de densité.	71
Figure VIII.7 : densité calculée par corrélation en fonction de la densité mesurée.	73
Figure VIII.8 : Appareil de détermination de la TVR.	74
Figure VIII.9 : Evolution de la TVR des mélanges en fonction du pourcentage d'ethanol.	77
Figure VIII.10 : TVR mesurée en fonction de TVR azéotrope.	78
Figure IX.1 : Densité évaluée par le modèle en fonction de la densité mesurée.	81
Figure IX.2 : TVR évaluée par le modèle en fonction de la TVR mesurée.	82
Figure IX.3: NOR évalué par le modèle en fonction de NOR mesuré.	83
Figure IX.4: NOR évalué par le modèle en fonction du NOR mesuré.	84
Figure IX.5: Définition des contraintes sur NO, TVR et Densité pour l'optimisation.	85
Figure IX.5 : Composition de l'essence SP95-E10 retenue.	88
Figure X.1 : Comparaison entre les densités mesurées et calculées.	91
Figure X.2 : Comparaison des densités entre SP95-E10, SP-E5(PFE2011) et SP de Skikda	91
Figure X.3: Comparaison entre TVR mesurée et calculée.	92
Figure X.4 : Comparaison des TVR entre SP95-E10, SP-E5(PFE2011) et SP de Skikda.	92
Figure X.5: Comparaison entre NOR mesuré et calculé (1 à 6)	93
Figure X.6: Comparaison des NOR entre SP95-E10, SP-E5(PFE2011) et SP de Skikda.	93

Liste des tableaux

Partie théorique

Tableau II.1 : Spécifications des essences à compter de l'an 2000.....	11
Tableau II.2 : Nouvelles spécifications des essences (Essences 'NA 8108 – 1992).....	15
Tableau III.1 : Propriétés des principaux constituants des carburants.....	23
Tableau V.1 : Propriétés des composés oxygénés.....	32
Tableau V.2 : Taux limites d'incorporation (en volume) des composés oxygénés organiques.....	36

Partie expérimentale

Tableau VIII.1 : Caractéristiques des différentes bases pour essences.....	64
Tableau VIII.2 : Présentation des données de la raffinerie de Skikda.....	67
Tableau VIII.3 : Contribution volumique des bases dans le mélange.....	67
Tableau VIII.4 : Limites des concentrations des bases pour la formulation.....	68
Tableau VIII.5 : Le plan D-optimal.....	69
Tableau VIII.6 : écarts induit par les instruments de mesure du volume.....	70
Tableau VIII.7 : Valeurs de densités mesurées et calculées par différents méthodes des 25 mélanges retenus.....	72
Tableau VIII.8 : Valeurs de la TVR mesurée et calculé par différents méthodes des mélanges.....	75
Tableau VIII.9 : valeurs des indices d'octanes (NOR) mesurées et calculées pour les 25 mélanges.....	79
Tableau IX.1 : Représentation des caractéristiques des optimums obtenus par le modèle quadratique de NOR	85
Tableau IX.2 : Représentation les caractéristiques des optimums obtenus par le modèle linéaire de NOR.....	86
Tableau IX.3 : Valeurs mesurées et évaluées par les deux modèles.....	87
Tableau IX.4 : Caractéristique des différentes essences.....	89

Introduction générale

Introduction générale

Problématique des carburants en Algérie

L'industrie du raffinage en Algérie est caractérisée par sa diversité. L'industrie du raffinage dispose de 5 grandes raffineries dont une est dédiée aux huiles lubrifiantes. Les problèmes rencontrés concernent la nécessité de disposer d'essences à haut NO mais sans ajout de Plomb tétra éthyle. Deux solutions s'offrent Soit ajouter des aromatiques, pour booster le NO avec les dangers que cela comporte (le benzène et les aromatiques étant cancérigènes, soit ajouter du méthyl tertio-butyl éther coûteux et indisponible.

L'autre voie consiste à ajouter un produit riche en oxygène capable à la fois de booster le NO et de ralentir la formation de peroxydes. Actuellement, seule la raffinerie de Skikda produit de l'essence sans plomb, les autres raffineries continuent à produire de l'essence avec plomb, pour répondre à la demande nationale. De plus avec le renouvellement du parc automobile algérien la demande en carburants sans plomb ne cesse d'augmenter.

S'agissant des aromatiques en grande partie responsables des maladies, la représentante des Nations Unies pour l'environnement a indiqué, en ce sens, que 1,3 million de personnes meurent dans le monde à cause de la pollution atmosphérique dans les centres urbains. On enregistre la mort d'un million de bébés prématurés. Cette pollution coûte 2% du produit intérieur brut dans les pays en développement et 5% dans les pays développés. L'essence avec plomb est une source élevée de pollution atmosphérique, a-t-elle ajouté ; l'inhalation du plomb, qui est très toxique à travers les émissions dans l'air, peut affecter le cerveau, le foie, les os... En outre, Elle peut affecter le développement du cerveau chez l'enfant. La part de la consommation d'essence avec plomb est de 30% en Algérie, l'essence super de 50%. Sur 3 millions de tonnes d'essence commercialisées chaque année, seulement 600 000 tonnes d'essence sans plomb sont consommées, soit une portion de seulement 20%.

Nous proposons dans cette étude une formulation d'essence SP95-E10 « le carburant sans plomb qui contient jusqu'à 10% de bioéthanol, un geste simple pour l'environnement » qui ne fera que renforcer la variété d'essences actuelles disponibles en Algérie afin de couvrir tous les besoins du parc algérien actuel et dans le futur, et de proposer pour la première fois une essence SP95-E10 à l'image des pays développés et avancés dans ce domaine. Aussi elle servira pour substituer l'essence plombée actuelle qui est fabriquée dans nos raffineries.

Les bases sélectionnées pour cette étude sont celles de la raffinerie de Skikda.

Ces formulations doivent obéir aux spécifications internationales actuelles du point de vue densité, Tension de vapeur Reid et l'indice d'octane.

Pour se faire, nous avons eu recours aux plans d'expériences, que nous allons définir par la suite.

Les principales étapes de notre étude se résument en :

- Caractérisation des bases pour formulation
- Fixer les intervalles acceptables de variation des apports en bases servant aux formulations des essences.
- Elaboration d'un plan d'expérience qui va permettre de modéliser et optimiser les trois paramètres (densité, TVR et NOR)
- caractérisation des mélanges déterminés par le plan d'expérience.
- Modélisation et optimisation.
- Validation des modèles élaborés.

PARTIE THEORIQUE

Chapitre I

Généralités

I.1 Aperçu historique sur le pétrole

Le « pétrole » est issu de deux mots latins « *petra* » et « *oleum* » et signifie littéralement « huile de pierre ». Dès l'antiquité, il pouvait être utilisé comme revêtement étanche, médicament miracle ou arme de guerre. Il était repéré au Moyen-Orient et dans d'autres parties du monde quand il suintait à la surface du sol. Depuis le forage du premier puits destiné à la production de pétrole par le « colonel Drake » en 1859 près de Titusville (Pennsylvanie), le pétrole est devenu le véritable vecteur de la révolution industrielle. Dès les années 1950, il constitue la première source d'énergie dans le monde après avoir détrôné le charbon.

Le pétrole doit son existence à l'enfouissement puis à la transformation de la matière organique issue de végétaux et de micro-organismes. Sa formation peut être décrite au travers de plusieurs étapes et dure des millions d'années.

I.2 Raffinage

Le raffinage est l'ensemble des opérations qui permettent de transformer le pétrole brut en produits pétroliers d'utilisation courante.

La connaissance de la composition d'un pétrole brut est importante pour le raffineur car elle lui permet d'optimiser le choix du pétrole brut ou du cocktail de pétroles bruts qu'il utilisera afin de produire de manière la plus économique possible, les produits pétroliers demandés par le marché, avec l'outil de raffinage dont il dispose.

I.2.1 Composition des pétroles bruts

Les hydrocarbures contenus dans le pétrole brut renferment de 1 à plus de 50 atomes de carbone et présentent une large gamme de volatilité. À pression et température ambiante, ils sont représentés dans la **Figure I.1**

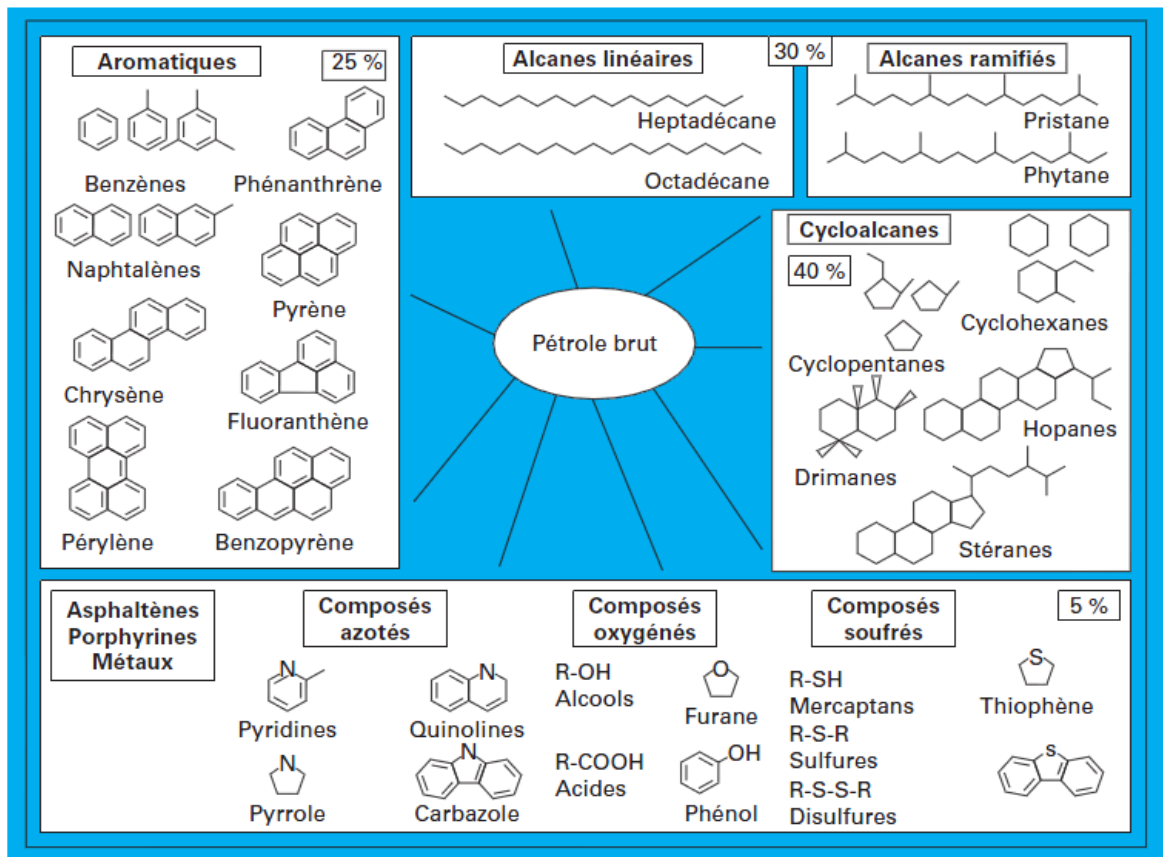


Figure I.1: Ensemble des hydrocarbures présents dans les pétroles bruts. [1]

I.2.2 Produits pétroliers

On regroupe les produits pétroliers en trois grandes catégories :

- **les produits légers** : gaz de pétrole liquéfiés (GPL : butane et propane), carburants auto (essences) et naphta pour la pétrochimie ;
- **les produits intermédiaires** : Jet A1 (aviation), gasoil moteur et fuel-oil domestique (FOD) ;
- **les produits lourds** : fuels lourds industriels, bitumes, bases pour lubrifiants.

Les produits pétroliers commerciaux sont caractérisés par des spécifications qui vont déterminer leur mise en œuvre optimale dans leurs conditions d'utilisation. Chaque produit pétrolier doit satisfaire à un grand nombre de spécifications, les plus connues étant par exemple pour l'essence SP95, l'indice d'octane, la teneur en soufre et la teneur en plomb.

Le raffinage permet donc de :

- convertir les coupes lourdes excédentaires en coupes légères et intermédiaires ;
- améliorer la qualité des différentes coupes afin qu'elles satisfassent aux spécifications de plus en plus sévères des produits commerciaux, tout en se préoccupant des nombreuses contraintes environnementales.

Les opérations de raffinage transforment donc le pétrole brut en produits pétroliers commercialisables grâce à la mise en œuvre de procédés de séparation, de procédés de conversion thermiques et catalytiques et ainsi que d'opérations de blending au sein de la raffinerie.

I.2.3 Distillation de pétrole

Le fractionnement initial du pétrole brut permet d'obtenir les différentes coupes pétrolières. Il est basé sur le procédé de distillation qui met en jeu les différences de volatilité entre les différents constituants du pétrole brut.

La distillation atmosphérique associée aux colonnes de séparation des gaz et des essences permet la séparation en différentes coupes de la plus légère à la plus lourde :

- gaz combustibles (C1, C2) ;
- propane (C3) ;
- butane (C4) ;
- essence légère (C5—C6) ;
- essence lourde (C7—C10) ;
- kérosène (C10—C13) ;
- gasoil (C13—C20/25) ;
- résidu atmosphérique (C20/25+).

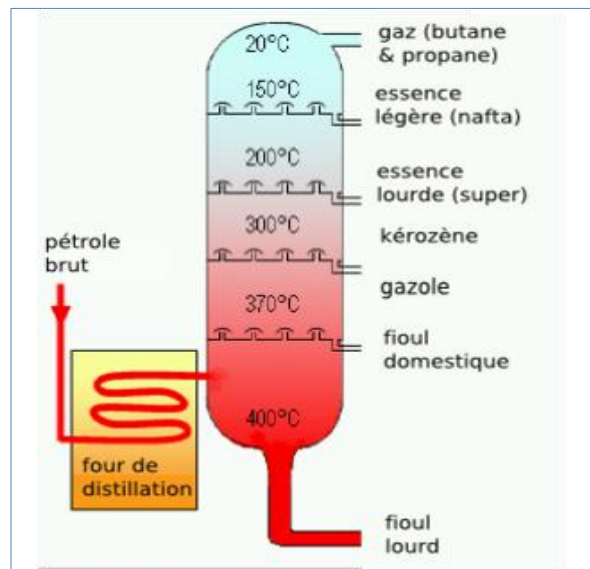


Figure I.2: Schéma de principe du raffinage du pétrole brut.

Dans un grand nombre de raffineries, le résidu atmosphérique est envoyé dans une colonne de distillation sous vide afin de poursuivre le fractionnement. Cette colonne fonctionne à pression inférieure à la pression atmosphérique, ce qui permet d'abaisser les températures de distillation pour les rendre compatibles avec la stabilité des hydrocarbures présents dans le résidu atmosphérique et éviter leur dégradation par des réactions de craquage non désirées.

Cette distillation sous vide permet d'obtenir des distillats sous vide (C20—C50) et un résidu sous vide (C50+) appelé aussi « fond du baril ».

Contrairement aux distillats sous vide, le résidu n'est pas vaporisable et concentre la majeure partie des impuretés métalliques (Ni et V) présentes dans le brut, ce qui rend difficile sa valorisation par d'éventuels procédés catalytiques. [2]

Chapitre II

Le marché automobile

La production de pétrole est de l'ordre de 87 millions de barils/jour dont environ 35% pour les transports soit 31 millions de barils/jour ou encore 4 millions de tonnes/jour ou encore 2 milliards de tonnes/an ce qui occasionne l'équivalent de 5,5 milliards de tonnes de CO₂ dans l'atmosphère et dans l'acidification des océans. On contribue à la fois à acidifier les océans en perturbant la flore et à renforcer l'effet de serre qui nous revient indirectement sous forme de « convulsions climatiques », inondations, ouragans, sécheresse, stress hydrique, réfugiés climatiques et famines. Ces 2 milliards de tonnes alimentent 800 millions de voitures dont 80% se trouvent dans les pays développés. A titre d'exemple :

- les Etats-Unis c'est 250 millions de voitures pour 300 millions habitants (4 voitures pour 5 habitants).
- En France, 30 millions de voitures pour 60 millions d'habitants soit une voiture pour deux personnes.
- Et en Chine ? Accusée d'asphyxier la planète, elle dispose d'autant de voitures que la France pour 1 500 millions d'habitants soit une voiture pour 50 personnes (un bus !)[3].

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

Une solution partielle a été trouvée pour les rejets gazeux par des traitements de désulfuration et de déazotation plus sévères et grâce à l'incorporation de catalyseurs de postcombustion dans les lignes d'échappement des voitures. Cependant, l'utilisation du pot catalytique est liée à la suppression du plomb (poison des catalyseurs de postcombustion) dans les essences [4].

II .1 Evolution des spécifications des essences

En raison de contraintes environnementales les spécifications internationales des essences continuent d'évoluer vers des essences propres. Des changements dans la tension de vapeur ainsi que la réduction dans les concentrations en oléfines, soufre, benzène, aromatiques et distillation sont à l'étude. Tous ces changements doivent être obtenus tout en maintenant ou en augmentant l'indice d'octane. De plus, les nouvelles technologies automobiles exigent d'autres changements quant aux spécifications des essences [4].

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

On assiste, dans les pays développés, à la suppression progressive du plomb, à l'introduction de produits oxygénés (alcools et éthers), à la diminution des concentrations en soufre et à la prise de dispositions réglementaires sur la forme des courbes de distillation : tension de vapeur et point final [4].

Ainsi en Europe la directive CEE a fixé les spécifications suivantes pour les essences et ce depuis l'année 2000 [6].

Tableau II.1 : spécifications des essences depuis l'année 2000.

Spécifications		Norme
Teneur en plomb	(g/l)	0,005
Teneur en benzène	(% vol)	1
Aromatique	(% vol)	42
TVR	(kPa)	60
Teneur en oléfines	(% vol)	18
Teneur en soufre	(ppm)	150
RON	(min)	95
MON	(min)	85
Oxygène	(% pds)	2,7
Distillation		
% évaporé à 100 °C	(min)	95
% évaporé à 150 °C	(min)	75

Source : [4].

Cette directive a pour but essentiel de supprimer complètement le plomb et réduire les teneurs en benzène, aromatiques et soufre [4].

II .2 Situation des carburants dans le monde

En 25 ans, le parc de véhicules a plus que doublé dans les pays de l'OCDE (80% du parc mondial actuel). Aujourd'hui, sont recensés près de 600 millions de véhicules particuliers et 209 millions de véhicules utilitaires dans le monde. C'est le transport routier qui domine largement le bilan avec une part d'utilisation de 96 % sur les 13 760 milliards de passagers/km parcourus en 2000 dans les trois principales régions de l'OCDE : Etats-Unis, Japon et l'Europe.

La mobilité « d'hier » et celle « d'aujourd'hui » ne sont pas les mêmes, compte tenu de l'évolution des modes de déplacements, ainsi que des distances parcourues par les individus, qui sont de plus en plus grandes. Aux modes non motorisés, se substituent des modes

motorisés, plus rapides, avec une préférence pour les transports individuels telle que l'automobile. L'utilisation de ces modes de transport (voitures, deux-roues, bus) engendre un besoin d'énergie très important et notamment la consommation de produits fossiles : les transports sont aujourd'hui dépendants à plus de 95% du pétrole [5].

Dans un scénario business As Usual (2006), Schafer projette environ de 47 milliards de passagers-kilomètres pour les véhicules particuliers en 2050, alors qu'il y en avait autour de 18 milliards en 2000 [5].

II.2.1 Les Etats-Unis et le Clear Air Act

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

Des réactions chimiques entre hydrocarbures, oxydes d'azote (NO_x) et lumière solaire sont la cause de formation d'ozone dans la basse atmosphère. Les réglementations CAAA visent à réduire les précurseurs d'ozone et par conséquent les composés organiques volatils (COV) et les polluants atmosphériques.

L'agence pour la protection de l'environnement (Environmental Protection Agency : EPA) a publié un modèle simple d'essence reformulée (RFG : Reformulated Gasoline) devant être utilisé par les raffineurs en 1995, 1996 et 1997 [4].

A partir de janvier 1998, le modèle complexe publié en décembre 1993 prendra effet. Ce modèle fournit un ensemble d'équations prédisant les émissions de COV et de composés toxiques. Chaque raffineur devra réaliser une réduction de 15% de ces émissions pendant l'année 1999, puis les réductions plus sévères suivantes : 29% des COV, 22% des composés toxiques et 6,8% des NO_x [5].

En Californie, des réglementations encore plus sévères ont été établies par le California Air Resources Board (CARB) et ont pris effet en 1996. En complément à l'essence reformulée (RFG), une essence contenant 2.7% en poids d'oxygène doit être fournie pendant les mois d'hiver dans les villes où règne un taux excessif de monoxyde de carbone (CO) [8].

II.2.2 L'Europe

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

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

On constate par ailleurs que les tendances observées aux Etats-Unis et en Europe de l'Ouest se propagent vers d'autres pays de Sud-Est asiatique [4].

II.2.3 Brésil

Aujourd'hui, plus de 95% des nouvelles voitures mises en circulation dans le pays utilisent la technologie dite « Flex Fuel », une technologie qui permet d'alimenter son moteur avec de l'essence, de l'éthanol ou tout autre mélange de ces deux composés.

Au Brésil, 63 modèles de voitures Flex-Fuel sont proposés actuellement par les constructeurs. Pour bien comprendre comment et pourquoi le Brésil possède une telle avance dans l'utilisation de carburants dits « verts », il faut remonter aux années 70. En 1973, alors qu'au Brésil du pétrole s'échangeait à moins de 3 dollars, le premier choc pétrolier a poussé le gouvernement brésilien à trouver une solution de substitution. Le sucre est alors très bon marché et le Brésil lance le programme « Proalcool » avec comme objectif de remplacer l'essence par un carburant issu de la biomasse : l'éthanol. Une tonne de canne à sucre permet de produire l'équivalent énergétique de 1,2 baril de pétrole. L'éthanol est, aujourd'hui au Brésil, une ressource disponible en grande quantité et 40% de la production locale est exportée [13].

II.2.4 L'Algérie

En Algérie, la demande en carburants a nettement augmenté avec la croissance du parc automobile, l'essence représente environ 23% de la demande totale en produits pétroliers [7].

Toutefois, les spécifications des essences n'ont pas beaucoup évolué, si ce n'est la tendance à la diminution de la teneur en plomb (à 0,4g/l puis 0,15g/l dans le court terme) pour diminuer la pollution due au plomb et notamment dans les grandes villes.

Aussi, une mise à niveau de l'outil de raffinage s'avère nécessaire pour se conformer aux spécifications internationales [7].

II.3 Nouvelles spécifications des supercarburants

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

Des évolutions sont à attendre en ce qui concerne la quantité de soufre maximale autorisée (≤ 100 voire 50ppm), la présence obligatoire de produits oxygénés (teneur en oxygène $\geq 2\%$ en masse) et la limitation plus sévère du benzène ($\leq 1\%$ en masse) et peut être des aromatiques totaux ($\leq 30\%$ en masse). On peut s'attendre aussi à une baisse du point final pour réduire la concentration en aromatiques les plus lourds et à des limitations sur les concentrations en oléfines C₄ à C₆, de volatilité importante, dont l'effet dans la production d'ozone a été démontré. [4]

Tableau II.2: Nouvelles spécifications des essences (Essences "NA 8108 – 1992)

CARACTERISTIQUES	Essence normale	Essence Super-Ethylée	Essence Super Sans Plomb
Densité à 15°C	0,715-0,765	0,7300-0,7700	0,7300-0,7800
RON	89,0 Min	96,0 Min	95,0 Min
MON	-	-	-
Teneur en Plomb (g/l)	0,65 Max	0,65 Max	0,013 Max
Teneur en benzène (%Vol)	-	-	-
Point d'éclair °C	-	-	-
Masse volumique à 15°C (Kg/m ³)	-	-	-
Teneur en soufre (%Pds)	0,15 Max	0,15 Max	0,15 Max
(Période d'induction)	360 min	360 min	360 min
Stabilité à l'oxydation. Corrosion à lame de cuivre	Classe 1	Classe 1	Classe 1
Couleur	Non colorée	Non colorée	Non colorée
Distillation (%Vol)			
10%	70 Max	70 Max	70 Max
50%	140 Max	140 Max	140 Max
95%	195 Max	195 Max	195 Max
PF	205	205	205
Résidu (%Vol)	2,5 max	2,5 max	2,5 max
Doctor Test	Négatif	Négatif	Négatif
Aromatique (%Vol)	-	-	-
Tension de vapeur Reid (Kg/cm ³)			
Hiver	0,800	0,800	0,800
Eté	0,650	0,650	0,650

Source : SONATRACH/ NAFTEC (Raffinerie de SKIKDA) 2011.

II.4 Différents type d'essences automobiles

Il existe plusieurs types d'essence parmi lesquelles on peut citer l'essence ordinaire et les supercarburants [12].

II.4.1 L'essence ordinaire

L'essence ordinaire, initialement très utilisée dans l'automobile à progressivement été supplantée par le supercarburant.

II.4.2 Les supercarburants

II.4.2.1 Le supercarburant au plomb

Le supercarburant offre un pouvoir détonnant supérieur à l'essence ordinaire, qu'il a progressivement remplacé en raison des meilleures performances qu'il offrait, son pouvoir détonnant amélioré résidait dans l'ajout d'alkyl de plomb. L'apparition des pots catalytiques a signé son arrêt de mort : les catalyseurs sont inhibés par le plomb, depuis, le super a été remplacé par les carburants sans plomb.

II.4.2.2 Les supercarburants sans plombs

Il existe deux type de super sans plomb :

- a) l'essence sans plomb 95 ou « Euro carburant à indice d'octane 95 »
- b) l'essence sans plomb 98.

Le premier carburant introduit sur le marché a été le sans plomb 98, puis est apparu le sans plomb 95 [34].

II.4 Consommation des produits raffinés

La consommation nationale des carburants est en croissance constante ces dernières années (en moyenne de 5% par an). Les investissements dans le domaine de la distribution de ces produits sont tirés à la fois par la demande et l'encouragement du secteur privé. L'évolution de la consommation des principaux produits pétroliers durant la période 1964-2011 se présente comme suit :

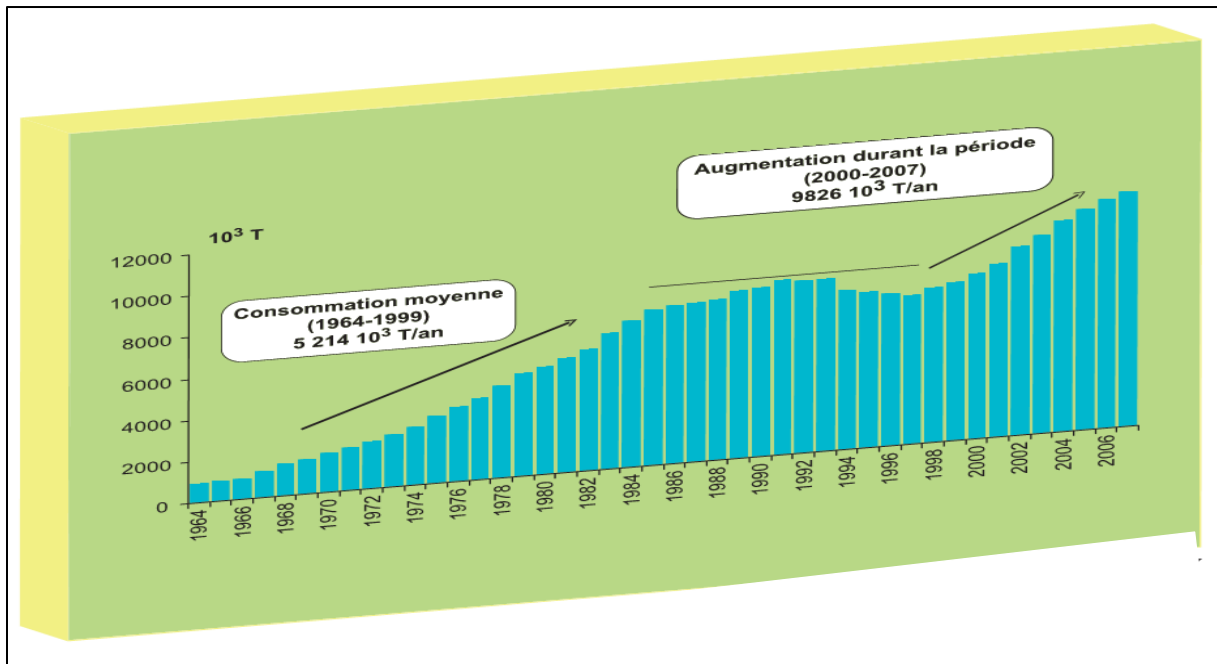


Figure II.1 : Evolution de la consommation des produits raffinés 1964-2007.

Source : « Evolution du secteur de l'énergie et des mines 1962-2007 », Edition 2008.

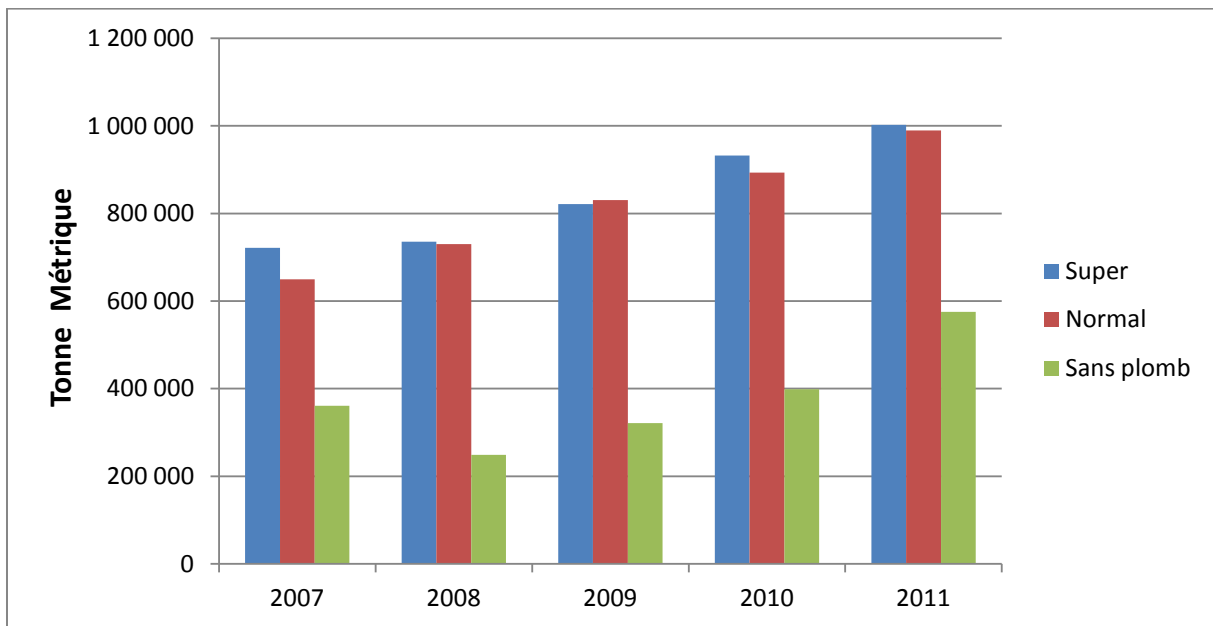


Figure II.2 : Evolution de la consommation des différents types d'essences 2007-2011.

- **Source :** NAFTCOM 1011.

Les consommations prévues pour l'année 2011 sont de 8,7 millions de tonnes pour le gasoil et environ 2,7 millions de tonnes pour les essences. Selon la compagnie pétrolière, les consommations de carburants ont connu une augmentation importante, notamment pour le gasoil dont la consommation a triplé en 20 ans (de 3 en 1990 à 9 millions de tonnes aujourd'hui). Entre 2000 et à ce jour, le taux de croissance global a été d'environ 10%, alors que la consommation d'essences n'a augmenté que d'environ 2 à 3%.

II.5 Hausse consommation

Pays producteur et exportateur de pétrole, l'Algérie importe, de nombreux produits dérivés du pétrole, et aujourd'hui du gasoil et de l'essence sans plomb.

Les carburants et produits pétroliers commencent d'ailleurs à peser lourd sur la facture à l'importation puisque Sonatrach a importé en 2009 pour 1,4 milliard de dollars de produits raffinés. L'Algérie, qui importe déjà plus de 50% de ses lubrifiants ainsi qu'une bonne partie de ses besoins en bitume et en polymères, doit aujourd'hui recourir aux marchés extérieurs pour répondre à la demande interne sans cesse croissante en carburants. Ainsi, selon plusieurs agences d'information financières, des traders ont annoncé le lancement par Sonatrach de plusieurs appels d'offres pour l'importation de 330 000 tonnes de gasoil et 160 000 tonnes d'essence sans plomb. Le retour de l'Algérie sur le marché international de l'essence a d'ailleurs contribué à alimenter une certaine tension sur le marché méditerranéen, induisant une hausse des cours.

Un simple calcul permet de conclure que cet achat d'essence sans plomb pourrait coûter 160 millions de dollars à l'Algérie, qui dépense déjà d'importantes sommes pour l'importation de gasoil (300 millions de dollars pour 100 000 tonnes en 2009).

La capacité de raffinage en Algérie permet une production de près de 7 millions de tonnes/an de gasoil, de plus de 2,6 millions de tonnes en essences, dont environ :

- 31% en essence normale,
- 43% en super ;
- et 26% en super sans plomb.

Aussi, Sonatrach a lancé un programme d'investissement de plus de 4,2 milliards de dollars à l'issue duquel la capacité de traitement atteindra plus de 25 millions de tonnes de pétrole brut. La production de gasoil augmentera de plus de 3 millions de tonnes par an, soit près de 10 millions de tonnes globalement.

Pour les essences, la production passera à plus de 4 millions de tonnes/an. Sonatrach précise enfin qu'elle réalisera un projet de craquage de fuel et une nouvelle raffinerie à Hassi Messaoud, ce qui permettra de disposer d'une capacité supplémentaire de près de 4 millions de tonnes de gasoil [42].

Chapitre III

Processus de fabrication des essences

III.1 Définition de l'essence

Le terme général « essence » désigne l'ensemble des carburants utilisés sur les moteurs à allumage commandé par étincelle, dits « à explosion », bien que cette dernière dénomination ne soit plus guère utilisée. Les essences se classent en réalité en plusieurs catégories ou « grades » selon leurs indices d'octane. On fait ainsi la distinction entre les « essences ordinaires » (regular en anglais) et les « supercarburants » (premium). Un autre mode de répartition concerne la présence ou l'absence d'alkyles de plomb dans ces produits. En Europe, le carburant classique sans plomb est appelé Eurosuper. Ainsi, dans une même station-service, il peut exister une large gamme de types d'essence: ordinaire ou supercarburant, avec ou sans plomb [9].

III.2 Obtention d'essences à haut indice d'octane

On retrouve dans la raffinerie **Figure III.1** trois grands types de procédés :

- les procédés permettant d'obtenir des essences à haut indice d'octane : reformage, isomérisation, alkylation ;
- les procédés permettant de convertir les coupes lourdes en coupes plus légères (essence, gasoil) : craquage catalytique, hydrocraquage, viscoréduction ;
- les procédés permettant d'éliminer le soufre des coupes pétrolières : hydrodésulfuration, lavage aux amines, traitement des gaz de queue.

Chaque hydrocarbure pur est caractérisé par son RON et son MON. Ces derniers dépendent essentiellement de leur appartenance à une famille chimique, ainsi généralement, les paraffines normales ont des indices d'octane faibles, les naphènes des indices d'octane faibles à moyens alors que les isoparaffines et les aromatiques ont des indices d'octane élevés à très élevés. Ce sont donc essentiellement ces deux dernières familles d'hydrocarbures qui permettent d'atteindre les spécifications en octane des essences.

À l'issue de la distillation et de la séparation de la coupe essence globale, le raffineur dispose de deux coupes essence :

- Une coupe essence légère qui renferme essentiellement des paraffines normales et dont l'indice d'octane est de l'ordre de 60-70 ;
- Une coupe essence lourde riche en paraffines normales et en naphènes dont l'indice d'octane l'indice d'octane est compris entre 20 et 50.
- Pour amener ces coupes essences à la valeur d'indice d'octane correspondant à la spécification ($\text{RON} > 95$), il faut transformer par voie chimique, les hydrocarbures de faible indice d'octane, en hydrocarbures à haut indice d'octane.

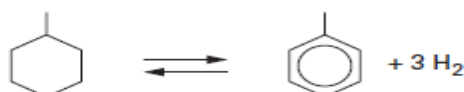
Pour ce faire, le raffineur dispose de deux procédés :

- Le **procédé d'isomérisation des paraffines**, qui va transformer les n-paraffines de l'essence légère en isoparaffines ;
- Le **procédé de reformage catalytique** qui va transformer les n-paraffines et les naph-
tènes de l'essence lourde en aromatiques.

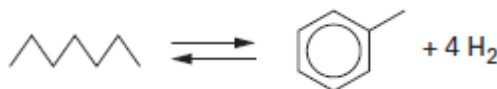
III.2.1 Procédé de reformage catalytique

Les principales réactions mises en œuvre dans le procédé de reformage catalytique sont :

- la réaction de déshydrogénation des naph-
tènes en aromatiques ;



- la réaction de déshydrocyclisation des paraffines en aromatiques ;



Ces deux réactions conduisent à des hydrocarbures de haut indice d'octane et produisent également des quantités importantes d'hydrogène. En plus de fournir des essences à haut indice d'octane, le reformage catalytique est actuellement l'unique procédé fournissant en H₂ l'ensemble des unités de la raffinerie [10].

III.2.2 Procédé d'isomérisation

Le procédé d'isomérisation des paraffines permet de transformer des paraffines linéaires de faible indice d'octane en paraffines branchées présentant des indices d'octane élevés, assez proches pour certains des indices d'octane des composés aromatiques. Plus la paraffine est branchée, plus l'indice d'octane est élevé.

Ce procédé concerne les paraffines à 5 et 6 atomes de carbone constituant la coupe essence légère. L'envoi des paraffines en C₆ à l'unité d'isomérisation est également un moyen pour limiter la teneur en benzène des essences. En effet, envoyées au reformage catalytique, les paraffines en C₆ généreraient du benzène, pour lequel la spécification dans les essences est très sévère (< 1 %).

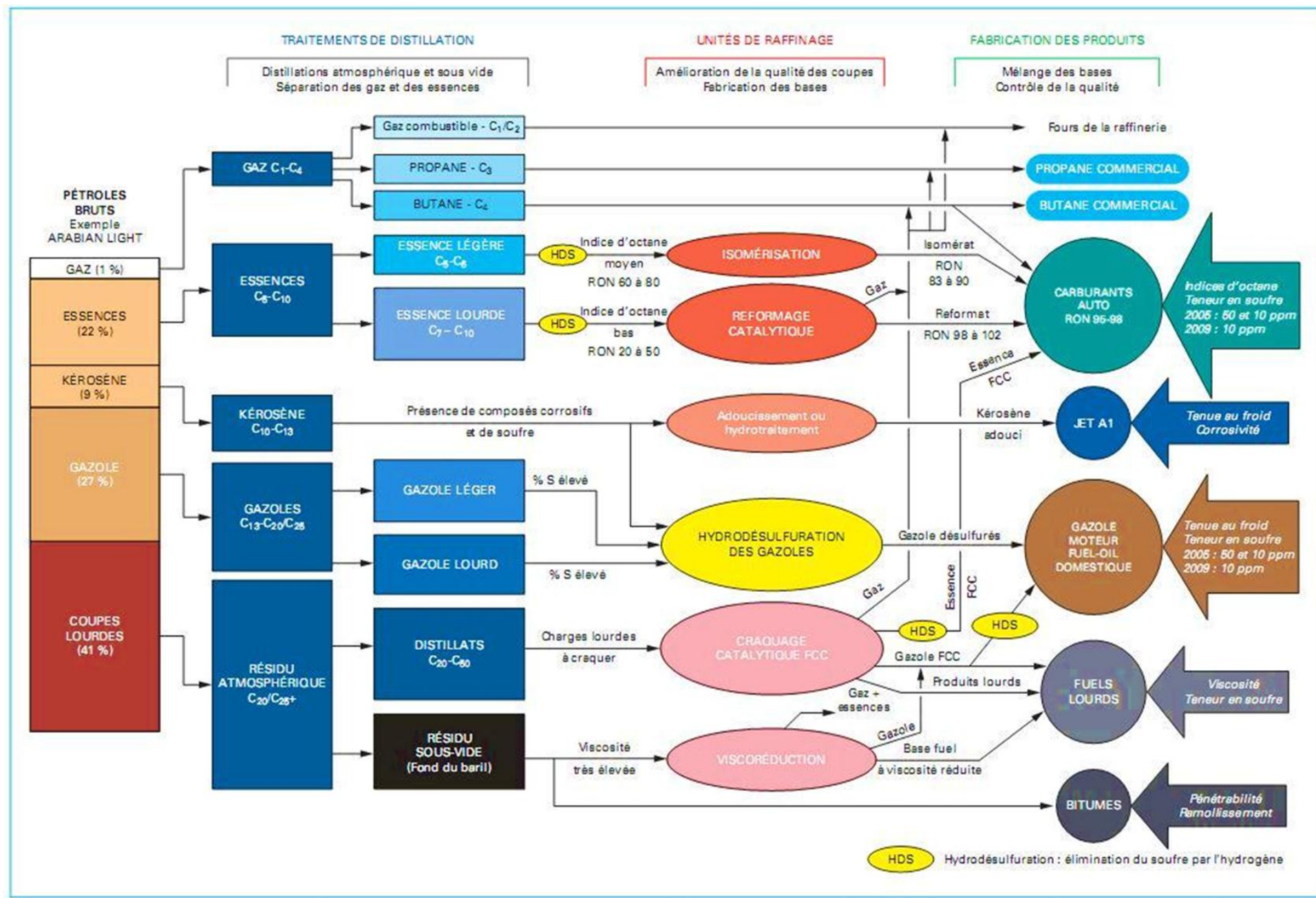


Figure III.1 : Schéma simplifié d'unité de raffinage.

Source: doc. IFP Training.

III.2.3 L'alkylation

L'accroissement constant du nombre d'octane pour les véhicules automobiles a atteint actuellement un seuil au-delà duquel les unités de reformation et de craquage catalytiques seront impuissantes pour satisfaire les exigences du marché et devront sans doute accepter l'assistance de l'alkylation associée à l'isomérisation, pour que la course de l'indice d'octane continue à progresser [12].

L'alkylation est un procédé qui permet de produire des constituants à haut indice d'octane (isoparaffines C₇, C₉) à partir d'oléfines légères par addition d'isobutane. Les réactions sont très exothermiques et se déroulent en phase liquide, à basse température (30°C) et sous une pression de l'ordre de 12 bars. Les catalyseurs sont des acides forts (H₂SO₄, HF).

La charge provient soit du craquage, soit du vapocraquage. Les alkylats obtenus constituent une base pour carburant qui répond à l'ensemble des critères des essences reformulées, leurs teneurs en aromatiques et d'oléfines sont très basses comme le montre le **tableau III.1**.

Tableau III.1: Propriétés des principaux constituants des carburants.

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

○ Source : [4]

Aux Etats-Unis, 11% en volume du pool essence sont constitués d'alkylats. La teneur en alkylats dans les carburants européens est de 6% en volume [10].

III.3 Conversion des coupes lourdes en coupes plus légères

Il existe un déséquilibre entre les rendements naturels des pétroles bruts et la demande du marché en produits pétroliers. Il convient donc de transformer les coupes lourdes excédentaires, qui ne sont utilisables qu'en tant que fuels, en carburants (essence, kérosène et gazole).

Les unités de raffinage qui réalisent ces transformations sont appelées « unités de conversion ». Elles regroupent les unités de craquage catalytique, hydrocraquage, (procédés catalytiques), viscoréduction et cokéfaction (procédés thermiques).

III.3.1 Craquage catalytique

Le procédé de craquage catalytique permet de transformer les distillats sous vide (C_{20} — C_{50}) en différentes coupes plus légères.

Différentes coupes sont obtenues en sortie de l'unité :

- **une coupe gaz** (C_3 — C_4), (15 à 25 % en masse de l'effluent), très riche en oléfines qui peut alimenter, après avoir subi des traitements de purification appropriés, la pétrochimie ou d'autres unités de la raffinerie telles que l'alkylation et l'éthérisation ;
- **une coupe essence** (environ 50 % en masse de l'effluent), riche en oléfines et en aromatiques et chargée en soufre, présentant un RON compris entre 90 et 95 ;
- **une coupe gasoil** (environ 20-30 % en masse de l'effluent) de très mauvaise qualité (indice de cétane de l'ordre de 30 pour une spécification de 51) utilisée généralement comme fluxant des fuels lourds ;
- **une coupe slurry (HCO)** (environ 5 à 15 % en masse) ;
- **du coke** (5 % en masse) dont la combustion dans le régénérateur dégage de la chaleur qui sert à vaporiser et craquer la charge au réacteur.

Le catalyseur, sous forme de billes de quelques dizaines de micromètres de diamètre (50 à 70) est mis en œuvre en lit fluidisé, avec une technologie régénérative. Il tourne en permanence du réacteur vers le régénérateur. On parle généralement du procédé de FCC (Fluid Catalytic Cracking) [10].

III.3.2 Hydrocraquage

L'hydrocraquage est un procédé d'hydroconversion, qui travaille en présence d' H_2 et dont le but est de modifier le squelette hydrocarboné des molécules de départ. Cette modification peut être :

- soit une isomérisation sans modification du nombre d'atomes de carbone, on obtient alors des huiles ;
- soit un craquage avec modification notable du nombre d'atomes de carbone, on obtient alors des produits plus légers tels que l'essence, le kérosène et le gazole.

III.3.3 Viscoréduction

Le procédé de viscoréduction est également un procédé de craquage de molécules lourdes en molécules plus légères. La charge est principalement constituée du résidu de distillation sous vide.

Contrairement au craquage catalytique et à l'hydrocraquage, c'est un procédé thermique qui fonctionne donc sans catalyseur. Son principal objectif est de réduire la viscosité des résidus lourds. Ce procédé se déroule entre 430 °C et 490 °C sous une pression comprise entre 5 et 12bar.

Les produits obtenus après viscoréduction sont de qualité médiocre. Ils sont en particulier chargés en soufre et nécessitent des traitements d'hydrodésulfuration sévères pour pouvoir être mélangés au pool des produits. L'essence est par ailleurs envoyée au reformage catalytique pour améliorer son indice d'octane [2].

Chapitre IV

Caractérisation des essences

Les caractéristiques essentielles de l'essence automobile sont de deux ordres : les unes se rattachent à sa courbe de distillation, les autres à la constitution chimique des hydrocarbures qui la composent [12], cependant ces deux voies sont liées.

IV.1 La densité

La densité est la caractéristique la plus simple à mesurer, elle est influencée par une autre propriété fondamentale qui est la composition chimique [14].

Si on utilise une essence de faible densité, elle entraînera une augmentation de la consommation et une mauvaise vaporisation. Avec une essence de forte densité, la consommation spécifique diminue, mais la pauvreté du mélange carburé se traduit par un manque de puissance [15].

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

IV.2 Distillation ASTM

Les essences sont des mélanges d'un grand nombre d'hydrocarbures ayant chacun des points d'ébullition différents [14]. L'intervalle va généralement du C_5^- (35^0C) à ($C_{15}-C_{16}$) (210^0C).

Si l'on note, quand on effectue une distillation au laboratoire, la température à laquelle on distille un certain volume d'essence, on obtient des points qui, réunis entre eux, donnent la courbe de distillation. Les températures sont données en ordonnées, les pourcentages distillés en abscisse [14].

La courbe de distillation ASTM reflète en un certain sens la composition du produit et la comparaison des courbes ASTM permet de tirer des conclusions sur la répartition des hydrocarbures dans les échantillons analysés[15]. C'est ainsi que le point 10% de distillation ASTM peut caractériser suffisamment la richesse en hydrocarbures légers, le point 50%, le niveau moyen de la volatilité d'ensemble, le point 90% et le point final, la richesse en hydrocarbures lourds à points d'ébullitions élevés.

L'examen de la courbe de distillation ASTM d'une essence nous renseigne sur son comportement dans les moteurs, notamment en ce qui concerne les facilités de départ à froid, les mises en action, les facultés d'accélération, les dépôts possibles dans les chambres de combustion, etc [14].

Un suivi strict de la volatilité de l'essence est essentiel pour garantir un bon fonctionnement du moteur dans toutes les conditions. Si la volatilité est trop faible, le moteur démarre difficilement par temps froid, si elle est trop élevée, le moteur peut caler ou présenter des difficultés de redémarrage par temps chaud [16].

IV.3 Tension de vapeur Reid

Cette caractéristique liée à la précédente a une grande importance en ce qui concerne le comportement du carburant dans le moteur. En fait, elle mesure l'aptitude plus ou moins prononcée d'un carburant à émettre des vapeurs [14] (importance de la proportion du point 10% ASTM).

Les spécifications de tension de vapeur Reid imposent un maximum à ne pas dépasser : 800 g/cm^2 en hiver et 650 g/cm^2 en été.

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

De même en été, une trop forte proportion d'hydrocarbures légers peut provoquer l'arrêt du moteur par formation d'un bouchon de vapeur ou « vapor lock » [15].

IV.4 Indice d'octane

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

Les carburants commerciaux étant composés d'un grand nombre d'hydrocarbures, chacun de ces hydrocarbures réagissant différemment aux paramètres influençant la détonation (pression, température, richesse etc.) [14], le carburant idéal devrait posséder des isoparaffines et des oléfines dans ses fractions légères et des aromatiques dans sa partie lourde [15].

Cette caractéristique intéresse principalement le constructeur du fait qu'elle est déterminante pour le calcul de base de son moteur ; l'indice d'octane préside, en effet, au choix du taux de compression ; de ce choix découle les efforts supportés par les organes, donc leur dimensionnement, la rigidité, la puissance spécifique et enfin la consommation [14].

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

La mesure de l'indice d'octane se fait par la méthode C.F.R (Cooperative Research), moteur monocylindrique, exceptionnellement robuste, à taux de compression variable construit par la société Wankesha (U.S.A) en 1928 [14].

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

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

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

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

Pour accroître l'indice d'octane d'un carburant, on peut utiliser, dans le supercarburant plombé, du plomb tétraméthyle ou du plomb tétraéthyle. Pour les supercarburants sans plomb, on utilise des composés organiques, comme le méthyle tertiobutyl éther [16].

IV.5 Teneur en Soufre

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

Les ennuis causés par la présence de soufre dans les essences sont de divers ordres. La combustion donne des anhydrides sulfureux et sulfurique qui en présence de la vapeur d'eau forment un acide sulfurique dilué particulièrement corrosif [15]. Quand le moteur tourne, ces fumées nocives polluent l'atmosphère ; à l'arrêt le moteur se refroidit et, par condensation les produits de combustion piquent les chemises.

IV.6 Le pouvoir calorifique

Le pouvoir calorifique massique ou volumique représente la quantité d'énergie dégagée par unité de masse ou de volume du carburant lors de la réaction chimique de combustion complète qui conduit à la formation de CO₂ et de H₂O. Le carburant est pris à l'état liquide à une température de référence généralement de 25°C.

On fait la distinction entre le pouvoir calorifique supérieur (PCS) et le pouvoir calorifique inférieur (PCI) selon que l'eau obtenue par combustion se trouve à l'état liquide ou à l'état gazeux. La seule grandeur véritablement utile en pratique est le (PCI) puisque dans les produits de combustion rejetés par les moteurs et les brûlures, l'eau se trouve sous forme de vapeur [31].

IV.7 Teneur en gommes

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

On distingue deux grands types de teneur en gommes :

- Actuelle ;
- et potentielles. [40]

IV.8 Couleur

Pour les produits légers, la couleur est un critère de la qualité du fractionnement. Elle représente une indication sans intérêt du point de vue du fonctionnement du moteur, elle a cependant une importance commerciale indiscutable.

La couleur d'un carburant s'examine par transparence par comparaison avec des verres étalons [14].

Chapitre V

Additifs pour essence

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

Parmi ces composés oxygénés utilisés dans la formulation des carburants, les éthers apparaissent actuellement comme étant les composés privilégiés permettant de répondre aux besoins croissants induit par la politique de suppression du plomb dans les carburants ainsi que par l'évolution de leur qualité (haut indices d'octane). Cela entraîne aussi à une diminution de la teneur en oxyde de carbone et celle en hydrocarbures imbrulés des gaz d'échappement [8].

V.1 Les composés oxygénés

La loi sur la politique énergétique (Energy Policy Act) promulguée en 1992 oblige les compagnies pétrolières à ajouter un composé oxygéné à leur carburant dans le but de réduire les émissions dues aux gaz d'échappement. L'utilisation des composés oxygénés pour accroître le taux d'octane remonte à l'époque où l'essence au plomb a été éliminée à cause des risques pour la santé [18].

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

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

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

Quand l'éthanol est utilisé à la place du méthanol, les produits obtenus à partir de l'isobutane et des isoamylènes sont respectivement, l'ETBE (Ethyl-Tertio-Butyl-Ether) et le TAEE [19].

Le méthanol et l'éthanol peuvent être incorporés dans le supercarburant avec ou sans plomb.

Tableau V.1 : Propriétés de composés oxygénés.

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

Source : [4]

V.1.1 Le méthanol

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

Le méthanol est produit par vapogazéification du charbon, de résidus lourds pétroliers (coke, asphalte), de biomasse (surtout dans les pays pauvres en énergie et riches en biomasse forestière, tels l'Afrique ou le Brésil) ou à partir de gaz naturel [20].

V.1.2 L'éthanol

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

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

Traditionnellement, l'éthanol est mélangé dans une proportion de 5 à 10% à l'essence (sous l'appellation de E5 ou E10, respectivement) ou il peut être utilisé comme produit de base pour la production d'additif à haute teneur d'octane destiné à la production de carburant à base d'éther. L'éthanol provient surtout de la distillation après fermentation des céréales ou d'autres produits ou sous-produits agricoles et forestiers [21].

L'éthanol présente sensiblement les mêmes avantages et inconvénients que le méthanol [20].

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

V.1.2.1 Avantages de l'éthanol

a) L'effet de serre

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

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

b) Diminution de 30% d'émissions de monoxyde de carbone

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

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

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

d) Les composés organiques volatils (COV)

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

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

e) Le dioxyde de soufre (SO₂) et les particules

Le soufre peut avoir un effet négatif sur la performance des convertisseurs catalytiques qui réduisent les émissions. Comme l'éthanol ne contient pas de soufre, et parce qu'il favorise une combustion plus complète des carburants, il réduira tout potentiel pour ces émissions. L'utilisation des mélanges éthanol-carburant ou de l'éthanol pur dans les moteurs diesel (ou le SO₂ et les particules peuvent causer un danger) apporte une réduction importante de ces émissions [21].

V.1.2.2 Inconvénients de l'éthanol

L'éthanol est un solvant, il présente une affinité vis à vis de l'eau. De ce fait, il est souhaitable de ne pas le transporter par pipe (cout très élevé). Toutefois, il existe deux alternatives, soit par citerne soit par trains directement au terminal [23, 24].

V.1.3 Le MTBE

Le MTBE est une simple molécule de cinq atomes de carbone classe comme alkyl éther. Il a une teneur en oxygène de 18% poids, un indice d'octane de 110 et une tension de vapeur de 8 psis [22].

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

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



Comme charge, on peut faire appel aussi bien à des effluents C₄ de craquage catalytique qu'à des coupes de vapocraquage. Le méthanol pour sa part peut avoir diverses origines: gaz naturel, naphtha, résidu pétroliers, charbon, lignite, gazéification directe de la biomasse.

Ce produit (MTBE), est devenu le composant majeur des essences aux U.S.A, ces 15 dernières années, il est utilisé dans les essences reformulées suite aux instructions du C.A.A [22].

V.1.3.1 Avantages du MTBE

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

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

En effet, l'expérience américaine montre [26] que, l'introduction du MTBE dans les essences reformulées depuis 1990 a réduit de 15% au moins les émissions de polluants automobiles (CO, CO_x...).

Aussi, le MTBE est devenu un composant classique des essences. Il a pris beaucoup d'importance aux USA. Dans le même temps, de nombreux projets [27].

V.1.3.2 Inconvénients du MTBE

Le principal impact environnemental de cette molécule est la contamination des eaux de surface et des nappes phréatiques qu'ils rendent inconsommables de par le goût et l'odeur [26].

En effet, les propriétés physico-chimiques du MTBE (Forte solubilité dans l'eau, faible adsorption dans les sels, très faible biodégradabilité) s'expliquent qu'il soit facilement entraîné par les eaux de pluie et de ruissellement dans les rivières et les eaux souterraines, et qu'il puisse s'y accumuler [21].

V.1.4 Conditions d'incorporation de produits oxygénés

Le méthanol, l'éthanol, l'alcool isopropylique, l'alcool butylique, l'alcool butylique secondaire, l'alcool tertio-butyle (TBA), l'alcool isobutylique et les autres monoalcools dont le point final de distillation n'est pas supérieur au point final de distillation fixe par les spécifications administratives respectives de l'essence, du supercarburant et du supercarburant sans plomb, ainsi que le méthyltertio-butylether (MTBE) et le tertioamylméthylether (TAME), l'éthyltertio-butylether (ETBE) et les autres éthers dont le point final de la distillation n'est pas supérieur au point final de distillation fixe par les spécifications administratives respectives de l'essence, du supercarburant et du supercarburant sans plomb et dont les molécules contiennent cinq ou plus d'atomes de carbone sont des composés oxygénés organiques que l'on peut actuellement utiliser comme composants de carburants de substitution et/ou agents stabilisateurs respectivement pour l'essence, le supercarburant et le supercarburant sans plomb. Des mélanges de ces composés sont également acceptables.

L'expression « agents stabilisants » se réfère à certaines substances qui sont ajoutées pour faciliter la prévention de la séparation de la phase des mélanges carburants/composants de carburants de substitution [29].

Tableau V.2 : Taux limites d'incorporation (en volume) des composés oxygénés organiques.

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

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

Source : [4].

V.2 Le plomb

Par les opérations classiques de traitement des pétroles bruts en raffinerie, il est impossible de produire économiquement des carburants ayant un indice d'octane élevé. Des 1922, les laboratoires de General Motors aux Etats-Unis avaient découvert que l'addition de faibles doses à l'essence de certains composés organométalliques (fer, plomb, étain) avait la vertu d'inhiber la formation de peroxydes et de retarder la détonation des carburants [5].

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

Ce composé présentait deux autres avantages d'importance : il assurait une meilleure lubrification à température élevée et une bonne étanchéité entre soupapes et sièges de soupapes [31]. De plus les alkyls de plomb exercent une influence directe et indirecte sur l'indice d'octane route des carburants, c'est à dire sur leur résistance réelle au phénomène de cliquetis, plus particulièrement à haute vitesse [32].

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

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

Il y a lieu d'ajouter la présence d'un polluant extrêmement dangereux : le plomb [30], qui au-delà d'un certain seuil, a des effets biologiques et toxiques sur l'organisme suite à son inhalation ou son ingestion.

Il est dangereux car il perturbe gravement la synthèse de l'hémoglobine, d'où un déficit d'oxygène dans les tissus et divers organes. Il induit donc des atteintes hématologiques, mais également neurologiques, rénales, osseuses. En outre, les sels de plomb diminuent la fertilité. Les effets toxiques peuvent être irréversibles (atteinte du système nerveux central ou périphérique). Il représentait le tiers du poids des particules émises par les gaz d'échappement [18,21].

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

Chapitre VI
Les Biocarburants

VI.1 Les biocarburants

Produits à partir de végétaux ou de plantes cultivées dans ce but, de sous-produits et déchets organiques ou de biomasse exploitée pour cela, les biocarburants peuvent être produits à partir de diverses matières premières, selon différents procédés de transformation.

Aujourd'hui les principaux biocarburants, en termes de production, sont le bioéthanol et le biodiesel, d'autres formes moins développées voire simplement au stade de la recherche existent aussi : carburant gazeux (biogaz carburant, dihydrogène).

On distingue aussi les biocarburants de première, de seconde et de troisième génération. Plusieurs définitions complémentaires coexistent. La distinction entre un biocarburant de première génération et un biocarburant de seconde génération devrait cependant s'affiner (ou se confirmer) avec le temps. Parmi ces définitions, on compte celles qui distinguent les carburants issus de produits alimentaires des carburants issus de source ligno-cellulosique (bois, feuilles, paille, etc.) [35].

Un peu partout dans le monde, les biocarburants sont distribués à la pompe et mélangés à l'essence et au gazole à des taux variables selon le mode de distribution (banalisée ou avec une filière spécifique) [12].

VI.1.1 Biocarburants de 1^{ère} génération

Les biocarburants actuels, dits de 1^{re} génération, sont répartis en deux grandes familles :

- **Le biodiesel** pour les moteurs diesel, fabriqué à partir de plantes contenant de l'huile (colza, tournesol, soja, palme).
- **L'éthanol**, pour les moteurs à essence, est un alcool produit par fermentation soit du sucre issu de plantes (betteraves, cannes à sucre), soit de l'amidon issu de céréales (blé, maïs).

Le bioéthanol est obtenu par un procédé de fermentation industrielle permettant la transformation de sucre contenu dans ces végétaux en alcool. Cet alcool brut (éthanol) est ensuite distillé puis déshydraté pour obtenir du bioéthanol.

Ailleurs dans le monde, le bioéthanol peut être obtenu à partir d'autres cultures végétales comme la canne à sucre majoritairement utilisée [12].

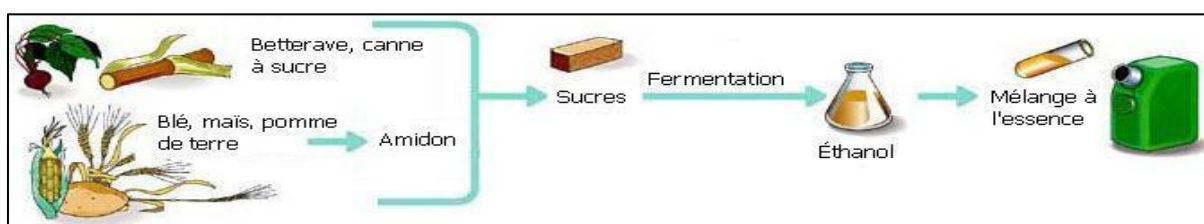


Figure VI. 1 : Processus de formulation du bioéthanol de 1^{er} génération [19].

a) Utilisations

Le bioéthanol peut être utilisé :

- Par toutes les voitures essences lorsqu'il est directement mélangé avec de l'essence (dans une proportion de 5% dans le cas SP95 et SP98 et 10% pour SP95-E10), son utilisation ne nécessite aucune modification des moteurs.
- Par des voitures FlexFuel lorsqu'il est sous forme de Super éthanol E85 (85% d'éthanol et 15% d'essence). Ces voitures peuvent rouler indifféremment avec toutes les carburantes essences [12].

b) Le problème de biocarburant « Concurrence avec les besoins alimentaires »

« Il faut environ 225 kilos de maïs pour faire un plein de 50 litres de carburant agroalimentaire. Or avec ces 225 kilos de maïs, on peut largement nourrir une personne pendant un an. » Avec une part croissante de production céréalière, près d'un quart, aux USA, est destiné à la production de biocarburant. C'est la sécurité alimentaire qui, à terme, est en jeu, la quantité de maïs parti en fumée de gaz d'échappement aux USA aurait pu nourrir 330 millions de personnes [39].

En Europe et aux États-Unis, la substitution de 10 % de consommation d'essence et de gazole par les biocarburants de 1^{re} génération nécessiterait respectivement de l'ordre de 20 % et de 25 % des terres arables [12].

VI.1.2 Biocarburants de 2^{ème} génération

Les filières de production de biocarburants de 2^{ème} génération utilisent comme matière première la biomasse dite lignocellulosique. Ce sont des végétaux non alimentaires : résidus de bois, déchets agricoles comme les pailles de céréales ou les déchets forestiers, des cultures dédiées à la production d'énergie comme les taillis à courte rotation ou d'autres cultures lignocellulosiques (switchgrass, miscanthus).

En utilisant la plante entière et en valorisant les différents constituants du végétal qui ne sont pas utilisés par ailleurs, les filières de 2^{ème} génération permettent d'augmenter la disponibilité en biocarburants [12].

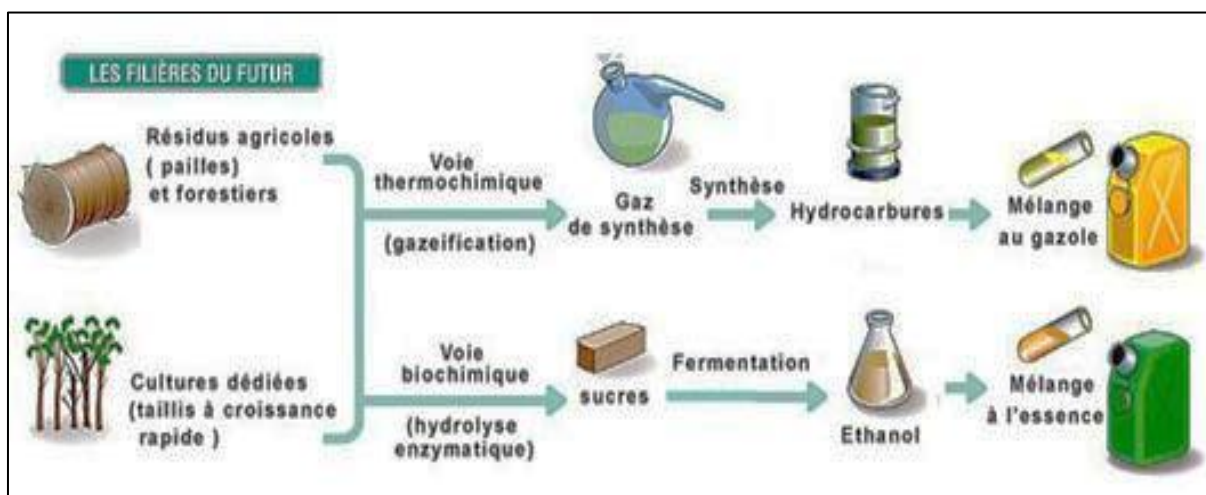


Figure VI.2 : Processus de formulation du biocarburant de 2nd génération.

Toutefois, même si les cultures consacrées à la production de cette nouvelle génération nécessitent moins de surfaces et offrent de meilleurs rendements à l'hectare, il faudra quand même mobiliser des sols et rester attentif à une éventuelle concurrence avec les surfaces agricoles.

La biomasse lignocellulosique nécessite en principe moins de fertilisants, de pesticides et d'eau que les matières premières utilisées pour la 1^{er} génération. Mais la question de l'optimisation des systèmes de production et de la réduction des émissions de gaz à effet de serre se pose pour les futures filières comme pour les filières existantes.

Si on convertit des prairies, voire des forêts qui stockaient des quantités considérables de CO₂, le bilan sera très mauvais. Il faudra donc évaluer l'impact du développement du marché des biocarburants de 2^e génération aux niveaux technique et économique, mais également environnemental, et veiller à ce que ce développement respecte certaines règles [12].

VI.1.3 Biocarburants de 3^{ème} génération : Les algues

La production de biocarburant à partir d'algues en est encore au stade des recherches en laboratoire, mais elle semble prometteuse à plus long terme. Beaucoup de développements se font actuellement autour de la culture, la récolte et l'extraction des huiles d'algues. Suivant leurs caractéristiques et les technologies de conversion considérées, les algues peuvent être transformées en biodiesel, bioéthanol, biogaz, hydrogène, butanol, etc.

La filière de production présentant aujourd'hui le plus d'intérêt est la production de biodiesel à partir de micro-algues riches en lipides, qui peuvent recycler le CO₂ émis par des usines ou des centrales thermiques. Les résultats obtenus en laboratoire laissent espérer des

productivités d'huile par hectare 6 à 60 fois plus importantes que celles obtenues avec les plantes oléagineuses traditionnelles.

D'après les estimations actuelles, les coûts de production sont encore beaucoup plus élevés que ceux des filières de 1^{er} et 2^{ème} génération, ce qui explique que cette solution ne se soit développée que pour des applications à haute valeur ajoutée (cosmétiques, etc.) [12].

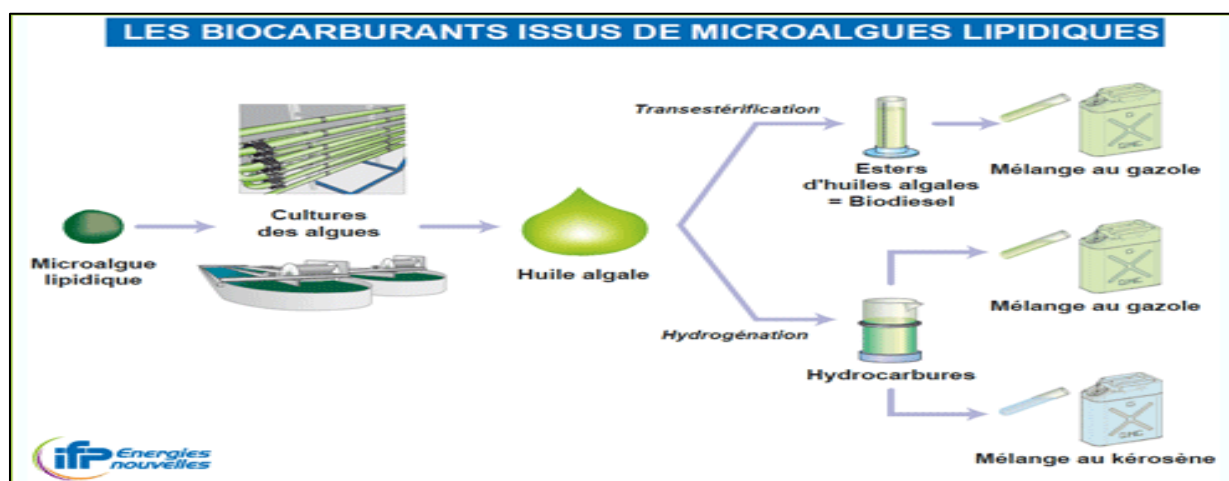


Figure VI.3: Processus de formulation du biocarburant de 3^{ème} génération.

En fait, l'apport des biocarburants est marginal comparé à la demande de carburant : la production mondiale d'éthanol en 2005 était de 36 millions de tonnes répartis comme suit : (L'Amérique du Sud vient en tête avec 37%, l'Amérique du Nord et l'Amérique du centre 36%, l'Asie et l'Europe 15%), pour 1,6 milliards de tonnes d'essence soit 2,5%. En Europe en 2008, les biocarburants (10 Mtep) ont ainsi représenté 3,3% du contenu énergétique des carburants. En 2020 on atteindra peut-être 100 millions de tonnes pour 2,5 milliards de tonnes d'essence si d'ici là il y a encore assez de pétrole soit 4%.

Une 2^{ème} vérité est que, contrairement à ce que disent les laudateurs des pays industrialisés, «le bilan CO₂ n'est pas nul » car il faut compter toute l'énergie nécessaire pour produire par exemple 1 litre d'éthanol [38].

L'objectif est de diversifier les ressources utilisées pour produire des biocarburants, afin d'éviter la compétition avec l'alimentaire. De nombreuses pistes se dégagent à court ou moyen terme :

- la possibilité d'utiliser le Jatropha, huile non alimentaire issue d'une plante non comestible

- de nouvelles filières utilisant des huiles usagées ou des huiles animales. Le potentiel de ce type de conversion, bien que limité, peut s'avérer pertinent dans certains contextes locaux.
- Le biobutanol : Il peut être utilisé en mélange avec l'essence à hauteur de 10 % sans adaptation du moteur. Il présente des propriétés physiques qui permettent de contourner certaines difficultés liées à l'usage de l'éthanol (problèmes liés à la volatilité ou à son agressivité vis-à-vis de certains plastiques utilisés dans l'industrie automobile). Le butanol peut être produit à partir de biomasse par voie biologique mais les rendements sont faibles et les coûts encore élevés.

À plus long terme, les filières dites de 2^{ème} génération valorisant les différents constituants du végétal qui ne sont pas utilisés par ailleurs (la matière lignocellulosique), voire de 3^{ème} génération (algues), offrent un potentiel important pour augmenter la disponibilité en biocarburants.

VI.2 Le bioéthanol

L'éthanol destiné aux moteurs à essence est un alcool produit par fermentation, soit du sucre issu de plantes (betteraves, cannes à sucre), soit de l'amidon issu de céréales (blé, maïs). En Europe, l'éthanol est le plus souvent incorporé à l'essence après transformation en ETBE (Ethyl tertio butyl éther), par réaction de l'éthanol et d'un produit pétrolier, l'isobutène. L'ETBE présente l'avantage de pouvoir être mélangé plus facilement et en plus grande quantité à l'essence [12].

Le bioéthanol est actuellement présent dans toutes les carburantes essences distribuées en France :

- A hauteur de 5% dans le SP95 et le SP98.
- Jusqu'à 10% dans le SP95-E10.
- Jusqu'à 85% dans le superéthanol E85.

L'utilisation de bioéthanol réduit les émissions nettes de gaz à effet de serre de près de 60 % par rapport à l'essence ordinaire.

VI.2.1 Moteurs à éthanol

Les moteurs à éthanol actuels, sont des moteurs à essence légèrement modifiés, notamment au niveau des joints qui sont améliorés pour résister à l'effet corrosif de l'alcool. Les véhicules sont équipés soit de ces moteurs spécifiquement conçus pour l'éthanol, soit de moteurs dit "Flex-Fuel" capables de fonctionner aussi bien à l'essence qu'à l'éthanol [35].

VI.2.2 Différents types de bioéthanol

Il existe plusieurs types de carburants contenant de l'éthanol, la plupart sont des mélanges d'essence et d'éthanol à différentes proportions. On les désigne par la lettre E suivie du pourcentage d'éthanol dans le mélange:

a) SP95-E10

« Le **SP95-E10** le carburant qui contient **jusqu'à 10%** de Bioéthanol, un geste simple pour l'environnement ».

Qu'est-ce que le SP95-E10 ?

Distribué depuis avril 2009, c'est un nouveau carburant sans plomb pouvant contenir jusqu'à 10% de bioéthanol. Le SP95-E10 s'inscrit dans la continuité du SP95 qui contient déjà jusqu'à 5% de bioéthanol.

D'où vient cette appellation E10 ?

E pour Ethanol, 10 pour 10% incorporés dans l'essence. Ce nom reste dans la lignée des essences qui contiennent de l'éthanol. La proportion d'éthanol dans les essences est amenée à augmenter ces prochaines années. Le développement des carburants E15 (15% d'éthanol) et E20 (20% d'éthanol) est déjà à l'étude.

Pourquoi Le SP95-E10 est-il plus écologique ?

Le SP95-E10 a l'avantage de produire moins de CO₂ que l'essence ordinaire car ce carburant contient jusqu'à 10% de bioéthanol et diminue donc d'autant l'utilisation d'énergie fossile.

Qui peut utiliser le SP95-E10 ?

Presque toutes les voitures mises en circulation après l'an 2000 peuvent rouler au SP95-E10, ainsi que de nombreux véhicules d'avant 2000.

Une voiture roulant avec du SP95-E10 consomme-t-elle plus ?

La hausse de la consommation théorique est de 1.7% par rapport au SP95. Cette surconsommation est presque imperceptible par l'automobiliste. Elle représente moins que la surconsommation induite par un filtre à air encrassé (3% de consommation en plus selon les calculs de l'ADEME) ou par des pneus sous-gonflés de 0.5 bar (2.4% en plus) [36].

b) Superéthanol E85

L'E85 est un carburant composé de 65 à 85% de bioéthanol en incorporation directe et d'essence SP 95. Il a été reconnu comme carburant au journal officiel depuis le 1^{er} juin 2006, et la commercialisation est autorisée depuis le 1^{er} janvier 2007. Il a fait l'objet d'une charte de développement fin 2006 [32].

VI.2.3 Production mondiale du bioéthanol

La filière "sucre" est de loin la plus développée dans le monde, principalement au Brésil, où le bioéthanol de canne à sucre couvre 22 % des besoins nationaux en carburant, et aux États-Unis, où plus de 10 % de l'essence contient du bioéthanol à hauteur de 10 % depuis plusieurs années déjà.

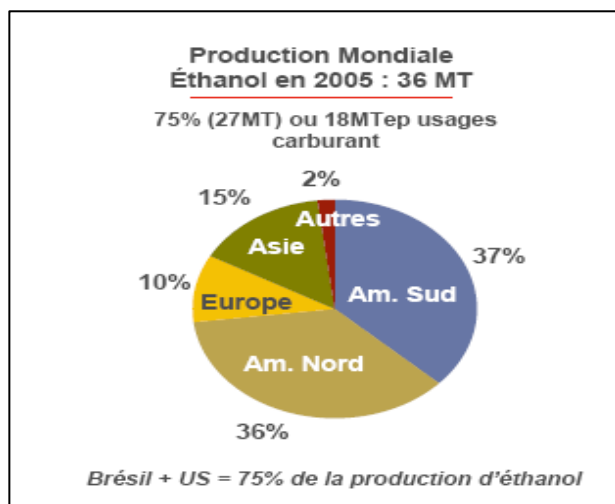


Figure VI.4: Production d'éthanol dans le monde.

Source : CALLAUD V. – TOTAL, Mission biocarburants, 10 Septembre 2007.

Les États-Unis et le Brésil produisaient plus de 16 et 15,5 milliards de litres respectivement en 2005, alors que l'union européenne ne produisait qu'à hauteur de 900 millions de litres en 2004 (le principal producteur étant l'Espagne) [35].

En Algérie, le potentiel forestier actuel est évalué à environ plus de 37 Mtep (Millions de Tonnes équivalent pétrole). Le potentiel récupérable est de l'ordre 3,7 Mtep. Soit un taux de récupération actuel de l'ordre de 10%.

Le potentiel énergétique des déchets urbains et agricoles non recyclés est de 5 millions de tonnes. Ce potentiel représente un gisement de l'ordre de 1.33 millions de Tep/an [41].

Ce fort potentiel en biomasse pouvant servir à la création de base importante pour la formulation d'éthanol, a fait l'objet de plusieurs études ayant des résultats optimistes pour la production de biocarburants à partir des écarts de dattes (déchets de la datte) [37].

VI.3 Influence de l'éthanol sur les propriétés des essences

VI.3.1 Evolution de la densité

La figure VII.5, représente l'évolution de la densité des carburants étudiés en fonction du taux d'éthanol.

La valeur élevée de la densité de l'éthanol par rapport à celles essences conduit à une légère augmentation légèrement celle des différents mélanges. Ce qui influe négativement sur la richesse du mélange et peut se traduire par un manque de puissance accompagné d'une baisse de consommation du mélange par rapport aux essences purs, ou en revanche d'une augmentation de la consommation pour des puissances équivalentes.

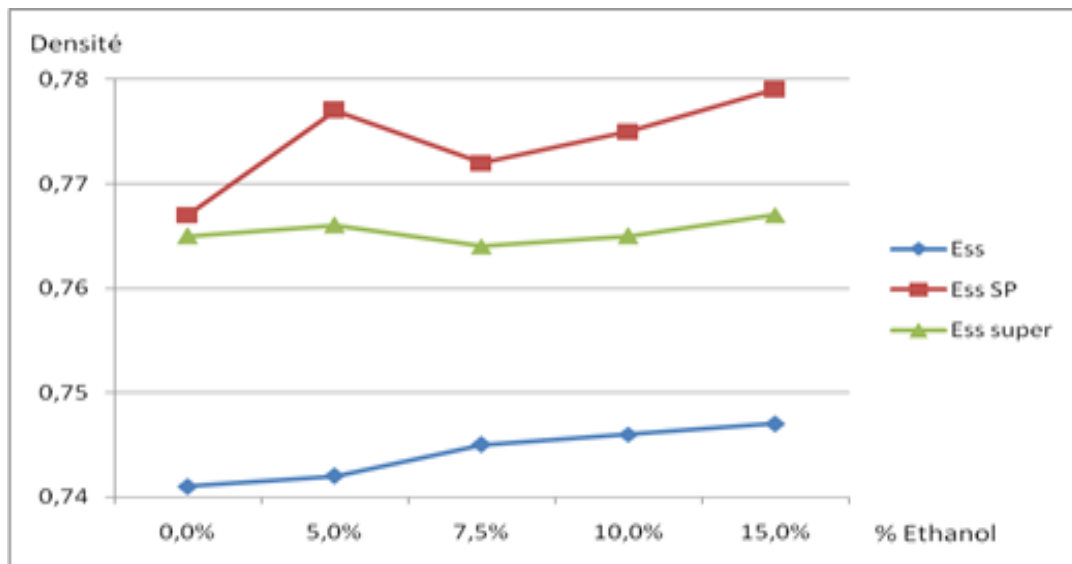


Figure VI.5: Evolution de la densité des mélanges en fonction du pourcentage d'éthanol.

Source : [35].

VI.3.2 Evolution de la TVR

La figure VII.6, résume l'évolution de la TVR en fonction du taux d'éthanol.

La probabilité de formations de bouchon de vapeurs dans les moteurs par les différents mélanges est très réduite du faite que ces derniers respectent la spécification donnée par la norme algérienne en matière de TVR.

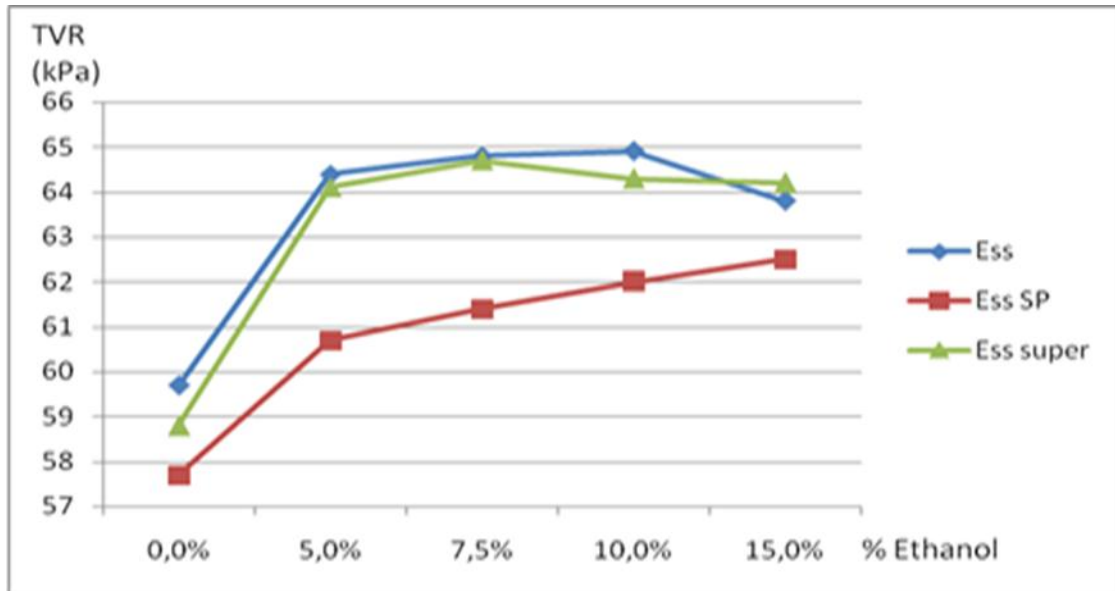


Figure VI.6: Evolution de la TVR des mélanges en fonction du pourcentage d'éthanol.

Source : [35].

VI.3.3 Evolution du NOR (Indice d'octane)

La figure VII.7, résume l'évolution de l'indice d'octane en fonction du taux d'éthanol. L'augmentation de l'indice d'octane nous indique que les mélanges essences-éthanol ont des propriétés antidétonantes meilleures que les essences pures et de ce fait ont un rendement meilleur que celui de l'essence.

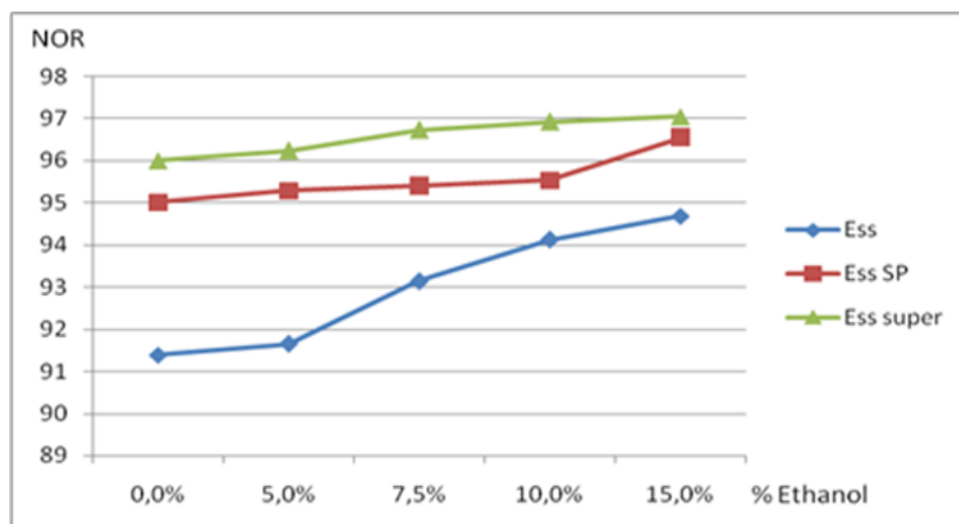


Figure VI.7: Evolution de l'indice d'octane des mélanges en fonction du pourcentage d'éthanol.

Source : [35].

Certaines propriétés de l'éthanol présentent des améliorations intéressantes pour l'utilisation de ce produit comme carburant notamment l'augmentation sensible de l'indice

d'octane qui peut se traduire théoriquement par une meilleure combustion que les essences pures et de ce fait une réduction sensible des émissions en CO_2 .

Par contre, d'autres propriétés, telles que l'augmentation de 8 à 10 % de la TVR des mélanges par rapport aux essences pures mais qui reste à un niveau acceptable par rapport aux normes algériennes, peut toutefois sous certaines conditions climatiques (froid extrême) provoquer des problèmes de démarrage.

Aussi, il faut noter que la baisse du pouvoir calorifique des mélanges de 1 à 2 % en moyenne influera sur la consommation volumique en carburant causant une augmentation de cette dernière.

Il a été aussi constaté que les résultats obtenus rejoignent sensiblement les mêmes aboutissements d'études précédentes portant sur la caractérisation d'un biocarburant constitué d'essence (normal, super et sans plomb) et de différentes concentrations d'éthanol, allant de 2% jusqu'à 10% en volume[25, 39].

VI.4 Comparaison des émissions entre différents types de essence sans plomb

Une mesure des émissions du véhicule échantillon a été réalisée sur la base de trois essais en moyenne pour chaque type de voie (urbain, routier et autoroutier) avec plusieurs essais pour chaque carburant utilisé (essence sans plomb et leur mélange à l'éthanol avec divers pourcentages) pendant environ 10 min pour chaque essai.

sont résumés L'ensemble des résultats d'émissions unitaires sont présentés en unité de masse par unité de distance parcourue (g/km), ces résultats comme suit :

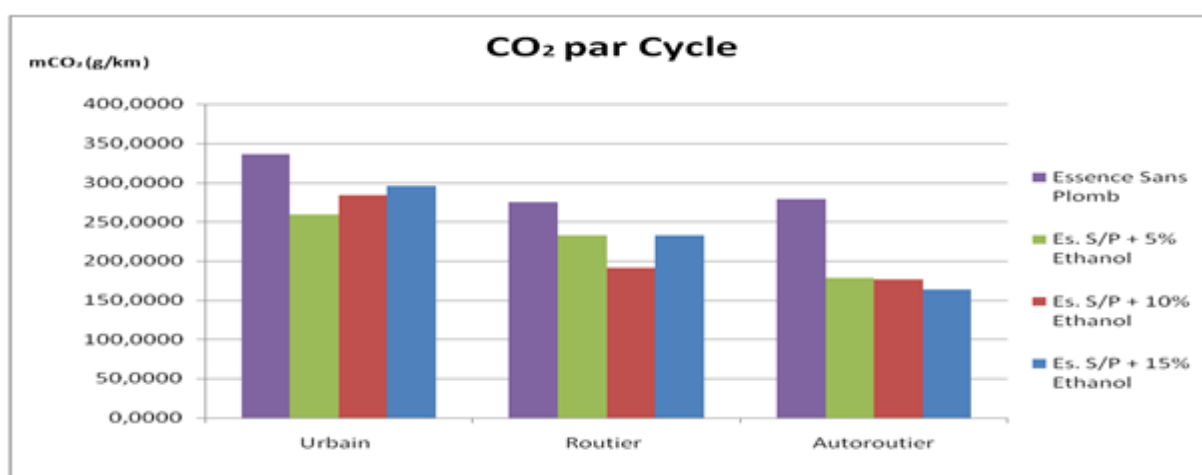


Figure VI.8: Evolution d'émission unitaire mCO_2 (g/km) par cycle de conduite.

Source : [35]

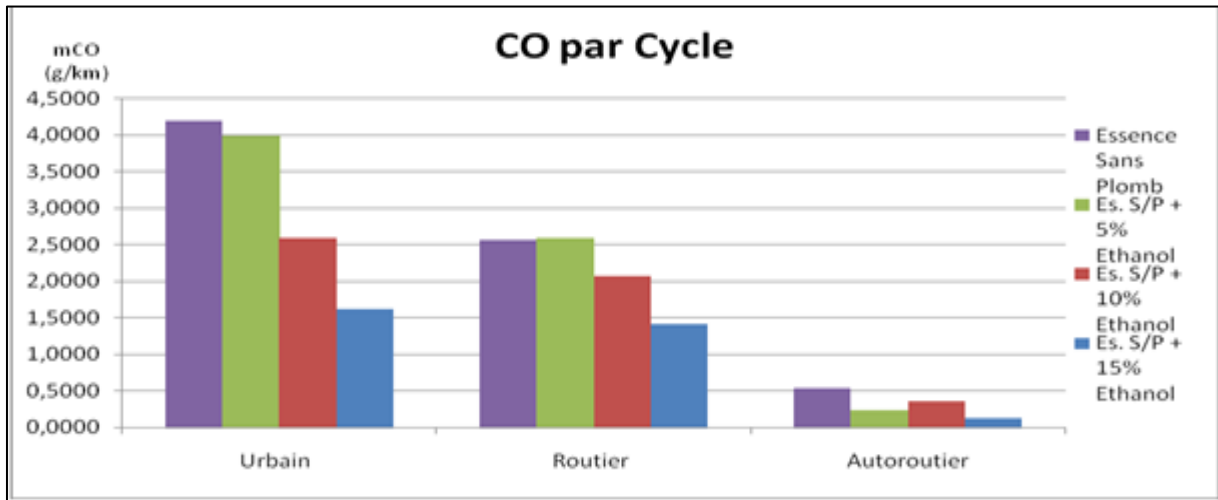


Figure VI.9: Evolution d'émission unitaire mCO (g/km) par cycle de conduite.

Source : [35].

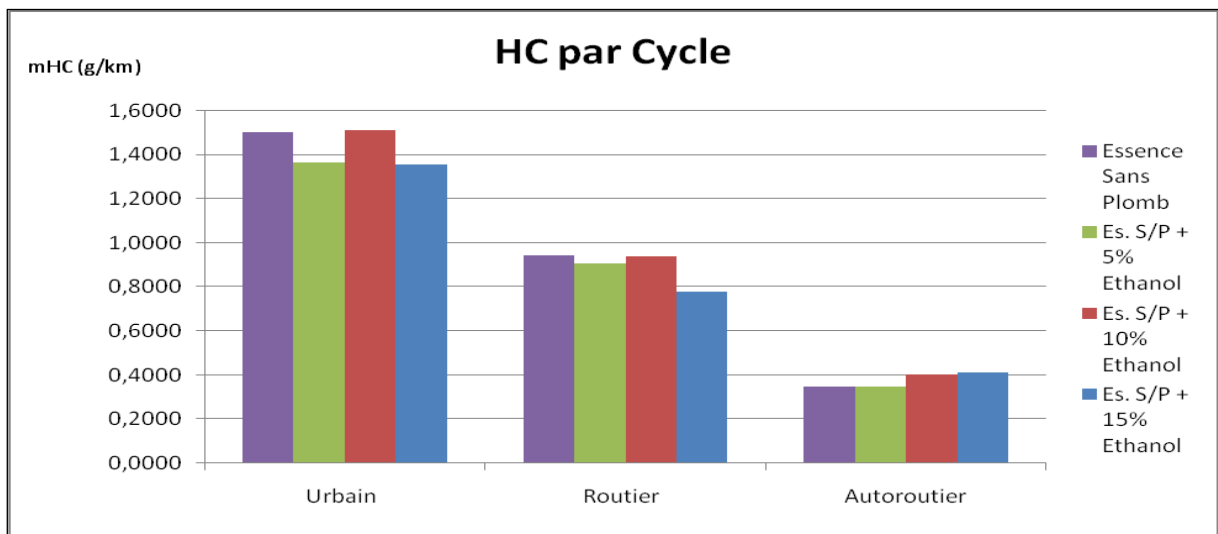


Figure VI.10: Evolution d'émission unitaire mHC (g/km) par cycle de conduite.

Source : [35]

L'addition d'éthanol à l'essence sans plomb semble améliorer considérablement les performances de ce dernier, en effet la combustion des mélanges d'essences sans plomb émettent moins de CO et HC totaux dans l'ensemble [35].

De part son amélioration de l'indice d'octane, l'éthanol est un additif bénéfique en termes de réduction d'émission en CO₂, CO et HC pour les essences sans plomb.

Toutefois, cette caractéristique reste très mitigée, lorsqu'il s'agit d'essence super (plombée), en effet, la dilution du plomb entrainerait une augmentation des aromatiques dans le mélange globale, ce qui augmenterait de fait, les émissions en HC totaux.

Les bioéthanol, donc, sont une solution d'appoint à l'essence sans plomb : en effet leur mode d'utilisation en mélange qui est leurs point fort puisque, contrairement à d'autres carburants alternatifs (GNC, GPL), ils peuvent bénéficier des réseaux actuels de distribution de carburants et être utilisés sans adaptation particulière des véhicules à des mélanges ne dépassant pas 15% [35].

Outre leur capacité à réduire les émissions de polluants, ils réduisent partiellement la dépendance vis-à-vis des énergies fossiles, qui se font de plus en plus rares [35,37].

Aussi, la possibilité de leur production à partir des écarts de dattes en Algérie est effective, on peut dénombrer plusieurs études optimistes allant dans ce sens [17, 33].

Chapitre VII

Plan d'expérience

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

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

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

"Obtenir un maximum d'information par un minimum d'expériences" [38].

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

VII.1 Plan d'expérience

Les plans d'expériences permettent d'organiser au mieux les essais qui accompagnent une recherche scientifique ou des études industrielles. Ils sont applicables à de nombreuses disciplines et à toutes les industries à partir du moment où l'on recherche le lien qui existe entre une grandeur d'intérêt, y , et des variables, x . Il faut penser aux plans d'expériences si l'on s'intéresse à une fonction du type :

$$y = f(x) \quad (1)$$

Il faut suivre des règles mathématiques et adopter une démarche rigoureuse [39].

Il existe de nombreux plans d'expériences adaptés à tous les cas rencontrés par un expérimentateur.

La compréhension de la méthode des plans d'expériences s'appuie sur deux notions essentielles, celle *d'espace expérimental* et celle de *modélisation mathématique* des grandeurs étudiées [39].

VII.1.1 Notion d'espace expérimental

Un expérimentateur qui lance une étude s'intéresse à une grandeur qu'il mesure à chaque essai. Cette grandeur s'appelle la *réponse*, c'est la grandeur d'intérêt. La valeur de cette grandeur dépend de plusieurs variables. Au lieu du terme «variable» on utilisera le mot *facteur*. La réponse dépend donc de un ou de plusieurs facteurs. Le premier facteur peut être

représenté par un axe gradué et orienté **Figure VIII.1**. La valeur donnée à un facteur pour réaliser un essai est appelée *niveau*. Lorsqu'on étudie l'influence d'un facteur, en général, on limite ses variations entre deux bornes. La borne inférieure est le *niveau bas*. La borne supérieure est le *niveau haut*.

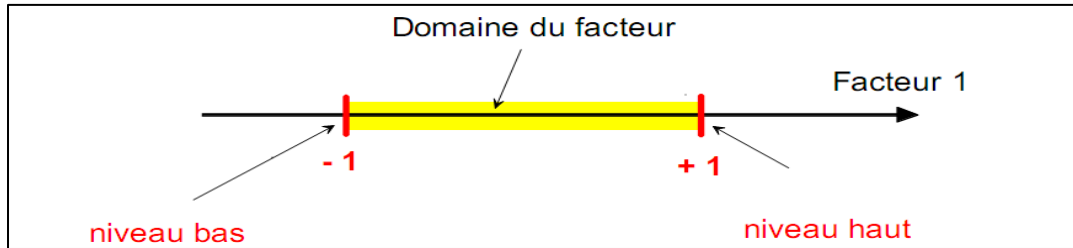


Figure VIII.1 : Le domaine de variation du facteur.

S'il y a un second facteur, il est représenté, lui aussi, par un axe gradué et orienté. Ce second axe est disposé orthogonalement au premier. On obtient ainsi un repère cartésien qui définit un espace euclidien à deux dimensions. Cet espace est appelé *l'espace expérimental*.

Le niveau x_1 du facteur 1 et le niveau x_2 du facteur 2 peuvent être considérés comme les coordonnées d'un point de l'espace expérimental. Une expérience donnée est alors représentée par un point dans ce système d'axes.

Un plan d'expériences est représenté par un ensemble de points expérimentaux. Le regroupement des domaines des facteurs définit le «*domaine d'étude*». Ce domaine d'étude est la zone de l'espace expérimental choisie par l'expérimentateur pour faire ses essais. Une étude, c'est-à-dire plusieurs expériences bien définies, est représentée par des points répartis dans le domaine d'étude **Figure VIII.2**. Cette façon de représenter une expérimentation par des points dans un espace cartésien est une représentation géométrique de l'étude.

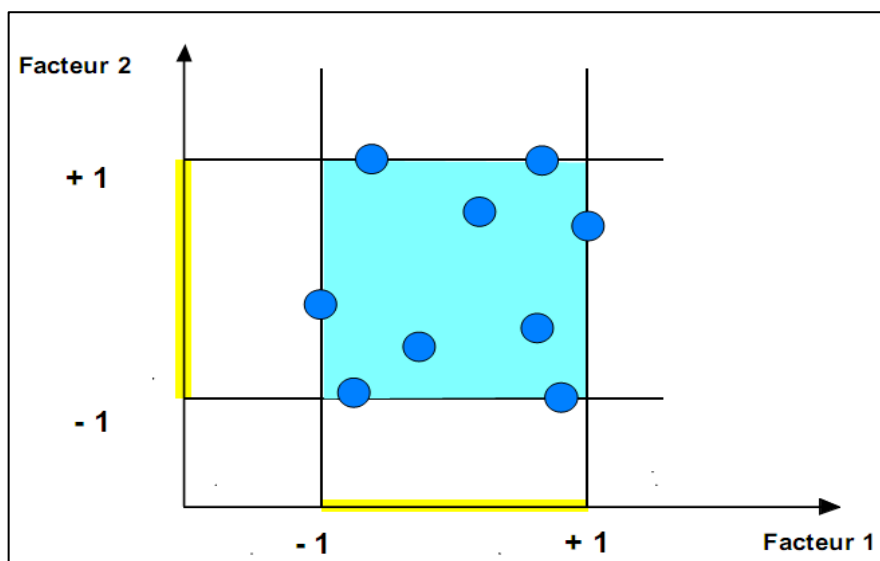


Figure VIII.2 : Les points expérimentaux représentés dans le domaine d'étude.

VII.1.2 Notion de surface de réponse

Les niveaux x_i représentent les coordonnées d'un point expérimental et y est la valeur de la réponse en ce point. On définit un axe orthogonal à l'espace expérimental et on l'attribue à la réponse. La représentation géométrique du plan d'expériences et de la réponse nécessite un espace ayant une dimension de plus que l'espace expérimental ($k+1$). Un plan à deux facteurs ($k=2$) utilise un espace à trois dimensions ($k+1=3$) pour être représenté. A chaque point du domaine d'étude correspond une réponse. A l'ensemble de tous les points du domaine d'étude correspond un ensemble de réponses qui se localisent sur une surface appelée **la surface de réponse** **Figure VIII.3**. Le nombre et de l'emplacement des points d'expériences est le problème fondamental des plans d'expériences. On cherche à obtenir la meilleure précision possible sur la surface de réponse tout en limitant le nombre d'expériences.

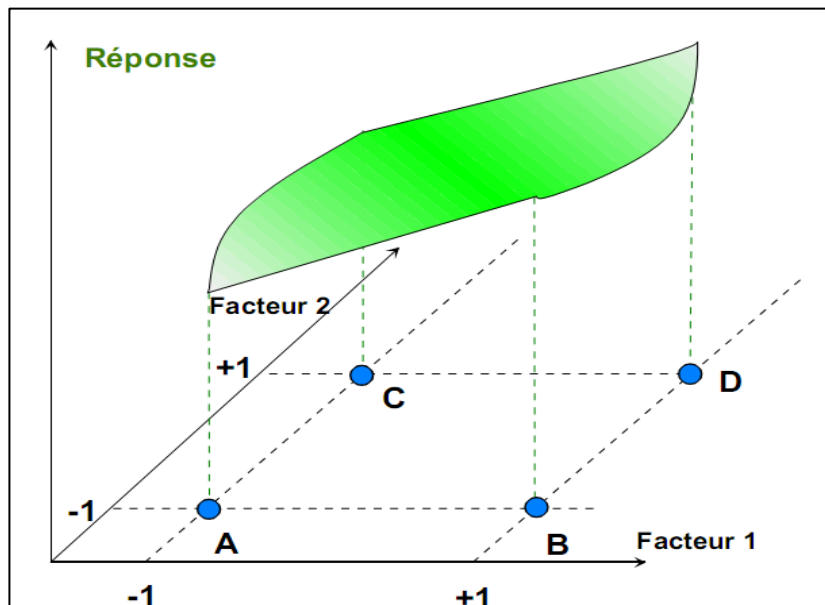


Figure VIII.3 : Les réponses associées aux points du domaine d'étude forment la surface de réponse.

VII.1.3 Notion de modélisation mathématique

On choisit a priori une fonction mathématique qui relie la réponse aux facteurs. On prend un développement limité de la série de Taylor-Mac Laurin. Les dérivées sont supposées constantes et le développement prend la forme d'un polynôme de degré plus ou moins élevé :

$$y = a_0 + \sum a_i x_i + \sum a_{ij} x_i x_j + \dots + \sum a_{ii} x_i^2 + a_{ij\dots z} x_i x_j \dots x_z \quad (2)$$

Où

- y est la réponse ou la grandeur d'intérêt. Elle est mesurée au cours de l'expérimentation et elle est obtenue avec une précision donnée.
- x_i : représente le niveau attribué au facteur i par l'expérimentateur pour réaliser un essai. Cette valeur est parfaitement connue. On suppose même que ce niveau est déterminé sans erreur (hypothèse classique de la régression).
- a_0, a_i, a_{ij}, a_j : sont les coefficients du modèle mathématique adopté a priori. Ils ne sont pas connus et doivent être calculés à partir des résultats des expériences.

L'intérêt de modéliser la réponse par un polynôme est de pouvoir calculer ensuite toutes les réponses du domaine d'étude sans être obligé de faire les expériences [39].

VII.2 Plan de mélanges :

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

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

VII.2.1 Type de mélanges

Tous les mélanges sont soumis à la contrainte fondamentale, cependant il arrive très souvent dans la pratique que les constituants eux-mêmes doivent varier entre une limite minimale et une limite maximale selon la présence de ces limites les plans de mélange ont été classé en 5 types nous allons aborder que les 3 premiers types, car les deux derniers ne rentrent pas dans le cadre de notre étude [39].

VII.2.1.1 Mélange de type I

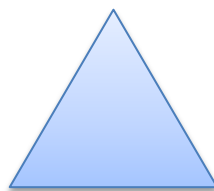
Tous les facteurs de mélange sont de domaines $0 \leq X_i \leq 1$ en fin de compte dans les mélanges de type I ne procèdent ni de limite supérieure.

Le domaine

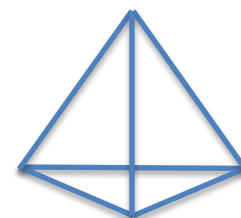
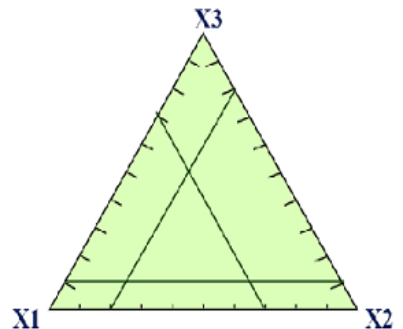
Tétraèdre régulier dont les sommets sont les substances pures :



K=2



K=3



K=4

Plans possibles

- Plan simplexe centroïde.
- Réseau simplexe (ou "simplex lattice design").

VII.2.1.2 Mélange de type II

Au moins, un des facteurs de mélanges procède une limite inférieure $\neq 0$ donc le domaine est de la forme domaines

$$L_i = X_i = 1$$

Quand les proportions des constituants sont soumises à des contraintes inférieures, le domaine expérimental est un tétraèdre et les plans de mélange classiques peuvent être utilisés après transformation [38,39].

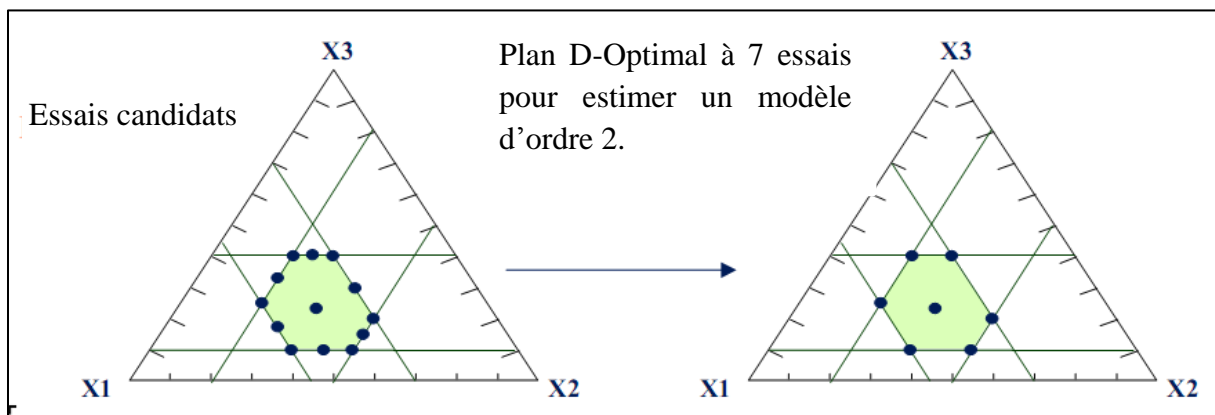
Transformation : $\mathbf{X}_i = \mathbf{L}_i + (\mathbf{1}-\mathbf{L}) \mathbf{Z}_i$ avec $\mathbf{L} = \mathbf{L}_1 + \mathbf{L}_2 + \dots + \mathbf{L}_k$

VII.2.1.3 Mélange de type III

Pour ce type de mélange les facteurs de mélange sont définis par des domaines de la forme $L_i \leq X_i \leq U_i$ c'est-à-dire qu'il possède une limite max e min au même temps. Quand les proportions des constituants sont soumises à des contraintes inférieures et supérieures, le domaine expérimental est un polyèdre irrégulier et les plans de mélange classiques ne peuvent plus être utilisés [38,39].

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

- Générer un ensemble de m essais "candidats"
- Sommets de polyèdre
- Milieux des arêtes et des faces
- Centre du polyèdre
- Choix de n essais dans les m par un algorithme de D-Optimalité [39].



IV.3 Le plan D optimal

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

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

Le principal problème rencontré avec les mélanges de type III est qu'il y ait incohérences des contraintes. Dans la figure ci-dessous nous voyons que tous les points qui se trouvent entre la limite supérieure de A (pointillés rouges) et l'intersection des limites

supérieures de B et C (A*pointillés verts) ne sont pas cohérents. Et donc pour corriger ces incohérences la démarche est la suivante :

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

$$R_a = I \sum a_i \quad (3)$$

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

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

Il y a **compatibilité** :

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

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

$$b_i' = R_a + a_i \quad (5)$$

$$a_i' = b_i - R_a \quad (6)$$

Les contraintes expérimentales ne permettent pas toujours d'être dans les conditions idéales des plans d'expériences. Par exemple, les réglages de l'appareil ne permettent pas d'atteindre les niveaux préconisés par la théorie ou des combinaisons de niveaux peuvent se révéler dangereuses : réaction explosive pour les chimistes, concentration toxique pour les médecins, etc. Dans cette situation, il est extrêmement commode d'utiliser les plans D-optimaux. Le choix de l'emplacement des points expérimentaux nécessite alors un logiciel de plans d'expériences. Il suffit de préciser le nombre d'expériences que l'on désire effectuer et le modèle a priori. Le logiciel calcule alors, grâce à un algorithme d'échange, le plan le mieux adapté à l'étude [38].

b) Définit le modèle mathématique

Utiliser pour faire ces prévisions. Puis, il utilise un logiciel pour calculer le nombre de sommets extrêmes, le nombre d'arrêtes et le nombre de face. Il calcule les coordonnées de tous les points expérimentaux possibles. Ce sont les points candidats [38].

c) **Définis le nombre d'essais souhaité ;**

d) Lance le calcul de l'algorithme du déterminant maximal. A la fin du calcul, l'expérimentateur est capable, avant de réaliser le premier essai, de relier le nombre et l'emplacement des points expérimentaux à la précision des réponses qu'il calculera avec le modèle mathématique prédictif. S'il n'est pas satisfait, il recommence le calcul avec un nombre d'essais plus grand [38].

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

$$Diag V(\vec{b}) = \sigma_r^2 Diag (X^t X)^{-1} \quad (8)$$

Relation dans laquelle :

σ_r^2 : est la variance des résidus ;

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

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

Au cours du calcul, les éléments de la matrice de dispersion sont divisés par le déterminant de $X^t X$. On a donc intérêt à avoir le plus grand déterminant possible pour diminuer ces éléments et ainsi réduire la variance des coefficients du modèle mathématique [39].

PARTIE EXPERIMENTALE

Chapitre VIII

Formulation des essences SP95-E10

VIII.1 Introduction à la formulation

La formulation des essences est l'ensemble des opérations qui consistent à mélanger différentes bases issues du raffinage pour obtenir, en quantités suffisantes, un produit final conforme aux spécifications requises. Parmi celles-ci, les plus contraignantes concernent essentiellement les critères de volatilité (pression de vapeur, courbe de distillation) et les indices d'octane (NOR et MON).

Pour ce faire, nous avons utilisé des bases disponibles au niveau de la raffinerie de Skikda, ces bases sont :

- **Platformat** : la coupe Platformat est issue de l'unité de platforming. C'est la base la plus importante, car elle présente les mêmes propriétés qu'un super carburant, avec un coût de production élevé.
- **Coupe « n-pentane »** : contrairement à sa dénomination, ce n'est pas un corps pur, mais une coupe où le n-pentane serait majoritaire, cette coupe est extraite du reformat pour éviter la présence de légers en grande quantité.
- **Coupe « Toluène »** : c'est une coupe riche en toluène et provient principalement de la conversion catalytique du pétrole, de l'aromatization des hydrocarbures aliphatiques et des fours de cokerie.
- **Naphta A** : La fraction naphta possède des propriétés similaires à celles de l'essence pour tout ce qui est: densité, TVR (Tension de vapeur REID), % en soufre, distillation ASTM, cependant son indice d'octane est médiocre et de ce fait il ne peut être considéré comme essence.
- **Reformat lourd** : Ce produit est issu du reforming catalytique, le reformat est la seule base qui peut être produite en quantités suffisantes et qui satisfait aux normes en NOR et NOM, le reformat est essentiellement constitué d'aromatiques (70%) ayant moins de 10 atomes de carbone.

Nous avons procédé à la préparation des mélanges avec ces bases en y introduisant un nouveau produit qui est l'éthanol et dont la contribution volumique est de 10%. Cette combinaison ou formulation nous a permis d'obtenir des essences SP95-E10.

Les caractéristiques qu'il convient de prendre en considération pour procéder aux mélanges sont essentiellement:

La densité, la TVR (pression de vapeur Reid), la distillation ASTM D86 et l'indice d'octane.

Mais le raffineur s'intéressera tout particulièrement à deux paramètres:

- la pression de vapeur;
- l'indice d'octane recherché (NOR).

L'expérience montre en effet que, parmi les différentes spécifications requises, celles relatives au NOR et à la TVR sont les plus difficiles à atteindre, aussi bien sur le plan technique qu'économique.

On cherchera donc à minimiser la contribution des bases de raffinerie trop volatiles et/ou de NOR faibles.

Dans cette partie expérimentale, nous avons élaboré une démarche qui va nous permettre au fil des étapes de formuler une essence (obtenir la contribution de chaque base qui composera notre l'essence), qui doit obéir aux spécifications internationales les plus récentes dans la mesure du possible. Mais, il faut se mettre à l'évidence que la gamme des bases disponibles à notre niveau n'est pas très variée.

L'objectif final de notre étude sera de donner la composition des meilleures essences, c'est-à-dire la composition des mélanges optimaux. Pour y arriver, nous suivrons les étapes suivantes :

a) Caractérisation des différentes bases

Les bases choisies vont faire l'objet d'une caractérisation afin de nous permettre d'obtenir des informations sur la formulation, ainsi le domaine de variation de ces concentrations sera déterminé.

b) Mise en œuvre d'un plan d'expérience

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

- Un nombre d'expériences minimum (pas de tâtonnement) ;
- Possibilité de modélisation des propriétés des essences (la densité, TVR et NOR) ;
- Possibilité d'optimiser le modèle.

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

c) Formulation des essences obtenues à partir d'un plan d'expériences

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

d) Caractérisation des essences obtenues

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

e) Modélisation des propriétés

Les informations obtenues par la caractérisation des essences vont servir à la détermination de nouveaux modèles grâce à des méthodes mathématiques de régressions fournies par le logiciel « Design expert[®] 7.0 ».

f) Optimisation du modèle

Dans cette partie, nous avons utilisé le logiciel « Design expert[®] 7.0 » pour trouver la composition volumique de chaque mélange tout en respectant les spécifications de la densité, TVR et NOR.

VIII.2 Caractérisation des bases utilisées pour la formulation des essences

Nous avons effectué la caractérisation des bases disponibles au laboratoire avec des essais normalisés (voir annexe Mode Opératoire). Ces résultats nous donnent une indication sur les propriétés, et nous ont permis de fixer les limites minimales et maximales de contribution de chacune des bases lors de la formulation.

Tableau VIII.1: Caractéristiques des différentes bases pour essences

		Platformat	Toluène	Naphta A	n-Pentane	Reformat lourd	Ethanol
d_4^{15}		0,8048	0,8308	0,6649	0,6620	0,8715	0,7935
n_4^{20}		1,4588	1,4726	1,3766	1,3777	1,4562	1,3613
T.V.R (kPa)		23,9	6,7	91,9	91,9	2,5	15,1
NOR clair		98	107.8	71.1	78.8	108	125
DISTILLATION ASTM D86	% V distillé	T (°C)	T (°C)	T (°C)	T (°C)	T (°C)	T _{eb} =77,6 °C
	PI	48,3	111,9	28,3	29,9	144,0	
	5	76,7	113,5	39,8	38,9	146,7	
	10	87,0	113,7	42,4	41,2	146,8	
	50	135,5	116,2	57,6	55,4	151,3	
	70	150,9	118,9	67,7	65,5	156,3	
	90	170,9	128,0	83,3	82,4	168,9	
	PF	200,0	136,3	102,0	100,2	210,0	
Analyse chromatographique (*)	n-Paraffines	10.0%	4.6%	49.3%	46.7%	1.0%	-
	Isoparaffins	21.4%	16.1%	36.2%	39.9%	10.0%	
	Oléfines	1.0%	0.00%	00.0%	0.08%	0.06%	
	Naphtènes	6.3%	3.2%	12.2%	11.0%	18.4%	
	Aromatiques	61.2%	75.7%	2.3%	2.1%	70.5%	

(*) Voir l'analyse chromatographique plus détaillée dans l'ANNEXE VII

VIII.3 Les courbes de distillation ASTM D86 des bases utilisées pour la formulation

La courbe de distillation représente l'évolution de la fraction distillée en volume, en fonction de la température à pression atmosphérique dans un appareillage normalisée.

Les résultats de la distillation ASTM D86 sont rapportés sur les Figures suivantes :

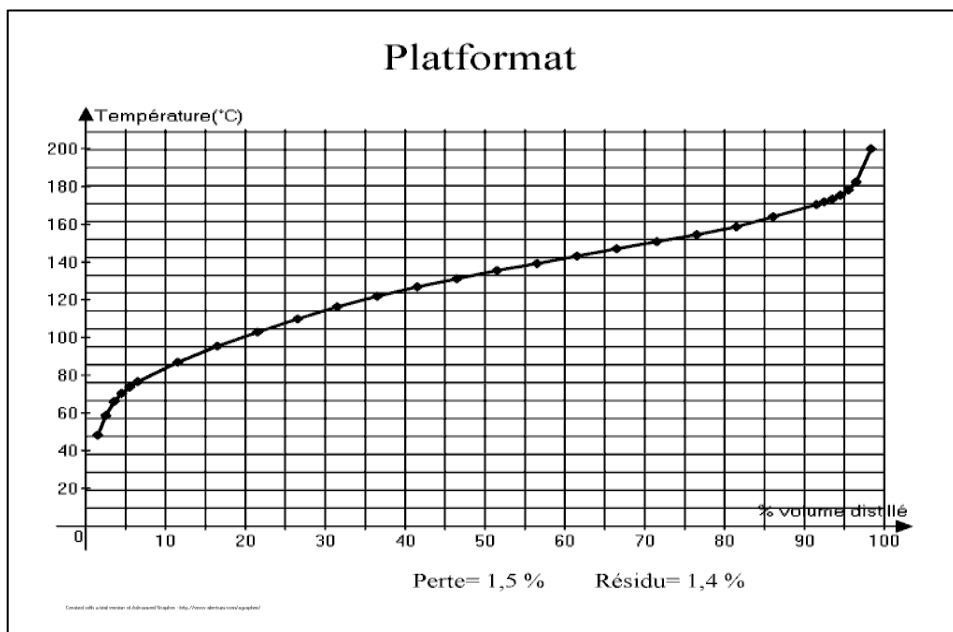


Figure VIII.2: courbe de distillation ASTM D86 du Platformat

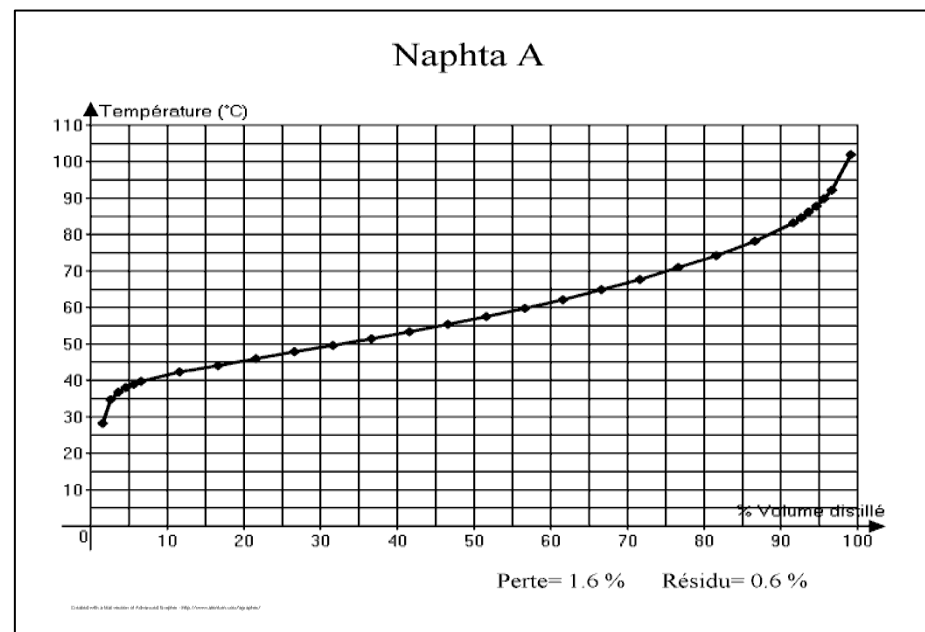


Figure VIII.1: courbe de distillation ASTM D86 du Naphta A

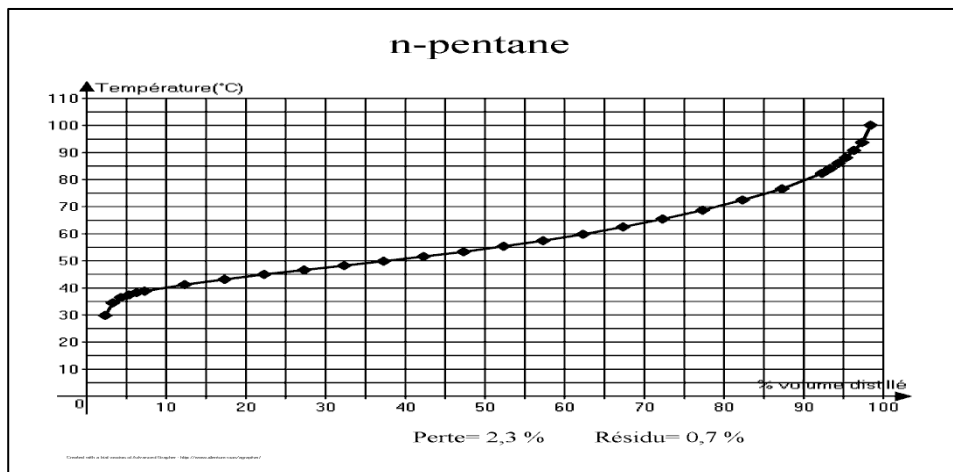


Figure VIII.3: Courbe de distillation ASTM D86 du n-Pentane.

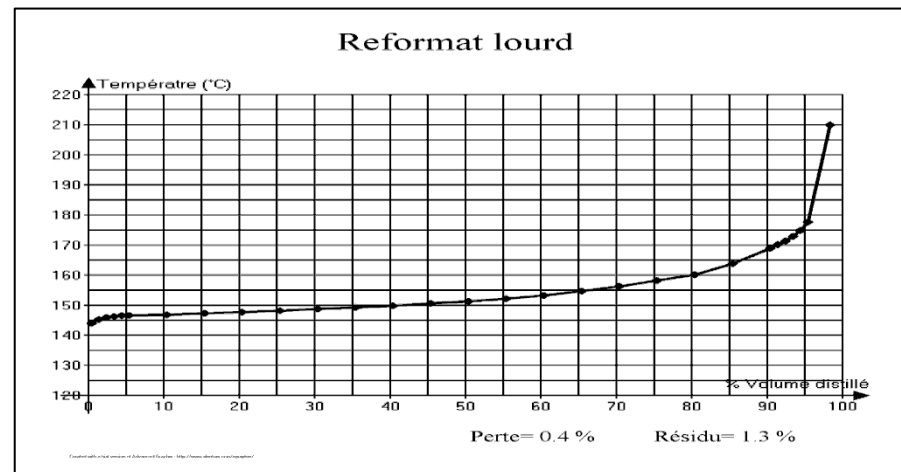


Figure VIII.5: Courbe de distillation ASTM D86 du Reformat lourd.

Nous remarquons que les courbes de distillation ASTM D86 des coupes Naphta, Platformat et n-Pentane sont similaires aux courbes ASTM D86 des essences.

Ces résultats nous conduisent à valoriser davantage ces coupes en augmentant leurs contributions dans la formulation de notre essence.

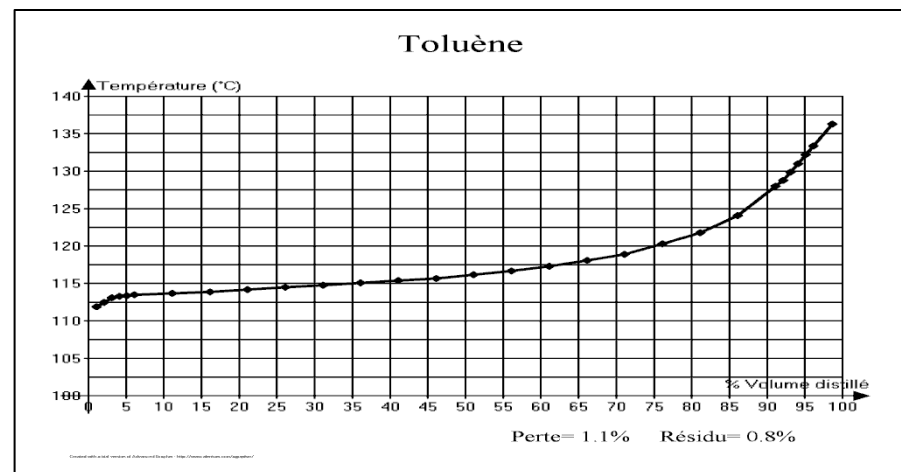


Figure VIII.4: Courbe de distillation ASTM D86 du Toluène.

VIII.3 Présentation des données de la raffinerie de Skikda

Tableau VIII.2 : Les données de la raffinerie de Skikda.

Désignation	Production (TM/J)	Composition moyenne		
		Essence Sans Plomb	Essence Super à 0.15 gr/L	Essence Normale à 0.15 gr/L
Butane	1391	3,52%	5,81%	2,50%
Iso-Pentane	251	4,79%	5,26%	5,00%
N-Pentane	190	3,52%	3,88%	3,71%
Toluene	570	7,89%	8,68%	8,31%
Raffinat	0	0,00%	0,00%	0,00%
Aromatique lourd	0	0,00%	0,00%	0,00%
Platformat	2976	43,66%	48,01%	45,94%
Naphta A "U10"	1802	14,08%	5,17%	8,62%
Naphta A "U11"	2036	0,00%	0,00%	0,00%
Naphta B "U10"	3485	0,00%	0,00%	0,00%
Reformat léger	608	0,00%	10,80%	25,92%
Reformat lourd	837	22,54%	12,39%	0,00%
Essence Super sans Plomb	2946			
Essence Normale	977			
Essence Super Etylée	1500			
Total Essences	5422			

Source : SONATRACH/ NAFTEC (*Raffinerie de Skikda*) 2011. « Plus de détails, voir annexe IV ».

Ce Bilan nous a permis de fixer les contributions maximales et minimales de chaque base pour la formulation de carburants SP95 E10 selon la capacité de production de la raffinerie de Skikda.

Tableau VIII.3 : contribution volumique des bases dans le mélange

bases disponibles	Platformat	Naphta A	Reformat Lourd	Coupe 'Toluène'	Coupe 'n-Pentane'
Teneur maximale (% vol)	45	25	20	8	5

VIII.4 Détermination des limites de variation des concentrations des bases dans la formulation

Après avoir fixé les maximums selon les données de la raffinerie, nous avons procédé à la détermination des limites de variation des contributions de chaque base dans le mélange, et ce grâce aux données collectées au cours de la caractérisation.

Ces intervalles vont être choisis en fonction de la disponibilité du produit (base), sa contribution dans la valeur de densité, de la tension de vapeur et de l'indice d'octane dans le produit final.

Les limites fixées pour le produit final qui est l'essence sans plomb SP95-E10, sont basées sur les spécifications actuelles des essences en matière de:

- $0.72 < \text{Densité} < 0.78$
- $\text{TVR} < 65 \text{ kPa}$
- $\text{NO} \geq 95$

Pour y arriver nous avons proposé plusieurs scénarios, et nous avons choisi le meilleur (voir ANNEXE V) qui nous a permis d'obtenir les résultats représentés dans le tableau ci-dessous.

Tableau VIII.4 : limites des concentrations des bases pour la formulation.

	Coupe 'Toluène'	Platformat	Naphta	Reformat lourd	Coupe 'n-Pentane'	Ethanol
Teneur MIN(% vol)	0,0%	40,0%	17,0%	10,0%	3,0%	10,0%
Teneur MAX(% vol)	8,0%	45,0%	25,0%	15,0%	5,0%	10,0%

VIII.5 Contraintes de densités, TVR et NOR

Nous appellerons A, B, C, D, E, F les concentrations respectives du: Toluène, Platformat, Naphta, Reformat Lourd, n-Pentane et Ethanol.

a) Contrainte de la densité

$$0,7200 < 0,8308 * A + 0,8048 * B + 0,6649 * C + 0,8715 * D + 0,6608 * E + 0,7935 * F < 0,7800 \quad (\text{VIII.1})$$

b) Contrainte de la TVR

$$45 < 6,7 * A + 23,9 * B + 91,9 * C + 2,5 * D + 91,9 * E + 15,1 * F < 65 \quad (\text{VIII.2})$$

c) Contrainte de NOR

$$95 < 107,8 * A + 98 * B + 71,1 * C + 108 * D + 78,8 * E + 125 * F < 98 \quad (\text{VIII.3})$$

VIII.6 Mise en œuvre du plan d'expérience

Avant de procéder aux mélanges proprement dits, nous avons eu recours au plan d'expériences qui régit le logiciel « design expert[®] 7.0 ».

Toutes les contraintes déterminées précédemment sont introduites dans le logiciel, les limites de contribution de chaque base ainsi que les contraintes sur les paramètres densité, TVR et NOR.

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

Tableau VIII.5: le plan D-optimal

Mélange	Coupe 'Toluène'	Platformat	Naphta	Reformat lourd	Coupe 'n-Pentane'	Ethanol
1	0,070	0,450	0,210	0,140	0,030	0,100
2	0,080	0,450	0,195	0,125	0,050	0,100
3	0,055	0,450	0,195	0,150	0,050	0,100
4	0,055	0,425	0,220	0,150	0,050	0,100
5	0,070	0,450	0,250	0,100	0,030	0,100
6	0,040	0,450	0,210	0,150	0,050	0,100
7	-00,00	0,450	0,250	0,150	0,050	0,100
8	0,080	0,400	0,220	0,150	0,050	0,100
9	0,020	0,450	0,250	0,150	0,030	0,100
10	0,080	0,450	0,220	0,100	0,050	0,100
11	0,080	0,425	0,195	0,150	0,050	0,100
12	0,080	0,450	0,195	0,125	0,050	0,100
13	0,020	0,450	0,250	0,150	0,030	0,100
14	0,025	0,425	0,250	0,150	0,050	0,100
15	0,075	0,400	0,245	0,150	0,030	0,100
16	-00,00	0,450	0,250	0,150	0,050	0,100
17	0,070	0,450	0,210	0,140	0,030	0,100
18	0,080	0,450	0,190	0,150	0,030	0,100
19	0,057	0,425	0,227	0,150	0,040	0,100
20	0,058	0,450	0,227	0,125	0,040	0,100
21	0,040	0,450	0,210	0,150	0,050	0,100
22	0,080	0,420	0,250	0,120	0,030	0,100
23	0,080	0,450	0,170	0,150	0,050	0,100
24	0,050	0,400	0,250	0,150	0,050	0,100
25	0,025	0,450	0,250	0,125	0,050	0,100

Sur la base des résultats obtenus par le logiciel, nous avons préparé les 25 mélanges.

VIII.7 Elaboration des mélanges retenus

Nous avons travaillé sur un volume total de 1000 ml par mélange, nous en prélevons 500 ml pour la mesure de l'indice d'octane (NOR) par le moteur C.F.R.

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

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

Tableau VIII.6 : écarts induit par les instruments de mesure du volume

Produit	Incertitude
Platformat	±4 mL
Naphta	±2 mL
Reformat lourd	±1 mL
Coupe 'Toluene'	±1 mL
Coupe 'n-Pentane'	±1 mL
Ethanol	±1 mL

Nous avons utilisé deux éprouvettes :

- une éprouvette de 250 mL (incertitude ± 2 mL) ;
- et une éprouvette de 100 mL (incertitude ± 1 mL).

Les incertitudes sur les valeurs de densité et de TVR sont de l'ordre de :

- 1) ± 0,0091 pour la densité ;
- 2) ± 0,7 kPa pour la TVR.

VIII.8 Caractérisation des mélanges élaborés

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

VIII.8.1 Densité

L'appareillage utilisé à cet effet est un densimètre électronique à tube en U oscillant avec les caractéristiques suivantes :

- **Marque de l'appareillage :** ANTON PAAR
- **Référence normative de l'essai :** ASTM D 4052-96 / ISO 12185-96

- **Appareillage**

- Oscillateur mécanique en U ;
- Un thermostat intégré, capable de régler la température de la cellule à $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$;
- Bain à circulation à température constante ;
- Une cellule de mesure en verre ;
- Une pompe à air incorporée ;
- Une lampe ;
- Une table de bord pour accéder aux paramètres de calibration et de mesures ;
- Des petits écrans d'affichage de température et de densité ;
- Une seringue en plastique hypodermique de 2 cm^3 pour l'injection de l'échantillon.

- **Méthode d'échantillonnage**

Les échantillons doivent être manipulés de façon à minimiser les pertes des fractions légères :

- Produits volatils à conserver au froid afin d'éviter toute perte de composants légers de l'échantillon.



Figure IX.6 : L'appareil de détermination de densité.

- **Résultats et discussion**

Nous donnons dans le tableau ci-dessous les valeurs mesurées et les valeurs calculées

Tableau VIII.7: Valeurs de densités mesurées et calculées par différentes méthodes des 25 mélanges retenus :

Mélange	Densité mesurée	Densité calculé à partir de corrélation d'additivité	Densité évaluée à partir du modèle *
1	0,7814	0,7811	0,7817
2	0,7819	0,7796	0,7809
3	0,7745	0,7806	0,7808
4	0,7772	0,7771	0,7768
5	0,7749	0,7729	0,7745
6	0,778	0,7781	0,7781
7	0,7673	0,7715	0,7707
8	0,7759	0,7778	0,7774
9	0,7721	0,7749	0,7744
10	0,7693	0,7744	0,7764
11	0,7806	0,7813	0,7814
12	0,7798	0,7796	0,7809
13	0,7755	0,7749	0,7744
14	0,765	0,7722	0,7713
15	0,7771	0,7770	0,7765
16	0,7711	0,7715	0,7707
17	0,7815	0,7811	0,7817
18	0,7853	0,7849	0,7853
19	0,7781	0,7768	0,7764
20	0,7757	0,7760	0,7768
21	0,7791	0,7781	0,7781
22	0,7758	0,7745	0,7751
23	0,7862	0,7848	0,7854
24	0,7722	0,7728	0,7719
25		0,7705	0,7708
L'erreur moyenne relative		0.22%	0.21%

(*) : Voir **chapitre IX** : Modélisation et optimisation

Nous constatons que l'erreur moyenne relative est très faible, par conséquent nous pouvons utiliser ces modèles pour prévoir la densité d'un mélange quelconque.

Nous avons utilisé la corrélation d'additivité simple suivante pour le calcul de la densité d'un mélange :

$$D_4^{15} \text{ melange} = \frac{\sum_i x_i \cdot d_i}{\sum_i x_i} \quad (\text{VIII.4})$$

D_4^{15} : Densité du mélange à 15°C / eau à 4°C

Nous donnons par la figure suivante l'évolution de la densité calculée par corrélation d'additivité en fonction de la densité mesurée

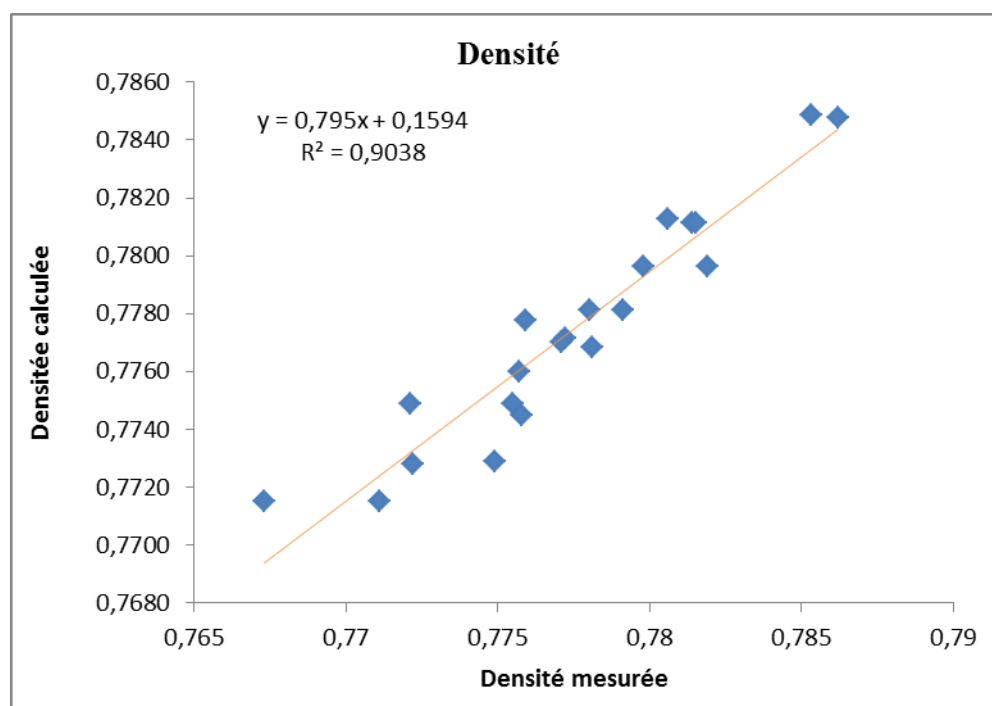


Figure VIII.7 : densité calculée par corrélation en fonction de la densité mesurée

VIII.8.2 Tension de vapeur Reid (TVR)

Nous avons mesurée la TVR grâce à l'appareil de détermination de la pression de vapeur Reid des pétroles bruts et de produits pétroliers volatils non visqueux, pour lesquels cette caractéristique est inférieure à 200 mbar.

- **Référence normative de l'essai** : ASTM D323 NFM 07-007
- **Appareillage**
 - une bombe « Reid » (Chambre à, dispositifs de raccordement des chambres à air et carburants,
 - un bain d'eau thermostatique de capacité 40 litres,
 - un affichage de température,
 - un affichage de la pression
 - un dispositif d'agitation.
- **Méthode d'échantillonnage au besoin**
 - Le produit à examiner est immergé dans le bain d'eau à une température de 37.8°C.
 - Préparation de la bombe Reid selon la norme NFM 07-007.



Figure IX.8 : Appareil de détermination de la TVR.

- **Résultats et discussion**

Les résultats des essais sont donnés par le tableau ci-dessous

Tableau VIII.8: Valeurs de la TVR mesuré et calculé par différentes méthodes pour les 25 mélanges:

Mélange	TVR Mesurée (kPa)	TVR Calculée par corrélation simple (kPa)	TVR en tenant compte de l'azéotrope (kPa) SP-E10	TVR en tenant compte de l'azéotrope (kPa) SP-E5 ^(*)	TVR évaluée par le modèle (kPa)
1	48,4	35,14	47,93	53,6	48,6
2	50,2	35,63	48,42	54,1	48,5
3	55,6	35,52	48,31	54,0	47,2
4	43,7	37,22	50,01	55,7	47,5
5	55,2	38,72	51,51	57,2	52,7
6	46,9	36,80	49,59	55,3	47,9
7	53,3	40,21	53,00	58,7	49,9
8	48,5	36,79	49,58	55,3	46,6
9	51,5	38,51	51,30	57,0	50,1
10	49,7	37,86	50,65	56,4	51,1
11	44,5	35,09	47,88	53,6	46,3
12	47,6	35,63	48,42	54,1	48,5
13	50,9	38,51	51,30	57,0	50,1
14	51,1	39,78	52,57	58,3	49,0
15	50	37,22	50,01	55,7	48,0
16	42,2	40,21	53,00	58,7	49,9
17	44,4	35,14	47,93	53,6	48,6
18	46,7	33,39	46,18	51,9	47,1
19	47,4	36,96	49,75	55,5	47,9
20	46,8	37,50	50,29	56,0	50,2
21	49,6	36,80	49,59	55,3	47,9
22	50,8	38,12	50,91	56,6	50,6
23	45,5	33,39	46,18	51,9	46,0
24	46,2	39,35	52,14	57,8	48,1
25	-	40,32	53,11	58,8	51,2
L'erreur moyenne relative		23.50%	5.20%	15%	4.82%

^(*) : TVR de corrélation proposée dans des travaux antérieur PFE 2011.

Ces résultats montrent bien que l'erreur moyenne obtenue par calcul à partir de la corrélation d'additivité simple est trop élevée par rapport à celles obtenues par le modèle, et en tenant compte de l'azéotrope.

VIII.8.2.1 Corrélation d'additivité de la TVR

$$TVR_{mélange} = \frac{\sum_i x_i * TVR_i}{\sum_i x_i} \quad (\text{VIII.5})$$

Où

$TVR_{mélange}$: Tension de vapeur REID du mélange.

x_i : La concentration en % volumique du constituant.

i : Constituant hydrocarbure y compris l'éthanol.

TVR_i : Tension de vapeur REID du constituant i .

Compte tenu des résultats obtenus nous concluons que cette corrélation n'est pas applicable dans ce cas, ceci est dû probablement à la présence de l'azéotrope.

VIII.8.2.2 Corrélation d'additivité en tenant compte de l'azéotrope

En général la TVR (tension de vapeur REID) est additive en % volumique pour les hydrocarbures, cependant dans notre cas cette règle n'est pas applicable, car la présence de l'éthanol à faible concentration contribue à augmenter la TVR. Cela est dû à l'azéotrope qui existe entre l'éthanol et l'essence, plus précisément avec la coupe légère C₅-C₆, en fait dans le diagramme liquide-vapeur (éthanol-légers) il y a intersection de la courbe de bulle avec celle de rosée qui a pour effet de faire passer le mélange éthanol-essence à l'état vapeur sans passer par l'équilibre liquide-vapeur [42,43], ce phénomène a donc pour effet d'augmenter la TVR.

D'après une étude réalisée sur l'évolution de la TVR en fonction du taux d'éthanol comme le montre la **Figure ci-dessous (VIII.7)**, nous remarquons qu'il y a une diminution de l'azéotrope au-delà 5% d'éthanol ce qui implique une diminution de coefficient d'azéotrope.

Partant de cela et de l'équation (VIII.7) obtenue pour 5% d'éthanol dans des travaux antérieurs, Nos résultats nous conduisent à proposer la corrélation suivante :

$$TVR_{mélange} = \frac{\sum_i x_i * TVR_i + 143 * x_{\text{éthanol}}}{\sum_i x_i} \quad (\text{VIII.6})$$

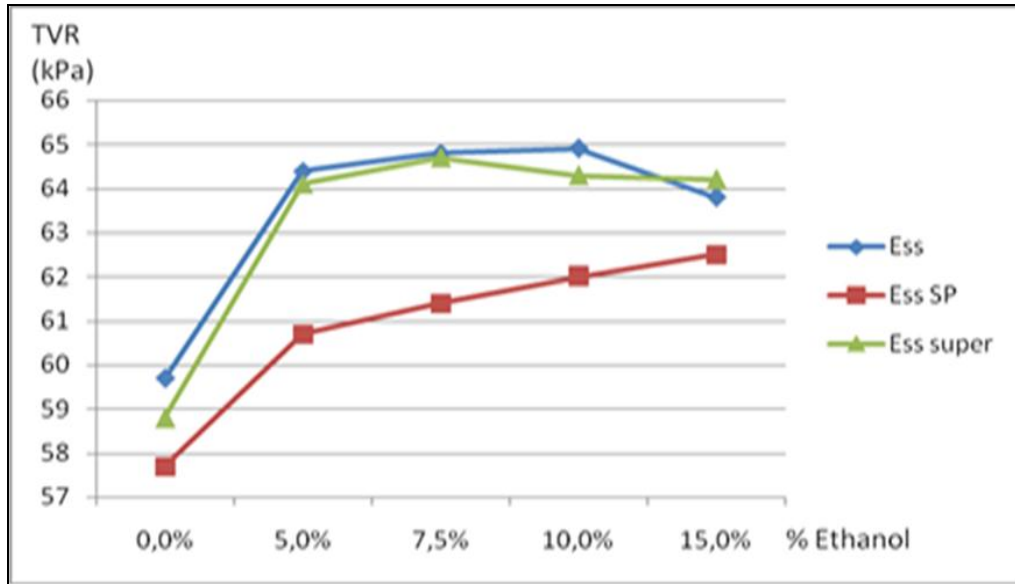


Figure VIII.9 : évolution de la TVR des mélanges en fonction du pourcentage d'éthanol.

- source : [35].

$$TVR_{mélange} = \frac{\sum_i x_i * TVR_i + 200 * x_{éthanol}}{\sum_i x_i} \quad (\text{VIII.7})$$

Source : [44]

D'après les résultats obtenus dans le **Tableau VIII.8** nous remarquons que l'erreur moyenne relative de la TVR en tenant compte de l'azéotrope de SP-E5 (15%) calculée par l'équation (VIII.7) est relativement supérieur à celle de SP-E10 (5.20%) calculée par l'équation (VIII.6), ce qui nous confirme notre corrélation proposée.

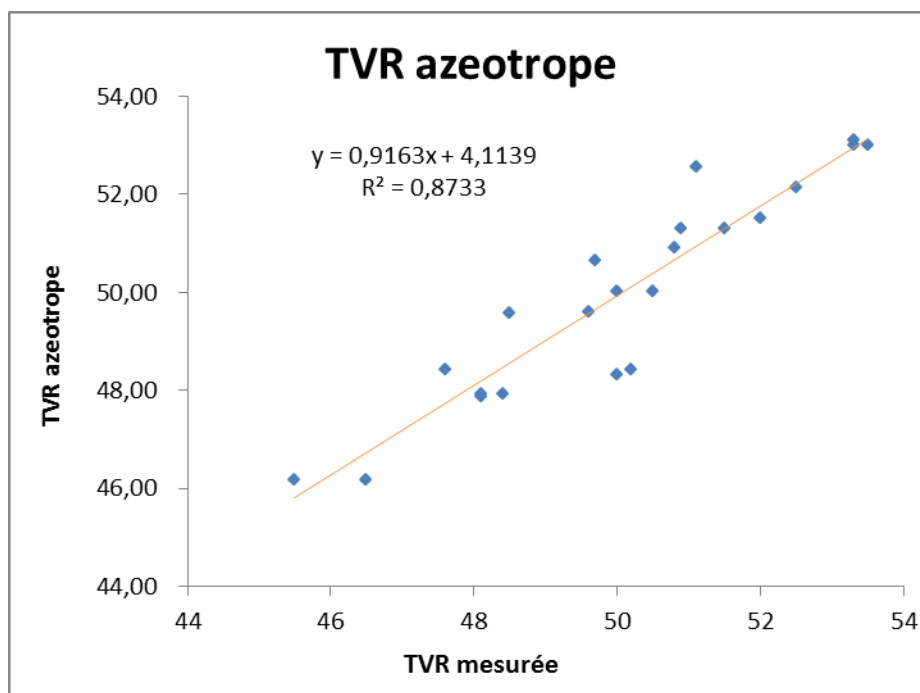


Figure VIII.10 : TVR mesurée en fonction de TVR azeotrope.

D'après ce graphe, nous remarquons que R^2 est relativement élevé en ce qui concerne la propriété de la TVR. Cela s'ajoute à l'erreur moyenne relative faible, qui est de l'ordre de **5%**, et confirme l'hypothèse de l'azéotrope. Cette corrélation est alors **acceptable**.

VIII.8.3 L'indice d'octane (NOR)

En règle générale, le nombre d'octane peut être considéré comme une propriété additive, cependant il existe parfois des interactions qui engendrent une perte ou un gain d'octane en fonction des familles chimiques en présence, par exemple nous observons une baisse d'octane quand les aromatiques sont en milieu paraffinique et un gain quand les aromatique sont en milieu oléfinique [42].

Sur les 25 échantillons d'essences préparés selon les résultats fournis par le plan d'expérience D-optimal, nous avons procédé à la mesure des indices d'octane (NOR) par la méthode du moteur C.F.R (Voir ANNEXE I), les résultats obtenus sont les suivants :

Tableau VIII.9 : valeurs des indices d'octanes (NOR) mesurées et calculées pour les 25 mélanges :

Mélange	NOR mesuré CFR	NOR évalué par le modèle quadratique	NOR évalué par le modèle linéaire	NOR calculé par l'additivité simple
1	94,6	96,70	95,69	96,56
2	94,6	94,85	95,71	96,53
3	95,8	95,88	96,04	96,53
4	95,2	95,08	95,46	95,86
5	93,9	93,80	94,43	95,09
6	95,0	95,49	95,75	95,98
7	94,5	95,39	95,00	94,52
8	95,1	95,05	95,36	96,11
9	95,0	94,65	95,07	95,10
10	96,0	96,00	94,93	95,61
11	95,4	95,52	95,93	96,78
12	95,1	94,85	95,71	96,53
13	94,3	94,65	95,07	95,10
14	94,2	95,26	94,90	94,76
15	94,0	94,20	94,96	95,77
16	96,0	95,39	95,00	94,52
17	96,7	96,70	95,69	96,56
18	97,0	97,00	96,19	97,30
19	98,0	99,37	95,26	95,79
20	95,2	95,20	95,15	95,64
21	96,0	95,49	95,75	95,98
22	94,8	94,80	94,56	95,38
23	97,0	96,93	96,50	97,45
24	95,3	95,35	94,80	95,01
25	95,0	95,00	94,68	94,51
L'erreur relative moyenne		0.41%	0.71%	0.89%

Nous remarquons d'après les résultats obtenus que la plus faible erreur relative moyenne (0.41%) correspond au modèle quadratique évaluée par le logiciel, suivie du modèle linéaire (0.71%).

Chapitre IX

Modélisation et Optimisation

IX.1 Modélisation

Après avoir introduit les données expérimentales obtenues à savoir : les densités, les TVR et les NOR dans le logiciel de plan d'expérience « design expert[®] 7.0 ». Nous avons obtenu des modèles suivants pour chacune des caractéristiques introduites.

Les lettres A, B, C, D et E désigneront respectivement les concentrations en : coupe 'Toluène', Platformat, Naphta, Reformat lourd et coupe 'n-Pentane'.

IX.1.1 Modèle linéaire évalué par le logiciel

a) Cas de la densité

Le modèle de la densité est représenté par l'équation suivante

$$\text{Densité}_{\text{évalué par logiciel}} = 0.92957 A + 0.90584 B + 0.74657 C + 0.92673 D + 0.74932 E$$

(IX.1)

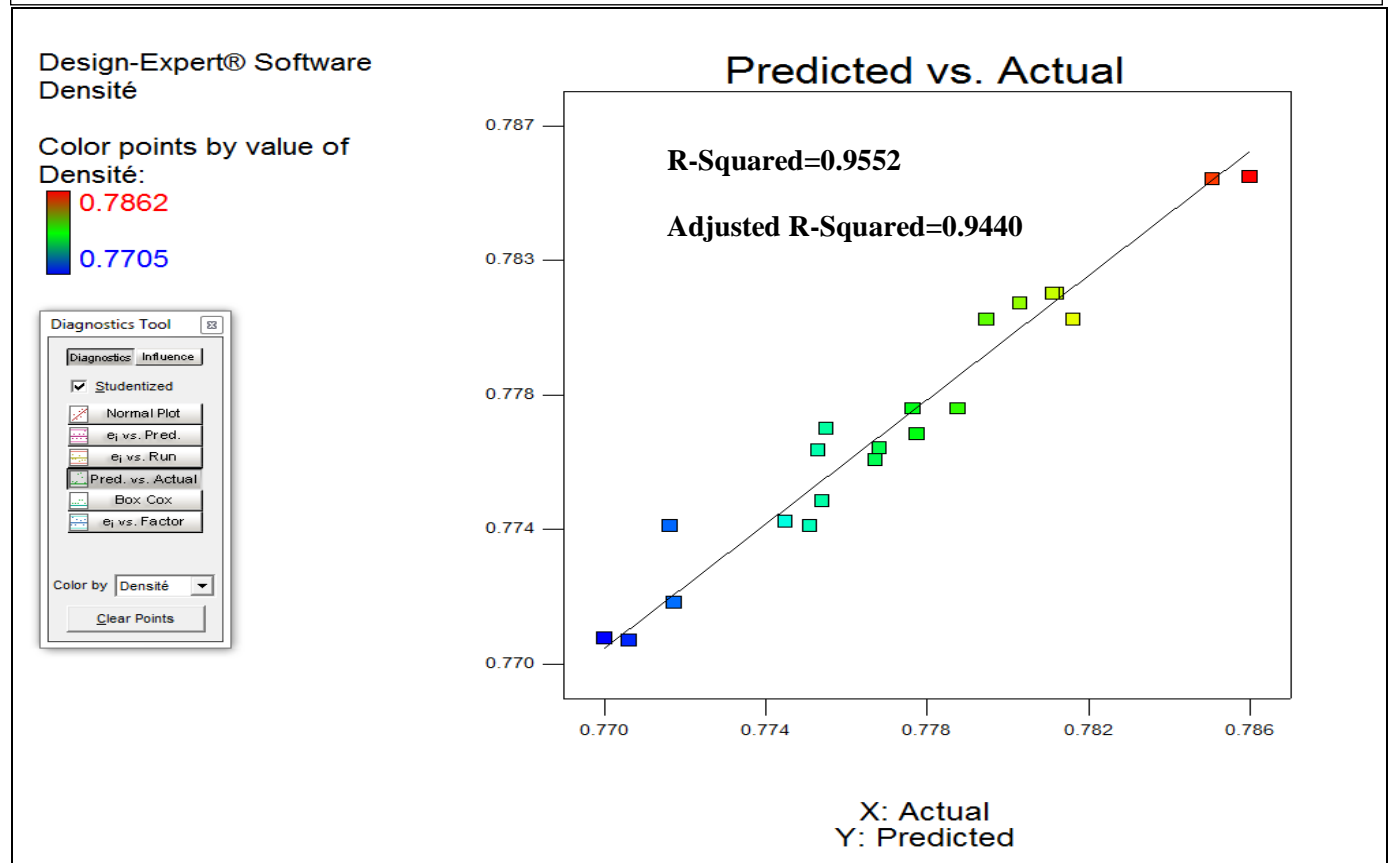


Figure IX.1 : Densité évaluée par le modèle en fonction de la densité mesurée.

Nous remarquons que le coefficient de corrélation R^2 donné par ce modèle (0.95) est supérieur à celui obtenu par la corrélation (IX.4) ($R^2=0.87$) (voir Figure IX.6).

Le modèle proposé donne des valeurs très voisines des valeurs réelles.

b) Cas de la TVR

Le modèle de la TVR est représenté par l'équation suivante :

$$\text{TVR}_{\text{modèle}} = 20.917 \mathbf{A} + 60.606 \mathbf{B} + 106.215 \mathbf{C} - 32.995 \mathbf{D} + 70.960 \mathbf{E} \quad (\text{IX.2})$$

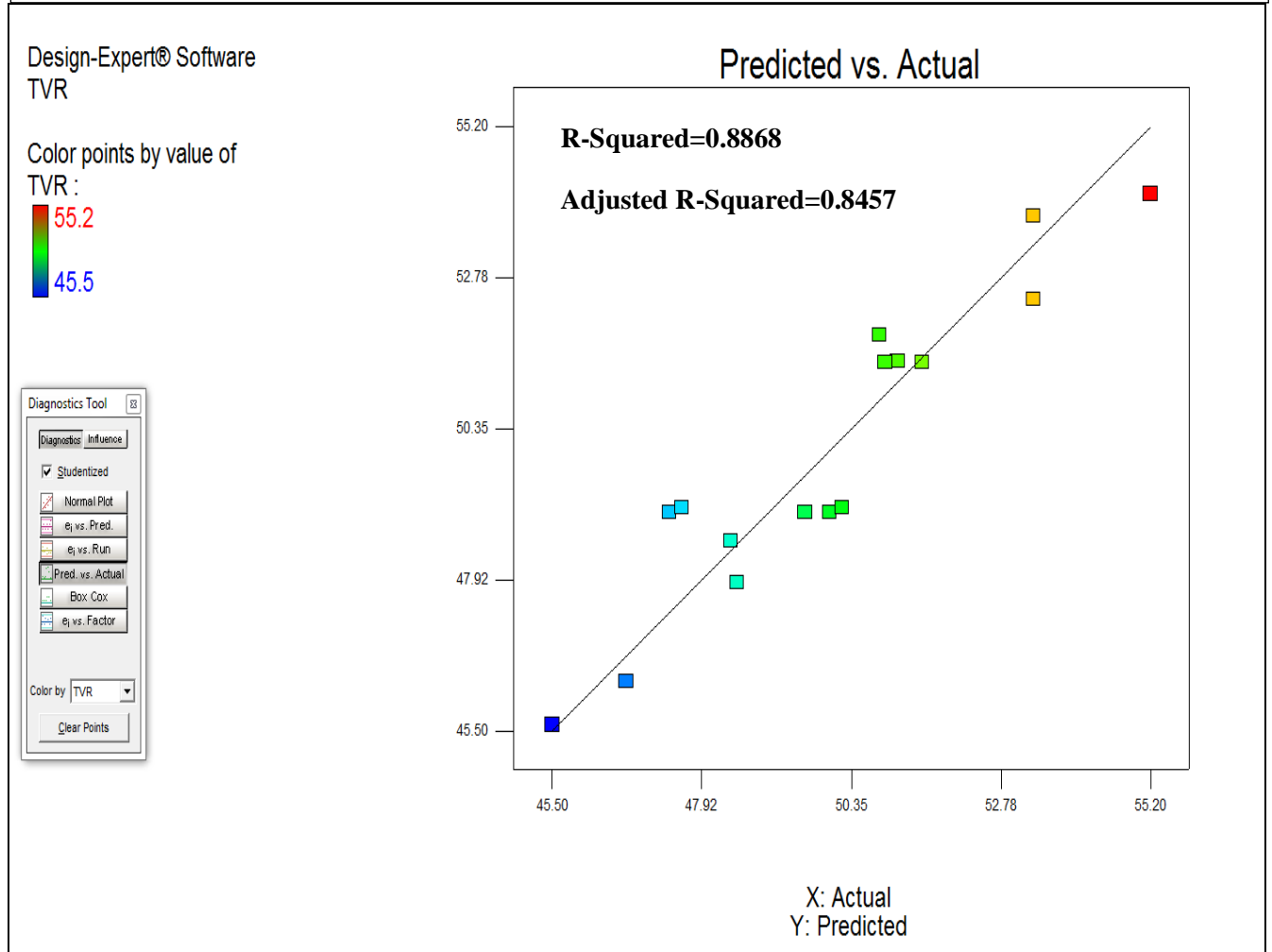


Figure IX.2 : TVR évaluée par le modèle en fonction de la TVR mesurée.

Comme précédemment, nous remarquons que le coefficient de détermination R^2 donné par ce modèle (0.8868) est supérieur à celui obtenu par la corrélation (VIII.6) ($R^2=0.8733$), **Figure VIII.8**

c) Cas de l'indice d'octane

Le modèle de l'indice d'octane est représenté par l'équation suivante :

$$\text{NO}_{\text{modèle}} = 106.74570 * A + 110.86032 * B + 88.01507 * C + 119.57463 * D + 103.55637 * E$$

(IX.3)

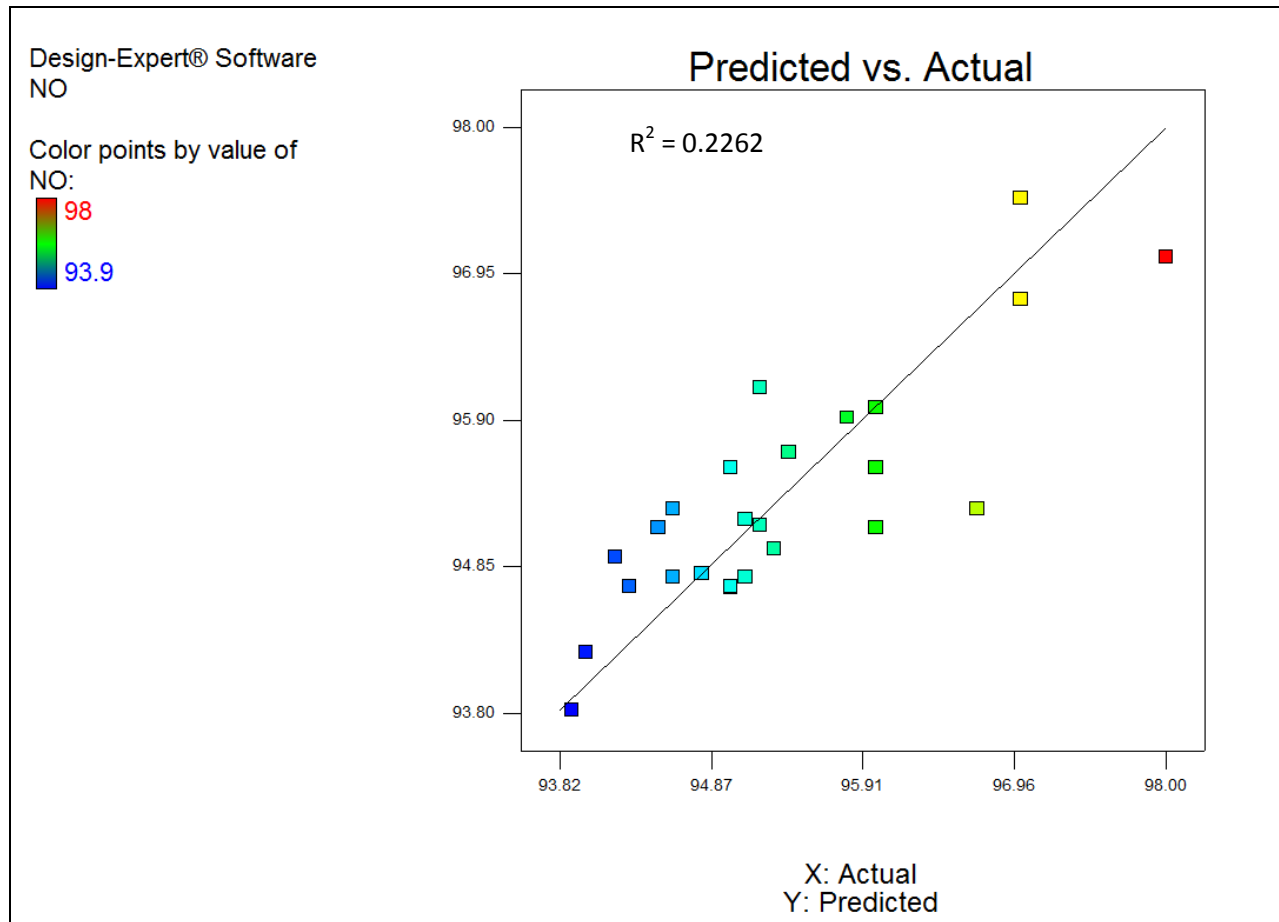


Figure IX.3: NOR évalué par le modèle en fonction de NOR mesuré.

IX.1.2 Modèle quadratique évalué par le logiciel

a) Cas de l'indice d'octane

Le modèle de la densité est représenté par l'équation suivante :

$$\begin{aligned}
 NO_{\text{modèle quadratique}} = & -470.88 A + 1033.77 B - 216.92 C + 7222.40 D + 110.88 E - 181.24 AB \\
 & -419.04 AC - 1708.37 AD - 11492.10 AE - 764.10 BC - 1709.23 BD + 4910.90 BE \\
 & -2587.90 CD - 10496.82 CE - 6117.37 DE
 \end{aligned}
 \tag{IX.4}$$

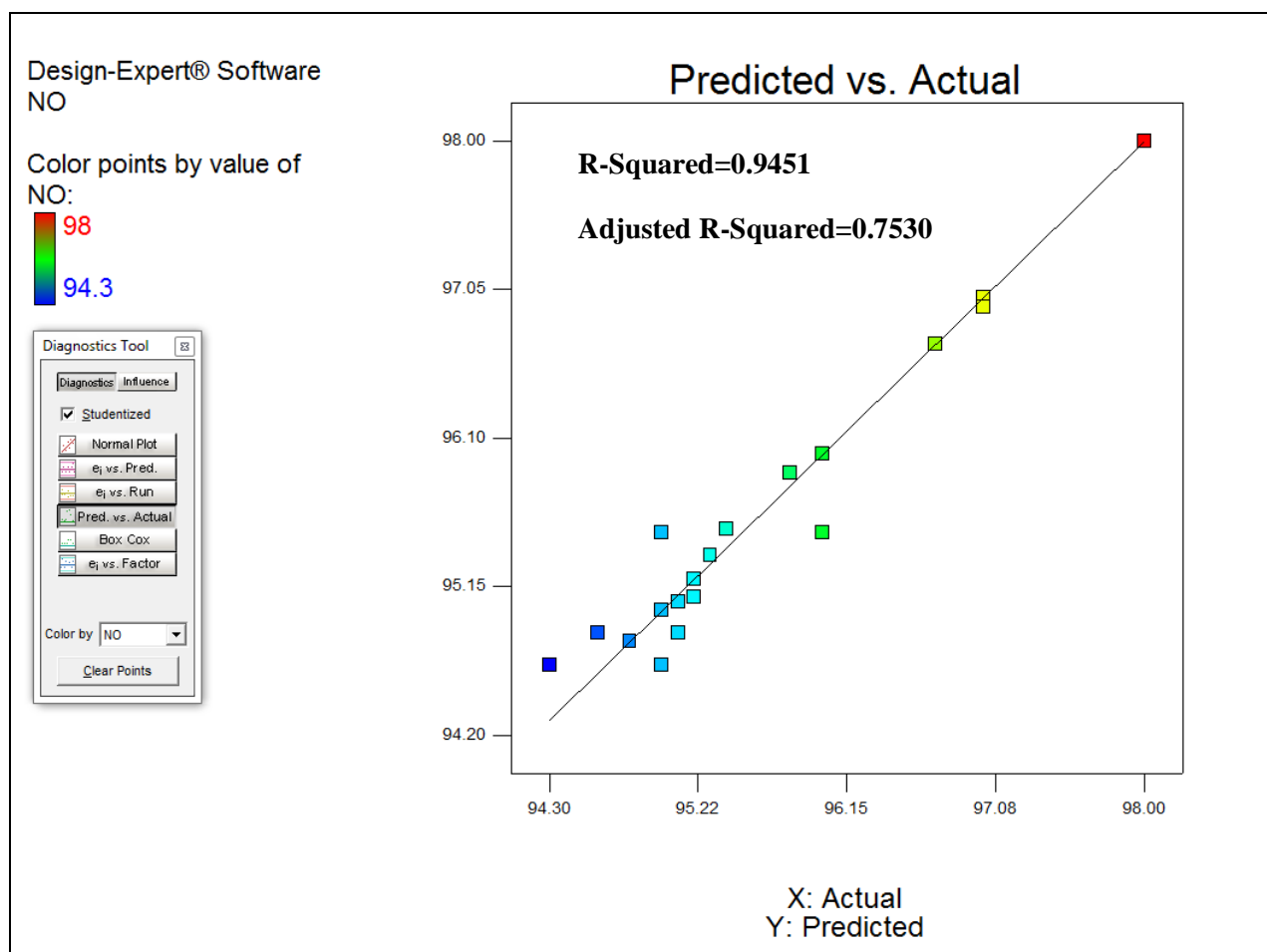


Figure IX.4: NOR évalué par le modèle en fonction du NOR mesuré.

IX.2 Optimisation

Dans cette partie nous avons utilisé des méthodes mathématiques pour trouver la composition de chaque composé permettant d’aboutir à une essence ayant un indice d’octane maximum tout en respectant les autres spécifications dans la mesure du possible :

$$95 \leq NO \leq 98$$

$$48 \leq TVR \leq 60$$

$$0.7700 \leq \text{Densité} \leq 0.7500$$

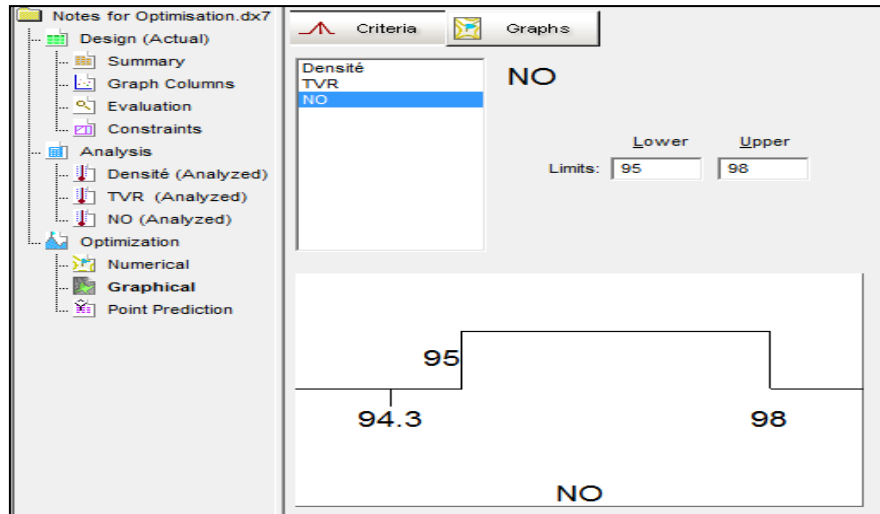


Figure IX.5: Définition des contraintes sur NO, TVR et Densité pour l’optimisation.

Après exécution de l’optimisation, nous avons trouvé 12 solutions possibles pour le modèle quadratique de NOR et 5 solutions pour le modèle linéaire de ce dernier.

Tableau IX.1 : Représentation des caractéristiques des optimums obtenus par le modèle quadratique de NOR

Mélange	Coupe « Toluène »	Platformat	Naphta	Reformat lourd	Coupe « n-pentane »	Ethanol	Densité	TVR (kPa)	NO
1	0.045	0.440	0.250	0.140	0.030	0.100	0.7746	51.82	97.14
2	0.067	0.440	0.250	0.120	0.030	0.100	0.7749	52.63	97.04
3	0.055	0.450	0.240	0.120	0.041	0.100	0.7747	52.69	95.83
4	0.032	0.440	0.250	0.150	0.035	0.100	0.7742	51.09	96.65
5	0.054	0.450	0.240	0.110	0.043	0.100	0.7732	53.70	96.26
6	0.061	0.410	0.240	0.140	0.040	0.100	0.7747	50.35	95.47
7	0.068	0.450	0.240	0.110	0.040	0.100	0.7749	52.98	95.23
8	0.044	0.450	0.250	0.130	0.030	0.100	0.7744	52.61	97.43
9	0.000	0.450	0.250	0.150	0.050	0.100	0.7707	52.42	95.39
10	0.061	0.430	0.250	0.130	0.031	0.100	0.7746	51.86	96.20
11	0.038	0.440	0.250	0.140	0.033	0.100	0.7740	52.50	95.82
12	0.050	0.420	0.240	0.150	0.037	0.100	0.7749	50.40	97.52

Tableau IX.2: Représentation des caractéristiques des optimums obtenus par le modèle linéaire de NOR.

Mélange	Coupe « Toluène »	Platformat	Naphta	Reformat lourd	Coupe « n-Pentane »	Ethanol	Densité	TVR (kPa)	NO
1	0.080	0.450	0.210	0.110	0.050	0.100	0.7750	50.44	95.12
2	0.066	0.440	0.230	0.120	0.046	0.100	0.7743	50.15	95.05
3	0.022	0.450	0.250	0.150	0.030	0.100	0.7742	50.17	95.04
4	0.065	0.440	0.240	0.130	0.030	0.100	0.7773	50.14	95.03
5	0.040	0.440	0.240	0.130	0.046	0.100	0.7720	50.02	95.00

IX.3 Validation des modèles

Après avoir déterminé les optimums dans le cas des deux modèles, nous avons préparé les mélanges correspondant à ces des optimums pour afin de procéder à la mesure de la Densité, de la TVR et du NOR, nous avons par la suite comparé ces valeurs mesurées avec celles évaluées par optimisation du modèle.

Pour ce faire nous avons choisi trois optimums dans le modèle linéaire et quatre dans le modèle quadratique.

Tableau IX.3 : Valeurs mesurées et évaluées par les deux modèles

Optimums		Densité		L'erreur relative	TVR		L'erreur relative	NOR		L'erreur relative
		Mesurée	évaluée		Mesurée	évaluée		Mesuré	évalué	
Modèle linéaire	1	0.7747	0.7722	0,32%	55.7	49.58	10,99%	94.8	95.39	0,62%
	2	0.7759	0.7758	0,01%	52.3	48.95	6,41%	96.0	96.64	0,67%
	3	0.7687	0.7724	0,48%	54.1	50.68	6,32%	95.5	96.00	0,52%
L'erreur moyenne relative		0.27%			7.90%			0.60%		
Modèle quadratique	4	0.7693	0.7746	0,69%	56.6	51.86	8,37%	96.0	96.20	0,21%
	5	0.7689	0.7747	0,75%	57.4	52.69	8,21%	94.5	95.83	1,41%
	6	0.7748	0.7744	0,05%	51.4	52.61	2,35%	96.0	97.43	1,49%
	7	0.7746	0.7749	0,04%	50.4	52.63	4,42%	94.7	97.04	2,47%
L'erreur moyenne relative		0,38%			5.84%			1.39%		

Nous remarquons que les deux modèles conduisent à des valeurs proches des valeurs mesurées, en particulier pour la densité et l'indice d'octane.

Nous pouvons conclure alors que les modèles évalués par le logiciel sont bien validés par l'expérience.

À partir des résultats obtenus de validation du modèle nous ont permis de choisir la meilleure essence formuler c.à.d. qui a une faible d'erreur relative c'est le cas de l'optimum 4 :

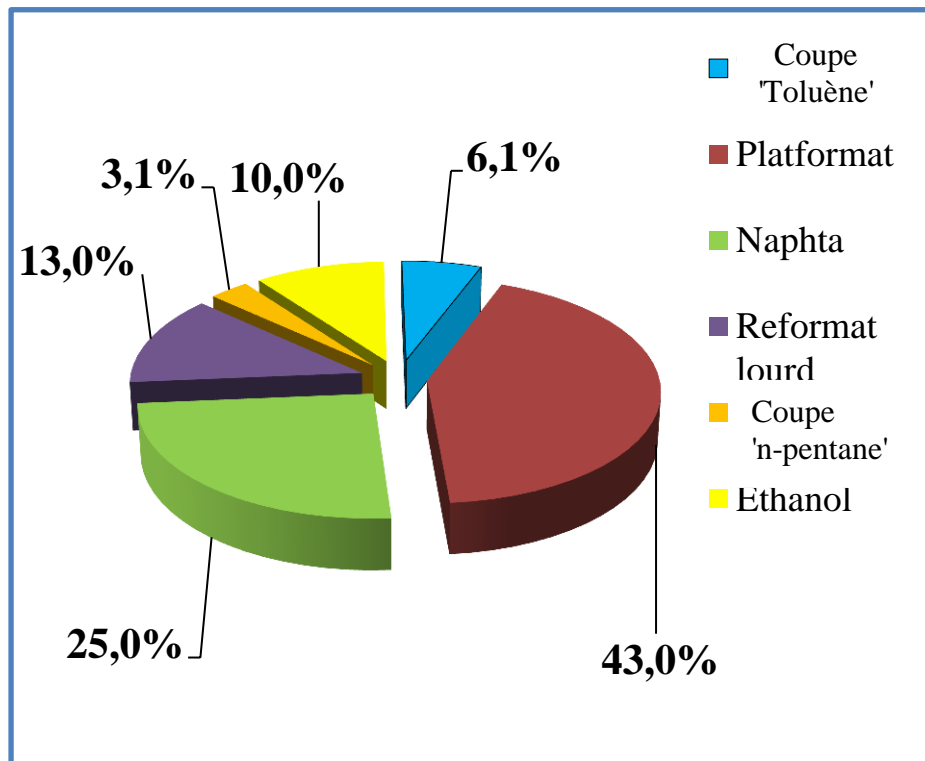


Figure IX.5 : Composition de l'essence SP95-E10 retenue.

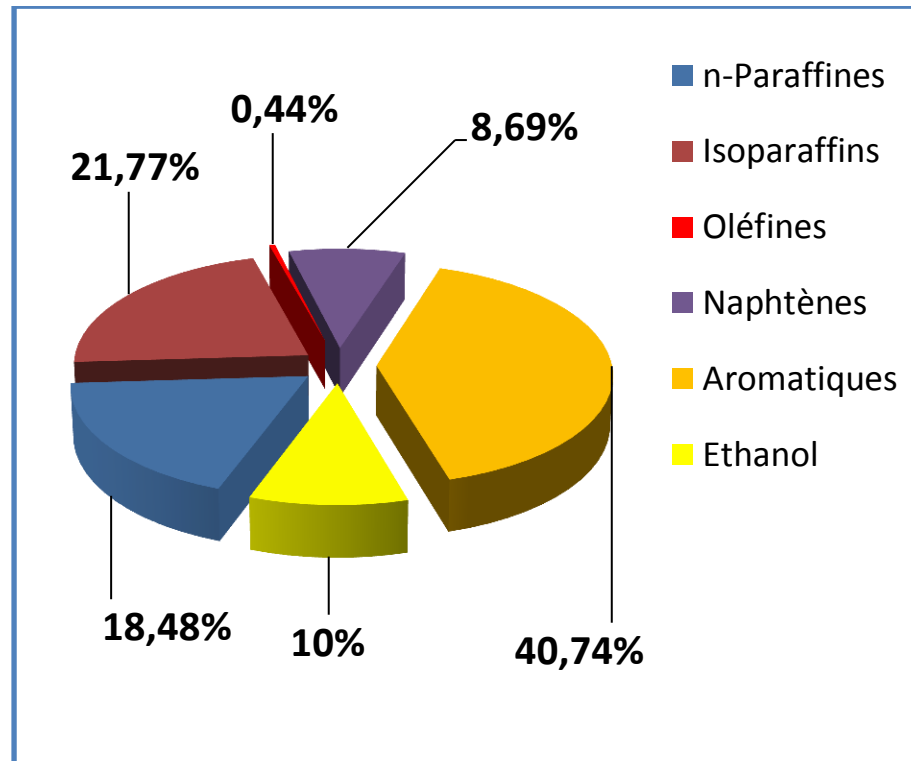


Figure IX.6 : Composition par famille chimique de l'essence SP95-E10 retenue.

Tableau IX.4 : Caractéristique des différentes essences.

	Essence SP95-E10	Essence SP-E5 (PFE 2011)	Essence super sans plomb de Skikda
Densité	0.7693	0.7748	0.7780
TVR (kPa)	56.6	50.8	51.7
NOR	96.0	95	95.1
% en aromatique	40,7	48.2	-
% en benzène	1.52	3.81	-

Nous constatons que nous avons amélioré beaucoup plus les trois caractéristique par rapport SP-E5 et super sans plomb de Skikda, de même pour le taux d'aromatique et de Benzène nous avons diminué encore plus par rapport SP-E5 ceci est dû à la contribution considérable de l'éthanol (10%).

Chapitre X

Etude comparative

X.1.Comparaison des densités

Nous présentons uniquement les résultats concernant huit mélanges, les autres sont donnés en annexe :

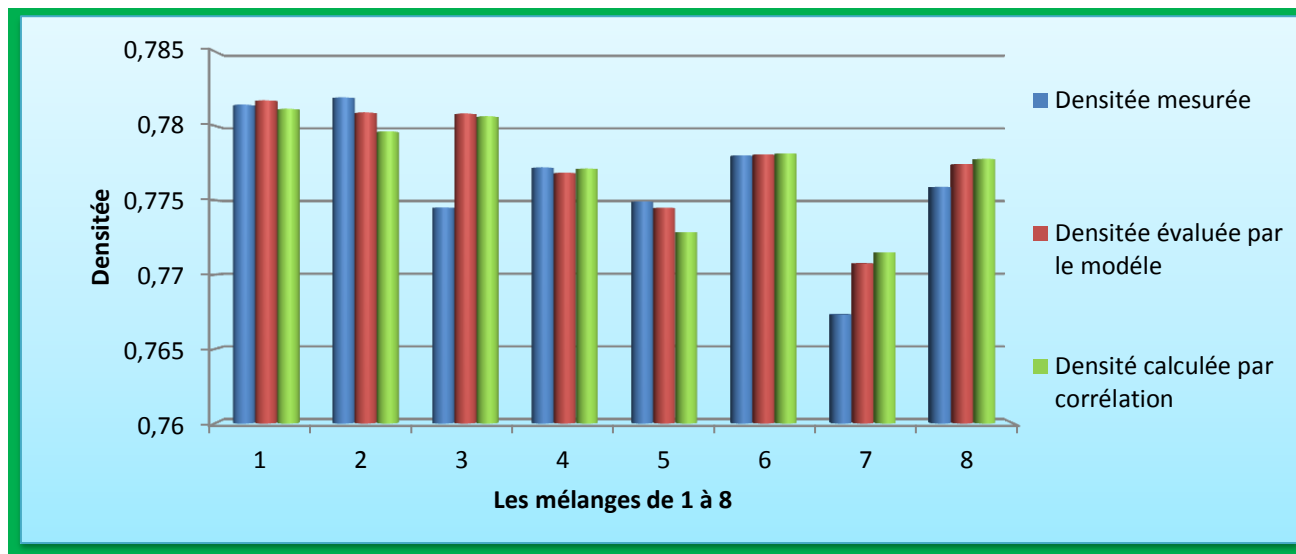


Figure X.1 : Comparaison entre les densités mesurées et calculées. (*)

Nous remarquons que les densités obtenues à partir du modèle sont beaucoup plus proche des valeurs mesurées.

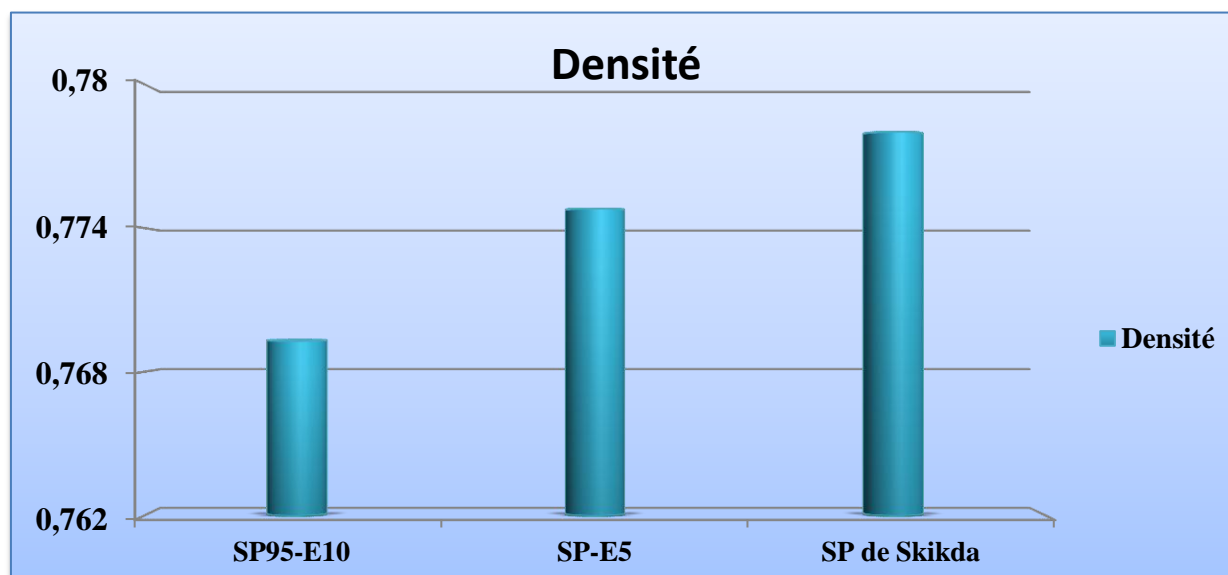


Figure X.2 : Comparaison des densités entre SP95-E10, SP-E5(PFE2011) et SP de Skikda

X.2 Comparaison des tensions de vapeur Reid (TVR)

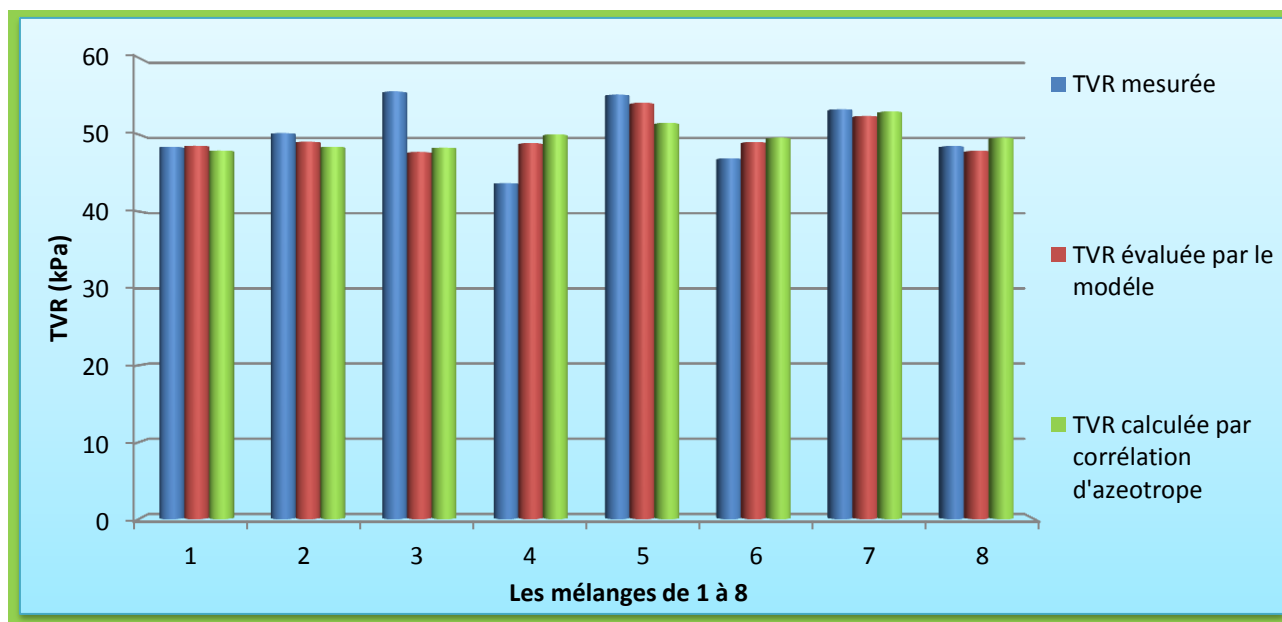


Figure X.3: Comparaison entre TVR mesurée et calculée. (*)

(*) : Voir la suite des mélanges de 9 à 25 dans l'ANNEXE VI

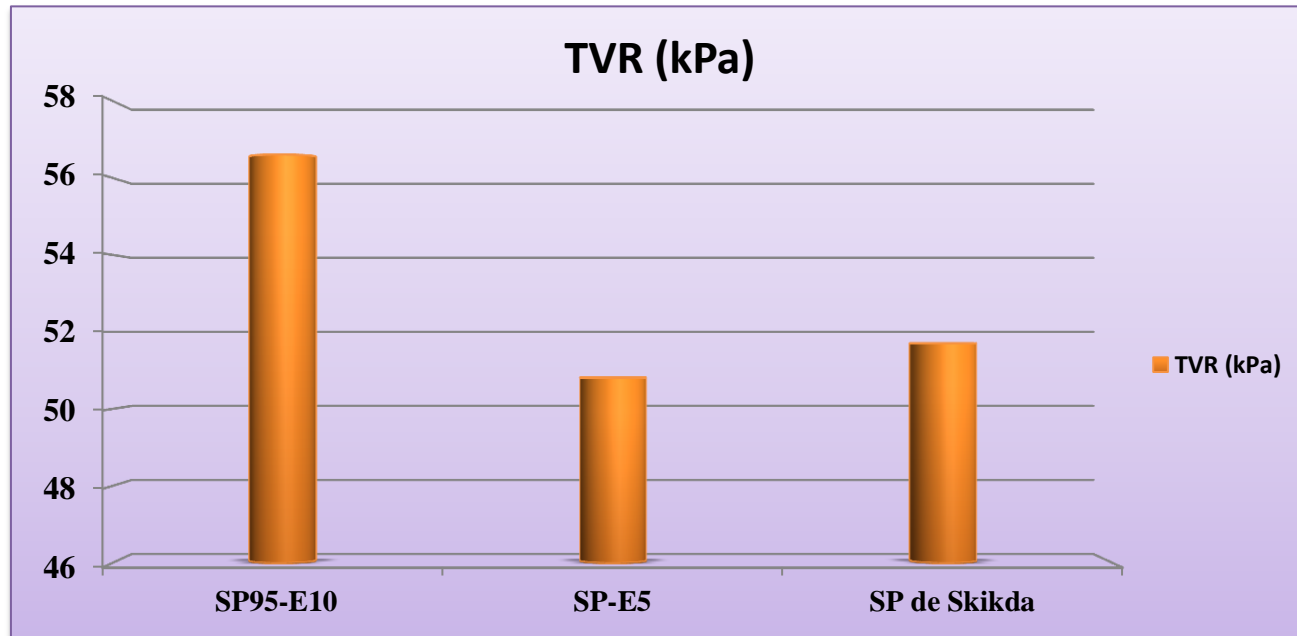


Figure X.4 : Comparaison des TVR entre SP95-E10, SP-E5(PFE2011) et SP de Skikda.

X.3 Comparaison des indices d’octanes (NOR)

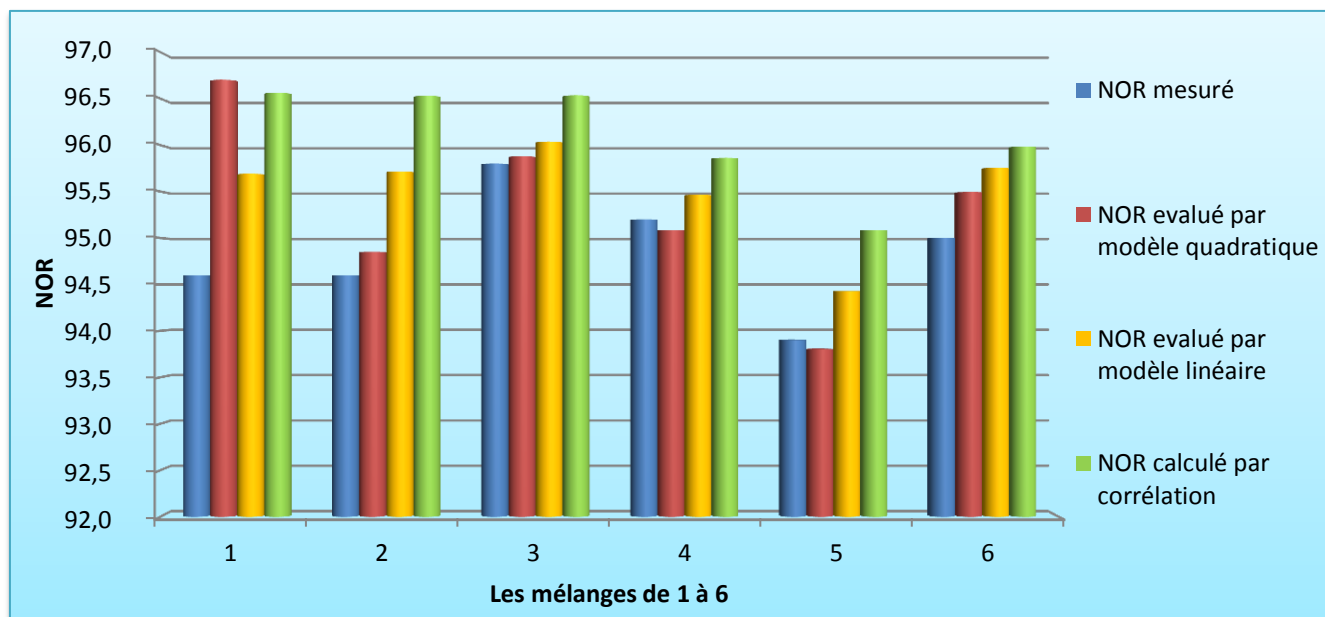


Figure X.5: Comparaison entre NOR mesuré et calculé (1 à 6) (*)

Nous remarquons que les valeurs de NOR calculées par corrélation d’additivité simple sont trop éloignées par rapport aux valeurs mesurées.

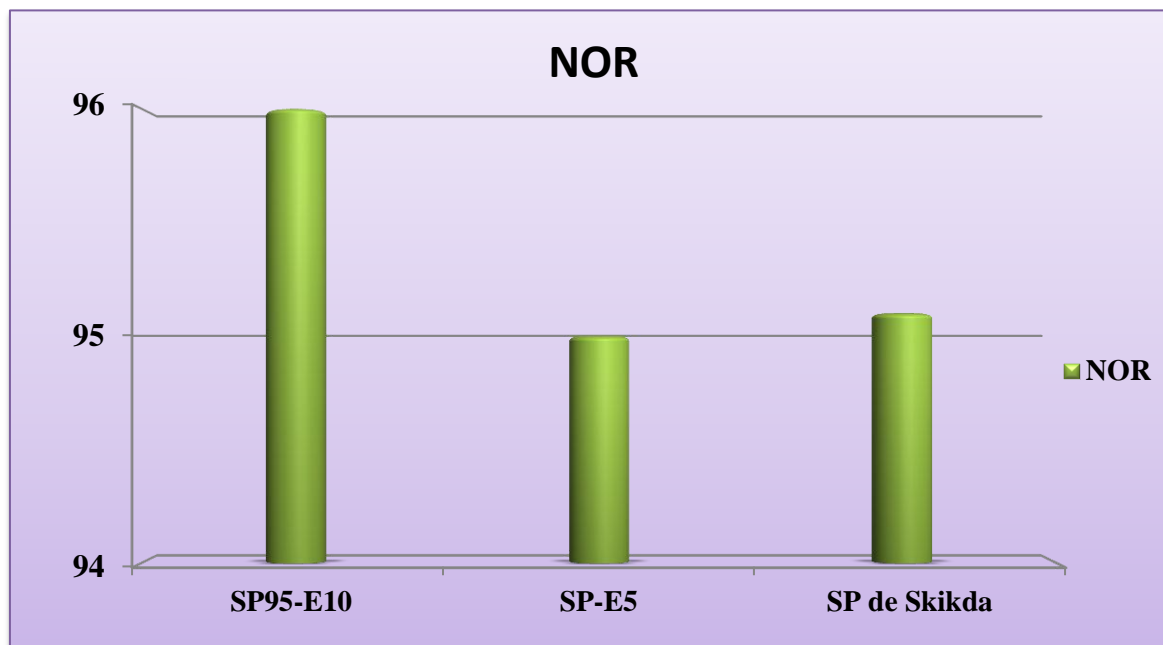


Figure X.6: Comparaison des NOR entre SP95-E10, SP-E5(PFE2011) et SP de Skikda.

X.4 Conclusion

D'après cette étude nous concluons que :

- les résultats évalués par le modèle disponible dans le logiciel sont plus proche des valeurs expérimentales
- En ce qui concerne la propriété la plus importante c.à.d. L'indice d'octane, il est préférable de retenir le modèle quadratique qui beaucoup plus précis que le modèle linéaire
- l'essence reformulée avec 10% d'éthanol SP95E10 est nettement plus performante du point de vue NOR et TVR que l'essence reformulée avec 5% d'éthanol SP E5 et l'essence super sans plomb de Skikda.
- Concernant les densités, la différence est relativement faible et reste dans les spécifications : $(0.7600 < \text{Densité} < 0.7800)$.

Conclusion générale

Conclusion générale

Au cours de ce travail nous nous sommes intéressés à la formulation des essences SP95-E10 à partir de bases provenant de la raffinerie de Skikda, Ces bases sont respectivement le Platformat, le Naphta, la coupe « Toluène », le reformat lourd et la coupe « n-Pentane », auxquelles nous avons ajouté de l'éthanol afin d'améliorer les propriétés principales des essences. Ces performances sont décrites par trois paramètres : l'indice d'octane (NOR), la tension de vapeur Reid (TVR) et la densité ;

Les caractéristiques des essences conformément aux normes sont les suivantes en effet une essence de qualité doit répondre aux spécifications internationales qui sont :

- $NO \geq 95$
- $TVR < 65 \text{ kPa}$
- $0.72 < \text{Densité} < 0.78$

L'éthanol pris comme additif présente plus d'avantages par rapport aux autres additifs, en effet, il possède un indice d'octane élevé, une température d'ébullition voisine de celle des essences de plus il contribue à la protection de l'environnement. Il présente cependant, l'inconvénient de donner lieu un azéotrope

Compte tenu des résultats obtenus dans les travaux antérieurs, où le taux d'éthanol était de 5%, nous nous sommes fixés dans notre étude un pourcentage d'éthanol plus élevé soit 10%, afin d'améliorer encore plus les propriétés des essences.

L'utilisation du logiciel « Design expert[®] 7.0 » nous a permis de travailler selon un plan d'expérience. Nous avons eu à préparer 25 mélanges pour lesquels nous avons mesuré les trois propriétés (NOR, TVR et densité). Nous avons introduit alors les résultats obtenus dans le logiciel. Nous sommes parvenus à la modélisation et à l'optimisation des trois propriétés.

Nous avons par la suite procéder à la validation des résultats données par les modèles.

Des résultats encourageants ont été obtenus aussi bien pour l'indice d'octane, qui est une caractéristique importante d'une essence, que pour la TVR et la densité.

Nous avons trouvé des valeurs de NOR allant jusqu'à 98, une TVR jusqu'à 57 kPa, la densité reste dans les normes. Nous constatons donc que les essences élaborées répondent bien aux spécifications attendues. De plus une nette amélioration est observé par rapport aux résultats

Conclusion générale

obtenus lors des travaux précédents où l'indice octane ne dépassait pas 95 et la TVR de l'ordre de 50 kPa

En conclusion, l'augmentation de taux d'éthanol a conduit à une amélioration de l'ensemble des propriétés des essences.

Une suite possible de cette étude, est de réaliser une étude technico-économique sur les essences SP95-E10 formulées. Il sera, alors, important d'envisager toutes ces opérations sous l'angle faisabilité, car si cela n'est pas possible, il sera difficile de mettre en œuvre ces solutions même si théoriquement elles sont avantageuses.

Bibliographie

- [1] J.C BERTRAND, G.MILLE, J.C Bianchi, D Marty, J.C Bertrand, P Caumette et M. Gautier « Devenir de la matière organique exogène. Un modèle : les hydrocarbures », édition 373, Masson, Paris, 1989.
- [2] É. TOCQUÉ et C. TRAVERS « Pétrole » Techniques de l'Ingénieur, édition 2012.
- [3] C.E CHITOUR « Le Futur d'un monde sans pétrole : Les opportunités pour l'Algérie » Actes de la 15^e journée de l'Energie, édition Enag/Andru/Lavalef, 2011.
- [4] K.IBELAID « Reformulation de super carburants sans plomb par ajout de composés oxygénés » thèse de magister, ENP 2005.
- [5] C.E CHITOUR « les économies d'énergie et les innovations du futur » Actes de la 13^e journée de l'Energie, édition Andru/Lavalef, 2009.
- [6] A. DUVAL, J. BAUDRY, J. C. GUIBET et J. WEISSMAN « Quelques résultats concernant l'incidence de la suppression du plomb des carburants sur le comportement des moteurs d'automobiles », Revue de l'institut Français du Pétrole, Vol. XXVII, N°5, Septembre - Octobre 1972.
- [7] « Nouvelles spécifications des produits raffinés, procédés permettant de les atteindre », SONATRACH activités aval, NAFREC, 2002.
- [8] C. MEYER, « Le marché des composés oxygénés dans le secteur des carburants », Revue de l'Institut Français du pétrole, Vol.45, N°2, Mars- Avril 1990.
- [9] J.C GUIBET « Carburants et moteurs. Technologies, énergie, environnement. », Tome 1, Éditions Technip, Paris (1997).
- [10] P.LEPRINCE « Le raffinage du pétrole. Procédés de transformation », Éditions Technip, vol. 3, Paris (1998).
- [11] A.L. MARIGNAN - IFP, « Tout savoir sur les biocarburants - Les perspectives et les recherches conduites à l'IFP », 2005.
- [12] X. NORMAND, « Leçons sommaires sur l'industrie du raffinage du pétrole », Tome 1, Institut Français du Pétrole, édition TECHNIP, 1976.
- [13] B. AZIEZ « Du Pro-alcool au Flex-Fuel » Dossiers, disponible en ligne : www.motors-dz.com/l-automobile-au-Brésil/ , 30 Juin 2010.

- [14] Y. DURIER, « Caractéristiques des carburants et combustible et leurs influence sur le fonctionnement des moteurs », Institut Français du Pétrole, édition TECHNIP, 1971.
- [15] P. WHITHIER « Le pétrole Raffinage et Génie Chimique », Institut Français du pétrole, tome 1, édition TECHNIP, Paris, 1981.
- [16] « Carburants » Encyclopédie Microsoft® Encarta®, disponible en ligne : <http://fr.ca.encarta.msm.com>, 2004.
- [17] A. BOULAL, B. BENALI, M. MOULAI et A. TOUZI, « Unité de Recherche en Energies Renouvelables en Milieu Saharien », URERMS, Adrar, Algérie, Septembre 2010.
- [18] www.bulletin@em.agr.ca.
- [19] J.L.NOCCA, A.FORESTIERE et J.COSYNS, «Nouvelles technologies IFP pour la reformulation des essences », Revue de l'institut Français du pétrole, Vol.49, N°5, Septembre-Octobre 1994.
- [20] Données encyclopédiques, copyright © 2001 Hachette Multimédia / Hachette Livre.
- [21] association Canadienne Des Carburants Renouvelables Copyright, disponible en ligne : <http://www.greenfuels.org> , 2010.
- [22] K. DEXTER MILLER, DEWITT et Company Inc. Houston, « MTBE faces an uncertain future. », Oil & Gas Journal, July 10th, 2000.
- [23] C. BERG “World Ethanol Production 2001” July 31st, 2001.
- [24] R.B. GOLD, J.H. LICHTBLAU, L. GOLDSTEIN, « MTBE vs ethanol: sorting through the oxygenate issues. » Oil & Gas Journal, Jan 14th, 2002.
- [25] J.CHAUVEL «Utilisation de Produits Organiques oxygénés comme Carburants et Combustibles dans les moteurs », Revue de l'institut Français du Pétrole, Vol. 36, Novembre-Décembre, éd., Technip, Paris, 1981.
- [26] «US MTBE restrictions seem likely », Oil & Gas Journal, Oct 9th, 2000.
- [27] Presse IFP, janvier 2001.
- [28] E.M KIRSCHNER «Production of top 50 chemicals increased substantially in 1994» C&EN, p. 16-18, 20, April 10th 1995.
- [29] Norme AFNOR M15-023 Novembre 1994, Copyright par le AFNOR, Association Française de Normalisation, mai 2002.
- [30] A. MOUFFOK, « l'essence sans plomb et l'environnement, événement sur le marché national » NAFTAL, 1999.

- [31] J. P. WAUQUIER, « Pétrole brut Produits pétroliers Schémas de fabrication », Institut Français du Pétrole, édition Technip, Paris, 1994.
- [32] M. CHRISTOPHE « Biocarburant SP95-10: est-ce vraiment économique et bon pour l'environnement ? » [http : // ww.notre-planete.info/actualites/actu_3239_cout_agrocarburant_SP95-E10](http://ww.notre-planete.info/actualites/actu_3239_cout_agrocarburant_SP95-E10) ,2011.
- [33] F. KAIDI, A. TOUZI « Production de bioalcool à partir des déchets de dattes », revue des énergies renouvelables du CDER d'Alger, Numéro Spécial « Biomasse », page 78, 2001.
- [34] « Carburants » Encyclopédie Microsoft, Encarta 2005.
- [35] M.BENDADA « Contribution à l'étude des émissions issues des véhicules légers roulant au biocarburant » mémoire De Magister, ENP 2011.
- [36] « bioéthanol le carburant qui voit la vie en vert », disponible en ligne : www.bioethanolcarburant.com, 2011.
- [37] « Pollution par les particules fines dans l'agglomération d'Alger » Colloque International Environnement et Transport dans des contextes différents 16-18 Février 2009, Ghardaïa.
- [38] J. GOUPY « les plans d'expériences », Revue MODULAD, 2006.
- [39] B. Govaert « Plans d'expérience pour traiter des problèmes de mélange », Institut de Statistique-Université Catholique de Louvain.
- [40] S. CHERGUI « Contribution à la formulation d'une essence super sans plomb », Mémoire de fin d'étude, 2002.
- [41] M. ROUMADI « L'Algérie importe pour des milliards de dollars de carburants » Article 'El Watan.com', disponible en ligne : www.ElWatan.com , Dossier, 16 août 2011.
- [42] J. C. GUIBET « les carburants et la combustion ↯ technique de l'ingénieur traité de mécanique TI-bm2520.
- [43] B.HAUET « utilisation rationnelle de l'énergie dans les moteurs à combustion interne », conférence SIA mars 2007.
- [44] M. A ABERKANE et S. AKKACHE « Utilisation Des Plans D'expériences Pour Optimiser La Formulation D'une Essence Par Adjonction D'éthanol » projet de fin d'étude, ENP 2011.

ANNEXES

ANNEXE I
Mode opératoire

Le moteur CFR

La mesure de l'indice d'octane s'effectue à l'aide d'un moteur monocyclique appelé **CFR** (Coopérative Fuel Research).

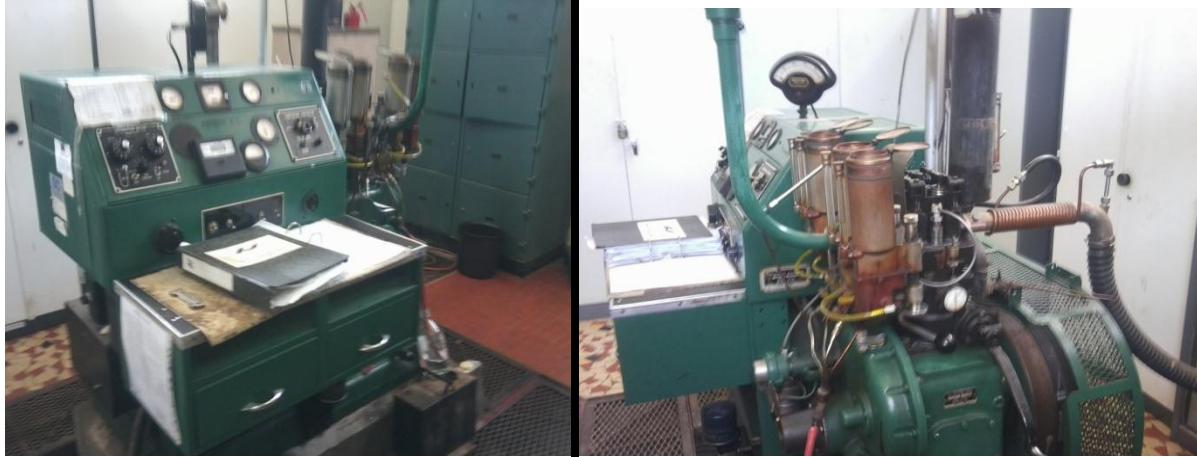


Figure A1 : Moteur CFR

Le principe de la méthode consiste à augmenter progressivement le taux de compression de moteur jusqu'à l'obtention d'une intensité standard de cliquetis repérée par un détecteur de pression. Le taux de compression enregistré est encadré par deux valeurs relevées avec deux systèmes binaires heptane-isooctane de composition voisines, on mesure l'indice d'octane des deux produits de référence en utilisant une interpolation linéaire et à l'aide de la formule suivante :

$$NO = \frac{\text{petite valeur lue (étalon)} + (\text{différence entre les deux valeurs des deux étalons})}{\text{somme des différences entre l'indice d'octane du carburant à étudier (fixé initialement) et les deux étalons}}$$

On détermine l'indice d'octane du carburant à étudier, on effectue ensuite une petite correction pour avoir la valeur exacte.

- ❖ Les risques de cliquetis diminuent avec l'augmentation de l'indice d'octane. Pour une **essence normale** il est de **90**. Pour améliorer l'indice d'octane, on ajoute des produits anti-détonants (par exemple du tétraéthyle de plomb), maintenant interdit dans le monde entier pour les carburants automobiles. En Algérie il existe encore il s'agit de **l'essence super** avec un indice d'octane de **96**.

Distillation des produits pétroliers

(Référence normative de l'essai- ASTM D86)

1. Condition ambiantes à respecter :

- La température est corrigée par à la pression atmosphérique à l'aide d'un dispositif de l'appareil (paramètre : correction barométrique)
- L'opérateur doit porter des lunettes de protection, blouse, gants et des chaussures de sécurité.

2. Appareillage : l'appareillage comprend

- Un ballon de 125 ml
- un condenseur (Bac dans lequel est montré un tube métallique)
- un support de ballon
- Une source de chauffage (en fonction du programme de l'essai)
- Une source éprouvette graduée de 100 ml
- Un thermomètre en Pt, digitale de 0 à 400°C, la précision est ± 0.1 °C

3. Méthode d'échantillonnage au besoin :

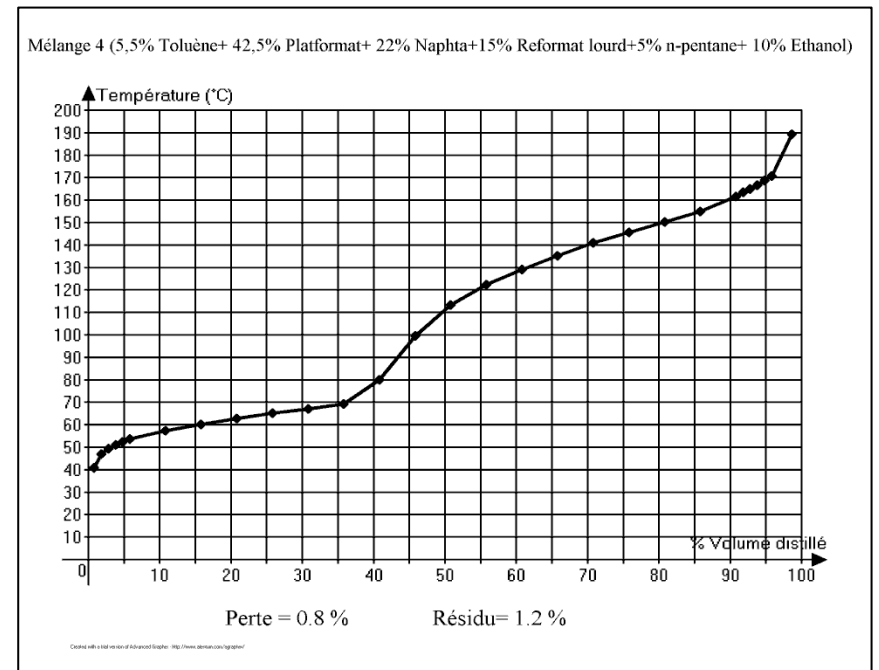
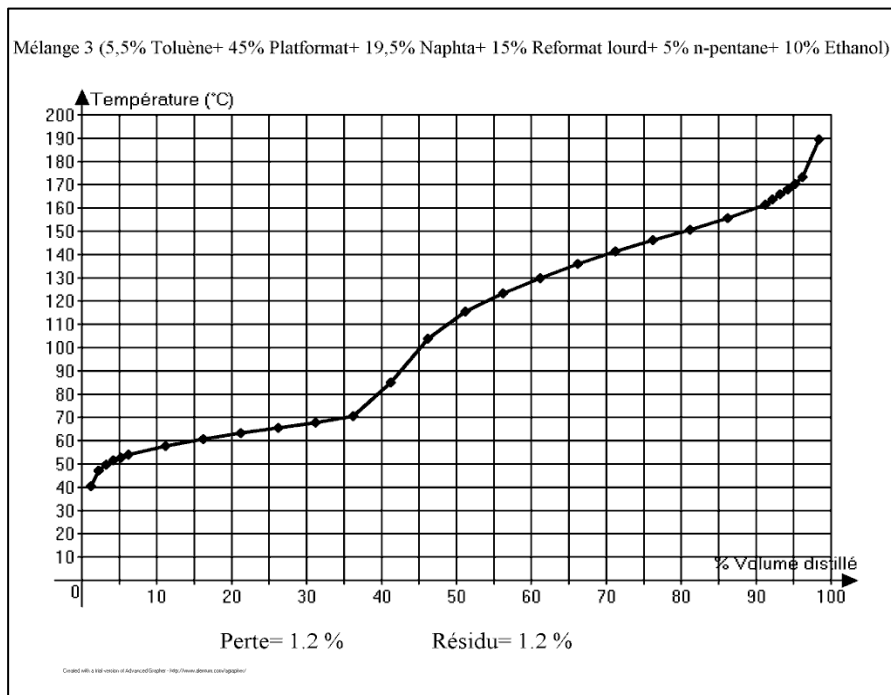
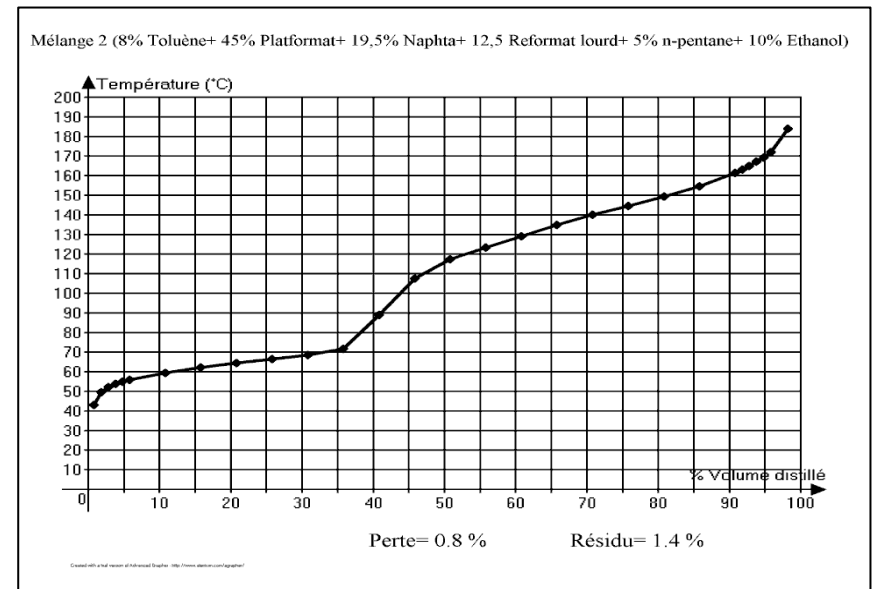
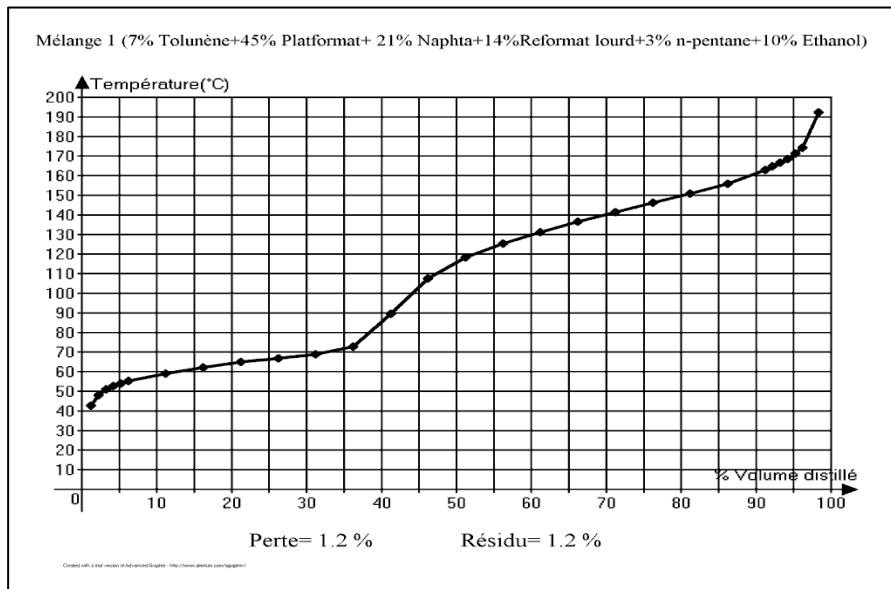
L'échantillon doit être représentatif et doit être conservé à la température de -4°C



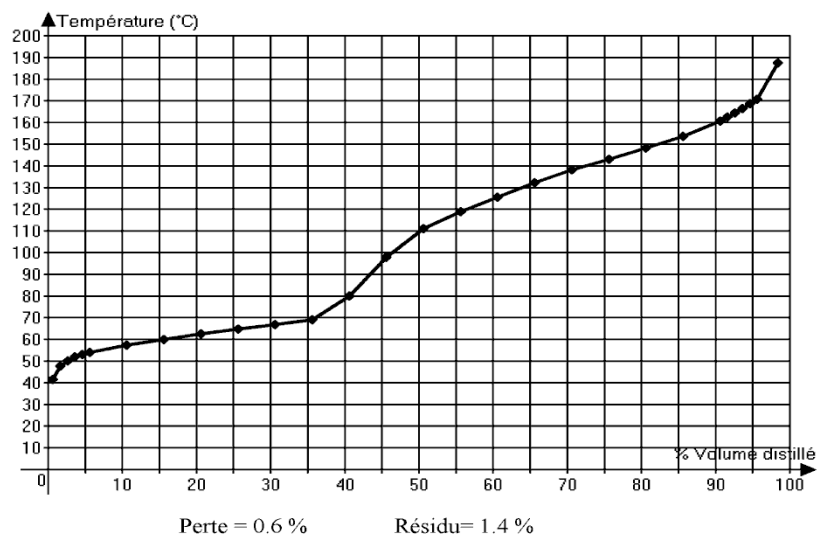
Figure A2 : L'appareil de distillation ASTM D86.

ANNEXE II

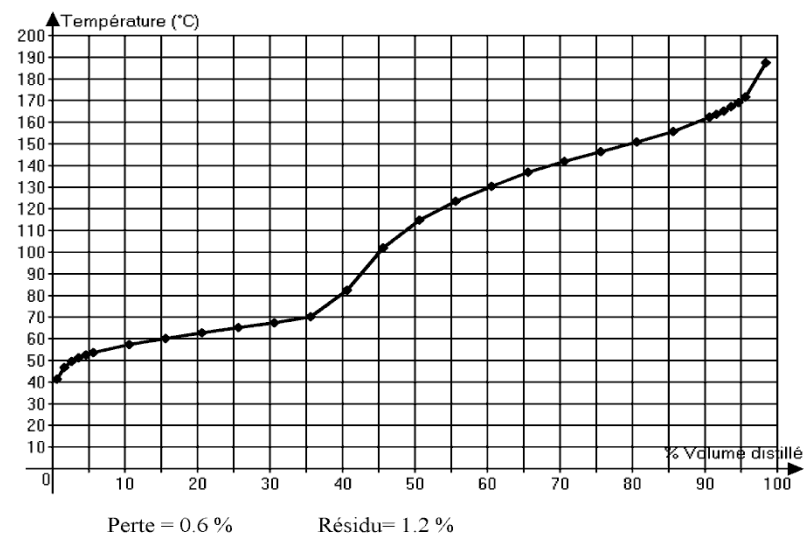
Distillation ASTM D86 des mélanges



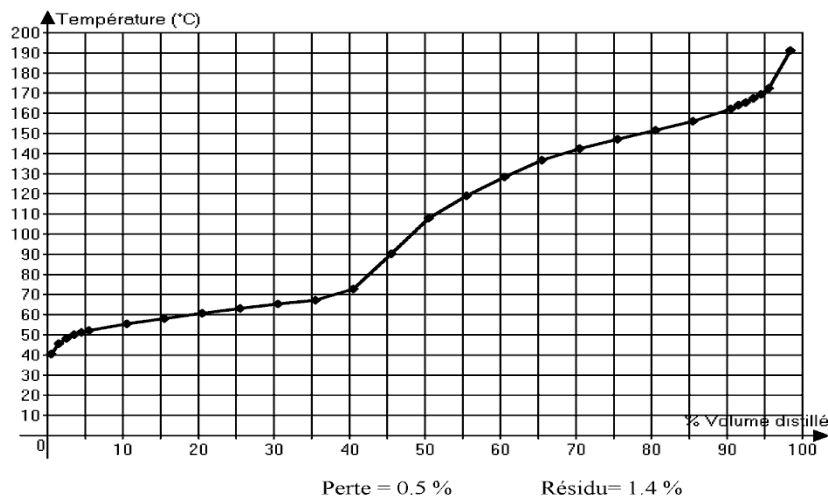
Mélange 5 (7% Toluène+ 45% Platformat+ 25% Naphta+ 10% Reformat lourd+ 3% n-pentane+ 10% Ethanol)



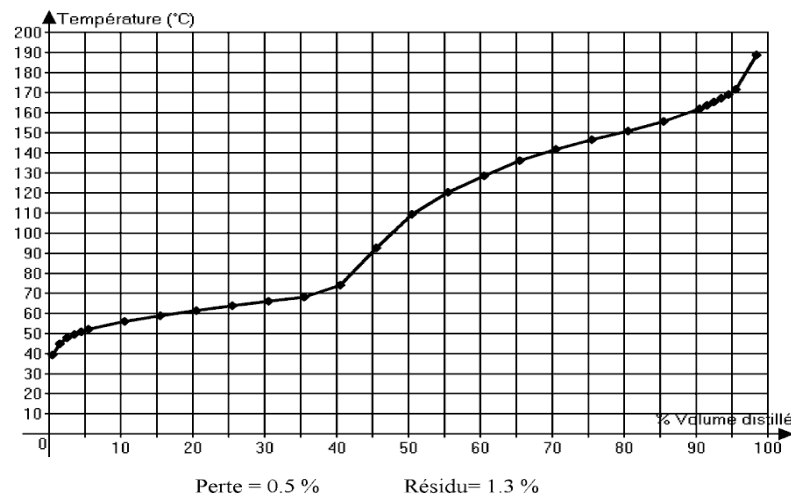
Mélange 6 (4% Toluène+ 45% Platformat+ 21% Naphta+ 15% Reformat lourd+ 5% n-pentane+ 10% Ethanol)



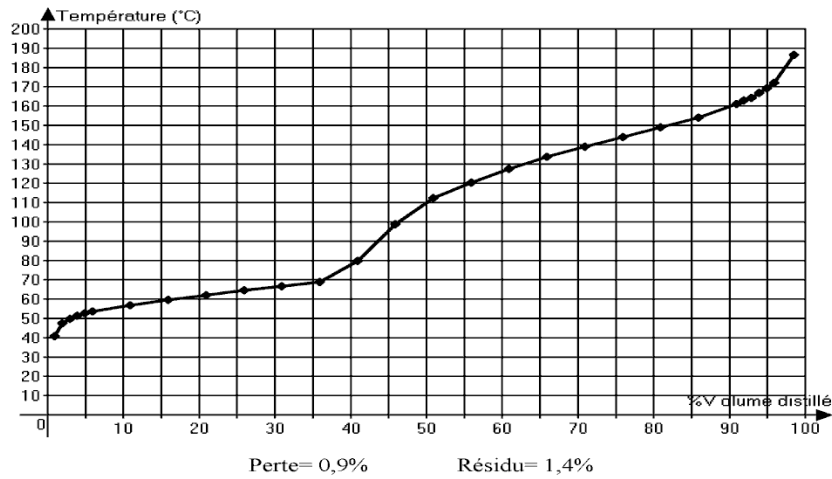
Mélange 7 (0,0% Toluène+ 45% Platformat+ 25% Naphta+ 15% Reformat lourd+5% n-pentane+ 10% Ethanol)



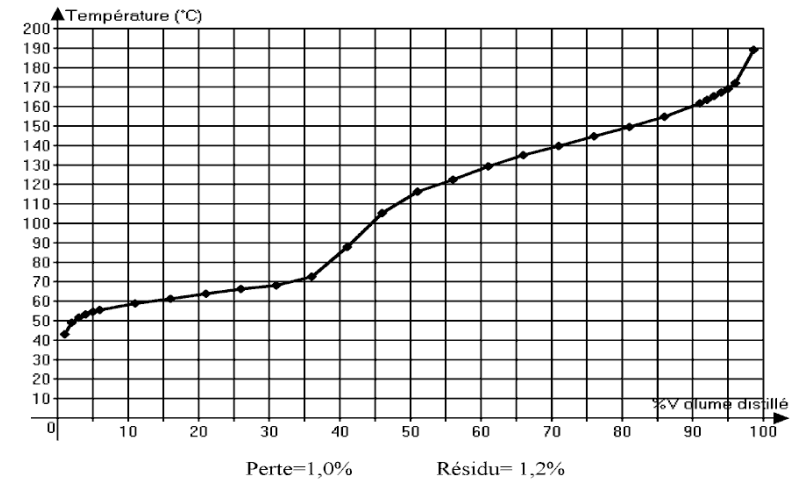
Mélange 9 (2% Toluène+ 45% Platformat+ 25% Naphta+ 15% Reformat lourd+ 3% n-pentane+ 10% Ethanol)



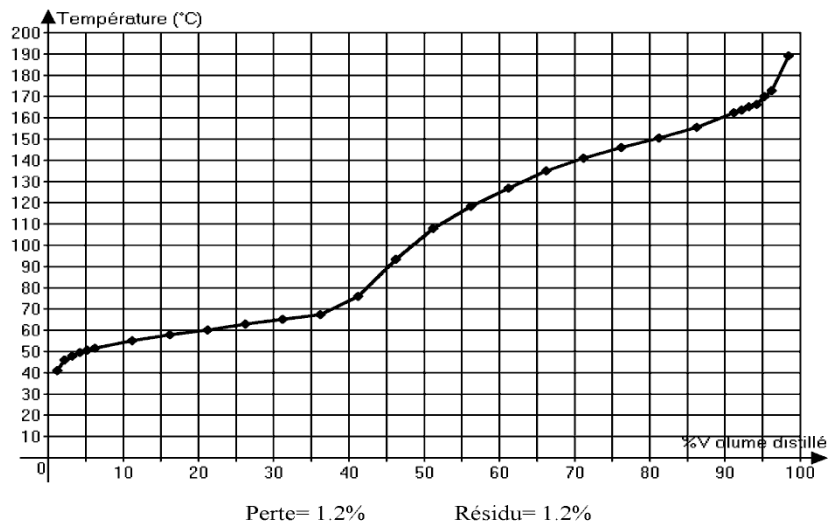
Mélange 11 (8% Toluène+ 42,5% Platformat+ 19,5% Naphta+ 15% Reformat lourd+ 5% n-pentane+ 10% Ethanol)



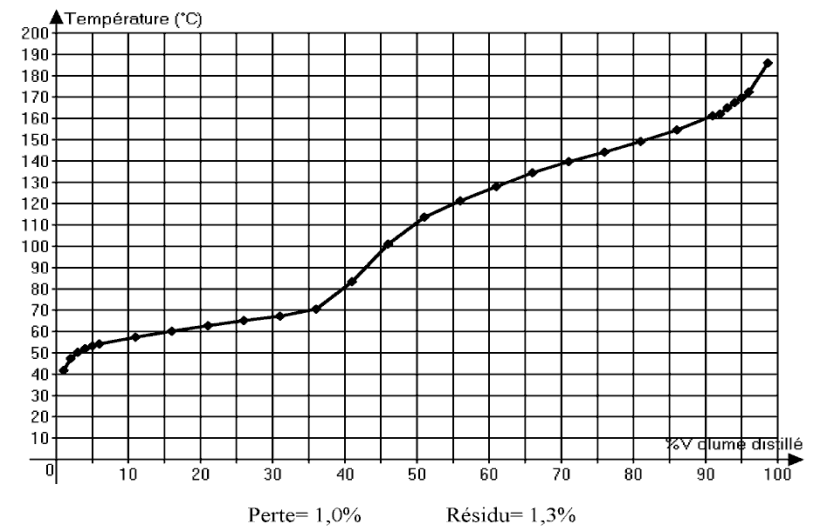
Mélange 12 (8% Toluène+ 45% Platformat+19,5 Naphta+ 12,5% Reformat lourd+ 5% n-pentane+ 10% Ethanol)



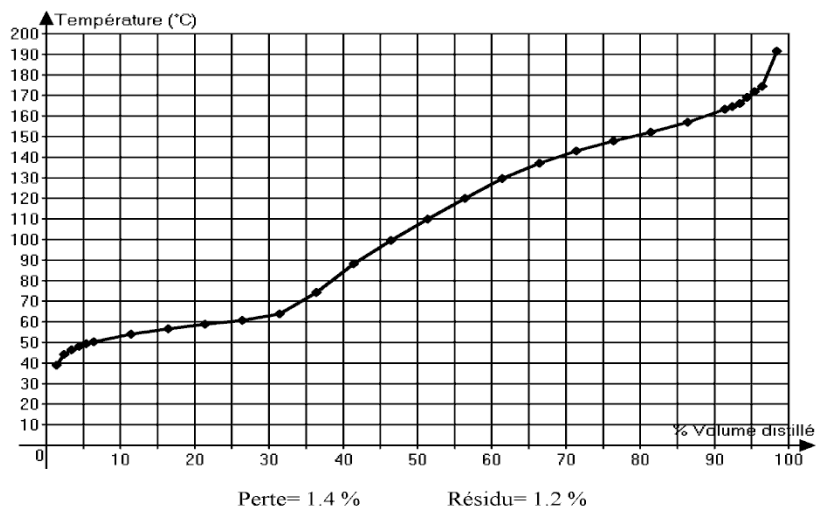
Mélange 14 (2,5% Toluène+ 42,5% Platformat+ 25% Naphta+15% Reformat lourd+ 5% n-pentane+ 10% Ethanol)



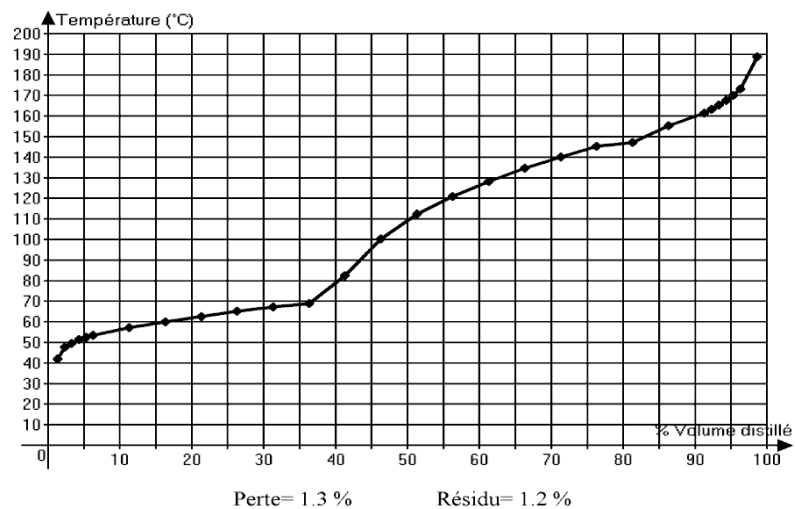
Mélange 15(7,5% Toluène+ 40% Platformat+ 24,5% Naphta+15% Reformat lourd+ 3% n-pentane+ 10% Ethanol)



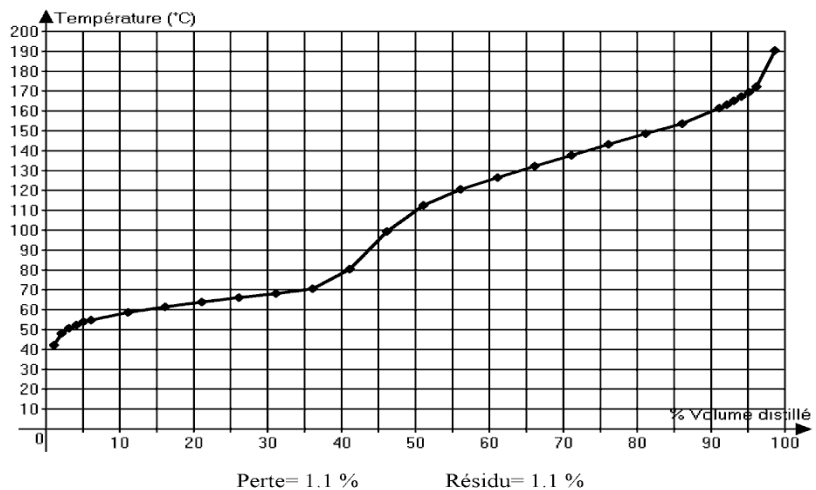
Mélange 16 (0,0 Toluène+ 45% Platformat+ 25% Naphta+ 15% Reformat lourd+ 5% n-pentane+ 10% Ethanol)



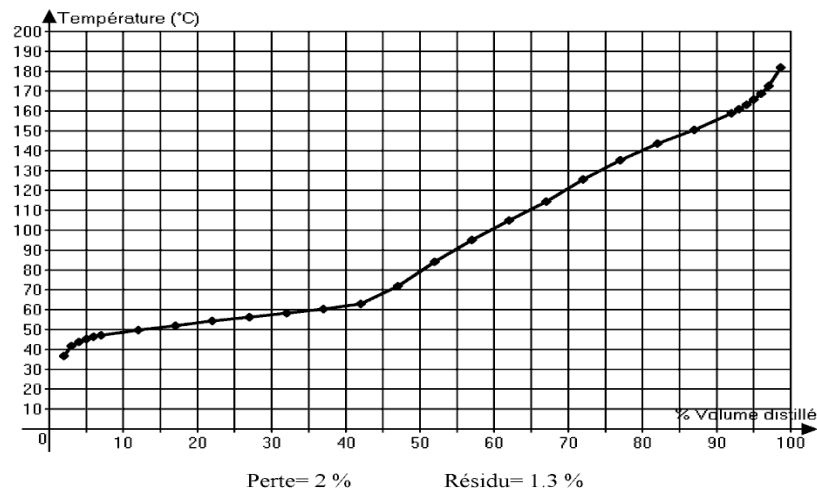
Mélange 20 (5,8% Toluène+45% Platformat+ 22,7% Naphta+ 12,5% Reformat lourd+ 4% n-pentane+ 10% Ethanol)



Mélange 23 (8% Toluène+ 45% Platformat+ 17% Naphta+ 15% Reformat lourd+ 5% n-pentane+ 10% Ethanol)



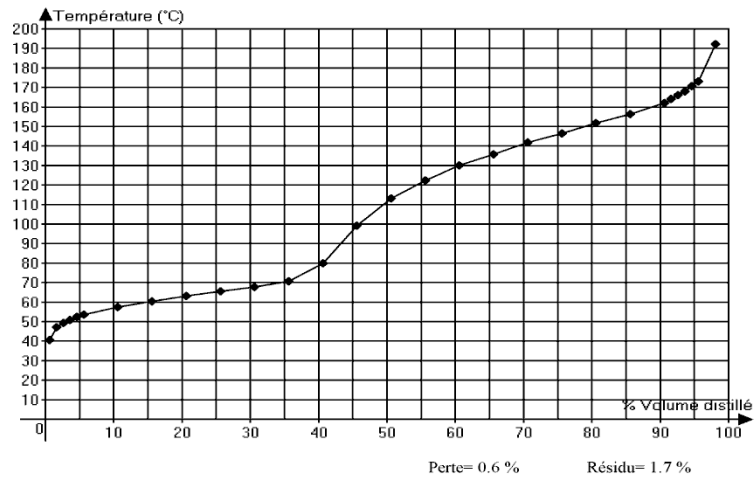
Mélange 25 (2,5% Toluène+ 45% Platformat+ 25% Naphta+ 12,5% Reformat lourd+ 5% n-pentane+ 10% Ethanol)



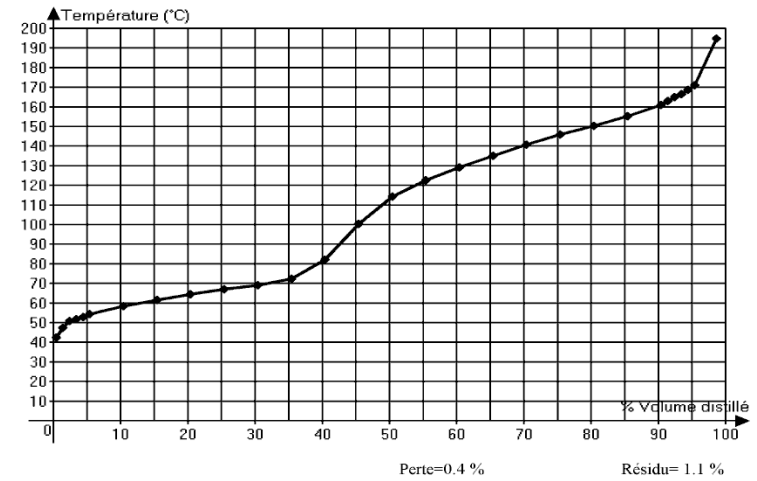
AN NEXE III

Distillation ASTM D86 des optimums.

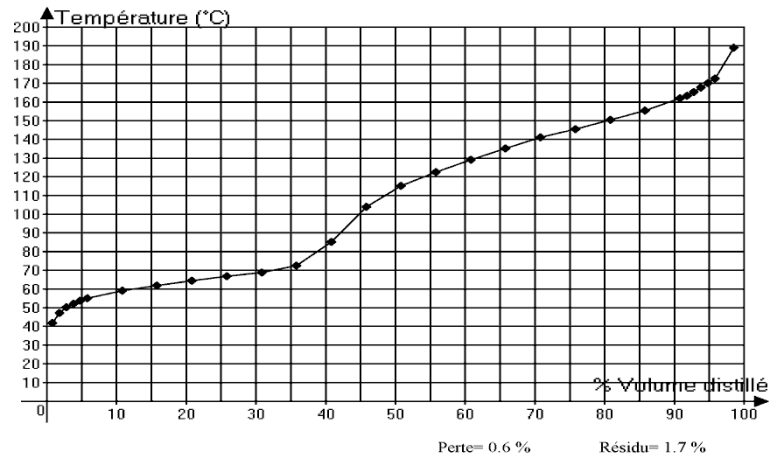
Confirmation 1 (8% Toluène+ 45% Platformat+ 21% Naphta+ 11% Reformat lourd+ 5% n-pentane+ 10% Ethanol)



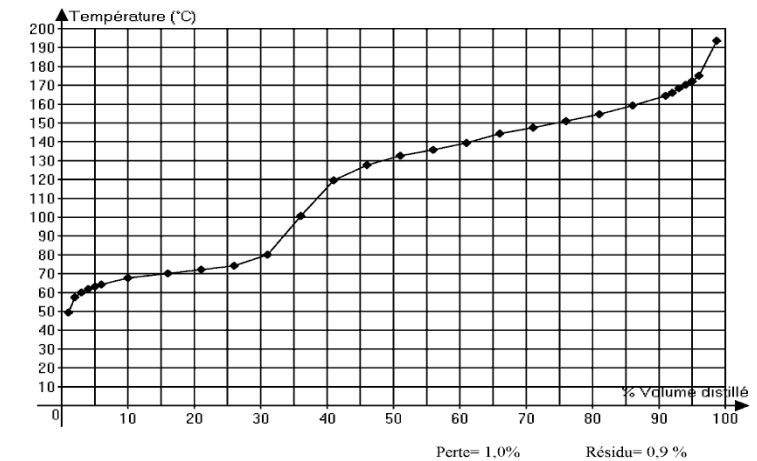
Confirmation 4 (32% Toluène+ 44% Platformat+ 25% Naphta+ 15% Reformat lourd+ 3.5% n-pentane+ 10% Ethanol)



Confirmation 5 (8% Toluène+ 45% Platformat+ 21% Naphta+ 11% Reformat lourd+ 5% n-pentane+ 10% Ethanol)



Confirmation 6 (4,4%Toluène+45% Platformat+25% Naphta+13% Reformat lourd+3% n-pentane+ 10% Ethanol)



ANNEXE IV

**Bilan de production des essences de la raffinerie de
Skikda**



MANUEL PROGRAMMATION		Réf : P-Prog 1
Chapitre III : Bilans des produits finis	Bilan de production des Essences	Page : 23

Bilan de production Essences - Cas N°05 -

Fonctionnement des unités Reforming :

Ref I : 80 % ; Fonctionnement 325 J

Ref II : 100 % ; Fonctionnement 325 J

Fonctionnement des unités Aromatiques :

U.200 : à l'arrêt

U.400 : à l'arrêt

Désignation	Unité	CARACTERISTIQUES				Production			Composition moyenne		
		Densité à 15°C	TVR Kg/Cm2	Nombre D'Octane		M ³ /H	M ³ /J	TM/J	Essence Normale à 0,15 Gr/Lt	Essence Super à 0,15 Gr/Lt	Essence Super sans Plomb
				Clair	à 0,15 Gr/ Lt						
Butane	30/31/10	0,5794	4,07	94,7	97,4	100	2 400	1 391	2,50%	5,81%	3,52%
Iso-Pentane	U.10	0,615	1,743	85,4	92,1	17	408	251	5,00%	5,26%	4,79%
N-Pentane	U.100	0,6328	1,085	78,8	86,1	12,5	300	190	3,71%	3,88%	3,52%
Toluène Brut	U.100	0,8485	0,01	107,8	109,8	28	672	570	8,31%	8,68%	7,89%
Raffinat	U.200	0,6887	0,28	60	66	0	0	0	0,00%	0,00%	0,00%
Aromatiques Lourds	U.400	0,8822	0,01	109,3	110,2	0	0	0	0,00%	0,00%	0,00%
Platformat	REF II	0,8000	0,245	98	99,5	155	3 720	2 976	45,94%	48,01%	43,66%
Naphta A "U.10"	U.10	0,6825	0,756	64	70	110	2 640	1 802	8,62%	5,17%	14,08%
Naphta A "U.11"	U.11	0,6525	0,992	71,1	85,6	130	3 120	2 036	0,00%	0,00%	0,00%
Naphta B "U.10"	U.10	0,726	0,25	50	56	200	4 800	3 485	0,00%	0,00%	0,00%
ERL	U.100	0,7238	0,238	65	70	35	840	608	25,92%	10,80%	0,00%
Reformat lourd	U.100	0,8721	0,01	108	110,3	40	960	837	0,00%	12,39%	22,54%

Production	Quantité TM / An	Quantité TM / Mois	Caractéristiques		
			NO	TVR	Densité
Essence Normale	539 496	44 958	89,0	0,623	0,7493
Essence Super Ethylée	351 844	29 320	96,0	0,570	0,7678
Essence Super sans Plomb	1 060 725	88 394	95,1	0,517	0,7780
Total Essences	1 952 066		162 672		TM

Toluène	0
Benzène	0
Mélange Xylènes	0
Total Aromatiques	0



نفثكردا

MANUEL PROGRAMMATION		Réf : P-Prog 1
Chapitre III : Bilans des produits finis	Pool Essences	Page : 19

Caractéristiques DES BASES D'ESSENCES

479,9

Désignation	Production mensuel		CARACTERISTIQUES										
	M3	TM	Densité à 15°C	TVR Kg/Cm2	DISTILLATION					Nombre D'Octane			
					PI	10% Vol	50%Vol	95%Vol	PF	Clair	à 0,15 Gr/Lt	à 0,4 Gr/Lt	
Butane	24 848	14 397	0,5794	4,07	-	-	-	-	-	-	94,7	97,4	101,3
Iso-Pentane	10 427	6 413	0,615	1,743	-	-	-	-	-	-	85,4	92,1	96,2
N-Pentane	6 527	4 130	0,6328	1,085	-	-	-	-	-	-	78,8	86,1	92,1
Toluène Brut	13 779	11 691	0,8485	0,01	107	108	109	110	110,5	107,8	109,8	110,2	
Raffinat	23 184	15 967	0,6887	0,28	-	-	-	-	-	-	60	66	76
Aromatiques Lourds	15 354	13 545	0,8822	0,01	151	157	162	183	183	109,3	110,2	112	
Platformat	97 200	77 760	0,8000	0,245	48	74	133	196	196	96,5	98,2	101,1	
Naphta A "U.10"	62 011	42 323	0,6825	0,756	-	-	-	-	-	-	64	70	80
Naphta A "U.11"	80 690	52 650	0,6525	0,992	-	-	-	-	-	-	71,1	85,6	89,1
Naphta B "U.10"	136 906	99 394	0,726	0,25	64	86	103	132	136	50	56	67,2	
Naphta B "U.11"	118 240	85 286	0,7213	0,256	64	86	104	135	135	50	56	67,2	
ERL Ref. ulge	23 000	16 647	0,7238	0,238	-	-	-	-	-	-	65	70	80
Reformat lourd	18 215	15 885	0,8721	0,01	-	-	-	-	-	-	108	110,3	112,1

Observations :

- Butane : Les quantités disponibles pour blender sont en déduction par rapport aux quantités garanties pour dépôt KHROUB Environ 850 TM / jour
- Taux de marche des unités : U.10/11 : 95% , Ref : 60% , Ref II : 90% , U.200 : 80% , U.400 : 70%
- ERL / Reformat Lourd : Charge des unités 200 et 400 respectivement. Peuvent servir comme base d'essence dans le cas des arrêts des unités aromatiques.
- Naphta B U.10 / 11 : Charge des unités Ref I (Naphta B U.10) et Ref II (Naphta B U.11 + Naphta C U.10/11). Peuvent servir base d'essence

ANNEXE V

Les scénarios de formulation

Scenario 01

Essais	Reformat léger	Platformat	Naphta	Reformat lourd	n-Pentane	Ethanol	TVR simple	TVR Azeotro	Densité à 15	NO	TVR Azeotro
1	0,050	0,400	0,250	0,150	0,050	0,100	40,54	65,59	0,7710	92,82	55,32
2	0,050	0,425	0,250	0,145	0,030	0,100	39,29	64,20	0,7736	93,15	53,92
3	0,050	0,445	0,180	0,195	0,030	0,100	33,46	57,72	0,7867	95,53	47,45
4	0,050	0,450	0,250	0,110	0,040	0,100	40,72	65,78	0,7698	92,61	55,51
5	0,025	0,450	0,250	0,145	0,030	0,100	39,12	64,01	0,7738	94,00	53,74
6	-00,00	0,450	0,250	0,150	0,050	0,100	40,21	65,22	0,7715	94,52	54,95
7	0,050	0,420	0,180	0,200	0,050	0,100	34,71	59,11	0,7842	95,20	48,84
8	-00,00	0,450	0,220	0,200	0,030	0,100	35,74	60,26	0,7819	96,21	49,98
9	-00,00	0,400	0,250	0,200	0,050	0,100	39,14	64,03	0,7748	95,02	53,76
10	0,040	0,450	0,250	0,110	0,050	0,100	41,33	66,47	0,7685	92,76	56,19
11	-00,00	0,425	0,250	0,175	0,050	0,100	39,68	64,63	0,7732	94,77	54,36
12	-00,00	0,420	0,250	0,200	0,030	0,100	37,78	62,52	0,7777	95,40	52,25
13	0,050	0,450	0,210	0,140	0,050	0,100	38,03	62,80	0,7760	93,79	52,53
14	0,050	0,400	0,220	0,200	0,030	0,100	36,07	60,62	0,7815	94,51	50,35
15	-00,00	0,450	0,225	0,175	0,050	0,100	37,98	62,74	0,7767	95,44	52,47
16	0,025	0,450	0,250	0,145	0,030	0,100	39,12	64,01	0,7738	94,00	53,74
17	-00,00	0,425	0,225	0,200	0,050	0,100	37,44	62,14	0,7783	95,69	51,87
18	0,050	0,445	0,180	0,195	0,030	0,100	33,46	57,72	0,7867	95,53	47,45
19	0,020	0,450	0,180	0,200	0,050	0,100	34,51	58,89	0,7844	96,22	48,62
20	0,029	0,429	0,217	0,185	0,040	0,100	36,73	61,35	0,7796	94,96	51,08
21	0,050	0,450	0,250	0,110	0,040	0,100	40,72	65,78	0,7698	92,61	55,51
22	0,050	0,450	0,180	0,170	0,050	0,100	35,35	59,82	0,7822	94,90	49,55
23	0,050	0,400	0,250	0,150	0,050	0,100	40,54	65,59	0,7710	92,82	55,32
24	0,035	0,400	0,250	0,185	0,030	0,100	38,33	63,14	0,7764	94,06	52,86
25	0,029	0,429	0,217	0,185	0,040	0,100	36,73	61,35	0,7796	94,96	51,08
MOY	3,0%	43,3%	22,7%	16,9%	4,1%	10,0%	37,87	62,62	0,7769	94,46	52,35
TVR	30,5	23,9	91,9	2,5	91,9	15,1					
Densite	0,7957	0,8048	0,6649	0,8715	0,6608	0,7935					
NO	64	98	71,1	108	78,8	125					
MIN	0,0%	40,0%	18,0%	11,0%	3,0%	10,0%	33,46	57,72	0,7685	92,61	47,45
MAX	5,0%	45,0%	25,0%	20,0%	5,0%	10,0%	41,33	66,47	0,7867	96,22	56,19

Scenario 02

Essais	Reformat léger	Platformat	Naphta	Reformat lourd	n-Pentane	Ethanol	TVR simple	TVR Azeot	Densité à 15	NO	TVR Azeotrope
1	0,065	0,480	0,200	0,105	0,050	0,100	38,20	62,99	0,7749	93,20	52,72
2	0,100	0,430	0,200	0,140	0,030	0,100	36,32	60,90	0,7798	92,74	50,63
3	0,094	0,472	0,188	0,109	0,037	0,100	36,61	61,22	0,7785	92,83	50,95
4	0,060	0,480	0,170	0,140	0,050	0,100	35,38	59,86	0,7815	94,53	49,58
5	0,069	0,472	0,188	0,134	0,037	0,100	35,91	60,44	0,7804	93,93	50,17
6	0,100	0,480	0,200	0,070	0,050	0,100	39,18	64,08	0,7722	91,66	53,81
7	0,100	0,430	0,200	0,130	0,040	0,100	37,22	61,90	0,7777	92,45	51,63
8	0,080	0,459	0,200	0,120	0,041	0,100	37,37	62,06	0,7771	93,01	51,79
9	0,100	0,430	0,200	0,140	0,030	0,100	36,32	60,90	0,7798	92,74	50,63
10	0,065	0,480	0,200	0,105	0,050	0,100	38,20	62,99	0,7749	93,20	52,72
11	0,100	0,480	0,200	0,070	0,050	0,100	39,18	64,08	0,7722	91,66	53,81
12	0,100	0,480	0,170	0,100	0,050	0,100	36,50	61,10	0,7784	92,77	50,83
13	0,080	0,430	0,200	0,140	0,050	0,100	37,55	62,27	0,7771	93,04	52,00
14	0,100	0,480	0,170	0,100	0,050	0,100	36,50	61,10	0,7784	92,77	50,83
15	0,100	0,470	0,140	0,140	0,050	0,100	33,60	57,88	0,7853	93,97	47,61
16	0,100	0,455	0,200	0,095	0,050	0,100	38,65	63,49	0,7739	91,91	53,21
17	0,100	0,430	0,180	0,140	0,050	0,100	36,32	60,90	0,7797	92,90	50,63
18	0,055	0,455	0,200	0,140	0,050	0,100	37,39	62,09	0,7773	93,89	51,81
19	0,100	0,480	0,150	0,140	0,030	0,100	32,92	57,13	0,7868	94,09	46,85
20	0,083	0,462	0,172	0,140	0,042	0,100	35,10	59,54	0,7813	93,75	49,27
21	0,030	0,480	0,200	0,140	0,050	0,100	37,22	61,90	0,7776	94,74	51,63
22	0,100	0,450	0,160	0,140	0,050	0,100	34,96	59,39	0,7825	93,44	49,12
23	0,050	0,480	0,200	0,140	0,030	0,100	35,99	60,54	0,7803	94,44	50,27
24	0,100	0,480	0,200	0,090	0,030	0,100	37,39	62,09	0,7765	92,24	51,82
25	0,100	0,480	0,150	0,140	0,030	0,100	32,92	57,13	0,7868	94,09	46,85
MOY	8,5%	46,4%	18,6%	12,2%	4,3%	10,0%	36,52	61,12	0,7788	93,20	50,85
TVR	30,5	23,9	91,9	2,5	91,9	15,1					
Densite	0,7957	0,8048	0,6649	0,8715	0,6608	0,7935					
NO	64	98	71,1	108	78,8	125					
MIN	3,0%	43,0%	14,0%	7,0%	3,0%	10,0%	32,92	57,13	0,7722	91,66	46,85
MAX	10,0%	48,0%	20,0%	14,0%	5,0%	10,0%	39,18	64,08	0,7868	94,74	53,81

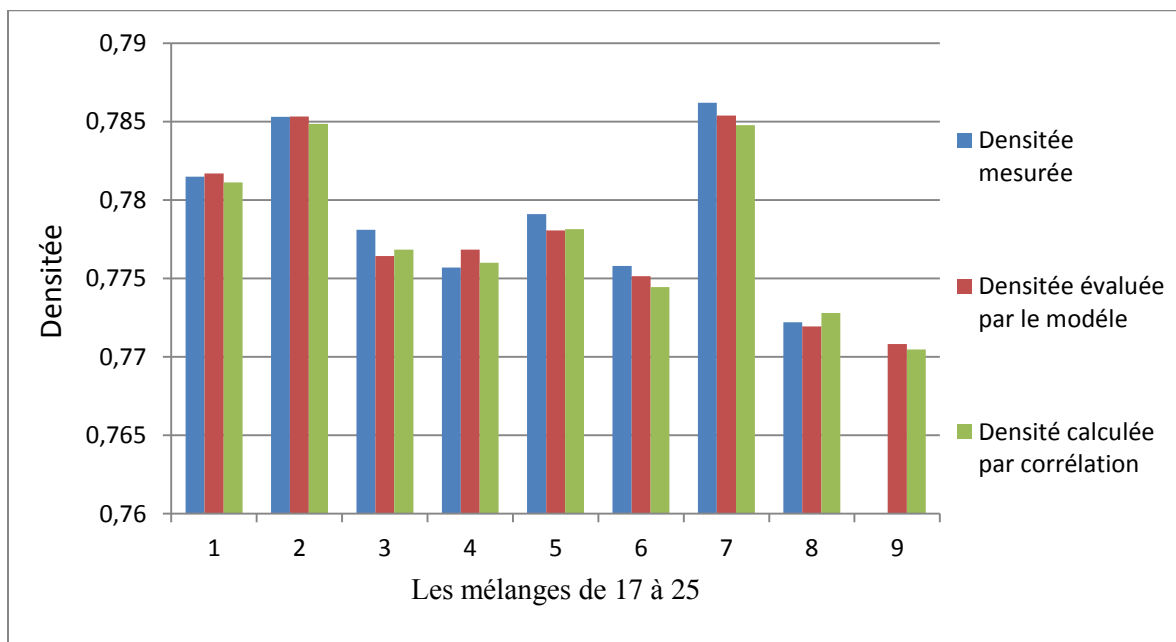
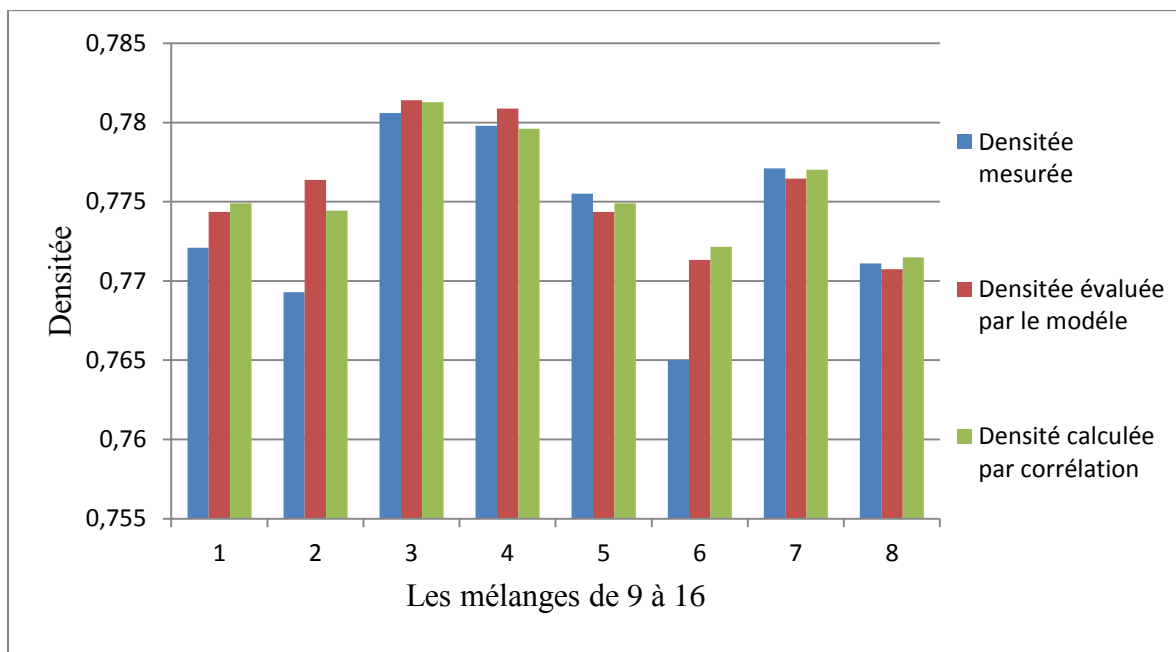
Scenario 03

Essais	Toluène	Platformat	Naphta	Reformat lourd	n-Pentane	Ethanol	TVR simple	TVR Azeotr	Densité à 1	NO
1	7,0%	45,0%	25,0%	8,0%	5,0%	10,0%	40,50	65,55	0,7687	94,50
2	7,0%	43,0%	20,0%	15,0%	5,0%	10,0%	35,61	60,11	0,7803	96,55
3	1,0%	45,0%	25,0%	15,0%	4,0%	10,0%	39,36	64,28	0,7732	94,81
4	7,0%	42,0%	25,0%	15,0%	1,0%	10,0%	36,29	60,86	0,7791	95,97
5	4,0%	45,0%	25,0%	11,0%	5,0%	10,0%	40,38	65,41	0,7699	94,51
6	6,3%	44,3%	24,3%	14,3%	1,0%	10,0%	36,13	60,69	0,7810	96,21
7	7,0%	43,0%	23,0%	13,6%	3,4%	10,0%	36,86	61,50	0,7775	95,91
8	7,0%	45,0%	22,0%	15,0%	1,0%	10,0%	34,25	58,60	0,7833	96,78
9	1,0%	45,0%	25,0%	15,0%	4,0%	10,0%	39,36	64,28	0,7732	94,81
10	7,0%	45,0%	25,0%	12,0%	1,0%	10,0%	36,93	61,58	0,7771	95,67
11	3,7%	41,3%	25,0%	15,0%	5,0%	10,0%	39,57	64,52	0,7725	94,88
12	7,0%	41,7%	25,0%	11,3%	5,0%	10,0%	39,80	64,76	0,7709	94,83
13	4,0%	45,0%	25,0%	11,0%	5,0%	10,0%	40,38	65,41	0,7699	94,51
14	7,0%	45,0%	25,0%	10,0%	3,0%	10,0%	38,72	63,56	0,7729	95,09
15	7,0%	45,0%	21,7%	11,3%	5,0%	10,0%	37,55	62,27	0,7755	95,72
16	4,7%	45,0%	23,1%	13,7%	3,5%	10,0%	37,37	62,06	0,7767	95,64
17	4,7%	43,1%	25,0%	13,7%	3,5%	10,0%	38,66	63,50	0,7740	95,13
18	3,7%	45,0%	21,3%	15,0%	5,0%	10,0%	37,06	61,72	0,7776	95,87
19	7,0%	40,0%	25,0%	15,0%	3,0%	10,0%	37,65	62,37	0,7762	95,59
20	3,7%	45,0%	21,3%	15,0%	5,0%	10,0%	37,06	61,72	0,7776	95,87
21	4,0%	45,0%	25,0%	15,0%	1,0%	10,0%	36,80	61,44	0,7783	95,68
22	7,0%	40,0%	23,0%	15,0%	5,0%	10,0%	37,65	62,37	0,7761	95,74
23	7,0%	41,7%	25,0%	11,3%	5,0%	10,0%	39,80	64,76	0,7709	94,83
24	7,0%	45,0%	21,7%	11,3%	5,0%	10,0%	37,55	62,27	0,7755	95,72
25	7,0%	45,0%	20,0%	15,0%	3,0%	10,0%	34,25	58,60	0,7832	96,93
MOY	5,6%	43,8%	23,7%	13,3%	3,7%	10,0%	37,82	62,57	0,7756	95,51
TVR	6,7	23,9	91,9	2,5	91,9	15,1				
Densite	0,8308	0,8048	0,6649	0,8715	0,6608	0,7935				
NO	107,8	98	71,1	108	78,8	125				
MIN	1,0%	40,0%	20,0%	8,0%	1,0%	10,0%	34,25	58,60	0,7687	94,50
MAX	7,0%	45,0%	25,0%	15,0%	5,0%	10,0%	40,50	65,55	0,7833	96,93

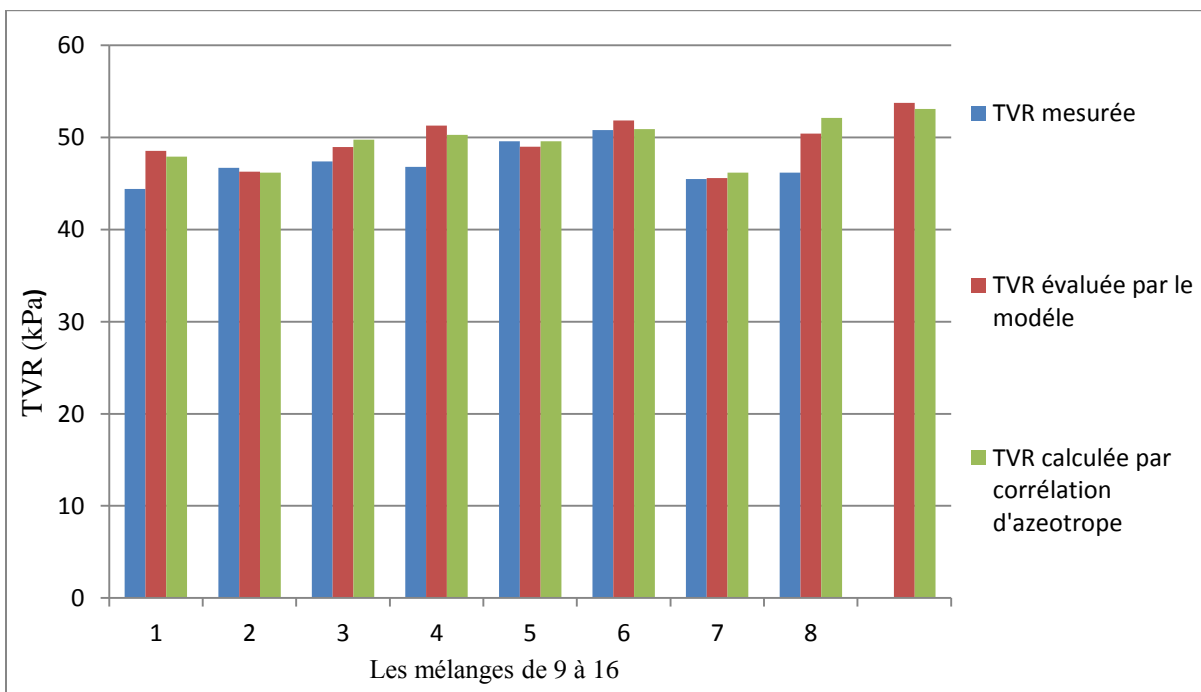
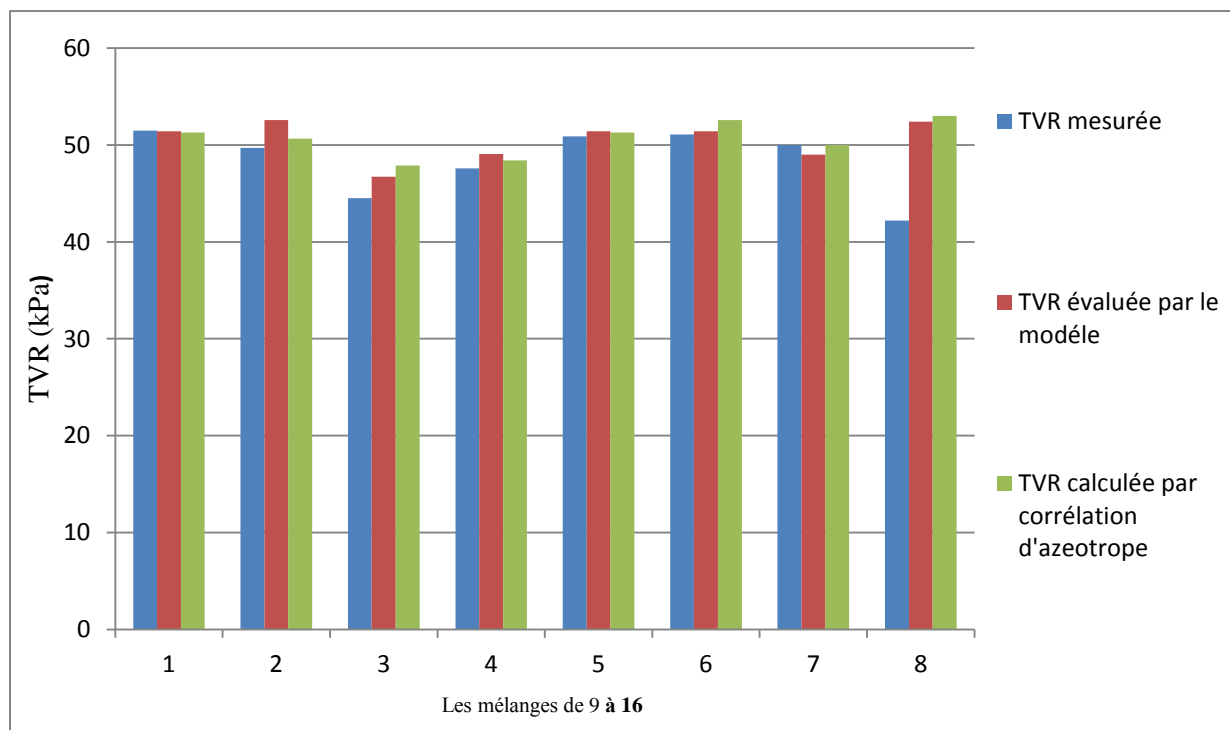
ANNEXE VI

Etude comparative des mélanges de 9 à 25

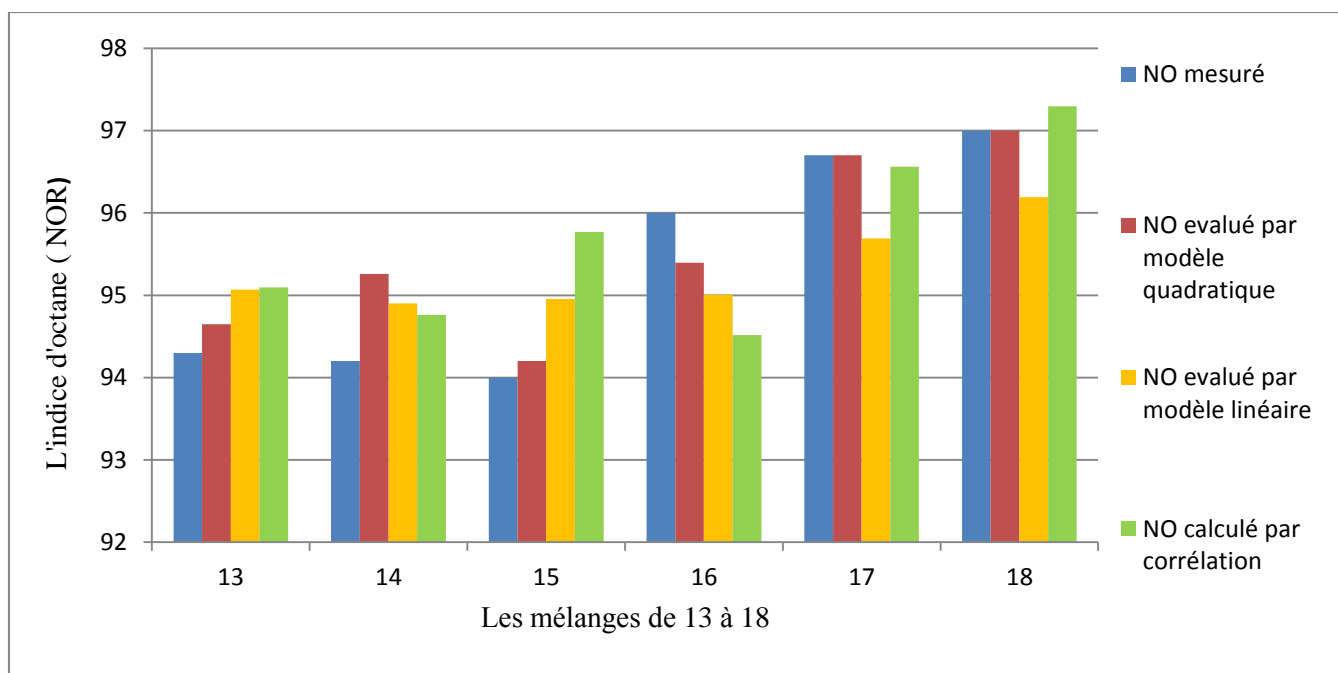
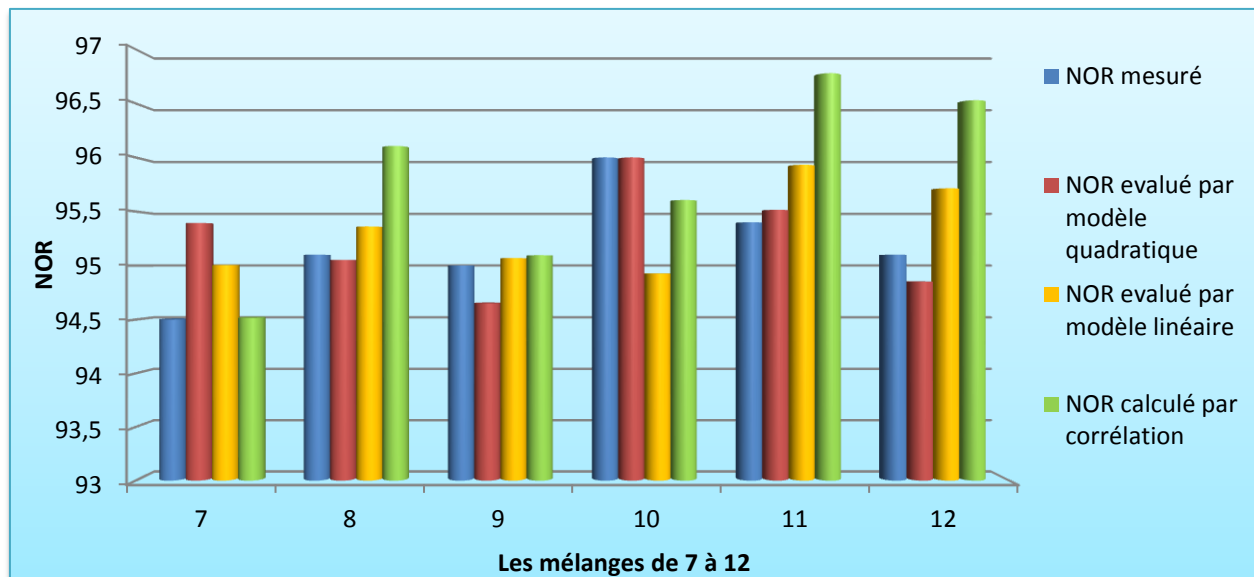
1) Comparaison des densités



2) Comparaison des tensions de vapeur Reid (TVR)

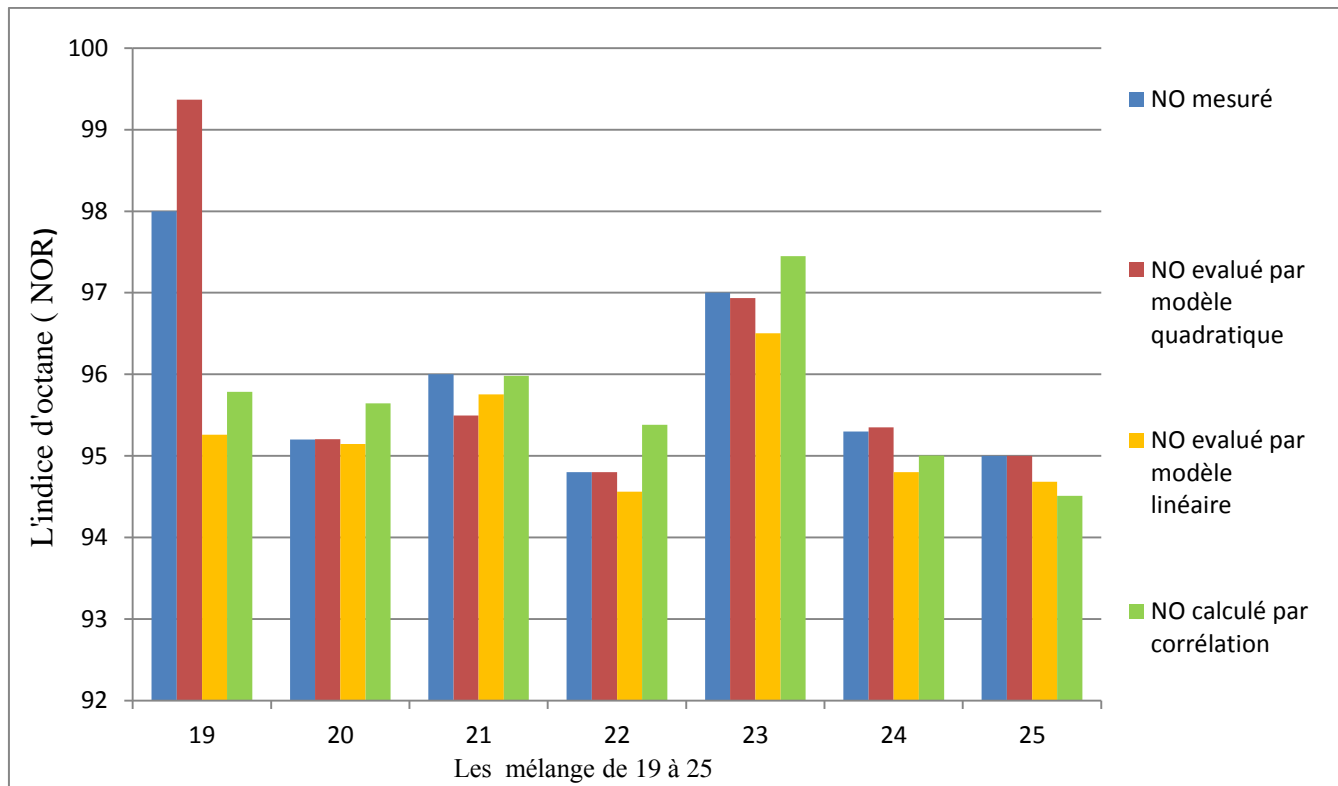


Comparaison des indices d'octane (NOR)



Comparaison des indices d'octane (NOR)

(Suite)



ANNEXE VII

Analyse chromatographique détaillée

Coupe « n-Pentane »

Time	Index	Component	Mass %	Vol %	Peak Area
4.237	357.7	i-butane	0.1544	0.1829	25.0369
4.496	400.9	n-butane	3.9373	4.4894	638.3217
4.628	411.2	2,2-dimethylpropane	0.0500	0.0558	8.1603
5.445	468.8	i-pentane	13.1843	14.0431	2152.2820
5.857	494.7	-	0.0551	0.0583	8.9960
5.962	500.6	n-pentane	21.2643	22.4107	3471.3018
6.131	506.2	isoprene	0.0869	0.0842	15.0189
6.459	516.8	-	0.1407	0.1470	22.9840
6.930	531.0	2,2-dimethylbutane	0.5266	0.5355	86.3147
7.958	559.0	cyclopentane	1.4601	1.2927	245.1591
8.016	560.5	2,3-dimethylbutane	1.4917	1.4880	244.4781
8.194	564.9	2-methylpentane	11.0625	11.1786	1813.0918
8.850	580.5	3-methylpentane	5.9824	5.9433	980.4873
9.793	600.7	n-hexane	16.2556	16.2694	2664.2297
11.345	621.9	2,2-dimethylpentane	0.2077	0.2035	34.1817
11.516	624.0	methylcyclopentane	3.9339	3.4681	660.5351
11.803	627.6	2,4-dimethylpentane	0.4838	0.4746	79.6067
13.426	646.1	benzene	2.2464	1.6868	406.2158
13.960	651.7	3,3-dimethylpentane	0.0880	0.0838	14.4882
14.295	655.1	cyclohexane	3.0455	2.5818	511.3696
15.299	664.8	2-methylhexane	2.3609	2.2960	388.4893
15.453	666.3	2,3-dimethylpentane	0.6649	0.6312	109.4038
15.722	668.8	1,1-dimethylcyclopentane	0.3816	0.3338	64.0795
16.280	673.8	3-methylhexane	2.5209	2.4213	414.8220
16.978	679.8	1c,3-dimethylcyclopentane	0.5873	0.5204	98.6179
17.321	682.7	1t,3-dimethylcyclopentane	0.5099	0.4494	85.6196
17.530	684.4	3-ethylpentane	0.1482	0.1401	24.3787
17.665	685.5	1t,2-dimethylcyclopentane	0.9072	0.7968	152.3259
19.562	700.2	n-heptane	3.5981	3.4732	592.0728
22.466	719.6	methylcyclohexane	1.6251	1.3939	272.8677
23.100	723.5	1,1,3-trimethylcyclopentane	0.0908	0.0801	15.2525
24.658	732.7	ethylcyclopentane	0.0739	0.0636	12.4109
25.503	737.4	2,4-dimethylhexane	0.0472	0.0445	7.7869
26.471	742.6	1c,2t,4-trimethylcyclopentane	0.0489	0.0422	8.2025
29.445	757.6	toluene	0.5300	0.4035	94.8033
32.986	773.5	2-methylheptane	0.0919	0.0869	15.1570
34.558	780.0	3-ethylhexane	0.0630	0.0583	10.3876
39.792	799.8	n-octane	0.0928	0.0872	15.2989

Reformat lourd

Time	Index	Component	Mass %	Vol %	Peak Area
4.237	357.7	i-butane	0.1544	0.1829	25.0369
4.496	400.9	n-butane	3.9373	4.4894	638.3217
4.628	411.2	2,2-dimethylpropane	0.0500	0.0558	8.1603
5.445	468.8	i-pentane	13.1843	14.0431	2152.2820
5.857	494.7	-	0.0551	0.0583	8.9960
5.962	500.6	n-pentane	21.2643	22.4107	3471.3018
6.131	506.2	isoprene	0.0869	0.0842	15.0189
6.459	516.8	-	0.1407	0.1470	22.9840
6.930	531.0	2,2-dimethylbutane	0.5266	0.5355	86.3147
7.958	559.0	cyclopentane	1.4601	1.2927	245.1591
8.016	560.5	2,3-dimethylbutane	1.4917	1.4880	244.4781
8.194	564.9	2-methylpentane	11.0625	11.1786	1813.0918
8.850	580.5	3-methylpentane	5.9824	5.9433	980.4873
9.793	600.7	n-hexane	16.2556	16.2694	2664.2297
11.345	621.9	2,2-dimethylpentane	0.2077	0.2035	34.1817
11.516	624.0	methylcyclopentane	3.9339	3.4681	660.5351
11.803	627.6	2,4-dimethylpentane	0.4838	0.4746	79.6067
13.426	646.1	benzene	2.2464	1.6868	406.2158
13.960	651.7	3,3-dimethylpentane	0.0880	0.0838	14.4882
14.295	655.1	cyclohexane	3.0455	2.5818	511.3696
15.299	664.8	2-methylhexane	2.3609	2.2960	388.4893
15.453	666.3	2,3-dimethylpentane	0.6649	0.6312	109.4038
15.722	668.8	1,1-dimethylcyclopentane	0.3816	0.3338	64.0795
16.280	673.8	3-methylhexane	2.5209	2.4213	414.8220
16.978	679.8	1c,3-dimethylcyclopentane	0.5873	0.5204	98.6179
17.321	682.7	1t,3-dimethylcyclopentane	0.5099	0.4494	85.6196
17.530	684.4	3-ethylpentane	0.1482	0.1401	24.3787
17.665	685.5	1t,2-dimethylcyclopentane	0.9072	0.7968	152.3259
19.562	700.2	n-heptane	3.5981	3.4732	592.0728
22.466	719.6	methylcyclohexane	1.6251	1.3939	272.8677
23.100	723.5	1,1,3-trimethylcyclopentane	0.0908	0.0801	15.2525
24.658	732.7	ethylcyclopentane	0.0739	0.0636	12.4109
25.503	737.4	2,4-dimethylhexane	0.0472	0.0445	7.7869
26.471	742.6	1c,2t,4-trimethylcyclopentane	0.0489	0.0422	8.2025
29.445	757.6	toluene	0.5300	0.4035	94.8033
32.986	773.5	2-methylheptane	0.0919	0.0869	15.1570
34.558	780.0	3-ethylhexane	0.0630	0.0583	10.3876
39.792	799.8	n-octane	0.0928	0.0872	15.2989

Reformat lourd (suite)

Time	Index	Component	Mass %	Vol %	Mol %	Peak Area
62.373	968.0	5-methylnonane	3.0012	3.4484	2.5066	657.3664
62.866	972.2	2-methylnonane	0.0190	0.0220	0.0159	4.1608
63.287	975.8	N35	0.0695	0.0732	0.0589	15.4482
63.468	977.3	3-methylnonane	0.0113	0.0130	0.0094	2.4778
63.780	979.9	I18	0.0253	0.0288	0.0211	5.5444
64.163	983.1	1,2,4-trimethylbenzene	13.6324	13.1027	13.4784	3181.2017
65.659	995.3	i-butylbenzene	0.1059	0.1044	0.0937	24.5699
65.937	997.5	sec-butylbenzene	0.1140	0.1113	0.1009	26.4624
66.213	999.8	n-decane	0.0784	0.0904	0.0655	17.1762
66.871	1007.0	1,2,3-trimethylbenzene	2.7111	2.5516	2.6804	632.6449
67.042	1008.9	1,3-methyl-i-propylbenzene	0.3884	0.3797	0.3439	90.1570
67.367	1012.5	1,4-methyl-i-propylbenzene	0.1041	0.1022	0.0922	24.1704
67.927	1018.6	2-3-dihydroindene	0.5753	0.5024	0.5785	136.4447
68.527	1025.1	I30	0.0642	0.0730	0.0488	14.0774
68.648	1026.4	1,2-methyl-i-propylbenzene	0.0219	0.0210	0.0194	5.0784
69.735	1038.1	1,3-diethylbenzene	0.2915	0.2840	0.2581	67.6637
70.004	1040.9	1,3-methyl-n-propylbenzene	0.8849	0.8652	0.7835	205.3960
70.367	1044.8	1,4-diethylbenzene	0.6615	0.6460	0.5857	153.5432
70.671	1048.0	n-butylbenzene	0.8344	0.8157	0.7387	193.6664
70.857	1049.9	1,3-dimethyl-5-ethylbenzene	0.0697	0.0667	0.0617	16.1835
71.460	1056.2	1,2-methyl-n-propylbenzene	0.2669	0.2572	0.2363	61.9560
72.452	1066.4	1,4-dimethyl-2-ethylbenzene	0.5247	0.5036	0.4646	121.8007
72.616	1068.1	1,3-dimethyl-4-ethylbenzene	0.5711	0.5594	0.5056	132.5544
73.186	1073.9	1,2-dimethyl-4-ethylbenzene	0.9857	0.9489	0.8728	228.8029
73.726	1079.3	I41	0.0764	0.0869	0.0581	16.7481
74.879	1090.8	1,4-methyl-t-butylbenzene	0.0160	0.0159	0.0129	3.7073
75.012	1092.2	1,2-dimethyl-3-ethylbenzene	0.2277	0.2149	0.2016	52.8510
75.642	1098.4	1,2-ethyl-i-propylbenzene	0.0116	0.0110	0.0093	2.6921
76.151	1104.2	1,2,4,5-tetramethylbenzene	0.5567	0.5281	0.4929	129.2250
76.463	1108.0	1,2,3,5-tetramethylbenzene	0.8614	0.8145	0.7627	199.9472
77.006	1114.7	-	0.0224	0.0252	0.0168	4.9021
77.226	1117.4	-	0.0102	0.0115	0.0076	2.2321
77.930	1125.9	5-methylindan	0.1530	0.1447	0.1375	35.5039
78.413	1131.7	I43	0.0279	0.0312	0.0195	6.1322
78.654	1134.5	4-methylindan	0.0555	0.0525	0.0499	12.8872
78.806	1136.4	1,2-ethyl-n-propylbenzene	0.1592	0.1506	0.1276	36.7937
78.986	1138.5	2-methylindan	0.0142	0.0133	0.0128	3.3036
79.211	1141.2	1,3-methyl-n-butylbenzene	0.2839	0.2685	0.2276	65.6176
79.789	1148.0	n-pentylbenzene	0.0295	0.0279	0.0237	6.8219
80.104	1151.7	1t-M-2-(4-MP)cyclopentane	0.0395	0.0415	0.0279	8.7715
80.453	1155.8	1,4-di-i-propylbenzene	0.0182	0.0172	0.0134	4.2016
80.595	1157.4	1,2-di-i-propylbenzene	0.0257	0.0243	0.0188	5.9254
81.313	1165.7	naphthalene	0.4046	0.3322	0.3751	98.3162
82.272	1176.7	1,4-ethyl-t-butylbenzene	0.0135	0.0127	0.0099	3.1054
82.696	1181.6	I45	0.0118	0.0131	0.0082	2.7174
83.177	1187.0	I48	0.0410	0.0458	0.0286	9.4789
83.313	1188.5	1,3-di-n-propylbenzene	0.0351	0.0332	0.0257	8.0815

Time	Index	Component	Mass %	Vol %	Mol %	Peak Area
84.057	1196.9	A6	0.0233	0.0221	0.0171	5.3746
86.095	1223.3	-	0.0133	0.0148	0.0091	2.9191
87.319	1239.3	1,4-methyl-n-pentylbenzene	0.0155	0.0146	0.0113	3.5672
89.878	1271.9	I49	0.0344	0.0383	0.0221	7.5489
90.472	1279.4	1,2,3,4,5-pentamethylbenzene	0.1390	0.1170	0.1114	32.1179
91.685	1294.4	1-methylnaphthalene	0.0694	0.0573	0.0576	16.7266

Platformat

Time	Index	Component	Mass %	Vol %	Mol %	Peak Area
4.235	357.2	i-butane	0.0256	0.0369	0.0463	5.4805
4.495	400.9	n-butane	0.1894	0.2623	0.3422	40.5180
5.446	468.9	i-pentane	2.6146	3.3826	3.8061	563.2768
5.718	486.2	pentene-1	0.0173	0.0217	0.0259	3.8367
5.858	494.8	2-methylbutene-1	0.0564	0.0696	0.0845	12.5079
5.961	500.5	n-pentane	2.1825	2.7939	3.1771	470.1932
6.132	506.3	t-pentene-2	0.0526	0.0651	0.0788	11.6622
6.331	512.7	2-methylbutene-2	0.0281	0.0341	0.0421	6.2347
6.461	516.8	c-pentene-2	0.1282	0.1568	0.1920	28.4166
6.933	531.1	2,2-dimethylbutane	0.1975	0.2439	0.2407	42.7178
7.964	559.2	cyclopentane	0.1088	0.1170	0.1630	24.1130
8.020	560.6	2,3-dimethylbutane	0.3558	0.4311	0.4337	76.9632
8.187	564.8	2-methylpentane	1.9925	2.4456	2.4284	430.9735
8.850	580.5	3-methylpentane	1.5573	1.8792	1.8980	336.8362
9.091	586.0	hexene-1	0.0335	0.0395	0.0417	7.4124
9.768	600.4	n-hexane	2.1183	2.5751	2.5817	458.1738
9.873	601.9	t-hexene-3	0.0187	0.0219	0.0233	4.1377
10.046	604.4	c-hexene-3	0.0261	0.0305	0.0325	5.7771
10.188	606.4	t-hexene-2	0.0419	0.0492	0.0523	9.2821
10.397	609.3	4-methylcyclopentane	0.0331	0.0348	0.0423	7.3246
10.638	612.6	3-methylcyclopentane	0.0135	0.0142	0.0172	2.9866
11.058	618.2	3-methyl-t-pentene-2	0.0411	0.0469	0.0513	9.1012
11.354	622.0	2,2-dimethylpentane	0.1197	0.1424	0.1255	25.9976
11.523	624.1	methylcyclopentane	0.3150	0.3373	0.3931	69.7937
11.815	627.7	2,4-dimethylpentane	0.2904	0.3460	0.3044	63.0610
13.443	646.3	benzene	2.5750	2.3485	3.4623	614.4919
13.973	651.8	3,3-dimethylpentane	0.1099	0.1271	0.1152	23.8677
14.314	655.3	5-methylhexene-1	0.0244	0.0281	0.0261	5.4115
15.153	663.5	4-methylhexene-1	0.0092	0.0105	0.0098	2.0309
15.317	665.0	2-methylhexane	1.7554	2.0736	1.8400	381.2091
15.470	666.4	2,3-dimethylpentane	0.5806	0.6696	0.6086	126.0824
15.748	669.0	1,1-dimethylcyclopentane	0.0342	0.0364	0.0366	7.5848
16.303	674.0	3-methylhexane	2.2372	2.6100	2.3450	485.8331
17.003	680.0	3,4-dimethyl-c-pentene-2	0.0825	0.0921	0.0882	18.2774
17.345	682.9	1c,3-dimethylcyclopentane	0.0853	0.0918	0.0913	18.9047
17.549	684.6	1t,3-dimethylcyclopentane	0.2224	0.2380	0.2378	49.2718
17.689	685.7	1t,2-dimethylcyclopentane	0.1119	0.1194	0.1197	24.7995
19.295	698.2	t-heptene-3	0.0132	0.0151	0.0142	2.9343
19.576	700.3	n-heptane	1.9598	2.2978	2.0542	425.5955
19.883	702.4	3-methyl-c-hexene-2	0.0226	0.0254	0.0242	5.0120
20.042	703.6	3-methyl-t-hexene-3	0.0130	0.0151	0.0139	2.8886
20.321	705.5	t-heptene-2	0.0098	0.0111	0.0105	2.1716
21.026	710.3	O28	0.0199	0.0222	0.0213	4.4028
21.665	714.5	3-ethylcyclopentene	0.0131	0.0134	0.0143	2.8989
22.495	719.8	methylcyclohexane	0.0893	0.0930	0.0955	19.7783
23.187	724.0	O35	0.1022	0.1119	0.1094	22.6575
24.690	732.8	ethylcyclopentane	0.0697	0.0729	0.0745	15.4353

Platformat (suite)

Time	Index	Component	Mass %	Vol %	Mol %	Peak Area
25.188	735.6	2,5-dimethylhexane	0.2427	0.2806	0.2232	52.8191
25.536	737.6	2,4-dimethylhexane	0.4364	0.4995	0.4012	94.9538
26.507	742.8	1c,2t,4-trimethylcyclopentane	0.0561	0.0589	0.0525	12.4375
26.868	744.7	3,3-dimethylhexane	0.0634	0.0716	0.0583	13.7981
28.091	751.0	1t,2c,3-trimethylcyclopentane	0.0383	0.0399	0.0359	8.4902
28.781	754.4	O43	0.0213	0.0234	0.0200	4.7277
29.679	758.7	toluene	11.8236	10.9319	13.4775	2790.9043
31.285	766.1	1,1,2-trimethylcyclopentane	0.0156	0.0162	0.0146	3.4555
31.522	767.1	2,3-dimethylhexane	0.2732	0.3076	0.2512	59.4511
31.715	768.0	1c,2c,4-trimethylcyclopentane	0.0447	0.0470	0.0418	9.8975
33.042	773.7	2-methylheptane	1.0388	1.1932	0.9551	226.0395
33.339	775.0	4-methylheptane	0.6774	0.7707	0.6229	147.4065
34.613	780.3	1c,3-dimethylcyclohexane	1.3356	1.4041	1.2501	295.9547
34.780	780.9	3-methylheptane	0.3014	0.3423	0.2771	65.5790
36.759	788.7	1,1-methylethylcyclopentane	0.0612	0.0628	0.0573	13.5627
37.158	790.2	3t-ethylmethylcyclopentane	0.0485	0.0506	0.0453	10.7362
37.391	791.1	3c-ethylmethylcyclopentane	0.0516	0.0539	0.0483	11.4289
38.159	794.0	t-octene-3	0.0158	0.0176	0.0148	3.5078
39.261	798.0	1c,2c,3-trimethylcyclopentane	0.0122	0.0125	0.0114	2.7015
39.559	799.0	1t,3-dimethylcyclohexane	0.0221	0.0228	0.0207	4.8982
39.835	800.0	n-octane	1.2012	1.3707	1.1044	261.3739
40.750	807.1	2,4,4-trimethylhexane	0.0162	0.0175	0.0132	3.5250
42.527	820.4	N2	0.0482	0.0495	0.0451	10.6764
43.175	825.1	2,3,3-trimethylhexene-1	0.0351	0.0412	0.0292	7.7700
43.851	830.0	2,4-dimethylheptane	0.1507	0.1689	0.1234	32.8513
44.028	831.2	4,4-dimethylheptane	0.0102	0.0114	0.0084	2.2232
44.364	833.6	ethylcyclohexane	0.0286	0.0293	0.0268	6.3433
44.715	836.1	2-methyl-4-ethylhexane	0.0420	0.0465	0.0344	9.1641
44.922	837.5	2,6-dimethylheptane	0.1109	0.1254	0.0908	24.1813
45.905	844.3	3,3-dimethylheptane	0.2998	0.3312	0.2455	65.3576
46.064	845.3	3,5-dimethylheptane	0.0936	0.1039	0.0767	20.4131
46.302	847.0	N7	0.0182	0.0187	0.0151	4.0303
46.550	848.6	N8	0.0140	0.0144	0.0116	3.0965
47.214	853.0	ethylbenzene	3.6879	3.4097	3.6484	863.9313
47.549	855.3	N10	0.0545	0.0560	0.0453	12.0758
48.618	862.2	1,3-dimethylbenzene	9.5256	8.8357	9.4237	2231.4846
48.752	863.1	1,4-dimethylbenzene	3.7911	3.5296	3.7505	888.1094
48.937	864.2	2,3-dimethylheptane	0.2056	0.2270	0.1684	44.8263
49.187	865.8	3,4-dimethylheptane	0.0604	0.0662	0.0495	13.1772
49.304	866.6	N13	0.0663	0.0681	0.0551	14.6878
49.656	868.8	4-ethylheptane	0.1037	0.1154	0.0849	22.6018
50.110	871.6	4-methyloctane	0.4080	0.4541	0.3341	88.9630
50.263	872.6	2-methyloctane	0.4669	0.5246	0.3824	101.8025
50.973	877.0	3-ethylheptane	0.1321	0.1457	0.1081	28.7913
51.206	878.4	3-methyloctane	0.5389	0.5995	0.4413	117.4938
51.654	881.1	1,2-dimethylbenzene	5.1454	4.6859	5.0903	1205.3616
52.496	886.2	I6	0.0251	0.0276	0.0206	5.4784

Platformat (suite)

Time	Index	Component	Mass %	Vol %	Mol %	Peak Area
52.669	887.2	N18	0.0114	0.0117	0.0095	2.5242
53.470	891.9	i-butylcyclopentane	0.0111	0.0114	0.0092	2.4528
54.848	899.8	n-nonane	0.5208	0.5817	0.4265	113.5477
54.997	901.2	1,1-methylethylcyclohexane	0.0099	0.0099	0.0083	2.1977
55.958	910.4	i-propylbenzene	0.4418	0.4109	0.3860	102.8231
56.277	913.4	N26	0.0092	0.0094	0.0077	2.0432
56.503	915.5	I11	0.0177	0.0195	0.0131	3.8770
56.919	919.4	-	0.0175	0.0195	0.0140	3.8120
57.204	922.1	2,2-dimethyloctane	0.0442	0.0489	0.0326	9.6613
57.872	928.2	N29	0.0187	0.0189	0.0155	4.1342
58.064	930.0	2,6-dimethyloctane	0.0592	0.0653	0.0437	12.9415
58.561	934.5	n-butylcyclopentane	0.0212	0.0216	0.0176	4.6926
58.657	935.4	-	0.0253	0.0280	0.0199	5.5114
59.101	939.4	I14	0.0558	0.0613	0.0412	12.1957
59.527	943.2	n-propylbenzene	1.8031	1.6768	1.5757	419.6913
60.481	951.7	1,3-methylethylbenzene	4.7653	4.4186	4.1642	1109.1539
60.683	953.4	1,3,5-trimethylbenzene	2.2481	2.0829	1.9645	523.2658
61.350	959.2	N33	2.8022	2.8078	2.0982	620.9413
62.034	965.1	N34	0.0404	0.0404	0.0302	8.9433
62.349	967.8	1,2-methylethylbenzene	1.6693	1.5194	1.4587	388.5396
62.508	969.2	I17	0.1202	0.1302	0.0887	26.2603
62.862	972.2	2-methylnonane	0.0291	0.0321	0.0215	6.3606
63.252	975.5	N35	0.1112	0.1114	0.0833	24.6463
63.755	979.7	N36	0.0153	0.0154	0.0115	3.4004
64.104	982.6	1,2,4-trimethylbenzene	8.0495	7.3676	7.0340	1873.5591
65.001	990.0	N37	0.0095	0.0095	0.0071	2.0948
65.657	995.3	i-butylbenzene	0.1192	0.1120	0.0933	27.5916
65.931	997.5	sec-butylbenzene	0.1195	0.1111	0.0935	27.6577
66.209	999.7	n-decane	0.0935	0.1026	0.0690	20.4190
66.844	1006.7	1,2,3-trimethylbenzene	1.4838	1.3299	1.2966	345.3692
67.038	1008.9	1,3-methyl-i-propylbenzene	0.2641	0.2459	0.2067	61.1490
67.361	1012.4	1,4-methyl-i-propylbenzene	0.0615	0.0575	0.0482	14.2467
67.922	1018.6	2-3-dihydroindene	0.4086	0.3398	0.3631	96.6552
68.527	1025.1	I30	0.0386	0.0418	0.0259	8.4375
68.649	1026.5	1,2-methyl-i-propylbenzene	0.0103	0.0094	0.0080	2.3795
69.737	1038.1	1,3-diethylbenzene	0.3178	0.2949	0.2487	73.5805
70.004	1040.9	1,3-methyl-n-propylbenzene	0.9614	0.8952	0.7523	222.5817
70.367	1044.8	1,4-diethylbenzene	0.7427	0.6907	0.5812	171.9510
70.673	1048.0	n-butylbenzene	0.9386	0.8738	0.7344	217.2903
70.858	1049.9	1,3-dimethyl-5-ethylbenzene	0.0732	0.0667	0.0573	16.9467
71.462	1056.2	1,2-methyl-n-propylbenzene	0.2891	0.2652	0.2262	66.9228
72.453	1066.4	1,4-dimethyl-2-ethylbenzene	0.5196	0.4749	0.4066	120.3031
72.618	1068.1	1,3-dimethyl-4-ethylbenzene	0.5800	0.5410	0.4538	134.2676
73.186	1073.9	1,2-dimethyl-4-ethylbenzene	0.9936	0.9108	0.7775	230.0318
73.729	1079.4	I41	0.0576	0.0624	0.0387	12.6019
74.881	1090.9	1,4-methyl-t-butylbenzene	0.0191	0.0180	0.0135	4.4038
75.013	1092.2	1,2-dimethyl-3-ethylbenzene	0.2107	0.1893	0.1649	48.7798

Platformat (suite)

Time	Index	Component	Mass %	Vol %	Mol %	Peak Area
75.643	1098.4	1,2-ethyl-i-propylbenzene	0.0096	0.0087	0.0068	2.2178
76.154	1104.2	1,2,4,5-tetramethylbenzene	0.5596	0.5055	0.4379	129.5579
76.464	1108.0	1,2,3,5-tetramethylbenzene	0.8408	0.7570	0.6579	194.6570
77.010	1114.7	-	0.0175	0.0188	0.0116	3.8212
77.932	1125.9	5-methylindan	0.1598	0.1440	0.1270	37.0067
78.415	1131.7	I43	0.0440	0.0469	0.0272	9.6408
78.661	1134.6	4-methylindan	0.0670	0.0604	0.0533	15.5180
78.808	1136.4	1,2-ethyl-n-propylbenzene	0.1673	0.1507	0.1186	38.5745
78.980	1138.4	2-methylindan	0.0122	0.0108	0.0097	2.8233
79.213	1141.2	1,3-methyl-n-butylbenzene	0.2636	0.2374	0.1867	60.7589
79.670	1146.6	-	0.0206	0.0220	0.0133	4.5009
79.797	1148.1	n-pentylbenzene	0.0153	0.0137	0.0108	3.5158
80.098	1151.6	1t-M-2-(4-MP)cyclopentane	0.0536	0.0537	0.0334	11.8674
80.454	1155.8	1,4-di-i-propylbenzene	0.0241	0.0217	0.0156	5.5482
80.602	1157.5	1,2-di-i-propylbenzene	0.0350	0.0315	0.0226	8.0359
81.317	1165.8	naphthalene	0.4287	0.3352	0.3513	103.9114
82.278	1176.8	1,4-ethyl-t-butylbenzene	0.0175	0.0158	0.0113	4.0250
82.698	1181.6	I45	0.0113	0.0120	0.0070	2.5985
83.180	1187.0	I48	0.0530	0.0564	0.0327	12.2127
83.315	1188.6	1,3-di-n-propylbenzene	0.0435	0.0392	0.0281	9.9937
84.061	1196.9	A6	0.0327	0.0294	0.0211	7.5090
86.097	1223.3	-	0.0148	0.0157	0.0090	3.2420
87.325	1239.3	1,4-methyl-n-pentylbenzene	0.0204	0.0184	0.0132	4.6932
88.401	1253.2	n-hexylbenzene	0.0118	0.0107	0.0077	2.7182
89.881	1272.0	I49	0.0391	0.0415	0.0223	8.5690
90.475	1279.4	1,2,3,4,5-pentamethylbenzene	0.1699	0.1362	0.1204	39.1640
91.687	1294.4	1-methylnaphthalene	0.0795	0.0625	0.0583	19.1234

Coupe « Toluène » (suite)

Time	Index	Component	Mass %	Vol %	Peak Area
48.792	863.3	1,4-dimethylbenzene	5.2207	5.0292	1264.7314
49.193	865.9	2,3-dimethylheptane	0.0758	0.0866	17.0877
49.311	866.6	3,4-dimethylheptane	0.0816	0.0925	18.3877
49.660	868.8	N13	0.0971	0.1033	22.2593
50.110	871.6	4-methyloctane	0.3194	0.3679	72.0236
50.262	872.6	2-methyloctane	0.3348	0.3892	75.4767
50.964	876.9	3-ethylheptane	0.0882	0.1007	19.8961
51.168	878.2	3-methyloctane	0.3232	0.3721	72.8806
51.597	880.8	1,2-dimethylbenzene	1.7631	1.6614	427.1245
54.841	899.8	n-nonane	0.0547	0.0632	12.3258

Coupe « Toluène »

Time	Index	Component	Mass %	Vol %	Peak Area
19.556	700.1	n-heptane	0.1593	0.1932	35.7716
22.496	719.8	methylcyclohexane	0.0964	0.1039	22.0798
23.176	724.0	1,1,3-trimethylcyclopentane	0.1828	0.2026	41.8889
24.685	732.8	ethylcyclopentane	0.1066	0.1154	24.4290
25.187	735.6	2,5-dimethylhexane	0.4812	0.5755	108.2814
25.539	737.6	2,4-dimethylhexane	0.8940	1.0588	201.1681
26.508	742.8	1c,2t,4-trimethylcyclopentane	0.1693	0.1839	38.7959
26.870	744.7	3,3-dimethylhexane	0.2011	0.2349	45.2493
28.101	751.0	2,3,3-trimethylpentane	0.1497	0.1710	33.6950
28.803	754.5	2,3,4-trimethylpentane	0.0978	0.1128	22.0020
30.085	760.6	toluene	53.4611	51.1433	13049.5469
30.499	762.5	-	0.1235	0.1473	27.7675
31.100	765.2	2,3-dimethylbutane	0.0339	0.0425	7.5888
31.337	766.3	-	0.0884	0.1053	19.8794
31.582	767.4	2,3-dimethylhexane	0.8015	0.9336	180.3537
31.765	768.2	2-methyl-3-ethylpentane	0.1337	0.1558	30.0907
32.165	770.0	1c,2t,3-trimethylcyclopentane	0.0645	0.0695	14.7827
33.116	774.1	2-methylheptane	2.9751	3.5357	669.4416
33.402	775.3	4-methylheptane	1.9195	2.2595	431.9242
33.766	776.8	1c,3-dimethylcyclohexane	0.0923	0.1004	21.1480
34.260	778.8	3-methylheptane	0.0322	0.0379	7.2560
34.689	780.6	2,2,5-trimethylhexane	3.7548	4.4037	846.5947
34.834	781.2	1t,4-dimethylcyclohexane	0.8129	0.8842	186.2785
36.768	788.7	3c-ethylmethylcyclopentane	0.1970	0.2131	45.1513
37.166	790.3	3t-ethylmethylcyclopentane	0.1699	0.1838	38.9434
37.396	791.1	2t-ethylmethylcyclopentane	0.1673	0.1805	38.3478
37.686	792.2	2,2,4-trimethylhexane	0.0370	0.0415	8.3434
38.174	794.0	1t,2-dimethylcyclohexane	0.1020	0.1090	23.3746
38.513	795.3	-	0.0323	0.0382	7.2647
39.263	798.0	1c,2c,3-trimethylcyclopentane	0.1290	0.1373	29.5551
39.565	799.0	1t,3-dimethylcyclohexane	0.0880	0.0941	20.1663
39.892	800.4	n-octane	3.6904	4.3571	830.4039
40.534	805.4	i-propylcyclopentane	0.0419	0.0448	9.6127
40.741	807.0	2,4,4-trimethylhexane	0.0574	0.0644	12.9326
41.047	809.3	-	0.0387	0.0456	8.7124
42.540	820.5	2,2,3,4-tetramethylpentane	0.1331	0.1494	30.0096
43.176	825.1	2,3,5-trimethylhexane	0.0599	0.0688	13.5113
43.850	830.0	ethylcyclohexane	0.2007	0.2123	45.9868
44.353	833.5	N4	0.1118	0.1189	25.6213
44.715	836.1	2-methyl-4-ethylhexane	0.0498	0.0571	11.2370
44.920	837.5	2,6-dimethylheptane	0.1952	0.2283	44.0038
45.205	839.5	1,1,3-trimethylcyclohexane	0.0503	0.0530	11.5250
45.906	844.3	3,3-dimethylheptane	0.3894	0.4452	87.8080
46.068	845.4	3,5-dimethylheptane	0.1223	0.1404	27.5661
47.257	853.3	ethylbenzene	6.4709	6.1903	1567.5750
47.552	855.3	N9	0.0882	0.0938	20.2065
48.655	862.4	1,3-dimethylbenzene	12.1869	11.6963	2952.2876

Naphta A

Time	Index	Component	Mass %	Vol %	Peak Area
4.237	357.5	i-butane	0.1824	0.2167	28.4157
4.495	400.9	n-butane	4.6668	5.3390	727.1072
4.627	411.1	2,2-dimethylpropane	0.0536	0.0600	8.4074
5.445	468.8	i-pentane	11.3993	12.1825	1788.3939
5.961	500.5	n-pentane	21.0611	22.2710	3304.2021
6.930	531.0	2,2-dimethylbutane	0.3266	0.3332	51.4429
7.957	559.0	cyclopentane	1.4185	1.2601	228.9063
8.014	560.5	2,3-dimethylbutane	1.0739	1.0749	169.1570
8.190	564.9	2-methylpentane	9.4755	9.6071	1492.5034
8.848	580.5	3-methylpentane	5.4879	5.4703	864.4027
9.795	600.8	n-hexane	17.6653	17.7396	2782.4910
11.344	621.9	2,2-dimethylpentane	0.2254	0.2215	35.6474
11.516	624.0	methylcyclopentane	4.3674	3.8632	704.7613
11.803	627.6	2,4-dimethylpentane	0.5190	0.5109	82.0716
12.219	632.5	2,2,3-trimethylbutane	0.0411	0.0394	6.4998
13.426	646.1	benzene	2.4982	1.8822	434.1448
13.959	651.7	3,3-dimethylpentane	0.0954	0.0911	15.0885
14.296	655.1	cyclohexane	3.3957	2.8883	547.9556
15.299	664.8	2-methylhexane	2.5767	2.5143	407.4856
15.452	666.3	2,3-dimethylpentane	0.7280	0.6935	115.1225
15.721	668.8	1,1-dimethylcyclopentane	0.4196	0.3682	67.7067
16.280	673.8	3-methylhexane	2.7593	2.6592	436.3539
16.978	679.8	1c,3-dimethylcyclopentane	0.6494	0.5774	104.8002
17.321	682.7	1t,3-dimethylcyclopentane	0.5651	0.4997	91.1883
17.528	684.4	3-ethylpentane	0.1632	0.1548	25.8076
17.664	685.5	1t,2-dimethylcyclopentane	1.0043	0.8850	162.0561
19.564	700.2	n-heptane	3.9755	3.8503	628.6940
22.467	719.6	methylcyclohexane	1.8112	1.5588	292.2771
23.098	723.5	1,1,3-trimethylcyclopentane	0.0984	0.0870	15.8720
24.654	732.6	ethylcyclopentane	0.0835	0.0721	13.4668
25.154	735.5	2,5-dimethylhexane	0.0363	0.0347	5.7570
25.502	737.4	2,4-dimethylhexane	0.0503	0.0476	7.9698
26.468	742.6	1c,2t,4-trimethylcyclopentane	0.0534	0.0464	8.6242
28.039	750.7	2,3,3-trimethylpentane	0.0419	0.0383	6.6472
29.444	757.6	toluene	0.5764	0.4402	99.0787
31.473	766.9	2,3-dimethylhexane	0.0194	0.0181	3.0794
32.985	773.5	2-methylheptane	0.0942	0.0894	14.9271
33.289	774.8	4-methylheptane	0.0376	0.0354	5.9605
34.395	779.4	3-methylheptane	0.0396	0.0371	6.2729
34.555	780.0	3-ethylhexane	0.0650	0.0603	10.3040
34.772	780.9	1t,4-dimethylcyclohexane	0.0282	0.0245	4.5517
38.123	793.8	1t,2-dimethylcyclohexane	0.0148	0.0126	2.3819
39.791	799.8	n-octane	0.0951	0.0896	15.0630
44.324	833.3	1,1,4-trimethylcyclohexane	0.0170	0.0146	2.7436
48.459	861.2	I4	0.0206	0.0187	3.2779
54.824	899.7	n-nonane	0.0229	0.0212	3.6423

Chromatogramme du Platformat

