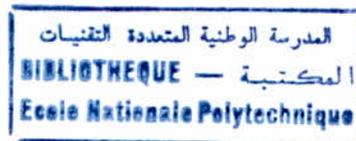


P0010/05A
République Algérienne Démocratique et populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Département Génie Chimique
Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Projet de Fin d'Etude
en vue d'obtention du diplôme d'ingénieur d'état



Thème

*Contribution à la détermination de l'indice d'octane
des essences à partir des familles chimiques*

Proposé par :
Pr C.E.CHITOUR

Dirigés par :
Pr C.E.CHITOUR
M^{me} K.IBELAID

Présentées par :
Saida LIACHA
Mérim BRAHIM

Promotion Juin 2005



Remerciement

Nous tenons nos vifs et sincères remerciements à notre professeur et notre promoteur M^r C.E.CHITOUR “directeur du laboratoire de valorisation des énergies fossiles” pour leur aide et soutient le long de la réalisation de notre projet.

Nous tenons à remercier M^{me} K.IBELAID pour avoir encadré ce sujet.

Nous adressons nos remerciements aux membre de juré «A.MEFTI » et «A.AIT KACI » maîtres de conférence et «T. AHMED ZAIED » maître président de conférence.

Nos remerciements vont droits à tous nos enseignants, en particulier

M^r T.AHMED ZAIED

« chef du département » d’avoir nous aider le long de notre projet.

Nos remerciements à tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

« La science est fille de l’étonnement »

Platon.

Sommaire



I. Introduction1

II. Partie théorique

CHAPITRE (I) : *Procédés de séparation*

I. Les procédés de séparation	3
1. La distillation primaire.....	3
2. La distillation secondaire.....	4
3. Désasphaltage du résidu sous vide.....	4
II. Les procédés de transformation.....	5
1. Techniques d'obtention de bases spécifiques.....	5
2. Les procédés de conversion.....	10
3. Les hydrotraitements ou hydrosaffinages.....	13
III. Les procédés de finition.....	13

CHAPITRE (II) : *Propriétés des essences*

I. Masse volumique des essences.....	15
II. Volatilité des essences.....	16
1. Courbe de distillation	16
2. Pression de vapeur.....	17
III. Chaleur de vaporisation	18
IV. Chaleur de combustion.....	18
V. Couleur.....	19
VI. Teneur en gomme.....	20
VII. Teneur en soufre.....	20

CHAPITRE (III) : *Spécification des essences*CHAPITRE (IV) : *Indice d'octane*

I. Définition.....	23
II. Les différents types d'indices d'octane	24

1. Les indices d'octane recherche "research" et moteur "motor".....	24
2. L'indice d'octane route.....	25

CHAPITRE (V) : *Amélioration de l'indice d'octane*

I. Les alkyles de plomb.....	26
II. Les composés oxygénés.....	26
1. Alcôols	27
2. Ethers.....	27

CHAPITRE (VI) : *Méthodes et techniques de mesure de l'indice d'octane*

I. Méthodologie générale.....	30
II. Carburant de référence.....	30
III. Moteur CFR.....	30
IV. Détermination de l'indice d'octane par chromatographie en phase gazeuse.....	31
1. Identification des constituants.....	31
2. Principe.....	32
V. Les nouvelles méthodes de calcul non linéaire de RON d'essence d'isomérisation basées sur des données chromatographiques en phase gazeuse.....	36
VI. La détermination de l'IO par les méthodes électrophysiques.....	37
VII. Méthode de Nelson	38

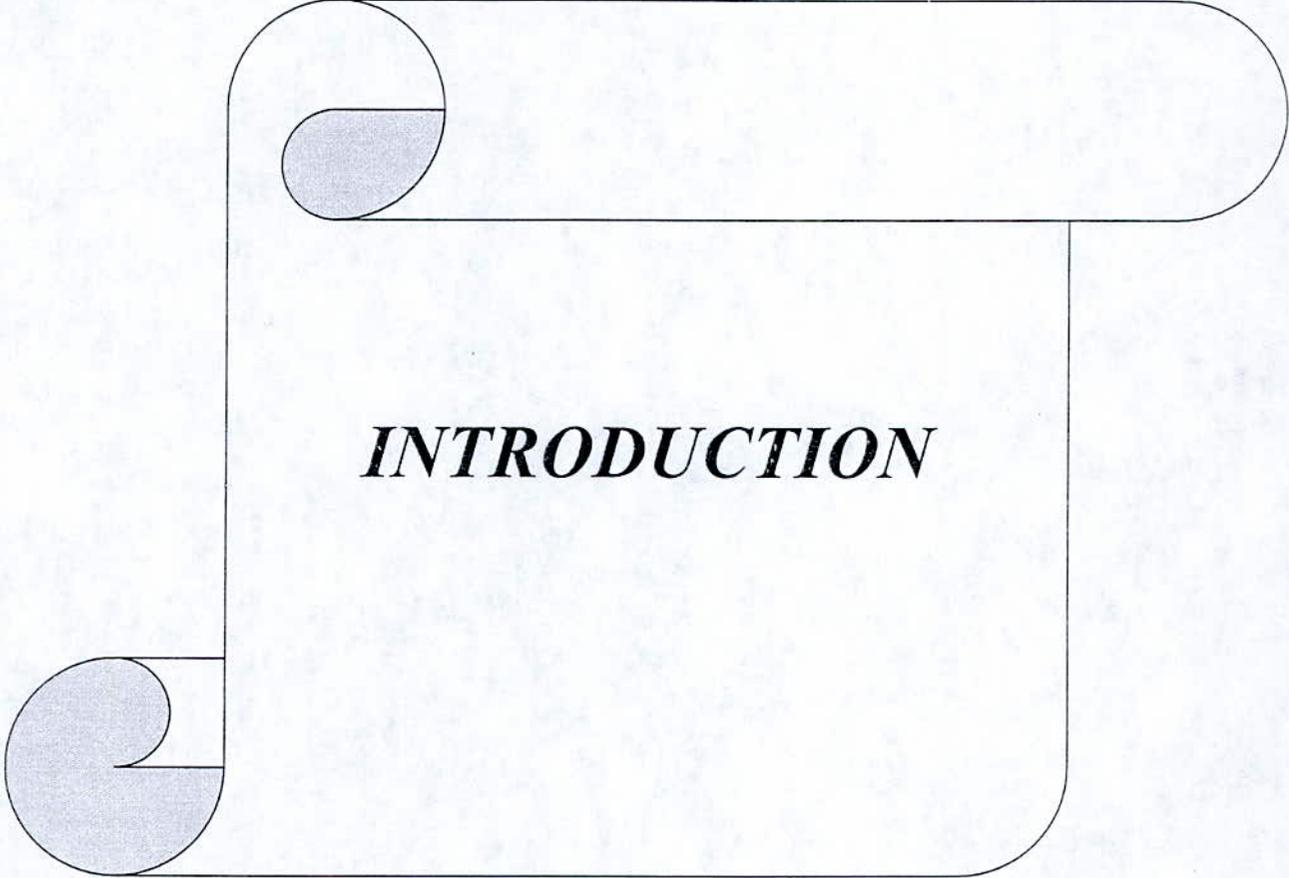
III. Partie expérimentale

I. Analyse chromatographique.....	41
II. Application de la méthode de Walsh.....	66
III. Application de la méthode de Anderson, sharkey et Walsh.....	67
IV. Modèle élaboré.....	69
V. Vérification du modèle élaboré	
VI. Comparaison des méthodes	

IV. Conclusion.....	71
---------------------	----

V. Annexe

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique



INTRODUCTION



L'industrie du raffinage met en œuvre des techniques de séparations et de transformations permettant de produire à partir du pétrole brut l'éventail complet des produits commerciaux allant des gaz aux asphaltes et au coke. L'ordonnancement logique des différentes opérations de traitement du brut constitue le schéma de fabrication dont l'élaboration nécessite la connaissance précise des éléments suivants:

- Caractéristiques des produits finis ou spécifications.
- Composition des pétroles bruts et des produits finis.
- Propriétés physico-chimiques des hydrocarbures et des fractions pétrolières.
- Techniques de spécification et de transformation.

L'essence utilisée dans les moteurs thermiques ou moteurs à explosion à allumage commandé est un mélange de centaines d'hydrocarbures (environ 200 hydrocarbures), auxquels sont parfois ajoutés d'autres produits combustibles ou adjuvants. On y trouve en moyenne :

- 20 à 30% d'alcane, hydrocarbures saturés de formule C_nH_{2n+2} ,
- 5% de cyclo-alcane, hydrocarbures saturés cycliques,
- 30 à 45% d'alcènes, hydrocarbures non saturés,
- 30 à 45% d'hydrocarbures aromatiques, de la famille du benzène.

Parmi les alcanes, deux jouent un rôle particulier : l'octane C_8H_{18} et l'heptane C_7H_{16}

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

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

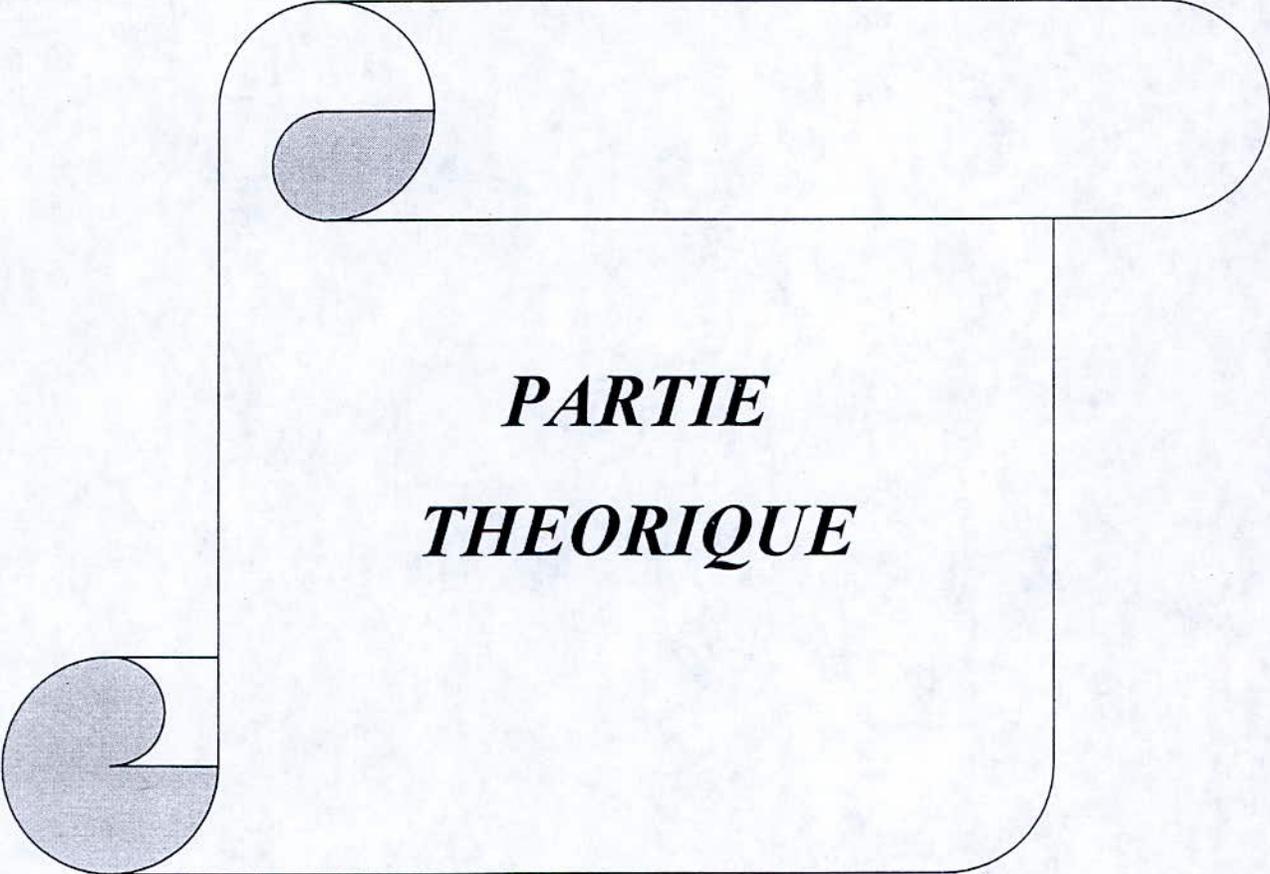
Pour qu'une essence soit de qualité, elle doit répondre à deux critères différents:

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

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

Notre étude a pour but de déterminer par calcul, l'indice d'octane des essences, dans une première étape et nous avons analysé 19 essences après addition du MTBE. Ensuite nous avons déterminé le NOR (méthode de CFR). Dans une deuxième étape nous avons essayé le modèle de Walsh, et celui d'Anderson, Sharkey et Walsh.

Enfin nous avons pu mettre au point une méthode de calcul du NOR qui donne de meilleurs résultats, pouvant remplacer, la méthode expérimentale du moteur CFR.



***PARTIE
THEORIQUE***

A decorative frame with scrollwork on the left and top edges, enclosing the text.

CHAPITRE (I)

*Les différentes opérations de
raffinage*

Le raffinage fait appel à une large variété de procédés que l'on peut classer en trois grandes catégories :

- Les **procédés de séparation**, qui partagent une charge en fractions plus étroites, suivant un critère donné (température, solubilité) et sans faire intervenir de réaction chimique ;
- Les **procédés de transformation et de purification**, qui génèrent de nouvelles molécules ou éliminent des composés indésirables. Toutes ces transformations mettent en jeu de nombreuses réactions chimiques.
- Les **procédés de finition**, qui améliorent la qualité des produits finis. [1.3]

I. Les procédés de séparation (procédés physiques)

Les deux principales techniques utilisées sont la distillation à pression atmosphérique, puis sous vide et l'extraction au solvant (ou désasphaltage) sur le résidu.

I.1. La distillation primaire (ou sous pression atmosphérique) du pétrole brut

La première séparation du pétrole brut s'effectue dans une colonne à plateaux et à soutirages multiples, fonctionnant, non pas exactement à pression atmosphérique, mais sous faible pression (1.5 à 3 bar). Le pétrole brut est introduit, partiellement vaporisé, dans la partie inférieure de la colonne, à une température proche de 350 °C. Le réchauffage est assuré au moyen d'un four consommant entre 8 et 15 kg de combustible par tonne de brut.

La colonne comporte 40 à 50 plateaux et s'élève jusqu'à 50 mètres environ.

Les produits soutirés latéralement contiennent encore des constituants volatils qu'il convient d'éliminer. Ceci est réalisé par re-vaporisation partielle ou strippage dans des colonnes annexes comportant 4 à 10 plateaux.

Les produits principaux de cette distillation sont :

- **les gaz de raffinerie** (fuel gas) riches en hydrocarbures très légers (éthane, propane) ;
- **les gaz de pétrole liquéfiés** (GPL) constitués de propane et de butane ;
- **les essences légères et lourdes** ;
- **la coupe kérosène** (carburéacteur, pétrole lampant) ;
- **les gazoles straight run et fuels domestiques** ;
- **le résidu atmosphérique** (RAT), utilisé comme base de fuel lourd ou dirigé vers la distillation sous vide.

I.2. La distillation secondaire (ou sous vide) du résidu atmosphérique

La distillation sous vide est alimentée par le résidu atmosphérique partiellement vaporisé par chauffage jusqu'à 390 à 430 °C dans un four. La pression dans la colonne varie, de tête vers le fond, entre 60 et 90 mbar environ. Ces conditions opératoires abaissent les températures d'ébullition et les maintiennent en deçà de 400 °C, ce qui permet d'éviter toute décomposition thermique des effluents.

Deux types de produits sont extraits :

- un ou plusieurs **distillats sous vide** (DSV), utilisés comme charges d'unités de transformation (craquage catalytique) ou comme bases pour la formulation des lubrifiants ;
- le résidu sous vide** (RSV), destiné à la fabrication des bitumes, la production des fuels lourds ou l'alimentation des procédés de conversion.

I.3. Désasphaltage du résidu sous vide

Le désasphaltage est une opération d'extraction par solvant des hydrocarbures les moins lourds présents dans le résidu sous vide. On obtient l'huile désasphaltée (DAO) et l'asphalte. Les solvants utilisés sont des paraffines légères : propane, butane, pentane. Le rendement en huile désasphaltée augmente avec le poids moléculaire du solvant, mais sa qualité diminue. La DAO est utilisée comme charge d'unités de conversion ; l'asphalte concentre la majeure partie des impuretés du pétrole brut (métaux, sédiment, asphaltènes, sels minéraux) et ne peut être utilisée pratiquement que comme combustible industriel (central thermique). [1.3]

II. Les procédés de transformation

Nous distinguerons, dans cette catégorie, trois grands types d'opération :

- les techniques d'obtention de bases spécifiques ;
- les procédés de conversion par voie thermique ou catalytique ;
- les procédés de finition (hydrotraitements, hydrogénations, adoucissement).

II.1. Techniques d'obtention de bases spécifiques

II.1.1. Le reforming catalytique

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

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

La charge principale du réformage catalytique est l'essence lourde (80 – 180 °C) de la distillation primaire ; le réformage traite également, si nécessaire, les essences issues des procédés de viscoréduction, de cokéfaction, d'hydroconversion, ainsi que les fractions « de cœur » des essences de craquage catalytique. La charge doit toujours subir un hydrotraitement très sévère pour éliminer les impuretés (soufre, azote, métaux) ou les constituants indésirables (oléfines) qui sont, les uns et les autres, des poisons des catalyseurs.

Le procédé moderne de réformage opère en régénération continue des catalyseurs, à basse pression (2 à 5 bar) et à haute température (510 – 530 °C).

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

Les effluents sont essentiellement l'hydrogène, des hydrocarbures saturés en C₃ et C₄ et une fraction liquide riche en aromatiques, appelée réformat. [1,3]

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

Charge		Effluents	
Intervalle de distillation (°C)	80-120	Rendements (% massique)	
		H ₂	3.00
Masse volumique (kg/dm³)	0.742	C ₁ + C ₂	3.75
		C ₃	3.50
Composition chimique (% vol)		iC ₄	1.75
		nC ₄	2.50
n-paraffines + isoparaffines	73	C ₅₊	85.50
naphtènes	15	Total	100.00
aromatiques	12		
soufre (ppm)	0.5	Caractéristiques du réformat C₅₊ :	
azote (ppm)	0.5		
eau (ppm)	4	Masse volumique (kg/dm³)	0.810
oléfines (ppm)	1	NOR	102
		NOM	92
		Teneur en aromatiques (%vol)	60
		Pression de vapeur (bar)	0.3

II.1.2. L'isomérisation

Le procédé d'isomérisation consiste à transformer des normales paraffines en iso-paraffines, soit pour obtenir des produits nécessaires à d'autres transformations (obtention d'iso-butane à partir de n-butane, afin d'alimenter une unité d'alkylation), soit pour accroître

l'indice d'octane d'essences légères de distillation directe qui ne peuvent être traitées par réformage catalytique.

Dans ce dernier cas, la charge est constituée principalement de paraffines peu ramifiées en C_5 et C_6 . Le procédé opère à une température de 130 à 160 °C, sous une pression de 20 à 40 bars, en présence d'hydrogène, afin de limiter les réactions parasites de cockages et de dismutation.

On utilise le plus souvent des catalyseurs constitués d'alumine chlorée ou de zéolite acide, avec de faibles quantités de platine pour limiter la formation de coke. La charge doit être débarrassée d'impuretés comme le soufre, l'azote et l'eau..

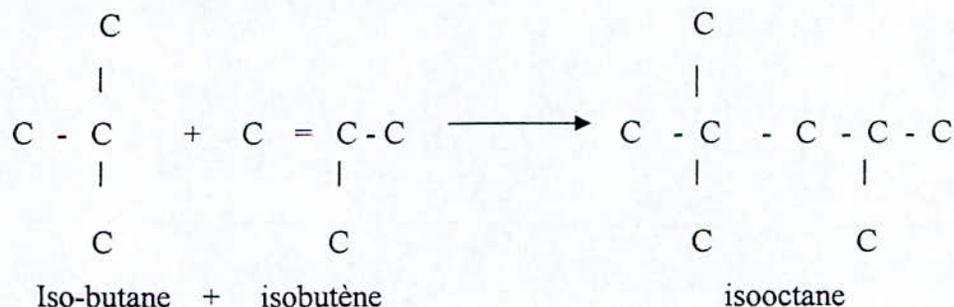
Les produits obtenus sont riches en isoparaffines en C_5 (isopentane) et C_6 (principalement 2,2 et 2,3-diméthylbutane).

Tableau2 : Exemple de caractéristiques de charge et de produits dans une unité d'isomérisation d'essence légère

Charge		Effluents	
Intervalle de distillation (°C)	30-80	Rendements (% massique)	
		H ₂	-0.2
Masse volumique (kg/dm ³)	0.65	gaz C ₁ + C ₄	2.2
		liquide C ₅₊	98.0
Composition chimique (% vol)		Total	100.00
n-paraffines	50	Caractéristiques de l'isomérisat C₅₊:	
isoparaffines	39	Masse volumique (kg/dm ³) 0.647	
naphènes	9	NOR	88
aromatiques	2	NOM	86
RON	69	Teneur en isoparaffines (%vol) 90	
MON	66		
soufre (ppm)	< 0.5		
azote (ppm)	< 0.5		
eau (ppm)	< 1		

II.1.3. L'alkylation

Le procédé d'alkylation consiste en une addition d'iso-butane sur des oléfines légères – préférentiellement butènes, mais aussi propène ou pentènes – pour obtenir des isoparaffines de C₇ à C₉. le schéma théorique est le suivant :



La réaction très exothermique se déroule en phase liquide, à basse température (30°C) et sous une pression de l'ordre de 12 bars. Les catalyseurs sont des acides forts : Soit l'acide sulfurique (H₂SO₄), soit l'acide fluorhydrique (HF).

Les oléfines utilisées dans le procédé d'alkylation proviennent le plus souvent de craquage catalytique, tandis que l'iso-butane est issu des coupes C₄ de distillation directe du brut et du réformage catalytique.

Tableau3 : Exemple de bilan de fonctionnement d'une unité d'alkylation.

Type de constituant		Effluent (% massique)	
		Gaz	Alkylat (brut)
Propène	0.80	-	
Iso-butane	39.98	0.40	0.04
Butane	11.14	8.92	2.23
Butènes	47.58	8.13	1.93
Pentane	-	0.45	1.66
Pentènes	0.50		0.16
C ₅₊	-	0.38	75.40
	100.00	18.28	81.42
Caractéristiques de l'alkylat			
d ₄ ¹⁵	0.710	Distillation ASTM D86	
PVR (bar)	0.4		
RON	97.6	PI (°C)	32
MON	94.4	50%	106
		PF (°C)	198

II.1.4. Dimérisation ou oligomérisation d'oléfines

Ce procédé consiste à produire des dimères ou trimères d'oléfines légères en C₃ et C₄ (propène, butènes), issues le plus souvent du craquage catalytique.

La dimérisation du propène en isohexènes s'effectue aisément avec des taux de conversion supérieurs à 95% en utilisant des catalyseurs à base de complexes de métaux de transition (nickel) en solution. La réaction se déroule à une température d'environ 50°C et à basse pression (15 bar).

L'effluent constitue une base intéressante pour la fabrication des essences (RON proche de 100), mais sa structure oléfinique induit quelques inconvénients (MON de l'ordre de 80 seulement, suspicion de réactivité plus élevée en matière de pollution troposphérique). [1.3]

II.2. Les procédés de conversion

Le terme conversion désigne l'ensemble des opérations de raffinage qui consistent à transformer, plus ou moins profondément, une fraction lourde, en un éventail de produits plus légers : gaz, essences, kérosènes et gazole. Il faut noter que la conversion peut conduire à un résidu plus lourd que la charge initiale.

Ainsi, les unités de conversion traitent des coupes pétrolières de température d'ébullition élevée, généralement supérieure à 380 °C. L'origine de ces coupes ; ce sont essentiellement :

- le résidu atmosphérique ;
- les distillats sous vide, souvent appelés VGO (Vacuum Gas Oil) ;
- le résidu sous vide désasphalté ou non.

Toutes les opérations de conversion font intervenir des réactions chimiques de craquage, soit thermique, soit catalytique, en absence ou en présence d'hydrogène.

II.2.1. Conversion par voie thermique

Nous examinerons ici trois procédés de craquage thermique : la viscoréduction, la cokéfaction et le vapocraquage.

II.2.1.1. Viscoréduction (ou visbreaking)

C'est un craquage thermique doux qui permet de réduire la viscosité des résidus atmosphériques ou sous vide, sans formation de coke. La charge, chauffée vers 450°C dans un four, est maintenue à température constante et sous une pression de 10 bars, dans une chambre de maturation (ou soaker) où ont lieu les réactions de craquage. Les effluents sont ensuite séparés et distillés.

L'intérêt essentiel du procédé est de diminuer la production de fuel lourd de la raffinerie.

II.2.1.2. Cokéfaction

La cokéfaction est un procédé de craquage sévère qui réalise la conversion totale de certains résidus de gaz, essences, gazole, distillats et coke. L'opération se déroule à plus de 500°C ; deux techniques peuvent être utilisées :

- la **cokéfaction retardée** (ou delayed coking) avec une charge fixe, un temps de séjour important dans le réacteur et un fonctionnement discontinu (cycles de 24 heures) ;
- la **cokéfaction fluide** (ou fluid coking) fonctionnant en lit fluidisé.

II.2.1.3. Vapocraquage

Le vapocraquage est un craquage thermique opérant à haute température (800-850°C) avec un très court temps de séjour (de l'ordre d'un centième de seconde) et en présence de vapeur d'eau.

Certaines fractions liquides (coupes C₅), issues du vapocraquage, peuvent, après hydrogénation, être incorporées dans le pool essence.

II.2.2. Conversion par voie thermique et catalytique

II.2.2.1. Le cracking catalytique fluide (FFC)

Le craquage catalytique opère en phase gazeuse et basse pression (2-3 bars); il utilise le catalyseur comme solide caloporteur. La température de réaction varie entre 500 et 540°C et le temps de séjour est de l'ordre de la seconde. Les produits obtenus sont essentiellement de nature oléfinique pour les fractions légères et de nature aromatique pour les fractions lourdes. Les catalyseurs utilisés actuellement sont constitués d'un mélange acide de silice alumine amorphe et de zéolite (10 à 40%).

Une unité classique de craquage catalytique comprend deux sections principales :

- ✓ **le réacteur** (ou riser) dans lequel ont lieu les réactions de craquage avec dépôt de coke sur le catalyseur ;
- ✓ **le régénérateur** ou une injection d'air permet le brûlage du coke à une température comprise entre 650 et 720°C.

Le craquage catalytique fournit un ensemble de produits très variés qui font l'objet de séparations et de traitements ultérieurs.

On obtient ainsi :

- ✓ **des hydrocarbures très légers** (C_1 ou C_2), dits gaz de raffinerie ;
- ✓ **des GPL** (propane, propène, butanes, butènes) utilisables comme charges dans la synthèse de base pour essences (alkylation, oligomérisation, éthérification...);
- ✓ **une fraction essence**, relativement riche en aromatique et oléfines ;
- ✓ **un distillat léger**, appelé Light Cycle Oil ou LCO ;
- ✓ **des fractions lourdes**, constituées d'un liquide dense ($d_4^{15} = 1.000$), aromatique appelé Heavy Cycle Oil ou HCO, et d'un résidu (ou slurry).

II.2.2.2. L'hydrocraquage

L'hydrocraquage est un procédé de craquage sous forte pression d'hydrogène. Cette technique qui combine les réactions de craquage et d'hydrogénation conduit principalement à la formation d'hydrocarbures saturés paraffiniques et naphéniques, et ne produit pas de coke.

Par opposition au craquage catalytique orienté vers la production d'essence, l'hydrocraquage est un procédé qui offre une grande flexibilité dans le spectre des produits obtenus. On peut ainsi orienter sa production vers un maximum de gazole, de kérosène ou d'essence, selon les besoins de la raffinerie.

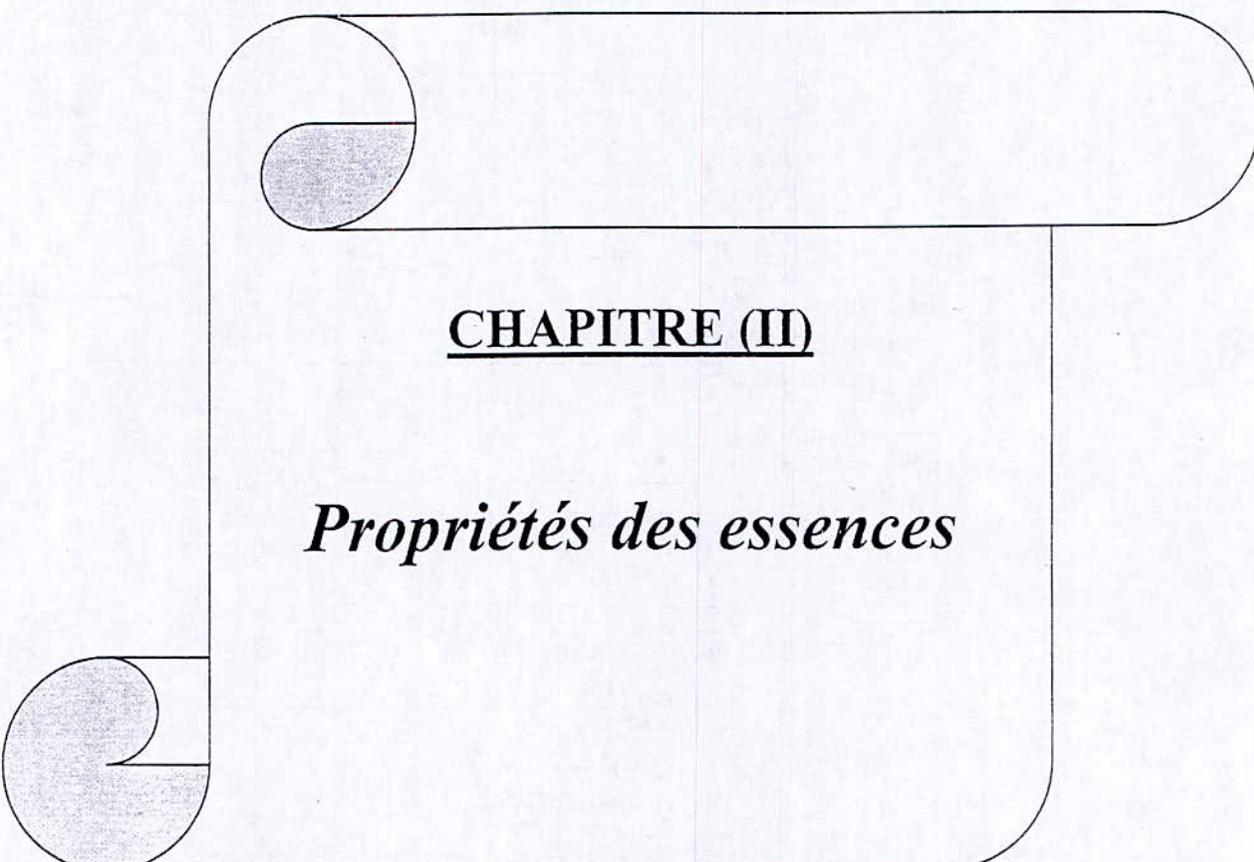
Le processus d'hydrocraquage se déroule à une température de l'ordre de 350 à 450°C, sous forte pression d'hydrogène, comprise entre 150 et 200 bars. [L.3]

II.3. Les hydrotraitements ou hydroraffinages

Ces termes désignent l'ensemble des procédés destinés à traiter par l'hydrogène, en présence d'un catalyseur, un certain nombre de fractions pétrolières. L'objectif essentiel est l'élimination d'impuretés – composés sulfurés, oxygénés ou azotés, métaux – soit dans la charge de diverses unités renfermant des catalyseurs sensibles à l'empoisonnement (réformage et craquage), soit dans les produits finis soumis à des spécifications strictes de qualité (teneur en soufre, stabilité au stockage...). L'hydrosaffinage comporte aussi des opérations de transformation des hydrocarbures, particulièrement utiles à l'amélioration des caractéristiques (hydrogénation des polyoléfines en monooléfines, des aromatiques en naphènes ou paraffines...). [1.3]

III. Les procédés de finition

Sont des procédés d'amélioration des qualités des produits avant leur mise sur le marché. S'agissant des essences qui nous intéressent, ce sont toutes les essences produites dans un complexe de raffinage envoyées dans le pool essence, où nous essayons d'améliorer les deux caractéristiques principales -indépendamment de la courbe de distillation et de la densité- la



CHAPITRE (II)

Propriétés des essences

Les propriétés physiques du carburant exercent une influence primordiale sur l'alimentation et la combustion, notamment dans toutes les conditions d'utilisation réputées les plus difficiles : démarrage, mise en action, fonctionnement par temps très froid ou très chaud.

Les caractéristiques les plus significatives sont à cet égard la masse volumique et la volatilité.

D'autres grandeurs comme la viscosité et la chaleur de vaporisation peuvent également intervenir, mais de façon moins prononcée.

I. Masse volumique des essences

Elle est généralement mesurée à 15°C, au moyen d'un aréomètre, elle s'exprime en kg/dm³ avec une précision de 0.0002 à 0.0005, selon la catégorie d'aréomètres utilisés.

La masse volumique varie avec la température selon la relation :

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

avec :

T : température en °C

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

k : coefficient numérique qui, pour les essences, est proche de 0.00085

Ces fluctuations, bien que faibles en valeur absolue, doivent évidemment être prises en compte dans les diverses transactions commerciales liées au stockage et à la distribution des essences.

La masse volumique croît avec la teneur en aromatiques, de sorte que les essences d'indice d'octane élevé présenteront assez souvent une plus forte masse volumique. Notons

cependant que l'addition de produits oxygénés comme le MTBE de $\rho_{15} = 0.745 \text{ kg/dm}^3$ par exemple, permet d'accroître l'indice d'octane sans modifier la masse volumique.

En pratique, l'utilisateur préférera le carburant le plus dense possible, compatible avec les spécifications, car il lui offre le meilleur PCI volumique et la plus basse consommation spécifique en litres par 100 km. On estime à ce sujet qu'un accroissement de la masse volumique de 1% entraîne une réduction de consommation de 1%. [1.4]

II. Volatilité des essences

La volatilité des carburants s'exprime par une ou plusieurs caractéristiques :

- courbe de distillation
- pression de vapeur
- et plus rarement par le rapport V/L

II.1. Courbe de distillation

La courbe de distillation représente l'évolution de la fraction distillée en volume, à pression atmosphérique, en fonction de la température dans un appareillage approprié. Cette technique s'appelle fréquemment la **distillation ASTM** où on trace l'évolution de la température en fonction de la qualité distillée.

En relevant plus particulièrement :

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

II.2. Pression de vapeur

La pression de vapeur d'un mélange complexe, à une température donnée, est la pression pour laquelle s'établit l'équilibre liquide-vapeur.

Un liquide est d'autant plus volatil que sa pression de vapeur est forte.

Il existe principalement trois techniques de détermination de la pression de vapeur des essences :

-Méthode Reid

La pression de vapeur Reid (PVR), est une pression relative, c'est à dire un écart par rapport à la pression atmosphérique.

Les PVR des essences sont, en général, comprises entre 350 et 1100 mbar.

La PVR ne fournit pas exactement une valeur de la pression de vapeur vraie du carburant, en ce sens qu'elle englobe la contribution des gaz solubilisés dans le carburant et désorbés lors de l'élévation de température de 0°C à 37.8°C .

-Méthode Grabner

Cette technique récente, entièrement automatisée, présente de nombreux avantages : elle n'exige qu'un volume très faible d'échantillon (1 cm³ au lieu de 150 cm³ pour la PVR), elle se prête à une mesure directe de la pression de vapeur à différentes températures.

-Rapport V/L

A température et pression fixées, le rapport V/L représente le volume de vapeur formé par unité de volume de liquide, pris initialement à 0°C.

Finalement, on définit l'indice de volatilité par la relation suivante :

$$\text{FVI} = \text{PVR} + 7 \text{E70} \quad (2)$$

FVI : le Fuel Volatility Index

PVR : exprimé en bar

E70 : % évaporés à 70°C.

Les autres caractéristiques physiques des essences, exercent une influence moindre que les précédentes sur le fonctionnement du moteur et le comportement du véhicule. Nous examinerons principalement ici la viscosité et la chaleur de vaporisation. [1,5]

III. Chaleur de vaporisation

C'est la quantité de chaleur nécessaire pour transformer une mole de liquide en vapeur. Elle est dépendante de la température d'ébullition et de la pente dp / dT de la courbe de changement d'état. Elle est donnée par la formule de Clapeyron :

$$L = T(V_2 - V_1) \frac{dp}{dT} \quad (3)$$

Avec :

T : température absolue

V_2 et V_1 : volumes molaires respectifs des phases vapeur et liquide (m^3 / mol)

P : pression de vapeur (Pa)

La chaleur de vaporisation est un facteur positif de la qualité d'une essence, plus elle est faible meilleur sera la vaporisation. [1,6]

IV. Chaleur de combustion

La chaleur de combustion est la chaleur cédée au cours de l'oxydation d'un composé organique selon la réaction suivante :



tel que :

Q : Chaleur de combustion.

$$Q \text{ (kJ/cm}^3\text{)} = \frac{d \text{ (g/cm}^3\text{)}}{M \text{ (g/mole)}} \times \Delta H_{\text{réaction}} \quad (4)$$

Avec:

$\Delta H_{\text{réaction}}$: l'enthalpie de la réaction.

$$\Delta H_{\text{réaction}} = z \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) + m \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - y \Delta H_f^\circ(\text{O}_2) - x \Delta H_f^\circ(\text{composé organique}) \quad (5)$$

ou :

$\Delta H_f^\circ(i)$: l'enthalpie de fusion standard de constituant i.

Remarque

Le pouvoir calorifique d'un composé organique est la chaleur libérée par la combustion de ce composé. [3.6.7]

La combustion et le piston

Le mélange air essence pénètre dans la chambre de combustion par la soupape d'admission lors le piston atteint le sommet de sa course de compression, la bougie produit une étincelle qui provoque la combustion du mélange, lequel brûle rapidement, se dilate considérablement et repousse le piston vers le bas, au cours de la détente. [8]

V. Couleur

Pour les produits légers, la couleur est un critère de la qualité du fonctionnement, elle est sans intérêt au point de vue fonctionnement du moteur, elle a cependant une importance commerciale indiscutable. La couleur d'un carburant s'exprime par transparence par comparaison avec des verres étalons. [4]

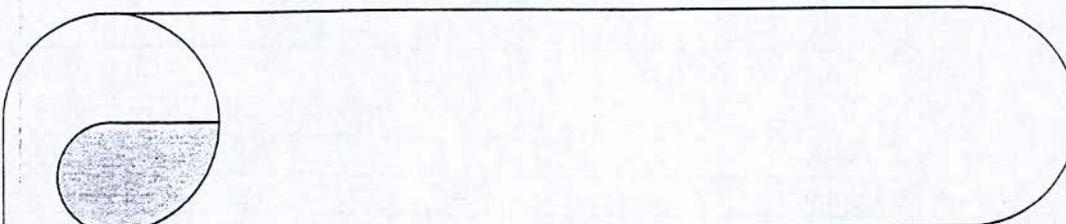
VI. Teneur en gomme

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

On distingue deux types de gommes: Actuelle et potentielle. [4]

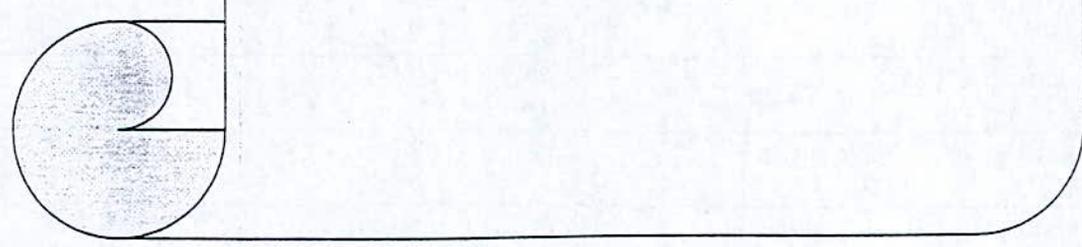
VII. Teneur en soufre

Les composants sulfurés dans les produits pétroliers sont indésirables parce qu'ils diminuent le NO de l'essence et l'efficacité de l'action des additifs antidétonants (PTE), et ils ont des propriétés acides et Corrosives, avec une odeur désagréable (H_2S , R-SH, R-S-R', R-S-S-R'), trophane, throphène, H_2SO_4 , obtenu pendant la combustion. [4]



CHAPITRE (III)

Spécifications des essences

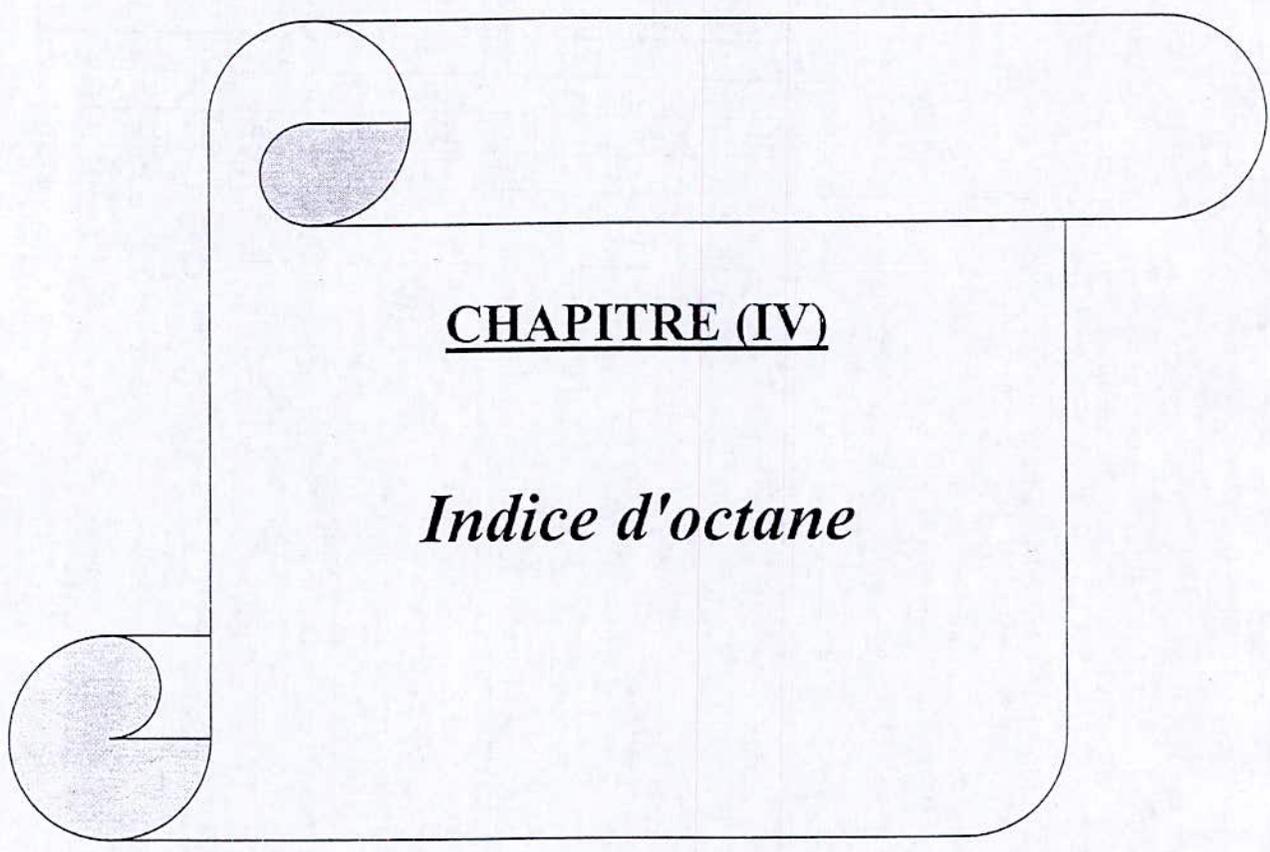


De nos jours, le supercarburant et l'essence ordinaire sont les carburants les plus représentatifs. Ils présentent des caractéristiques très voisines imposées par le mode d'alimentation et les conditions d'utilisation du moteur. Cependant, les deux types de produits diffèrent par leur indice d'octane étant plus élevé pour le super carburant. [9]

Tableau 4: Spécifications Européennes. [10]

Caractéristiques	Limites à partir de	
	01/01/00	01/01/05
Densité	entre 0.735 et 0.785	
Couleur	Sans	Sans
Aspect	Limpide	Limpide
RON	95Min	95Min
MON	85Min	85Min
Teneur en plomb (g/l)	0.005Max	0.005Max
Volatilité à 70°C – été (%vol.)	entre 15 et 42	entre 15 et 42
Volatilité à 70°C – hiver (%vol.)	entre 20 et 47	entre 20 et 47
Volatilité à 100°C – été (%vol.)	Entre 46 et 65	entre 46 et 65
Volatilité à 100°C – hiver (%vol.)	Entre 42 et 70	entre 42 et 70
Volatilité à 125°C – été (%vol.)	60 Min	60 Min
Volatilité à 125°C – hiver (%vol.)	63 Min	63 Min
Volatilité à 150°C (%vol.)	75 Min	75Min
Volatilité à 180°C (% vol.)	85 Min	85 Min
Point final (°C)	215 Max	215Max
Résidu (%vol.)	2Max	2 Max
Doctor Test	Négatif	Négatif
TVR- été (kPa)	60 Max	60 Max
TVR- Hiver (kPa)	Entre 60 et 90	entre 60 et 90

Teneur en gommes (mg/100ml)		5.0 Max	5.0 Max
Période d'induction (minutes)		360 Min	360 Min
Teneur en soufre (%Pds)		0.015Max	0.005 Max
Corrosion lame de cuivre 3 heures à 50°C (Indice)		1A	1A
Analyse des hydrocarbures (%vol.)	Oléfines	18Max	18 Max
	Aromatiques	42 Max	35 Max
	Benzène	1 Max	1 Max
Produits oxygénés (%vol.)	Methanol	3 Max	3 Max
	Ethanol	5 Max	5 Max
	Alcool Isopropylique	10 Max	10 Max
	TBA	7 Max	7 Max
	Alcool Isobutylique	10 Max	10 Max
	Ethers C5 et +	15 Max	A déterminer
	Autres	10 Max	10 Max
	Teneur en Oxygène (%Pds)	2.7 Max	2.7 Max



CHAPITRE (IV)

Indice d'octane

I. Définition

L'indice d'octane (ou IO) est un nombre qui exprime les caractéristiques antidétonantes d'un carburant. On le représente parfois par l'abréviation NO (nombre d'octane). Par définition, il correspond au pourcentage d'iso-octane contenu dans un mélange d'iso-octane et d'heptane normal qui, utilisé pour alimenter un moteur CFR fonctionnant dans des conditions normalisées, provoque la même intensité de détonation que l'essence essayée. L'évolution des caractéristiques antidétonantes de l'essence peut se faire :

Dans des conditions normales de fonctionnement, suivant l'une ou l'autre des méthodes dites Nombre d'Octane Moteur (NOM) ou Nombre d'Octane Recherche (NOR) ;

- ❖ dans un moteur normalisé (CFR), en utilisant une méthode normalisée pour mesurer l'intensité de détonation.
- ❖ en utilisant deux carburants de référence normalisés (heptane normal et iso-octane).

En raison des conditions dans lesquelles on détermine l'indice d'octane, on peut remarquer qu'il est fonction uniquement de la composition chimique du carburant essayé. D'une façon générale, on constate expérimentalement qu'à égalité du nombre de leurs atomes de carbone, les hydrocarbures à structure ramifiée ont un meilleur comportement antidétonant que ceux à structure linéaire.

En outre, dans le cas d'hydrocarbure paraffinique à chaîne linéaire, le comportement antidétonant s'améliore quand le nombre des atomes de carbone diminue. Les hydrocarbures naphthéniques et aromatiques ont en outre de très bonnes caractéristiques antidétonantes.

Étant donné la définition de l'indice d'octane d'une essence, il est facile d'observer que ce système de détermination ne rend pas compte du comportement de l'essence pendant les régimes transitoires, par exemple dans les accélérations à partir d'une faible vitesse, qui sont principalement influencés par l'indice d'octane de certaines fractions de l'essence. En effet, les fractions les plus volatiles, qui sont les premières à arriver dans la chambre de combustion pendant les accélérations, sont particulièrement importantes. Si la " tête " de l'essence (c'est-à-dire sa partie la plus volatile) a un indice d'octane élevé, l'essence fournit de bonnes

performances en accélération, tandis que des essences avec une " tête" à bas indice d'octane présenteront un comportement sur route insuffisant, même si l'indice d'octane global de l'essence est satisfaisant.

Un exemple d'essence présentant cet inconvénient est représenté par celle qu'on obtient par le procédé de reformage catalytique, riche en produits aromatiques et hydrocarbures saturés, et qui, d'autre part, a un excellent comportement à régime constant du moteur.

On peut également observer que deux essences de même indice d'octane NOR présentent à grande vitesse des propriétés antidétonantes différentes si l'une d'elles contient des produits de craquage qui impliquent la présence d'oléfines.

Ces dernières, par ailleurs, sont intéressantes pour améliorer l'indice d'octane de la "tête" de l'essence. La présence de pourcentages élevés d'oléfines (au-dessus de 15 %) exige une diminution de l'avance à l'allumage du moteur, pour obtenir un fonctionnement sans détonation.

Quand on attribue à certaines essences des valeurs de l'indice d'octane supérieures à 100, ces valeurs sont obtenues en extrapolant leurs caractéristiques antidétonantes et en les comparant à d'autres carburants auxquels on a conventionnellement attribué un indice d'octane supérieur à 100. [11]

II. Les différents types d'indices d'octane

II.1. Les indices d'octane recherche "research" et moteur "motor"

Il existe deux procédures normalisées: La méthode "recherche" ou F1 (ASTM D 2699) et la méthode "moteur" ou F2 (ASTM D2700). Les indices correspondants sont désignés par: L'indice d'octane recherche NOR (IOR) et l'indice d'octane moteur NOM (IOM). Chaque méthode se caractérise par des conditions expérimentales spécifiques, tandis que la technique de détermination proprement dite est la même dans les deux cas.

La distinction entre ces deux procédures porte essentiellement sur les conditions de fonctionnement de moteur CFR, le régime de rotation, la température d'admission et l'avance

à l'allumage. Ainsi lors de la détermination de NOR, le moteur CFR fonctionne à 600 tr/min, avec une avance à allumage fixe (13°V) et sous réchauffage du mélange carburé. Le NOM correspond à un régime de rotation de 900 tr/min, une avance à allumage variable de (14 à 25°V) selon le taux de compression et une température du mélange carburé de 149°C.

La richesse est réglée dans chaque cas pour obtenir l'intensité maximale du cliquetis (voir annexe1). 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 augmente le taux de compression et optimise le déroulement de la combustion sans risque de cliquetis.

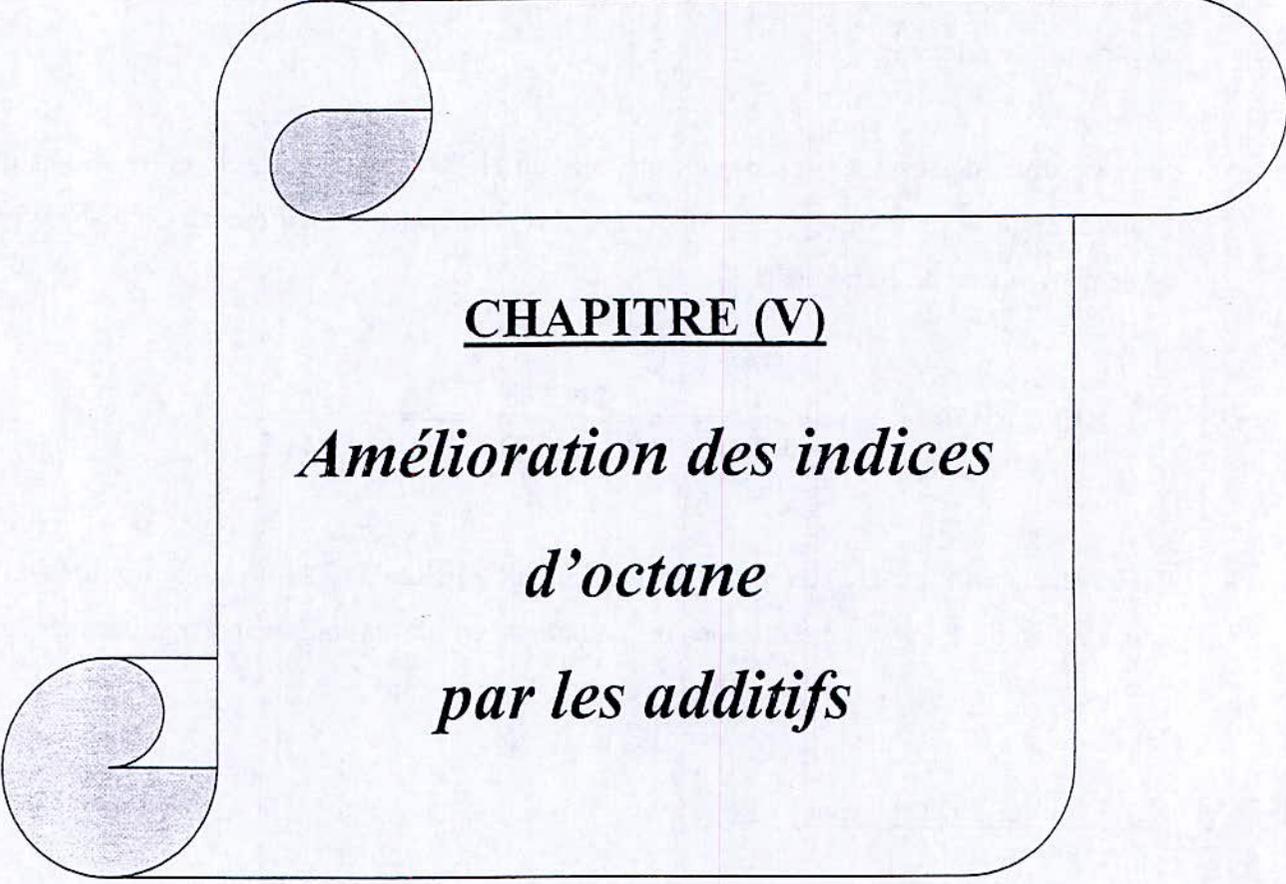
La plupart des essences classiques présente un NOR compris entre 95 et 99, tandis que NOM se situe, le plus souvent, entre 85 et 89, plus précisément, la différence NOR-NOM est également proche de 10 points. [1,5]

$$\text{NOR} = 100 + \frac{28.28T}{\sqrt{1 + 0.736T + (1 + 1.472T - 0.435216T^2)}} \quad (6)$$

T : La teneur en $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ en millilitres par gallon (1 gallon 53.785litres) par exemple, avec une addition de 4,4 g Pb/litre d'isooctane, on obtient, par définition, un indice d'octane 110,8. [1,5]

II.2. L'indice d'octane route

Ces indices sont obtenus en réalisant, sur un moteur de série, l'identité de comportement entre le carburant testé et un mélange binaire iso-octane et n-heptane de composition bien définie: C'est précisément cette composition qui indique la valeur du NOR. Le mot "route" rappelle qu'à l'origine: le NOR était déterminé sur route ou sur piste. On opère maintenant de préférence sur châssis dynamométrique ou encore au banc d'essai. [1,5]



CHAPITRE (V)

Amélioration des indices

d'octane

par les additifs

Ce thème est l'un de ceux qui, à l'interface carburant-moteur, ont suscité, dans le passé, le plus grand nombre de recherches. Aujourd'hui, il ne subsiste plus d'espoir d'identifier de nouveaux additifs à la fois efficaces et totalement irréprochables en matière de protection de l'environnement.

I. Les alkyles de plomb

Ces produits, ont été ajoutés dans les essences pendant plus de 50 ans, parce qu'ils constituaient le moyen le plus souple et le plus économique d'atteindre des indices d'octane élevés. Ce sont des réglementations liées à la protection de l'environnement (toxicité du plomb lui-même, risque d'empoisonnement des catalyseurs de post-traitement) qui ont conduit de nombreux pays à arrêter l'emploi d'alkyles de plomb à partir des années 1970. Cette évolution se poursuivra inéluctablement pour aboutir à une suppression totale de l'adjonction de plomb dans les essences.

Pour les essences avec plomb, on utilise la norme DIN 51 769 ; celle-ci convient parfaitement pour des teneurs habituelles de 0.15 pb/litre.

En Europe et aux Etats Unis la quantité de plomb est réduite, elle tend à être totalement supprimée. [1.10]

II. Les composés oxygénés

Les composés oxygénés sont des produits chimiques utilisés pour la fabrication des essences moteurs. Ils se classent en deux catégories : les alcools et les éthers.

Ils peuvent avoir essentiellement deux actions sur les essences :

- A faible concentration, ils ont tous d'excellentes capacités d'améliorer l'indice d'octane.
- A concentration élevée, ils sont parfois utilisés en substitution des hydrocarbures.

2.1. Alcools

Les alcools ont un pouvoir calorifique de même ordre de grandeur que celle des hydrocarbures.

Les principaux représentants des alcools sont le méthanol et l'éthanol.

Méthanol

Le méthanol a comme principal avantage son faible prix de revient. Mais il pose un problème

de stabilité. En effet, aux fortes concentrations, le méthanol et le carburant ne sont plus miscibles, se produit donc le phénomène de démixtion et même, l'évaporation du méthanol est moins aisée que celle du carburant, d'où des difficultés de carburation.

Leur pouvoir calorifique est de l'ordre de 327.6 k cal.

Ethanol

L'éthanol peut être produit par synthèse (éthylène + eau) ou par fermentation de sucres extraits de certaines plantes ou graines (betterave, maïs, blé).

Ce composé oxygéné est moins polaire que le méthanol et ses caractéristiques physico-chimiques se rapprochent légèrement de celles des hydrocarbures. Son comportement est largement amélioré par rapport à celui du méthanol, mais son prix de revient à l'égard des marchés du pétrole est élevé.

Leur pouvoir calorifique est de l'ordre de 170.9 k cal. [1]

2.2. Ethers

Les éthers sont les composés oxygénés les plus utilisés actuellement comme additifs ; car ils donnent un mélange très stable et ne nécessitent pas de co-solvant, ils permettent aussi de combler une partie du déficit d'octane créé par la réduction de la teneur en plomb.

Méthyl TertioButyl Ether (MTBE)

Le MTBE est obtenu par synthèse de l'isobutène avec le méthanol. Ce composé oxygéné est particulièrement apprécié du fait de son indice d'octane élevé, de sa faible volatilité et de sa bonne tolérance à l'eau.

Il est le moins polaire des additifs oxygénés proposés. Les groupements méthyles masquent l'oxygène, ce qui engendre une solubilité importante dans les hydrocarbures. Par ailleurs, ces caractéristiques physico-chimiques telles que le point d'ébullition, la masse volumique ainsi que la chaleur latente de vaporisation sont proches de celles de supercarburant.

Ces considérations favorables ont conduit certains constructeurs à proposer 20% de MTBE dans le carburant, ce qui donnerait un gain d'octane de 5 points.

Tableau 5 : Les principales caractéristiques de l'MTBE.

Caractéristique	Résultats
Densité	0.7431
Indice de réfraction à 20°C	1.3752
TVR(k pa)	56
%S(ppm)	-
NOR	110,9
Pureté (%)	98,

Ethyl TertioButyl Ether (ETBE)

Ce composé oxygéné est produit par la synthèse de l'isobutène avec de l'éthanol. Très proche du MTBE du point de vue de son aspect physique et chimique que de son apport en

octane, l'ETBE représente aussi une valorisation de l'alcool éthylique comme composant dans la formulation des essences.

Limites admissibles des composés oxygénés dans l'essences

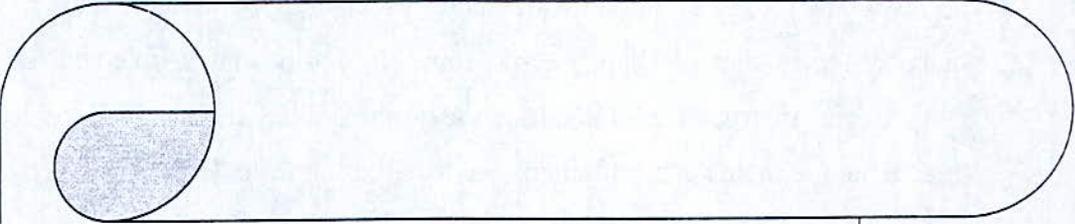
Les caractéristiques des additifs ont été passées en revue par les constructeurs automobiles ainsi que par les organismes habilités afin d'imposer la réglementation suivante :

Tableau 6 : Variation du gain d'octane en fonction du pourcentage des additifs

Additifs	Pourcentage admissible (% vol)	Gain en octane
Méthanol	3	1 à 2
Méthanol et co-solvant	5	1 à 2
Ethanol	7	1 à 2
MTBE	10	2

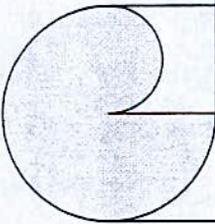
TAME : Ethers supérieurs

Dans le cas des éthers supérieurs, dont le TAME (tertio amyl éther), l'isobutène est remplacé par des oléfines C_5^+ présentes dans les essences légères de vapocraquage et surtout dans les essences de craquage catalytique. [1.10]



CHAPITRE (VI)

*Méthodes et techniques de
mesure de l'indice d'octane*



I. Méthodologie générale

Par convention, on attribue respectivement les indices d'octane 0 et 100 aux hydrocarbures de référence n-heptane et iso-octane. Un carburant présente un indice d'octane égal à X s'il se comporte, sur le moteur CFR, dans des conditions expérimentales rigoureusement définies comme un mélange binaire de X parties en volume d'iso-octane et (100-X) d'heptane. Le principe de cette méthode consiste à accroître le taux de compression jusqu'à une valeur ε_0 correspondant à l'obtention du cliquetis; ε_0 est encadré par deux valeurs ε_1 et ε_2 relevée avec deux systèmes binaires heptane/iso-octane de compositions voisines. L'indice d'octane est calculé par interpolation linéaire en déterminant le mélange de référence qui présente exactement le même comportement que le carburant testé. [1,5]

II. Carburant de référence

Ce sont les mélanges binaires de n-heptane et d'isooctane. Ces systèmes sont appelés carburants primaires (en anglais primary reference fuel **PRF**). Nous utilisons très fréquemment la notion PFR suivie d'un nombre indiquant l'indice d'octane, par exemple: Le PRF 96 sera par définition, un mélange de 96% (vol) d'iso-octane et 4% (vol) de n-heptane.

Nous avons fréquemment interrogé sur les raisons qui ont incité nos prédécesseurs à choisir comme produits de référence, un hydrocarbure en C₇ et l'autre en C₈, alors que la logique apparente eut voulu qu'ils retiennent deux composés de même nombre d'atomes de carbone par molécule. La réponse c'est que ces deux hydrocarbures présentent des températures d'ébullition presque identiques. Ce qui permet d'exclure, dans leurs comportements très différents sur moteur, l'intervention des paramètres d'ordre physique comme la vaporisation. [1,5]

III. Moteur CFR (Cooperative Fuel Research)

La mesure de l'indice d'octane recherche s'effectue au moyen d'un moteur de référence appelé CFR en utilisant des carburants étalons.

Ce moteur monocylindre a été fabriqué par la société américaine WAUKESHA.

Le taux de compression est variable par déplacement vertical du cylindre commandé par un ensemble de manivelle et crémaillère. Le cylindre est bloqué dans la position voulue à l'aide d'un frein.

Un micromètre placé latéralement permet de repérer le taux de compression par la mesure de la position de la culasse par rapport au PMH (point mort haut). Ce moteur est couplé à un autre moteur synchronisé qui maintient la vitesse constante à 600 tr/min. Il entraîne également une génératrice destinée à l'alimentation des appareils de mesure afin d'éviter les fluctuations possibles de tension de réseau.

La température de chauffage par résistance est prévue pour l'admission de l'air ou pour le mélange carburé ainsi qu'une tour à glace pour maintenir une humidité convenable. L'alimentation en carburant comprend un carburateur et 3 ou 4 cuves identiques à niveau constant réglables, pour obtenir la richesse de détonation maximale un robinet à 3 voies permet l'alimentation par les différentes cuves contenant le carburant à tester et les carburants étalons.

La détonation-meter (Knockmètre) qui est un appareil électrique dont le rôle est de traiter et d'amplifier le signal par le capteur de cliquetis pour le transformer en une indication du knockmètre. [12]

IV. Détermination de l'indice d'octane par chromatographie en phase gazeuse

1. Identification des constituants

Le calcul du l'indice d'octane et l'identification automatique se font en plusieurs étapes :

- 1^{ère} étape : Intégration du chromatogramme et identification des n-paraffines.
- 2^{ème} étape : Calcul de l'indice en température programmée.
- 3^{ème} étape : Calcul de l'NO.
- 4^{ème} étape : Analyse automatique par individu ainsi que par familles d'hydrocarbures et par carbone.

Les 2 dernières phases sont indépendantes.

Le repérage des constituants se fait en déterminant pour chacun d'eux un indice de rétention. Comme pour les indices de Kovats en température isotherme, nous avons gardé les paraffines normales comme système de référence. En température programmée, les températures de rétention (température de la colonne correspondant au temps de rétention de chaque pic) des paraffines normales varient linéairement avec le nombre d'atomes de carbone. On définit l'indice en température programmée par la relation : [13]

$$I_{TP} = \frac{T_{R(i)} + T_{R(n)}}{(T_{R(n+1)} - T_{R(n)}) + n} \quad (7)$$

T_R : Température de rétention du constituant (i) situé entre les deux paraffines normales n et n+1.

Cet indice est moins commode que celui en température isotherme car la température de rétention d'un constituant est beaucoup moins accessible que son temps de rétention. En effet, le passage du temps de rétention, qui est aisément repérable, à la température de rétention, dépend de nombreux paramètres tels que : Vitesse de programmation de la température de la colonne, débit du gaz vecteur, épaisseur du film de la colonne. [13]

2. Principe

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

$$NO = A + \sum K_i C_i \quad (8)$$

Dans les travaux de Jenkins, Karlin et Mac Coy (rapportée par Petrof [13]), A représente une constante non nulle, à la différence de la formule de WALSH où $A = 0$. Le coefficient K_i rend compte du comportement du constituant i, en tant que composant d'un carburant testé dans un moteur normalisé. Les paramètres A et K_i sont ajustés à partir de données expérimentales. La concentration C_i en % poids concerne soit un constituant, soit un groupe de constituants, la règle de ces regroupements étant liée à l'ordre d'éluion sur le

chromatogramme. Les aromatiques donnant un indice d'octane important sont pratiquement toujours pris individuellement. Dans la formule de Mac Coy, seuls sont pris en compte les aromatiques, affectés du même coefficient. [13]

2.1 Méthode de Jenkins

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

$$\text{NOR} = 103 - 0,093 G_2 - 0,407 G_3 - 0,173 G_4 - 0,776 G_5 + 0,088 G_7 - 0,606 G_8 - 0,070 G_9 \\ - 0,322 G_{10} + 0,152 G_{11} \pm 0,082 G_{12}. \quad (9)$$

Les groupes sont les suivants :

- 1 : Jusqu'à n-butane et y compris le butane ;
- 2 : Iso-pentane ;
- 3 : n-pentane ;
- 4 : Constituants aux points d'ébullition compris entre ceux de n C_5 et du n C_6 ;
- 5 : n-hexane ;
- 6 : Constituants aux points d'ébullition compris entre ceux de n C_6 et du benzène ;
- 7 : Benzène ;
- 8 : Constituants aux points d'ébullition compris entre ceux du benzène et du toluène ;
- 9 : Toluène ;
- 10 : Constituants aux points d'ébullition compris entre celui du toluène et ceux des aromatiques en C_8 ;
- 11 : Aromatiques en C_8 (avec quelques saturés) ;
- 12 : Aromatiques en C_9 (avec quelques saturés). (rapportée par Petrof) [13]

2.2. Méthode de Mac Coy

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

$$NO = A + B \times C_{ARO} \quad (10)$$

C_{ARO} : La concentration des aromatiques

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

Cette méthode n'est évidemment pas universelle, mais intéressante pour un suivi rapide d'unité, car la méthode d'analyse pourrait être rendue très rapide. (rapportée par Petrof) [13]

2.3. Méthode de Walsh

Cette méthode donne une meilleure description des échantillons en particulier pour les hydrocarbures les plus lourds, ce qui est important pour les types de reformage utilisant des charges naphtas de plus en plus lourdes. Elle permet de plus la prise en compte détaillée des constituants non aromatiques, qui varient notablement si l'on change de charge d'unité ou de conditions opératoires dans le procédé de reforming.

Le découpage du chromatogramme se fait en 31 groupes au lieu de 12 dans la méthode de Jenkins. (voir annexe 2)

$$NO = \sum K_r C_r \quad (11)$$

C_r : La concentration en % poids de constituant r.

K_r : Coefficient qui rend compte du comportement du constituant r, en tant que composant d'un carburant testé dans un moteur normalisé. (voir annexe 3)

Ou

$$NOR = \sum a_r V_r \quad (12)$$

Avec:

a_r : L'indice d'octane effectif de constituant r.(voir annexe 3)

V_r : La fraction volumique de constituant r dans le mélange. (rapportée par Petrof et Anderson). [13, 14, 15]

2.4. Méthode d'Anderson, Sharkey et Walsh

Anderson, Sharkey et Walsh ont proposés un modèle du calcul d'indice d'octane, ce modèle est basé sur un principe analogue que celui de Walsh.

Ils ont développés la formule de Walsh par l'ajout de certains termes correctifs dépendent des familles chimiques et de l'additif.

$$\text{NOR}_{\text{réel}} = \sum(a_r V_r) + [11,3 \times \sum(ip)^y \times \sqrt{\text{MTBE}}] + [36,03 \times \sum(np)^y \times \sqrt{\text{MTBE}}] - [38,8 \times \sum(ol)^y \times \sqrt{\text{MTBE}}] - [0,85 \times \sum(ar)^y \times \sqrt{\text{MTBE}}] + [7,46 \times \sum(R)^y \times \sqrt{\text{MTBE}}] \quad (13)$$

$$\text{NOR}_{\text{réel}} = \sum(b_r W_r) + [15,99 \times \sum(ip)^w \times \sqrt{\text{MTBE}}] + [29,21 \times \sum(np)^w \times \sqrt{\text{MTBE}}] - [30,91 \times \sum(ol)^w \times \sqrt{\text{MTBE}}] + [1,43 \times \sum(ar)^w \times \sqrt{\text{MTBE}}] + [5,12 \times \sum(R)^w \times \sqrt{\text{MTBE}}] \quad (14)$$

Avec :

$\text{NOR}_{\text{réel}}$: l'indice d'octane recherche des essences additionnées

a_r : indice d'octane recherche effectif de groupe r. (voir annexe 3)

V_r : la fraction volumique de groupe r.

$\sum(ip)^y$: La somme des fractions volumique des groupes 1, 4, 8, 14 et 20.

$\sum(np)^y$: La somme des fractions volumique des groupes 2, 6, 10, 16, 22 et 29.

$\sum(ol)^y$: La somme des fractions volumique des groupes 3, 5 et 9.

$\sum(ar)^y$: La somme des fractions volumique des groupes 12, 18, 24, 26, 28 et 30.

$\sum(R)^y$: La somme des fractions volumique des groupes 7, 11, 13, 15, 17, 19, 21, 23, 25, 27 et 31

et

b_r : Indice d'octane recherche effectif de groupe r.(voir annexe 3)

W_r : La fraction massique de groupe r.

$\sum(ip)^w$: La somme des fractions massique des groupes 1, 4, 8, 14 et 20.

$\sum(np)^w$: La somme des fractions massique des groupes 2, 6, 10, 16, 22 et 29.

$\sum(ol)^w$: La somme des fractions massique des groupes 3, 5 et 9.

$\sum(ar)^w$: La somme des fractions massique des groupes 12, 18, 24, 26, 28 et 30.

$\sum(R)^w$: La somme des fractions massique des groupes 7, 11, 13, 15, 17, 19, 21, 23, 25, 27 et 31.

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

$\sum(a_r V_r)$ et $\sum(b_r W_r)$: sont les indices d'octane recherche estimés pour les essences sans additifs (NOR_{claire}). [15]

V. Les nouvelles méthodes de calcul non linéaire de RON d'essence d'isomérisation basées sur des données chromatographiques en phase gazeuse

Les nouvelles méthodes de calcul non linéaire de NOR d'essence d'isomérisation ; utilisent des compositions données à partir des analyses chromatographiques, et des valeurs de NOR mesurées des corps purs et des mélanges de plusieurs hydrocarbures. Ces méthodes utilisent des facteurs massiques calculables; qui sont spécifiés pour chaque mélange d'essence, et montrent un excellent accord avec les valeurs de NOR de plusieurs échantillons d'essence d'isomérisation qui sont mesurées par le moteur CFR.

Les équations de ces méthodes sont montrées pour la prédiction d'indice d'octane recherche des essences d'isomérisation (RON_G) avec :

$$NOR_G = \sum K_i NOR_i Y_i \quad (15)$$

Y_i est la fraction volumique de l'hydrocarbure présent dans l'essence et obtenu par la CG
 NOR_i l'indice d'octane recherche de l'hydrocarbure pur mesuré.

K_i est le facteur massique calculé à partir de :

$$K_i = (NOR_i / BNOR_i) * \left(\frac{\sum_1^n Y_i BNOR_i}{\sum_1^n Y_i NOR_i} \right) \quad (16)$$

$BNOR_i$ est la mesure de NOR du mélange d'hydrocarbures

Le produit $K_i NOR_i Y_i$ dans l'équation (15) donne le nombre d'octane calculé du mélange, caractérisant une essence spécifique qui dépend aussi du nombre, du type et de la concentration des hydrocarbures présents dans l'essence en question.

Le facteur massique K_i calcule les valeurs qui sont proches de 1 (pour les corps pur $Y_i = 1$) donc, de l'équation (2) on obtient $K_i = 1$ et de l'équation (15) on aboutit à $NOR_G = NOR$ pur. [16]

VI. La détermination de l'IO par les méthodes électrophysiques

La résonance magnétique nucléaire RMN et les méthodes diélectriques sont des méthodes électrophysiques utilisées pour la détermination de l'indice d'octane des combustibles moteurs, ces méthodes électrophysiques sont basées sur la résonance des interactions de noyau, électron et molécules d'une substance avec les champs magnétique, électrique et électromagnétique.

La méthode RMN a une grande sélectivité. Elle est extensivement utilisée pour la détermination de la composition chimique des pétroles bruts raffinés. L'analyse RMN d'essence de type AI-92 et AI-76, raffinat et leurs mélanges en par passant le spectromètre Perkin-Elmer et en utilisant le tetramethylsilane (TMS) comme norme pour la déviation chimique mesurée.

Les spectres d'essence AI-92 et A-76 (NO=92) et raffinat (NO=55) a montré une corrélation rigoureuse entre NO et les composés polyaromatiques contenus dans le carburant avec un décalage chimique de l'ordre de 7 ppm. L'intégral de l'intensité de signal RMN comme fonction des composés polyaromatiques contenus ($\delta=7$ ppm) et par conséquent l'NO, qui varie au cours de la fabrication du carburant en mélangeant certaines proportions de raffinat et de naphta. Dans un large domaine de variation de NO (55-92) cette courbe est linéaire avec une pente de $3.37+0.09$ déterminée par la méthode des moindres carrés.

La méthode diélectrique est simple à exécuter et plus fiable. Elle permet le contrôle continue au cours de la production du combustible. Cette méthode est basée sur des systèmes

de contrôle par instruments environnementaux, en particuliers, les liquides électrochimiques analyseurs dans la quelle le signal de sortie est causé par des processus électrophysiques dans les électrodes immergées dans la solution testée.

Les caractéristiques de polarisation de la substance sous l'effet du champ électrique à haute fréquence sont la base de la méthode diélectrique pour la mesure de l'indice d'octane. Les constantes diélectriques de la coupe naphta utilisent les méthodes les plus sensibles appelées « bead method » pour déterminer leur NO. [17]

VII. Méthode de Nelson

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

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

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

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

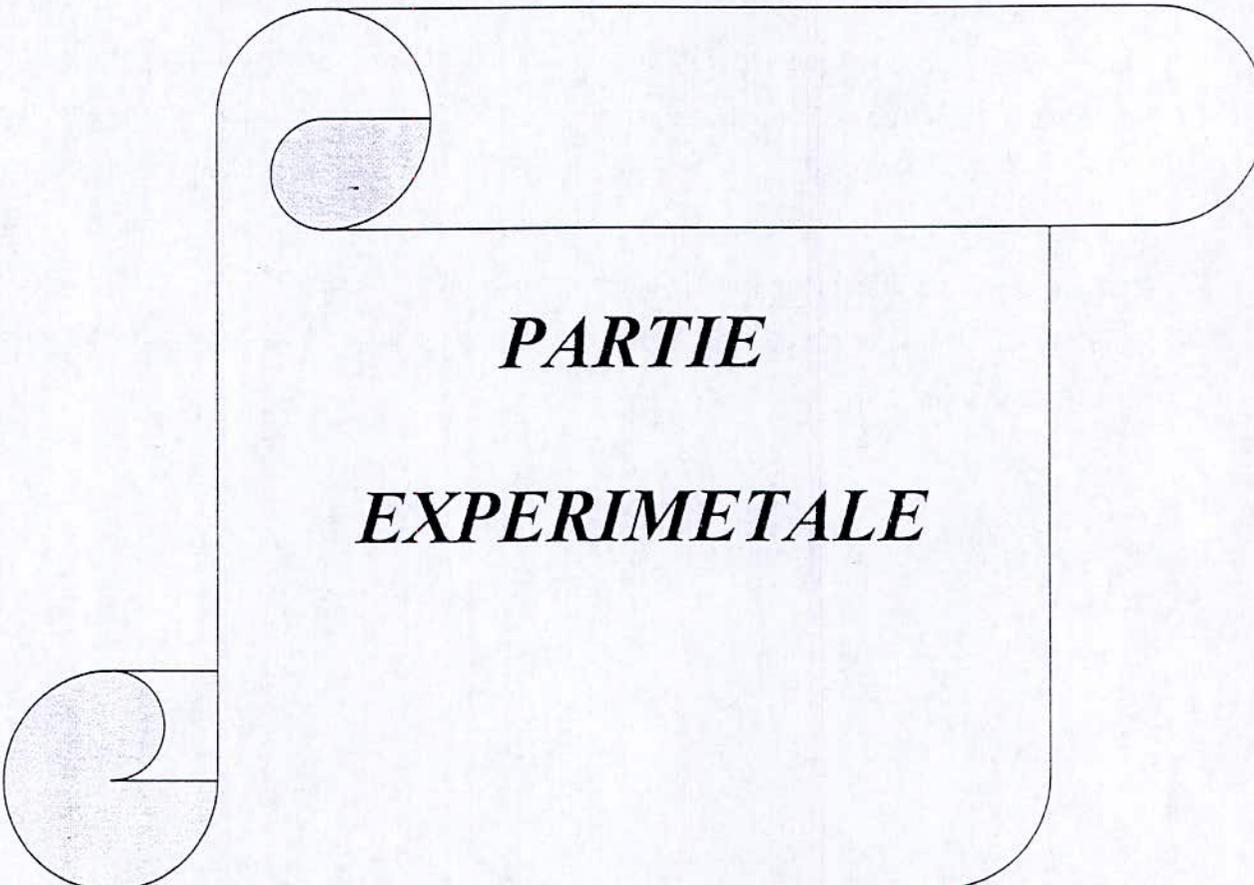
La variation du NO n'est pas linéaire en fonction des concentrations volumétriques. On définit alors, pour un mélange binaire donné, un facteur de correction C du NO du "blending agent", facteur qui lui-même fonction de P, et tel que les nombres d'octane n et C N s'ajoutent linéairement en fonction de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

$$NO_{mél} = \frac{C.N.P + n (100 - P)}{100} \quad (17)$$

Handwritten note: $NO_{mél} = ?$

Ces facteurs de correction sont donnés par l'abaque (voir annexe 4) tiré de "Oil and Gas Journal" du 19 septembre 1955. Les nombres d'octane N et n sont clairs ou plombés.

En général, au-delà de 50% de "blending agent", C est très voisin de 1. On remarquera en outre, sur cet abaque, que les alkylats et les polymères voient leur facteur C diminuer rapidement. Pour une concentration P supérieure à 25 %, le facteur C devient plus petit que 1, c'est-à-dire que les polymères et alkylats se comportent dans le mélange avec un nombre d'octane C N inférieur à N. l'addition de l'hydrocarbure pur tel que l'isopentane à une essence de base s'effectue presque toujours avec C plus petit que 1. Ces remarques faites on pourra donc interpoler sur cet abaque une courbe répondant à un mélange non prévu dans la liste de référence. [18]

A decorative frame with scrollwork on the left and top edges, enclosing the text. The top scroll is shaded light blue.

PARTIE

EXPERIMENTALE

L'objectif principal de cette recherche est d'obtenir par le calcul, une valeur de l'indice d'octane recherche aussi voisine que possible de celle mesurée sur un moteur CFR par la méthode normalisée. Ceci permettra d'économiser l'argent et le temps.

Afin de réaliser cet objectif les étapes suivantes ont été observées:

- 1) Analyse chromatographique en phase gazeuse des différentes essences considérées.
- 2) Détermination de l'indice d'octane recherche NOR de chaque échantillon par usage du moteur CFR.
- 3) Application de la méthode de Walsh sur l'ensemble des échantillons d'essence.
- 4) Application de la méthode d'Anderson, Sharkey et Walsh.
- 5) Elaboration d'un modèle pour le calcul de l'indice d'octane recherche NOR.
- 6) Vérification du modèle élaboré.
- 7) Comparaison des différentes méthodes.

I. L'analyse chromatographique

L'analyse chromatographique est réalisée sur 19 échantillons d'essences reformulées au niveau de la raffinerie de Skikda. L'amélioration de l'indice d'octane recherche NOR ou RON de ces essences se fait par l'addition du MTBE. Sa valeur est déterminée par le moteur normalisé CFR.

Le chromatographe utilisé est muni d'un système d'injection automatique des échantillons, appelé le *Reformulyzer Hardware* (du nom commercial *Agilent technologies 6890N*), cet appareil contient 9 colonnes capillaires dont les dénominations sont les suivantes :

- OV 275
- Ether/Alcohol trap (Tenax)
- Olefin trap
- 5A trap
- 13X
- HP-1 (OV 101)
- Pt catalyst
- Alcohol Pre-column
- Porapak

(Pour les détails relatifs aux dimensions et aux caractéristiques essentielles de ces colonnes, voir annexe 5).

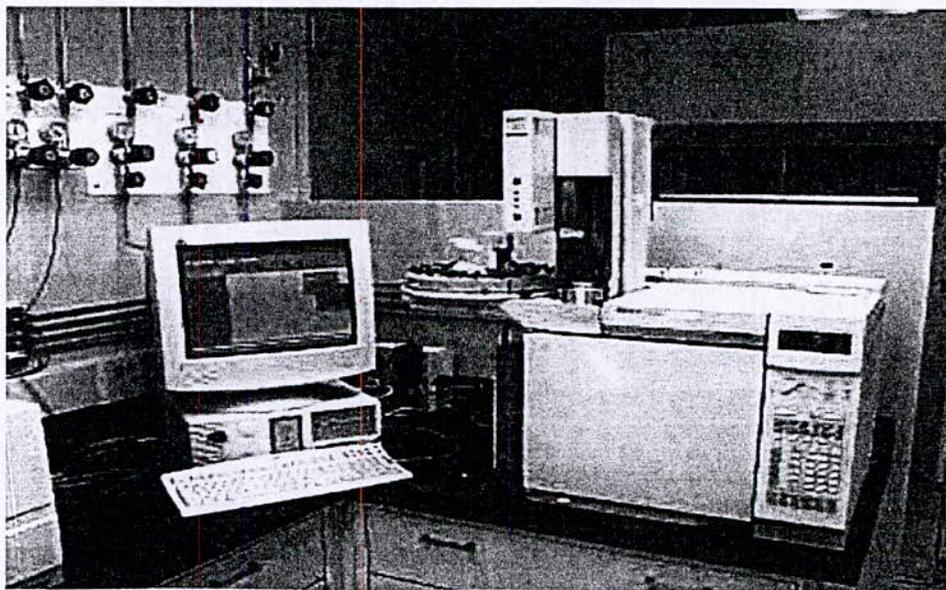


Figure 1 : Le *Reformulyzer Hardware*

Le *Reformulyzer Hardware* fonctionne suivant plusieurs méthodes et selon les besoins industriels. Ces méthodes ainsi que leurs durées respectives sont portées sur le tableau suivant :

Tableau 1 : les différentes méthodes utilisées par le *Reformulyzer* et leurs temps nécessaires.

Méthodes	Temps (minute)
PNA	55
Extended	85
PIPNA	75
PONA	85
<i>PIONA</i>	135
PIANO	105
PHONA	100
PIHONA	175
Reformate	140
OPNA	98
Gasoline	122
Winterpec	150

La méthode qui nous a permis de déterminer la composition des fractions légères (les essences) est celle du *PIONA*, et ce pendant 135 minutes.

Les conditions opératoires de fonctionnement sont :

- Four chauffé en programmation à partir de la température ambiante et dont la température croît à raison de 1 °C/minute.
- gaz vecteur : hélium.
- détecteur à ionisation de flamme : FID
- la flamme d'ionisation : oxygène, hydrogène.

Les résultats sont donnés directement par l'intégrateur et rassemblés dans les tableaux suivants :

Echantillon (1) (32 pics)

Tableau 2 : Les résultats en % massique donnés pour les différentes familles identifiées.

Nombre de carbones	Naphtène	i-Paraffine	n-Paraffine	Cycl-Oléfine	Oléfine	Aromatique	Total
3	-	-	-	-	-	-	0,00
4	-	0,04	0,87	-	2,22	-	3,12
5	0,37	6,76	6,29	-	0,09	-	13,52
6	3,64	9,84	6,51	-	0,12	2,67	22,77
7	3,07	8,02	4,54	-	0,09	7,61	23,33
8	1,31	4,82	1,38	0,02	0,06	11,53	19,12
9	0,24	1,51	0,29	-	-	10,36	12,40
10	-	-	0,48	-	0,02	5,12	5,62
11	-	-	0,04	0,07	-	-	0,12
Total*	8,6	31,0	20,4	0,1	2,6	37,3	100

* valeurs arrondies car les valeurs données par l'appareil ne sont pas précises dans le meilleur des cas à moins de 5%.

Tableau 3 : Les résultats en % volumique donnés pour les différentes familles identifiées

Nombre de carbone	Naphtène	i-Paraffine	n-Paraffine	Cycl-Oléfine	Oléfine	Aromatique	Total
3	-	-	-	-	-	-	0,00
4	-	0,05	1,10	-	2,69	-	3,85
5	0,37	8,11	7,34	-	0,11	-	15,95
6	3,49	10,98	7,24	-	0,13	2,23	24,08
7	2,95	8,58	4,87	-	0,10	6,44	22,94
8	1,24	4,98	1,44	0,02	0,06	9,75	17,49
9	0,22	1,52	0,30	-	-	8,73	10,77
10	-	-	0,48	-	0,02	4,31	4,81
11	-	-	0,04	0,06	-	-	0,11
Total*	8,3	34,2	22,8	0,1	3,1	31,5	100

* valeurs arrondies

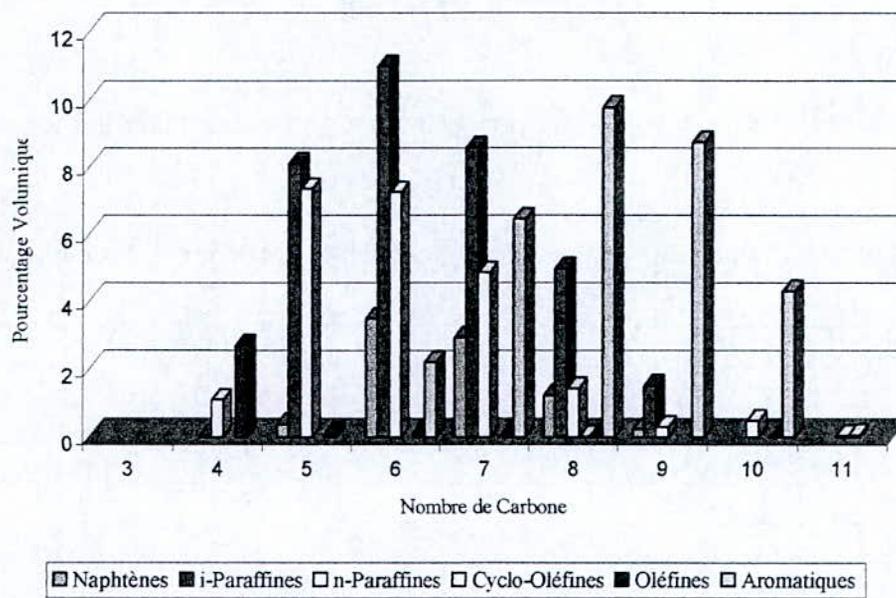


Figure 2 : Composition par familles : Echantillon 1.

Remarque :

- ❖ Les résultats en % massique de tous les échantillons restants sont mis en annexe 8.
- ❖ Un exemple du chromatogramme d'un échantillon d'essence avec les temps de rétention correspondants sont en annexe 6.

Echantillon (2) (32pics)

Tableau 4 : Les résultats en % volumique donnés pour les différentes familles identifiées.

Nombre de carbone	Naphtène	i-Paraffine	n-Paraffine	Cycl-Oléfine	Oléfine	Aromatique	Total
3	-	-	-	-	-	-	0,00
4	-	0,05	1,18	-	3,00	-	4,24
5	1,07	11,00	7,36	-	0,07	-	19,50
6	3,74	10,49	6,77	0,02	0,13	2,13	23,27
7	2,57	8,05	4,40	-	0,08	6,15	21,26
8	1,10	4,70	1,33	0,02	0,04	9,40	16,59
9	0,20	1,49	0,29	-	-	8,41	10,39
10	-	-	0,46	-	-	4,14	4,60
11	-	-	0,04	0,07	-	-	0,12
Total	8,7	35,8	21,8	0,1	3,3	30,2	99,9

* valeurs arrondies

Polynaphtènes : 0,1

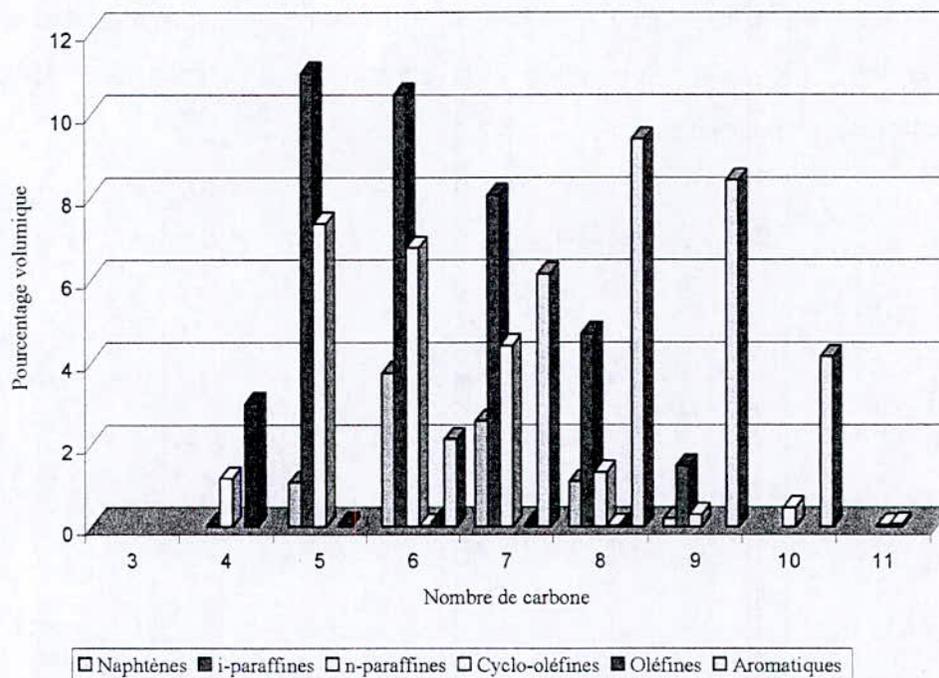


Figure 3 : Composition par familles : Echantillon 2.

Echantillon (3) (31pics)

Tableau 5 : Les résultats en % volumique donnés pour les différentes familles identifiées.

Nombre de carbone	Naphtène	i-Paraffine	n-Paraffine	Cycl-Oléfine	Oléfine	Aromatique	Total
3	-	-	-	-	-	-	0,00
4	-	0,50	1,17	-	2,86	-	4,08
5	0,84	11,10	7,39	-	0,07	-	19,40
6	3,40	10,60	6,69	0,02	0,14	2,16	23,01
7	2,42	7,99	4,24	-	0,09	6,32	21,07
8	1,04	4,65	1,30	-	0,06	9,76	16,82
9	0,20	1,49	0,29	-	-	8,69	10,66
10	-	-	0,49	-	-	4,28	4,77
11	-	-	0,05	0,08	-	-	0,13
Total*	7,9	35,9	21,6	0,1	3,2	31,2	99,9

* valeurs arrondies

Polynaphtènes : 0,1

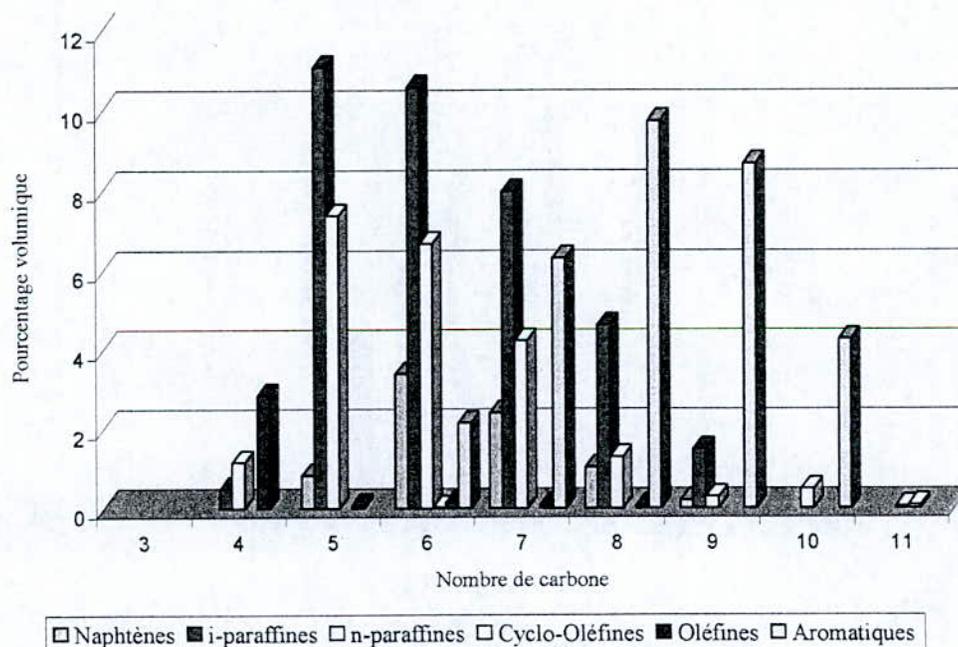


Figure 4 : Composition par familles : Echantillon 3.

Echantillon (4) (30pics)

Tableau 6 : Les résultats en % volumique donnés pour les différentes familles identifiées.

Nombre de carbone	Naphtène	i-Paraffine	n-Paraffine	Cycl-Oléfine	Oléfine	Aromatique	Total
3	-	-	-	-	-	-	0,00
4	-	0,05	1,17	-	2,64	-	3,86
5	0,36	10,21	7,36	-	0,07	-	18,00
6	3,59	10,75	7,11	-	0,13	2,16	23,74
7	2,89	8,37	4,77	-	0,09	6,19	22,31
8	1,22	4,86	1,41	-	0,07	9,42	16,98
9	0,21	1,49	0,29	-	-	8,35	10,34
10	-	-	0,48	-	-	4,12	4,59
11	-	-	0,04	0,07	-	-	0,11
Total*	8,3	35,7	22,6	0,1	3,0	30,2	99,9

* valeurs arrondies

Polynaphtènes : 0,1

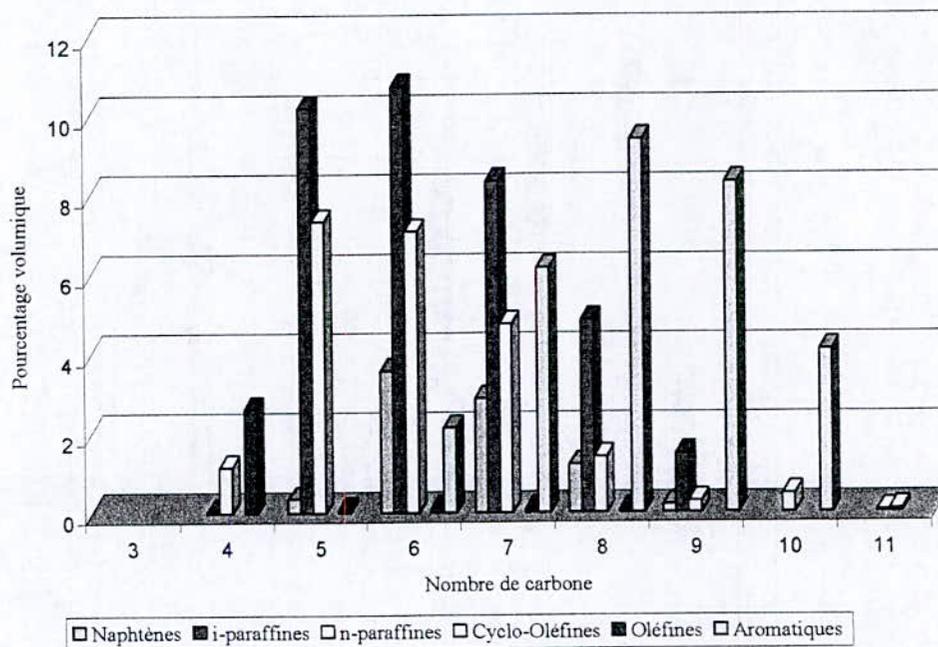


Figure 5 : Composition par familles : Echantillon 4.

Echantillon (5) (30pics)

Tableau 7 : Les résultats en % volumique donnés pour les différentes familles identifiées.

Nombre de carbone	Naphtène	i-Paraffine	n-Paraffine	Cycl-Oléfine	Oléfine	Aromatique	Total
3	-	-	-	-	-	-	0,00
4	-	0,08	1,06	-	2,89	-	4,02
5	4,77	11,15	7,04	-	0,11	-	23,07
6	2,93	9,33	5,00	0,02	0,21	3,68	21,17
7	1,52	6,72	2,99	-	0,14	12,74	24,12
8	0,57	2,12	0,63	-	0,07	13,57	16,95
9	-	0,17	0,14	0,02	-	7,68	8,00
10	-	-	0,02	-	-	2,48	2,50
11	-	-	-	0,10	-	-	0,10
Total*	9,8	29,6	16,9	0,1	3,4	40,2	99,9

* valeurs arrondies

Polynaphtènes : 0,1

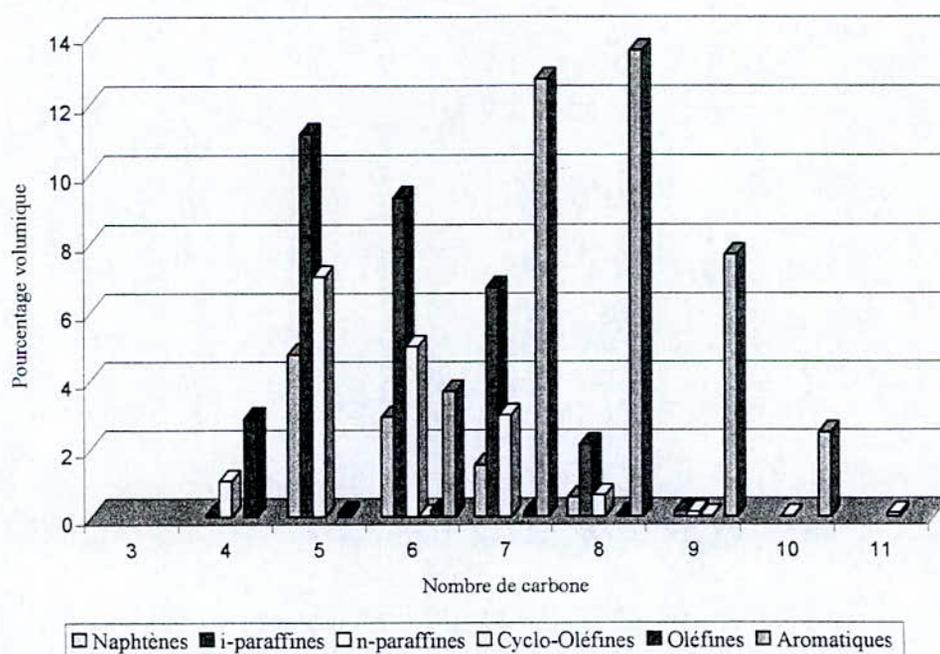


Figure 6 : Composition par familles : Echantillon 5.

Echantillon (6) (30pics)

Tableau 8 : Les résultats en % volumique donnés pour les différentes familles identifiées.

Nombre de carbone	Naphtène	i-Paraffine	n-Paraffine	Cycl-Oléfine	Oléfine	Aromatique	Total
3	-	-	-	-	-	-	0,00
4	-	0,08	1,15	-	2,69	-	3,92
5	1,97	11,48	7,47	-	0,11	-	21,04
6	2,57	9,6	5,06	0,02	0,22	3,88	21,34
7	1,38	6,85	2,89	-	0,16	13,49	24,76
8	0,52	2,08	0,59	-	0,06	14,39	17,64
9	-	0,17	0,14	-	-	8,13	8,44
10	-	-	0,02	-	0,03	2,62	2,67
11	-	-	-	0,12	-	-	0,12
Total*	6,4	30,3	17,3	0,1	3,3	42,5	99,9

* valeurs arrondies

Polynaphtènes : 0,1

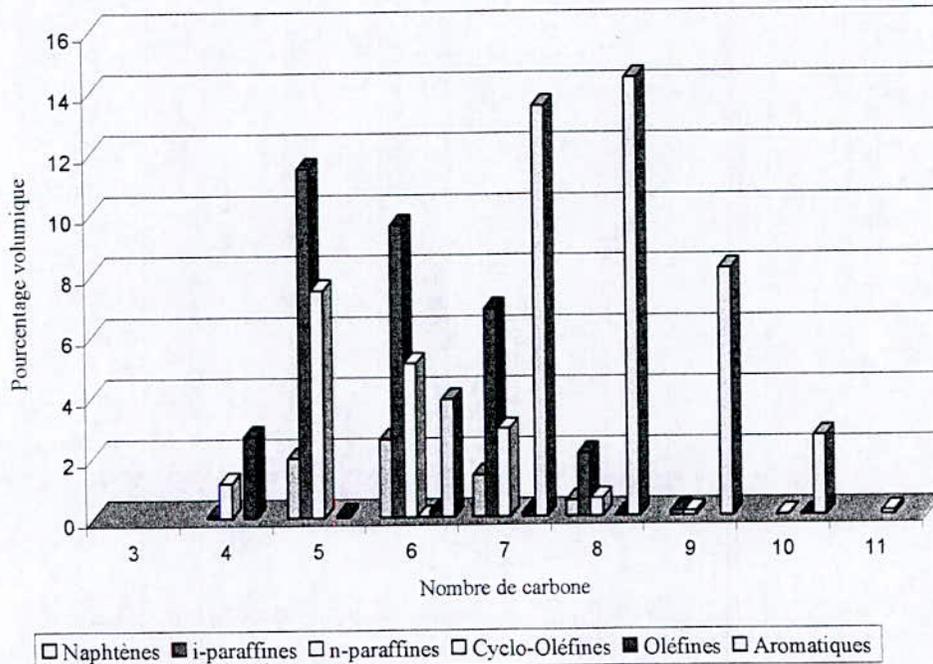


Figure 7 : Composition par familles : Echantillon 6.

Echantillon (7) (31 pics)

Tableau 9 : Les résultats en % volumique donnés pour les différentes familles identifiées.

Nombre de carbone	Naphtène	i-Paraffine	n-Paraffine	Cycl-Oléfine	Oléfine	Aromatique	Total
3	-	-	-	-	-	-	0,00
4	-	0,08	1,19	-	3,03	-	4,30
5	1,48	11,49	7,77	-	0,11	-	20,85
6	2,85	9,46	4,97	0,02	0,21	3,85	21,36
7	1,22	6,70	2,71	-	0,15	13,49	24,28
8	0,46	1,98	0,55	-	0,06	14,36	17,41
9	-	0,15	0,13	-	-	8,18	8,47
10	-	-	0,02	-	-	2,67	2,69
11	0,08	0,14	-	0,10	-	-	0,31
Total*	6,1	30,0	17,3	0,1	3,6	42,6	99,7

* valeurs arrondies

Polynaphtènes : 0,3

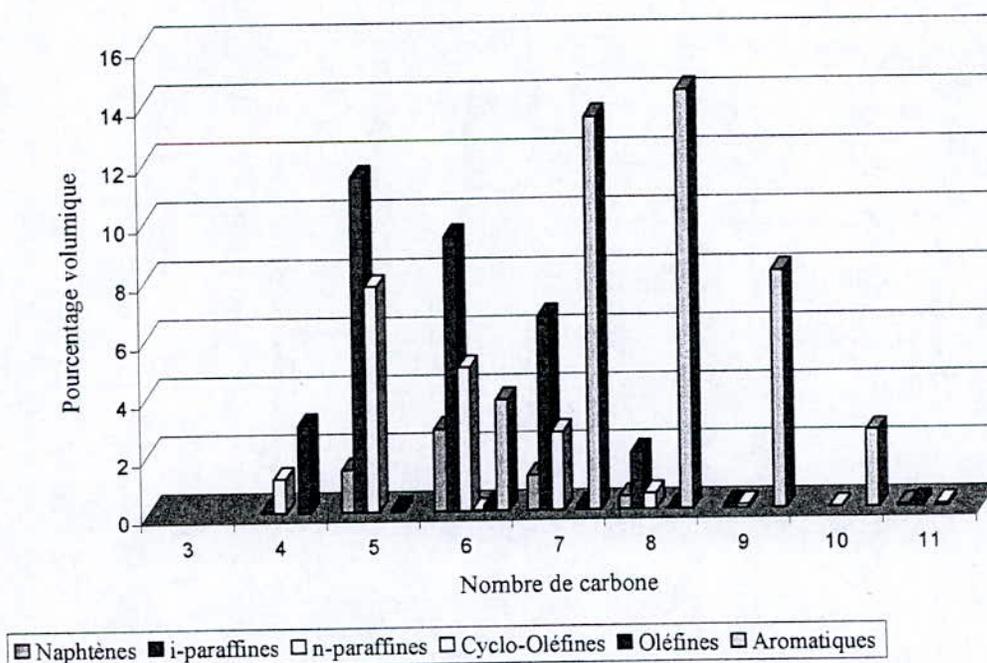


Figure 8 : Composition par familles : Echantillon 7.

Echantillon (8) (31pics)

Tableau 10 : Les résultats en % volumique donnés pour les différentes familles identifiées.

Nombre de carbone	Naphtène	i-Paraffine	n-Paraffine	Cycl-Oléfine	Oléfine	Aromatique	Total
3	-	-	-	-	-	-	0,00
4	-	0,07	0,60	-	2,95	-	3,61
5	1,79	9,70	5,40	-	0,11	-	17,00
6	2,66	9,39	4,77	0,02	0,25	4,08	21,18
7	1,48	7,33	3,13	-	0,18	14,62	26,75
8	0,56	2,26	0,64	0,02	0,07	15,65	19,21
9	-	0,18	0,14	-	-	8,78	9,11
10	-	-	0,02	-	0,03	2,85	2,90
11	-	-	-	0,14	-	-	0,14
Total*	6,5	28,9	14,7	0,2	3,6	46,0	99,9

* valeurs arrondies

Polynaphtènes : 0,1

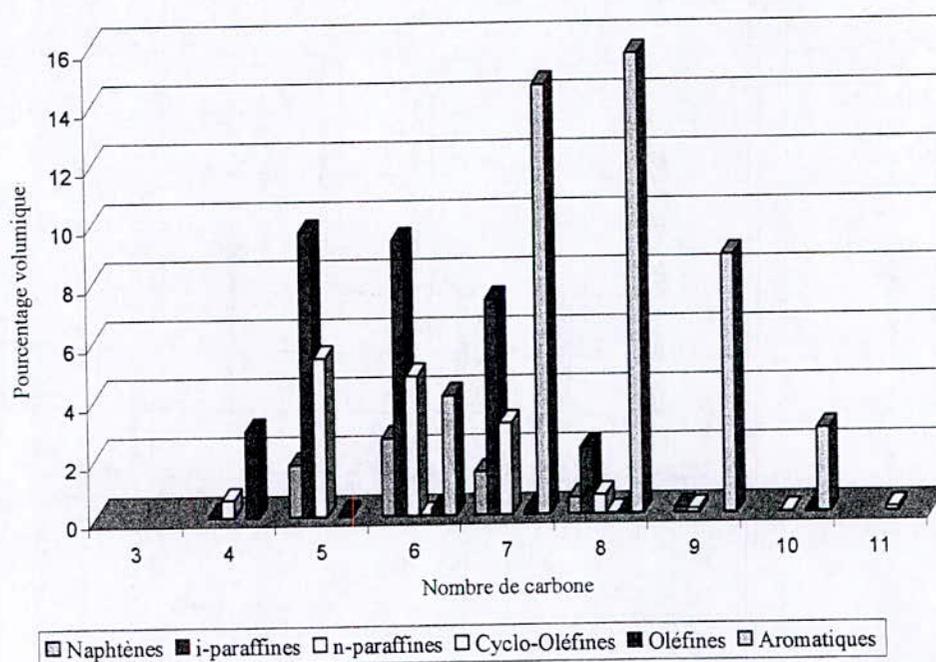


Figure 9 : Composition par familles : Echantillon 8.

Echantillon (9) (28pics)

Tableau 11 : Les résultats en % volumique donnés pour les différentes familles identifiées.

Nombre de carbone	Naphtène	i-Paraffine	n-Paraffine	Cycl-Oléfine	Oléfine	Aromatique	Total
3	-	-	-	-	-	-	0,00
4	-	0,09	1,59	-	3,09	-	4,77
5	3,54	12,53	9,98	-	0,11	-	26,16
6	2,93	10,65	5,59	0,02	0,25	4,16	23,60
7	1,15	6,99	2,66	-	0,18	14,38	25,37
8	0,43	2,01	0,54	-	0,05	16,44	19,46
9	-	0,14	0,16	-	-	0,06	0,36
10	-	-	-	-	-	-	0,00
11	-	0,03	-	0,14	-	-	0,18
Total*	8,1	32,4	20,5	0,2	3,7	35,0	99,9

* valeurs arrondies

Polynaphtènes : 0,1

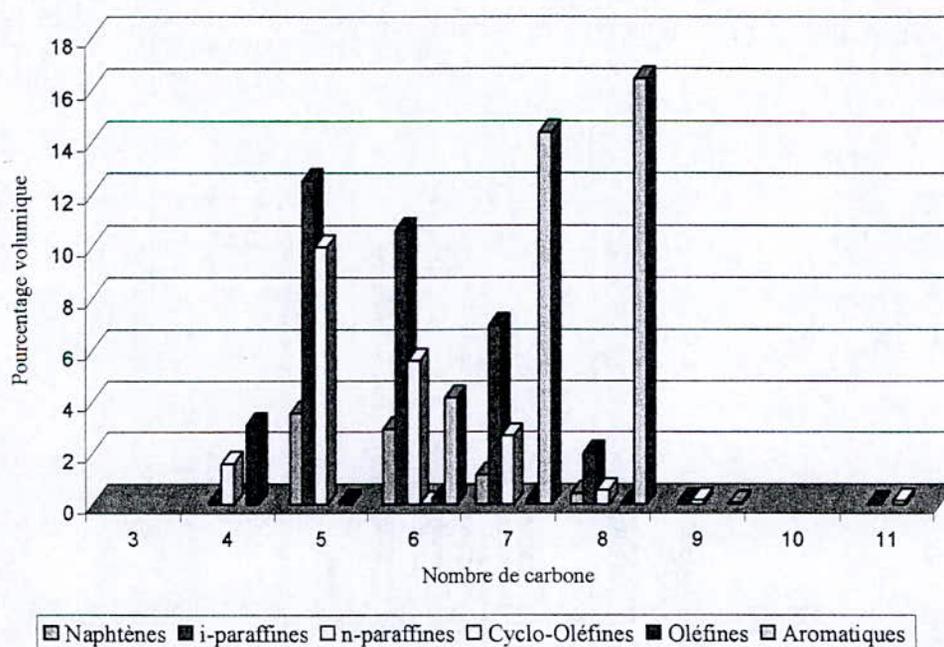


Figure 10 : Composition par familles : Echantillon 9.

Echantillon (10) (30pics)

Tableau 12 : Les résultats en % volumique donnés pour les différentes familles identifiées.

Nombre de carbone	Naphtène	i-Paraffine	n-Paraffine	Cycl-Oléfine	Oléfine	Aromatique	Total
3	-	-	-	-	-	-	0,00
4	-	0,12	2,60	-	2,17	-	4,89
5	2,45	12,36	7,76	-	0,09	-	22,67
6	2,20	7,97	4,18	0,02	0,19	3,12	17,66
7	0,86	5,24	1,99	-	0,13	10,80	19,02
8	0,32	1,50	0,40	0,01	0,04	11,60	13,87
9	-	0,10	0,12	-	-	6,57	6,79
10	-	-	-	-	-	2,13	2,13
11	-	0,02	-	0,10	-	-	0,12
Total*	5,8	27,3	17,0	0,1	2,6	34,2	87,1

* valeurs arrondies

Polynaphtènes : 1,3

Les composés saturés à haute température d'ébullition : 11,6

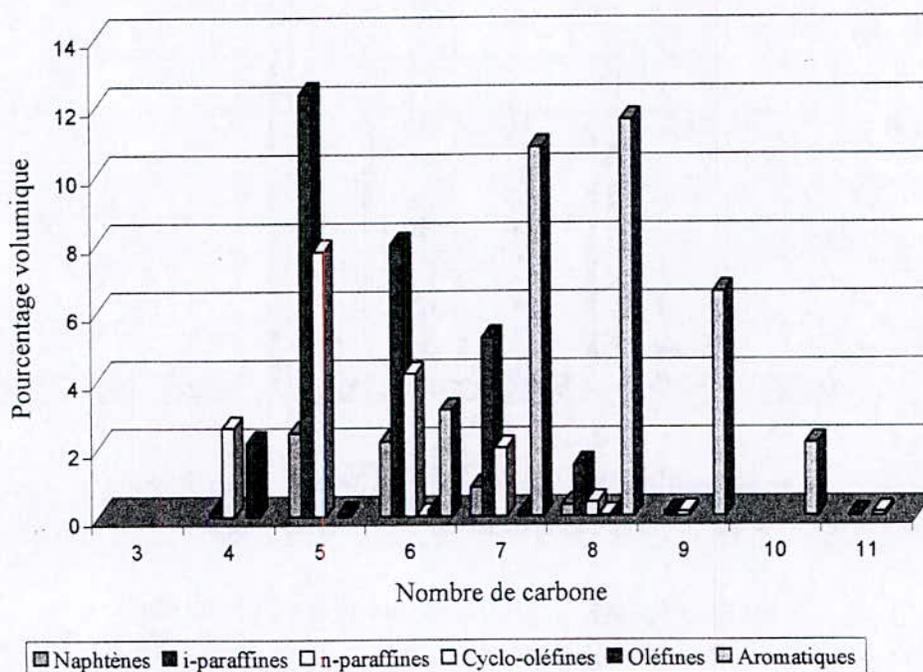


Figure 11 : Composition par familles : Echantillon 10.

Echantillon (11) (29pics)

Tableau 13 : Les résultats en % volumique donnés pour les différentes familles identifiées.

Nombre de carbone	Naphtène	i-Paraffine	n-Paraffine	Cycl-Oléfine	Oléfine	Aromatique	Total
3	-	-	-	-	-	-	0,00
4	-	0,11	1,32	-	2,95	-	4,38
5	0,40	10,68	7,29	-	0,11	-	18,49
6	3,34	10,12	5,69	0,02	0,22	4,02	23,42
7	1,25	7,12	2,44	-	0,17	14,01	24,99
8	0,16	1,50	0,30	0,02	0,04	15,04	17,05
9	-	0,07	0,13	-	-	8,49	8,70
10	-	-	-	-	-	2,76	2,76
11	-	-	-	0,13	-	-	0,13
Total*	5,1	29,6	17,2	0,2	3,5	44,3	99,9

* valeurs arrondies

Polynaphtènes : 0,1

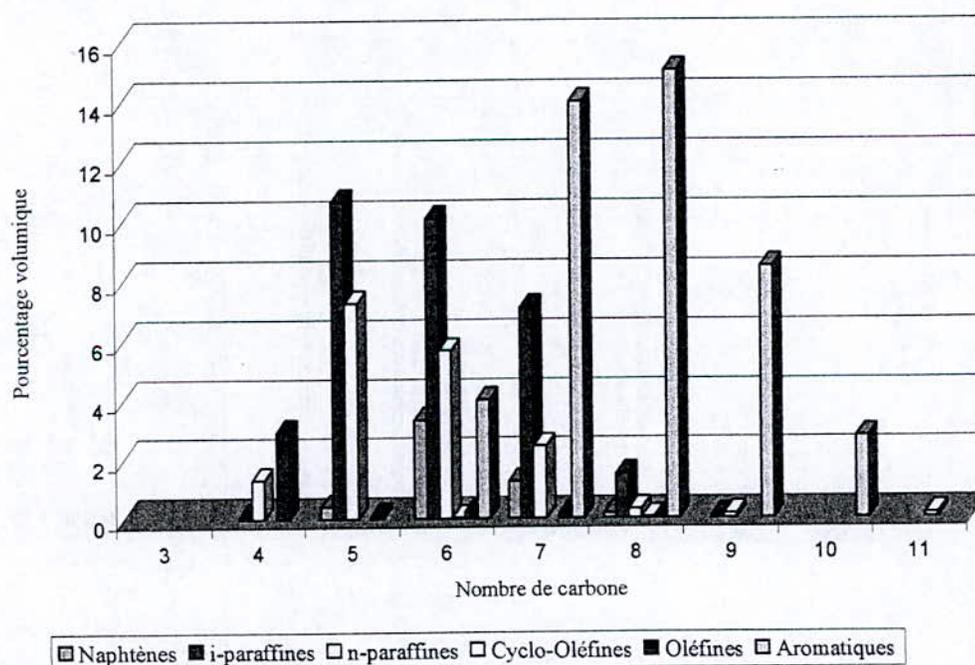


Figure 12 : Composition par familles : Echantillon 11.

Echantillon (12) (30pics)

Tableau 14 : Les résultats en % volumique donnés pour les différentes familles identifiées.

Nombre de carbone	Naphtène	i-Paraffine	n-Paraffine	Cycl-Oléfine	Oléfine	Aromatique	Total
3	-	-	-	-	-	-	0,00
4	-	0,10	1,24	-	2,98	-	4,32
5	1,80	10,95	6,89	-	0,11	-	19,76
6	3,26	9,89	5,41	0,02	0,24	3,96	22,78
7	1,16	6,95	2,35	-	0,17	13,90	24,52
8	0,15	1,48	0,29	0,02	0,06	14,95	16,94
9	-	0,07	0,12	-	-	8,45	8,65
10	-	-	-	-	0,03	2,77	2,81
11	-	-	-	0,13	-	-	0,13
Total*	6,4	29,4	16,3	0,2	3,6	44,0	99,9

* valeurs arrondies

Polynaphtènes : 0,1

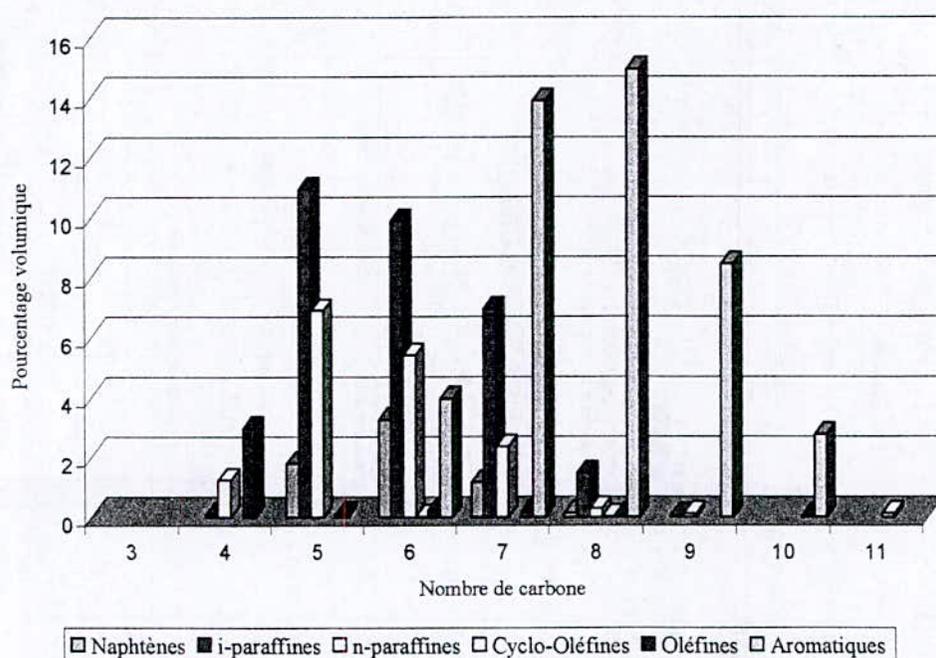


Figure 13: Composition par familles : Echantillon 12.

Echantillon (13) (27pics)

Tableau 15 : Les résultats en % volumique donnés pour les différentes familles identifiées.

Nombre de carbone	Naphtène	i-Paraffine	n-Paraffine	Cycl-Oléfine	Oléfine	Aromatique	Total
3	-	-	-	-	-	-	0,00
4	-	0,12	1,81	-	2,40	-	4,32
5	2,85	11,67	6,01	-	0,13	-	20,66
6	2,88	9,15	4,64	-	0,25	4,03	20,95
7	0,85	6,72	2,13	-	0,17	14,46	24,33
8	0,13	1,49	0,30	-	0,02	15,59	17,53
9	-	0,07	0,13	-	-	8,87	9,07
10	-	-	-	-	-	2,87	2,87
11	-	-	-	0,15	-	-	0,15
Total*	6,7	29,2	15,0	0,2	3,0	45,8	99,9

* valeurs arrondies

Polynaphtènes : 0,1

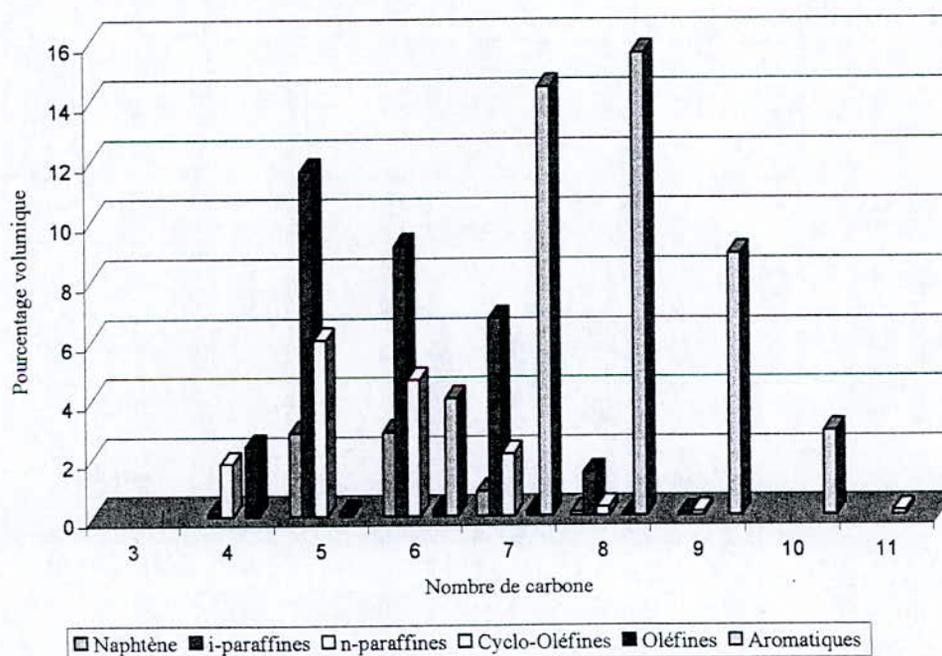


Figure 15 : Composition par familles : Echantillon 13.

Echantillon (14) (29pics)

Tableau 16 : Les résultats en % volumique donnés pour les différentes familles identifiées.

Nombre de carbone	Naphtène	i-Paraffine	n-Paraffine	Cycl-Oléfine	Oléfine	Aromatique	Total
3	-	-	-	-	-	-	0,00
4	-	0,11	1,86	-	2,35	-	4,33
5	3,20	11,14	7,49	-	0,11	-	21,94
6	3,34	9,00	5,71	0,02	0,18	3,14	21,39
7	1,44	6,02	2,26	-	0,12	10,45	20,30
8	0,16	1,16	0,23	-	0,03	12,94	14,51
9	-	0,04	0,11	-	-	12,93	13,08
10	-	-	0,03	-	-	4,19	4,22
11	-	-	-	0,14	-	-	0,14
Total*	8,2	27,5	17,7	0,2	2,8	43,6	99,9

* valeurs arrondies

Polynaphtènes : 0,1

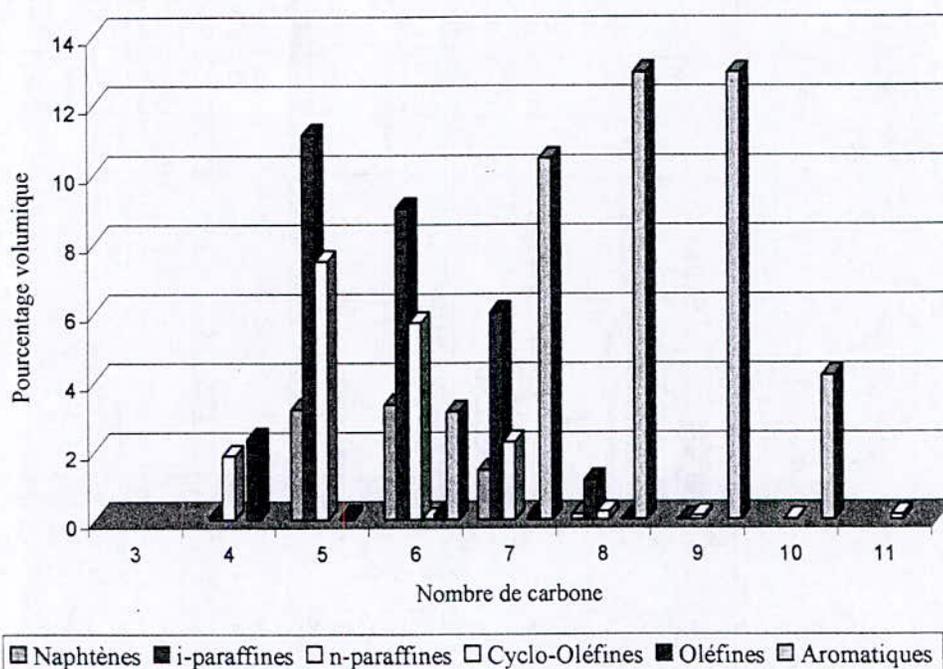


Figure 15 : Composition par familles : Echantillon 14.

Echantillon (15) (30pics)

Tableau 17 : Les résultats en % volumique donnés pour les différentes familles identifiées.

Nombre de carbone	Naphtène	i-Paraffine	n-Paraffine	Cycl-Oléfine	Oléfine	Aromatique	Total
3	-	-	-	-	-	-	0,00
4	-	0,10	1,66	-	2,22	-	3,97
5	3,71	10,21	6,43	-	0,12	-	20,47
6	3,20	8,55	5,00	0,02	0,20	3,33	20,29
7	1,15	6,02	2,12	-	0,13	11,54	20,95
8	0,14	1,24	0,24	-	0,05	14,16	15,82
9	-	0,05	0,12	-	-	13,61	13,78
10	-	-	0,03	-	0,03	4,41	4,46
11	-	-	-	0,16	-	-	0,16
Total*	8,2	26,2	15,6	0,2	2,7	47,0	99,9

* valeurs arrondies

Polynaphtènes : 0,1

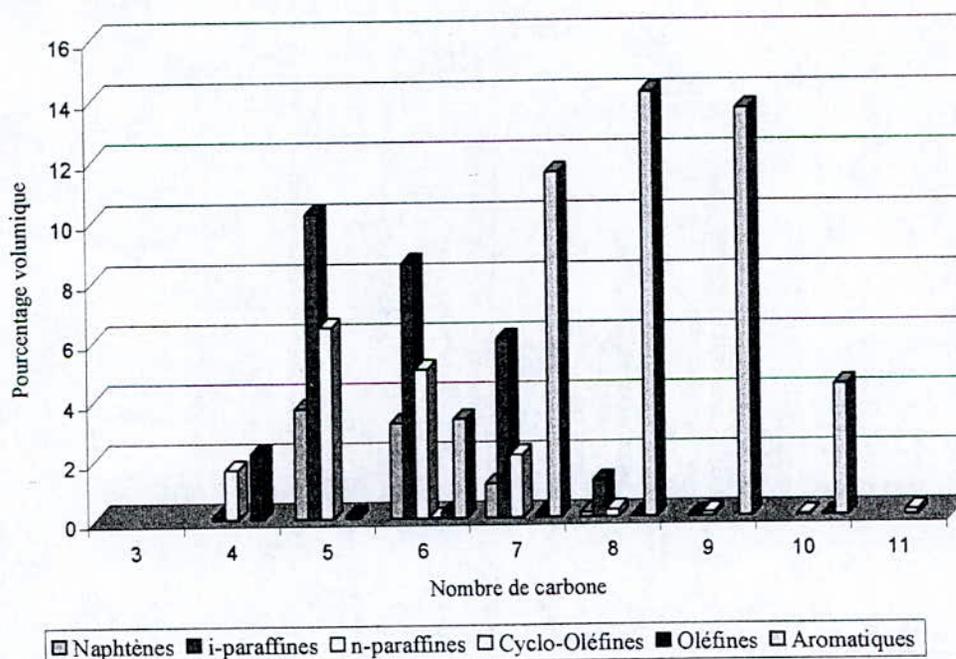


Figure 16 : Composition par familles : Echantillon 15.

Echantillon (16) (27pics)

Tableau 18 : Les résultats en % volumique donnés pour les différentes familles identifiées.

Nombre de carbone	Naphtène	i-Paraffine	n-Paraffine	Cycl-Oléfine	Oléfine	Aromatique	Total
3	-	-	-	-	-	-	0,00
4	-	0,11	1,79	-	2,25	-	4,15
5	3,71	10,73	6,71	-	0,12	-	21,27
6	3,19	9,02	5,21	-	0,22	3,60	21,24
7	1,16	6,40	2,21	-	0,14	12,50	22,42
8	0,14	1,33	0,26	-	0,03	14,29	16,06
9	-	0,06	0,12	-	-	10,88	11,06
10	-	-	-	-	-	3,54	3,54
11	-	-	-	0,14	-	-	0,14
Total*	8,2	27,6	16,3	0,1	2,8	44,8	99,9

* valeurs arrondies

Polynaphtènes : 0,1

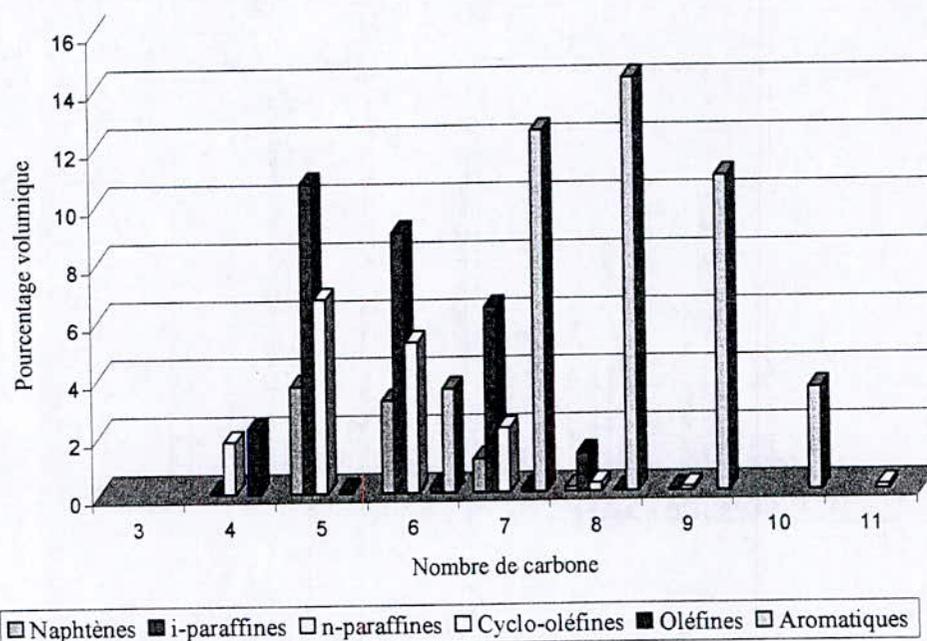


Figure 17 : Composition par familles : Echantillon 16.

Echantillon (17) (28pics)

Tableau 19 : Les résultats en % volumique donnés pour les différentes familles identifiées.

Nombre de carbone	Naphtène	i-Paraffine	n-Paraffine	Cycl-Oléfine	Oléfine	Aromatique	Total
3	-	-	-	-	-	-	0,00
4	-	0,12	1,95	-	2,17	-	4,25
5	3,61	11,11	5,79	-	0,10	-	20,61
6	2,72	8,60	4,46	-	0,24	3,78	19,80
7	0,84	6,36	2,04	-	0,17	13,61	23,02
8	0,12	1,41	0,28	-	0,03	15,42	17,26
9	-	0,07	0,13	-	-	11,00	11,20
10	-	-	-	-	-	3,56	3,56
11	-	0,02	-	0,16	-	-	0,18
Total*	7,3	27,7	14,7	0,2	2,7	47,4	99,9

* valeurs arrondies

Polynaphtènes : 0,1

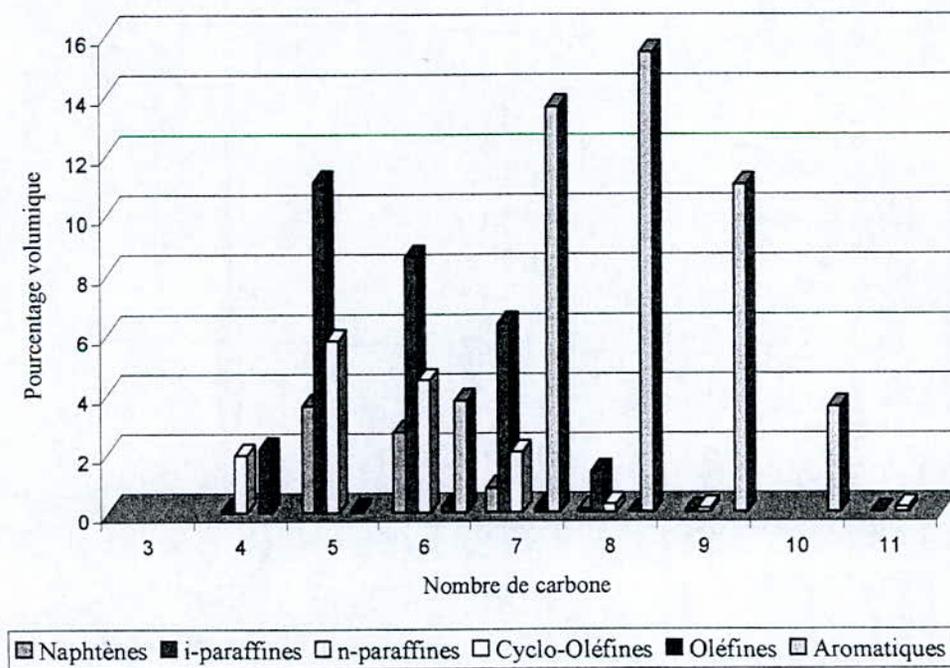


Figure 18 : Composition par familles : Echantillon 17.

Echantillon (18) (32pics)

Tableau 20 : Les résultats en % volumique donnés pour les différentes familles identifiées.

Nombre de carbone	Naphtène	i-Paraffine	n-Paraffine	Cycl-Oléfine	Oléfine	Aromatique	Total
3	-	-	-	-	-	-	0,00
4	-	0,04	0,52	-	2,70	-	3,26
5	3,07	8,00	4,57	-	0,10	-	15,74
6	2,14	9,01	4,47	0,02	0,18	2,13	17,95
7	0,83	6,86	2,53	-	0,11	7,14	17,47
8	0,45	4,08	0,94	0,02	0,05	13,28	18,81
9	0,13	1,57	0,29	-	-	16,75	18,74
10	-	-	0,55	-	-	7,14	7,69
11	-	-	0,05	0,19	-	-	0,24
Total*	6,6	29,6	13,9	0,2	3,1	46,4	99,9

* valeurs arrondies

Polynaphtènes : 0,1

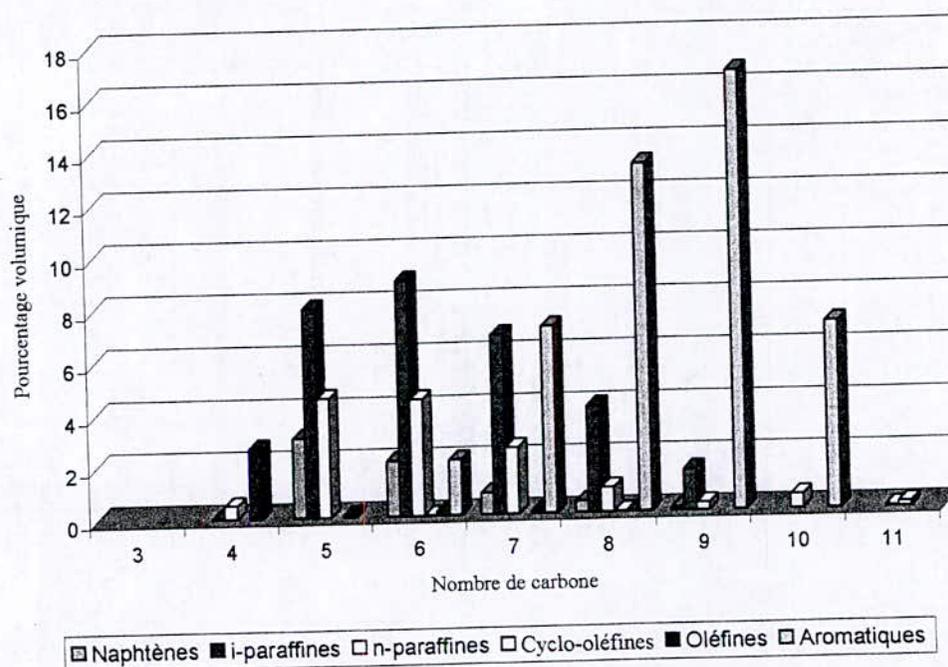


Figure 19 : Composition par familles : Echantillon 18.

Echantillon (19) (31pics)

Tableau 21 : Les résultats en % volumique donnés pour les différentes familles identifiées.

Nombre de carbone	Naphtène	i-Paraffine	n-Paraffine	Cycl-Oléfine	Oléfine	Aromatique	Total
3	-	-	-	-	-	-	0,00
4	-	0,04	0,66	-	2,64	-	3,35
5	2,84	8,77	5,16	-	0,11	-	16,86
6	2,21	8,81	4,48	0,02	0,17	2,04	17,73
7	0,81	6,54	2,41	-	0,10	6,72	16,59
8	3,93	-	0,90	0,02	0,05	12,98	17,88
9	0,13	1,48	0,28	-	-	17,54	19,43
10	-	-	0,50	-	-	7,31	7,80
11	-	-	0,04	0,20	-	-	0,24
Total*	9,9	25,6	14,4	0,2	3,0	46,6	99,9

*Valeurs arrondies

Polynaphtènes : 0,1

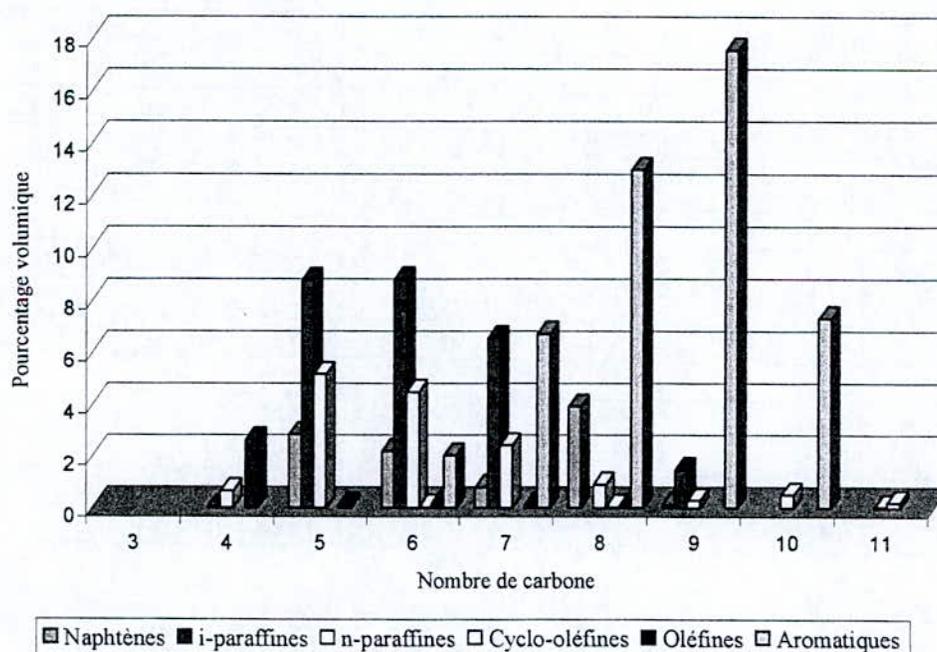


Figure 20 : Composition par familles : Echantillon 19.

D'après les analyses chromatographiques illustrées par les tableaux précédents, nous avons constaté que les échantillons d'essences ont une forte teneur en aromatiques pour les nombres de carbone C_8 et C_9 et une forte teneur en iso-paraffines pour les nombres de carbone C_5 et C_6 . Ceci est valable pour la plupart des échantillons.

Les principales caractéristiques de ces échantillons (le NOR est mesuré par le moteur CFR, la densité et la masse molaire sont données par le *Reformulyzer*) sont données dans le tableau suivant :

Tableau 22 : Caractéristiques des 19 échantillons d'essence.

Echantillons D'essences	MTBE (Pourcentage volumique)	NOR	Densité	Masse molaire
1	10	82.5	0.7339	97
2	15	85.2	0.7296	96
3	14	86.0	0.7309	96
4	12	84.0	0.7302	97
5	20	95.0	0.7474	93
6	15	94.3	0.7491	94
7	15	94.0	0.7490	94
8	15	95.2	0.7588	95
9	15	95.3	0.7327	89
10	14	93.0	0.7564	99
11	12	92.6	0.7514	94
12	15	95.0	0.7519	94
13	15	96.3	0.7555	94
14	15	94.0	0.7518	95
15	15	95.6	0.7601	96
16	15	95.0	0.7555	95
17	15	97.1	0.7595	95
18	15	95.0	0.7634	101
19	15	95.0	0.7648	101

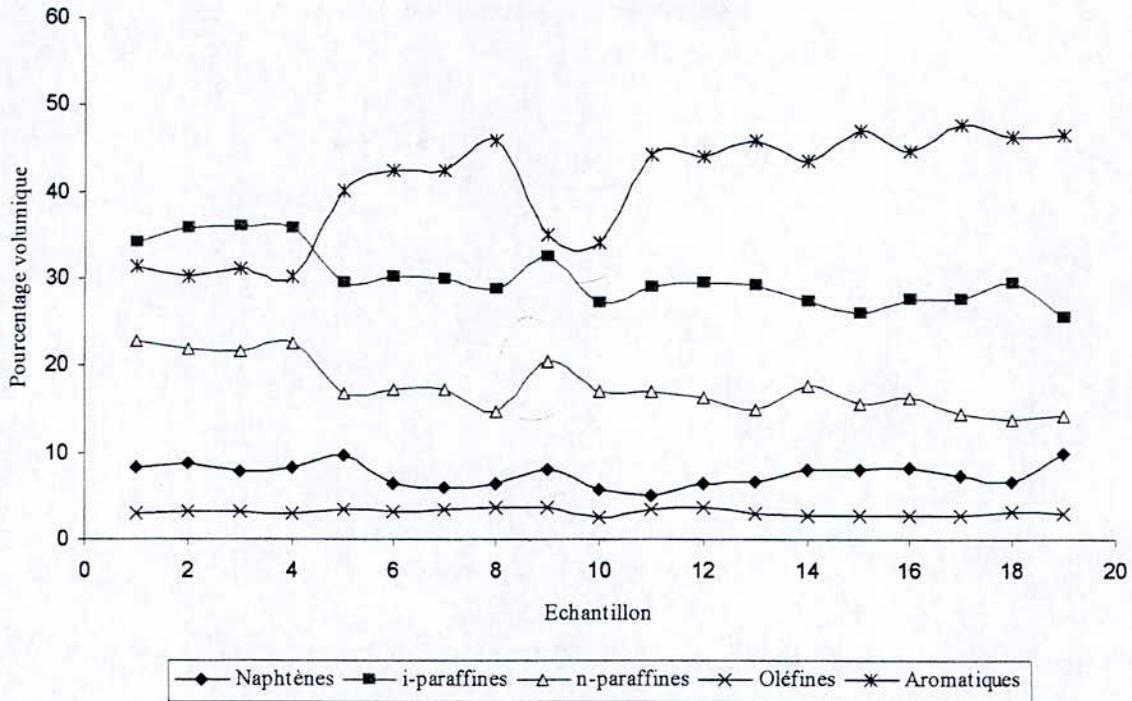


Figure 21 : Pourcentage volumique des familles en fonction du nombre d'échantillons.

La variation de la composition de chaque famille sur la gamme des 19 échantillons semble constante pour les familles à faibles concentrations comme les oléfines (allant de 2,6 % à 3,69 %). Cette variation commence à accuser une certaine irrégularité pour les familles à fortes concentrations. Pour les aromatiques l'écart est plus considérable, allant de 30,2 % à 47,8. De même pour les iso-paraffines dont l'écart va de 25,6 à 35,8.

Les deux courbes du « haut », marron et rose sont responsables de l'essentiel de la valeur du NOR.

Les quatre premiers échantillons présentent des teneurs faibles en aromatiques. De ce fait, leur NO sera relativement plus faible. Par contre, l'échantillon 17 ayant une teneur en aromatique élevée aura le meilleur NOR égal à 97,1.

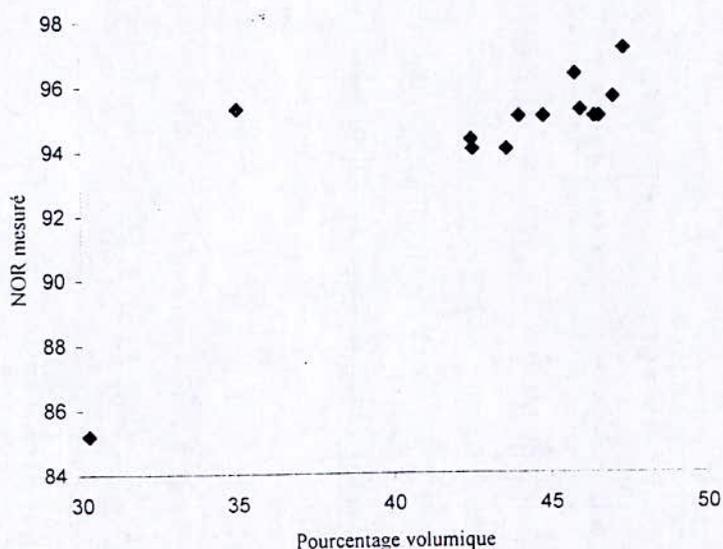


Figure 22 : NOR mesuré en fonction de la composition volumique en aromatiques à 15% MTBE.

D'après la variation d'indice d'octane recherche en fonction de la composition en aromatique à un pourcentage fixe en MTBE, nous remarquons que plus la composition en aromatique est grande plus le RON augmente

Cependant, l'échantillon N° 9 à 35 % d'aromatiques présente une singularité du au fait que son % d'iso-paraffines est aussi relativement élevé ce qui explique le fait que le point soit décentré. En toute rigueur pour voir l'importance des aromatiques, il aurait fallu avec un % en iso-paraffines constant.

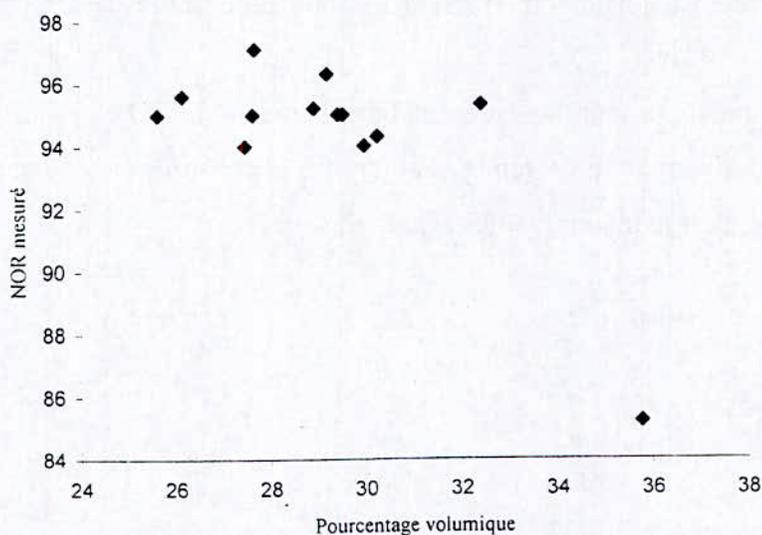


Figure 23 : NOR mesuré en fonction de pourcentage volumique en iso-paraffine à 15% de MTBE.

Les mêmes commentaires sont à faire s'agissant des iso-paraffines, la courbe est difficilement exploitable. Il aurait fallu là aussi travailler avec un % en aromatique constant pour voir l'effet des iso-paraffines.

II. L'application de la méthode de Walsh

En appliquant la formule de Walsh sur l'ensemble des 19 échantillons :

$$\text{NOR} = \sum K_r C_r \quad ;$$

Et nous avons abouti aux résultats schématisés dans le graphe suivant :

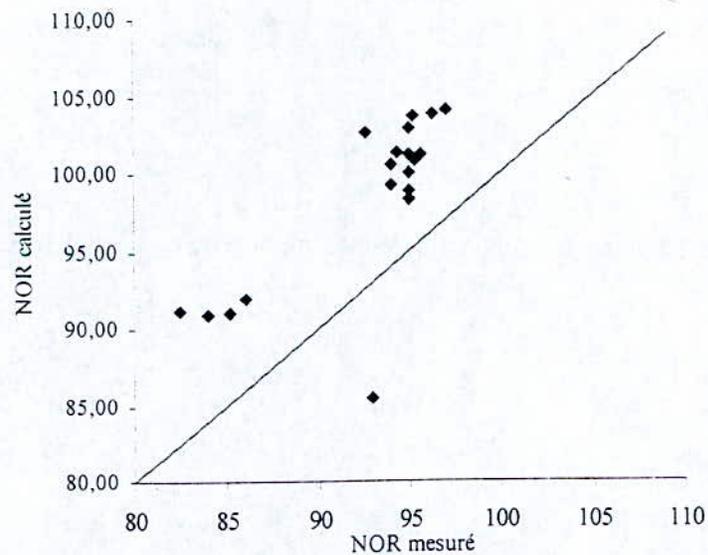


Figure 24 : Indice d'octane recherche calculé en fonction de l'indice d'octane mesuré par la méthode de Walsh.

Nous remarquons qu'il y a une mauvaise dispersion des points par rapport à la droite $y=x$ ce qui signifie que l'écart entre les valeurs de RON mesurées et celles calculées est important.

A cet effet, la formule de Walsh ne peut pas être appliquée, ceci traduit que l'indice d'octane n'est pas une propriété additive, ce qui nous a amené à essayer une autre méthode que nous allons étudier par la suite.

III. Méthode d'Anderson, Sharkey et Walsh

Nous avons appliqué ce modèle sur l'ensemble des données chromatographiques en pourcentages massique et volumique (un exemple de calcul est mis en annexe 7), les résultats obtenus sont présentés dans les figures ci-dessous :

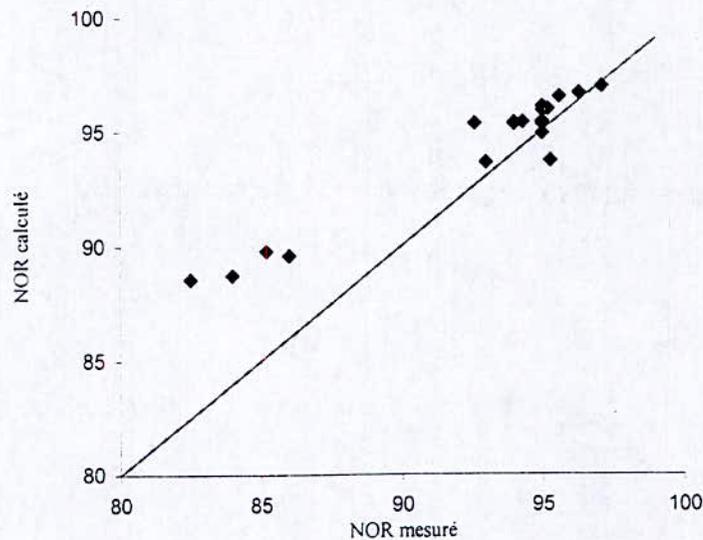


Figure 25 : Indice d'octane recherche calculé en fonction de celui mesuré en pourcentage massique.

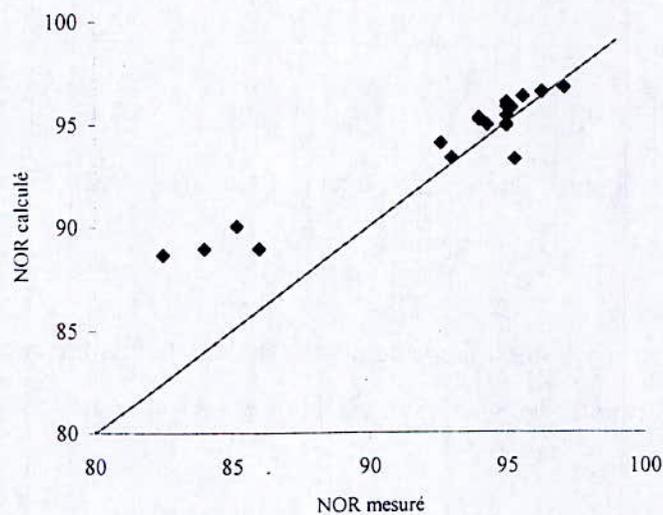


Figure 26 : Indice d'octane recherche calculé en fonction de celui mesuré en pourcentage volumique.

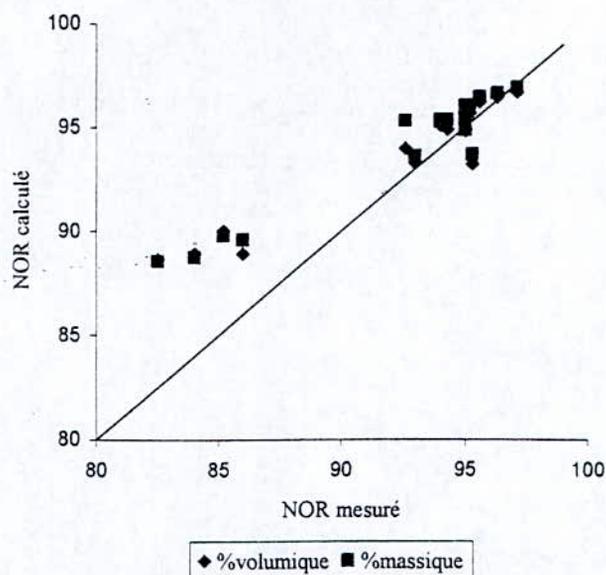


Figure 27 : Indice d'octane recherche calculé en fonction de celui mesuré en % massique et volumique

Nous remarquons qu'il y a une variation proportionnellement linéaire ($y=x$) entre le NOR en pourcentage massique et en pourcentage volumique et le RON mesuré par le moteur CFR (les différences sont de l'ordre de 2 points).

Comparativement au pourcentage massique, le pourcentage volumique nous donne des écarts moins importants.

La proportion de cette linéarité est considérable à partir des valeurs de NOR = 93, ceci traduit que ce modèle est valable pour les essences super où nous avons comme limite inférieure de NOR de ces essences dans les alentours de 95 et une limite supérieure d'ordre 100.

IV. Le modèle élaboré

A partir de la composition chimique des échantillons d'essences nous avons proposé un modèle pour le calcul de l'indice d'octane recherche, ce modèle est basé sur la variation de NOR en fonction des familles chimiques et le pourcentage en additif MTBE.

$$\text{NOR} = a_1 X_{\text{naph}} + a_2 X_{\text{i-p}} + a_3 X_{\text{n-p}} + a_4 X_{\text{olef}} + a_5 X_{\text{Arom}} + \text{MTBE}$$

Avec :

NOR: l'indice d'octane recherche d'échantillon d'essence.

X_{naph} : le pourcentage volumique des naphènes.

$X_{\text{i-p}}$: le pourcentage volumique des isoparaffines.

$X_{\text{n-p}}$: le pourcentage volumique des n-paraffines.

X_{olef} : le pourcentage volumique des oléfines.

X_{Arom} : le pourcentage volumique des aromatiques.

a_1, a_2, a_3, a_4 et a_5 : les facteurs à déterminer.

Nous avons remplacé les valeurs de NOR mesurées par moteur CFR et les pourcentages volumiques des différentes familles obtenues à partir de l'analyse chromatographique dans l'équation proposée et nous avons abouti à un système de 19 équations et 5 inconnues. Nous avons utilisé une méthode mathématique non linéaire (la méthode est celle de Newton) pour résoudre ce système et nous avons trouvé les deux formules suivantes :

$$\text{NOR} = 0.41 X_{\text{naph}} + 0.27 X_{\text{i-p}} + 1.14 X_{\text{n-p}} + 2.36 X_{\text{olef}} + 1.31 X_{\text{Arom}} + \text{MTBE} ;$$

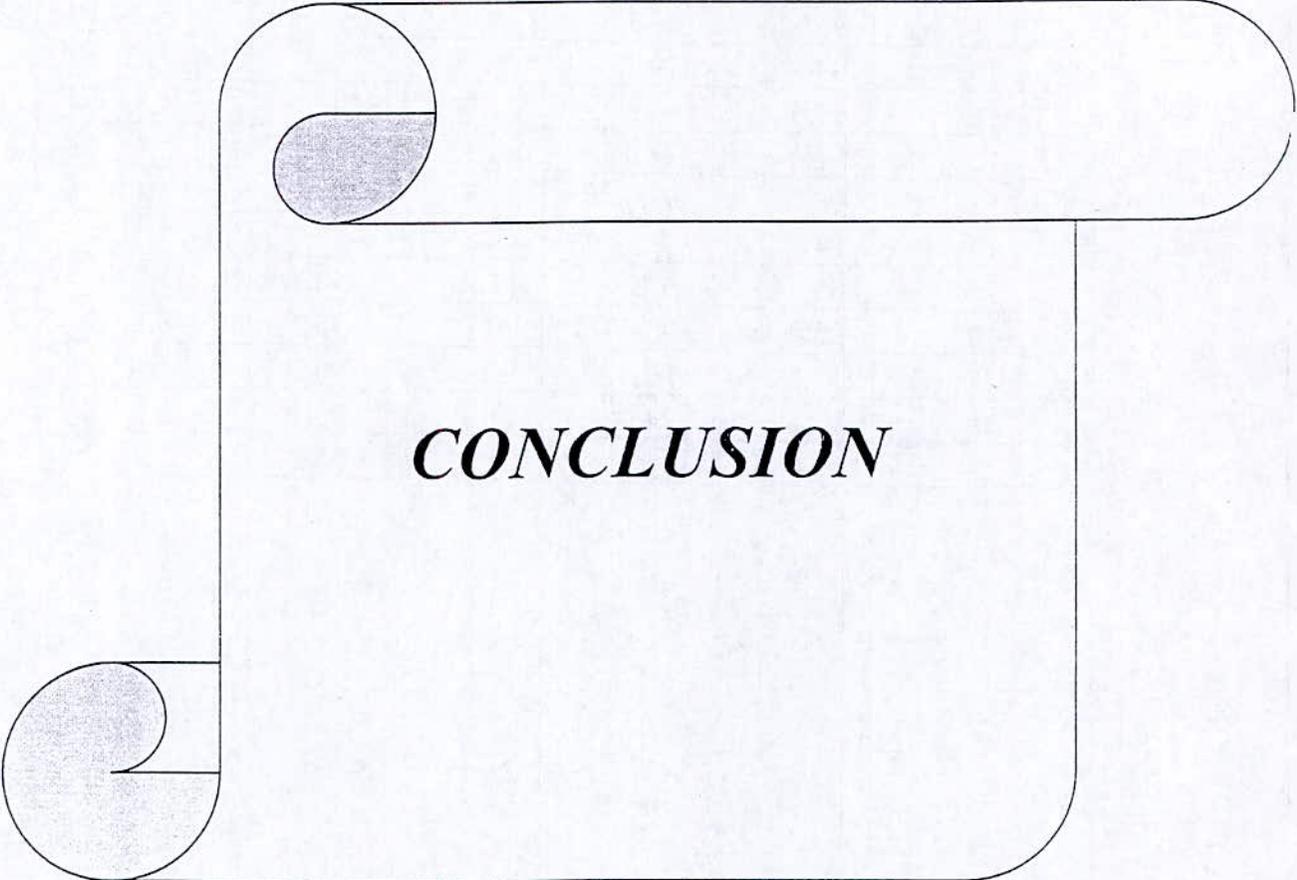
en %volumique

$$\text{NOR} = 0.31 X_{\text{naph}} + 0.15 X_{\text{i-p}} + 1.44 X_{\text{n-p}} + 1.44 X_{\text{olef}} + 1.28 X_{\text{Arom}} + \text{MTBE} ;$$

en %massique

Tableau 23 : L'erreur relative du modèle par rapport à NOR mesuré.

Echantillon	NOR mesuré par CFR	NOR calculé Par modèle (poids)	Erreur relative (%)	NOR calculé Par modèle (volume)	Erreur relative (%)
1	82,5	88,5	6,8	88,0	5,9
2	85,2	86,4	1,4	86,0	1,0
3	86,0	87,1	1,3	86,5	0,6
4	84,0	83,2	-1,0	86,0	2,3
5	95,0	92,3	-2,9	92,5	-2,8
6	94,3	94,9	0,6	94,4	0,2
7	94,0	95,2	1,3	95,0	1,1
8	95,2	96,0	0,8	96,4	1,3
9	95,3	90,8	-4,9	90,6	-5,2
10	93,0	79,7	-16,7	80,6	-15,3
11	92,6	96,8	4,3	96,3	3,9
12	95,0	94,0	-1,1	95,8	0,8
13	96,3	95,6	-0,7	95,3	-1,0
14	94,0	97,3	3,4	95,2	1,3
15	95,6	97,3	1,7	96,8	1,2
16	95,0	95,7	0,7	95,2	0,2
17	97,1	96,6	-0,5	96,7	-0,4
18	95,0	94,9	-0,1	95,3	0,3
19	95,0	95,9	0,9	96,2	1,2



CONCLUSION

Au terme de cette recherche sur la détermination d'une méthode pouvant permettre d'évaluer l'indice d'octane recherche NOR d'une façon mathématique (empirique) nous avons suivi les étapes suivantes :

Tout d'abord nous avons analysé par chromatographie en phase gazeuse 19 échantillons d'essence provenant de la raffinerie de Skikda. Cette analyse a été faite après l'addition de MTBE à différents pourcentages, nous avons ensuite mesuré l'indice d'octane recherche par la méthode du moteur CFR. Il est à remarquer que nous ne disposons pas des NOR des bases essences, nous n'avons pas pu mesurer le gain du NOR à l'addition de MTBE. Il est à remarquer aussi, que la composition de ces essences est riche en aromatiques, c'est l'un des facteurs qui permet d'augmenter le NO.

Dans une seconde étape, nous avons appliqué la méthode de Walsh donnant une évaluation du NOR. Nous constatons une dispersion des valeurs de part et d'autre de la bissectrice ce qui nous amène à avancer l'hypothèse que le NO n'est pas une propriété additive.

Et dans une troisième étape, pour pouvoir corriger les disparités, nous avons appliqué la formule d'Anderson, Sharkey et Walsh, les résultats obtenus paraissent plus satisfaisants comparés aux NOR expérimentaux, après des NOR supérieurs à 93 (essences super).

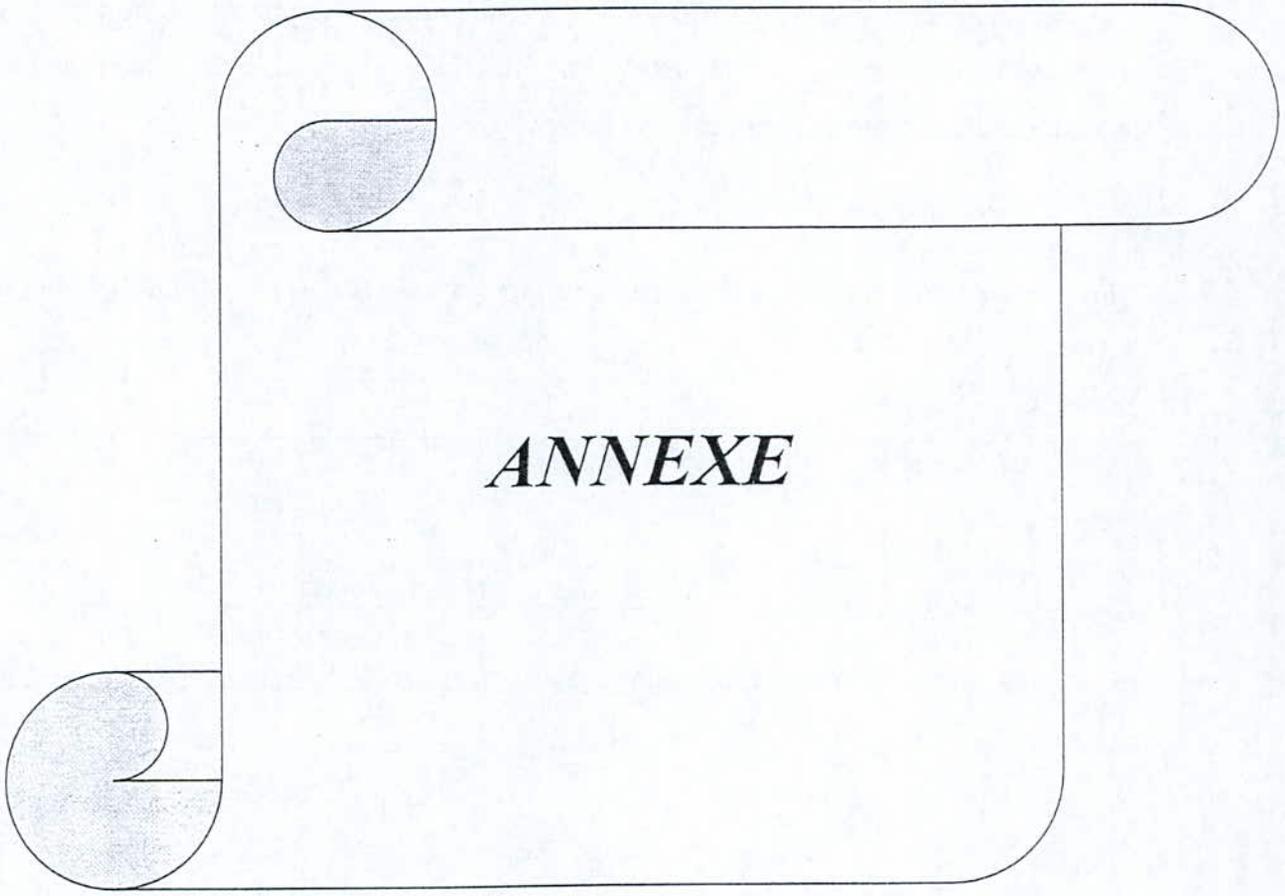
Toutes ces données et équations nous ont permis d'élaborer, en définitive, un modèle de la forme $NOR = f(X_{PIONA}, \%MTBE)$.

Les résultats pour les échantillons considérés donnent des écarts tout à fait recevables (0,1 à 16,7 %pds et 0,1 à 15,3 %vol), l'écart moyen est de 2,7 % (en masse), 2,4 % (en volume).

Malgré ces insuffisances, cette méthode peut remplacer les valeurs données par la méthode expérimentale du moteur CFR longue et coûteuse.

Il aurait été souhaitable de valider ce modèle sur un nombre d'échantillons plus important.

Une suite de cette étude consisterait justement à disposer une banque de données de différentes essences dopées au MTBE pour valider le modèle. De plus, cette approche peut être appliquée à d'autres essences dopées au $\text{Pb}(\text{Et})_4$ (cas de l'essence de la raffinerie d'Alger). Cette démarche permettra de construire un autre modèle sur le même principe.



ANNEXE

Annexe 1 rappel du phénomène du cliquetis

Le processus normal consiste en une combustion rapide mais progressive du mélange air-comburant, grâce à la propagation d'un front de la flamme issu de l'étincelle jaillissant entre les électrodes de la bougie d'allumage.

Le phénomène parasite est le cliquetis; il s'agit d'une auto-inflammation instantanée et en masse d'une partie de la charge non encore brûlée et porté à température et pression élevées par le mouvement du piston et par le dégagement de l'énergie dû à la propagation du front de flamme. Il en résulte une augmentation locale de la pression suivie de vibrations de la masse gazeuse qui s'atténuent progressivement jusqu'à égalisation de la pression en tout point de la chambre de combustion et qui créent un bruit caractéristique évoquant un tintement métallique, d'où l'origine du terme "cliquetis".[5]

Comparaison des conditions thermodynamiques lors de la détermination du RON et du MON

Indice	RON	MON
Taux de compression	7.45	7.75
Pression (bar)	26.3	24.5
Température (K)	902	1031

Pression (mesurée) et température (calculée) dans les gaz frais au moment de l'apparition du cliquetis

Annexe 2

Groupe	Les principales classes des composés présents dans les groupes
1	C4 isoparaffines et oléfines
2	C4 n-paraffine
3	C4 oléfines
4	C5 isoparaffine
5	C5 oléfines
6	C5 n-paraffine
7	C5 oléfines et naphène , C6 oléfines et isoparaffines
8	C6 isoparaffines
9	C6 oléfines
10	C6 n-paraffine
11	C6 oléfines et naphène, C7 oléfines et isoparaffines
12	C6 aromatique
13	C6 naphène, C7 oléfines, isoparaffines, et naphène
14	C7 isoparaffines
15	C7 oléfines, naphènes et isoparaffines, C8 isoparaffines
16	C7 n-paraffine
17	C7 oléfines et naphènes, C8 isoparaffines
18	C7 aromatique
19	C8 oléfines
20	C8 isoparaffines
21	C7 et C8 naphènes, C9 isoparaffines
22	C8 n-paraffine
23	C9 oléfines, C8 et C9 naphènes, C9 isoparaffines
24	C8 aromatique
25	C9 naphènes et isoparaffines
26	C8 aromatiques
27	C9 isoparaffines et naphènes
28	C8 aromatique
29	C9 naphènes et n-paraffine
30	C9 aromatiques, C10 isoparaffines et naphènes
31	C9 et C10 aromatiques, C10 et C11 isoparaffines, et naphènes

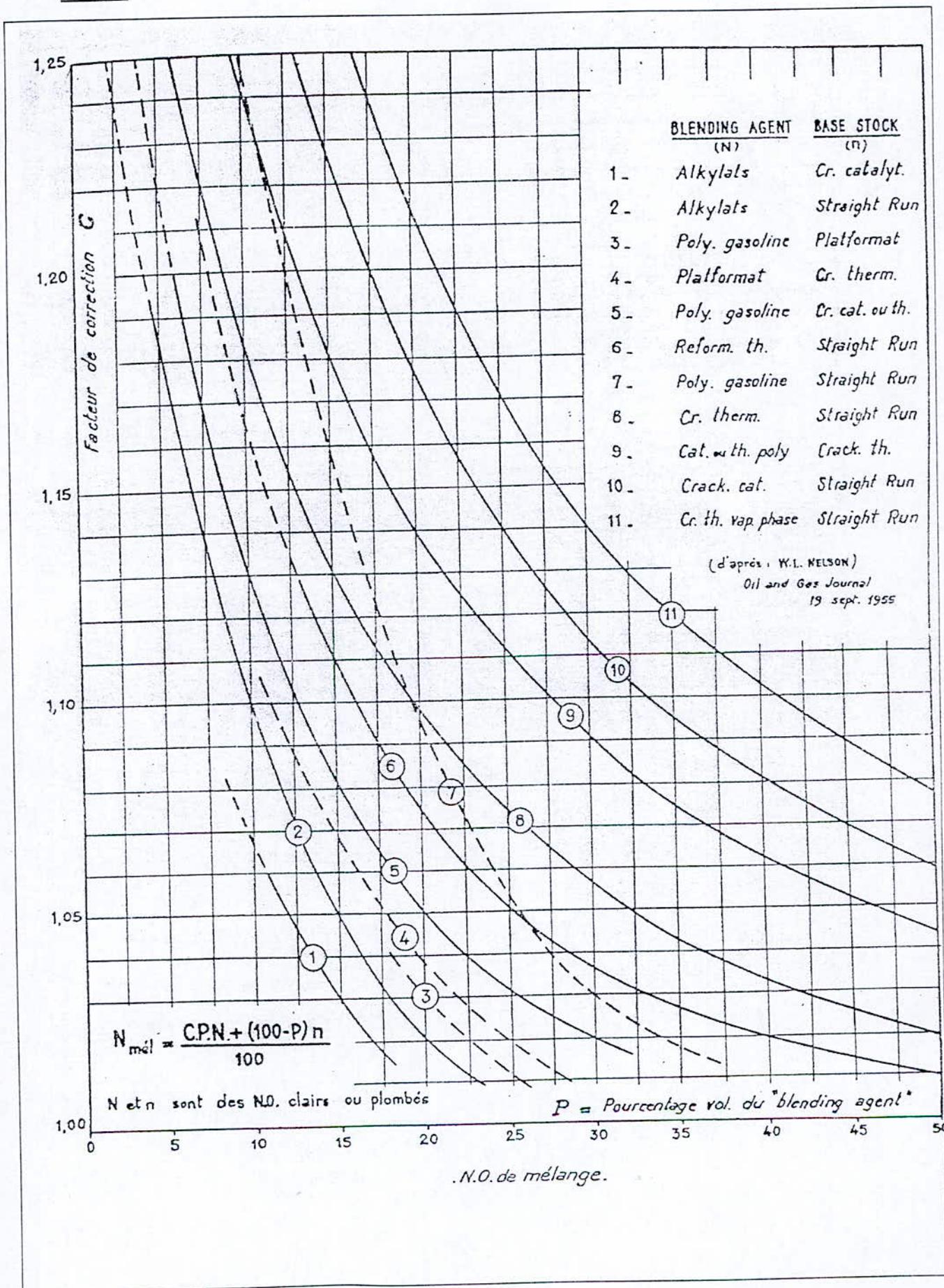
Annexe 3

Groupe	ar	br
1	98	103,9
2	92,9	88,1
3	56,5	144,3
4	87,2	84
5	187,1	198,2
6	63,3	67,9
7	93,4	95,2
8	90,7	86,6
9	121	95,9
10	20,6	20,9
11	92,3	94,9
12	106,9	105,2
13	101,4	113,6
14	88,7	80
15	94	97,8
16	46,5	47,8
17	63,4	62,3
18	120,9	113,9
19	111,4	115,1
20	87,4	81,7
21	117,8	109,7
22	2,5	10,5
23	89,4	96,1
24	139,9	122,6
25	38,6	45,4
26	94,1	102
27	77,6	73,3
28	130,4	123,6
29	40,4	35
30	117,9	112
31	80,5	85,6

Kr=br/100

Annexe 4

abaque



Annexe 5**OV 275 :**

- ❖ colonne de pré séparation.
- ❖ colonne polaire garnie.
- ❖ fonctionne à une température constante de 130 °C (température maximale est de 275 °C).
- ❖ la polarité pourrait diminuer graduellement
- ❖ la séparation est entre le benzène et le dodécane.

Olefin trap :

- ❖ séparation des oléfines des composés saturés.
- ❖ température d'adsorption : 90 - 160 °C.
- ❖ température de désorption : 205 °C.
- ❖ température maximale : 280 °C.
- ❖ l'adsorption des oléfines est incomplète (rupture entière).
- ❖ conditionnement : Avec l'échantillon FCC (Fluid Cracking Catalytic).

13X :

- ❖ séparation des paraffines de naphtènes.
- ❖ température programmée : 90°C - 430°C.
- ❖ conditionnement : température de 450°C pour 1 heure (température maximale : 490 °C).

Ether / Alcohol trap (Tenax) :

Possède deux fonctions :

- 1-adsorption, concentration et transfert d'aromatiques.
- 2-séparation hydrocarbures – éther.

- ❖ température d'adsorption : 70°C.
- ❖ température de séparation : 90 - 120°C.
- ❖ température de désorption : 280°C.
- ❖ rupture entière d'aromatique (benzène).
- ❖ conditionnement pour 5 minutes à une température maximale de 280°C.

5A trap

- ❖ séparation entre *n* et *iso* paraffines.
- ❖ température approximative d'adsorption : 110 - 160°C.
- ❖ température de désorption : 450°C.
- ❖ adsorption de naphènes et d'iso- paraffines.
- ❖ conditionnement pendant 25 minutes à une température maximale de 450°C.

HP-1 (OV 101) column

- ❖ colonne capillaire non polaire.
- ❖ séparation par point d'ébullition.
- ❖ température isotherme : 130°C (température maximale : 300 °C).
- ❖ colonne fiable.
- ❖ séparation entre benzène et toluène.

Pt column

- ❖ hydrogénation des oléfines.
- ❖ température 180°C (220°C).
- ❖ hydrogénation incomplète.
- ❖ présence des pics entre les paraffines et les naphènes qui suivent.
- ❖ réactivation : 350°C pendant 30 minutes.

Alcohol pre-column

- ❖ colonne de rétention d'alcool.
- ❖ température d'adsorption : 140 - 160 °C.

- ❖ température de désorption : 280°C.
- ❖ alcool non retenu (rupture entière).
- ❖ conditionnement pour 5 minutes a une température maximale de 280°C.

Porapak column

- ❖ colonne de séparation des éthers et d'alcools.
- ❖ Température initiale : 130 °C (225 °C maximum).
- ❖ colonne fiable.
- ❖ Pics pointus

Tableau : Dimensions des colonnes

Nom	Type
Alcohol Pre-separation	0.20 m × 2.0 mm id. packed column
OV 275	3.0 m × 2.0 mm id. packed with 30% OV275 chromosorb PAW 60-80mesh.
HP-1	15 m × 0.53 mm id. capillary column with 5µm HP-1(Crosslinked Methyl Siloxane)
Oxygenates	0.90 m × 2.0 mm id. column with porapak P 100-120 mesh
Ether/Alcohol trap	0.30 m × 2.5 mm id. packed column
Olefin trap	0.30 m × 2.5 mm id. packed column
5A	0.10 m × 2.5 mm id. packed column
13X	1.80 m × 1.7 mm id. packed column
Pt	Platinum hydrogénéateur

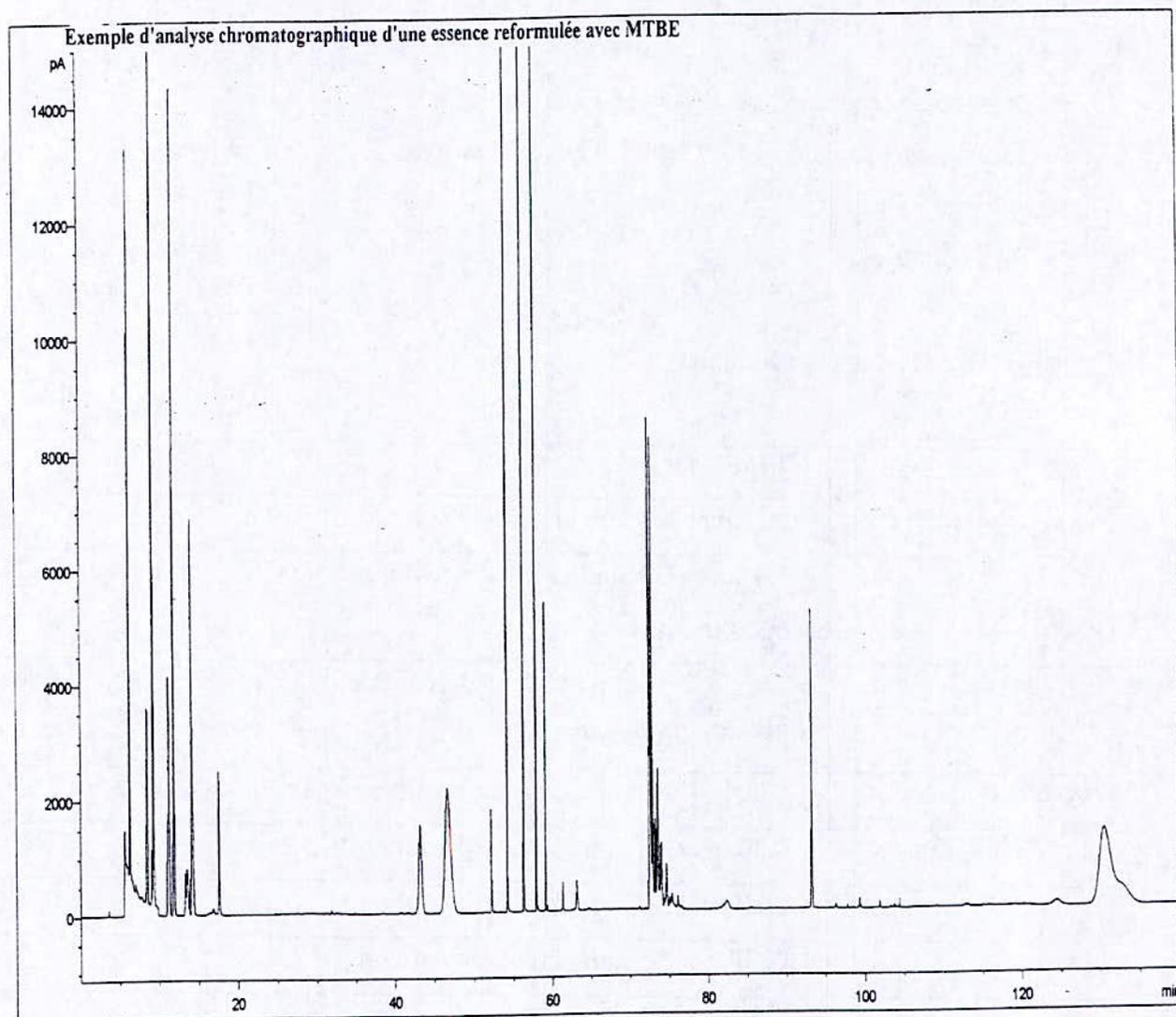
Annexe 6

Figure 27 : Exemple d'analyse chromatographique d'une essence reformulée avec du MTBE

Tableau : Paramètres pour exploitation de chromatogrammes pour essence.

Temps de rétention	Composés correspondants
0.50	Début d'intégration du premier pic
2.00	Paraffines C ₃
3.50	Paraffines C ₄
5.50	Naphtènes C ₅
6.50	Paraffines C ₅
8.50	Naphtènes C ₆
10.00	Paraffines C ₆
11.50	Naphtènes C ₇
12.20	Paraffines C ₇
13.50	Naphtènes C ₈
15.00	Paraffines C ₈
16.50	Naphtènes C ₉
17.50	Paraffines C ₉
19.50	Naphtènes C ₁₀
21.50	Paraffines C ₁₀
23.00	Naphtènes C ₁₁
24.50	Paraffines C ₁₁
30.00	Paraffines > 200
30.80	Début de la première fraction aromatique
31.02	Benzène
31.40	Toluène
32.10	Aromatique C ₈
34.50	Polynaphtènes
40.00	Fraction 1 > 200
40.50	Début de la seconde fraction aromatique
41.10	Benzène
41.50	Toluène
42.10	Aromatique C ₈
43.70	Aromatique C ₉
46.00	Aromatique C ₁₀
55.00	Fraction 2 > 200

Annexe 7: Exemple de calcul par la méthode Aderson, Sharkey et Walsh**NO corps pure: ar**

C	Naphtène	iso-Paraffine	n-Paraffine	Cycl-Oléfine	Oléfine	Aromatique
4	-	98	92,9	-	156,5	-
5	93,4	87,2	63,3	-	167,1	-
6	111,4	90,7	20,6	-	121	106,9
7	63,3	88,7	46,5	-	63,4	120,9
8	89,4	87,4	2,5	-	111,4	94,1
9	40,4	77,6	40,4	-	89,4	117,9
10	117,9	117,9	80,5	-	80,5	80,5
11	80,5	80,5	80,5	-	80,5	80,5

$$\text{RON} = \sum(a_r V_r) + [11,3 \times \sum(\text{ip})^y \times \sqrt{\text{MTBE}}] + [36,03 \times \sum(\text{np})^y \times \sqrt{\text{MTBE}}] - [38,8 \times \sum(\text{ol})^y \times \sqrt{\text{MTBE}}] - [0,85 \times \sum(\text{ar})^y \times \sqrt{\text{MTBE}}] + [7,46 \times \sum(\text{R})^y \times \sqrt{\text{MTBE}}]$$

$$[11,3 \times \sum(\text{ip})^y \times \sqrt{\text{MTBE}}] = 11,3 \times [0,05 + 8,11 + 10,98 + 8,58 + 4,98] / 100 \times \sqrt{0,1} = 1,17$$

$$[36,03 \times \sum(\text{np})^y \times \sqrt{\text{MTBE}}] = 36,03 \times [1,1 + 7,37 + 7,24 + 4,87 + 1,44 + 0,3] / 100 \times \sqrt{0,1} = 2,54$$

$$[38,8 \times \sum(\text{ol})^y \times \sqrt{\text{MTBE}}] = 38,8 \times [2,69 + 0,11 + 0,13] / 100 \times \sqrt{0,1} = 0,36$$

$$0,85 \times \sum(\text{ar})^y \times \sqrt{\text{MTBE}} = 0,85 \times [2,23 + 6,44 + 9,75 + 8,73] / 100 \times \sqrt{0,1} = 0,07$$

$$[7,46 \times \sum(\text{R})^y \times \sqrt{\text{MTBE}}] = 7,46 \times [0,37 + 3,49 + 2,95 + 1,24 + 0,22 + 4,31 + 0,1 + 0,06 + 0,02 + 0,48 + 0,04 + 1,52] / 100 \times \sqrt{0,1} = 0,35$$

$$\begin{aligned} \Sigma(a_r V_r) = & [(98 \times 0,05 + 87,2 \times 8,11 + 90,7 \times 10,98 + 88,7 \times 8,58 + 87,4 \times 4,98) + (92,9 \times 1,1 \\ & + 63,3 \times 7,37 + 20,6 \times 7,24 + 46,5 \times 4,87 + 2,5 \times 1,44 + 40,4 \times 0,3) + (156,5 \times 2,69 + 187,1 \times \\ & 0,11 + 121 \times 0,13) + (106,9 \times 2,23 + 120,9 \times 6,44 + 94,1 \times 9,75 + 117,9 \times 8,73) + (93,4 \times 0,37 \\ & + 101,4 \times 3,49 + 63,4 \times 2,75 + 89,4 \times 1,24 + 40,4 \times 0,22 + 80,5 \times 4,31 + 63,4 \times 0,1 + 111,4 \times \\ & 0,06 + 80,5 \times 0,02 + 80,5 \times 0,48 + 80,5 \times 0,04 + 77,6 \times 1,52) = 85,01 \end{aligned}$$

$$\text{NOR} = 85,01 + 1,17 + 2,54 - 0,36 - 0,07 + 0,35 = 88,64$$

$$\text{NOR} = 88,64$$

NO corps pure: br

C	Naphtène	iso-Paraffine	n-Paraffine	Cycl-Oléfine	Oléfine	Aromatique
4	-	103.9	88.1	-	144.3	-
5	95.2	84	67.9	-	198.2	-
6	113.6	86.6	20.9	-	95.9	105.2
7	62.3	80	47.8	-	62.3	113.9
8	96.1	81.7	10.5	-	115.1	102.0
9	35	73.3	35	-	96.1	112
10	-	-	85.6	-	85.6	85.6
11	-	-	85.6	-	-	85.6

Annexe 8

Les résultats en % massique donnés pour les différentes familles identifiées :

Echantillon 2

Nombre de carbone	Naphtène	i-Paraffine	n-Paraffine	Cycl-Oléfine	Oléfine	Aromatique	Total
3	-	-	-	-	-	-	0,00
4	-	0,04	0,94	-	2,48	-	3,46
5	1,09	9,23	6,32	-	0,06	-	16,70
6	3,91	9,46	6,12	0,02	0,12	2,56	22,18
7	2,7	7,57	4,12	-	0,08	7,31	21,78
8	1,17	4,57	1,28	0,02	0,04	11,18	18,26
9	0,22	1,49	0,29	-	-	10,04	12,03
10	-	-	0,46	-	-	4,95	5,41
11	-	-	0,04	0,08	-	-	0,12
Total	9,09	32,35	19,57	0,12	2,78	36,05	99,95

Polynaphtènes : 0,05

Echantillon 3

Nombre de carbone	Naphtène	i-Paraffine	n-Paraffine	Cycl-Oléfine	Oléfine	Aromatique	Total
3	-	-	-	-	-	-	0,00
4	-	0,04	0,93	-	2,36	-	3,33
5	0,85	9,30	6,33	-	0,06	-	16,55
6	3,55	9,54	6,03	0,02	0,13	2,6	21,87
7	2,54	7,5	3,97	-	0,09	7,5	21,59
8	1,11	4,52	1,25	-	0,06	11,6	18,53
9	0,21	1,49	0,28	-	-	10,35	12,33
10	-	-	0,49	-	-	5,11	5,6
11	-	-	0,05	0,09	-	-	0,14
Total	8,26	32,38	19,33	0,11	2,69	37,16	99,94

Polynaphtènes : 0,06

Echantillon 4

Nombre de carbone	Naphtène	i-Paraffine	n-Paraffine	Cycl-Oléfine	Oléfine	Aromatique	Total
3	-	-	-	-	-	-	0,00
4	-	0,04	0,93	-	2,18	-	3,15
5	0,36	8,56	6,31	-	0,06	-	15,30
6	3,75	9,68	6,42	-	0,12	2,6	22,57
7	3,03	7,86	4,47	-	0,09	7,35	22,79
8	1,3	4,72	1,36	-	0,07	11,2	18,64
9	0,23	1,49	0,28	-	-	9,96	11,96
10	-	-	0,48	-	-	4,92	5,39
11	-	-	0,04	0,08	-	-	0,12
Total	8,68	32,35	20,28	0,08	2,52	36,02	99,93

Polynaphtènes : 0,07

Echantillon (5)

Nombre de carbone	Naphtène	i-Paraffine	n-Paraffine	Cycl-Oléfine	Oléfine	Aromatique	Total
3	-	-	-	-	-	-	0,00
4	-	0,06	0,82	-	2,33	-	3,21
5	4,76	9,14	5,9	-	0,09	-	19,89
6	2,99	8,21	4,41	0,03	0,19	4,33	20,15
7	1,55	6,17	2,74	-	0,13	14,78	25,37
8	0,59	2,01	0,59	-	0,07	15,76	19,02
9	-	0,17	0,13	0,02	-	8,94	9,26
10	-	-	0,02	-	-	2,9	2,92
11	-	-	-	0,10	-	-	0,10
Total	9,89	25,74	14,61	0,15	2,82	46,71	99,92

Polynaphtènes : 0,08

Echantillon (6)

Nombre de carbone	Naphtène	i-Paraffine	n-Paraffine	Cycl-Oléfine	Oléfine	Aromatique	Total
3	-	-	-	-	-	-	0,00
4	-	0,06	0,89	-	2,17	-	3,12
5	1,96	9,39	6,25	-	0,09	-	17,69
6	2,62	8,42	4,45	0,02	0,2	4,55	20,26
7	1,41	6,27	2,64	-	0,15	15,61	26,07
8	0,53	1,97	0,56	-	0,06	16,67	19,8
9	-	0,16	0,13	-	-	9,45	9,75
10	-	-	0,02	-	0,03	3,05	3,10
11	-	-	-	0,13	-	-	0,13
Total	6,52	26,27	14,94	0,15	2,69	49,34	99,92

Polynaphtènes : 0,08

Echantillon (7)

Nombre de carbone	Naphtène	i-Paraffine	n-Paraffine	Cycl-Oléfine	Oléfine	Aromatique	Total
3	-	-	-	-	-	-	0,00
4	-	0,06	0,92	-	2,44	-	3,42
5	1,47	9,4	6,49	-	0,09	-	17,45
6	2,9	8,3	4,38	0,02	0,12	4,52	20,32
7	1,25	6,13	2,47	-	0,14	15,62	25,62
8	0,47	1,88	0,51	-	0,06	16,64	19,56
9	-	0,14	0,13	-	-	9,51	9,79
10	-	-	0,02	-	-	3,1	3,13
11	0,08	0,14	-	0,10	-	-	0,33
Total	6,18	26,05	14,93	0,13	2,93	49,4	99,62

Polynaphtènes : 0,38

Echantillon (8)

Nombre de carbone	Naphtène	i-Paraffine	n-Paraffine	Cycl-Oléfine	Oléfine	Aromatique	Total
3	-	-	-	-	-	-	0,00
4	-	0,05	0,45	-	2,34	-	2,85
5	1,75	7,83	4,46	-	0,1	-	14,14
6	2,68	8,14	4,15	0,02	0,22	4,73	19,94
7	1,49	6,63	2,82	-	0,17	16,71	27,82
8	0,58	2,11	0,6	0,02	0,06	17,91	21,28
9	-	0,17	0,14	-	-	10,08	10,39
10	-	-	0,02	-	0,02	3,28	3,33
11	-	-	-	0,15	-	-	0,15
Total	6,5	24,93	12,64	0,19	2,92	52,7	99,88

Polynaphtènes : 0,12

Echantillon (9)

Nombre de carbone	Naphtène	i-Paraffine	n-Paraffine	Cycl-Oléfine	Oléfine	Aromatique	Total
3	-	-	-	-	-	-	0,00
4	-	0,07	1,26	-	2,55	-	3,87
5	3,6	10,47	8,53	-	0,1	-	22,7
6	3,05	9,56	5,03	0,02	0,23	4,99	22,88
7	1,21	6,54	2,49	-	0,17	17,02	27,43
8	0,45	1,94	0,51	-	0,05	19,48	22,44
9	-	0,14	0,16	-	-	0,07	0,36
10	-	-	-	-	-	-	0,00
11	-	0,03	-	0,16	-	-	0,19
Total	8,31	28,75	17,97	0,18	3,1	41,55	99,87

Polynaphtènes : 0,13

Echantillon (10)

Nombre de carbone	Naphtène	i-Paraffine	n-Paraffine	Cycl-Oléfine	Oléfine	Aromatique	Total
3	-	-	-	-	-	-	0,00
4	-	0,09	1,99	-	1,73	-	3,82
5	2,41	10,01	6,42	-	0,08	-	18,93
6	2,22	6,92	3,64	0,02	0,17	3,62	16,59
7	0,87	4,75	1,8	-	0,12	12,38	19,92
8	0,32	1,41	0,37	0,02	0,04	13,31	15,47
9	-	0,10	0,11	-	-	7,56	7,77
10	-	-	-	-	-	2,45	2,45
11	-	0,02	-	0,11	-	-	0,13
Total	5,82	23,3	14,34	0,14	2,14	39,32	85,06

Polynaphtènes : 1.40

Les composés saturés à haut point d'ébullition : 13.53

Echantillon (11)

Nombre de carbone	Naphtène	i-Paraffine	n-Paraffine	Cycl-Oléfine	Oléfine	Aromatique	Total
3	-	-	-	-	-	-	0,00
4	-	0,08	1,02	-	2,37	-	3,47
5	0,40	8,7	6,07	-	0,1	-	15,27
6	3,4	8,86	5	0,02	0,2	4,71	22,18
7	1,27	6,5	2,22	-	0,16	16,17	26,32
8	0,16	1,41	0,28	0,02	0,04	17,38	19,28
9	-	0,07	0,12	-	-	9,84	10,04
10	-	-	-	-	-	3,2	3,2
11	-	-	-	0,14	-	-	0,14
Total	5,23	25,62	14,71	0,18	2,87	51,3	99,9

Polynaphtènes : 0,1

Echantillon (12)

Nombre de carbone	Naphtène	i-Paraffine	n-Paraffine	Cycl-Oléfine	Oléfine	Aromatique	Total
3	-	-	-	-	-	-	0,00
4	-	0,08	0,95	-	2,4	-	3,43
5	1,79	8,92	5,74	-	0,1	-	16,54
6	3,31	8,65	4,74	0,03	0,21	4,63	21,57
7	1,18	6,34	2,13	-	0,16	16,03	25,83
8	0,15	1,39	0,27	0,02	0,05	17,26	19,15
9	-	0,07	0,12	-	-	9,79	9,98
10	-	-	-	-	0,03	3,22	3,25
11	-	-	-	0,14	-	-	0,14
Total	6,43	13,96	13,96	0,19	2,95	50,93	99,9

Polynaphtènes : 0,1

Echantillon (13)

Nombre de carbone	Naphtène	i-Paraffine	n-Paraffine	Cycl-Oléfine	Oléfine	Aromatique	Total
3	-	-	-	-	-	-	0,00
4	-	0,09	1,39	-	1,91	-	3,39
5	2,81	9,45	4,98	-	0,11	-	17,36
6	2,91	7,96	4,05	-	0,23	4,69	19,83
7	0,86	6,1	1,92	-	0,16	16,60	25,64
8	0,13	1,40	0,28	-	0,02	17,91	19,74
9	-	0,07	0,13	-	-	10,22	10,42
10	-	-	-	-	-	3,31	3,31
11	-	-	-	0,16	-	-	0,16
Total	6,71	25,08	12,75	0,16	2,44	52,73	99,85

Polynaphtènes : 0,15

Echantillon (14)

Nombre de carbone	Naphtène	i-Paraffine	n-Paraffine	Cycl-Oléfine	Oléfine	Aromatique	Total
3	-	-	-	-	-	-	0,00
4	-	0,08	1,44	-	1,89	-	3,41
5	3,18	9,07	6,24	-	0,09	-	16,58
6	3,4	7,87	5	0,02	0,16	3,67	20,12
7	1,46	5,5	2,06	-	0,11	12,05	21,18
8	0,16	1,09	0,22	-	0,03	14,94	16,44
9	-	0,04	0,11	-	-	14,97	15,12
10	-	-	0,03	-	-	4,87	4,89
11	-	-	-	0,15	-	-	0,15
Total	8,20	23,66	15,90	0,17	2,29	50,49	99,9

Polynaphtènes : 0,1

Echantillon (15)

Nombre de carbone	Naphtène	i-Paraffine	n-Paraffine	Cycl-Oléfine	Oléfine	Aromatique	Total
3	-	-	-	-	-	-	0,00
4	-	0,07	1,26	-	1,76	-	3,09
5	3,64	8,23	5,3	-	0,1	-	17,26
6	3,21	7,40	4,34	0,02	0,18	3,85	18,99
7	1,15	5,43	1,9	-	0,12	13,16	21,77
8	0,14	1,15	0,23	-	0,04	16,17	17,73
9	-	0,05	0,11	-	-	15,59	15,75
10	-	-	0,03	-	0,03	5,06	5,11
11	-	-	-	0,17	-	-	0,17
Total	8,14	22,32	13,16	0,19	2,23	53,83	99,88

Polynaphtènes : 0,12

Echantillon (16)

Nombre de carbone	Naphtène	i-Paraffine	n-Paraffine	Cycl-Oléfine	Oléfine	Aromatique	Total
3	-	-	-	-	-	-	0,00
4	-	0,08	1,37	-	1,8	-	3,25
5	3,66	8,7	5,56	-	0,11	-	18,03
6	3,23	7,86	4,55	-	0,19	4,19	20,02
7	1,17	5,82	2	-	0,13	14,36	23,48
8	0,15	1,25	0,25	-	0,03	16,44	18,11
9	-	0,06	0,12	-	-	12,55	12,72
10	-	-	-	-	-	4,09	4,09
11	-	-	-	0,15	-	-	0,15
Total	8,21	23,76	13,85	0,15	2,26	51,62	99,86

Polynaphtènes : 0,14

Echantillon (17)

Nombre de carbone	Naphtène	i-Paraffine	n-Paraffine	Cycl-Oléfine	Oléfine	Aromatique	Total
3	-	-	-	-	-	-	0,00
4	-	0,09	1,49	-	1,73	-	3,31
5	3,54	8,96	4,78	-	0,08	-	17,36
6	2,73	7,44	3,87	-	0,21	4,38	18,64
7	0,84	5,74	1,84	-	0,16	15,53	24,11
8	0,12	1,32	0,26	-	0,03	17,63	19,36
9	-	0,07	0,12	-	-	12,61	12,80
10	-	-	-	-	-	4,09	4,09
11	-	0,02	-	0,17	-	-	0,19
Total	7,24	23,64	12,35	0,17	2,21	54,24	99,85

Polynaphtènes : 0,15

Echantillon (18)

Nombre de carbone	Naphtène	i-Paraffine	n-Paraffine	Cycl-Oléfine	Oléfine	Aromatique	Total
3	-	-	-	-	-	-	0,00
4	-	0,03	0,39	-	2,13	-	2,56
5	3	6,41	3,75	-	0,09	-	13,25
6	2,14	7,76	3,86	0,02	0,16	2,45	16,4
7	0,83	6,16	2,27	-	0,1	8,11	17,47
8	0,45	3,79	0,87	0,02	0,05	15,1	20,27
9	0,13	1,5	0,27	-	-	19,1	21,01
10	-	-	0,53	-	-	8,16	8,69
11	-	-	0,05	0,2	-	-	0,25
Total	6,56	25,65	11,99	0,24	2,53	52,92	99,89

Polynaphtènes : 0,11

Echantillon (19)

Nombre de carbone	Naphtène	i-Paraffine	n-Paraffine	Cycl-Oléfine	Oléfine	Aromatique	Total
3	-	-	-	-	-	-	0,00
4	-	0,03	0,5	-	2,09	-	2,62
5	2,77	7,02	4,22	-	0,09	-	14,09
6	2,21	7,57	3,86	0,02	0,15	2,34	16,16
7	0,81	5,87	2,15	-	0,10	7,62	16,54
8	3,98	-	0,82	0,02	0,05	14,74	19,61
9	0,13	1,41	0,26	-	-	19,97	21,78
10	-	-	0,47	-	-	8,33	8,81
11	-	-	0,04	0,21	-	-	0,25
Total	9,9	21,9	12,34	0,25	2,47	53	99,86

Polynaphtènes : 0,14

Bibliographies

- [1] : Guibet. J-C (1997), Carburants et Moteurs, tome 1. Editions technip. Paris.
- [2] : Le Prince, P. (1998), Le raffinage du pétrole, tome 3 « procédés de transformation ». Editions technip. Paris.
- [3] : C.E. Chitour, le raffinage du pétrole, tome 1, « les propriétés des hydrocarbure »
- [4] : A. Zaknour (2003), PFE « Substitution du plomb par des additifs oxygénés dans les coupes pétrolières ». Sous la direction de C.E. Chitour et K. Ibelaid Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles Ecole Nationale Polytechnique
- [5] : Wauquier. J.P (1994), le raffinage du pétrole, tome 1 « pétrole brut produits pétrolier ». Editions technip. Paris.
- [6] : C.E. Chitour, le raffinage du pétrole, tome 2, « la thermodynamique des fluides »
- [7] : C.E. Chitour, le raffinage du pétrole, tome 3, « les propriétés thermodynamique ».
- [8] : X.Normand, « Leçons sommaires sur l'industriedu raffinage du pétrole».
- [9] : Benmokhtar Ladjel, (2002), « Etude de l'introduction de l'isomerat et du MTBE pour la production de l'essence sans plomb a la raffinerie d'ARZEW ».
- [10] : Mme K.Iblaid (2004), « Reformulation de supercarburants sans plomb par ajout de composés oxygénés ».
- [11] : www.chez.com/bansheequad.

[12] : B.Ghemouri (1998), PFE « optimisation de la formulation des essences sans plomb ».
IAP.

[13]: N. Petroff (1988) « Détermination automatique de l'indice d'octane et de la composition des reformats par chromatographie en phase gazeuse » revue IFP vol 43, N°2.

[14] : Walsh, R. P., Mortimer, J. V., Hydrocarbon Processing, 1971 « New way to test product quality ».

[15] : Anderson, P.C., Sharkey, J.M., Walsh, R.P., Journal of Institut of Petroleum, (1972), « Calculation of the research Octane Number of Motor Gasolines from G.C. data ».

[16] : N. Nikolaou, C.E. Papadopoulos, I.A. Gaglias, K.G, Pitarakis (2004), «Anew non-linear calculation method of isomerisation gasoline research octane number based on gas chromatographic data».
sit : www.fuelfirst.com

[17] : V.Yu. Pushkin, V.V. Kashmet, V.V. Blagoveshchenskii (2002), Methods of Analysis, vol 38, N°2.

[18] : J.Perret et P.Wuithier (1970), «Pétrole brute et fractions pétrolières».

Naphtec, laboratoire de la raffinerie d'Alger.