

13/02

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDES EN VUE D'OBTENTION
DU DIPLOME D'INGENIEUR D'ETAT EN GENIE CHIMIQUE

Réalisé par : M^{lle} INCHEKEL Radia

**CONTRIBUTION A LA FORMULATION
D'ESSENCES SUPER SANS PLOMB**

Proposé par :
M^{me} IBELAID Karima

Promoteur : P^r CHITOUR Chems-Eddine
Copromoteur : D^r MEFTI Afia

Encadreur :
M^{me} IBELAID Karima

PROMOTION
Juin 2002

DEDICACES

Je dédie ce modeste travail

A ma mère

A la mémoire de mon père

A la mémoire de mon grandpère

A mes sœurs et frères : Karima, Rabia, Samir, Mohammed, Mustapha et Saïd

A ma sœur Djazia et son mari Saïd ainsi que leurs deux poussins Mendes et Tikinas

A toute ma famille

A Ismahane

A tous mes amis

A tous ceux qui m'aiment

REMERCIEMENTS



Avant tout, je remercie le bon Dieu qui m'a illuminé vers le chemin de la science.

Je remercie ma mère pour tous ses sacrifices.

Je tiens à présenter mes vifs remerciements à mon promoteur, le P^r CHITOUR Chems-Eddine de m'avoir suivi et pour sa compréhension.

Je remercie également M^{me} MEFTI Afia pour son suivi et l'aide qu'elle m'a apportée afin de réaliser ce travail.

Je remercie les membres du jury d'avoir accepté de juger mon travail:

M ^r AHMED-ZAID Tahar	Président du jury	ENP
M ^{me} CHARCHARI Stoyka	Examinatrice	ENP
M ^r CHITOUR Chems-Eddine	Promoteur	ENP
M ^{me} IBELAID Karima	Encadreur	CRD
M ^r SLIFI Kamel	Invité	CRD

Je tiens à remercier M^{me} IBELAID Karima de son suivi au sein du centre de recherche et de développement de Boumerdes, ses encouragements et son soutien.

Je remercie également M^r IBELAID Amar pour sa gentillesse et l'aide qu'il m'a apporté afin de terminer ce travail.

Je remercie M^r MASKDJI et M^r HAMADOU du laboratoire huile ainsi que tout le personnel pour leur contribution à la réalisation de ce travail.

J'adresse un remerciement particulier à M^r SLIFI qui a travaillé avec moi durant toute la période de mon stage.

Je remercie M^{me} MOULA, ainsi que M^r AMRANI pour les efforts qu'il a fournis afin de finaliser cette étude.

SOMMAIRE



I-INTRODUCTION

II-LES ESSENCES

II-1-Production des bases pour essence

II-1-1-Le reforming catalytique

II-1-2-Le cracking catalytique

II-1-3-L'isomerisation

II-1-4-L'alkylation

II-2-Formulation des essences

II-3-Caractéristiques et propriétés des essences

II-3-1-La masse volumique

II-3-2-Volatilité des essences

II-3-2-1-La courbe de distillation

II-3-2-2-La pression de vapeur

II-3-2-3-Le rapport V/L

II-3-3-L'indice d'octane

II-4-Les additifs pour essence

II-4-1-Procédés de synthèse des additifs

II-4-1-1-Procédé MTBE

II-4-1-2-Procédé ETBE

II-4-1-3-Procédé TAME

II-4-2-Le plomb

II-4-3-Le MTBE

II-5-Situation des essences en Algérie

II-6-Situation des essences dans le monde

II-7- Importance du MTBE



III-PARTIE EXPERIMENTALE

III-1-Caractéristiques des essences finies

III-2-Caractéristiques des bases essence provenant de la raffinerie d'Alger

III-3-Caractéristiques des bases essence provenant de la raffinerie de Skikda

III-4-Caractérisation du MTBE

III-5-Préparations des mélanges d'essence

III-5-1-Première série de préparation

III-5-2-Deuxième série de préparation

III-5-3-Troisième série de préparation

III-6-Comparaison des essences formulées avec l'essence super commerciale

III-6-1-Comparaison des principales caractéristiques

III-6-2-Comparaison des résultats de l'analyse chromatographique

III-6-3-Comparaisons des courbes ASTM

III-7-Evaluation des principales propriétés des essences formulées

IV-COCLUSION



الملخص : المشاركة في صياغة بنزين ممتاز بدون رصاص تهدف هذه الدراسة الى صياغة بنزين ممتاز بدون رصاص والذي من جهة يحافظ على البيئة ومن جهة أخرى يحترم المقاييس الدولية. وبالتالي، العمل على إيجاد مكان للبنزين الجزائري في السوق الدولية. لذا قمنا بتحضير عدة تركيبات إنطلاقاً من المواد الأساسية العتصل عليها من مصفاة الجزائر ومصفاة سكيكدة ثم عملنا على إيجاد خصائصها حسب المقاييس الدولية.

Résumé :

L'objectif de cette étude est de contribuer à la formulation d'essences super sans plomb, qui d'une part préservent l'environnement et d'autre part respectent les nouvelles spécifications internationales et trouver une place à l'essence Algérienne dans le marché international.

Nous avons procédé à la préparation de plusieurs mélanges des bases des Raffineries d'Alger et Skikda puis les caractériser selon les normes internationales.

Abstract : Contribution to the formulation of unleaded gasoline

The aim of this study is a contribution to the formulation of unleaded environment friendly gasoline which weets international specifications and market considerations. Several blends have been prepared from Algiers and Skikda Refinery bases and characterized using international standard tests.

Mots clés : le MTBE, l'essences sans plomb, les caractéristiques des essences, l'indice d'octane, le plomb.



Le raffinage a pour fonction de transformer des pétroles bruts d'origines diverses en un ensemble de produits pétroliers répondant à des spécifications commerciales tels que les gaz, les essences, les gasoils, les fuels ...

L'essence automobile est un mélange de bases obtenues à partir de la distillation atmosphérique du pétrole brut (essence SR, naphta) et des procédés de transformations chimiques (reforming catalytique, cracking catalytique, isomérisation et alkylation).

Avec la croissance du parc automobile, la demande en carburants a nettement augmentée, l'essence représente environ 23 % de la demande totale de produits pétroliers. Aux Etats-Unis, l'essence est le carburant le plus consommé, ce qui a amené à installer tous les procédés du raffinage pour avoir le maximum d'essence tout en respectant les exigences des normes du marché.

Jusqu'à 1970, les critères de qualité les plus recherchés pour une essence étaient ceux qui permettaient d'obtenir les meilleures performances du véhicule en matière de mise en action, d'accélération et de vitesse maximale. On cherchait alors à ajuster les caractéristiques physiques des essences (volatilité, pression de vapeur) et à accroître leur indice d'octane, par tous les moyens possibles, y compris l'adjonction de quantités importantes d'alkyles de plomb.

Parallèlement, à la fin des années 1970, est apparue la nécessité de réduire fortement la pollution atmosphérique d'origine automobile. Ce fut l'époque de la diminution du plomb dans les essences aux Etats-Unis et au Japon, afin de permettre l'usage des pots catalytiques.

Cette situation s'est ensuite étendue à l'Europe qui a édicté des réglementations antipollution progressivement de plus en plus sévères au cours des années 1980. La période 1985-1995 a été, sans conteste, marquée par une série d'initiatives visant à réduire les émissions de polluants des véhicules (CO, NO_x, gaz imbrûlés).

Suite aux préoccupations écologiques et la protection de l'environnement et la prise de conscience du danger de la pollution, la suppression complète du plomb des essences est devenue une réalité qui a entraîné les raffineurs à fournir d'importants efforts afin de maintenir les indices d'octane à un niveau satisfaisant.

Pour atteindre ce défi, plusieurs unités de production d'additifs améliorant l'indice d'octane ont été implantées un peu partout dans le monde. Les produits oxygénés (alcools et éthers) sont les meilleurs précurseurs d'indices d'octane pour les essences et le produit le plus répandu est le méthyltrtobutyléther (MTBE) qui est utilisé en Californie, et il s'avère qu'il apporte un gain sur l'indice d'octane de l'essence sans modifier ses caractéristiques physico-chimiques.

En dépit de toutes ces évolutions, L'Algérie continue à produire des essences plombées (0.4 à 0.65 g/l), ce qui lui a fait perdre une part du marché international.

De ce fait, en considérant les contraintes environnementales et les exigences du marché international, l'objectif de notre étude est de contribuer à la formulation d'essences super sans plomb qui d'une part préservent l'environnement et d'autre part respectent les nouvelles spécifications internationales et trouver une place à l'essence Algérienne dans le marché international.

PARTIE THEORIQUE

Les carburants sont des mélanges de composés chimiques, liquides ou gazeux, formulés de manière à respecter un ensemble de spécifications légales, destinées à assurer un fonctionnement correct des moteurs.

Les essences utilisées dans le moteur à allumage commandé par étincelle doivent présenter certaines caractéristiques. Outre, la nécessité d'assurer un fonctionnement satisfaisant des véhicules dans des conditions atmosphériques extrêmement variables (-20°C à 40°C) qui implique des spécifications de volatilité des essences distinctes selon les saisons, le moteur à essence exige que son carburant présente une forte résistance à l'auto-inflammation, ce qui est exprimé par l'indice d'octane.[1]

II-1-PRODUCTION DES BASES POUR ESSENCE :

Indépendamment à la distillation directe qui donne de l'essence SR, les procédés qui servent à produire des bases pour essences sont les procédés chimiques de transformations moléculaires.

Parmi ces derniers les procédés les plus importants sont :

II-1-1-LE REFORMING CATALYTIQUE :

Il sert à produire, à partir des coupes naphtha constituées principalement par les essences de distillation directe, des bases pour carburants à haut indice d'octane. Dans les technologies récentes ce procédé opère en régénération continue des catalyseurs, à basse pression (2 à 5 bar) et à haute température (510 à 530 °C). (annexe 1)

C'est un procédé de transformation moléculaire dont les réactions principales sont :

- L'isomérisation
- La cyclisation
- La déshydrogénation

II-1-2-LE CRACKING CATALYTIQUE FLUIDE : (FCC)

Le craquage catalytique est une opération qui consiste à fragmenter, sur un catalyseur acide à une température voisine de 500 °C et à basse pression (2-3 bars), des hydrocarbures en phase gazeuse avec un temps de séjour de l'ordre de la seconde.

Les charges pour ce procédé sont généralement des distillats sous-vide.

Les produits obtenus sont essentiellement de nature oléfinique pour les fractions légères et de nature aromatique pour les fractions lourdes.[1](annexe 1)

II-1-3-L'ISOMERISATION DES PARAFFINES LEGERES :

L'isomérisation des coupes C₅-C₆ permet de transformer les paraffines présentant de faibles indices d'octane en isoparaffines qui ont des indices d'octane plus élevés. (annexe 1)
Ce procédé opère à une température de 130 à 160 °C, sous une pression de 20 à 40 bar, en présence d'hydrogène, à fin d'éviter les réactions parasites de cokage et de dismutation



la charge doit être débarrassée d'impuretés comme le soufre, l'azote, l'eau.

II-1-4-L'ALKYLATION :

C'est un procédé qui permet de produire des constituants à haut d'octane isoparaffines en C₇-C₈ à partir d'oléfines légères par addition d'isobutane. la charge provient soit du craquage ,soit du vapocraquage . (annexe 1)



la réaction est 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 (H₂SO₄).

II-2-FORMULATION DES ESSENCES :

Une essence est un produit pétrolier constitué par le mélange en proportions judicieuses de différentes bases de la distillation atmosphérique du pétrole brut(pool essence) et des procédés chimiques et par l'incorporation d'additifs, pour ajuster ses caractéristiques selon les normes .

Le pool essence (annexe 2) est constitué à partir d'un certain nombres de bases dont les nombres d'octane sont reportés dans le tableau suivant :

Tableau 1 :Nombres d'octane des bases de carburants¹

Base	NOR	NOM
Butane	95	92
Isopentane	92	89
Essence légère	68	67
Reformat	95	86
Reformat lourd	113	102
Essence de FCC	91	80
Alkylat	95	92
Isomérat	95	92
MTBE	115	99
ETBE	114	98

On conçoit qu'en matière de propriétés physico-chimiques (volatilité, indice d'octane...), le comportement d'un mélange ne soit pas identique à celui que l'on pourrait prévoir par une loi d'additivité linéaire. Pour tenir compte de ces écarts par rapport à l'idéalité, on introduit la notion d'indices de mélange **M**. [2]

Indice de mélange :

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

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

Où :

RON_B : RON du constituant **B** ;

RON_{AB} : RON du mélange final **AB** ;

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

Généralement, l'indice de mélange s'applique au constituant minoritaire.

Cette définition s'étend à d'autres caractéristiques comme le **MON**, la pression de vapeur.

II-3-CARACTERISTIQUES ET PROPRIETES DES ESSENCES :

Les caractéristiques les plus importantes spécifiées pour les essences sont:

II-3-1-La masse volumique : (densité)

La masse volumique d'un corps, à une température donnée, est le rapport de sa masse à son volume. Pour les carburants, la masse volumique varie avec la température selon la relation suivante :

$$\rho = \rho_{15} - k (t - 15)$$

t : la température en °C

ρ : masse volumique à la température **t** en °C

ρ₁₅ : masse volumique à 15 °C

k : coefficient numérique ; **k** égale à 0.00085

ρ est généralement mesurée au moyen d'un aréomètre, s'exprime en (**kg/l** ou **g/cm³**). la masse volumique est inversement proportionnelle à la température, elle augmente avec la teneur en aromatiques de sorte que les essences d'indice d'octane élevé présenteront une plus grande masse volumique. [3]

La **densité d_4^{15}** représente le rapport de la masse d'un certain volume de produit à une température donnée et de la masse du même volume d'un corps de référence qui est généralement l'eau à 4°C. La densité est donc un nombre adimensionnel ; elle est identique à la masse volumique à 15°C .

La **specific gravity**[4] (**Sp.Gr 60 /60 F**) est une densité avec la même température pour le produit et le corps de référence (eau). Cette température est de 60°F soit 15°C. Un autre concept est utilisé pour mesurer la densité des fractions pétrolières: le degré **API** défini par l'**American Petroleum Institute** comme étant une fonction hyperbolique de la specific gravity:

$$API = [141.5/Sp.Gr60/60] - 131.5$$

II-3-2-VOLATILITE DES ESSENCES :

La volatilité des essences doit être soigneusement contrôlée, afin d'obtenir à la fois un fonctionnement satisfaisant du véhicule et une réduction d'émission d'hydrocarbures par évaporation. Elle est définie, d'une part, par la pression de vapeur et, d'autre part, par la courbe de distillation ainsi que par le rapport V/L. (voir ci-après)

II-3-2-1-La 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 (normes **ASTM D 85** et **ISO 3405**). Cette technique est appelée distillation **ASTM**.

On trace l'évolution de la température en fonction de la quantité distillée, en relevant quelques repères :

- point initial (**P.I**) : température repérée au moment où apparaît la première goutte de distillat.
- point final (**P.F**) : température pour la quelle on recueille la dernière goutte de distillat.
- fractions évaporées en pourcentage (volume) à 70 °C, 100 °C, 180 °C, désignées par les sigles **E 70**, **E 100**, **E 180** (E pour évaporées).[1]

II-3-2-2-La pression de vapeur : (tension de vapeur)

La pression de vapeur Reid (**TVR**) est comprise généralement entre **0,35** et **1atm**.

La **TVR** est une caractéristique déterminante de qualité, résultant d'un compromis délicat entre des exigences de performances des véhicules, d'optimisation du raffinage et de sécurité et protection de l'environnement. Elle correspond à la pression créée par le passage à l'état gazeux des constituants les plus volatils dans une enceinte fermée - le réservoir - à une température donnée. Elle est généralement déterminée à **37,8 °C** (**100 °F**, degrés Fahrenheit) et s'exprime en valeur relative, à partir de la pression atmosphérique.

Une volatilité minimale est nécessaire, surtout en période d'hiver, pour permettre le démarrage du véhicule et obtenir un fonctionnement satisfaisant. Inversement, par temps chaud, il faut limiter la volatilité pour éviter des phénomènes d'évaporation intempestive (percolation, zones de carburants gazeux) et minimiser les rejets d'hydrocarbures légers dans l'atmosphère.

La **TVR** est une pression relative, 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.

La figure -1- est un abaque (annexe 3) qui permet d'obtenir la pression de vapeur vraie (**PVV**) d'un carburant à différentes températures, à partir de la **TVR** (**PVR**) et de la connaissance de la partie initiale de la courbe de distillation.[5]

II-3-2-3-Le rapport V/L :

Le rapport **V/L** est un critère de volatilité qui fait l'objet d'un essai normalisé (**ASTM D 2533**). 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 .

La volatilité du carburant s'exprime alors par les niveaux de température pour lesquelles le rapport **V/L** est égal à certaines valeurs particulières :

$$V/L = 12 ; V/L = 20 ; V/L = 36$$

Il existe des corrélations entre les températures correspondant à ces taux de vaporisation et les paramètres classiques de volatilité (**PVR** , courbe de distillation).

$$T_{(V/L)12} = 88.5 - 0.19 E70 - 42.5PVR$$

$$T_{(V/L)20} = 90.6 - 0.25 E70 - 39.2PVR$$

$$T_{(V/L)36} = 94.7 - 0.36 E70 - 32.3PVR$$

$T_{(V/L)x}$: la température (°C) pour laquelle $V/L = x$

E 70 : pourcentage évaporé à 70°C .

PVR : pression de vapeur Reid en bar.[1]

II-3-3-L'indice d'octane :(NOR, MON)

Il mesure la qualité antidétonante de l'essence. Il caractérise la résistance à l'auto-inflammation des carburants.

L'indice d'octane est une mesure de la capacité d'une essence à résister au cognement lorsqu'elle brûle. Un Indice d'octane plus élevé contribue à réduire le cognement et ne se traduit pas par une meilleure performance, sauf dans le cas de certains véhicules équipés de capteurs de détonation.

Un indice d'octane plus élevé ne signifie pas une meilleure économie de carburant. Le processus normal consiste en une combustion rapide (quelques millisecondes), mais progressive, du mélange air-essence grâce à la propagation d'un front de flamme issu de l'étincelle jaillissant entre les électrodes de la bougie d'allumage.

Le phénomène parasite qu'il faut absolument éviter est le cliquetis. Il s'agit d'une auto-inflammation, instantanée et en masse, d'une partie du mélange non encore brûlé, porté à température et pression élevées par le mouvement du piston et par le dégagement d'énergie dû à la propagation du front de flamme. Il en résulte une augmentation locale de pression, suivie de vibrations de la masse gazeuse, entraînant un bruit caractéristique qui évoque un tintement métallique, d'où l'origine du terme cliquetis. Ce dernier entraîne des contraintes mécaniques et thermiques trop sévères, génératrices - parfois en quelques secondes - d'incidents destructifs graves: rupture du joint de culasse, grippage ou fusion partielle du piston, détérioration de la culasse et des soupapes. C'est pourquoi, depuis l'origine des moteurs, on a conçu et réalisé des essences qui suppriment tout risque de cliquetis.

Pour caractériser le comportement des essences ou de leurs constituants vis-à-vis de la résistance au cliquetis, la méthode universellement retenue depuis les années 1920 consiste à adopter la notion classique d'indice d'octane.

Le comportement de l'essence est comparé à celui de deux hydrocarbures purs choisis comme références. Il s'agit respectivement du 2,2,4 triméthylpentane (encore appelé iso-octane), très résistant à l'auto-inflammation et auquel on attribue arbitrairement l'indice d'octane 100, et du *n*-heptane, peu résistant et qui reçoit, de ce fait, l'indice d'octane 0.

Un carburant présente un indice d'octane *X* s'il se comporte, dans des conditions expérimentales déterminées, comme un mélange de *X* p.100 en volume d'iso-octane et de (100-*X*) p.100 de *n*-heptane.

La mesure des indices d'octane s'effectue au moyen d'un moteur de laboratoire appelé CFR (Cooperative Fuel Research). Celui-ci présente une structure très robuste, afin de résister sans incident à un cliquetis prolongé. Le principe de la méthode consiste à augmenter progressivement le taux de compression du moteur CFR (annexe 4) jusqu'à l'obtention d'une intensité «standard» de cliquetis repérée par un détecteur de pression implanté dans la chambre de combustion. Le taux de compression critique ainsi enregistré est comparé à deux valeurs relevées avec deux mélanges binaires iso-octane, *n*-heptane, de compositions voisines et connues.[6]

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

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

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

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

Ainsi, un accroissement d'un point des indices d'octane permet d'augmenter, en moyenne, de **1** point le rendement et la puissance spécifique d'un moteur, au stade de sa conception. Cependant, contrairement à une fausse affirmation pourtant très répandue, le fait d'utiliser, sur un véhicule donné, une essence d'indices d'octane supérieurs aux valeurs minimales préconisées par le constructeur ne provoque aucun gain de rendement, de puissance ou d'agrément de conduite.

Le plus souvent, on accorde une attention toute particulière au risque de cliquetis à haut régime (au-delà de **4 000 tr/min**) dont les conséquences, sur le plan mécanique, sont redoutables. C'est le **MON** qui reflète le mieux la tendance au cliquetis à haut régime; inversement, le **RON** est un meilleur indicateur du risque de cliquetis à bas régime (de **1500** à **2500 tr/min**).

Les deux indices présentent chacun une utilité, ce qui explique qu'ils soient, l'un et l'autre, pris en compte dans l'élaboration des spécifications des essences.

L'indice d'octane route (**IOR**) est une valeur déterminée sur route ou sur piste d'un moteur de série. L'identité du comportement entre le carburant testé et un mélange binaire isooctane-n-heptane de composition bien définie; c'est précisément cette composition qui indique la valeur de l'**IOR**. [2]

II-4-LES ADDITIFS POUR ESSENCE :

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

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

Tableau 2 : Propriétés des composés oxygénés¹

Caractéristiques	MTBE	ETBE	TAME	DIPE	Méthanol	Ethanol	TBA	IPA
Masse Volumique (kg/m ³)	746	750	750	730	796	794	792	789
Température d'ébullition(°C)	55.3	72.8	86.3	68.3	64.7	78.3	820.2	82.4
Pression de vapeur (bar)	0.55	0.4	0.25	0.34	5.24	1.54	1.03	0.95
Pouvoir calorifique (Kj/l)	26260	26910	27375	27211	15870	21285	25790	24130
Chaleur de vaporisation (kj /kg)	337	321	310	310	1100	854	510	666
Teneur en oxygène (%masse)	18.2	15.7	15.7	15.7	49.9	34.7	21.6	26.7
NOR	118	118	115	110	123-130	120	105	117
NOM	101	101	100	97	95	99	95	95

L'ajout majeur des composés oxygénés (alcools et éthers) réside dans leur indice d'octane élevé permettant donc de compenser l'octane lors de la suppression de plomb dans les essences.

Observons que parmi ces composés le méthanol, autre composé susceptible d'apporter la teneur en oxygène requise, l'indice le plus élevé.

Cependant, il a un certain nombre d'inconvénients :

- tendance à la démixtion à basse température nécessitant l'addition d'un co-solvant.
- effet corrosif nécessitant l'adaptation de certains matériaux.
- Formation d'azéotrope avec les constituants légers du carburant entraînant une importante élévation de la tension de vapeur.
- Tendance à l'auto-allumage.

Par contre les éthers présentent un ensemble de propriétés favorables :

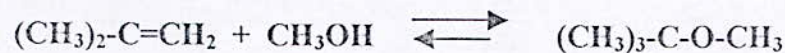
- indices d'octane élevés, pouvant dépasser 100.
- propriétés très proches des hydrocarbures constituant le pool essence.
- tensions de vapeur très faibles.
- Propriétés antipollution. En effet, la présence de ces composés dans les carburants à des teneurs de l'ordre de 10 à 15% entraîne la diminution de 10 à 15% de la teneur en oxyde de carbone et de 5 à 15% de la teneur en hydrocarbures imbrûlés de gaz d'échappement.

II-4-1-PROCEDES DE SYNTHESE DES ADDITIFS :

Il existe plusieurs procédés de fabrication d'éthers ainsi que les alcools. (annexe 5)

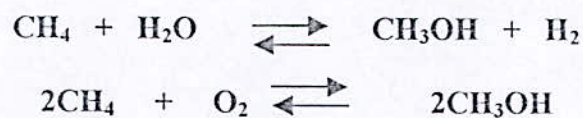
La production d'éthers est obtenue par addition d'un alcool sur une iso-oléfine en présence d'une résine échangeuse d'ions.

II-4-1-1-Procédé MTBE :(méthyltertiobutyléther)

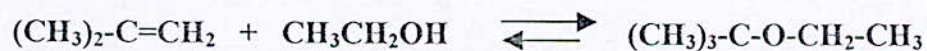


l'isobutène se trouve contenu dans les coupes C₄ du vapocraquage et celle du craquage catalytique.

Le méthanol est produit à partir du gaz naturel :



II-4-1-2-Procédé ETBE :



II-4-1-3-Procédé TAME :

L'éther méthyl ter-amylique (TAME) est obtenu à partir des isoamylènes (isopentènes) contenus dans une coupe C₅ du vapocraquage et de méthanol, selon la réaction suivante :



il existe d'autres procédés similaires à ces deux derniers tel que le procédé de production du TBA (alcool tertibutylique) ou du DIPE(diisopropyléther).

Tous ces procédés nous permettent de produire les éthers ou les alcools qui sont de bons précurseurs d'indice d'octane et moins polluants que les alkyles de plomb.[1]

II-4-2-LE PLOMB : (Tétra-éthyl de plomb, Tétra-méthyl de plomb)

C'est le chimiste **Walter Midgeley Junior** qui mélangea pour la première fois, en **1921**, du tétra-éthyl de plomb avec le carburant. Il en avait découvert les propriétés antidétonantes et l'amélioration du taux de compression. Le premier super plombé fut mis en vente en **1923** sous le nom d'Ethyl par la Général Motors qui fonda un an plus tard l'Ethyl Corporation. Il avait en outre découvert les propriétés « lubrifiantes » du tétra-éthyl de plomb et notamment avec les parties métalliques relativement tendres ou fragiles (sièges de soupapes, aiguilles de réglage des carburateurs et parties micro mécaniques).

Ce composé présentait deux avantages d'importance : il assurait une meilleure lubrification à température élevée et une bonne étanchéité entre soupapes et sièges de soupapes. Très vite, l'adjonction de **PTE**[$\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$] dans le carburant apparut comme une solution miracle, rendant le moteur plus performant et facilitant le démarrage. A l'époque, l'indice d'octane était alors peu élevé (**50 à 60**) et on sait que plus un indice d'octane est élevé, meilleure est la combustion.

Quelques années plus tard, on réussit à produire le plomb tétraméthyle (**PTM**) de formule $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$, mais ce produit ne reçut tout d'abord qu'une faible audience, car il était plus coûteux et à peine plus efficace que le **PTE**. La demande en indice d'octane ayant augmenté, l'additif de plomb était devenu de plus en plus nécessaire. La production mondiale de plomb pour la production d'additifs aux carburants automobiles n'a cessé d'augmenter jusqu'au milieu des années **70**, pour atteindre alors **380.000 tonnes** par an.[6]

Tableau 3 :Caractéristiques physiques du PTE et du PTM²

Caractéristiques	PTE	PTM
Formule	$\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$	$\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$
Masse volumique à 20°C (kg/l)	1.65	1.995
Ponit d'ébullition (°C)	198.9	110.0
Pression de vapeur (mbar)		
15 °C	0.22	23.3
50 °C	2.80	133.0
Point de congélation (°C)	-130.2	-30.3
Indice de réfraction n_D^{20}	1.52	1.512
Masse moléculaire (g/mol)	323.5	267.4
Métal contenu (% masse)	64.06	77.51

Mécanisme de l'oxydation des hydrocarbures dans le moteur en présence du PTE :

1. Formation des radicaux :



2. Formation des radicaux peroxydes :



3. Formation des hydroperoxydes et de nouveaux radicaux :

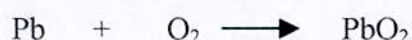


4. Décomposition des radicaux et des hydroperoxydes :



Les hydroperoxydes s'accumulent dans le mélange et catalysent les réactions d'oxydation. La décomposition de ces hydroperoxydes donnent beaucoup de chaleur. C'est pourquoi, la température de la partie non brûlée augmente vite et provoque une forte explosion.

Le mécanisme de la réaction du PTE sur la détonation dans le moteur se produit comme suit :



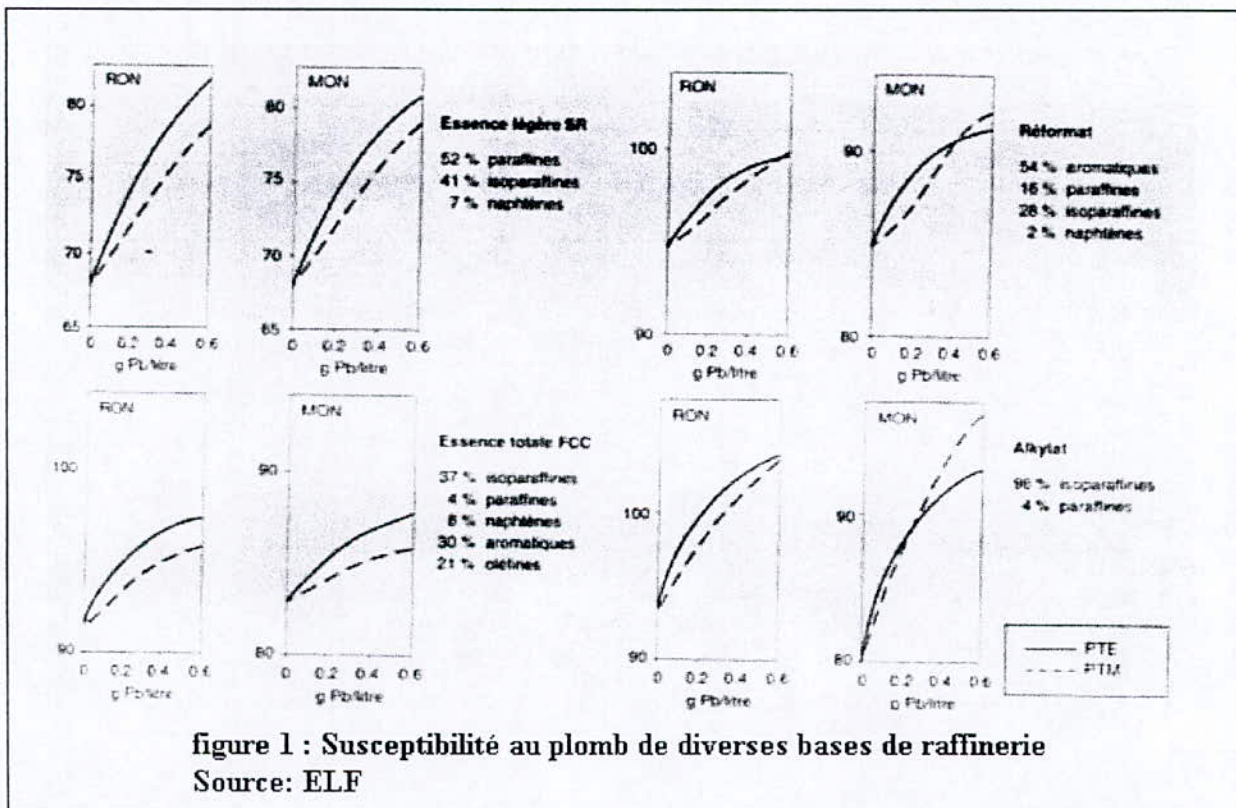
Le **PbO**, non volatil se dépose sur le cylindre, provoque l'auto-allumage du mélange carburé et risque de bloquer les soupapes et les détruire. Il est éliminé par **C₂H₄Cl₂** et **C₂H₄Br₂** (agents de balayage qui transforment les oxydes du plomb en combinaisons plus volatiles, évacuées avec les gaz d'échappement).[7]



Les alkyles de plomb sont des inhibiteurs d'auto-inflammation qui, par l'intermédiaire de l'oxyde de plomb (PbO) accroissent la résistance au cliquetis.

Contrairement, l'addition d'alkyles de plomb dans un carburant se traduit par des gains d'indices d'octane de plusieurs points. Ainsi, à partir d'un niveau de **RON** voisin de **92** les accroissements sont de l'ordre de **2 à 3 points** pour **0.15 gpb/l** et de **5 à 6 points** pour **0.4 gpb/l**. Pour des concentrations plus élevées, un effet de saturation apparaît et les améliorations supplémentaires d'indices d'octane deviennent plus modestes.

Il convient de préciser enfin que les accroissements d'indices d'octane attribuables aux alkyles de plomb, sont d'autant plus élevés que les niveaux d'octane des produits récepteurs sont plus faibles. On exprime fréquemment l'efficacité des alkyles de plomb par le terme « susceptibilité ». Une base est d'autant plus susceptible qu'elle montre des gains d'indice d'octane plus importants, pour une teneur en plomb donnée. [5](figure 1)



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

Les principaux polluants contenus dans les gaz d'échappement des véhicules à essence sont :

- Le monoxyde de carbone (**CO**)
- Les hydrocarbures imbrûlés
- Les oxydes d'azote (**Nox**)

Il y a lieu d'ajouter la présence d'un polluant extrêmement dangereux le plomb[8]. Au-delà d'un certain seuil, le plomb a des effets biologiques et toxiques sur l'organisme suite à l'inhalation ou l'ingestion. Il est dangereux car il perturbe gravement la synthèse de l'hémoglobine, d'où un déficit d'oxygène dans les tissus et divers organes. Il induit donc des atteintes hématologiques, mais également neurologiques, rénales, osseuses. En outre, les sels de plomb diminuent la fertilité. Les effets toxiques peuvent être **réversibles** (anémie, colique,...) ou **irréversibles** (atteinte du système nerveux central ou périphérique). Il représentait le tiers du poids des particules émises par les gaz d'échappement⁶. Le plomb étant nocif pour la santé, il fallait en interdire l'usage.

Pour l'Algérie, on estime, à titre d'exemple, qu'environ **230 tonnes** de plomb/an sont émises uniquement dans la région centre.

Tableau 4 : Quantités de plomb dégagées dans les grandes agglomérations de l'Algérie
Source : études CERHYD 1996

Wilaya	Quantité de plomb (tonnes de plomb/an)
Alger, Blida, Boumerdes, Tipaza	230
Oran	63
Tlemcen	53
Setif	47
Annaba	40
Tizi-ouzou	40
Constantine	40

Près de **800 tonnes** par an de plomb sont émises dans l'atmosphère, par les véhicules utilisant de l'essence plombée sur l'ensemble du territoire national.[8]

Les Etats-Unis sont les premiers à avoir interdit le plomb dans l'essence, en 1975. On observera que le choix initial des Etats-Unis en 1975 n'est pas directement lié aux pollutions atmosphériques par le plomb. Les préoccupations liées à la pollution de l'essence ont démarré dans les années 70 avec les oxydes d'azote (NOx) résultant de la combustion dans le moteur de l'oxygène et de l'azote.

La solution passait par le pot catalytique qui permet de décomposer les NOx. Des analyses ayant montré que le plomb est un poison des pots catalytiques, C'est seulement à ce moment que l'essence au plomb fut interdite. Dans le même souci de lutter contre la pollution, les Etats-Unis, dans les années 90, ajoutent à l'essence sans plomb, un autre agent antidétonant, le MTBE.

La mesure s'impose, mais beaucoup plus tard, en Europe, qui devient à partir du milieu des années 80 le premier responsable des émissions de plomb dans l'atmosphère. Cette diminution prend d'abord la voie d'une réduction du pourcentage de plomb incorporé dans l'essence, grâce aux progrès des carburants et des moteurs (du maximum, dans les années 1960, qui était de 1,3 g de plomb par litre, on est passé à 0,63 g en 1970, puis à 0,15 g en 1995). La réduction passe ensuite par les mesures de prohibition, décidée d'abord de façon unilatérale dans certains pays d'Europe (pays du Nord, Allemagne) puis de façon collective, par une directive européenne (directive auto-oil qui interdit l'essence plombée) et une norme fixée par les industriels. Les pratiques diffèrent cependant encore beaucoup selon les pays.

Les résultats de l'interdiction sont immédiats. La diminution des émissions de plomb liées à l'essence est drastique. Les émissions passent en France de plus de 4.000 tonnes en 1990 (le transport routier est alors responsable de 90 % des émissions atmosphériques de plomb) à 800 tonnes en 1998, et devraient totalement disparaître en 2002.

Tableau 5 : Emissions du plomb d'automobiles dans l'air en France (en tonnes)
Source :UFIP

	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	2002
Additifs dans les carburants	4 070	2600	1 750	1500	1300	1 250	1 000	900	800	0

Tableau 6 : Plomb émis et concentrations (données 1996)

Source : UFIP

Pays	Plomb tonnes	en	Concentration (ug/m3)	villes
Italie	1 964		0,42	Gênes
Royaume-Uni	1 646		0,10	Londres
France	1 562		0,28 0,30	Paris Lille
Espagne	1 175		0,39	Barcelone
Allemagne	361		0,09 0,16	Düsseldorf Dortmund
Belgique	170		0,28	Bruxelles
Finlande, Suède		Autriche,	0	0

Tableau 7 : Concentration annuelle de plomb dans quelques villes françaises (en ug/m3)

Source : MATE- principaux rejets industriels en France- Février 2000⁸

	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999
Paris	0,41	0,29	0,22	0,26	0,28	0,22	0,25	0,18	0,15
Toulouse	0,55	0,55	0,43	0,38	0,23	0,22	0,22	0,18	0,22
Grenoble	0,71	0,63	0,55	0,46	0,34	0,28	0,26	0,15	0,17
Lille	0,24	0,19	0,17	0,16	0,15	0,14	0,11	0,08	0,07
Montpellier	0,49	0,26	0,20	0,14	0,11	0,10	0,10	0,05	0,08

II-4-3-LE MTBE :

Le **MTBE** est un liquide inflammable avec une odeur distinctive et désagréable. C'est un éther peu toxique si on considère sa toxicité au niveau du travail en laboratoire. Le **MTBE** résulte de l'addition équilibrée du Méthanol sur le 2-méthylpropène en présence d'un acide (catalyseur). Industriellement, le catalyseur est une résine échangeuse d'ions (polystyrène sulfonique réticulé sous forme acide).

Le **MTBE** (méthyltertiobutyléther ou 2-méthoxy-2-méthyl propane) est un éther utilisé par les raffineurs comme base pour la formulation de supercarburant. La loi française autorise l'introduction de **13,6%** poids de **MTBE** dans l'essence. Ce produit chimique dont la production était confidentielle en **1970** est aujourd'hui produit au niveau de **30 millions** de tonnes/an (production mondiale annuelle). Il possède un indice d'octane élevé et une faible volatilité (tableau 2), ce qui en fait un agent efficace d'amélioration de l'indice d'octane. Par rapport aux carburants mélangés à de l'alcool, il présente l'avantage de ne pas se séparer en présence d'eau.

Un programme de recherches sur les carburants effectué en **1998** aux États-Unis a révélé que l'addition de **15 %** de **MTBE** dans l'essence a pour effet de réduire les émissions d'hydrocarbures et de monoxyde de carbone, sans agir sur les oxydes d'azote ou les polluants dangereux. Aux États-Unis, l'essence contenant du **MTBE** est commercialisée depuis **1979** et ce produit est actuellement le composé oxygéné le plus populaire sur le marché américain.

De nombreuses études toxicologiques ont été conduites un peu partout dans le monde, et en général le produit n'a pas montré de toxicité particulière. un peu de **MTBE** peut se dissoudre dans l'eau et entrer dans l'eau souterraine. il reste dans l'eau souterraine pendant longtemps.

Ces dernières années, et suite à des pollutions de nappes phréatiques notamment en Californie (le **MTBE** bien que très volatil se biodégrade assez lentement dans la nature), l'utilisation de **MTBE** a été fortement attaquée par les écologistes.

On pourrait à terme voir le **MTBE** et ses homologues **ETBE** et **TAME** interdits dans les carburants. Ceci risque de provoquer des tensions sur le marché des essences (impossibilité d'assurer les indices d'octane). [8]

II-5-SITUATION DES ESSENCES EN ALGERIE :

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

La décision de formuler les essences sans plomb a été prise par **NAFTEC** au début des années **90** afin de s'aligner sur la technologie de raffinage et s'adapter à la demande en produits des marchés extérieurs, et aux nouveaux véhicules en circulation. Par conséquent, et en application des décisions arrêtées par le gouvernement le **2 décembre 1998**, **NAFTAL** a introduit la commercialisation de l'essence sans plomb.

Par sa vocation et sa mission, **NAFTAL** devait répondre à une demande existante, et ce, par la mise à disposition des usagers qui importent des véhicules munis de pots catalytiques ou des touristes, des points de vente d'essence sans plomb. La distribution et la commercialisation du super carburant sans plomb par **NAFTAL** ont débuté d'une manière effective à partir de janvier **1999**.

Des mutations s'opèrent sur le parc automobile national avec une tendance vers un rajeunissement rapide. Il est certain que la demande est marginale mais elle pourrait croître si des éléments d'intérêts apparaissent dans la commercialisation de ce produit. Pour ce faire, un plan d'actions a été élaboré, visant à tisser progressivement un réseau de points de vente pour la commercialisation du super carburant sans plomb, ainsi **48** stations, réparties le long de la bande Nord du territoire ont été dotées d'une installation de distribution de l'essence sans plomb.[9]

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

- L'élimination progressive du plomb jusqu'à **2005**.
- L'élimination totale du plomb dans les essences de **2005 à 2012**.
- L'adoption des normes européennes pour tous les carburants auto au delà de **2012**.
- Les principales spécifications qui auront à changer dans le futur sont :
- L'élimination du plomb.
- La réduction de la teneur en soufre.
- La réduction de la teneur en benzène.
- La réduction de la teneur en aromatiques.
- La limitation de la teneur en oléfines.
- La réduction des produits oxygénés.

Les principales voies pour atteindre ces objectifs sont la mise au pied d'unités:

- De FCC
- D'alkylation
- D'isomérisation
- De **MTBE**

Actuellement, la base principale pour la fabrication des essences au niveau des raffineries NAFTEC, est le réformat qui contient 70% d'aromatiques et jusqu'à 5% de benzène. Mais le problème qu'à rencontré NAFTEC est la difficulté de satisfaire le marché intérieur en essence sans plomb, et l'impossibilité de produire de l'essence conforme aux spécifications EURO 2005 (1% benzène et 35% aromatiques).[10]

Tableau 8 : Spécifications des essences commercialisées en Algérie (2002)

Caractéristiques	Méthode	Essence normale	Essence super
Densité (15°C)	NA 417	0.710 – 0.765	0.730 – 0.770
Distillation (°C)	NA 1445		
10 (%vol)		70 max	70 max
50		140 max	140 max
95		195 max	195 max
PF		205 max	205 max
Résidu (%vol)	NA 1445	2 max	2 max
TVR (bar)	NA 422		
1-11 au 31-03		0.8 max	0.8 max
1-04 au 31-10		0.65 min	0.65 min
nombre d'octane (NOR)	NA 2654	89 min	96 min
teneur en plomb (g/l)	NA 2803	0.65 max	0.65 max
teneur en soufre (% pds)	NA 2810	0.15 max	0.15 max

Tableau 9 : Spécifications des essences pour le marché extérieur (1999)

Caractéristiques	Méthode	EURO super 95
Densité (15°C)	NFT 60 – 101	0.730 – 0.780
Distillation (°C)	NFM 07 - 002	
10 – 47 (% VOL)		70
40 – 70		100
85		180
90		210
PF		<215
Résidu		<2
TVR (kPa)	NFM 07 - 007	
20 – 06 au 09 – 09		45 – 79
10 – 04 au 31 – 10		50 – 96
01 – 11 au 09 – 04		55 – 99
teneur en soufre (%pds)	NFT 60 – 142	1 max
indice d'octane (NOR)	NFM 07 – 026	95 min
teneur en plomb (g/l)	NFM 07 – 061	< 0.013
teneur en benzène (%vol)	NFM 07 - 062	< 5

En récapitulant, on constate que les spécifications des essences en Algérie n'ont pas beaucoup évolué si ce n'est la tendance à la diminution de la teneur en plomb (à **0.4 g/l** puis à **0.15 g/l**). Elles ne sont pas conformes aux spécifications internationales et notamment en ce qui concerne le respect des teneurs en plomb, aromatiques, benzène, ...

Pour s'aligner au même niveau que les pays développés, une mise à niveau de l'outil de raffinage Algérien s'avère nécessaire.[11]

II-6-SITUATION DES ESSENCES DANS LE MONDE :

La demande d'essences représente environ **23%** de la demande totale des produits pétroliers dans le monde. La consommation des essences fluctue d'un pays à un autre.

On constate cependant une très forte différence de structure entre les différentes régions.

Tableau 10 : consommation d'essence auto en 1997 (source : CPDP)

(^{*}): source AIE , 1995

	Quantité (Mt)	% demande totale
Etats-Unis	345	42
Allemagne	30	23
France	14.6	17
Royaume-Uni	22.2	29
Italie	17.7	21
Espagne	9	18
Japon	40.7	18
Amérique latine[*]	39.5	20
Afrique[*]	21.1	21
Moyen-Orient[*]	29.4	15
Asie[*]	121.4	14

Aux Etats-Unis, la consommation d'essence représente près de trois fois celle du gasoil.

En Europe de l'ouest, les consommations des deux produits sont voisines. Dans les régions en développement la consommation du gasoil est très supérieure à celle d'essences.

Le marché des essences auto est particulièrement développé aux Etats-Unis. Ce seul marché représente près de **45%** du marché mondial.

Dans la perspective de protéger l'environnement sous tous ses aspects, l'élimination du plomb dans l'essence est le point de départ viable techniquement et économiquement.

Pour cela plusieurs voies ont été prises, l'intégration de nouveaux additifs et de nouvelles spécifications est une stratégie appliquée par les différents pays développés pour avoir des essences reformulées à moindre incidence sur la santé et l'environnement.

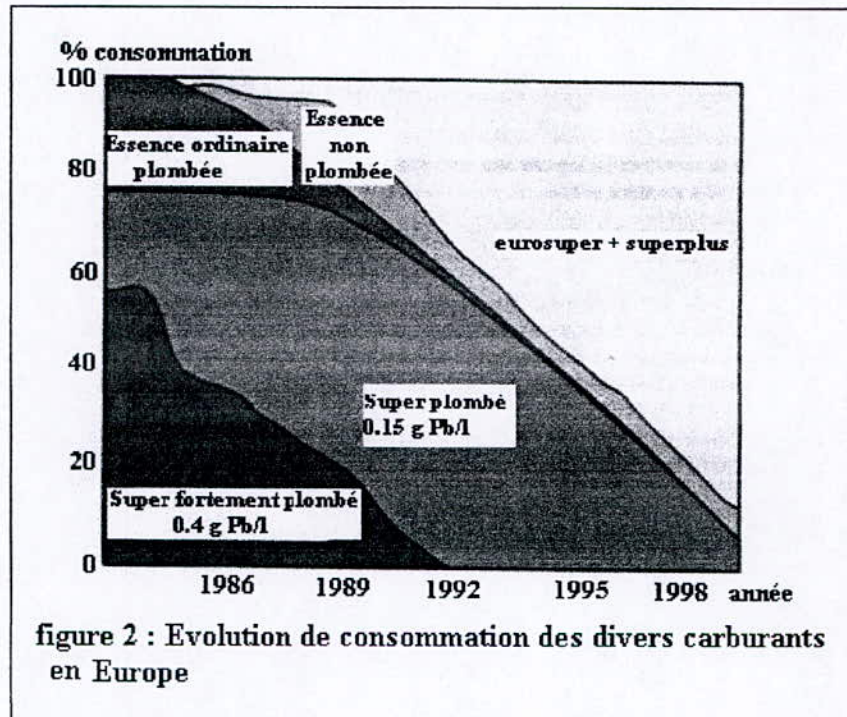
Aux Etats-Unis, les problèmes de pollution ont atteint des niveaux critiques. De ce fait, en 1992 la société **ARCO** a proposé des caractéristiques des essences reformulées plus sévères ; une diminution de la tension de vapeur, une diminution de la teneur en benzène et en aromatiques, un contrôle des teneurs en oléfines .En 1994, les ventes des essences reformulées représentaient **25 à 30%** des ventes d'essences .

Tableau 11 : Caractéristiques d'une essence reformulée « extrême »

Source : ARCO

Type du carburant	Moyen	Reformulé
TVR (Kpa)	59.34	46.23
Aromatiques (% vol)	34.4	21.6
Oléfines (% vol)	9.7	5.5
Oxygène (% masse)	0	2.7
T90 % distillé (°C)	162	145
Soufre (ppm)	349	41

En Europe, cette évolution vers des essences reformulées a pris son chemin et ce n'est qu'en janvier 2000 qu'on a interdit la production des essences plombées. [5] (annexe 6)



Les différents types d'essences présentes sur le marché européen sont :

- **L'essence ordinaire** : dont le **RON** ne dépasse pas **93-94**, ne se vend pratiquement qu'en Allemagne et dans les pays sous-développés, son marché est en nette décroissance.

- **Le supercarburant classique** : caractérisé par des valeurs minimales de **RON** et de **MON**, respectivement, de **97** et **86**. il contient de faibles quantités d'alkyles de plomb (**0,15 g** de métal par litre), ce qui permet d'atteindre commodément et au moindre coût les valeurs requises d'indices d'octane.

- **Le sans plomb** : Apparu en **1985** en Europe et généralisé à partir de **1989** en France, le sans plomb est depuis l'essence de référence. Il est obligatoire pour les véhicules essence équipés d'un pot catalytique. A l'inverse, il n'est pas nécessaire d'avoir un véhicule catalysé pour utiliser une essence sans plomb.

La plupart des véhicules construits depuis juillet **1986** peuvent rouler au sans plomb. Désormais, l'addition de plomb dans les essences est interdite en vue de réduire la pollution atmosphérique et pour permettre un fonctionnement satisfaisant des pots catalytiques.

- **Le super 98** : (SP 98 pour sans plomb), parfois appelé «super plus», présente des **RON** et **MON** supérieurs ou égaux, respectivement, à **98** et **88**. Ces deux valeurs ne correspondent pas à des spécifications officielles, mais à des objectifs de qualité que se fixent les raffineurs en accord avec les constructeurs automobiles. Le **SP 98** n'est aujourd'hui largement diffusé que dans quelques pays d'Europe comme la France, l'Allemagne et les Pays-Bas.

L'Eurosuper est conforme à la norme **EN 228** (Comité européen de normalisation); il doit présenter un **RON** minimal de **95** et un **MON** minimal de **85**. Ce sera, dans les prochaines années, le type d'essence le plus répandu en Europe.

En France, les véhicules à essence munis de pots catalytiques sont tous adaptés à l'emploi de l'Eurosuper; ils peuvent aussi utiliser le **SP 98**, ce qui leur confère une protection supplémentaire contre le cliquetis, sans que cela soit nécessaire ou procure un avantage déterminant en matière de performance.

Le programme auto-oil de la commission des communautés européennes **CCE** a pour but l'introduction des carburants dans une nouvelle gamme de spécifications plus sévère et obligatoire .

Tableau 14 : Spécifications environnementales applicables sur le marché européen

Source : CCE

Paramètre	Limites
Indice d'octane recherche RON min	95
Indice d'octane moteur MON min	85
TVR (Kpa) max	60**
Distillation :(% vol) min	
Pourcentage évaporé à 100°C	46
Pourcentage évaporé à 150°C	75
Oléfines (% vol) max	18***
Aromatiques (% vol) max	42
Benzène (% vol) max	1
Oxygène (% masse) max	2.7
Soufre (mg/kg) max	150
Plomb (g/l) max	0.005

(*) : pour la période estivale commençant du 1^{er} mai au 30 septembre

(**) : pour les états membres connaissant des conditions climatiques polaire, la TVR ne dépasse pas 70 Kpa au cours de la période estivale.

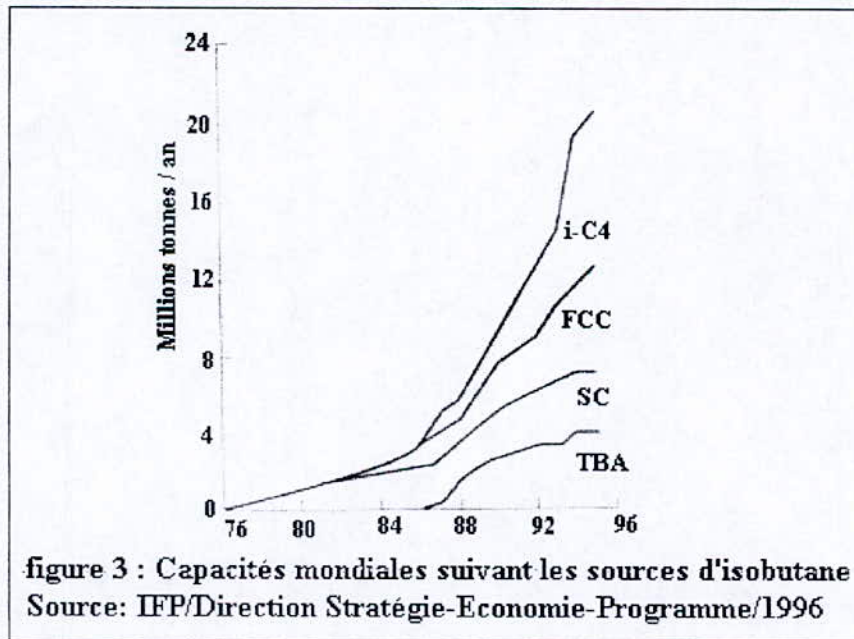
(***) : l'essence ordinaire sans plomb peut être commercialisée avec une teneur en oléfine maximale de 21 % vol.[6]

II-7-IMPORTANCE DU MTBE :

Actuellement, le MTBE est pratiquement le plus important des éthers produits industriellement. Le prix du MTBE suit de manière régulière celui du super-carburant.

Le MTBE est le produit chimique dont le taux de croissance est le plus élevé dans le monde. En effet, la production du MTBE a connu depuis les années 1980 un taux de croissance supérieur à 15% par an. Sa capacité de production & d&passé 19 millions de tonnes en 1994. Elle a atteint environ les 35 en 2000.

La figure suivante, situe l'évolution de la production de MTBE à partir des différents types de charges.



Le procédé MTBE est simple, ne nécessitant pas de catalyseur spécifique et d'une part proposé par de nombreux bailleurs de licence et d'autre part exploité de manière interne par les sociétés de raffinage.

Les principaux bailleurs de licence sont :

ARCO, BP, CDTECH, EDELEANU, HUELS/UOP, IFP, PHILLIPS et Progetti. Leur technologie se diffère principalement par les sections réactionnelles principales et le réacteur de finition.

PARTIE EXPERIMENTALE

Dans le cadre de ce travail, nous avons tracés comme objectif la reformulation d'une essence sans plomb à forte valeur antidétonante.

Pour ce faire, nous avons utilisé des bases obtenues de la distillation directe du pétrole brut des raffineries d'Alger et Skikda ainsi qu'une nouvelle base (MTBE) à haut indice d'octane (110.8).

Les essences reformulées doivent respecter les nouvelles normes imposées sur le marché international ; parmi les caractéristiques les plus importantes, on cite :

- La densité (d_4^{15}) comprise entre **0.73** et **0.78**
- La pression de vapeur qui doit être au maximum égale à **60 kPa**
- L'indice d'octane qui doit être supérieur ou égale à **95**

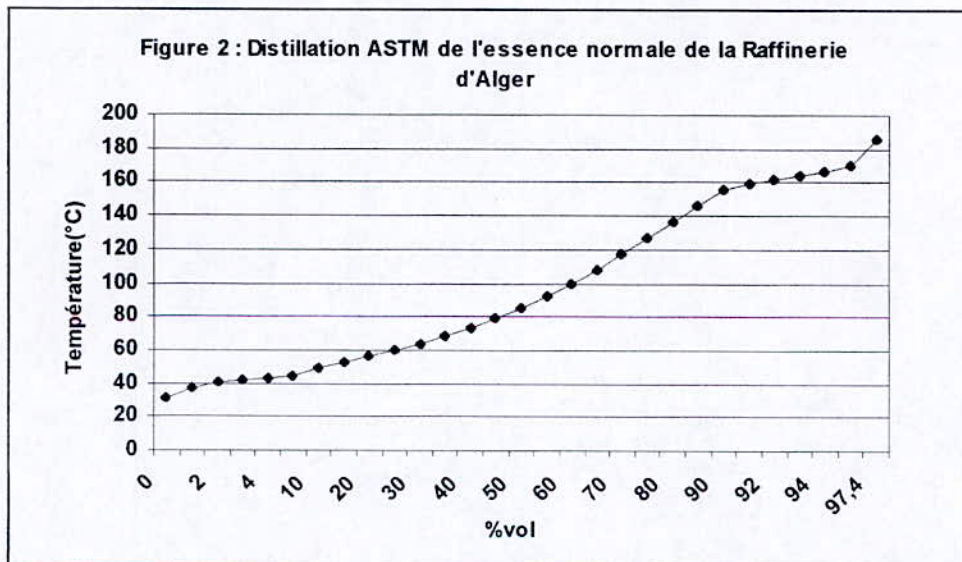
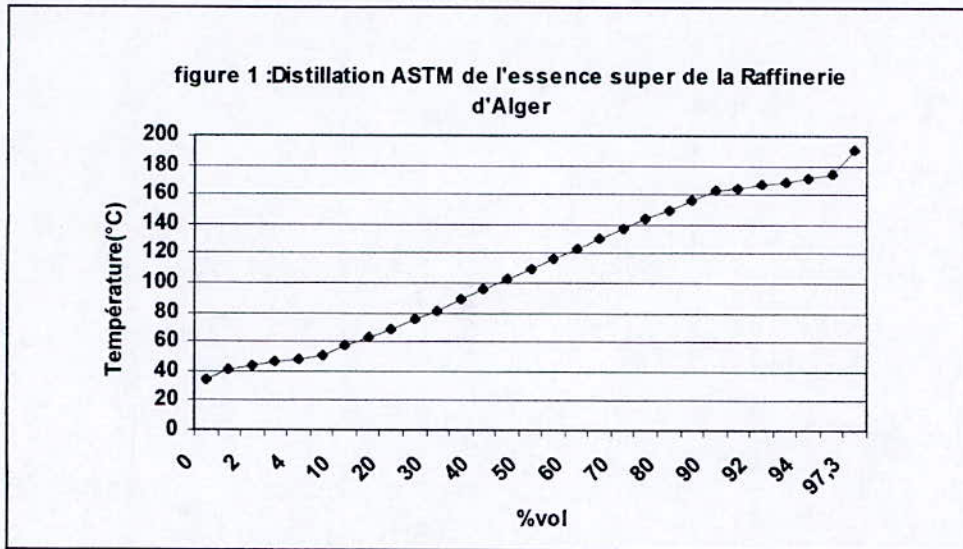
Pour atteindre cet objectif, nous avons suivi une étude expérimentale qui consiste en une série d'étapes de manipulations et d'analyses avec la combinaison des différentes bases disponibles au niveau de la Raffinerie d'Alger et Skikda.

III-1-CARACTERISATION DES ESSENCES FINIES :

L'échantillonnage de ces essences a été effectué à la Raffinerie d'ALGER, nous les avons caractérisées afin de les comparer par la suite aux essences reformulées au laboratoire. Les résultats obtenus sont les suivants :

Tableau 1 : Caractéristiques des essences finies de la Raffinerie d'Alger

Caractéristiques	Essence super	Essence normale
Densité à 15°C	0.7548	0.7256
Indice de réfraction à 20°C (n)	1.4365	1.4164
Point d'aniline (°C)	19	34.2
TVR (kPa)	66.3	67.6
Teneur en soufre (ppm)	0.1	3.4
Teneur en plomb (g/l)	0.4	0.32
Indice d'octane NOR	96	89
Corrosion à la lame de cuivre	1a (négatif)	1a (négatif)
Distillation ASTM (°C)		
10 (% vol)	57.2	49.1
50 (% vol)	109	85.2
95 (% vol)	173.7	169.9
PF	190.4	185.7
Résidu (% vol)	1	1
Pertes (% vol)	1.3	1.2



Nous remarquons que les températures des pourcentages volumiques sont toutes dans les normes (voir tableau 1). Les courbes ASTM représentent l'évolution de la température d'ébullition des constituants hydrocarbonés en fonction des pourcentages volumiques. L'essence normale est moyennement plus légère que l'essence super, ce qui les diffèrent l'une par rapport à l'autre c'est la teneur en plomb et l'indice d'octane.

L'ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE :

Cette analyse nous a permis d'avoir les pourcentages en poids des différentes familles d'hydrocarbures ainsi que la masse molaire.

Nous avons utilisés la méthode CARBURANE.

Tableau 2 : Résultats chromatographiques des essences super et normale

Famille	Essence super	Essence normale
N.paraffines	19.14	28.8
Iso.paraffines (%poids)	41.2	42.48
Naphtènes (%poids)	12.217	11.83
Aromatiques(%poids)	27.89	16.89
Masse molaire (g/mol)	98.8	91.1
Teneur en carbone (%poids)	84.52	84.22
Teneur en hydrogène (%poids)	15.48	15.78
Carbone paraffinique (%poids)	85.31	87.20
Carbone naphténique (%poids)	9.74	9.59
Carbone aromatique (%poids)	4.91	3.2
Carbone oléfinique (%poids)	0.04	0.00

Le commentaire qu'on puisse apporter à ces résultats est qu'en général les propriétés sont dans les normes, mais ce qui nous intrigue est la teneur en plomb qui est trop élevée pour les deux essences. Nous remarquons que le platformat a un indice d'octane bas par rapport à ce que l'on fixe à la Raffinerie, et comme nous le savons le plomb permet d'augmenter cette valeur dans les essences ce qui a poussé les raffineurs à l'ajouter de telle façon à atteindre l'indice d'octane imposé par les normes Algériennes.

III-2-CARACTERISATION DES BASES ESSENCE PROVENANT DE LA RAFFINERIE D'ALGER :

Les bases échantillonnées à la raffinerie d'Alger sont :

- la charge du reforming qui est le naphta.
- Le platformat obtenu du reforming catalytique .
- L'essence SR.
- Le solvant léger.

Ces trois dernières bases sont obtenues de la distillation atmosphérique directe du pétrole brut.

L'analyse de ces bases nous a donné les résultats suivants :

Tableau 3 : Caractéristiques des bases de la Raffinerie d'Alger

Caractéristiques	Platformat	Essence SR	Solvant léger	Charge (naphta)
Densité à 15°C	0.7705	0.6365	0.7071	0.7385
n à 20 °C	1.4455	1.3690	1.4012	1.4190
PA (°C)	19	32.6	57.3	56.5
TVR (kPa)	34.75	116.4	26.1	13.7
Corrosion à la lame de cuivre	1a (négatif)	1a (négatif)	1a (négatif)	1a (négatif)
Teneur en soufre(ppm)	-	13.4	20.9	-
NOR	90.2	69	64	-
Distillation ASTM				
PI (°C)	46.4	25.2	68.3	78.9
PF (°C)	195.6	83.4	129.9	175.8
Résidu (% vol)	1	0.3	0.7	0.9
Pertes (% vol)	0.7	3.3	0.7	0.6

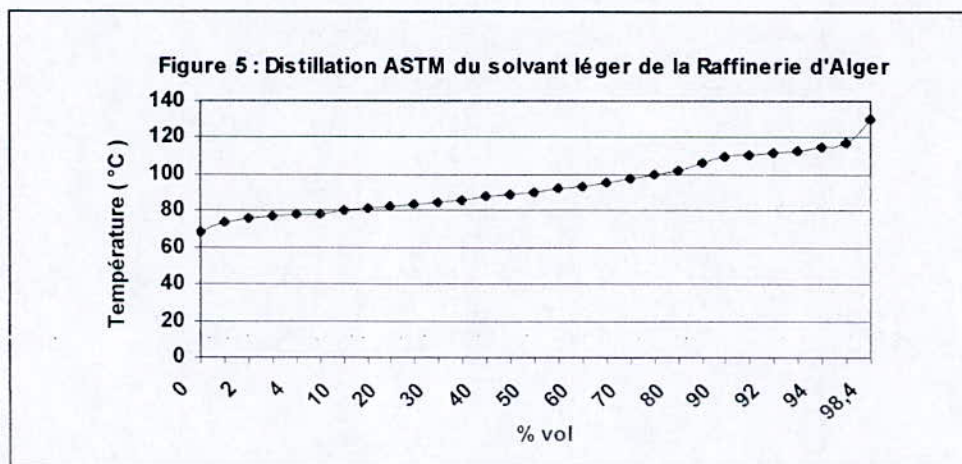
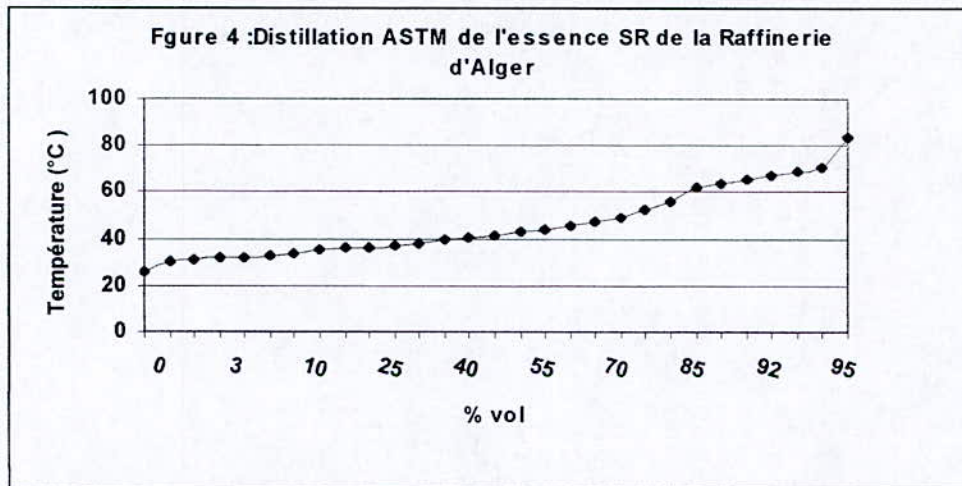
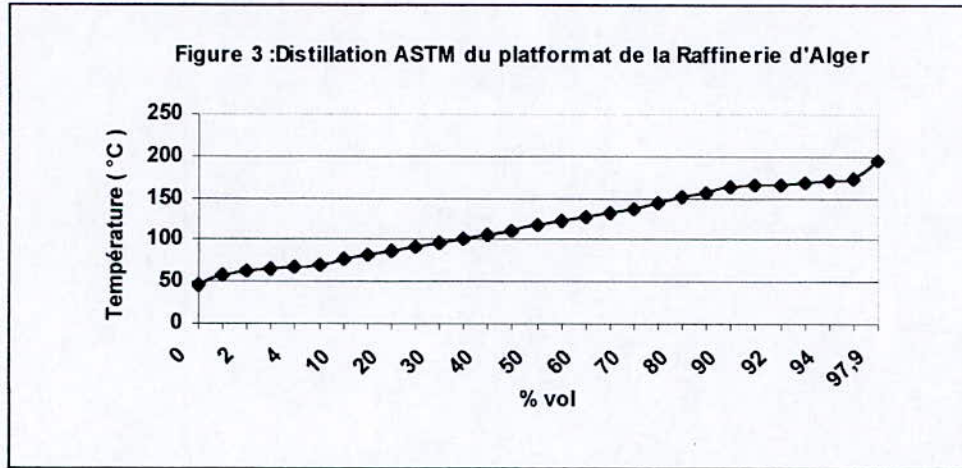
L'ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE:

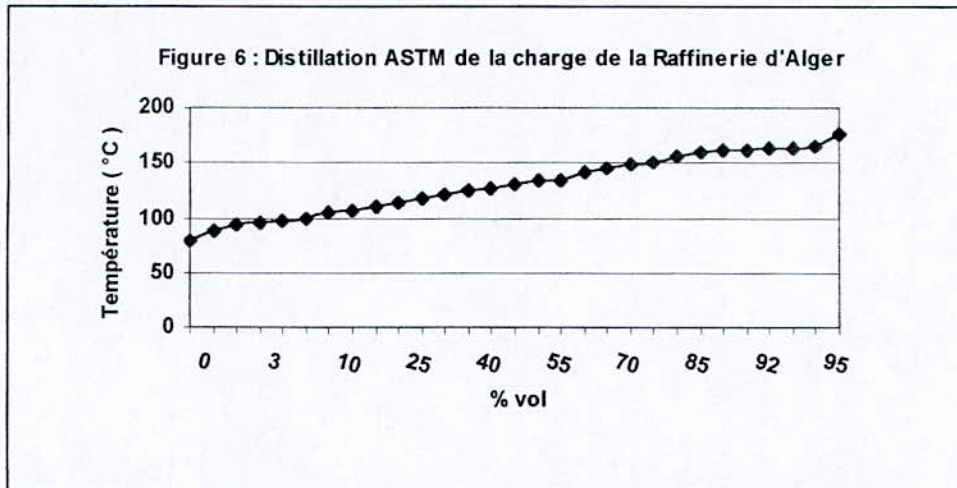
Nous avons effectué l'analyse chromatographique des échantillons de la Raffinerie d'Alger et cela pour avoir une idée sur la teneur en aromatiques de ces derniers.

Tableau 4 : Résultats de l'analyse chromatographique des échantillons de la Raffinerie d'Alger

Famille	Platformat	Essence SR	Solvant léger
N.paraffines (% poids)	13.96	53.83	33.21
Iso.paraffines (% poids)	46.63	40.39	38.23
Naphtènes (% poids)	11.94	4.92	25.66
Aromatiques (% poids)	26.47	0.869	2.9
Oléfines (% poids)	1.389	0	0
Masse molaire (g/mol)	103.3	74.2	95.4
Teneur en carbone(%poids)	84.58	83.49	84.49
Teneur en hydrogène (%poids)	15.42	16.51	15.51
Carbone paraffinique (%poids)	85.02	94.63	77.46
Carbone naphténique (%poids)	10.36	4.5	19.87
Carbone aromatique (%poids)	0.03	0.00	0
Carbone oléfinique (%poids)	4.59	0.87	2.68

Les courbes de distillation de ces bases sont présentées ci-dessous :





Ces bases sont moyennement légères. Si on compare le platformat à la charge on constate que le point d'aniline de cette dernière est plus élevé que celui du platformat donc la charge a une tendance paraffinique alors que le platformat a une tendance aromatique, mais ce qui pose une anomalie c'est bien la densité et la pression de vapeur ; puisque la pression de vapeur du platformat est plus élevée que celle de la charge on devrait avoir une densité de la charge plus élevée que celle du platformat. Contrairement à ce qui a précédé, la densité obtenue du platformat est supérieure à celle de la charge, cela peut s'expliquer du fait que la teneur en aromatiques dans le platformat est plus élevée que celle de l'hexane et comme la densité ce dernier est basse par rapport à celle des aromatiques, ceci s'est répercuté sur la densité du platformat.

D'après les courbes de distillation ASTM, nous pouvons dire que la charge est la plus lourde suivi du solvant léger et du platformat puis l'essence SR ; ce qui nous oblige à refroidir les échantillons pour ne pas perdre les fractions légères surtout l'essence SR.

III-3-CARACTERISATION DES BASES ESSENCE PROVENANT DE LA RAFFINERIE DE SKIKDA :

Les bases échantillonnées à la raffinerie de Skikda sont :

- Le platformat (réformat) obtenu du reforming catalytique.
- L'isopentane.
- Le naphtha A.
- Les aromatiques lourds.

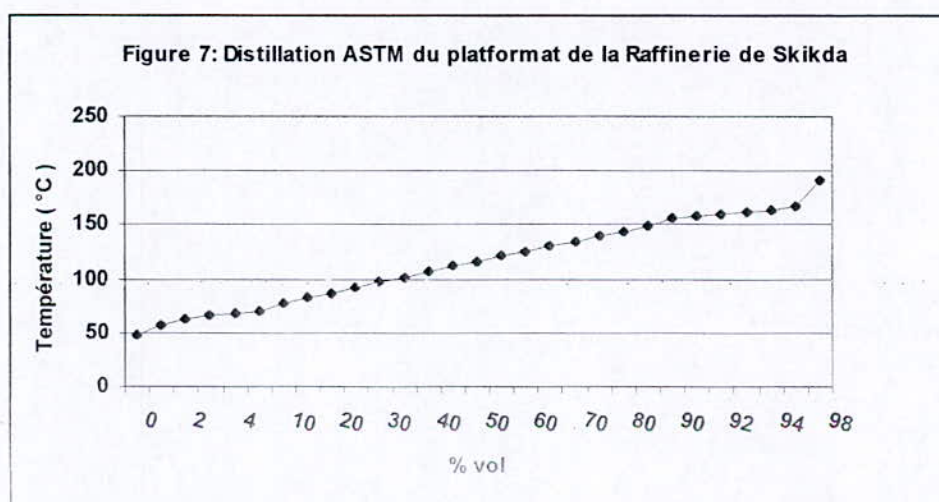
L'analyse de ces produits a donnée les résultats suivants :

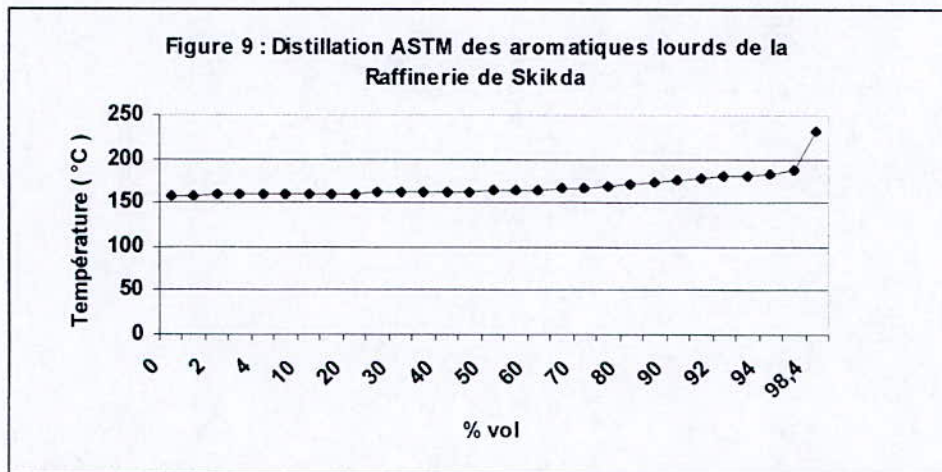
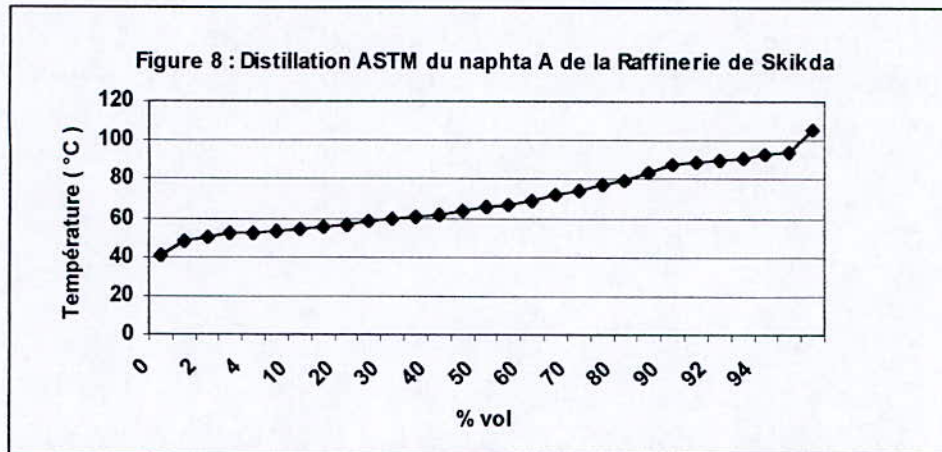
Tableau 6 : Caractéristiques des bases de la Raffinerie de SKIKDA

Caractéristiques	platformat	Isopentane	Naphta A	Aromatiques lourds
Densité à 15°C	0.7940	0.6300	0.6979	0.8801
n à 20 °C	1.4598	-	1.3862	1.5078
TVR (KPa)	26.4	202.2	55.5	6.1
Teneur en soufre(ppm)	-	-	1.5	1.5
NOR	97.2	91.2	66.9	109.6
Distillation ASTM		-		
PI (C°)	47.2		41	157.2
PF (C°)	191.4		105.1	230.7
Résidu (% vol)	1		0.5	1.2
Pertes (% vol)	0.7		1	0.1

Nous n'avons pas effectué l'analyse chromatographique de ces échantillons ,faute de temps .D'une première vue, nous remarquons que les aromatiques lourds ont la densité la plus élevée , ils sont suivi par le réformat puis le naphta A et l'isopentane. pour la pression de vapeur, on voit que celle de l'isopentane est la plus élevée. Par contre, l'indice d'octane le plus élevé est celui des aromatiques lourds qui est suivi du réformat, l'isopentane a un indice d'octane relativement élevé, celui du naphta A est faible et il ne peut contribuer à l'amélioration de l'indice d'octane des essences reformulées.

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





La courbe distillation ASTM a été effectuée pour trois échantillons, et d'après les courbes ci-dessus, le naphta A est le plus léger suivi du réformat puis les aromatiques lourds. La courbe de ce dernier est pratiquement une ligne droite, mais pour l'isopentane l'essai n'a pas été effectué car il est très léger donc volatil.

III-4-CARACTERISATION DU METHYLTERTIOBUTYLETHER (MTBE):

Le MTBE est une base ajoutée aux essences préparées, c'est un améliorant d'indice d'octane.

Tableau 7 : Caractéristiques du MTBE

Caractéristiques	MTBE
Densité à 15°C	0.7431
n à 20 °C	1.3752
TVR (KPa)	56
Teneur en soufre (ppm)	-
NOR	110.8

Ce produit a une densité assez élevée et un indice d'octane élevé, mais il est inférieur aux valeurs citées dans la littérature.

L'analyse chromatographique du MTBE par la méthode CARBURANE révèle que ce produit a un degré de pureté de l'ordre de 98.8% . donc ce produit ne contient pas de corps étranger qui puisse dégrader son apport sur les essences.

III-5-PREPARATIONS DES MELANGES D'ESSENCES:

Nous avons préparé des mélanges à partir des bases à différentes proportions et cela après avoir calculé les caractéristiques les plus importantes (densité, TVR), sachant que la densité est une propriété additive en pourcentage volumique et la TVR est propriété additive en pourcentage molaire(même en pourcentage volumique).

En ce qui concerne l'indice d'octane on a supposé qu'il est additif en pourcentage volumique.

La préparation des essences est la partie la plus importante, elle s'est effectuée en plusieurs séries de mélanges et cela par l'utilisation des différentes bases des deux Raffineries.

III-5-1-Première série de préparations :

Les mélanges 1 à 5 sont préparés à partir du platformat de la Raffinerie d'Alger, pour le reste des mélanges nous avons utilisés celui de la raffinerie de Skikda car ce dernier présente un indice d'octane plus intéressant (97.2) que celui du platformat de la Raffinerie d'Alger (90.2)

Une fois que les essences reformulées ont été préparées on est passé à leur caractérisation. Nous allons donner la composition de chaque essence formulée ainsi que leurs caractéristiques.

Résultats expérimentaux :

L'essence 1 :

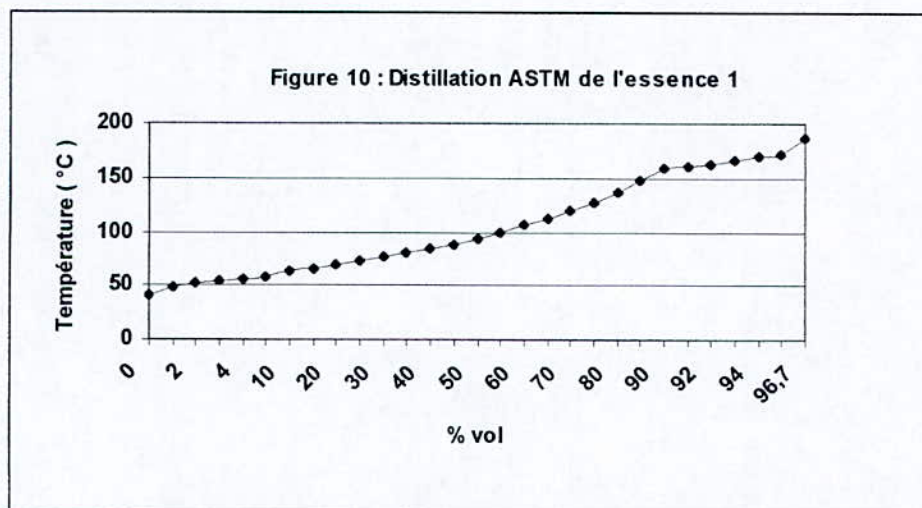
Tableau 8 : Composition de l'essence 1

	Platformat (% vol)	Essence SR (% vol)	Solvant léger (% vol)	MTBE (% vol)
Essence 1	60	10	20	10

Tableau 9 : Caractéristiques physico-chimiques de l'essence 1

Densité expérimentale à 15 °C	0.7436
Densité calculée à 15 °C	0.7429
TVR expérimentale (Kpa)	46.9
TVR calculée (Kpa)	43.31
NOR expérimental	88.9
NOR calculé	84.9
Indice de réfraction expérimental à 20 °C	1.4206
Indice de réfraction calculée à 20°C	1.4219
Teneur en soufre (ppm)	4.4
Teneur en aromatiques (% poids)	14.91

On voit que les résultats expérimentaux sont dans les normes ce qui confirme la bonne composition de l'essence formulée. Si on compare ces résultats à ceux calculés on peut dire que pour la densité il y a un léger écart ainsi que l'indice de réfraction, pour la pression de vapeur on a un écart de 3.5 Kpa environ et on ne peut faire confiance au calcul car l'appareil de mesure est très sophistiqué et nous avons eu de bons résultats pour les bases caractérisées précédemment. L'indice d'octane qui est la caractéristique la plus importante, on remarque qu'il est plus élevé que l'indice d'octane calculé mais il n'atteint pas la limite exigée par les normes (95).



La courbe de distillation s'avère bonne et on peut le confirmer avec les points essentiels des pourcentages volumiques distillés.(tableau 36)

L'essence 2 :

Tableau 10 : Composition de l'essence 2

	Platformat (% vol)	Essence SR (% vol)	Solvant léger (% vol)	MTBE (% vol)
Essence 2	56	9	20	15

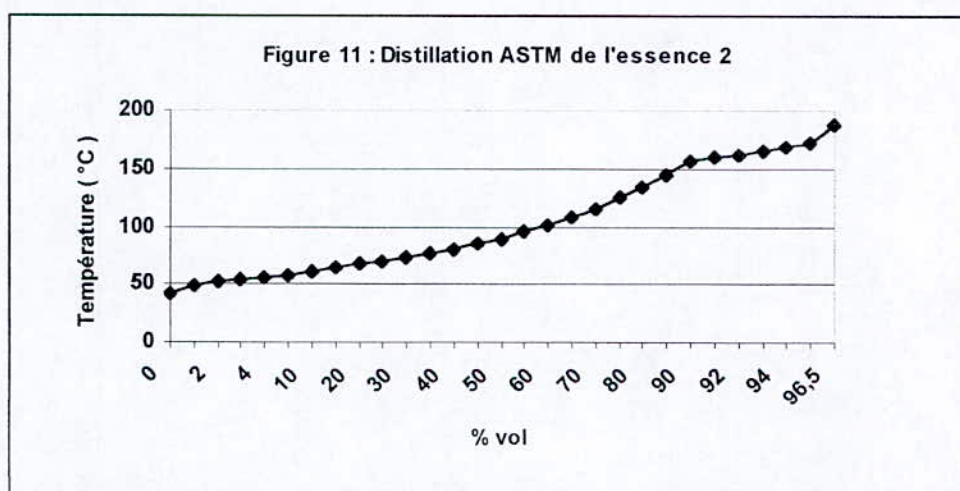
Tableau 10 : Caractéristiques physico-chimiques de l'essence 2

Densité expérimentale à 15 °C	0.7426
Densité calculée à 15 °C	0.7429
TVR expérimentale (Kpa)	53.2
TVR calculée (Kpa)	43.55
NOR expérimental	90.3
NOR calculé	86.14
Indice de réfraction expérimental à 20 °C	1.4169
Indice de réfraction calculé à 20°C	1.4192
Teneur en soufre (ppm)	4.5
Teneur en aromatiques (% poids)	17.98

En première remarque, les résultats expérimentaux sont dans l'intervalle des spécifications. La densité mesurée se rapproche de celle déterminée par calcul ce qui prouve que nous avons bien formulés notre essence. Pour la pression de vapeur, cette fois-ci l'écart est devenu très grand (9.65 kpa) et ne peut se référer au calculs de la pression de vapeur. L'indice de réfraction est proportionnel à la densité donc on peut se référer au commentaire de la densité. La teneur en aromatiques est très basse par rapport à la réglementation (35% poids), ce qui nous rassure de la l'efficacité de l'essence formulée.

L'indice d'octane mesuré est plus élevé que l'indice d'octane calculé, l'écart entre la limite (95) et l'indice d'octane mesuré est de 5 points. Comparé à l'indice d'octane de l'essence 2, il est plus élevé du fait de l'augmentation du pourcentage du MTBE et la diminution du platformat.

La courbe de distillation est figurée ci-dessous. Les points E10, E50,E95,PF des pourcentages volumiques distillés sont donnés dans le tableau 36.



L'essence 3 :

Tableau 11 : Composition de l'essence 3

	Platformat (% vol)	Essence SR (% vol)	Solvant léger (% vol)	MTBE (% vol)
Essence 3	58	10	18	14

Tableau 12 : Caractéristiques physico-chimiques de l'essence 3

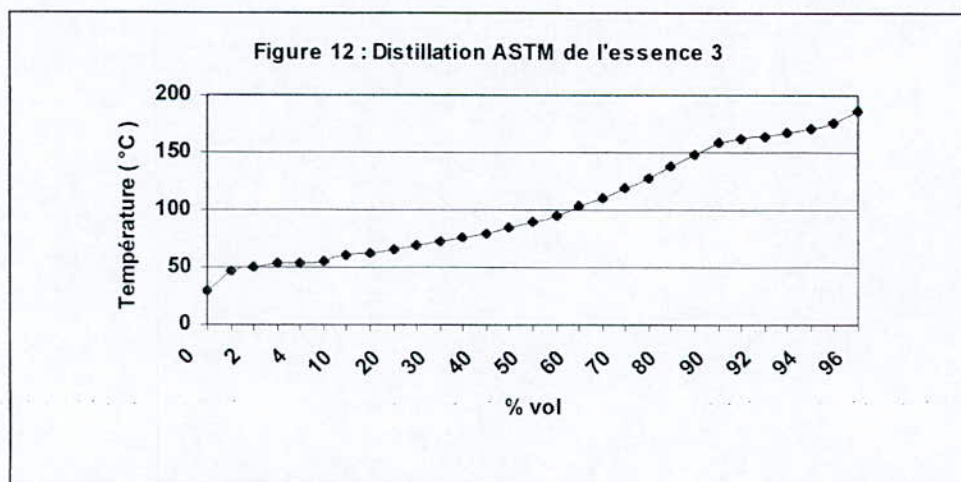
Densité expérimentale à 15 °C	0.7432
Densité calculée à 15 °C	0.7430
TVR expérimentale (Kpa)	51.7
TVR calculée (Kpa)	44.33
NOR expérimental	90
NOR calculé	86.24
Indice de réfraction expérimental à 20 °C	1.4196
Indice de réfraction calculée à 20°C	1.4200
Teneur en soufre (ppm)	6.5
Teneur en aromatiques (% poids)	14.36

Toutes les caractéristiques mesurées sont dans les normes, la densité mesurée est très proche de la densité calculée de même pour l'indice de réfraction, la teneur en soufre et la teneurs en aromatiques sont faibles, la pression de vapeur est inférieure de la limite (60 kpa) mais elle est supérieure à celle calculée et ne peut se fier à ce calcul.

On voit que l'indice d'octane a la même valeur que celle de l'essence 2 malgré la diminution du pourcentage du MTBE. Mais il est toujours plus élevé que la valeur déterminée par calcul.

Avec cette formulation , l'indice d'octane n'atteint pas la limite (95).

La courbe de distillation ci-après est bien tracée et les points E10, E50,E95,PF des pourcentages volumiques distillés sont dans les limites (voir tableau 36).



L'essence 4 :

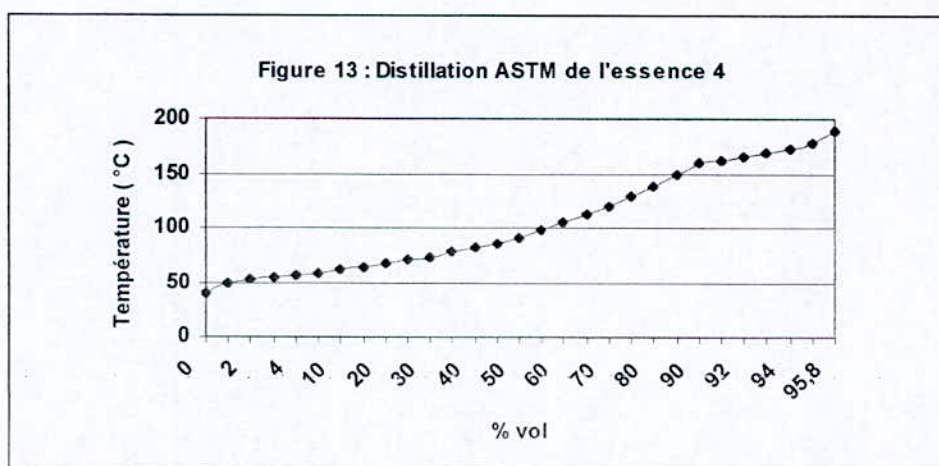
Tableau 13 : Composition de l'essence 4

	Platformat (% vol)	Essence SR (% vol)	Solvant léger (% vol)	MTBE (% vol)
Essence 4	60	10	16	14

Tableau 14 : Caractéristiques physico-chimiques de l'essence 4

Densité expérimentale à 15 °C	0.7446
Densité calculée à 15 °C	0.7442
TVR expérimentale (kpa)	53.3
TVR calculée (kpa)	44.50
NOR expérimental	90.5
NOR calculé	86.77
Indice de réfraction expérimental à 20 °C	1.4247
Indice de réfraction calculée à 20°C	1.4209
Teneur en soufre (ppm)	3.2
Teneur en aromatiques (% poids)	14.94

La composition de cette essence est légèrement différente de celle de l'essence 3, de ce fait nous avons obtenus pratiquement les même résultats expérimentaux que théoriques, sauf la teneur en soufre qui diminuée de moitié.



L'essence 5 :

Tableau 15 : Composition de l'essence 5

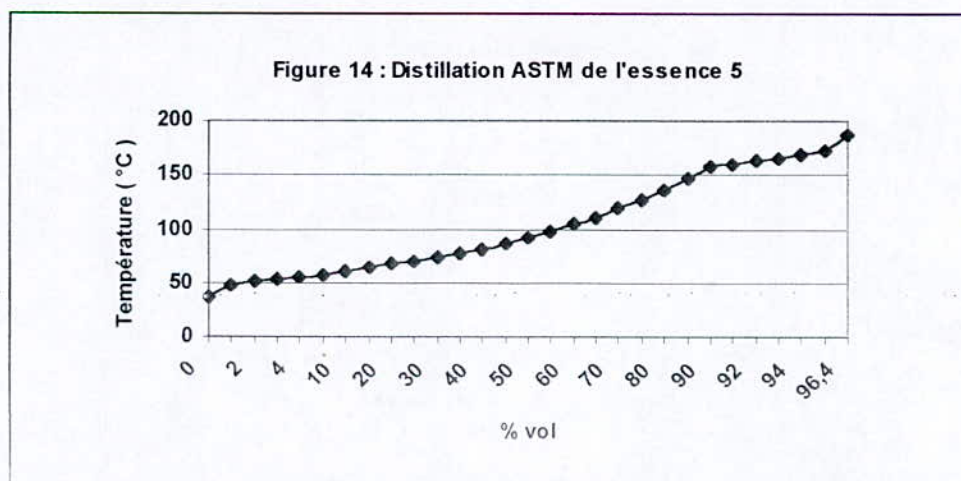
	Platformat (% vol)	Essence SR (% vol)	Solvant léger (% vol)	MTBE (% vol)
Essence 5	58	10	20	12

Tableau 16 : Caractéristiques physico-chimiques de l'essence 5

Densité expérimentale à 15 °C	0.7424
Densité calculée à 15 °C	0.7424
TVR expérimentale (Kpa)	50.5
TVR calculée (Kpa)	43.73
NOR expérimental	89.4
NOR calculé	85.31
Indice de réfraction expérimental à 20 °C	1.4188
Indice de réfraction calculée à 20°C	1.4205
Teneur en soufre (ppm)	5.5
Teneur en aromatiques (% poids)	16.47

Pour cette essence, la densité expérimentale est identique à la densité calculée donc notre essence est bien formulée et sa composition est bonne. Pour les aromatiques, leur teneur est toujours basses ainsi que celle du soufre, l'indice de réfraction mesuré est différent d'indice de réfraction calculé ce qui contrarie les résultats de la densité car l'indice de réfraction est proportionnel à la densité, de ce fait nous pouvons dire que le calcul de l'indice de réfraction est approximatif et cette propriété n'est pas tout à fait linéaire.

L'indice d'octane expérimental est très loin de la limite (95) mais il est plus élevé que l'indice d'octane calculé. On voit que l'indice d'octane a diminué par rapport à celui de l'essence 4, cela s'explique par la diminution de 2 % de MTBE.



La courbe de distillation est représentée ci-dessus par la figure 14, les points E10, E50, E95, PF des pourcentages volumiques distillés sont dans les limites (voir tableau 36).

L'essence 6 :

Tableau 17 : Composition de l'essence 6

	Platformat (% vol)	Essence SR (% vol)	Solvant léger (% vol)	MTBE (% vol)
Essence 6	60	10	10	20

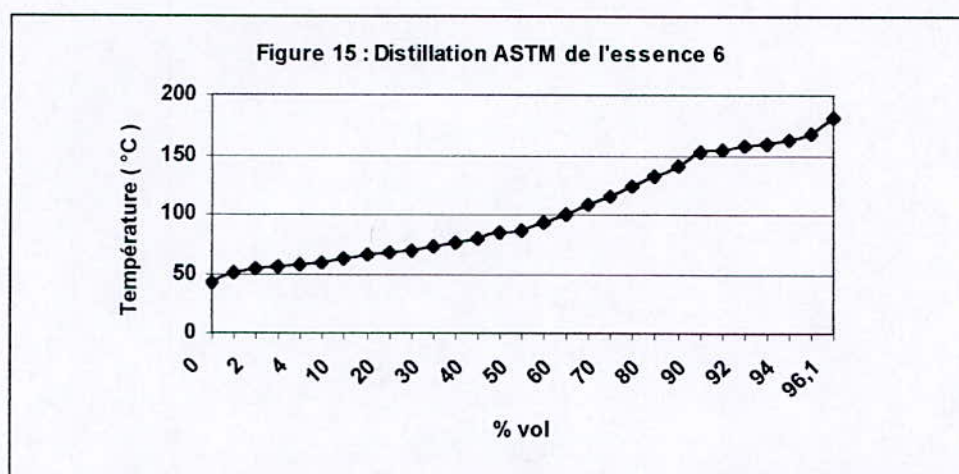
Tableau 18 : Caractéristiques physico-chimiques de l'essence 6

Densité expérimentale à 15 °C	0.7600
Densité calculée à 15 °C	0.7600
TVR expérimentale (kpa)	50.2
TVR calculée (Kpa)	41.29
NOR expérimental	97.3
NOR calculé	93.78
Indice de réfraction expérimental à 20 °C	1.4281
Indice de réfraction calculée à 20°C	1.4279
Teneur en soufre (ppm)	3.8
Teneur en aromatiques (% poids)	28.13

La densité mesurée est identique à la densité calculée, la pression de vapeur mesurée est toujours plus élevée que la pression de vapeur calculée, l'indice réfraction mesuré est un peu plus élevé que celui calculé. La teneur en soufre est toujours faible, par contre la teneur en aromatiques a augmentée ce nous laisse prouver que la teneur en aromatiques du platformat de Skikda est trop élevée.

On voit que l'indice d'octane expérimental a dépassé la limite (95), chose rassurante, et cela par l'ajout de 20% du MTBE et du platformat de la Raffinerie de Skikda qui a un gain plus élevé que celui du platformat de la Raffinerie d'Alger.

La courbe de distillation est représentée ci-dessous et nous avons obtenus les points E10, E50, E95, PF des pourcentages volumiques distillés dans les limites (voir tableau 36).



L'essence 7 :

Tableau 19 : Composition de l'essence 7

	Platformat (% vol)	Essence SR (% vol)	Solvant léger (% vol)	MTBE (% vol)
Essence 7	65	11	9	15

Tableau 20 : Caractéristiques physico-chimiques de l'essence 7

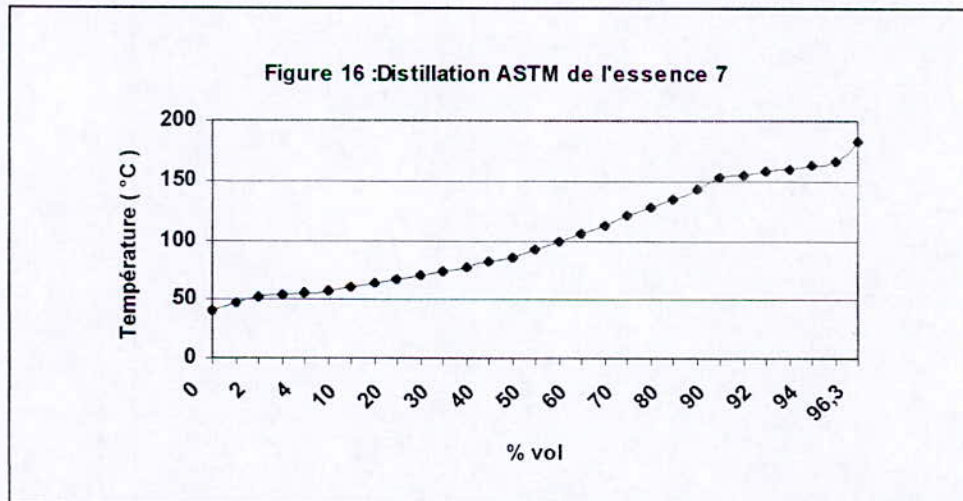
Densité expérimentale à 15 °C	0.7618
Densité calculée à 15 °C	0.7621
TVR expérimentale (Kpa)	49.4
TVR calculée (Kpa)	40.71
NOR expérimental	96.6
NOR calculé	93.15
Indice de réfraction expérimental à 20 °C	1.4358
Indice de réfraction calculée à 20°C	1.4318
Teneur en soufre (ppm)	3.8
Teneur en aromatiques (% poids)	32.91

La densité mesurée est légèrement inférieure à la densité calculée, cela est probablement à cause de l'évaporation des légers lors de la préparation du mélange. La pression de vapeur mesurée est plus élevée que la pression de vapeur calculée ce qui confirme que cette propriété n'est pas additive. Pour la teneur en soufre on ne risque pas de dépasser de la limite 100 ppm) vu que les bases utilisées pour la préparation ne sont pratiquement pas soufrées par contre, la teneur d'aromatiques a encore augmentée pour ce mélange mais elle ne dépasse pas la limite (35% poids).

Avec l'augmentation du pourcentage du platformat de la Raffinerie de Skikda dans l'essence 7 et la limitation du MTBE à 15%, l'indice d'octane est au-dessus de la limite (95) ce qui confirme le rôle du MTBE dans la formulation des essences.

l'indice d'octane calculé est inférieur à celui déterminé par le moteur CFR, ce qui nous laisse confirmer l'additivité volumique n'est pas applicable pour cette propriété, mais elle peut être une première référence avant de procéder à la mesure expérimentale.

La courbe de distillation donne de bons résultats (tableau 36) .



L'essence 8 :

Tableau 21 : Composition de l'essence 8

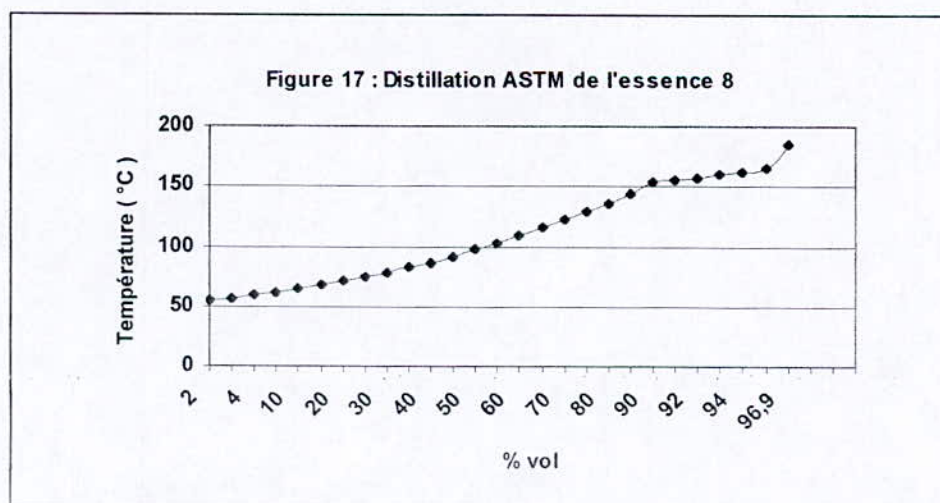
	Platformat (% vol)	Essence SR (% vol)	Solvant léger (% vol)	MTBE (% vol)
Essence 8	65	12	8	15

Tableau 22: Caractéristiques physico-chimiques de l'essence 8

Densité expérimentale à 15 °C	0.7615
Densité calculée à 15 °C	0.7614
TVR expérimentale (kpa)	50.4
TVR calculée (kpa)	41.61
NOR expérimental	96.6
NOR calculé	93.2
Indice de réfraction expérimental à 20 °C	1.4329
Indice de réfraction calculée à 20°C	1.4315
Teneur en soufre (ppm)	1.8
Teneur en aromatiques (% poids)	29.28

Nous remarquons que les valeurs des caractéristiques n'ont pas beaucoup changées par rapport à celles de l'essence 7 sauf la teneur en aromatiques qui a légèrement diminuée ainsi que la teneur en soufre qui a diminuée du fait de la diminution du solvant léger qui est le plus soufré. On ne constate aucun changement de l'indice d'octane, on a gardé les mêmes pourcentages du plat format et du MTBE.

La courbe de distillation est représentée par la figure suivante :



L'essence 9 :

Tableau 23 : Composition de l'essence 9

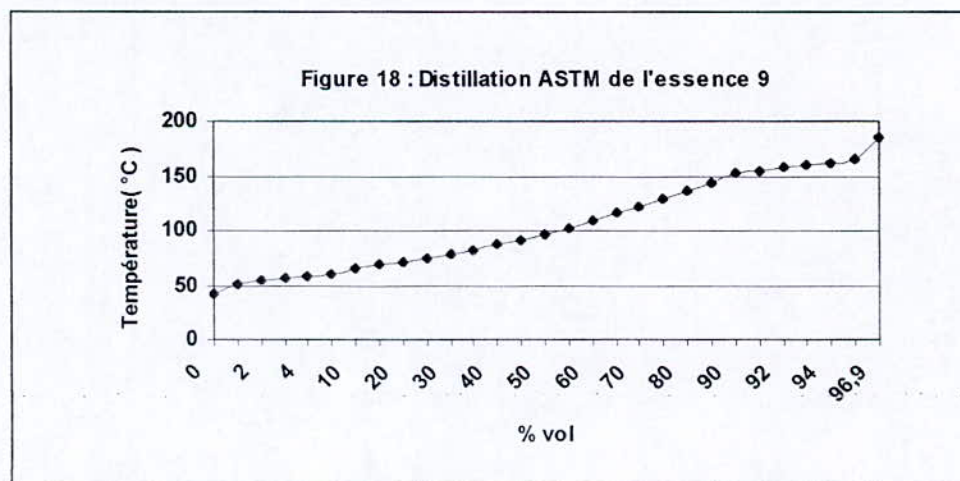
	Platformat (% vol)	Essence SR (% vol)	Solvant léger (% vol)	MTBE (% vol)
Essence 9	70	5	10	15

Tableau 24: Caractéristiques physico-chimiques de l'essence 9

Densité expérimentale à 15 °C	0.7702
Densité calculée à 15 °C	0.7704
TVR expérimentale (kpa)	41.6
TVR calculée (kpa)	35.31
NOR expérimental	97.3
NOR calculé	89.61
Indice de réfraction expérimental à 20 °C	1.4354
Indice de réfraction calculée à 20°C	1.4367
Teneur en soufre (ppm)	2.1
Teneur en aromatiques (% poids)	34.1

Pour cette essence , nous avons obtenus des valeurs plus élevées que celles de l'essence précédente, ce qu'on explique par l'augmentation du pourcentage du platformat de la Raffinerie de Skikda. La pression de vapeur a diminuée qui est une propriété inversement proportionnelle à la densité.

La courbe de distillation est représentée par la figure suivante :



Le tableau suivant récapitule tous les résultats expérimentaux et calculés des essences formulées dans cette première série.

Tableau 25 : Résultats expérimentaux et calculés des essences reformulées de la première série

N° du mélange	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Densité expérimentale à 15 °C	0.7436	0.7426	0.7432	0.7446	0.7424	0.7600	0.7618	0.7615	0.7702
Densité calculée à 15 °C	0.7429	0.7429	0.7430	0.7442	0.7424	0.7600	0.7621	0.7614	0.7704
TVR expérimentale (kpa)	46.9	53.2	51.7	53.3	50.5	50.2	49.4	50.4	41.6
TVR calculée (kpa)	43.31	43.55	44.33	44.50	43.73	41.29	40.71	41.61	35.31
NOR expérimental	88.9	90.3	90	90.5	89.4	97.3	96.6	96.6	97.3
NOR calculé	84.9	86.14	86.24	86.77	85.31	93.78	93.15	93.2	89.61
Indice de réfraction exp à 20 °C	1.4206	1.4169	1.4196	1.4247	1.4188	1.4281	1.4358	1.4329	1.4354
Indice de réfraction calculée à 20°C	1.4219	1.4192	1.4200	1.4209	1.4205	1.4279	1.4318	1.4315	1.4367
Teneur en soufre (ppm)	4.4	4.5	6.5	3.2	5.5	3.8	3.8	1.8	2.1
Teneur en aromatiques (% poids)	14.91	17.98	14.36	14.94	16.47	28.13	32.91	29.28	34.1

Les valeurs obtenues par calcul sont des les normes sauf l'indice d'octane qui n'a pas atteint la valeur minimale exigée (95).

Si on compare ces valeurs à celles déterminées par le calcul, on peut donner plusieurs interprétations :

1- on remarque que les densités mesurées se rapprochent à celles calculées , on a trouvé même des valeurs identiques ; les mélanges 5 et 6. La densité est une propriété additive en pourcentage volumique.

2- pour la pression de vapeur, les valeurs mesurées sont très loin du calcul, de ce fait la pression de vapeur n'est pas probablement une propriété additive en pourcentage volumique.

3- la teneur en soufre est une propriété très importante dans la formulation des essences, elle ne doit pas dépasser 100 ppm mais comme les bases utilisées ne contiennent pratiquement pas de soufre, le problème ne se pose pas pour nos essences.

4- l'indice de réfraction est une propriété proportionnelle à la densité donc il peut confirmer les valeurs expérimentales de la densité. Si on compare les résultats expérimentaux de cette propriété à ceux calculés, on voit qu'il y a un léger écart entre ce qui est mesuré et ce qui est calculé. Cependant, on peut dire que cette propriété est additive en pourcentage volumique puisque ça nous permet d'avoir une première approximation des résultats qu'on obtient de l'expérience.

5- l'indice d'octane déterminé expérimentalement est supérieur à l'indice d'octane calculé, l'écart entre ces deux valeurs est de l'ordre de 3 points. On peut dire que l'indice d'octane n'est pas une propriété additive en volume, mais le calcul est une première indication pour situer les essences avant de procéder à la mesure expérimentale.

III-5-2-Deuxième série de préparations :

Pour cette série nous n'avons utilisés que les bases de la Raffinerie de Skikda avec le MTBE.

Résultats expérimentaux :

L'essence 10 :

Tableau 26 : Composition essence 10

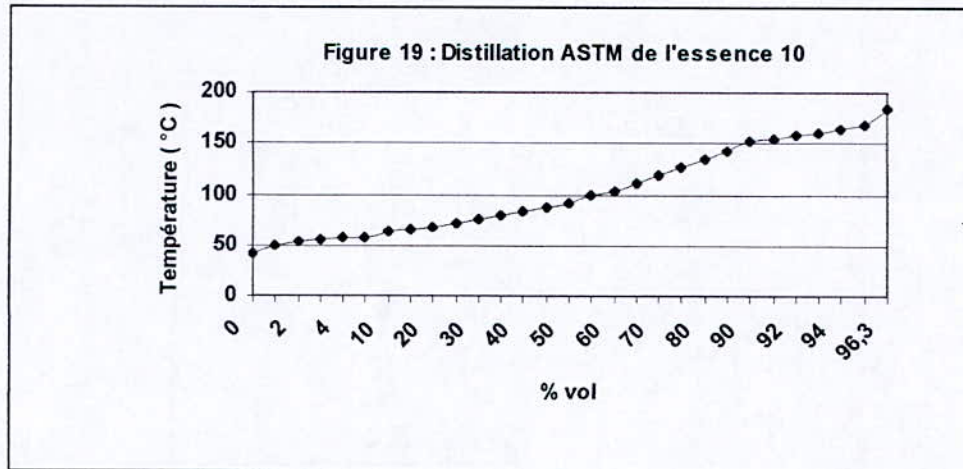
	platformat (% vol)	Isopentane (% vol)	Naphta A (% vol)	MTBE (%vol)
Essence 10	68	3	17	12

Tableau 27 : Caractéristiques physico-chimiques de l'essence 11

Densité expérimentale à 15 °C	0.7592
Densité calculée à 15 °C	0.7666
TVR expérimentale (kPa)	49.9
TVR calculée (kPa)	41.85
NOR expérimental	96.7
NOR calculé	96.82
Indice de réfraction expérimental à 20 °C	1.4080
Teneur en soufre (ppm)	1.2
Teneur en aromatiques (% poids)	28.67

Nous remarquons que la densité mesurée est un peu plus basse que la densité calculée, la pression de vapeur déterminée par calcul est nettement supérieure à celle calculée, la teneur en soufre est faible et celle des aromatiques est moyennement élevée. En ce qui concerne l'indice d'octane, la valeur expérimentale est très proche de la valeur calculée.

La courbe de distillation (figure 19) donne de bons résultats, les points E10, E50, E95, PF des pourcentages volumiques distillés sont dans les limites (voir tableau 36).



L'essence 11 :

Tableau 28 : Composition de l'essence 11

	platformat (% vol)	Isopentane (% vol)	Naphta A (% vol)	MTBE (%vol)
Essence 11	67	3	15	15

Tableau 29 : Caractéristiques physico-chimiques de l'essence 11

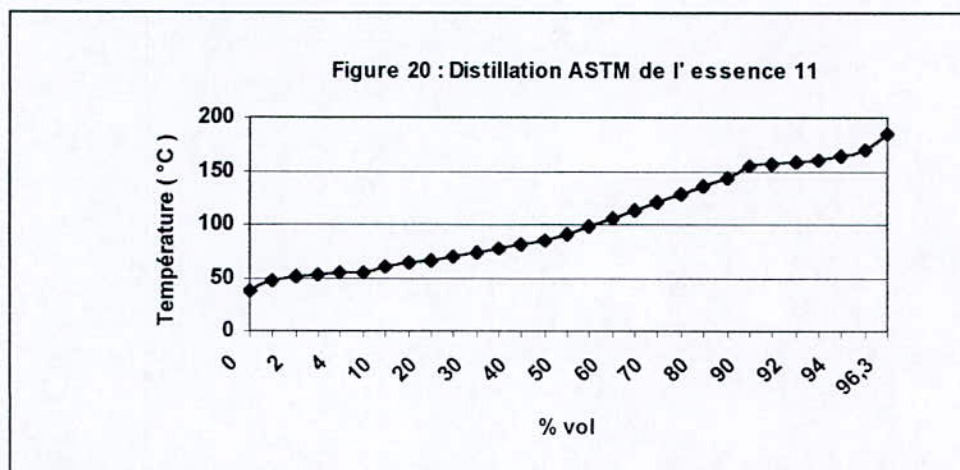
Densité expérimentale à 15 °C	0.7642
Densité calculée à 15 °C	0.7640
TVR expérimentale (kPa)	53
TVR calculée (kPa)	40.47
NOR expérimental	97.7
NOR calculé	94.51
Indice de réfraction expérimental à 20 °C	1.4352
Teneur en soufre (ppm)	1
Teneur en aromatiques (% poids)	23.1

Pour cette essence, la densité mesurée est très proche de la densité calculée et la pression de vapeur mesurée est plus élevée que celle déterminée par calcul. La teneur en soufre est très faible et celle d'aromatiques a diminuée du fait de la diminution de la teneur en platformat.

En augmentant le pourcentage du MTBE et en diminuant celui du platformat, l'indice d'octane augmente, mais celui-ci est supérieur à la valeur calculée.

En ce qui concerne la teneur en aromatiques, on voit que la diminution est importante (5.58 % poids).

La courbe de distillation est représentée ci-dessous et nous avons obtenus les points E10, E50, E95, PF des pourcentages volumiques distillés dans les limites (voir tableau 36).



Le tableau suivant récapitule tous les résultats expérimentaux et calculés des essences formulées dans cette deuxième série.

Tableau 30 : Résultats expérimentaux et calculés des essences reformulées de la deuxième série

N° du mélange	10	11
Densité expérimentale à 15 °C	0.7592	0.7642
Densité calculée à 15 °C	0.7666	0.7640
TVR expérimentale (KPa)	49.9	53
TVR calculée (KPa)	41.85	40.47
NOR expérimental	96.7	97.7
NOR calculé	96.82	94.51
Indice de réfraction expérimental à 20 °C	1.4080	1.4352
Teneur en soufre (ppm)	1.2	1
Teneur en aromatiques (% poids)	28.67	23.1

Les valeurs obtenues par calcul rentrent toutes dans les normes mais l'indice d'octane du mélange 11 est un peu plus bas que la valeur fixée (95). En comparant ces résultats à ceux calculés on peut en tirer ce qui suit :

1- il y a un grand écart entre les pressions de vapeur calculées et mesurées ; on ne pas dire que la pression de vapeur est une propriété additive.

2- on a une légère différence entre les densités du mélange 11, mais pour le mélange 10 la différence est de l'ordre de $2.08.10^{-2}$

3- l'indice d'octane de l'essence 11 dépasse celui de l'essence 10, la diminution du platformat et l'augmentation du MTBE apportent un gain sur l'indice d'octane et diminuent la teneur en aromatiques.

III-5-3-Troisième série de préparations :

Nous avons utilisés le platformat, l'essence SR et le solvant léger de la Raffinerie d'Alger ainsi que les aromatiques lourds et le MTBE de la Raffinerie de Skikda.

Nous voulons avec les aromatiques lourds améliorer le platformat de la Raffinerie d'Alger qui a un indice d'octane inférieur à celui de la Raffinerie de Skikda.

Résultats expérimentaux :

L'essence 12 :

Tableau 31 : Composition de l'essence 12

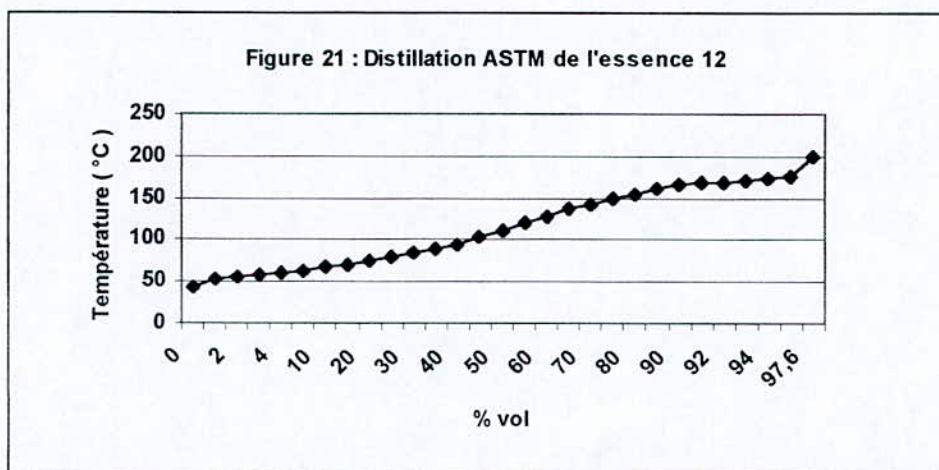
	Platformat (% vol)	Essence SR (% vol)	Solvant léger (% vol)	Aromatiques lourds (% vol)	MTBE (% vol)
Essence 12	70	2	3	10	15

Tableau 32 : Caractéristiques physico-chimiques de l'essence 12

Densité expérimentale à 15 °C	0.7746
Densité calculée à 15 °C	0.7729
TVR expérimentale (kPa)	42
TVR calculée (kPa)	36.44
NOR expérimental	96
NOR calculé	74.80
Indice de réfraction expérimental à 20 °C	1.4392
Indice de réfraction calculé à 20 °C	1.4383
Teneur en soufre (ppm)	3.3
Teneur en aromatiques (% poids)	21.86

D'après ces résultats, la densité mesurée est légèrement supérieure à la densité calculée, la pression de vapeur mesurée est nettement supérieure à celle calculée. L'indice d'octane est de l'ordre de 96, est nettement supérieur à la valeur théorique.

La courbe de distillation est représentée ci-dessous et nous avons obtenus les points E10, E50, E95, PF des pourcentages volumiques distillés dans les limites (voir tableau 36).



L'essence 13 :

Tableau 33 : Composition de l'essence 13

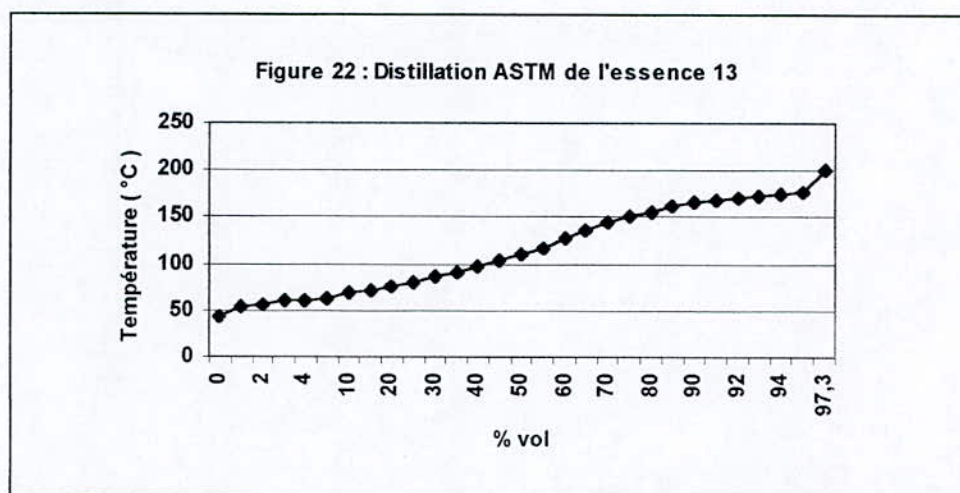
	Platformat (% vol)	Essence SR (% vol)	Solvant léger (% vol)	Aromatiques lourds (% vol)	MTBE (% vol)
Essence 13	66	4	3	12	15

Tableau 34 : Caractéristiques physico-chimiques de l'essence 13

Densité expérimentale à 15 °C	0.7642
Densité calculée à 15 °C	0.7640
TVR expérimentale (kPa)	53
TVR calculée (kPa)	40.47
NOR expérimental	96
NOR calculé	94.51
Indice de réfraction expérimental à 20 °C	1.4352
Teneur en soufre (ppm)	1
Teneur en aromatiques (% poids)	20.2

D'après ces résultats, la densité mesurée est légèrement supérieure à la densité calculée, la pression de vapeur mesurée est nettement supérieure à celle calculée. L'indice d'octane expérimental est plus élevé que l'indice d'octane calculé.

La courbe de distillation est représentée ci-dessous et nous avons obtenus les points E10, E50, E95, PF des pourcentages volumiques distillés dans les limites (voir tableau 36).



Le tableau suivant récapitule tous les résultats expérimentaux et calculés des essences formulées dans cette deuxième série.

Tableau 35 : Résultats expérimentaux et calculés des essences reformulées de la troisième série

N° du mélange	12	13
Densité expérimentale à 15 °C	0.7746	0.7739
Densité calculée à 15 °C	0.7729	0.7725
TVR expérimentale (kPa)	42	43.5
TVR calculée (kPa)	36.44	37.50
NOR expérimental	96	96
NOR calculé	74.80	75.86
Indice de réfraction expérimental à 20 °C	1.4392	1.4360
Indice de réfraction calculé à 20 °C	1.4383	1.4380
Teneur en soufre (ppm)	3.3	3.5
Teneur en aromatiques (% poids)	21.86	20.2

On remarque que les densités sont assez élevées (0.73 à 0.78) et les pressions de vapeur sont relativement faibles.

La caractérisation de ces essences donne les résultats suivants :

- 1- Les densités déterminées par expérience sont légèrement plus élevées que celles déterminées par calcul.
- 2- Les pressions de vapeurs calculées sont moins élevées que les pressions de vapeur mesurées, on a un écart de six kpa.
- 3- Les teneurs en aromatiques et en soufre des deux essences sont très voisines.
- 4- L'indice d'octane est le même pour les deux essences. Avec les aromatiques lourds de la Raffinerie de Skikda on peut améliorer l'indice d'octane du platformat de la Raffinerie d'Alger. de ce fait, il est possible de produire de l'essence sans plomb à la Raffinerie d'Alger sans changer le catalyseur du reforming.

Les courbes de distillation ASTM des toutes les essences sont présentées ci-dessus, on voit qu'elles sont bien tracées ce qui veut dire que la composition des essences est bonne, et nous pouvons le confirmer par les points 10%, 50%, 95% et le point final (PF) des pourcentages volumiques distillés qui sont tous des l'intervalle des limites imposées par les normes.

Les températures de ces points sont données dans le tableau qui suit :

Tableau 36: Températures d'ébullitions aux différents points

Points (% vol)	Limite s (°C)	Essenc e 1	Essenc e 2	Essenc e 3	Essenc e 4	Essenc e 5	Essenc e 6	Essenc e 7	Essenc e 8	Essenc e 9	Essenc e 10	Essenc e 11	Essenc e 12	Essenc e 13
10	70 max.	62.9	61.5	60	61.3	61.1	62.9	61	60.3	65.2	62.4	60.1	66.6	68.2
50	140 max.	93.8	89.5	89	91.7	91.5	86.6	91.8	92	97.1	91.3	91.3	110.6	109.3
95	195 max.	172.4	172.3	176	177.7	173.1	167.8	167.1	168	165.6	168.6	169.2	175.7	176.3
PF	205 max.	186.4	187.3	187	188.4	187.1	181.1	183.5	184.4	185.7	184.2	185.8	198.5	201.1

III-6-COMPARAISON DES ESSENCES FORMULEES AVEC L'ESSENCE SUPER DE LA RAFFINERIE D'ALGER :

Pour mieux concrétiser et valoriser les résultats de cette étude expérimentale, nous avons essayé de comparer les essences reformulées au laboratoire par rapport à l'essence super de la Raffinerie d'Alger, on s'intéressera à toute les caractéristiques déterminées dans cette partie expérimentale.

III-6-1-COMPARAISON DES PRINCIPALES CARACTERISTIQUES :

Nous allons procéder à la comparaison des propriétés suivantes : la densité, la pression de vapeur, la teneur en soufre, l'indice de réfraction, l'indice d'octane et la distillation ASTM.

Tableau 37 : Comparaison des caractéristiques des essences reformulées avec les caractéristiques de l'essence super de la Raffinerie d'Alger

N ° du mélange	Essence super	Essence 1	Essence 2	Essence 3	Essence 4	Essence 5
d_4^{15}	0.7548	0.7436	0.7426	0.7432	0.7446	0.7424
n_D^{20}	1.4365	1.4206	1.4169	1.4196	1.4247	1.4188
TVR (k Pa)	66.3	46.9	53.2	51.7	53.3	50.5
% soufre (ppm)	0.1	4.4	4.5	6.5	3.2	5.5
NOR	96	88.9	90.3	90	90.5	89.4
Distillation ASTM (°C)						
10 (% vol)	57.2	62.9	61.5	60	61.3	61.1
50 (% vol)	109	93.8	89.5	89	91.7	91.5
95 (% vol)	173.7	172.4	172.3	176	177.7	173.1
PF (% vol)	190.4	186.4	187.3	187	188.4	187.1
Résidu (% vol)	1	1	1.1	1.1	1	0.9
Pertes (% vol)	1.3	1.9	2.2	2.7	1.9	2.4

Suite du tableau 37

Essence 6	Essence 7	Essence 8	Essence 9	Essence 10	Essence 11	Essence 12	Essence 13
0.7600	0.7618	0.7615	0.7702	0.7592	0.7642	0.7746	0.7739
1.4281	1.4358	1.4329	1.4358	1.4080	1.4352	1.4392	1.4360
50.2	49.4	50.4	41.6	49.9	53	42	43.5
3.8	3.8	1.8	2.1	1.2	1	3.3	3.5
97.3	96.6	96.6	97.3	96.7	97.7	96	96
62.9	61	60.3	65.2	62.4	60.1	66.6	68.2
86.6	91.8	92	97.1	91.3	91.3	110.6	109.3
167.8	167.1	168	165.6	169.2	169.2	175.7	176.3
181.1	183.5	184.4	185.7	184.2	185.8	198.5	201.1
1.1	1	1	1	1.1	1.1	1	1
2.1	2.3	2.3	1.9	2.3	2.2	1.1	1.3

l'interprétation de ce tableau peut se faire selon chaque propriété :

1-La densité varie de 0.7426 à 0.7746, toutes les valeurs sont dans les normes et si on compare la densité de l'essence super aux densités des essences reformulées, on peut dire qu'elles sont légèrement différentes l'une à l'autre.

2-De même pour l'indice de réfraction, c'est une propriété proportionnelle à la densité.

3-La pression de vapeur est une propriété très importante surtout en temps chaud, elle ne doit pas dépasser 60 kPa. Pour les valeurs du tableau 37, on voit que la pression de vapeur de l'essence super est beaucoup plus élevée que celle des essences reformulées, cependant nous avons pu améliorer cette propriété ce qui nous confirme une autre fois performance des essences reformulées et nous pouvons dire que l'ajout du MTBE a un effet positif sur les caractéristiques des essences.

4-La teneur en soufre est une propriété très demandée mais comme le pétrole Algérien n'est pas pratiquement pas soufré, les essences ne risquent pas de dépasser les limites. Les valeurs déterminées sont très faibles mais supérieures à celle de l'essence super.

5-La distillation ASTM, les températures des différents points des pourcentages volumiques distillés se rapprochent et les pertes sont de l'ordre de 1.1 à 2.7 %vol.

6-L'indice d'octane est une propriété très importante qui doit être de l'ordre de 95, l'essence super un indice d'octane de 96 mais avec une forte teneur en plomb (0.4g/l).

Les essences 1 à 5 ont des indices d'octane inférieurs à 95 à cause du platformat de la Raffinerie d'Alger.

Les essences 6 à 13 ont des indices d'octane qui dépassent la limite (95) et ceci suite à l'utilisation du platformat de la Raffinerie de Skikda.

En comparant nos essences à l'essence super ,on peut dire que mis à part les essences 1 à 5, qu'elles sont meilleures et présentent toutes les caractéristiques internationales.

III-6-2-COMPARAISON DES RESULTATS DE L'ANALYSECHROMATOGRAPHIQUE :

Tableau 38 : Comparaison des essences reformulées à l'essence super

	Essence super	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
% aromatiques	27.49	14.91	17.98	14.36	14.94	16.47	28.13	32.91	29.28	34.1	28.67	23	21.86	20.2

Les résultats du tableau 38 sont dans les normes. La valeur la plus élevée est celle de l'essence 9 qui est très proche de la limite (35 % vol), par contre celle de l'essence 11 est la plus faible.

En moyenne, ces valeurs sont bonnes et on remarque que les essences préparées à partir du platformat de la Raffinerie d'Alger ont des teneurs en aromatiques inférieures à celles préparées à partir du réformat de la Raffinerie de Skikda.

Cela explique l'écart de l'indice d'octane entre les deux bases ; comme les aromatiques ont des indices d'octane assez élevés (annexe 2) et le platformat de la Raffinerie de Skikda est plus riche en aromatiques que le platformat de la Raffinerie d'Alger donc l'indice d'octane du platformat de la Raffinerie de Skikda est plus élevé que l'indice d'octane du platformat de la Raffinerie d'Alger.

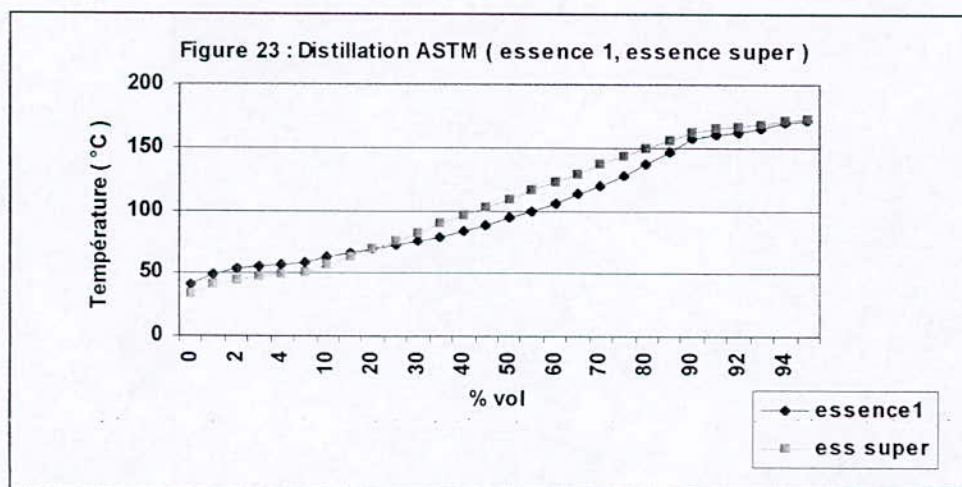
III-5-3-COMPARAISON DES COURBES DE DISTILLATION ASTM :

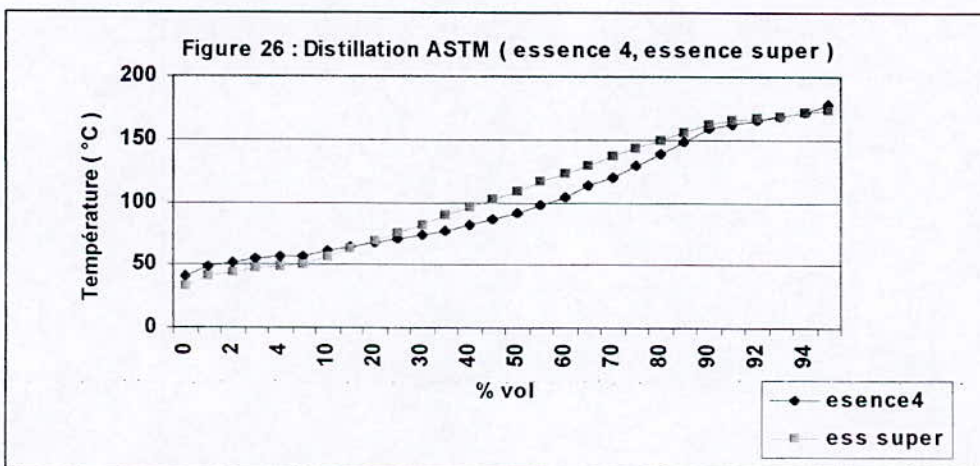
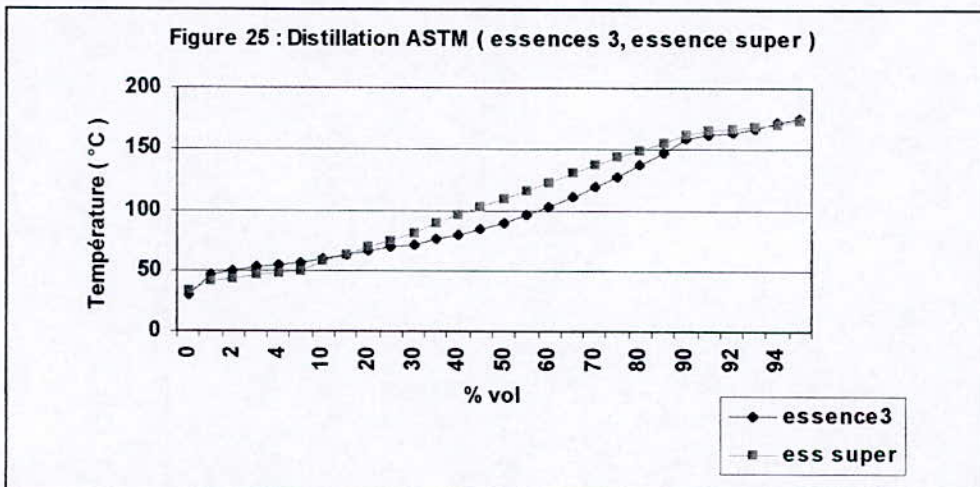
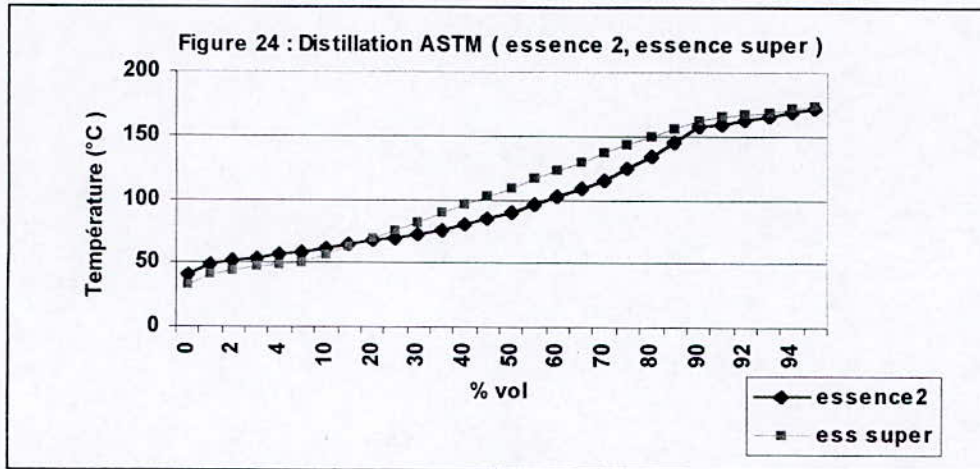
En comparant les courbes de distillations ASTM des essences reformulées avec la courbe de distillation de l'essence super, on peut en tirer les légères différences et en déduire l'effet du MTBE. Les figures ci-dessous illustrent l'écart de température entre les essences reformulées et l'essence super.

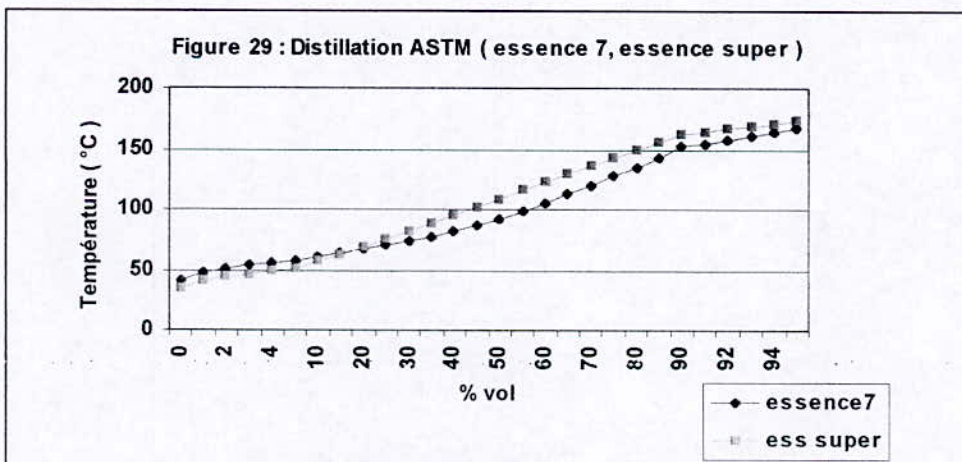
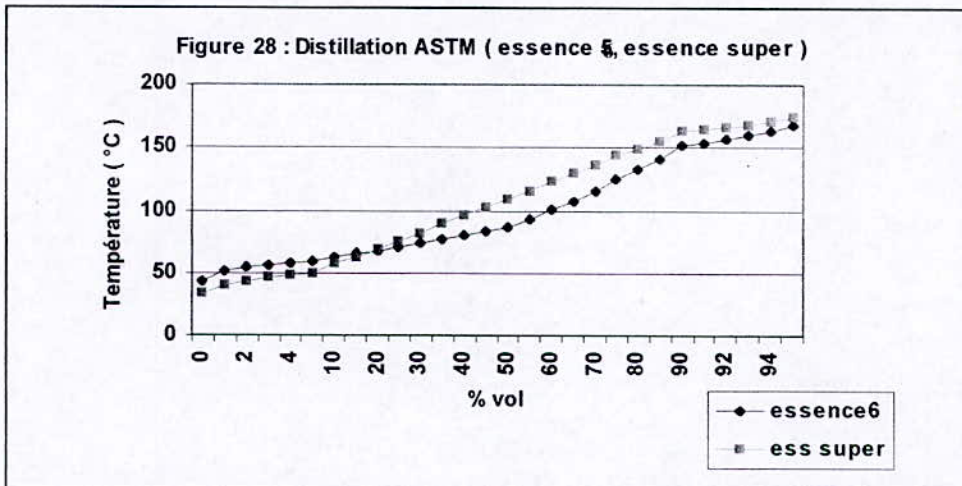
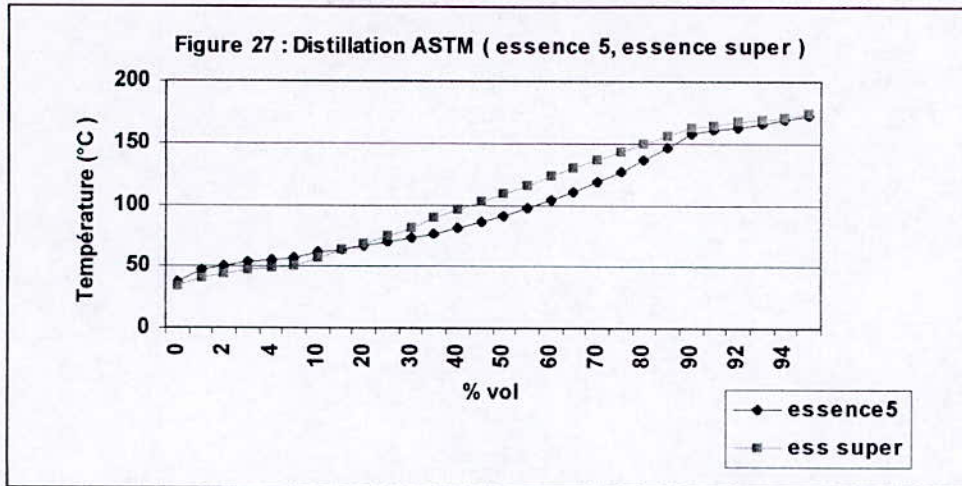
On constate que les points initiaux se rapprochent ainsi que les points finaux, mais au milieu on voit que les températures d'ébullition de l'essence 1 sont légèrement inférieures à celles de l'essence super.

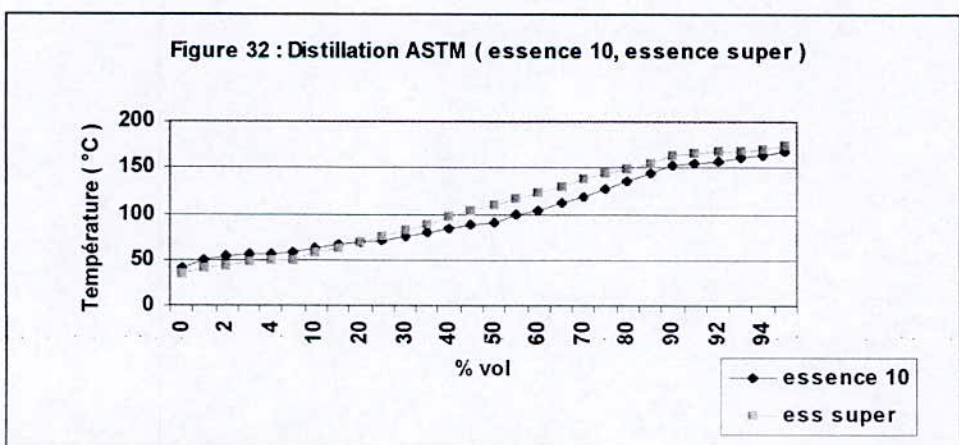
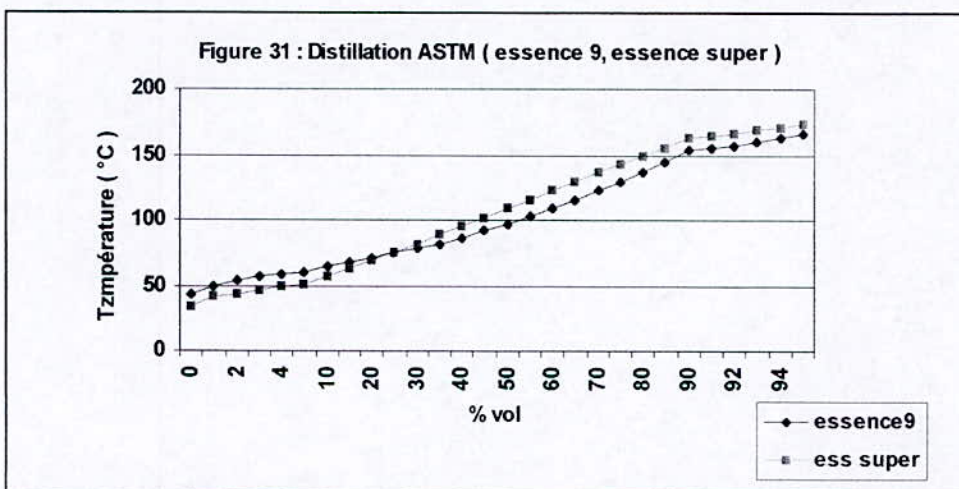
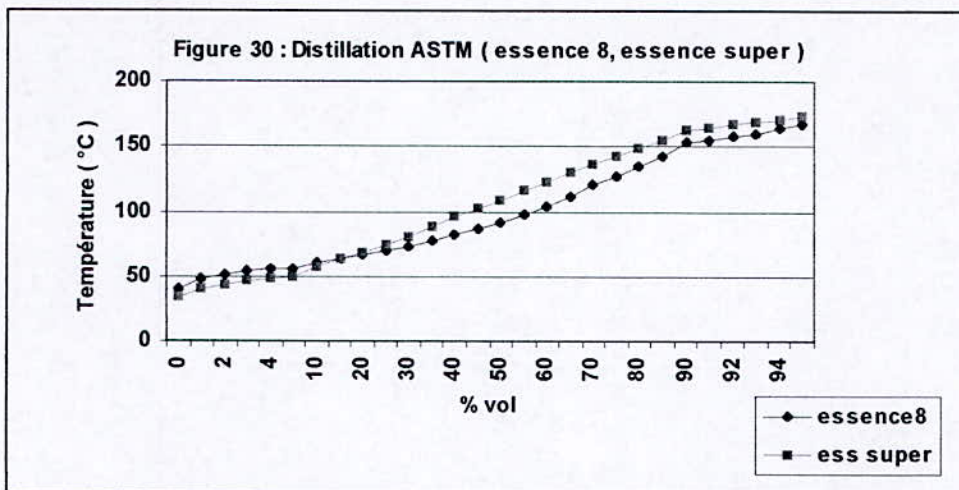
En général, les courbes des essences par rapport à la courbe de l'essence super ont la même allure. Toutes les essences ont des températures moins élevées que celles de l'essence super en milieu des courbes. Donc les essences ont des constituants plus légers que ceux de l'essence super.

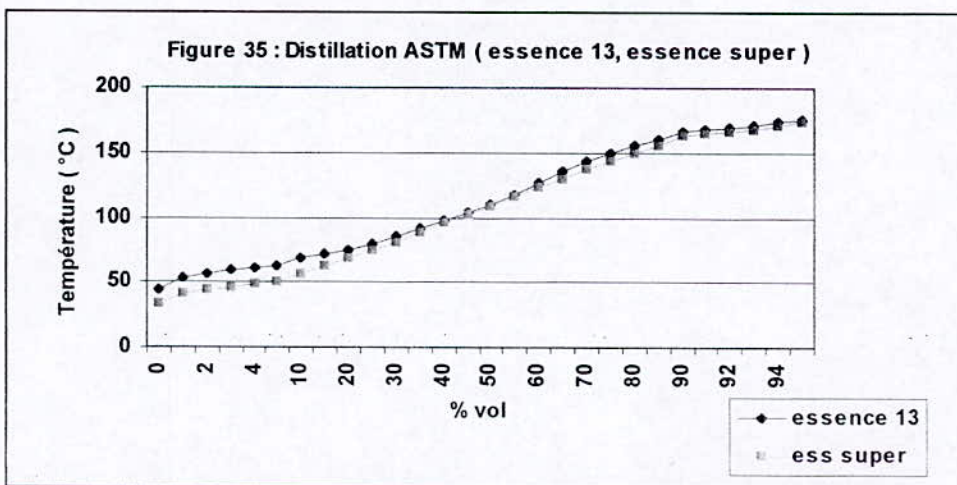
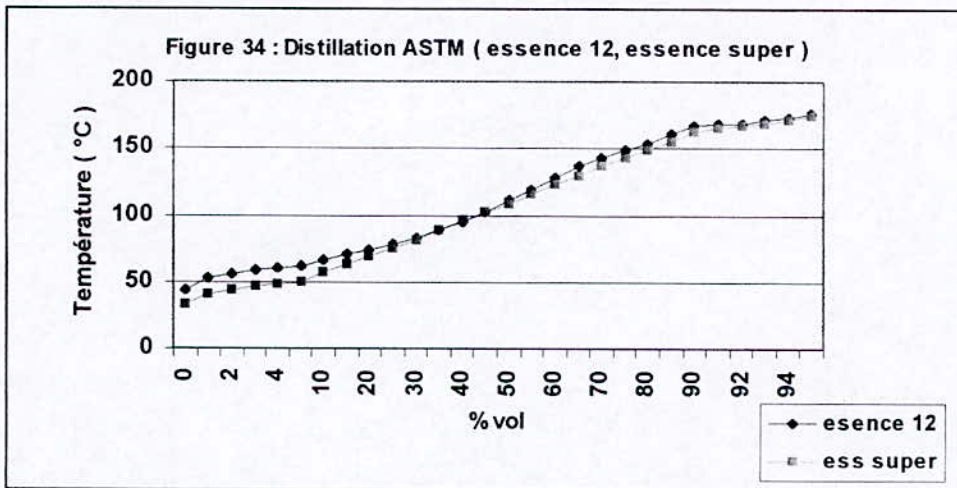
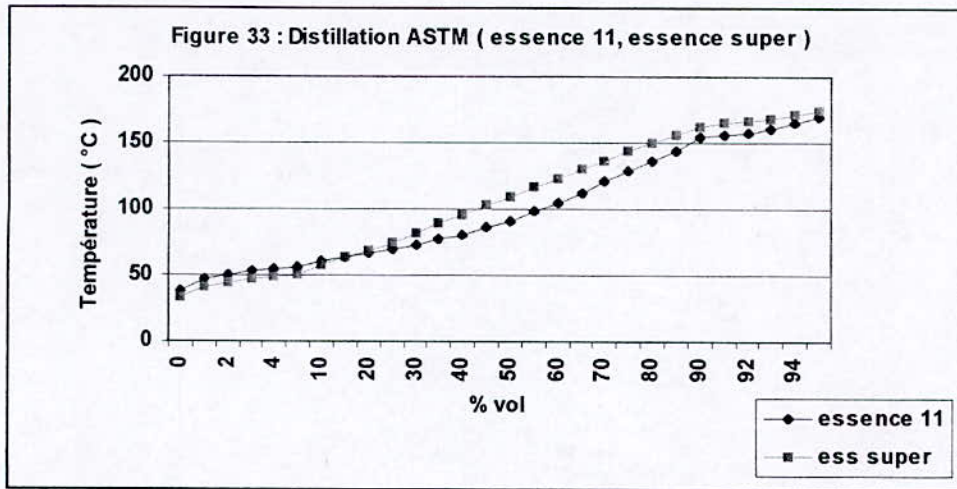
Les figures qui suivent représentent les courbes de distillation des essences comparées à la courbe de distillation de l'essence super.











On voit que pour les dernières figures, les courbes des essences reformulées ainsi que celles de l'essence super sont presque identiques.

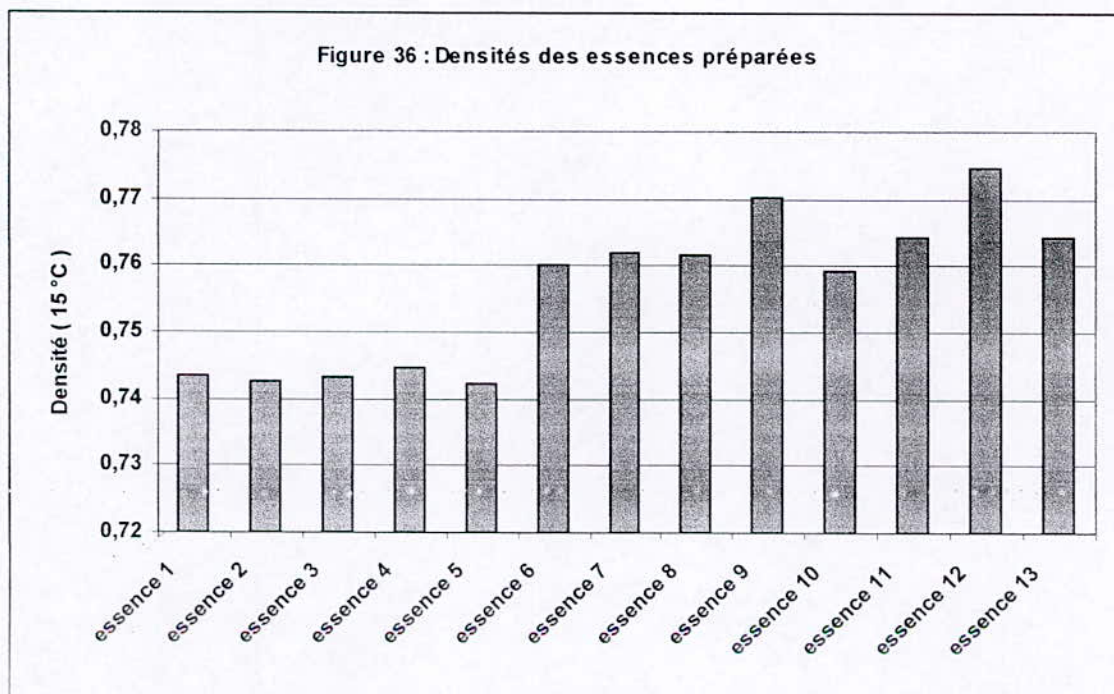
Avec ces différentes interprétations, on peut dire que le platformat de la Raffinerie de Skikda est meilleur que celui de la Raffinerie d'Alger en terme d'indice d'octane. Les essences formulées à partir du platformat de la Raffinerie d'Alger ne sont pas représentatives du moment qu'elles n'ont pas l'indice d'octane exigé dans la norme.

III-7-EVALUATION DES PRINCIPALES PROPRIETES DES ESSENCES FORMULEES :

Pour mieux évaluer les essences préparées au laboratoire, nous avons représenté leurs différentes propriétés sous forme d'histogrammes.

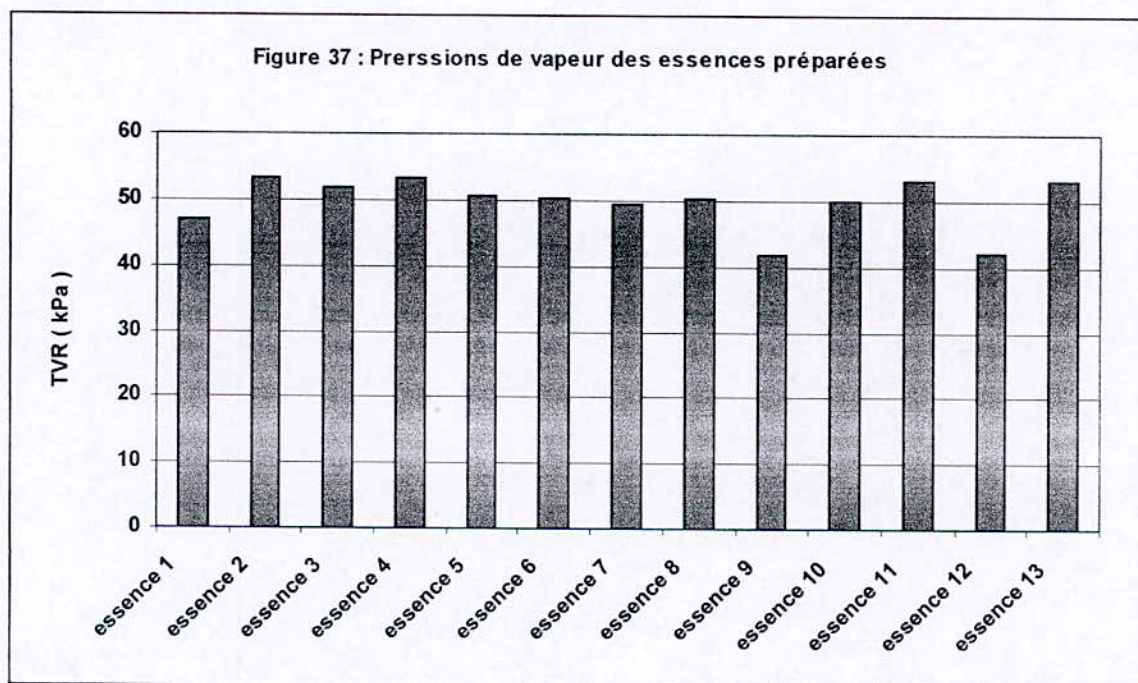
D'après la figure 36, la densité est pratiquement constante (0.74), elle a tendance à augmenter à partir de l'essence 6 et cela du fait de la composition des essences qui contiennent le platformat de la Raffinerie de Skikda (0.794), ce dernier est plus dense que le platformat de la Raffinerie d'Alger (0.7705). A cela on peut ajouter que l'essence 12 a la valeur maximale qui est de l'ordre de 0.7746, celle-ci est très proche de la limite (0.78); chose dû à l'incorporation de 70% de platformat de la Raffinerie de Skikda et 10% d'aromatiques lourds (0.8801).

A cette contrainte, il faut bien choisir les proportions de chaque base, notons que le MTBE a une densité moyenne (0.7431).



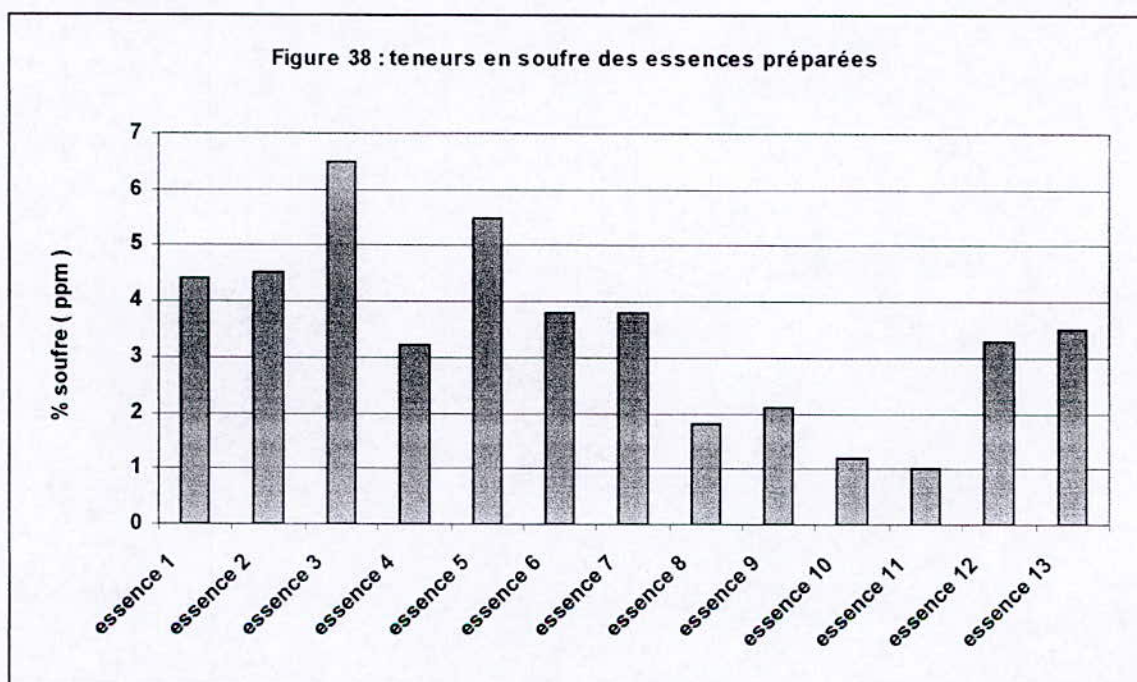
En ce qui concerne la pression de vapeur qui est une propriété relative à la densité, elle est inversement proportionnelle à la densité. La figure qui suit montre les légères variations de cette propriété d'une essence à une autre. Toutes les valeurs sont acceptables du moment qu'elles ne dépassent pas la limite (60 kPa), elles sont comprises entre 41.6 et 53.3 kPa.

En ce sens, on peut dire que formulations préparées sont satisfaisantes



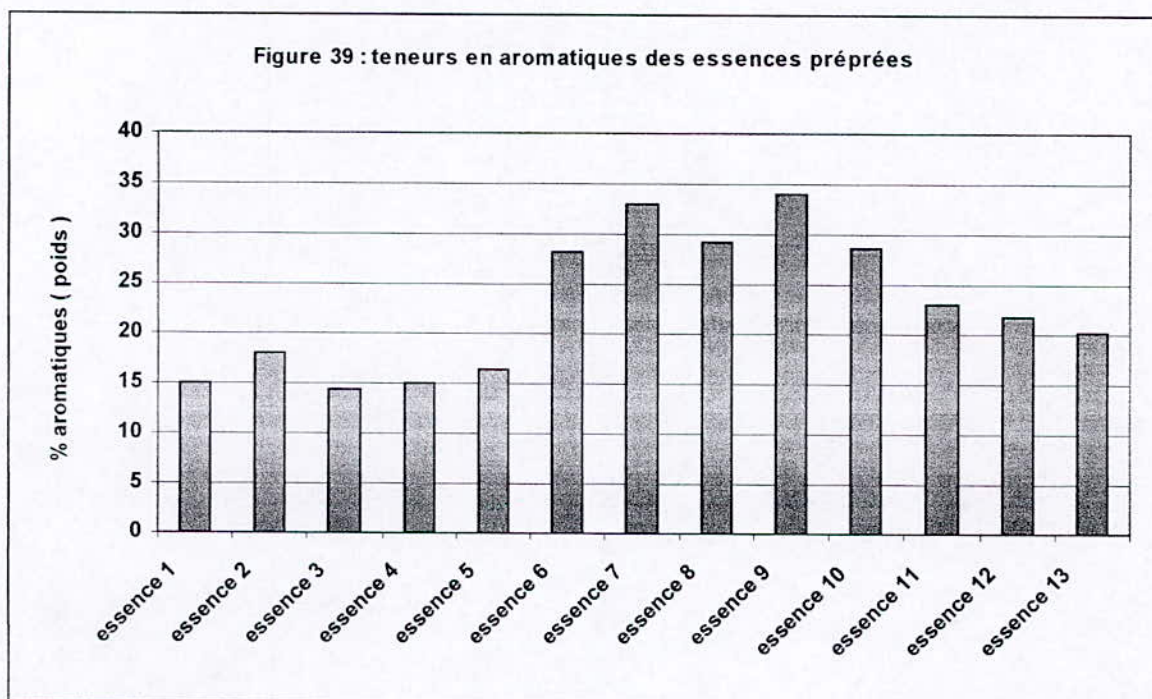
Actuellement la teneur en soufre est limitée à 100 ppm. Si nous la comparons aux valeurs correspondantes à nos essences, on peut dire qu'elles sont négligeables. Les valeurs obtenues sont comprises entre 1 et 6.5 ppm, les plus élevées sont à l'origine du solvant léger qui est la base la plus soufrée.

De ce fait, nous n'avons aucune contrainte vis-à-vis la teneur en soufre ce qui facilite le travail.



Les nouvelles normes sont très strictes en ce qui concerne la teneur en aromatiques dans les essences, cette dernière ne doit pas dépasser 35% en poids.

La figure ci-après illustre l'évolution de cette propriété pour les essences préparées, elle est légèrement variables pour les cinq premières essences (14 à 18 %) puis elle tendance à augmenter progressivement jusqu'à atteindre la valeur de 34.1 pour diminuer et elle arrive à 20.2% pour la dernière essence. Cela s'explique par l'utilisation de platformat différent dont l'un est plus riche en aromatiques qui est celui de la Raffinerie de Skikda, donc la variation de la teneur en aromatiques dépend du platformat utilisé pour la préparation des essences.

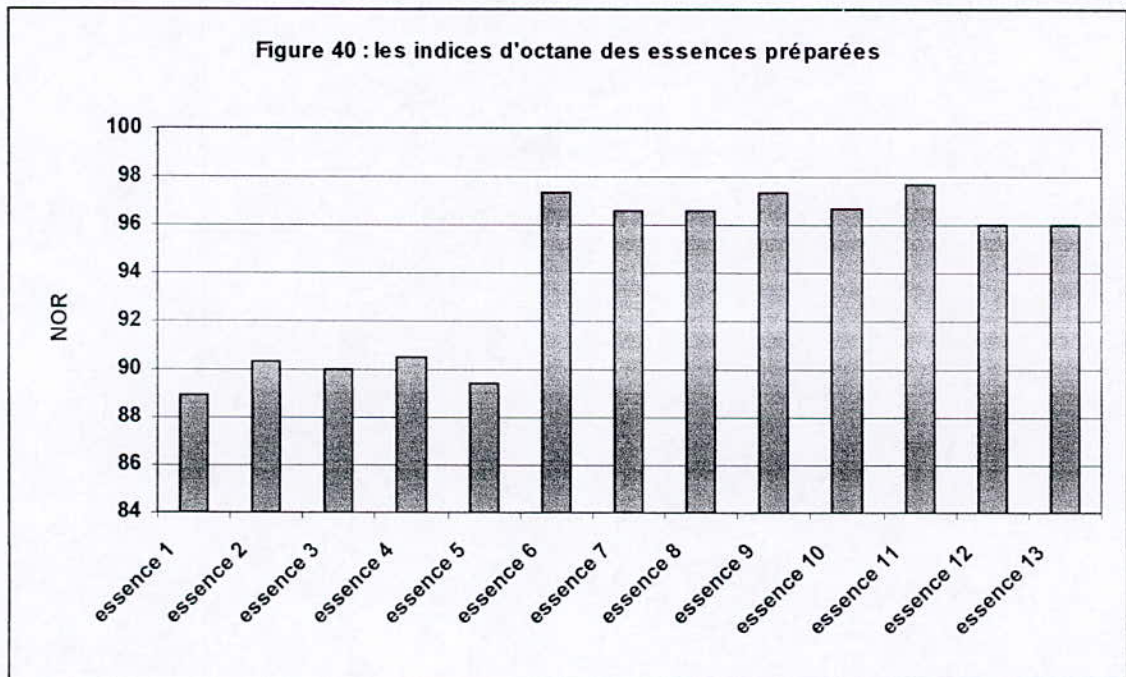


Le critère le plus important qui permet de valoriser les essences est l'indice d'octane, ce dernier est une propriété très recherchée par les raffineurs.

Cependant, l'une des méthodes les plus répandues pour vaincre cette nécessité est l'incorporation du MTBE dans les essences dont il fait l'objet de notre travail.

Les essences préparées ne semblent pas toutes satisfaire cette propriété représentée par la figure 40, on voit que les cinq premières essences ont des indices d'octane inférieurs à ce qui est mentionné dans la réglementation, mais sinon pour les autres essences, le seuil a été dépassé de 1 à 2 points.

L'explication à cet effet est que le platformat de la Raffinerie d'Alger a un indice d'octane plus faible que celui de la Raffinerie de Skikda et on ne peut l'utiliser que par l'ajout d'isopentane et des aromatiques lourds de la Raffinerie de Skikda qui peuvent l'améliorer (essences 12 et 13).



CONCLUSION

Dans cette étude, nous avons essayés de formuler des essences à partir des bases disponibles au niveau des raffineries d'Alger et de Skikda. Cependant, nous avons substituer le plomb par le MTBE en prenant en considération les différentes contraintes dont la plus importante est l'indice d'octane.

Ce travail a été réalisé dans la perspective de trouver une formule qui nous permettra de produire des essences sans plomb, respectant les nouvelles spécifications internationales afin de prendre part dans le marché international, ainsi que la protection de l'environnement surtout que notre parc automobile est en progressive extension.

De ce fait, nous avons procédé à la caractérisation des bases échantillonnées au niveau des deux Raffineries et les essences préparées au laboratoire. Cela nous a permis d'évaluer les résultats obtenus et de comparer des essences préparées à l'essences super vendue au niveau des stations NAFTAL.

En terme de conclusion et après avoir apporté toutes les critiques des résultats expérimentaux, nous pouvons résumer la finalité du travail en ce qui suit :

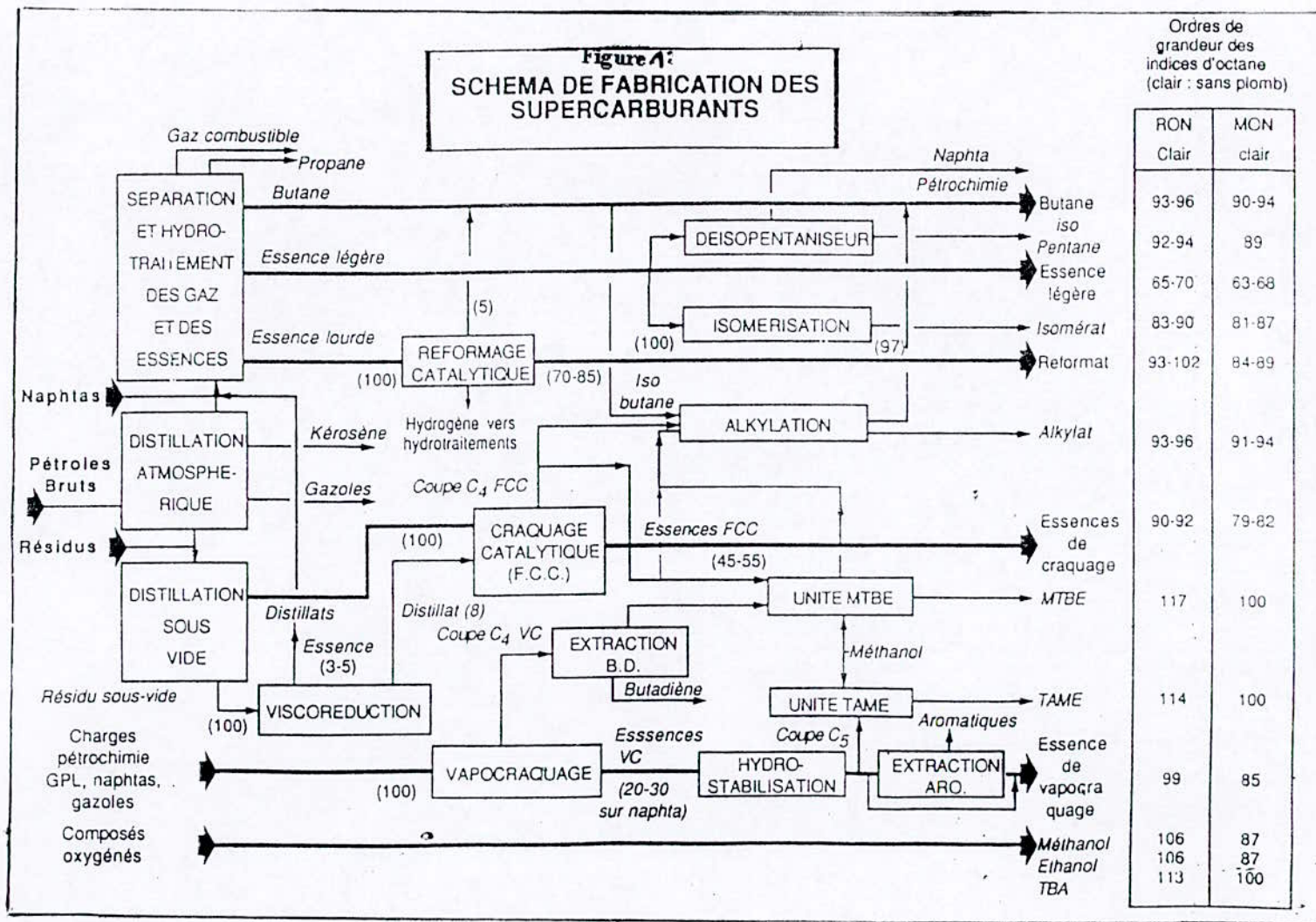
Contrairement au platformat de la Raffinerie de Skikda, le platformat de la Raffinerie d'Alger ne présente pas une bonne contribution à la formulation une essence répondant aux exigences de l'indice d'octane. Pour vaincre ce déficit, on doit augmenter la sévérité du reforming ou encore utiliser comme base l'isopentane et les aromatiques lourds de la Raffinerie de Skikda. L'ajout du MTBE dans la formulation des essences permet d'augmenter l'indice d'octane et de diluer les aromatiques.

Avec les bases disponibles au niveau de nos Raffineries, on peut produire une essence qui répond à toutes les normes sans avoir beaucoup de contraintes. La densité, la teneur en soufre et l'indice d'octane ne causent pas de problèmes, mais il faut porter une attention particulière à la teneur en aromatiques qui est limitée à 35% en poids.

Toutefois, la suppression du plomb est une initiative qu'on peut facilement mettre en application au sein de nos Raffineries.

Enfin, nous pensons que ce travail peut être un suivi d'une autre recherche approfondie qui portera sur la préparations de plusieurs mélanges en utilisant le MTBE et l'éthanol, et aussi sur la détermination de l'indice d'octane par la chromatographie en phase gazeuse, à partir d'une banque de données des indices d'octane des différents constituants hydrocarbonés et cela pour s'en passer du moteur CFR.

ANNEXES



ANNEXE I

ANNEXE 2

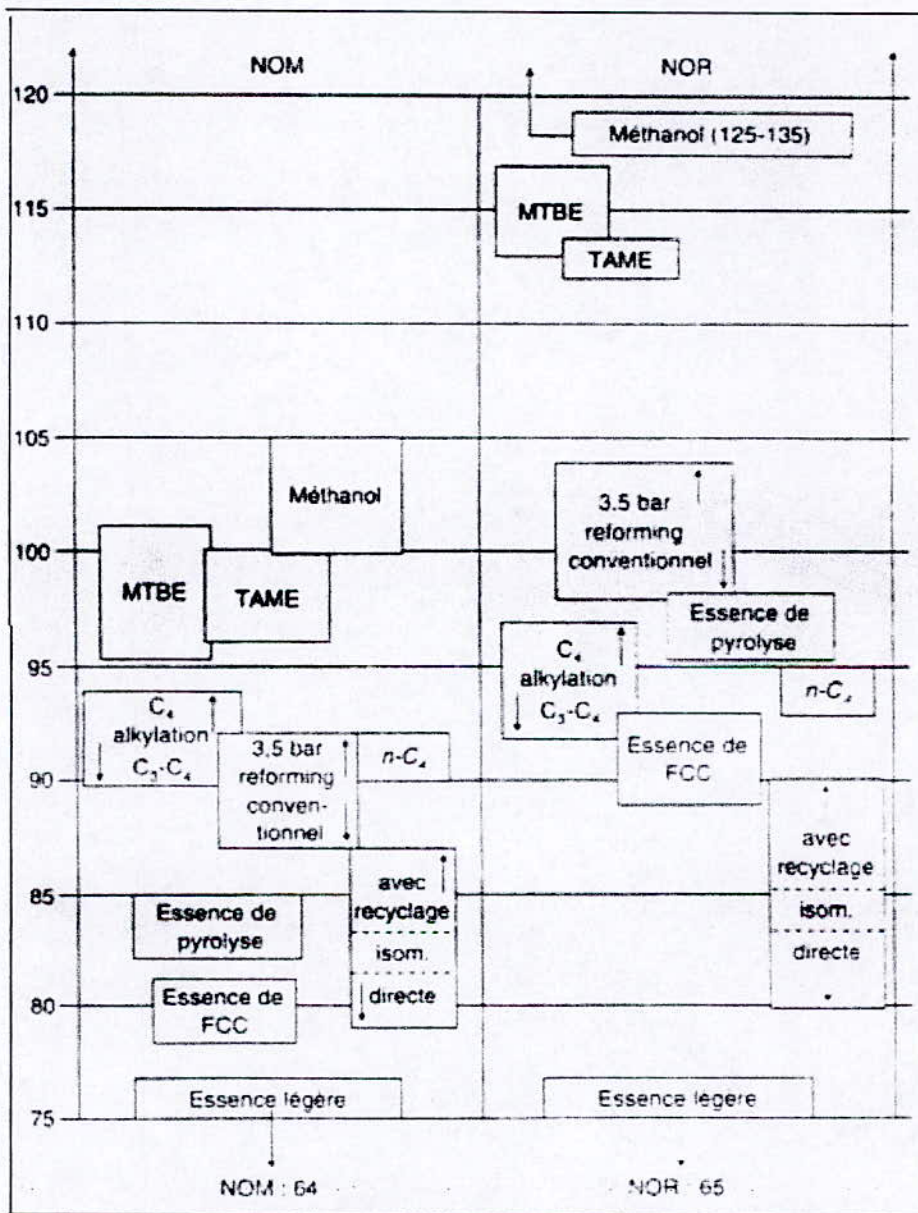


Figure 2 : Indices d'octane des constituants du pool essence

INDICES D'OCTANE RON ET MON D'HYDROCARBURES PURS

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

INDICES D'OCTANE RON ET MON D'HYDROCARBURES PURS (suite)

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

(à suivre)

INDICES D'OCTANE RON ET MON D'HYDROCARBURES PURS (suite)

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

INDICES D'OCTANE RON ET MON D'HYDROCARBURES PURS (suite et fin)

HYDROCARBURE	RON	MON
AROMATIQUES (suite)		
Diméthyl-1,2 éthyl-3 benzène	104,4	91,9
Diméthyl-1,3 éthyl-4 benzène	106	95,9
Diméthyl-1,3 éthyl-5 benzène	114,8	102,5
Diméthyl-1,4 éthyl-2 benzène	106	96
Tetraméthyl-1,2,3,4 benzène	105,3	100,3
Tetraméthyl-1,2,3,5 benzène	—	102,5
Indane	103,5	89,8

Sources :

ROSE J.W., COOPER J.R., publié par the British National Committee of the World Conference, distribué par Scottish Academic Press, 1977.

ASTM, *Knocking Characteristics of Pure Hydrocarbons*, 1958.

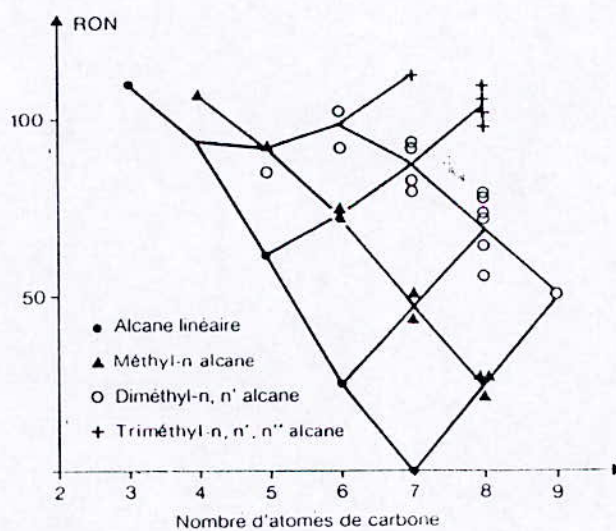


Figure 3.82. RON DES PARAFFINES
Variation avec la longueur des chaînes carbonées et le degré de ramification

ANNEXE 3

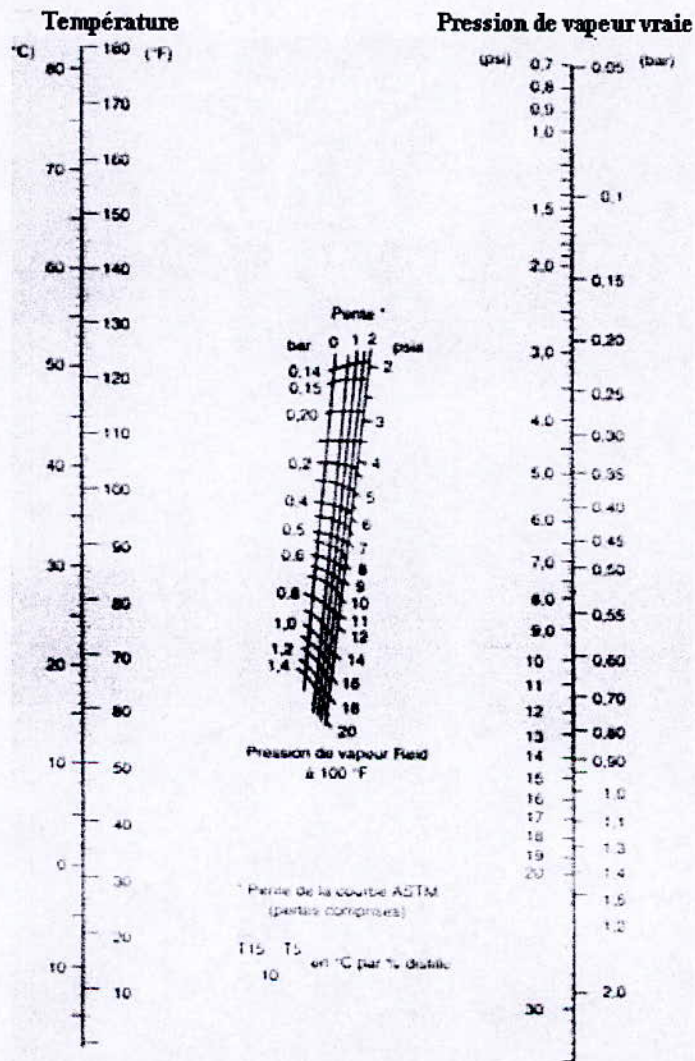


Figure 3 : Corrélation entre pression de vapeur Reid (PVR) et pression de vapeur vraie (PVV)

ANNEXE 4

MOTEUR CFR : (ASTM D 2699)

La mesure des indice d'octane s'effectue au moyen d'un moteur de référence appelé CFR (Cooperative Fuel Research), en souvenir du groupe de travail constitué en 1928 aux Etats-Unis pour standardiser les méthodes de caractérisation des carburants.

Le moteur CFR est monocyclique et présente une structure très robuste afin de résister sans incident à un cliquetis prolongé ; il fonctionne à pleine admission et à faible régime de rotation. Le taux de compression variable peut être réglé en marche en déplaçant verticalement le cylindre par un ensemble manivelle-crémaille. Il existe également un dispositif de réglage de la richesse, consistant à faire varier le niveau de carburant dans la cuve du carburateur.

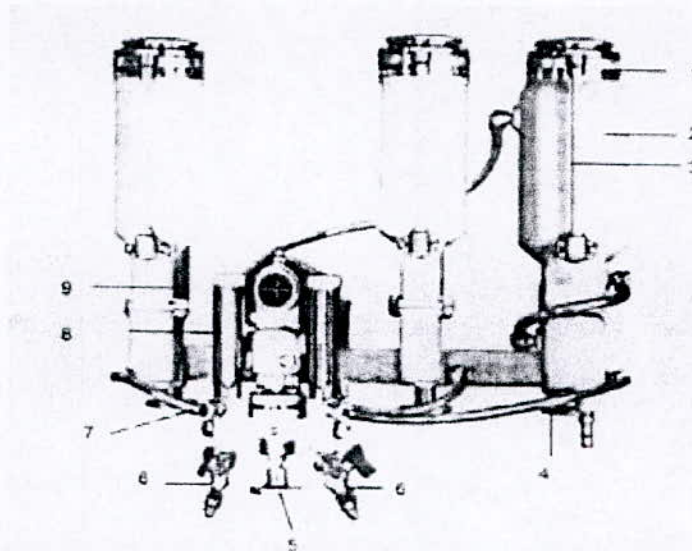


Figure 4: Système d'alimentation du moteur CFR.(Source: ASTM)

- 1 Collier permettant d'afficher l'indice d'octane de référence
- 2 Cuve de carbureur
- 3 Idicateur du niveau de carburant dans la cuve
- 4 Bouton de réglage du niveau
- 5 Robinet multi-voies
- 6 Robinets de vidange
- 7 Canalistion de liaison
- 8 Indicateur du niveau de carburant et de richesse
- 9 Orifice d'admission d'air

Le principe de la méthode consiste à augmenter progressivement le taux de compression du moteur CFR jusqu'à l'obtention d'une intensité « standard » de cliquetis repérée par un détecteur de pression implanté dans la chambre de combustion. Le taux de compression critique ainsi enregistré est encadré par deux valeurs relevées avec deux systèmes binaires heptane-isooctane. Pour chaque opération, la richesse adoptée est celle qui correspond à la plus forte tendance au cliquetis. L'indice d'octane est calculé par interpolation linéaire en déterminant le mélange primaire de référence présentant exactement le même comportement que le carburant testé.

Exemple de détermination de l'indice d'octane par le moteur CFR:

Pour la mesure de l'indice d'octane on utilise 500 cm³.

L'indice d'octane de l'échantillon : 55 avec un taux de compression de 0.494

A partir de ce taux on mesure l'indice d'octane de deux étalons.

Le premier étalon d'indice d'octane de 90 est constitué de 450 cm³ d'isooctane et 50 cm³ d'heptane.

Le deuxième étalon d'indice d'octane de 88 est constitué de 440 cm³ d'isooctane et 60 cm³ d'heptane.

Les résultats obtenus sont :

	L'indice d'octane NOR
L'échantillon	55
Premier étalon	43
Deuxième étalon	65

On procède aux calculs suivants :

$$65 - 55 = 10$$

$$55 - 43 = 12$$

$$10 + 12 = 22$$

$$\text{NOR} = (10^R \cdot 2/22) + 88^R \Rightarrow$$

NOR = 88.9

R : on prend les valeurs de l'étalon qui donne l'indice d'octane le plus élevé (65 > 43 d'ou prend les valeurs 10 et 88 du deuxième étalon)

ANNEXE 5

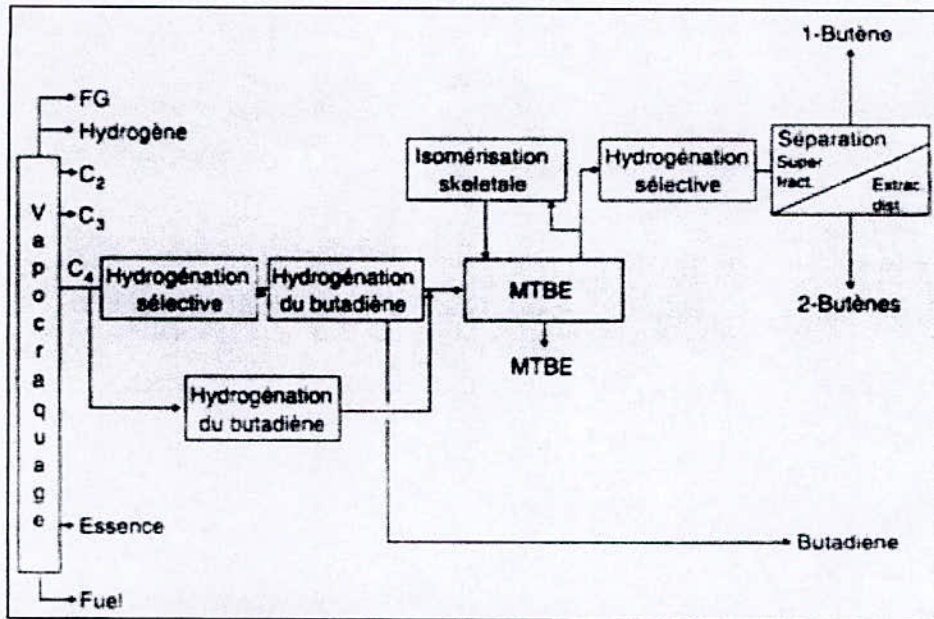


Figure 5 : Valorisation de la coupe C4 de vapocraquage

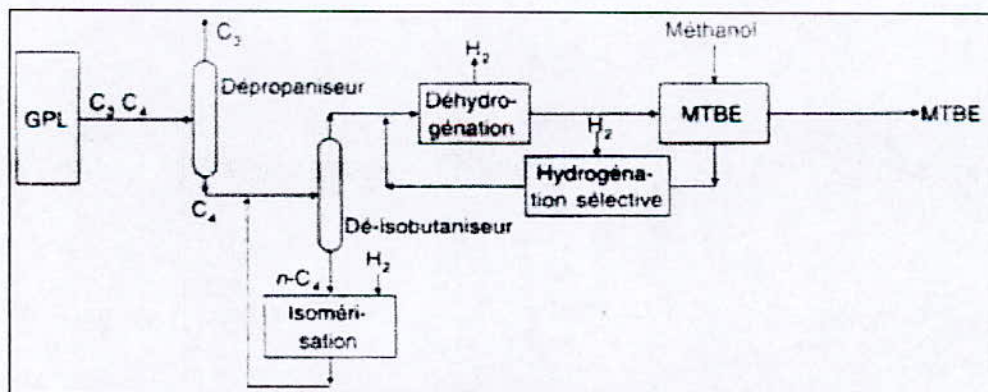


Figure 6 : Valorisation des gaz associés au gaz naturel

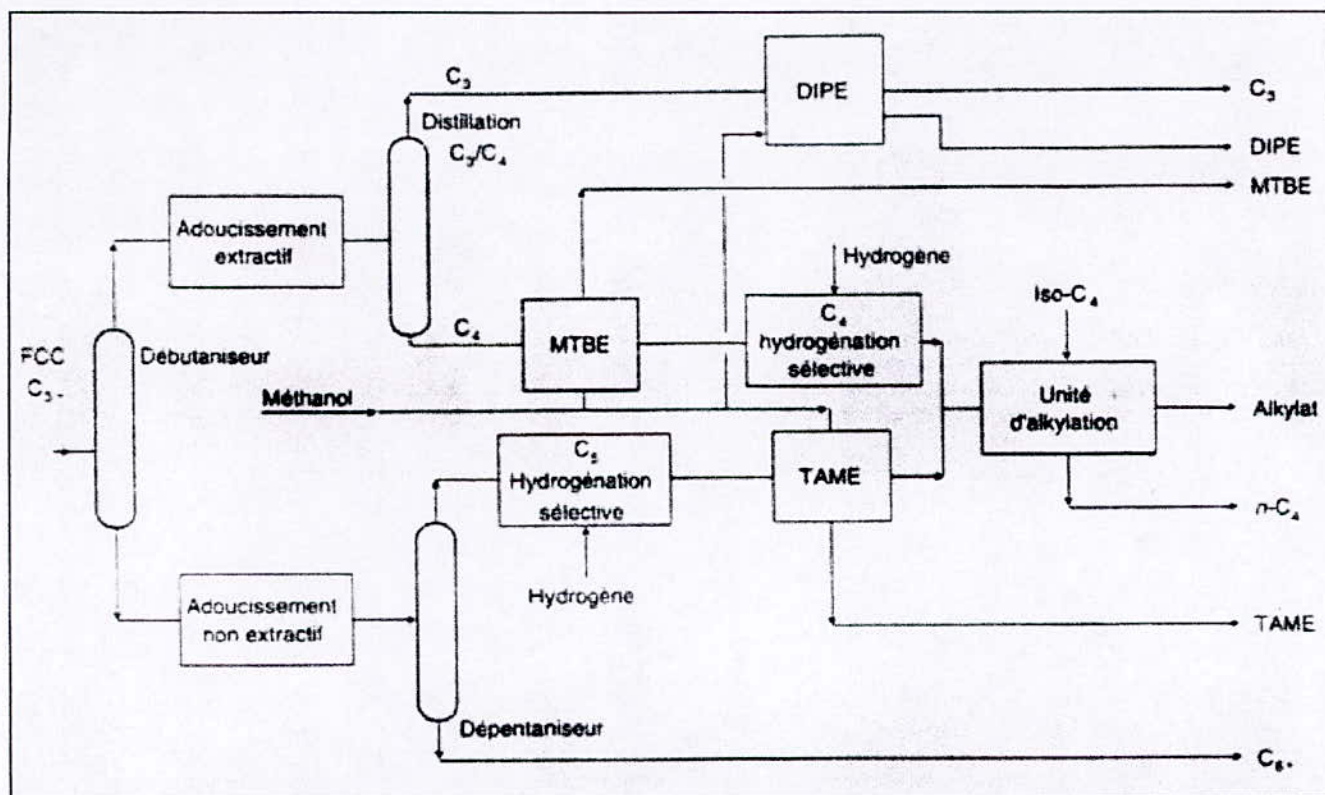


Figure 7 : Valorisation des coupes C3, C4 et C5 de FCC

ANNEXE 6

TABLEAU RECAPITULATIF DES PROPRIETES UTILISEES :

Caractéristiques	Méthodes
Densité à 15 °C	NF T 60-101
Indice de réfraction à 20 °C	ASTM 1218
PVR (kPa)	NF M 07-007
Distillation ASTM	NF M 07-002
Indice d'octane	NF EN 25164
Teneur en soufre	NF T 60-142
Corrosion à la lame de cuivre	NF M 07-015
Teneur en plomb	NF M 07-043
Teneur en aromatiques	NF M 07-024
Point d'aniline	NF M 07-012

ANNEXE 7

LA DENSITE :

Cette propriété est une caractéristique élémentaire pour la caractérisation des produits pétroliers. On utilise un densimètre électronique qui comporte une cellule en verre sous forme de U baignant dans de l'eau, à l'aide d'une seringue on injecte l'échantillon et lit la valeur signalée après stabilisation.

L'INDICE DE REFRACTION :

La détermination de cette caractéristique s'effectue au moyen d'un réfractomètre ABBE à 20 °C, il est proportionnel à la densité.

LE POINT D'ANILINE :

Le point d'aniline est la température de solubilité. Cette propriété caractérise la teneur en aromatiques, le point d'aniline est d'autant plus élevé que cette teneur est faible. La détermination de cette caractéristique s'effectue par un détecteur automatique dans lequel on introduit 10 ml d'aniline et 10 ml d'échantillon, et on lit la température sur le thermomètre.

LA PRESSION DE VAPEUR :

La norme NF M 07-007 est une procédure qui consiste à mesurer la pression relative développée par les vapeurs issues d'un échantillon de carburant disposé dans une enceinte métallique à une température de 37.8 °C. Cette technique utilise un appareil automatique qui donne les valeurs de la pression de vapeur par différentes méthodes.

LA TENEUR EN SOUFRE :

L'ASTM D 5453 (NF T 60-142) est utilisée pour la détermination du soufre total dans les hydrocarbures à l'état liquide entre 25 à 400 °C. L'appareil utilisé pour la mesure de la teneur en soufre est automatique, le nettoyage de l'appareil, l'injection des échantillons se font automatiquement. Cet appareil détermine les teneurs en soufre faibles par l'UV et il est accompagné d'un logiciel qui donne les résultats en pourcentage massique.

LA CORROSION A LA LAME DE CUIVRE :

Cette méthode permet de déceler les composés corrosifs dans les produits pétroliers. Une lame de cuivre est trempée deux fois dans l'acétone pour la purifier et la sécher et cela après l'avoir nettoyée. La lame est mise par la suite dans un tube à essai rempli de l'échantillon, ce dernier est placé dans une bombe fermée et introduite dans un bain thermostaté (100 °C). Après deux heures, on retire la lame de cuivre et la comparer avec les lames de référence.

LA DISTILLATION ASTM :

La courbe de distillation représente l'évolution de la fraction distillée en volume, à pression atmosphérique, en fonction de la température dans un appareil approprié (NF M 07-002).

Une prise d'essai de 100 ml est distillée dans un ballon approprié, on distille en recueillant des fractions de 5% tout en notant la température.

Cette méthode s'effectue par un appareil automatique normalisé selon les normes.

CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE SUR COLONNE CAPILLAIRE (CPGC) :

La chromatographie en phase gazeuse est une méthode physico-chimique de séparation. Elle utilise, comme l'indique son nom, une phase mobile gazeuse. Les échanges ont lieu entre ce gaz et un solide immobile qui n'a, le plus souvent, d'autre rôle que de servir de support à un liquide qui l'imprègne et constitue la véritable phase fixe.

Les constituants du mélange à séparer se partagent entre le gaz vecteur et le liquide dans lequel ils se dissolvent au niveau de chaque grain et l'on a donc, dans ce cas, une résolution basée sur l'équilibre de partage liquide-gaz. Plus rarement, on fait appel à des équilibres d'adsorption gaz-solide: la phase fixe est alors un solide poreux tel que l'alumine ou le carbone activé. La phase mobile traversant en continu la phase stationnaire, elle est analysée en continu par un détecteur à la sortie de la colonne qui révèle la présence de substances différentes du gaz vecteur. De plus, il est relié à un enregistreur qui traduit sous la forme de chromatogramme les informations reçues du détecteur.

Conditions opératoires.

L'appareillage :

Un chromatographe en phase vapeur se compose schématiquement d'une colonne dont la température est soigneusement contrôlée, car les propriétés physiques des gaz varient rapidement avec la température, précédée d'un dispositif d'injection des échantillons et suivie d'un détecteur permettant de repérer la sortie des fractions.

Les colonnes capillaires ont des longueurs variant de 25 à 50 m, allant même jusqu'à 150 m pour un diamètre intérieur de 0,2 à 0,3 mm.

La phase fixe en est la paroi recouverte d'un film de liquide. L'efficacité de ces colonnes est de plusieurs dizaines de milliers de plateaux théoriques. Elles travaillent rapidement, séparant un ou deux constituants à la minute; de plus, elles permettent la détection d'une centaine de composants dans un arôme naturel. Mais la quantité de liquide qu'on peut injecter est très faible (une fraction de microlitre) et la dilution, à la sortie, très grande.

Cette méthode est rapide et présente une grande souplesse, car de nombreux facteurs peuvent être optimisés pour améliorer la séparation. De plus, elle s'applique à presque toutes les substances gazeuses, liquides ou solides (vaporisables) à la température ambiante.

Enfin, c'est une méthode qualitative et quantitative. Les substances sont séparés et sortent de la colonne avec le gaz vecteur par ordre de temps de rétention de chaque composé puis passe dans le détecteur FID.

Cet appareil est accompagné d'un logiciel (CARBURANE) qui identifie les pics et donne le constituant correspondant à chaque type et son pourcentage en poids, il permet de donner la teneur de chaque famille (n-paraffines, isoparaffines, naphènes, aromatiques) d'hydrocarbure et avec une grande précision.

Il fonctionne à une pression de 22.8 psi, le gaz vecteur est l'hélium.

ANNEXE 8

COMPOSITION DES DIFFERENTES ESSENCES PRAPAREES

1-Première série de préparations :

Tableau 1 : Compositions des mélanges préparés

N° du mélange	platformat (% vol)	Essence SR (% vol)	Solvant léger (% vol)	MTBE (% vol)
1	60	10	20	10
2	56	9	20	15
3	58	10	18	14
4	60	10	16	14
5	58	10	20	12
6	60	10	10	20
7	65	11	90	15
8	65	12	80	15
9	70	5	10	15

2-Deuxième série de préparations :

Tableau 2 : Compositions des mélanges préparés

N° du mélange	platformat (% vol)	Isopentane (% vol)	Naphta A 5 % vol)	MTBE (%vol)
Essence 10	68	3	17	15
Essence 11	67	3	15	15

3- Troisième série de préparation :

Tableau 3 : Compositions des mélanges préparés

	Platformat (% vol)	Essence SR (% vol)	Solvant léger (% vol)	Aromatiques lourds (% vol)	MTBE (% vol)
Essence 12	70	2	3	10	15
Essence 13	66	10	4	3	15

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

- 1.P.Le prince, « le raffinage du pétrole, procédés de transformations », Institut Français du Pétrole, édition technip, 1998.
- 2.G.Guibet, « carburants et moteurs »,tome 1, 2.Institut Français du Pétrole, édition technip, 1997.
- 3.G.Guibet, « carburants et moteurs »,tome 1, 2.Institut Français du Pétrole, édition technip, 1970.
- 4.S.E.Chitour, « les propriétés physiques des hydrocarbures et des fractions pétrolières »,tome 1,édition O.P.U, 1999.
- 5.J.P.Wauquier, « pétrole brut, produits pétroliers, schémas de fabrication », Institut Français du Pétrole, édition technip, 1994.
- 6.Recherche sur Internet, « google, voilà, ariane6 »,mots clés : le MTBE, l'essence sans plomb, les caractéristiques des essences, l'indice d'octane, le plomb.
- 7.Atec, cours de raffinage, université de Boumerdes, 1999-2000.
- 8.A.Mouffok, « l'essence sans plomb et l'environnement, avenement sur le marché national »,NAFTAL,1999.
- 9.A.Mouffok, « les carburants verts et l'environnement, leurs avenements sur le marché national »,Sonatrach-CRD,NAFTAL,1999.
10. « Nouvelles spécifications des produits raffinés, procédés permettant de les atteindre », Sonatrach activités aval, NAFTEC , 2002.
11. « Evolution de la demande en carburants », NAFTAL, 1998.