

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



LAVALEF

Département de Génie Chimique

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Mémoire de Master en Génie Chimique

**Utilisation du méthanol comme carburant et comme substituant au
MTBE**

Melle Asma BENHALIMA

Sous la direction de M. C.E CHITOUR Professeur

Présentée et soutenu publiquement le (19/06/2017)

Composition du jury :

Président	Mme. F.KIES,	MCA,	ENP
Promoteur	Mr C.E CHITOUR,	Professeur,	ENP
Examineurs	Mr T.AHMED-ZAID,	Professeur,	ENP
	Mr E-H BENYOUSSEF,	Professeur,	ENP
Invité	Mr C. AMEUR,	DRD,	SONATRACH

ENP 2017

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



LAVALEF

Département de Génie Chimique

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Mémoire de Master en Génie Chimique

**Utilisation du méthanol comme carburant et comme substituant au
MTBE**

Melle Asma BENHALIMA

Sous la direction de M. C.E CHITOUR Professeur

Présentée et soutenu publiquement le (19/06/2017)

Composition du jury :

Président	Mme. F.KIES,	MCA,	ENP
Promoteur	Mr C.E CHITOUR,	Professeur,	ENP
Examineurs	Mr T.AHMED-ZAID,	Professeur,	ENP
	Mr E-H BENYOUSSEF,	Professeur,	ENP
Invité	Mr C. AMEUR,	DRD,	SONATRACH

Remerciements

Ce mémoire représente l'aboutissement d'une étude expérimentale passée au sein du laboratoire de la Raffinerie de Sidi Arcine - Baraki dirigé par M. Kamel Bourtala. Je le remercie de m'avoir permis de travailler dans d'excellentes conditions.

Il m'est difficile de trouver les mots pour remercier Professeur Chitour qui a dirigé cette thèse. Qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance pour les précieux conseils, l'éclairage d'expert et les discussions fructueuses qu'il me prodiguèrent et sans lesquels ce manuscrit n'aurait jamais vu le jour. Toute ma gratitude est adressée à lui pour m'avoir encadré tout au long de cette étude. Je le remercie chaleureusement pour cette collaboration aussi enrichissante techniquement que sur le plan humain.

Je souhaite exprimer toute ma reconnaissance à Professeur El-Hadi BENYOUCEF et Professeur AHMED ZAID qui ont accepté de juger ce travail en tant qu'examineurs. Mes remerciements s'adressent également à Docteur Fairouz KIES pour avoir accepté de présider le jury auquel Monsieur Chafik AMEUR m'a fait l'honneur de participer.

Un grand merci également à tous les membres du laboratoire de valorisation des énergies fossiles : Mm Mohalbi, Mm Tchoulak, Mm Meziani, Mm Hadoum... pour leur courage tout au long de notre cursus.

Enfin, je finirai par une tendre pensée pour mes parents et toute ma famille qui ont toujours cru en moi et m'ont apporté leur indéfectible soutien au cours de ces années d'étude. C'est à eux que je dédie cette thèse !

Asma BENHALIMA

Juin 2017

ملخص

الطلب المتزايد أكثر فأكثر على المنتجات النفطية المستهلكة أساسا في قطاع النقل في الجزائر، وتأثيرها المتزايد على البيئة يجعلنا نتساءل كيف سيكون مستقبل الطاقة في البلاد مع أسطول من السيارات التي لا تزال تنمو وانخفاض صفقات الوقود بصورة متزايدة، وذلك بسبب تراجع الاحتياطات؟

الجزائر تستورد بالفعل ما يقارب 20٪ من الوقود لان طاقتها التكريرية لا تكفي. بالإضافة إلى ذلك، الوقود أصبح أكثر كفاءة، فمن الضروري إضافة مكملات لتحل محل رابع إيثيل الرصاص الخطير.

في هذه الدراسة، من أجل تحسين الجانب الكمي والنوعي خصوصا للوقود نقترح دراسة استخدام الميثانول كمكمل وكبديل لرابع ائيل الرصاص اوللمثيل ثالث بيتيل المستورد. هذا من أجل إنقاذ الموارد المالية، نرفع بهذه الإضافة من قيمة الاوكتان. سوف يكون الهدف أيضا حماية البيئة عن طريق استخدام حاملة الطاقة مع انبعاثات ضعيفة لثاني أكسيد الكربون.

الكلمات المفتاحية: الميثانول، أوكتان، مكمل أوكسجين، متطلبات السوق، استبدال، وقود.

Abstract

The increasing demand for petroleum products used mainly in the transport sector in Algeria and its growing impact on the environment lead us to wonder how the country's energy future will be with a growing car fleet And reduced fuel prices due to declining reserves ?

Algeria already imports nearly 20 % of its fuels because its refining capacity is insufficient. In addition, as the species become more and more efficient, it is necessary to add additives to replace dangerous tetraethyl lead.

In this study, in order to improve the quantitative and especially qualitative aspect of fuels, we propose to examine the use of methanol as an additive and substitute for either tetraethyl lead or imported methyl tertiary butyl ether. This in order to save financial resources, increasing by this octane addition. The aim will also be to protect the environment through the use of an energy vector with low CO₂ emissions.

Keywords : Available Methanol, Octane Index, Oxygen Additive, Market Requirements, Substituent, fuel.

Résumé

La demande de plus en plus importante en produits pétroliers utilisés essentiellement dans le secteur transport en Algérie, et son impact grandissant sur l'environnement nous amènent à nous demander comment sera l'avenir énergétique du pays avec un parc de voitures qui ne cesse de grandir et des offres de carburant de plus en plus réduites, du fait du déclin des réserves ? L'Algérie importe déjà près de 20 % de ses carburants, du fait que sa capacité de raffinage est insuffisante. De plus, les essences devenant de plus en plus performantes, il est nécessaire d'ajouter des additifs pour remplacer le plomb tétra éthyle dangereux.

Dans cette étude, dans le but d'améliorer l'aspect quantitatif et surtout qualitatif des carburants nous proposons d'examiner l'utilisation de méthanol comme additif et substituant soit au plomb tétra éthyle ou au méthyl tertio butyle éther importé. Ceci dans le but d'épargner des ressources financières, en augmentant par cet ajout l'indice d'octane. Le but sera aussi de protéger l'environnement par l'utilisation d'un vecteur énergétique à faible émission de CO₂.

Mots clés : Méthanol disponible, Indice d'Octane, Additif oxygéné, Exigences de marché, Substituant, Carburant.

Table des Matières

Indexe des figures

Indexe des tableaux

Abréviations

Introduction générale.....	10
Chapitre 1 Histoire du Raffinage en Algérie	12
1.1. Introduction	13
1.2. Représentation de la Sonatrach.....	13
1.3. Capacité de Raffinage	13
1.4. Présentation de la raffinerie d'Alger.....	15
1.5. Conclusion.....	15
Chapitre 2 Carburants d'origine fossile	17
2.1. Introduction	17
2.2. Carburants issus du pétrole brut.....	17
2.2.1. Essence de première distillation « Essence Sr ».....	17
2.2.2. Plat format	17
2.3. Propriétés physiques, chimiques et énergétiques	17
2.3.1. Densité	17
2.3.2. Tension de vapeur « TVR ».....	18
2.3.3. Indice d'octane « NO »	18
2.3.4. Distillation ASTM.....	20
2.3.5. Pouvoir Calorifique Inférieur « PCI »	20
2.4. Conclusion.....	21
Chapitre 3 Moyens d'amélioration d'Indice d'Octane des coupes pétrolières	23
3.1. Introduction	23
3.2. Traitements au niveau de la raffinerie	23
3.2.1. Reforming catalytique	23
3.2.2. Ajout d'aromatiques « BTX » pour augmenter le NO	24
3.3. Ajout des additifs autres que les hydrocarbures	25
3.3.1. Plomb tétraéthyle.....	25
3.3.2. MTBE	26
3.4. Ajouts du méthanol comme additif oxygéné.....	27
3.5. Conclusion.....	27
Chapitre 4 Le méthanol	28
4.1. Introduction	29
4.2. Définition.....	29

4.3.	Histoire du méthanol	29
4.4.	Caractéristiques	29
4.5.	Utilisations	30
4.6.	Situation en Algérie	31
4.7.	Description du processus de fabrication du méthanol	31
4.7.1.	Désulfuration de la charge d'alimentation	31
4.7.2.	Four de Steam reforming	32
4.7.3.	Refroidissement du gaz de synthèse	32
4.7.4.	Compression du gaz de synthèse	32
4.7.5.	Boucle de synthèse	32
4.7.6.	Distillation du méthanol brut	33
4.8.	Opportunités du méthanol, biocarburant	33
4.9.	Inconvénients et solutions	33
4.10.	Conclusion	34
Chapitre 5	Analyses au Laboratoire	37
5.1.	Objectif	37
5.2.	Préparation d'échantillons	37
5.3.	Caractéristiques des produits d'étude	38
5.3.1.	Caractéristiques physicochimiques du brut traité à la raffinerie d'Alger	38
5.3.2.	Analyse TBP du Brut traité à la raffinerie d'Alger	38
5.3.3.	Coupe essence Sr	40
5.3.4.	Coupe Plat format	40
5.3.5.	Méthanol	40
5.4.	Mode Opérateur	41
5.4.1.	Densité	41
5.4.2.	Tension de vapeur TVR	41
5.4.3.	Indice d'Octane NO	42
5.4.4.	La distillation ASTM	43
5.5.	Résultats et Discussions	44
5.5.1.	Etude de l'influence d'ajout de méthanol sur la coupe Essence Sr	44
5.5.2.	Influence de l'ajout de méthanol sur la coupe Plat format	47
5.6.	Conclusion	50
Conclusion Générale	51
Références Bibliographiques	52

Index des illustrations

Index des figures

Figure 2.1 : Appareil de mesure de la tension de vapeur	18
Figure 2.2 : Moteur CFR	19
Figure 4.1 : Schéma synoptique de l'unité méthanol	31
Figure 5.1 : La courbe de la distillation TBP du Brut traité à la raffinerie d'Alger	39
Figure 5.2 : Ensemble d'appareils de distillation avec chauffage électrique	43
Figure 5.3 : Courbes de distillation ASTM de l'essence Sr sans et avec ajout des différentes proportions de méthanol.....	45
Figure 5.4 : Variation de la volatilité du mélange Essence Sr / méthanol en fonction de la proportion d'alcool.....	46
Figure 5.5 : Courbes de distillation ASTM du plat format sans et avec ajout des différentes proportions de méthanol (Hystérésis).....	48
Figure 5.6 : Variation de la volatilité du mélange plat format / méthanol en fonction de la proportion d'alcool.....	49

Index des tableaux

Tableau 1.1 : Les raffineries de la Sonatrach.....	15
Tableau 2.1 : Valeurs de quelques PCI de la littérature.....	20
Tableau 4.1 : Caractéristiques du méthanol et de l'essence standard	30
Tableau 4.2 : Principaux Secteurs d'utilisation du méthanol	30
Tableau 5.1 : Caractéristiques physicochimiques du Brut.....	38
Tableau 5.2 : Résultats de la distillation TBP du Brut.....	38
Tableau 5.3 : Propriétés de la coupe Essence Sr.....	40
Tableau 5.4 : Propriétés de la coupe Plat format	40
Tableau 5.5 : Propriétés de Méthanol	40
Tableau 5.6 : Variation de la densité du mélange Alcool-Essence Sr selon la proportion d'alcool.....	44
Tableau 5.7 : Résultats de la distillation ASTM de l'essence Sr sans et avec les différents ajouts de méthanol.....	45
Figure 5.3 : Courbes de distillation ASTM de l'essence Sr sans et avec ajout des différentes proportions de méthanol.....	45

Tableau 5.8 : Variation de la tension de vapeur du mélange Alcool-Essence Sr avec l'augmentation de la proportion d'alcool	46
Figure 5.4 : Variation de la volatilité du mélange Essence Sr / méthanol en fonction de la proportion d'alcool.....	46
Tableau 5.9 : Variation d'Indice d'Octane du mélange méthanol-Essence Sr selon la proportion d'alcool.....	47
Tableau 5.10 : Variation de la densité du mélange Alcool-Plat format selon la proportion d'alcool.....	47
Tableau 5.11 : Résultats de la distillation ASTM du plat format sans et avec les différents ajouts de méthanol.....	48
Figure 5.5 : Courbes de distillation ASTM du plat format sans et avec ajout des différentes proportions de méthanol (Hystérésis).....	48
Tableau 5.12 : Variation de la tension de vapeur du mélange Alcool-Plat format avec l'augmentation de la proportion d'alcool	49
Figure 5.6 : Variation de la volatilité du mélange plat format / méthanol en fonction de la proportion d'alcool.....	49
Tableau 5.13 : Variation d'Indice d'Octane du mélange Alcool-Plat format selon la proportion d'alcool.....	49

Abréviations

ASTM : American System for Testing Materials

CFR : Cooperative Fuel Research

TVR : Tension de Vapeur Reid

PCI : Pouvoir Calorifique Inférieur

MTBE : Méthyl Tertio Butyl Ether

NO : Nombre d'Octane

T_{mav} : Temperature mean average

RVP : Reid Vapeur Pression

Sr : Straigh-run

Introduction générale

Depuis toujours, l'énergie est au cœur de notre monde, elle constitue un enjeu vital pour les individus et les sociétés humaines. Néanmoins, la consommation mondiale d'énergie ne cesse d'augmenter, notamment dans le secteur de transport, qui représente plus d'un tiers de la consommation énergétique finale.

L'Algérie, avec l'épuisement inexorable de ses réserves en hydrocarbures d'une part et les émissions de polluants aggravées d'une autre part, doit préparer les alternatives de demain.

De plus, l'importation des additifs qui contribuent à l'augmentation d'indice d'octane des carburants, en améliorant le taux d'inflammation, avec des prix élevés a fortement relancé l'intérêt d'utilisation des alcools à la place de ces additifs. Notamment parce que l'Algérie pense à investir dans la production d'MTBE qui est considéré comme un additif moins polluant par rapport au plomb tétraéthyle utilisé actuellement. Cet investissement s'il aura lieu d'ici quelques années, il posera forcément des problèmes techniques et financiers durant les premiers jours de son lancement.

Le méthanol d'origine fossile, avec ses propriétés et sa disponibilité en Algérie peut remplacer le MTBE, en améliorant les performances de carburants, et en minimisant l'impact sur l'environnement.

L'objectif de ce projet était d'utiliser le méthanol comme carburant et comme substituant au MTBE. L'idée principale permet une meilleure compréhension de l'influence des différents ajouts de méthanol sur les coupes pétrolières Plat format et Essence sr en termes d'auto inflammation de carburant.

Ce mémoire s'articule en deux parties théorique et expérimentale. Le premier chapitre comporte une généralité sur le raffinage en Algérie et une brève présentation de la raffinerie d'Alger.

Le deuxième chapitre résume des généralités sur les carburants automobiles et leurs propriétés qui doivent répondre aux normes exigées pour satisfaire la demande de marché.

Un troisième chapitre parle des différents moyens d'améliorer l'indice d'octane, en intégrant le méthanol comme une des solutions possibles. A la fin de la première partie bibliographique, nous discutons dans un quatrième chapitre les caractéristiques, le processus de fabrication et la disponibilité de méthanol en Algérie.

La partie expérimentale consiste à étudier l'influence des différents ajouts de méthanol aux carburants par mesure des spécifications les plus importantes (la densité, la tension de vapeur, la distillation ASTM et l'indice d'octane) des mélanges méthanol-carburant, en discutant ces résultats, nous allons conclure par donnée une vision globale sur l'avenir de cet additifs en Algérie.

Partie I Partie Bibliographique

Chapitre 1 Histoire du Raffinage en Algérie

Chapitre 1 Histoire du raffinage en Algérie

1.1.Introduction

En Algérie, l'industrie de raffinage est née avec la découverte et la production du pétrole brut de Hassi Messaoud. La première unité fut construite sur les lieux même de la découverte qui a été orientée vers la satisfaction des besoins excessifs des sociétés opérantes dans le cadre de la recherche et l'exploitation de brut. Aussitôt l'indépendance acquise, l'Algérie s'est attachée à l'idée d'accéder au développement économique en avantageant la mise en place d'une industrie pétrolière par la transformation systématique de ses hydrocarbures.

C'est ainsi que vont être réalisées diverses unités industrielles et des expansions de celles déjà en place en vue d'accroître les capacités de première transformation.

1.2.Représentation de la Sonatrach

Sonatrach est la plus importante compagnie d'hydrocarbures en Algérie et en Afrique. Elle intervient dans l'exploration, la production, le transport par canalisations, la transformation et la commercialisation des hydrocarbures et de leurs dérivés. Avec un chiffre d'affaires de près de **64,975** milliards de dollars US réalisé en 2008, Sonatrach est classée :

- ✓ 1^{ère} Compagnie africaine.
- ✓ 12^{ème} Compagnie pétrolière mondiale.
- ✓ 4^{ème} exportateur mondial de Gaz Naturel.
- ✓ 13^{ème} Compagnie mondiale concernant les hydrocarbures liquides.
- ✓ 6^{ème} Compagnie mondiale en matière de Gaz Naturel.
- ✓ 25^{ème} Compagnie pétrolière sur le plan des effectifs.

Sonatrach dispose à travers l'activité Aval de :

- ✓ Quatre complexes de GNL, 3 à Arzew et 1 à Skikda, d'une capacité totale de production de 44 milliards m³ de GNL/an.
- ✓ Deux complexes de GPL à Arzew, d'une capacité totale de production de 9 millions de Tonnes / an.
- ✓ Deux complexes pétrochimiques, l'un à Arzew et le second à Skikda.
- ✓ Quatre raffineries « A Skikda, à Arzew, à Alger, à Hassi Messaoud et Adrar ». [1]

1.3.Capacité de Raffinage

La capacité annuelle nationale de raffinage est autour de 22 millions de tonnes de pétrole brut. Provenant des cinq raffineries opérationnelles.

▪ Raffinerie de Skikda

Mise en service en 1980, elle a le rôle le plus important en matière de pétrochimie en Algérie, 80% de la production est orientée vers l'exportation.

La raffinerie de Skikda est constituée des unités suivantes :

- Deux unités de traitement de pétrole brut d'une capacité de 15.000.000 tonnes/an pour la production des GPL et des carburants.
- Une chaîne de production des aromatiques d'une capacité de 380.000 tonnes/an produisant les BTX.
- Une unité de production de bitume routier et oxydes d'une capacité de 145.000 tonnes/an.

▪ Raffinerie D'Arzew

C'est une unité spécialisée dans la production des lubrifiants, bitume, carburants et GPL, elle est constituée des unités suivantes :

- Unité de traitement de pétrole brut mise en service en 1973 ayant une capacité de traitement de 2.500.000 tonnes/an pour la production de GPL et des carburants.
- Deux unités de production des lubrifiants, graisses et paraffines.

Une unité de production des bitumes routiers et oxydés d'une capacité de 145.000 tonnes/an.

▪ Raffinerie De Hassi Messaoud

Elle est constituée de deux installations :

- Une ancienne raffinerie (RHM1) mise en service en 1960, elle assure la production de 120.000 tonnes/an de carburant, et de butane.
- Une nouvelle raffinerie (RHM2) mise en service en 1979, d'une capacité de traitement de pétrole brut de 1.116.500 tonnes/an.

▪ Raffinerie d'Adrar

Entrée en production au mois de mai 2007, la raffinerie d'Adrar est le fruit d'un partenariat entre Sonatrach à hauteur de 30% et la firme chinoise China National Petroleum Corporation (CNPC) à concurrence de 70%, pour une capacité de production de 600 000 tonnes par an. Elle assure la couverture des besoins du Sud en essence normale, super et sans plomb, en gazole, en kérosène et enfin en gaz propane et butane.

▪ Raffinerie D'Alger

Mise en service en 1964, avec une capacité de traitement de pétrole brut de 2.700.000 tonnes/an, elle est utilisée essentiellement pour la production de l'ensemble des carburants et du GPL. [1]

Le tableau suivant donne les capacités annuelles des cinq raffineries de la Sonatrach, en mentionnant l'année de création de chacune.

Tableau 1.1 : Les raffineries de la Sonatrach [2]

Nom de la Raffinerie	Année de création	Quantité de brut traité tonnes /an
RA1/K Skikda	1980	15 millions
RA1/Z Arzew	1973	2,5 millions
RA1/G Alger	1964	2,7 millions
RA1/HMD et RA2/HMD Hassi Messaoud	1962 – 1982	120 000
Sbaa Adrar	Mai 2007	600 000

1.4.Présentation de la raffinerie d'Alger

La raffinerie d'Alger est située à 5 Km au sud de la ville d'El-Harrach et à 20 Km de la capitale Alger, elle prend une surface de 180 Hectare (bâti et clôture 96 Hectare). Ses principales installations :

- Une unité de distillation atmosphérique de capacité 2,7 millions de tonne par an.
- Une unité de reforming catalytique de 2500 m³ /jour
- Une unité de séparation de gaz liquéfié de pétrole

Un parc de stockage d'une capacité de 292000 m³ dont 105000 m³ pour le pétrole brut, 185000 m³ pour les produits finis et semis finis.

Sa production journalière en différents produits est de 2300 m³ de Propane, 6200 m³ de Butane, 46000 m³ d'Essence super, 15000 m³ de Jet/lampant, 52780 m³ de Gasoil moteur, 10500 m³ de Fuel lourd, 16300 m³ d'Essence SR, 26000 m³ de Solvant total et 4920 m³ de Plat format. [1]

1.5.Conclusion

La demande en produits pétroliers utilisés essentiellement dans le secteur du transport augmente de plus en plus en Algérie. Ce qui pose une problématique sur l'avenir énergétique du pays, avec un parc de voitures qui ne cesse de grandir et des offres de carburant de plus en plus réduites du fait du déclin des réserves. On importe près de 20 % de ses carburants du fait que la capacité nationale de raffinage est insuffisante !

Chapitre 2 Carburants d'origine fossile

Chapitre 2 Carburants d'origine fossile

2.1.Introduction

Pour faire fonctionner, le moteur thermique a besoin d'un carburant, donc la combustion avec l'air ambiant lui permettra de transformer l'énergie thermique y résultante en énergie mécanique nécessaire au déplacement du véhicule. Les carburants les plus utilisés sont ceux dérivés du pétrole brut.

2.2.Carburants issus du pétrole brut

La raffinerie d'Alger donne de divers produits, dont le propane, le butane, l'essence le gasoil, le fuel lourd, le solvant total et le Plat format. Dans le cas de notre étude, nous intéressons aux coupes Essence Sr et Plat format.

2.2.1. Essence de première distillation « Essence Sr »

Une essence Sr est un des produits issus de la première distillation du pétrole brut au niveau des raffineries. Un liquide incolore fortement inflammable. C'est une fraction de pétrole de température d'ébullition comprise entre 30°C et 98°C.

Une essence commercialisable désigne un carburant liquide et volatile utilisé dans les moteurs à allumage par étincelle (essence moteur). Elle n'est généralement pas une fraction simple obtenue en raffinerie, mais un mélange de produits provenant de divers procédés auxquels on ajoute des additifs pour leur permettre de satisfaire les exigences du marché.

2.2.2. Plat format

C'est un produit pétrolier issu de l'unité de reforming qui est un procédé de transformation moléculaire visant à favoriser la formation d'iso-paraffine et d'aromatiques à indice d'octane important. On utilise généralement des catalyseurs à base d'un métal noble (le platine qui favorise la fonction hydrogénante/déshydrogénante) déposé sur un support de silice alumine (pour la fonction acide). Les catalyseurs actuels sont bi métalliques.

2.3.Propriétés physiques, chimiques et énergétiques

2.3.1. Densité

La densité est la plus simple des propriétés qui caractérisent l'état physique d'un carburant. Elle représente le rapport du poids d'un certain volume d'échantillon à une température au poids du même volume d'eau à une température standard. Elle caractérise dans une certaine mesure la puissance du moteur et la consommation en carburant. Si la densité diminue, la consommation spécifique augmente et inversement.

La mesure de la densité des produits pétroliers est généralement réalisée au moyen d'un pycnomètre ou encore la balance de précision équipée d'un plongeur selon le produit d'analyse.

2.3.2. Tension de vapeur « TVR »

Lorsqu'un produit s'évapore, ses vapeurs exercent une pression dans le milieu ambiant. La Tension de Vapeur Reid (TVR) est la pression développée par les vapeurs d'un produit pétrolier contenu dans une bombe normalisée à la température de 37,8°C. Dans le cas de l'essence commerciale c'est le contrôle de la quantité de butanes dans le carburant qui permet d'ajuster la TVR à la valeur désirée. La mesure de la tension de vapeur des produits pétroliers fait l'objet de la norme ASTM D 1267 au niveau de la raffinerie d'Alger.

La tension de vapeur est exprimée en différentes unités : bar, atm, pascal, psi (pound square inch)... Un carburant répondant aux normes de commercialisation doit avoir une TVR de 0,7 kg/cm². Plus la tension de vapeur d'un produit est élevée, plus il a tendance à s'évaporer. [3]

Elle est mesurée au moyen d'une bombe de Reid, ou l'échantillon est mis dans une chambre à carburant, et la lecture se fait sur le manomètre intégré quand l'équilibre est atteint.

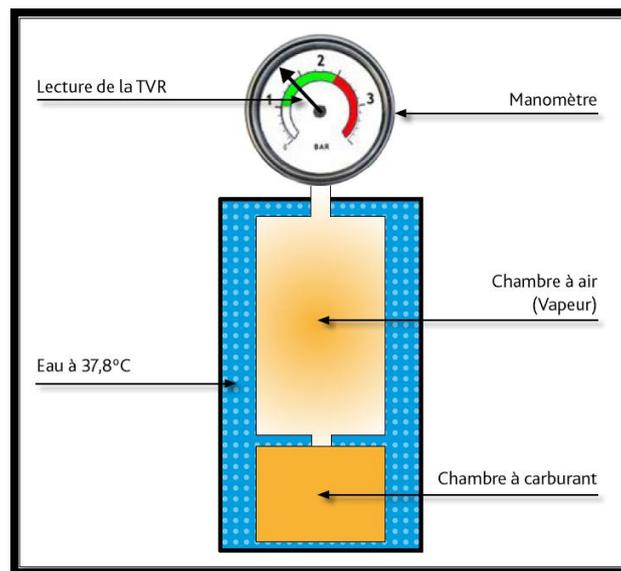


Figure 2.1 : Appareil de mesure de la tension de vapeur [3]

✓ Les problèmes liés à la tension de vapeur

L'incidence de la tension de vapeur sur le fonctionnement du moteur est directement liée à la température d'utilisation de ce dernier.

- Une tension de vapeur trop élevée entraîne un risque de démarrage, moteur chaud.
- Alors qu'une tension de vapeur trop faible provoque une vaporisation insuffisante et donc un démarrage à froid difficile, voire impossible.

D'où la nécessité pour les carburants de répondre aux normes de TVR exigées.

2.3.3. Indice d'octane « NO »

L'indice d'octane est une propriété qui caractérise l'aptitude de l'essence à résister à l'auto-inflammation afin de se préserver de combustions non contrôlées par l'étincelle électrique.

L'indice d'octane caractérise également les propriétés antidétonantes d'une essence. La détermination de sa valeur est obtenue généralement avec un moteur d'essai monocylindrique (CFR) dans lequel le carburant de référence est un mélange d'isooctane et de n-heptane.

- l'isooctane (2,2, 4- triméthylpentane), pas détonant NO = 100.
- n-heptane : très détonant NO = 0.

✓ Moteur CFR

Le moteur CFR « Cooperative Fuel Research » est un moteur monocylindrique alimenté, tour à tour, avec le carburant à étudier et des carburants de référence dont les pourcentages respectifs d'iso-octane et d'heptane sont connus. Dans le but de déterminer l'indice d'octane de ces carburants.

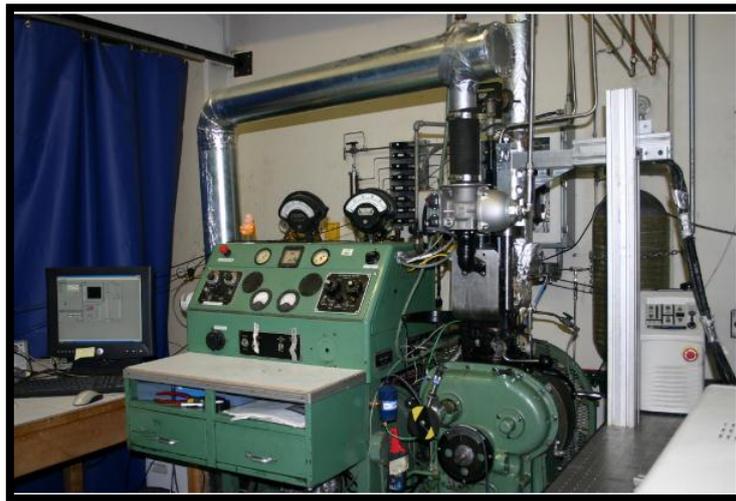


Figure 2.2 : Moteur CFR [4]

✓ Fonctionnement du moteur à allumage commandé

Le moteur à allumage commandé fonctionne en 4 étapes :

Admission, quand le piston descend, la soupape d'admission est ouverte pour laisser rentrer l'air, qui est aspiré par la dépression provoquée par le piston. Une fois que la soupape d'admission se ferme, le mélange air-essence doit être homogène s'il veut brûler correctement.

Compression, Pour faire du feu, il faut du carburant, du comburant, et de la chaleur. Le carburant et le comburant ont été admis dans le premier temps, la chaleur va se produire lors de la remontée du piston en comprimant les gaz. En effet, quand on comprime de l'air, il s'échauffe, mais cette chaleur ne sera pas suffisante pour enflammer le mélange gazeux d'où l'intérêt d'une bougie d'allumage qui va produire une étincelle qui va enflammer le mélange. A partir du moment où les 3 éléments sont présents (Carburant, Comburant, Chaleur), la combustion peut commencer.

Explosion-Détente, Quand le mélange s'enflamme, les gaz brûlent, ce qui va provoquer une pression qui va faire descendre le piston, c'est le temps moteur, qui va suffisamment de force à la bielle pour actionner le vilebrequin.

La détente doit se faire au moment où le piston est au point mort haut PHM, et la combustion doit se faire plus ou moins à l'avance pour laisser le temps aux gaz de brûler.

Echappement, Une fois que la combustion est complètement terminée, le piston peut alors remonter, la soupape d'échappement est ouverte pour évacuer les gaz brûlés. [5]

✓ Phénomène de cliquetis

Dans un moteur à explosion, le cliquetis est le phénomène résultant d'une résonance de l'explosion sur les parois de la chambre de combustion ou du piston. Ces résonances sont facilement décelables à l'oreille étant qu'il s'agit d'un bruit métallique bien connu des motoristes. Par abus de langage, le terme cliquetis désigne également le phénomène d'auto-inflammation ou d'auto-allumage, engendrant la combustion d'une partie du mélange de carburant d'un moteur, sans l'étincelle de la bougie d'allumage. Les résonances sont des phénomènes toujours situés après la combustion, au moment de la détente du gaz. [6]

Un bon indice d'octane, plus de 90, est donc nécessaire pour éviter ces problèmes de mauvaises combustions.

2.3.4. Distillation ASTM

La distillation ASTM, American System for Testing Materials s'effectue au laboratoire dans le but de déterminer la volatilité d'une coupe pétrolière quelconque. La température à laquelle distille un certain volume d'essence, nous permet d'obtenir des points qui se réunissent entre eux en donnant la courbe de distillation ASTM.

La distillation ASTM d'une fraction pétrolière consiste à la chauffer dans un ballon à une vitesse bien déterminée, les vapeurs formées sont condensées dans un tube passant dans un condenseur à eau puis recueillies dans une éprouvette graduée.

La courbe de distillation ASTM donne une idée suffisante des proportions relatives d'hydrocarbures légers, moyen, et lourds contenus dans un produit.

2.3.5. Pouvoir Calorifique Inférieur « PCI »

Le Pouvoir Calorifique Inférieur (PCI) est une propriété énergétique importante dans l'étude des carburants, car il détermine la puissance du moteur. Il représente l'énergie récupérée par la combustion, c'est-à-dire la quantité de chaleur libérée lors de la combustion complète, l'eau formée est évacuée sous forme de vapeur et s'échappe avec les fumées dans l'atmosphère.

Le tableau suivant donne quelques valeurs de PCI. En ajoutant d'additif oxygéné, on améliore le NO, mais le pouvoir calorifique du mélange diminue.

Tableau 2.1 : Valeurs de quelques PCI de la littérature [7]

Carburants et additifs	Essence Super	Méthanol	Ethanol	MTBE
PCI KJ/Kg	32 020	16 000	23 000	26 200

2.4. Conclusion

Les coupes pétrolières issues de la distillation du pétrole brut doivent répondre à certaines spécifications qui leur rendent commercialisables, ce qui nécessite l'utilisation d'un ensemble de moyens qui permettent d'améliorer la qualité de ces produits « La nécessité d'un indice d'octane élevé » tout avant de les envoyer aux marchés.

Chapitre 3 Moyens d'amélioration d'Indice d'Octane des coupes pétrolières

Chapitre 3 Moyens d'amélioration d'Indice d'Octane des coupes pétrolières

3.1.Introduction

Pour faire face à des problèmes de mauvais indices d'octanes de certaines coupes pétrolières, en leur permettant d'améliorer le taux d'inflammation, un ensemble de moyens sont présents depuis longtemps, soit par traitement chimique en raffinerie ce qui est le procédé le plus utilisé, soit par ajout d'aromatiques, ou bien l'ajout de certaines quantités contrôlées d'additifs « Plomb tétraéthyle ou Méthyle tertio butyle éther MTBE ».

L'ajout de méthanol ou d'éthanol qui sont des produits oxygénés est considéré aussi comme un des moyens d'amélioration d'indice d'octane des coupes pétrolières, en améliorant à la fois la qualité et la quantité de carburant. Dans ce chapitre, nous allons étudier les avantages et les inconvénients de chacune de ces méthodes cités ci-dessus.

3.2.Traitements au niveau de la raffinerie

3.2.1. Reforming catalytique

Le reforming catalytique est l'un des premiers procédés à grande échelle utilisés dans l'industrie avec un catalyseur multifonctionnel. Il permet la transformation avec rendement relativement bon de n'importe quelle essence qu'elle soit lourde, moyenne ou légère en un carburant d'indice d'octane élevé.

À l'origine, le but du reforming catalytique était essentiellement la transformation de coupes pétrolières à faible indice d'octane, en des carburants à hauts indices d'octane. Cette amélioration résultant essentiellement d'une forte augmentation de la teneur en aromatiques, on envisagea l'utilisation du procédé pour la production de ceux-ci.

Cependant, à la fois pour des raisons économiques et techniques, cette distinction s'est estompée. En effet, les besoins en carburants à hautes performances ont crû plus vite que ceux de la chimie en benzène, toluène et xylènes.

La stabilité des hydrocarbures aromatiques par rapport aux autres hydrocarbures croit avec la température, et de ce fait, on opère à température élevée, supérieure à 300°C.

Cependant, la compétition cinétique entre les réactions souhaitées et les réactions parasites conduit à choisir des conditions opératoires spécifiques aux transformations visées. Les réactions essentielles de reforming catalytique sont :

- ✓ Déshydrogénation des naphènes en aromatiques qui est favorisée par une augmentation de température, une diminution de pression et du rapport H_2/HC et une augmentation du nombre de carbones.
- ✓ Déshydrocyclisation des paraffines en les transforme en naphènes puis en aromatiques. C'est une réaction importante car elle contribue fortement à l'augmentation du NO.
- ✓ Isomérisation des n-paraffines en iso-paraffines.
- ✓ Déshydro-isomérisation des alkyl cyclopentanes. Seuls, les naphènes en C_6 et plus, sont susceptibles d'être transformés en aromatiques par déshydrogénation.
- ✓ L'hydrocraquage, une réaction de crackage qui provoque la rupture des molécules de solvant en molécules plus petites oléfiniques, comme elle a lieu en présence d'hydrogène les oléfines sont immédiatement saturées en paraffines.
- ✓ Formation du coke par suite à la déshydrocyclisation donnant des poly-aromatiques condensés, très lourds de structure graphitique. Les polycycliques peuvent se produire à partir d'alkylo-aromatiques ou de molécules très insaturées telles que les dioléfiniques qui pourraient se former sur le catalyseur. Pour réduire la formation du coke on opère sous pression d'hydrogène assez élevée. [8]

Inconvénient

- L'inconvénient majeur du Reforming catalytique est qu'il consomme beaucoup d'énergie du fait des nombreuses réactions chimiques endothermiques.
- L'utilisation des catalyseurs représente aussi un inconvénient pour cette transformation moléculaire du fait des coûts élevés de catalyseurs.

3.2.2. Ajout d'aromatiques « BTX » pour augmenter le NO

Le benzène, le toluène et les xylènes « Les BTX » sont de précieux intermédiaires de première génération, matières de base de la pétrochimie. Ils font tous partie des hydrocarbures aromatiques. En tant qu'additif à l'essence, ces aromatiques permettent d'augmenter l'indice d'octane, agissant donc comme antidétonants.

Inconvénients

La concentration maximale autorisée dans l'essence sans plomb et le gazole a été réduite de 5 % à 1 % en volume, en 2000, en Europe. A cause des problèmes liés à la toxicité...

- Le benzène est un produit toxique pouvant induire des intoxications par voies respiratoires ou cutanées. Par ailleurs, le benzène est cancérigène et peut causer des altérations génétiques héréditaires. La valeur limite d'exposition professionnelle sous forme de vapeur dans l'air pour une exposition quotidienne de 8 heures par jour est de 1 ppm soit 3,25 mg/m³.
- Le benzène et les préparations en renfermant plus de 0,1 % ne doivent pas être mis à la disposition du public, les carburants échappant à cette limitation.
- Le toluène est irritant, sa valeur limite d'exposition professionnelle pour une exposition quotidienne de 8 heures par jour est de 100 ppm soit 375 mg/m³.
- Les xylènes peuvent provoquer des irritations cutanées ou respiratoires, leur valeur limite moyenne d'exposition est de 100 ppm soit 435 mg/m³.

3.3. Ajout des additifs autres que les hydrocarbures

3.3.1. Plomb tétraéthyle

Le plomb tétraéthyle, est un liquide incolore, huileux, d'odeur caractéristique de formule brute $Pb(C_2H_5)_4$ et très toxique. Il constituait l'un des principaux composants des produits antidétonants pour carburants. Les dérivés du plomb avaient une fonction secondaire qui était de protéger les soupapes en évitant la récession de leurs sièges « on avait constaté durant la Première Guerre mondiale qu'une fine couche de plomb déposée dans le fut des canons avait un effet lubrifiant protecteur » mais leur première fonction était d'augmenter l'indice d'octane du carburant (antidétonant).

Le tétra éthyle de plomb est ajouté alors à l'essence, pour deux raisons :

- Il sert à lubrifier les soupapes des moteurs.
- Il joue le rôle d'agent antidétonant permettant d'éviter au mélange de l'air et de l'essence d'exploser trop tôt. Cette caractéristique est symbolisée par « l'indice d'octane ».

Inconvénients

En raison de sa structure non-ionique et de la présence des quatre groupes éthyles, il est très lipophile. Le fait que le plomb tétraéthyle se solubilise spontanément et très bien dans les hydrocarbures vient de la faible polarité des liaisons carbone-plomb.

- Son caractère lipophile le rend très bio assimilable, via la chaîne alimentaire, ou via la peau (passage transcutané).
- C'est un polluant persistant, sa dégradation est très lente dans l'environnement, et en se dégradant il libère du plomb très toxique pour l'Homme, les animaux (saturnisme animal) et la plupart des plantes, et le plomb n'est ni biodégradable, ni dégradé. C'est une des sources de saturnisme pour l'Homme. Il fait partie des polluants métallo-organiques persistants.

Il est abandonné dans la plupart des pays du monde à cause de ces effets négatifs très dangereux sur la santé des êtres vivants.

3.3.2. MTBE

Le méthyle tertio butyle éther ou MTBE est un composé organique de formule $\text{CH}_3\text{OC}(\text{CH}_3)_3$. C'est un éther liquide, incolore, volatil, inflammable et non miscible dans l'eau. L'ajout de l'MTBE aux essences, augmente leurs indices d'octanes.

Le MTBE permet d'abaisser la volatilité des carburants utilisés pendant les saisons chaudes, ce qui conduit par exemple à diminuer la teneur en butane qui constitue un polluant de l'atmosphère. Il est obtenu par réaction de l'isobutane et du méthanol dans les conditions opératoires d'une pression de 10 bars et température de 70 °C. Les deux réactifs sont à l'état liquide et la réaction s'effectue avec un excès stœchiométrique de 10 % en méthanol.

Avantage

- Le MTBE contribue à l'augmentation de la teneur en oxygène de l'essence, en augmentant ainsi son indice d'octane. L'oxygène du MTBE aide l'essence à brûler plus complètement, en réduisant les émissions d'échappement des véhicules à moteur.
- Il dilue ou déplace des composants de l'essence comme les composés aromatiques (benzène) et le soufre et optimise l'oxydation pendant la combustion.
- Le MTBE présente par rapport au méthanol l'avantage d'une tension de vapeur favorable et d'une parfaite compatibilité avec les autres composants.
- De plus le MTBE a l'avantage d'avoir des propriétés énergétiques beaucoup plus proches de celles de l'essence et d'être insensible à l'eau, ce qui supprime les problèmes de démixtion.

Inconvénients

L'utilisation de MTBE a décliné en particulier aux États-Unis en réponse aux problématiques d'environnement et de santé publique. Il a été montré qu'il pollue facilement de grandes quantités d'eau des nappes phréatiques quand de l'essence additionnée de MTBE s'échappe ou est renversée dans les stations-services.

L'avenir de l'MTBE en Algérie

En décembre 2016, La compagnie nationale Sonatrach a signé un contrat d'une durée de 18 mois et d'un montant de 5,17 millions d'euros, avec la société française Amec Foster Wheeler dans le domaine de raffinage des hydrocarbures. Il porte sur l'élaboration d'études de base pour le projet de réalisation d'un complexe Méthyl Tertio Butyle Ether (MTBE). Ce projet permettra le traitement annuel de 75 000 tonnes de méthanol et de 150 000 tonnes de butane, permettant une production annuelle de 200 000 tonnes de MTBE destinées à augmenter de 80 à 95 % l'indice d'octane des essences produites par les raffineries de Sonatrach.

En raison de contraintes techniques et financières, ce projet ne verrait pas le jour. L'idée est de le remplacer par des additifs disponibles en partie en Algérie, il s'agit du méthanol produit à Arzew. [8]

3.4. Ajouts du méthanol comme additif oxygéné

Les additifs oxygénés sont des molécules actives qui améliorent les propriétés des carburants notamment le NO, mais aussi la tension de vapeur dans certains cas.

Nous pouvons citer plusieurs familles d'hydrocarbures, substances oxygénées, moins toxiques que les organométalliques à base de plomb ou de manganèse, et pour certaines pouvant être facilement produites à partir de filières agricoles (colza, betterave, canne à sucre, etc.) et être directement introduites comme agro carburant. Nous distinguerons les alcools et les éthers.

Parmi les alcools, il y a le Méthanol (MeOH), l'Éthanol (EtOH), l'Isopropanol (IPA), le n-butanol (BuOH).

Le méthanol avec ses propriétés en tant qu'additif oxygéné, contribue à une bonne augmentation d'indice d'octane.

Avantages

- Une bonne aptitude au mélange avec l'essence.
- Un très bon indice d'octane.
- Un rapport H/C plus important, ce qui diminue les émissions de CO₂.
- Un impact moindre de la combustion sur l'environnement, en réduisant à la fois, la quantité de CO₂ émise et celle des hydrocarbures consommés.

Inconvénients

- Le PCI (Pouvoir Calorifique Inférieur) de méthanol est inférieur de 1/3 par rapport à celui de l'essence.
- Il y a risque de démixtion en présence d'eau (séparation des phases essence et alcool).

3.5. Conclusion

Après une brève comparaison entre l'utilisation des différents additifs pour l'augmentation d'indice d'octane, le **plomb tétraéthyle** avec sa grande toxicité est déjà abandonné il y a longtemps dans les pays développés et le **méthyle tertio butyle éther** avec ses effets négatifs sur la nappe phréatique, son utilisation est déjà déclinée dans certains pays notamment aux États Unies.

Le méthanol peut donc malgré ses inconvénients être utilisé comme substituant au MTBE à moyen terme, surtout parce que l'Algérie pense à investir dans la production de cet additif en évitant les coûts élevés de MTBE importé. Et aussi à long terme, si nous arrivons à développer de nouvelles filières de production à partir de la biomasse et quand nous serons capables de développer les moteurs automobiles de façon à s'adapter aux problèmes de corrosion liées à l'utilisation des alcools en grande quantités.

Chapitre 4 Le méthanol

Chapitre 4 Le méthanol

4.1.Introduction

Le méthanol est un des composés les plus polyvalents développés et est la base pour des centaines de produits chimiques, des milliers de produits qui touchent nos vies quotidiennes, et est le deuxième au monde en quantité expédiée. C'est un élément clé de la vie moderne et de nouvelles applications ouvrent la voie à suivre pour l'innovation. Le méthanol est principalement, à 80 %, synthétisé à partir du gaz naturel, à 17 %, du charbon et à 3 % à partir de pétrole.

4.2.Définition

Le méthanol (ou alcool méthylique, carbinol, alcool de bois, naphte de bois ou esprit de bois) est un composé chimique de formule CH_3OH . C'est le plus simple des alcools. Le méthanol est un liquide léger, volatil, incolore, inflammable, toxique avec une odeur caractéristique, plus douce et sucrée que celle de l'éthanol.

4.3.Histoire du méthanol

Le plus grand débouché du méthanol est, de loin, son utilisation comme matière première pour la synthèse d'autres produits chimiques. Environ 40 % du méthanol est converti en formaldéhyde, pour être transformé en produits aussi divers que le formol et les résines...

Dans les années 1990, de grandes quantités de méthanol ont été utilisées aux États-Unis pour produire un additif pour l'essence le méthyl tertio-butyle éther (MTBE), malgré la défection de nombreux États où il était interdit. **En plus de son utilisation directe comme carburant**, le méthanol est utilisé comme composant dans la transestérification des triglycérides pour produire une forme de biodiesel.

Au cours de la Seconde Guerre mondiale, le méthanol a été utilisé comme combustible par l'armée allemande pour plusieurs modèles de fusées, sous le nom de M-Stoff, et dans un mélange connu sous le nom de C-Stoff.

Au début des années 1970, le procédé de l'essence au méthanol a été développé par Mobil, qui produit du carburant pour les véhicules. Une unité de production industrielle a été construite en Nouvelle-Zélande dans les années 1980.

4.4.Caractéristiques

Le méthanol est un produit neutre, son point de fusion est autour de $-97,8\text{ °C}$, alors que son point d'ébullition est à $64,7\text{ °C}$.

Sur le tableau ci-dessous, sont présentées les principales propriétés physiques, chimiques et énergétiques du méthanol, et celles d'une essence standard, en vue de faire une comparaison entre carburant et alcool.

Tableau 4.1 : Caractéristiques du méthanol et de l'essence standard

	Méthanol	Essence Standard
Formule Chimique	CH₃OH	C₇H₁₆
Rapport H/C	4	2,29
Masse Molaire (g/mol)	32,04	102,5
Densité (g/ml) à 20 °C	0,7915	0,735- 0,760
Distillation (°C)	65	30 - 190
Pouvoir Calorifique Inférieur massique (KJ/Kg)	16000	42690
Indice d'Octane NO	126	85
Tension de vapeur (bar) à 20 °C	0,13	0,37

A partir du tableau, nous constatons que le méthanol a une bonne aptitude au mélange avec l'essence, avec son indice d'octane très élevé, il joue le rôle d'un bon anti détonant.

De plus, son rapport H/C est plus important (à isoénergie, plus le rapport H/C est important, plus les émissions de CO₂ sont faibles). Mais son pouvoir calorifique est 3 fois plus faible que celui d'une essence standard. [9]

4.5.Utilisations

- À température ambiante, Le méthanol est utilisé comme antigel (pour liquide de refroidissement par exemple).
- Il est utilisé aussi comme solvant dans les vernis-laques, peintures, ciments, encres, colorants, plastiques et dans de diverses peintures industrielles.
- La synthèse des résines synthétiques, des explosifs, et des tissus infroissables.
- Carburant, en tant que biométhanol issu de la biomasse.
- Dénaturant de l'alcool éthylique.
- Produire le biodiesel par réaction de transestérification.

Le tableau suivant résume les principaux secteurs utilisant le méthanol.

Tableau 4.2 : Principaux Secteurs d'utilisation du méthanol

Formaldéhyde	30,0 %	Méthacrylate de méthyle	2,4 %
Di-méthyl-éther	7,3 %	Source d'oléfines	9,1 %
Additif ou substitut à l'essence	14,3 %	Méthyl-amines	2,2 %
Dichlorométhane	3,1 %	Acide acétique	8,8 %
MTBE	13,2 %	Biodiesel	1,9 %

4.6.Situation en Algérie

L'Algérie dispose d'un complexe de production du méthanol, le complexe méthanol et résines synthétiques CP1Z d'Arzew.

La production de méthanol a débuté en 1976 et celles des résines synthétiques en 1977 avec une capacité de production annuelle de méthanol de 100 000 tonnes, 28 600 tonnes de formaldéhyde et 12 600 tonnes de résines uréiques.

Ce complexe a pour rôle principal de produire du méthanol, du formaldéhyde et des résines uréiques à partir du gaz naturel comme le montre la figure ci-dessous.

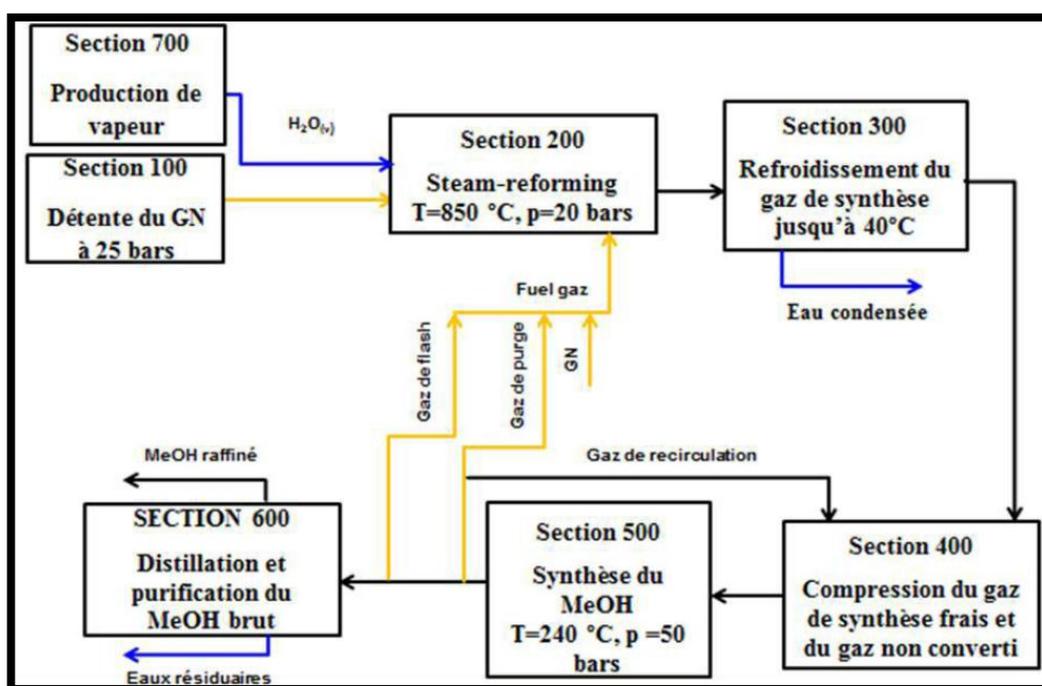


Figure 4.1 : Schéma synoptique de l'unité méthanol

4.7.Description du processus de fabrication du méthanol

La synthèse du méthanol s'effectue de façon très sélective à partir d'un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène. Ces gaz sont souvent obtenus, au préalable, par le procédé de reformage du gaz naturel. Ce procédé consiste à mélanger le gaz naturel, d'alimentation désulfuré, avec de la vapeur d'eau sur un catalyseur approprié dans le four de reforming porté à des températures assez élevées.

Le mélange de gaz ainsi obtenu (CO_2 , CO , H_2), appelé communément gaz de synthèse, est refroidi puis comprimé jusqu'à la pression requise pour la synthèse du méthanol.

4.7.1. Désulfuration de la charge d'alimentation

Le gaz naturel peut contenir des traces de soufre qui constituent un poison pour le catalyseur du four de reforming.

De ce fait, la désulfuration du gaz naturel est impérative pour diminuer la teneur en soufre qui ne doit pas dépasser 0,5 ppm en volume. Pour cela, le gaz naturel est passé au-dessus d'un adsorbant à base d'oxyde de zinc à 400°C.

4.7.2. Four de Steam reforming

✓ Mélange gaz naturel-vapeur d'eau

À la sortie du désulfureur, le gaz naturel désulfuré est mélangé à la vapeur d'eau surchauffée venant de la canalisation de vapeur à 28 bars. Le mélange de vapeur et de gaz naturel s'écoule ensuite vers le collecteur d'entrée du four de reforming à une température d'environ 360 °C et une pression d'environ 22,8 bars.

✓ Four de reforming

Le gaz naturel désulfuré mélangé à la vapeur d'eau surchauffée alimente donc le four de reforming à 360°C et passe à l'intérieur des tubes où la réaction a lieu au-dessus d'un catalyseur à base d'oxyde de nickel. Le produit obtenu à la sortie du four de reforming à 850°C et à une pression de 20 atm est un gaz de synthèse composé principalement de H₂, de CO, de CO₂, de méthane et de la vapeur d'eau.

4.7.3. Refroidissement du gaz de synthèse

Le gaz de synthèse chaud sortant du four de reforming à une température de 850 °C et à une pression de 20 atm est d'abord refroidi dans une chaudière de récupération à une température d'environ 375 °C par échange de chaleur avec de l'eau bouillante portée à une température de 301 °C.

4.7.4. Compression du gaz de synthèse

Le gaz de synthèse obtenu est comprimé d'une pression de 17,5 atm à la pression de la boucle de synthèse qui est de l'ordre de 51,8 atm dans un compresseur de synthèse centrifuge à deux étages. Le gaz sortant du compresseur est mélangé avec du gaz sortant du séparateur de méthanol à une température égale à 40 °C.

Le mélange gazeux passe ensuite dans un autre compresseur où il est comprimé à une pression égale à 53.7 atm et une température égale à 70 °C.

4.7.5. Boucle de synthèse

La boucle de synthèse est la section de l'unité où une partie du gaz de synthèse est convertie en méthanol. Le gaz sortant du dernier compresseur s'écoule vers l'échangeur où il est réchauffé jusqu'à 245 °C par le gaz sortant du convertisseur à une température de 270 °C. Celui-ci est refroidi alors jusqu'à une température de 146 °C. Le gaz préchauffé pénètre dans un convertisseur, sous forme de récipient cylindrique vertical contenant 4 lits de catalyseur à base d'oxyde de cuivre où se passent les réactions de synthèse du méthanol. [10]

4.7.6. Distillation du méthanol brut

La distillation permet la séparation des constituants ayant des compositions différentes dans un mélange vaporisable. La distillation est effectuée en réduisant la pression à température constante ou à pression constante en augmentant la température.

La plupart des colonnes de distillation utilisées dans l'industrie du pétrole et dans les industries chimiques et pétrochimiques fonctionnent en continu. Elles produisent en tête un distillat et au fond un résidu dont la composition, le débit et la température sont également constants.

4.8. Opportunités du méthanol, biocarburant

Lorsqu'il est produit à partir du bois ou d'autres matières organiques, le méthanol obtenu (biométhanol) pourrait devenir une solution de rechange alternative et renouvelable aux hydrocarbures à base de pétrole. Toutefois, on ne peut utiliser le méthanol pur dans les voitures à essence modernes sans modification du moteur, en raison d'éventuels dommages causés à la tuyauterie en métal et aux joints en caoutchouc.

Plusieurs considérations sur l'ajout de méthanol en carburants autos ont été mises en lumière par l'impact récemment constaté sur les eaux souterraines de l'additif du carburant, le méthyl tertio-butyle éther (MTBE). Un défaut d'étanchéité des réservoirs souterrains de stockage d'essence a provoqué des fuites de MTBE, provoquant la contamination des nappes phréatiques. La solubilité élevée du méthanol dans l'eau suscite des préoccupations analogues à propos de l'éventuelle contamination de l'eau qui pourrait découler de l'utilisation généralisée du méthanol comme carburant automobile. [11]

4.9. Inconvénients et solutions

- ✓ Problème de miscibilité, la mise au point d'alcool se heurte encore à certains verrous technologiques. En effet, le méthanol peut se trouver assez peu miscible avec quelques coupes légères (précisément le gasoil), si bien que lorsque la température descend en dessous de 20°C le mélange a tendance à se séparer en deux phases distinctes.

Pour résoudre ce problème, il faut l'ajout d'un Co-solvant stabilisant le mélange. Le candidat généralement retenu pour jouer ce rôle est un mélange d'esters méthyliques d'acides gras (EMAG) communément appelé biodiesel. En effet, il possède des propriétés proches de celles du gazole et peut être produit en grande quantité à partir de la biomasse pour un coût raisonnable.

- ✓ La différence marquée entre les propriétés du méthanol et les carburants standards, rend l'utilisation de cet alcool à la place de carburant un peu difficile.

Pour supprimer cette difficulté, il faut porter des adaptations sur le véhicule.

- Les pistons et sièges de soupapes sont renforcés pour résister, à la hausse de la température, et à la pression de combustion plus importante due à la chaleur latente de vaporisation et à l'indice d'octane du biométhanol plus élevé.
- Des modifications sont également apportées aux systèmes d'injection et d'allumage.
- Le bioéthanol étant plus corrosif que l'essence, il est prévu une isolation des **connecteurs**, un renforcement des polymères pour les **canalisations**, et une modification du **canister** avec une capacité de stockage plus importante.

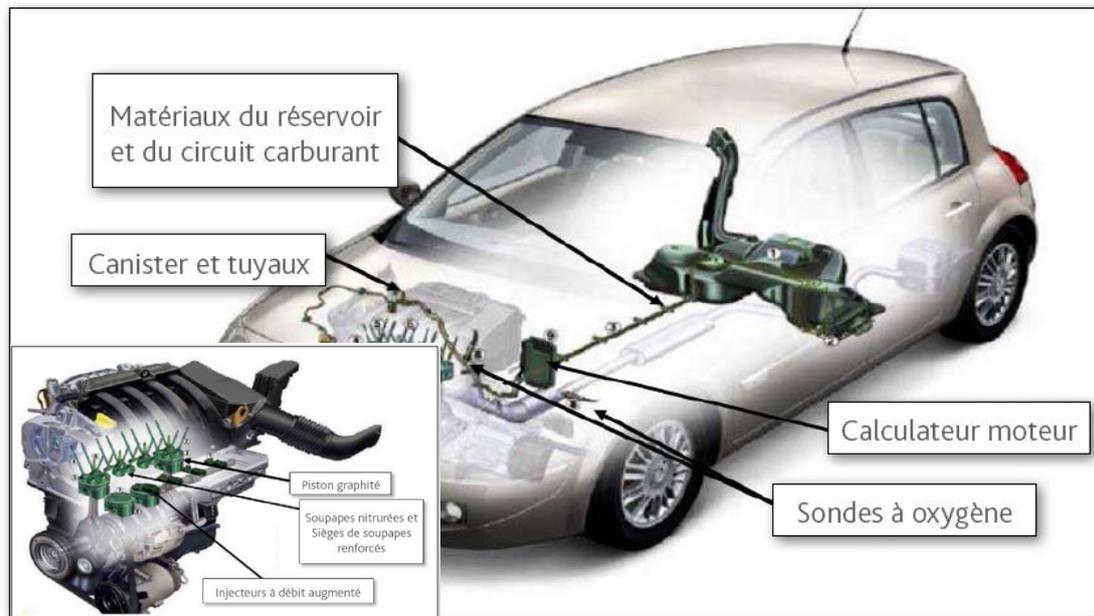


Figure 4.2 : Moteur 4KM de la Renault Mégane

4.10. Conclusion

L'Algérie recèle une capacité importante de production de matières pétrochimiques (CO_2 , CO , H_2) à partir du gaz naturel, mais la production de méthanol reste relativement faible. L'Algérie doit doubler ses efforts concernant cette filière d'alcool qui porte un avenir si important surtout si elle envisage de l'ajouter à l'essence pour augmenter le NO mais aussi augmenter le volume de carburant total (essence + méthanol).

La disponibilité de méthanol en Algérie même en faibles quantités donne la possibilité à ce dernier d'être utilisé comme substituant au MTBE.

Partie II Partie Expérimentale

Chapitre 5 Analyse au Laboratoire

Chapitre 5 Analyses au Laboratoire

5.1.Objectif

Les coupes pétrolières issues de la distillation des pétroles bruts ne sont pas commercialisables. Ces mélanges ne peuvent être produits de marché que s'ils vérifient des contraintes très strictes sur les propriétés physiques (densité, volatilité) énergétiques (pouvoir calorifique) et chimiques (indice d'octane, limitation des teneurs en certains composants).

En général, une essence commercialisable doit avoir une densité comprise entre 0,72 et 0,78 à 15 °C et un indice d'octane de 90 au moins. La tension de vapeur doit atteindre les 700 g/cm² « 10 RVP » ou encore 0,7 bar.

A travers cette étude expérimentale, nous avons étudié l'influence de l'ajout de méthanol sur les propriétés des coupes pétrolières « Essence Sr et Plat format » sur la variation de densité, d'intervalle de distillation, d'Indice d'Octane et sur la variation de la tension de vapeur.

5.2.Préparation d'échantillons

Les manipulations ont été réalisées à la Raffinerie d'Alger. Les produits d'étude sont les coupes pétrolières : Essence de première distillation et Plat format.

Nous avons dans un premier temps étudié les caractéristiques physiques de ces matières de base.

Dans un deuxième temps, nous avons préparé huit échantillons en mélangeant ces coupes avec des différentes proportions de méthanol.

D'abord avec l'essence de première distillation pour savoir l'apport du méthanol sur une essence non reformée, ensuite comment évaluer l'amélioration encore l'indice d'octane d'un reformat (plat format) par ajout de méthanol.

- **Echantillon N°1 : Essence Sr seul**

- Echantillon N°2 : Mélange 5 % méthanol + 95 % Essence Sr

- Echantillon N°3 : Mélange 10 % méthanol + 90 % Essence Sr

- Echantillon N°4 : Mélange 15 % méthanol + 85 % Essence Sr

- Echantillon N°5 : Mélange 20 % méthanol + 80 % Essence Sr

- **Echantillon N°6 : Plat format**

- Echantillon N°7 : Mélange 5 % méthanol + 95 % Plat format

- Echantillon N°8 : Mélange 10 % méthanol + 90 % Plat format

- Echantillon N°9 : Mélange 15 % méthanol + 85 % Plat format

- Echantillon N°10 : Mélange 20 % méthanol + 80 % Plat format

5.3. Caractéristiques des produits d'étude

Les produits utilisés au cours de cette étude expérimentale sont : le plat format qui est issu de l'unité de reforming, l'essence Sr qui est issue de la distillation TBP du pétrole Brut de la raffinerie d'Alger et le méthanol qui est un produit disponible au laboratoire de la raffinerie.

5.3.1. Caractéristiques physicochimiques du brut traité à la raffinerie d'Alger

Nous présentons dans le tableau suivant les caractéristiques du pétrole Sahara blend qui est un pétrole léger qui ne contient pas de soufre mais aussi pas de partie lourde pouvant donner lieu à la fabrication d'huiles lubrifiantes.

Tableau 5.1 : Caractéristiques physicochimiques du Brut

Caractéristiques	Résultats
Masse volumique à 20°C, g/cm ³	0.7996
Masse volumique à 15°C, g/cm ³	0.8034
SpGr 60°F/60°F	0.8042
API à 15 °C	44.5

5.3.2. Analyse TBP du Brut traité à la raffinerie d'Alger

La distillation TBP nous a permis d'obtenir plusieurs coupes dont le Propane, le Butane, Essence super, Jet/lampant, Gasoil moteur, Fuel lourd, Essence SR, Solvant total et le Plat format. Hors que durant notre étude, nous avons travaillé que sur le plat format et l'essence Sr comme étant les coupes les plus utilisées à la raffinerie d'Alger.

Dans le tableau ci-dessous, sont portés les résultats de la distillation TBP « True Boiling Point » du brut de Hassi Messaoud traité à la raffinerie de Sidi Arcine, comprenant les pourcentages volumétriques et pondéraux des fractions ainsi que leur masse volumique à la température de 15°C.

Tableau 5.2 : Résultats de la distillation TBP du Brut

Fraction N°	Température °C à 760 mm Hg	% Poids	% Poids cumulés	Densité à 15 °C	% Volume	% Volumes cumulés
Légers	<12.9	3.32	3.32	0.5844 (d)	4.53	4.53
1	12.9 – 65	5.09	8.41	0.6467	6.28	10.81
2	65 – 70	1.37	9.78	0.6852	1.59	12.40
3	70 – 75	0.58	10.36	0.7015	0.67	13.07
4	75 – 80	0.69	11.05	0.7078	0.78	13.85
5	80 – 85	0.84	11.89	0.7101	0.94	14.79
6	85 – 90	1.24	13.13	0.7138	1.39	16.18
7	90 – 95	1.44	14.57	0.7187	1.60	17.78
8	95 – 100	1.93	16.50	0.7312	2.11	19.89
9	100 – 105	0.96	17.46	0.7329	1.04	20.93
10	105 – 110	0.61	18.07	0.7340	0.67	21.60
11	110 – 115	0.75	18.82	0.7353	0.82	22.42
12	115 – 120	1.19	20.01	0.7366	1.29	23.71
13	120 – 125	1.41	21.42	0.7406	1.52	25.23
14	125 – 130	1.14	22.56	0.7437	1.22	26.45
15	130 – 135	0.95	23.51	0.7623	0.99	27.44
16	135 – 140	1.15	24.66	0.7659	1.20	28.64
17	140 – 145	1.05	25.71	0.7675	1.09	29.73

18	145 – 150	1.29	27.00	0.7694	1.34	31.07
19	150 – 155	1.16	28.16	0.7711	1.21	32.28
20	155 – 160	0.86	29.02	0.7723	0.90	33.18
21	160 – 165	1.03	30.05	0.7782	1.06	34.24
22	165 – 170	1.19	31.24	0.7785	1.23	35.47
23	170 – 175	1.34	32.58	0.7798	1.38	36.85
24	175 – 180	1.07	33.65	0.7808	1.10	37.95
25	180 – 185	0.89	34.54	0.7818	0.91	38.86
26	185 – 190	0.73	35.27	0.7840	0.75	39.61
27	190 – 195	1.11	36.38	0.7847	1.14	40.75
28	195 – 200	1.23	37.61	0.7853	1.26	42.01
29	200 – 205	0.78	38.39	0.7951	0.78	42.79
30	205 – 210	0.72	39.11	0.7986	0.72	43.51
31	210 – 215	0.87	39.98	0.8006	0.87	44.38
32	215 – 220	1.45	41.43	0.8038	1.45	45.83
33	220 – 230	2.85	44.28	0.8102	2.83	48.66
34	230 – 240	2.48	46.76	0.8107	2.46	51.12
35	240 – 250	2.32	49.08	0.8193	2.28	53.40
36	250 – 260	1.75	50.83	0.8232	1.71	55.11
37	260 – 270	2.07	52.90	0.8272	2.01	57.12
38	270 – 280	1.86	54.76	0.8327	1.80	58.92
39	280 – 290	1.65	56.41	0.8330	1.59	60.51
40	290 – 300	1.83	58.24	0.8334	1.76	62.27
41	300 – 310	1.90	60.14	0.8362	1.82	64.09
42	310 – 320	2.02	62.16	0.8418	1.93	66.02
43	320 – 330	1.43	63.59	0.8460	1.36	67.38
44	330 – 340	1.46	65.05	0.8503	1.38	68.76
45	340 – 350	1.50	66.55	0.8534	1.41	70.17
46	350 – 360	1.39	67.94	0.8565	1.31	71.48
47	360 – 370	1.36	69.30	0.8582	1.27	72.75
48	370 – 375	0.65	69.95	0.8588	0.60	73.35
49	375 – 380	0.61	70.56	0.8594	0.57	73.92
50	380 – 390	1.36	71.92	0.8626	1.26	75.18
51	390 – 400	1.33	73.25	0.8698	1.23	76.41
Résidu	400 +	26.75	100.00	0.9112	23.59	100.00

La figure ci-dessous représente la courbe de distillation TBP du Brut traité à la raffinerie d'Alger. Nous avons à faire à un pétrole léger qui donne environ **35 % d'essence** (Production journalière de 46 000 m³ d'Essence Super et 16 000 m³ ou 9 % d'Essence Sr) et 4 % du plat format (4920 m³). En portant la variation de la température en fonction des pourcentages volumiques et massiques des fractions obtenues.

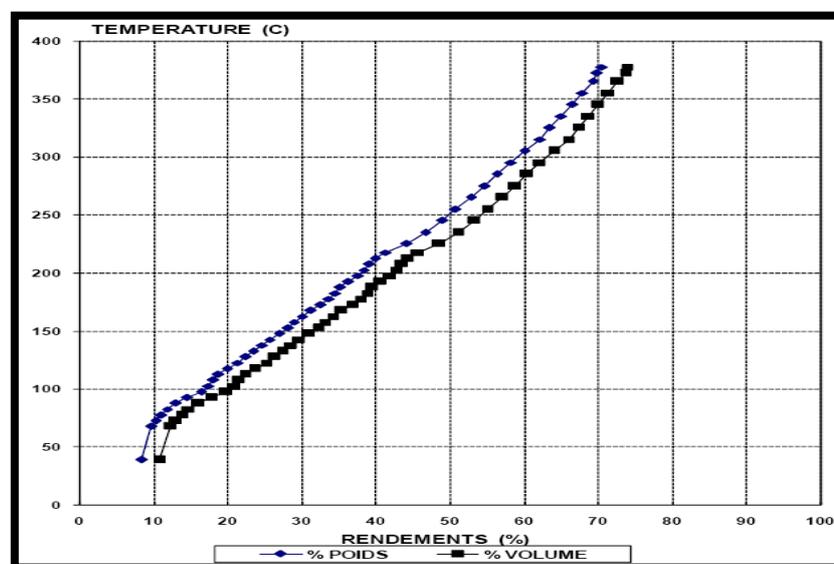


Figure 5.1 : La courbe de la distillation TBP du Brut traité à la raffinerie d'Alger

5.3.3. Coupe essence Sr

La coupe essence Sr est considérée comme coupe légère, est caractérisée par les propriétés suivantes que nous avons déterminées en utilisant le protocole donné par les normes.

Tableau 5.3 : Propriétés de la coupe Essence Sr

Densité à 20 °C	TVR (bar)	NO	[PI, PF]
0.661	0.86	76	[29.4 °C, 98.4 °C]

- La masse volumique est faible (inférieure à celle fixée par la norme [0.720 g/cm³, 0.780 g/cm³].
- La TVR est élevée, supérieure à la valeur donnée par les normes 10 RVP (0,7 bar).
- Le NO est loin de 14 points d'une essence normale et de 20 points d'une essence super. D'où la nécessité de réaliser soit un traitement de reforming ou un ajout de méthanol d'indice d'octane élevé.

5.3.4. Coupe Plat format

De la même façon nous avons analysé la coupe Plat format. C'est une coupe moyenne, elle est caractérisée par :

Tableau 5.4 : Propriétés de la coupe Plat format

Densité à 20 °C	TVR (bar)	NO	[PI, PF]
0.757	0.41	82.8	[42 °C, 186 °C]

Ce plat format répond aux caractéristiques d'une essence commercialisable s'agissant de la densité. Par contre la TVR étant faible, il est possible d'ajouter du butane jusqu'à 4 %. Nous ajusterons la TVR et nous gagnons en NO parce que le NO du butane est à 100. Cependant nous n'arrivons pas aux valeurs 90 ou 96. C'est là qu'interviennent les additifs et dans notre cas nous allons voir l'apport du méthanol dans l'augmentation du NO ceci pour éviter l'ajout d'aromatiques qui doit être règlementé.

5.3.5. Méthanol

Le méthanol étant disponible dans le laboratoire de la raffinerie dans des bouteilles spécifiques, ses propriétés sont tirées directement de l'étiquette sur la bouteille. A l'exception de la propriété chimique d'indice d'octane qui a été donnée par le responsable du moteur CFR.

Tableau 5.5 : Propriétés de Méthanol

Densité à 15 °C	TVR (bar)	NO	T° d'ébullition
0.794 - 0.797	0.13	126	[64 °C, 65 °C]

Le méthanol CH₃OH est caractérisé par une densité moyenne qui est dans les normes, un indice d'octane très élevé, mais une tension de vapeur très faible.

5.4. Mode Opérateur

Dans cette partie, nous allons parler du principe de chaque essai normalisé (Normes ASTM), ainsi que l'appareillage nécessaire et le mode opératoire.

5.4.1. Densité

✓ Principe

La densité d'un liquide à une température donnée est égale au quotient de sa masse volumique par la masse volumique de l'eau pure qui égale à 1 g/cm^3 . Pour les produits pétroliers elle est généralement donnée à $15 \text{ }^\circ\text{C}$.

✓ Appareillage

- Un aéromètre.
- Un thermomètre.
- Une éprouvette.

✓ Mode opératoire

- Porter chaque échantillon contenu dans son récipient d'origine ainsi que l'ensemble de l'appareillage au voisinage de la température choisie pour la détermination.
- Verser l'échantillon dans l'éprouvette propre et sèche.
- Plonger avec précaution l'aéromètre dans la prise d'essai.
- Fixer le thermomètre sur les parois de l'éprouvette.
- Quand l'aéromètre au repos flotte librement et que la température de la prise d'essai est constante à $0,2 \text{ }^\circ\text{C}$, effectuer la lecture à la hauteur de l'échelle de l'aéromètre qui se trouve coupée par la surface du liquide, lire la température rapidement.

5.4.2. Tension de vapeur TVR

✓ Principe

Une bombe de « REID » contenant le produit à examiner est immergée et agitée jusqu'à équilibre de pression.

La valeur lue sur le manomètre corrigée si nécessaire est la pression de vapeur «REID».

✓ Appareillage

- Une bombe Reid.
- Un manomètre.
- Un dispositif de refroidissement d'échantillon.
- Un bain thermostatique.

✓ Mode opératoire

- Placer les échantillons dès leur arrivée dans un dispositif de refroidissement jusqu'à ce qu'ils atteignent une température comprise entre 0° et 4°C .
- Remplir rapidement la chambre à carburant jusqu'à ce qu'elle déborde, relier la chambre à air munie de son manomètre à la chambre de carburant.

- Retourner sens dessus l'appareil pour permettre à la prise d'essai contenir dans la chambre à carburant de s'écouler dans la chambre à air et agiter vigoureusement de haut en bas.
 - Immerger ensuite l'appareil en position inclinée à $37,8\text{ °C} \pm 0,1\text{ °C}$ de manière que le raccord reliant la chambre à air et à carburant ne présente pas de fuite.
 - Après immersion de l'appareil dans le bain pendant 5 min, le retirer et agiter vigoureusement et le replacer dans le bain rapidement.
 - Répéter ces opérations d'agitations et de lecture du manomètre au moins 5 fois, à des intervalles d'au moins 2 min jusqu'à ce que deux lectures consécutives soient constantes.
- La lecture du manomètre donne directement la pression de vapeur « REID ».

5.4.3. Indice d'Octane NO

✓ Principe

L'indice d'octane d'un carburant est déterminé en comparant sa tendance à la détonation avec celle de mélange de référence d'indice d'octane connus, dans un moteur conventionnel tournant à 650 tours /min dans des conditions de fonctionnement normalisées.

Pour cela, on fait varier avec la prise d'essai, le taux de compression de manière à obtenir l'intensité de détonation normalisée, cette intensité de détonation est mesurée par un indicateur électronique de détonation.

✓ Réactif et appareillage

a) Réactifs (Carburants)

- Iso octane (2-2-4 triméthylpentane).
- n-Heptane.

b) Appareillage

- Moteur CFR.

✓ Mise en route du moteur

- Vérifier le niveau d'eau du condenseur : 12 à 15 mm de liquide à froid.
- Vérifier le niveau d'huile moteur au-dessus du milieu du voyant d'huile sur le carter à froid.
- Graisser les culbuteurs : tête, axe et rotule arrière (Quelques gouttes d'huile suffisent).
- S'assurer que la tour à glace soit correctement remplie. Pour les moteurs équipés d'une « tour à glace automatique » basculer l'interrupteur de cet appareil sur « ON ».
- Ouvrir l'arrivée d'eau sur le moteur.
- Remplir une cuve de carburateur avec du carburant de chauffage.
- Démarrer le moteur en maintenant l'interrupteur sur « START », attendre que la pression d'huile monte au-dessus de 1,38 bar.
- Placer le robinet sélecteur du carburateur sur le repère de la cuve de chauffage.
- Placer l'interrupteur d'allumage sur ON.
- Laisser tourner le moteur environ 20 à 25 minutes avec le carburant de chauffage (penser à le renouveler), sans cliquetis, à une position du micromètre d'environ 0,600 et en ayant pris soin de bloquer le cylindre à l'aide du levier.

5.4.4. La distillation ASTM

✓ Principe

Une prise d'essai de 100 ml est distillée dans les conditions normalisées (ASTM D 86).

✓ Appareillage

- Un ballon de 125 ml.
- Un condenseur.
- Une enveloppe protectrice.
- Support de ballon.
- Plaque en verre.
- Source de chauffage.
- Éprouvette graduée.
- Thermomètre ASTM 7C, ASTM 8C.

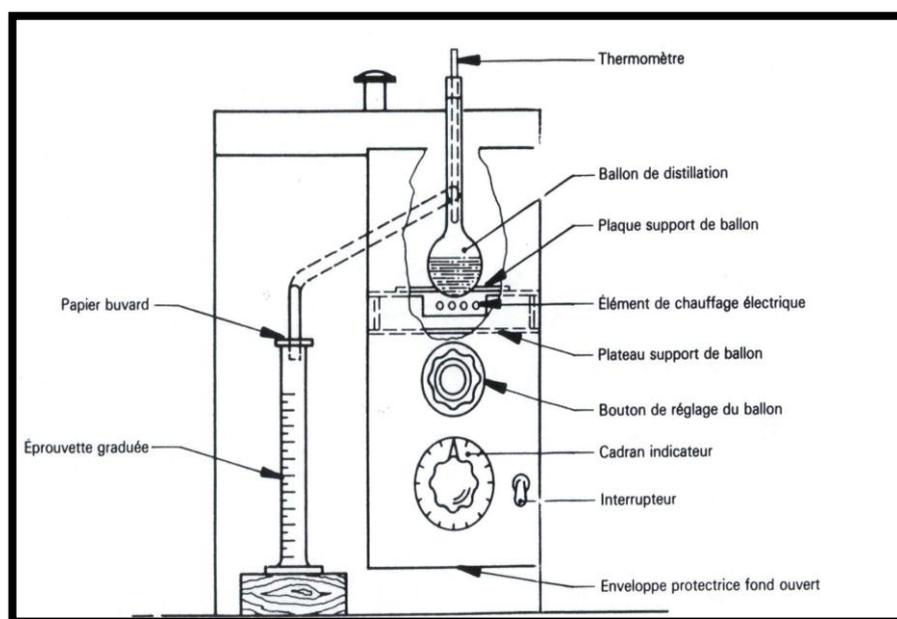


Figure 5.2 : Ensemble d'appareils de distillation avec chauffage électrique

✓ Mode opératoire

- Mettre une prise d'essai de 100 ml dans le ballon de distillation. Le thermomètre convenant au produit à analyser est monté sur un bouchon de liège enfoncé dans le col du ballon.
- Placer le ballon sur la plaque en verre. L'éprouvette graduée qui a été utilisée pour mesurer la prise d'essai est placée sans être séchée à la sortie du tube condenseur.
- Prendre toutes les précautions pour que la température du bain entourant l'éprouvette graduée reste dans les limites figurant au tableau de la norme.
- Régler le chauffage afin que le temps s'écoulant entre le début du chauffage et l'obtention du point initial n'excède pas la limite prescrite par le tableau de la norme.
- Immédiatement après avoir observé le point initial.
- Régler le chauffage afin que le volume de condensat recueilli dans l'éprouvette augmente de façon uniforme et dans les limites prescrites par le tableau de la norme.

- Entre le point initial et le point final noter les températures correspondant aux volumes de condensât spécifier pour l'essai ou noter les volumes de condensât correspondant à ces températures prescrites.
 - Noter le point final, arrêter le chauffage. Laisser le ballon refroidir et ajouter son contenu au condensât se trouvant dans l'éprouvette et noter à 0,5 ml le volume total du liquide recueilli dans l'éprouvette.
- ✓ **Point Initial PI** : Température notée au moment où la première goutte de condensât tombe de l'extrémité du tube condenseur.
 - ✓ **Point final PF** : Température maximale notée au cours de l'essai, cette température est généralement observée après la vaporisation au fond du ballon de distillation de la dernière goutte du liquide.
 - ✓ **Volume condensé** : Volume de liquide, exprimé en millimètres, recueilli dans l'éprouvette graduée lorsque le point final est atteint.
 - ✓ **Résidu** : Volume du liquide restant au fond du ballon, exprimé en millimètre.

On note les températures en degré Celsius correspondant aux volumes évaporés spécifiés.

5.5.Résultats et Discussions

5.5.1. Etude de l'influence d'ajout de méthanol sur la coupe Essence Sr

Nous présentons dans les tableaux ci-dessous les principales analyses réalisées.

▪ Densité

Nous donnons la densité mesurée par rapport à la densité calculée en volume du fait de l'additivité, nous pouvons écrire alors $d = \sum X_i d_i$.

Tableau 5.6 : Variation de la densité du mélange Alcool-Essence Sr selon la proportion d'alcool

Echantillon	0 %	5 %	10 %	15 %	20 %
Densité (15°C)	0.661	0.667	0.672	0.675	0.679
Densité calculée	0,661	0,673	0,684	0,693	0,702
Erreur	0,00	0,008	0,018	0,030	0,034

L'essence Sr est très légère par rapport au méthanol, et par conséquent, l'ajout de ce dernier contribue à l'élévation de la densité du mélange méthanol/essence Sr. Mais elle reste un peu faible par rapport à la valeur exigée (spécifications), on peut corriger ça par ajout d'essences à densité plus élevée. Cela se fera dans le reforming. Nous allons voir maintenant l'influence sur les trois autres propriétés :

La distillation, la TVR, et enfin l'indice d'octane. Ces quatre propriétés vont nous permettre d'évaluer la quantité optimale de méthanol à ajouter pour rendre commercialisable l'essence produite.

▪ **Distillation ASTM**

Conformément au protocole opératoire (norme), nous avons distillé les différents mélanges et les avons comparés à l'essence Sr de base sans ajout. Les résultats sont donnés dans le tableau suivant.

Tableau 5.7 : Résultats de la distillation ASTM de l'essence Sr sans et avec les différents ajouts de méthanol

Echantillon	0 %	5 %	10 %	15 %	20 %
Distillation ASTM	T (°C)				
PI	29,4	27,3	25,9	21,9	26,2
5	40	36,1	34,7	30,7	32,1
10	41,7	39,2	37,8	33,8	34,5
20	44,1	41,3	38,4	34,4	35,5
30	46,6	44,9	42	38	37
40	49,4	47,9	45	40,1	38,5
50	52,9	50,8	47,8	42,2	40,5
60	57,4	55,1	52,2	46,5	43
70	63,9	61,6	58,2	58,7	49,8
80	72,4	70,1	67,2	69,5	65
90	84,3	82	79,1	80,2	78
95	90,1	87,8	84,9	88,7	85
PF	97,1	94,8	91,9	96,8	96
V distillat (ml)	98,4	97,8	97,2	96,7	95,9

Nous remarquons que les points de distillation diminuent avec l'ajout de méthanol. La température d'ébullition du méthanol est de 65 °C, pour une T_{nav} moyenne de l'essence de 65 °C en première approximation. L'ajout de méthanol crée une hystérésis (Formation d'une lentille) dont la largeur varie avec la proportion de méthanol comme montrée dans la figure suivante.

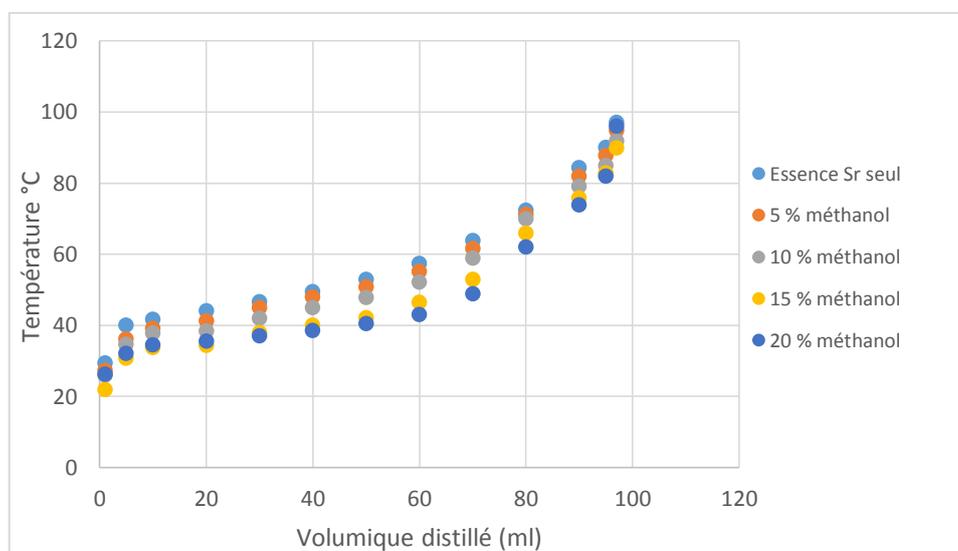


Figure 5.3 : Courbes de distillation ASTM de l'essence Sr sans et avec ajout des différentes proportions de méthanol

A partir du graphe précédent, nous remarquons qu'à la même vitesse de chauffe 5 ml/min (en tout environ 20 minutes), l'essence + 20 % méthanol permet un gain de température de 15°C, cela voudrait dire que le méthanol ralentit la distillation qui devient rapide vers la fin. Une augmentation importante de température après un volume de 60 ml de liquide distillé à une température aux environs de 60 °C à 65°C (La température d'ébullition de méthanol) et proche de celle d'essence Sr seul, ce qui peut être lié à la consommation totale de méthanol et la distillation à partir de ce point devient celle d'essence sr seul.

▪ **Tension de Vapeur**

L'analyse de la TVR nous donne des résultats complémentaires comme donnés dans le tableau suivant.

Tableau 5.8 : Variation de la tension de vapeur du mélange Alcool-Essence Sr avec l'augmentation de la proportion d'alcool

	0 %	5 %	10 %	15 %	20 %
TVR (bar)	0.860	1.052	1.046	1.0317	1.028

Le graphique ci-dessous, montre que l'ajout de méthanol qui a une tension de vapeur plus élevée que celle de coupes étudiées, entraîne une augmentation de la TVR du mélange méthanol/Essence Sr jusqu'à une proportion de 5 % en méthanol. Au-delà de cette valeur, la tension de vapeur commence à diminuer même en ajoutant autant de méthanol (jusqu'à 20 %).

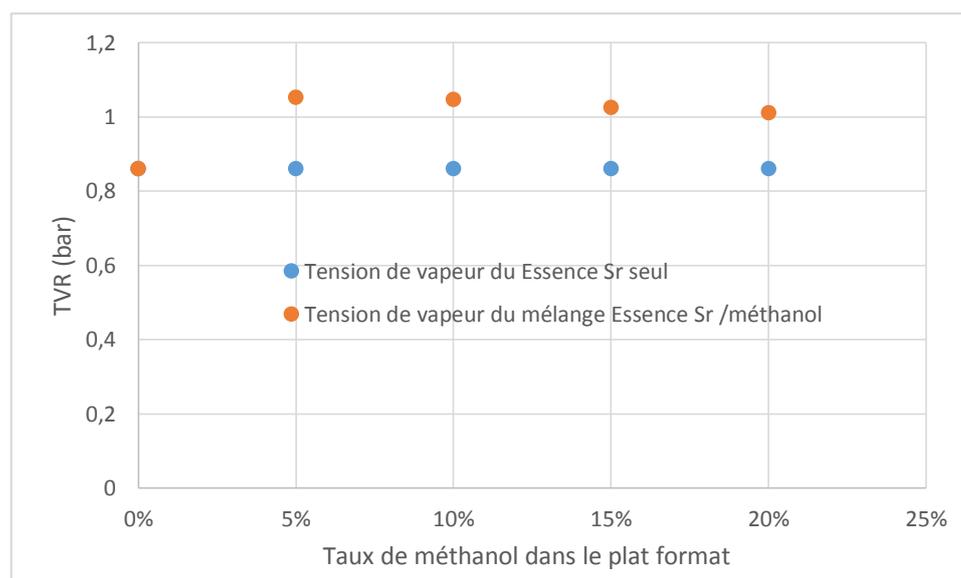


Figure 5.4 : Variation de la volatilité du mélange Essence Sr / méthanol en fonction de la proportion d'alcool

La tension de vapeur des mélanges obtenus est supérieure à la norme. Cela pose un problème car la TVR est supérieure de 30 %. L'ajout du méthanol permet d'augmenter le NO mais pose un problème de stabilité dû au fait que la TVR est élevée.

▪ **Indice d’Octane**

Les résultats de mesure d’indice d’octane sont représentées sur le tableau suivant.

Tableau 5.9 : Variation d’Indice d’Octane du mélange méthanol-Essence Sr selon la proportion d’alcool

Echantillon	0 %	5 %	10 %	15 %	20 %
NO	76	80,3	85	89	94

L’ajout de méthanol qui a un indice d’octane très élevé « 126 » a permet une augmentation importante du NO de mélange méthanol/essence Sr, soit une différence de 18 points pour un pourcentage de 20 % de méthanol seulement. Le taux d’augmentation de NO est presque stable, augmentation de quatre à cinq point pour chaque 5 % de méthanol ajouté.

5.5.2. Influence de l’ajout de méthanol sur la coupe Plat format

Nous présentons dans les tableaux ci-dessous les principales analyses réalisées.

▪ **Densité**

Nous donnons la densité mesurée par rapport à la densité calculée en volume du fait de l’additivité : $d = \sum X_i d_i$

Tableau 5.10 : Variation de la densité du mélange Alcool-Plat format selon la proportion d’alcool

Echantillon	0 %	5 %	10 %	15 %	20 %
Densité mesurée (15°C)	0,7569	0,7589	0,7601	0,7606	0,7626
Densité calculée	0,7569	0,76068	0,76354	0,765685	0,76898
Erreur %	0	0,2	0,4	0,6	0,8

- Nous remarquons que l’erreur est négligeable.
- C’est parce que le méthanol est plus dense que le plat format, nous remarquons une augmentation de la densité du mélange Alcool-Plat format avec l’élévation de la proportion d’alcool. Les mélanges obtenus répondent à la spécification de densité. Les valeurs de densité sont dans l’intervalle exigé [0,72 - 0,78].

▪ **Distillation ASTM**

Nous avons réalisé la distillation du plat format mélangé au méthanol et les valeurs sont données dans le tableau suivant.

Tableau 5.11 : Résultats de la distillation ASTM du plat format sans et avec les différents ajouts de méthanol

Echantillon	0 %	5 %	10 %	15 %	20 %
Distillation ASTM	T (°C)	T (°C)	T (°C)	T (°C)	T (°C)
PI	41.8 8min35s				
5	64.7 94s	51.7	54	53	53.4
10	71.5	72.3	57	56	56.3
20	81.5	88.7	66	58	58.3
30	90.2	97.8	98	60	59.6
40	99.3	107.7	108	100	61
50	108.4	117.9	117	113	111.6
60	118.4	129.2	130	123	124.1
70	128.7	143.5	142	137	138.9
80	141.7	160.9	157	155	157.7
90	156.7				
95	167.0	183.2	188	182	182.1
PF	185.8	97	96	98.5	96.5
V distillat (ml)	98.9				

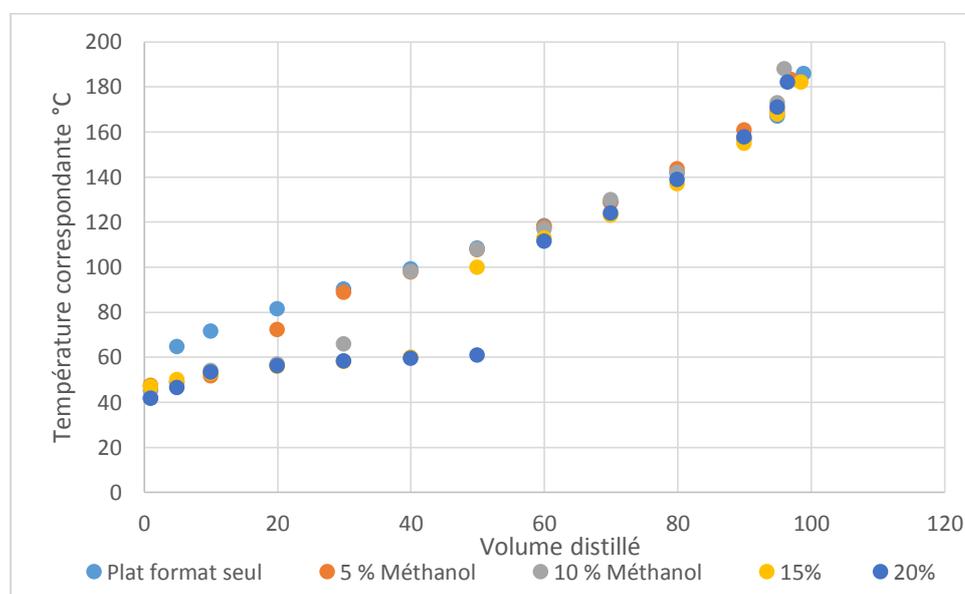


Figure 5.5 : Courbes de distillation ASTM du plat format sans et avec ajout des différentes proportions de méthanol (Hystérésis)

Nous remarquons que la courbe d'hystérésis est d'autant volumineuse que la quantité de méthanol ajoutée au plat format est importante et qu'à la même vitesse de chauffe 5 ml/min (en tout environ 20 minutes), l'essence + 20 % méthanol permet un gain de température de 15°C, cela voudrait dire que le méthanol ralentit la distillation des faibles volumes de mélanges (moins de 60 ml).

Nous remarquons également qu'au-delà d'une température de 60 °C, les courbes commencent à augmenter avec des pentes importantes, jusqu'à arriver au point où 60 ml de volume est distillé. A partir de ce point, les courbes des mélanges rejoignent la courbe du plat format seul, du fait de la consommation totale du méthanol dans ces mélanges.

▪ **Tension de Vapeur**

Tableau 5.12 : Variation de la tension de vapeur du mélange Alcool-Plat format avec l'augmentation de la proportion d'alcool

Echantillon	0 %	5 %	10 %	15 %	20 %
TVR (bar)	0.410	0.5175	0.5865	0.5671	0.5562

Comme le montre le graphique ci-dessous, nous remarquons une augmentation de la tension de vapeur du mélange jusqu'à obtenir une valeur maximale pour 10 % de méthanol.

Au-delà de cette proportion d'alcool, la tension de vapeur diminue lentement mais reste supérieure à celle du plat format seul.

La tension de vapeur de ces mélanges obtenus doit être améliorée en ajoutant de butane jusqu'à arriver à la norme de la TVR exigée qui est de 0,7 bar.

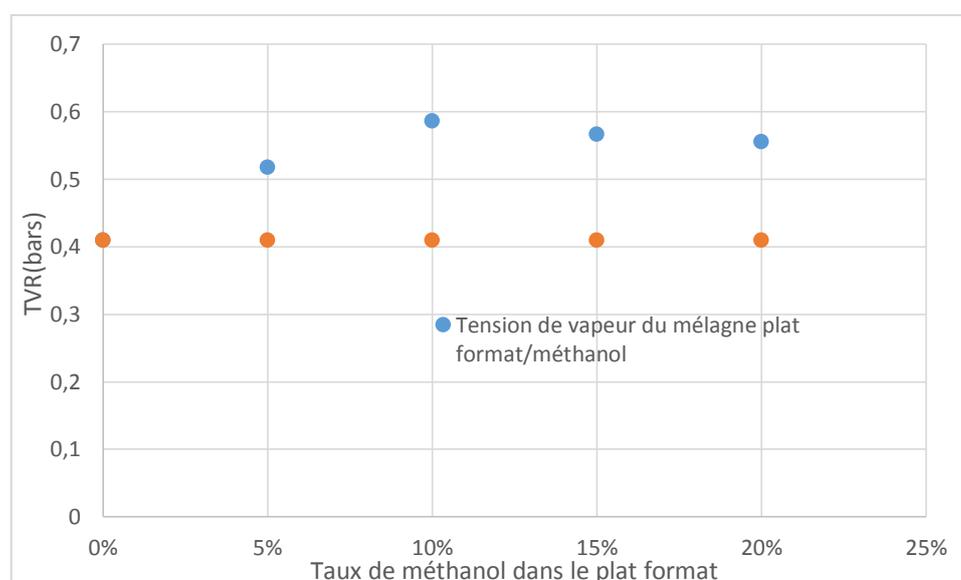


Figure 5.6 : Variation de la volatilité du mélange plat format / méthanol en fonction de la proportion d'alcool

▪ **Indice d'Octane**

Les manipulations que nous avons réalisées au laboratoire de la Raffinerie d'Alger sur le moteur CFR nous ont permis d'enregistrer les valeurs représentées sur le tableau suivant.

Tableau 5.13 : Variation d'Indice d'Octane du mélange Alcool-Plat format selon la proportion d'alcool

Echantillon	0 %	5 %	10 %	15 %	20 %
NO	82.8	86	89	94	99

L'ajout de méthanol qui a un indice d'octane très élevé « 126 » a permis une augmentation importante du NO de mélange méthanol/plat format, soit une différence de plus de 16 points pour un pourcentage de 20 % de méthanol seulement. Partant d'une valeur de 82,8 arrivant jusqu'à un indice d'octane de 99. Une amélioration marquante des performances de combustion du carburant « Plat format ».

Un indice d'octane de 99 pour une proportion de 20 % de méthanol est dans les normes de NO exigées « Supérieur à 95 ».

Nous remarquons à la fois l'obtention d'un bon NO mais aussi une augmentation quantitative du volume total.

5.6. Conclusion

D'après les résultats obtenus, nous pouvons conclure que l'ajout de méthanol, soit à l'essence Sr ou au plat format contribue à l'amélioration de certaines propriétés telle la densité, et l'indice d'octane qui augmente d'environ 20 points pour un ajout de 20 % de méthanol en augmentant ainsi l'aptitude de l'essence à résister à l'auto-inflammation et en diminuant les propriétés antidétonantes. La volatilité s'améliore aussi par l'ajout en quantités différentes de cet additif oxygéné.

Cependant, la tension de vapeur présente un vrai problème qui peut être résolu en ajoutant de butane jusqu'à 4 %. Ajoutant aussi les problèmes de démixtion qu'on peut les rencontrer dans le cas des coupes légères.

Conclusion Générale

L'Algérie est confrontée à un déficit de NO dans les essences qu'elle produit, le plat format produit n'arrive pas en normes de NO 90 et 96. Pendant longtemps, on utilisait du plomb tétraéthyle qui est un produit dangereux même à petites quantités. De plus, il est de moins au moins fabriqué dans le monde.

L'Algérie produit depuis quelques années de l'essence sans plomb à 95, obtenue par un additif de type MTBE mais surtout par une proportion d'aromatique élevée, ce qui est un danger pour la santé publique.

L'Algérie pense à mettre en place une usine de MTBE, dont l'intervalle la Sonatrach a confiée à l'école nationale polytechnique une étude d'ajout d'alcools, méthanol ou éthanol pour évaluer les gains en NO réalisées.

Notre étude montre qu'il est possible d'aller jusqu'à 20 % de méthanol, tout en attirant l'attention sur les problèmes de toxicité de cet alcool à la fois, du fait qu'il est soluble dans l'eau (pollution de la nappe phréatique) mais aussi des maladies qui peuvent empoisonner de façon directe.

L'avenir de méthanol comme substituant au MTBE en Algérie a une place importante à moyen terme, si nous arrivons à résoudre les problèmes liés à l'ajout de cet additif, en minimisant ainsi les couts des grandes quantités de MTBE importées. Alors qu'à long terme, le méthanol pourra prendre la place d'un carburant moins polluant que les autres carburants fossiles, en contribuant à la fois à la diminution de la quantité de ces ressources en fossiles consommées, et en minimisant l'impact sur l'environnement.

Références Bibliographiques

- [1]-Présentation de la structure d'accueil « SONATRACH », disponible sur le site : www.sonatrach.dz.
- [2]-F'kirina, INFOS ALGERIE. L'Algérie, grand importateur de carburants, Article de journal, samedi 17 janvier 2015 par Abdelkrim.
- [3]-Tension Reid disponible sur le site : www.ec.gc.ca/cleanairairpur/CAOL/transport/publications/ethgas/ethgas4fr.htm
- [4]-Moteur CRF disponible sur e site : <http://projectsweb.engr.colostate.edu/lpdl/research/LIBS/LIBS.html>
- [5]-Moteur à allumage commandé disponible sur le site : <https://www.ladissertation.com/Sciences-et-Technologies/Technologies/Mecanique-Moteur-A-Allumage-Command%C3%A9-90153.html>
- [6]- Phénomène de cliquetis disponible sur le site : <http://mecaniq.blogspot.com/2009/04/cliquetis.html>
- [7]-Pouvoir calorifique disponible sur le site : http://www.appa.asso.fr/_docs/7/fckeditor/file/Revue/AirPur/Airpur_57_Sawerysyn.pdf
- [8]-Sonatrach : signature de contrats de raffinage, disponible sur le site : www.algeriepatriotique.com/article/sonatrach.
- [9]-Méthanol et propriétés disponible sur le site : info@laboratoiremagquebec.com
- [10]-Document propre à la raffinerie d'Alger

Activités du Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles dans le domaine de l'énergie

- H. ALLAM, Master, Ecole Nationale Polytechnique, « Le méthanol industriel. Etat des lieux en Algérie», 2014