

Mémoire du Projet de fin d'étude
2^{ème} Année Master



738

Département : Génie des Procédés
Spécialité : Génie chimique



Présenté par :

A/Ghani MEZDOUR

Suivi et contrôle de qualité des combustibles liquides

Sous la Direction de :

A. R. NADJI

Juin 2011

Mémoire du Projet de fin d'étude
2^{ème} Année Master



Département : Génie des Procédés

Spécialité : Génie chimique

Présenté par :

A/Ghani MEZDOUR



Suivi et contrôle de qualité des combustibles liquides

Sous la Direction de :

A. R. NADJI

Juin 2011

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

A mes chères parents Messaoud et Aicha

A mes frères ; Yassine, Naim et Ahcen

A mes sœurs

A toutes la famille MEZDOUR et MEFROUCHE

Au bébé Iyad Bassem

A tous mes amis en particulier RAHIM Mohamed et DJEBIHA Fares

A tous qui j'aime et m'aiment

REMERCIEMENTS

Merci à **Dieu**, le tout puissant, pour m'avoir aidé à terminer ce travail.

Je désire exprimer ma profonde gratitude :

A Mme NADJI. A. R. pour avoir accepté de me diriger patiemment, je la remercie pour la confiance qu'elle m'a accordée. Je la remercie pour sa disponibilité, sa patience et sa gentillesse.

Je remercie vivement les membres du jury qui me font l'honneur de présider et d'examiner mon travail.

Un grand merci à mes parents pour leur encouragements et leur soutien.

Je remercie tous les enseignants qui ont assuré ma formation à l'université.

Je remercie mes collègues qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Sommaire

Liste des Tableaux.....	I
Liste des figures.....	II
Liste des abréviations.....	III

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Présentation de l'unité des combustibles.....	3
---	---

Chapitre I : Le pétrole à l'origine des combustibles

I. Introduction.....	5
II Origine du pétrole.....	6
III. Rôle du pétrole dans la vie moderne.....	6
IV. Transformations des essences.....	7
IV.1. Reformage catalytique.....	8
V. Synthèse de carburant à partir des gaz.....	9
V.1. Polymérisation.....	10
V.2. Alkylation.....	10
V.3. Isomérisation.....	11

Chapitre II : Généralités sur les carburants

I. Introduction.....	12
II. Définition.....	12
III. Type de carburants.....	13
III.1. Les essences.....	13
III.1.1. Propriétés de l'essence.....	13
III.1.1.1. Propriétés physiques.....	13
III.1.1.2. Propriétés chimiques.....	15
III.1.1.3. Propriétés thermiques.....	16
III.2. Le gazole.....	16
III.2.1. Propriétés physiques.....	17
III.2.2. Propriétés chimiques.....	18
III.2.3. Formulation du gazole.....	19
III.3. Le GPL.....	20
IV. Composition des carburants.....	20
IV.1. Classification des hydrocarbures.....	20
V. Formules chimiques et caractéristiques générales des hydrocarbures.....	21

Chapitre III. Aspect théorique des essais effectués

I. Détermination des caractéristiques de distillation.....	23
I.1. Mode opératoire.....	23
II. Détermination du point d'éclair.....	24
II.1. Définition.....	24
II.2. Principe.....	24
II.3. Mode opératoire.....	25
III. Détermination de la teneur en plomb.....	26
III.1. Principe.....	26
III.2. Réactifs.....	26
III.3. Mode opératoire.....	27
IV. Détermination des cendres.....	28
IV.1. Principe.....	28
IV.2. Mode opératoire.....	29
V. Densité à 15°C.....	30
V.1. Mode opératoire.....	30
VI. Dosage de soufre.....	30
VI.1. Principe.....	30
VII. Détermination de la viscosité cinématique.....	31
VII.1. Principe.....	31
VII.2. Réactifs.....	31
VII.3. Mode opératoire.....	32
VIII. Dosage de l'eau.....	32
VIII. Indices d'octane et de cétane.....	33

Chapitre IV : Résultats et discussions

I. Spécifications selon les normes Algériennes.....	34
II. Résultats d'analyses.....	35
II.1. Essence normale.....	35
II.2. Essence sans plomb.....	37
II.3. Gasoil.....	39
III. Conclusion.....	40
Conclusion générale.....	42
Références bibliographiques.....	43

Liste des tableaux

Tableau IV.1 : Spécifications de l'essence normale.....	34
Tableau IV.2 : Spécifications de l'essence sans plomb.....	34
Tableau IV.3 : Spécifications du Gasoil.....	35
Tableau IV.4 : Résultats d'analyse de l'essence normale.....	35
Tableau IV.5 : Résultats d'analyse de l'essence sans plomb.....	37
Tableau IV.6 : Résultats d'analyse du gasoil	39

Liste des figures

Figure III.1. Schéma d'un distillateur utilisé dans la distillation des carburants.....	24
Figure III.2. Moteur ASTM utilisé pour déterminer l'indice d'octane et l'indice de cétane.....	33
Figure IV.1. Courbe de distillation de l'essence normale	36
Figure IV.2. Courbe de distillation de l'essence sans plomb	38
Figure IV.3. Courbe de distillation du gasoil	40

Liste des abréviations

A.S.T.M: American system of testing materials fuel research

D_{15°C}: Densité à 15°C

EDTA: EthylèneDinitriloTétraAcétate

GPL : Gaz de Pétrole Liquéfié

H.U.C.R: Highest useful compression ratio

N.O: Octane Number (Indice d'octane)

P_I: Point initial

P_F: Point final

TLF : Température Limite de Filtrabilité

Introduction générale

Les carburants sont des produits dont la combustion en présence d'air permet le fonctionnement des moteurs thermiques à pistons (moteurs à essence ou Diesel) ou à flux continu (réacteurs d'avion, turbines à gaz).

Dans presque tous les cas, les carburants sont des liquides, ce qui constitue un grand avantage sur le plan de la compacité, de la facilité de mise en œuvre et de la sécurité. Toutefois, l'utilisation de carburants gazeux, et principalement de gaz naturel dont les réserves sont importantes, pourrait se développer au cours des prochaines décennies.

Les carburants classiques proviennent essentiellement du pétrole. Celui-ci subit des opérations de raffinage très poussées pour obtenir plusieurs types de produits (essences, gazole, carburéacteur, carburants lourds) destinés à alimenter des véhicules très différents, depuis les voitures particulières jusqu'aux avions et navires.

En dehors du pétrole, d'autres filières permettent d'obtenir des carburants . La première concerne les biocarburants, qui proviennent de la biomasse, plus précisément de céréales (blé, maïs), de plantes sucrières (betteraves, canne à sucre), d'huiles végétales (colza, tournesol, soja, palme) et, en cours de développement, de biomasse lignocellulosique (bois, pailles,...). Cette voie est intéressante parce qu'elle fait appel à des énergies renouvelables. Son développement a été longtemps limité par sa faible compétitivité sur le plan économique. De nouveaux enjeux en termes de rejets de CO₂ font que cette filière est actuellement en plein essor.

La deuxième, avec le procédé Fischer-Tropsch utilise comme matière première le charbon, via le mélange CO + H₂ (gaz de synthèse), ou même l'acétylène. Cette filière carbochimique, appelée CTL (Coal to Liquids), a été utilisée en Allemagne pendant la Seconde Guerre mondiale et en Afrique du Sud jusqu'au début des années 1990. De nouveaux procédés, peu émetteurs de CO₂, font que l'on observe un regain d'intérêt pour ce type de filière.

La dernière consiste à faire appel au gaz naturel utilisé soit tel quel, soit après de profondes transformations chimiques. Ainsi, par synthèse de type Fischer-Tropsch modifiée,

il est possible d'obtenir un carburant liquide pouvant être utilisé sur un véhicule Diesel sans nécessiter de profondes modifications. Cette voie appelée GTL (Gas to Liquids), dont le coût a été fortement réduit ces dernières années, est en cours de développement.

Les spécifications des carburants sont des réglementations relatives à leurs caractéristiques et à leur composition. Elles résultent d'un compromis entre les performances des véhicules (rendement, puissance, comportement en endurance, agrément de conduite), la fourniture de carburants, en quantités suffisantes et à un coût abordable, et le respect de l'environnement.

Les spécifications des carburants sont établies, non plus localement pays par pays, mais par grandes zones d'utilisation (Union européenne, États-Unis, Japon). Cependant, ce souci d'uniformisation n'exclut pas la nécessité de tenir compte des particularités climatiques et des fluctuations saisonnières de chaque pays. Ainsi, les essences et le gazole ne sont pas tout à fait identiques aux Pays-Bas et en Espagne, par exemple, et diffèrent légèrement, au sein d'un même pays, selon la saison.

Notre travail est organisé de la manière suivante :

Le chapitre 1 est entièrement consacré au pétrole, incontestablement source des combustibles. Nous y présentons entre autres les transformations importantes des essences.

Dans le chapitre 2, nous présentons des généralités sur les carburants, essentiellement ce qui caractérise les trois grandes familles, que sont, les essences, le gasoil et le GPL.

L'aspect chimique théorique des différents paramètres étudiés est présenté dans le chapitre 3.

L'ensemble des résultats obtenus et de leurs discussions sont regroupés dans le chapitre 4.

Dans la conclusion générale, nous évoquons à nouveau les différents paramètres étudiés.

Présentation de l'unité des combustibles

Le stage s'est déroulé à l'unité des combustibles de Skikda, « NAFTAL », notre travail s'articule autour du suivi et du contrôle de qualité des combustibles liquides, en particulier les essences, Normale et sans plomb ainsi que le gasoil.

Présentation de l'unité des combustibles :

C'est par le décret 80/101, daté du 6/4/1980, que la société NAFTAL, filière de SONATRACH, a été construite. Les activités consistant au raffinage et distribution des produits pétroliers ont commencés le 1/1/1982. En 1987, elle a été subdivisée en sections selon la nature du produits en :

Unité combustible,
Unité gaz,
Unité bitume,
Unité aviation, marine.

L'unité combustible a été crée suite au décret 555 daté du 29/1/2000.

Missions de l'unité des combustibles :

Cette unité s'occupe des activités d'approvisionnement, de stockage et de livraison des combustibles.

Elle se subdivise en deux sections :

- Section du combustible terrestre,
- Section aviation et marine.

Leurs missions sont diverses :

- Approvisionnement de tous les centres de combustibles aérien et marin à partir des unités de raffinage.
- Gestion, exploitation et maintenance des moyens d'approvisionnement, de stockage et de transport, et leur développement.
- Satisfaire la demande et exigences des clients, en leur fournissant des services de qualité, et des produits répondant aux normes internationales.
- Importation des huiles pour aviation et marine BUNKER C.

L'unité combustible possède des capacités de stockage atteignant 914000 m³, distribuées à travers le territoire comme suit :

- Combustible terrestre presque 683000 m³ distribuées sur 49 centres.
- Capacités de stockage des produits marins de 183000 m³, distribués sur six centres marins, dont deux commercialisent les produits BUNKER C.
- vingt six (26) centres et hangars pour les produits d'aviation, d'une capacité atteignant 48000 m³.

Pour assurer la distribution des divers produits, l'unité combustible, met à sa disposition les moyens suivants :

- 604 camions,
- 341 Km de conduites,
- 7 bateaux d'approvisionnements,

L'unité combustible, sous-traite avec des sociétés spécialisées dans le transport à l'exemple de :

- Section de la société nationale du transport terrestre –AGEFAL-.
- Section des deux sociétés nationales de transport par voie ferrée et NAFTAL.
- Section Sonatrach, SNTM/HYPROC.

Chapitre I

Le pétrole à l'origine des combustibles

I. Introduction

Le pétrole et ses dérivés, ont donné toute la mesure de leurs immenses possibilités dans l'industrie pétrochimique, qui pendant la seconde guerre mondiale et surtout au lendemain de la guerre a pris un essor et avait définitivement supplantée la carbochimie.

Ce développement de la pétrochimie est évidemment lié à celui de l'industrie pétrolière qui lui fournit ses matières, il est du aussi à l'accroissement considérable de la consommation des principaux produits auxquels conduisent ses fabrications, telles que les matières plastiques, le caoutchouc, fibres et les détergents.

L'usage secondaire du pétrole ou plus exactement de certaines coupes pétrolières se rattache également à la chimie des solvants qui servent à la préparation des peintures et des vernis. La paraffine que certains pétroles bruts contiennent en abondance est employée dans la fabrication des bougies.

L'avion a aussi contribué à l'accroissement de la consommation des carburants, après l'époque du moteur à piston poussée jusque dans les limites de la perfection, vinrent à partir de 1953 les turbopropulseurs, puis actuellement les turboréacteurs qui consomment des kérosènes à basse teneur de soufre et à bas point de congélation, en 1973 la consommation serait de 90 millions de tonnes ce chiffre est à comparer avec les 600 millions de tonnes d'essence utilisées à la même époque.

A côté de l'essence et du kérosène, un troisième produit vit son essor grandir, c'est le gas-oil dont l'emploi fut généralisé avec l'emploi d'un nouveau moteur appelé diesel.

Mis à part l'utilisation du pétrole comme source d'énergie mécanique et de chaleur, le pétrole permet aussi de fabriquer les lubrifiants dans les diverses industries modernes étant essentiellement en mouvement, pour éviter la détérioration prématurée des mécanismes, il faut interposer un film d'huile qui doit avoir de multiples qualités (cohérence, détergence, viscosité). La lubrification ouvrit au pétrole une nouvelle porte sur le monde des transports et de toutes les industries, mécanique, chimique et électrique. Un dernier produit issu de la distillation du pétrole a vu son rôle grandir c'est le bitume qui a apporté une très grande contribution aux immenses progrès de la technique de revêtement des routes.

II. Origine du pétrole

De nombreux savants se sont penchés sur le problème de l'origine du pétrole deux théories sont nées : celle de l'origine minérale défendue autrefois par de notables savants tels que Moissan et Sabatier et celle de l'origine organique défendue par Engler et Hofer c'est cette dernière théorie qui est considérée aujourd'hui comme la plus vraisemblable, ils ont obtenu en effet en laboratoire des hydrocarbures à partir de poisson et de végétaux.

On peut se demander cependant, comment d'immenses gisements ont pu s'élaborer à partir de matière organique animale ou végétale, or on connaît de nos jours des exemples d'élaboration de telles accumulations : les deux plus connus sont la « plage des méduses » dans la mer des sargasses on raconte par ailleurs, qu'en 1892 une brutale variation de température dans les courants marins aurait donné dans certains endroits des accumulations de cadavres de poissons de près de 2m de hauteur sur une superficie d'environ 50km².

D'après les hypothèses les mieux confirmées, ce serait surtout à partir de la microfaune (plancton) et de la microflore que se serait formé le pétrole la matière organique, il se serait ainsi accumulée au fond de la mer mélangée à des sédiments fins et formant avec eux le « sapropel » qui est un limon putréfié ; la pression développée au fur et à mesure par l'accumulation des sédiments au cours des temps géologiques, la température, l'action des bactéries en milieu réducteur, c'est-à-dire en absence d'oxygène, auraient petit à petit facilité la transformation de ce « sapropel » en pétrole.

III. Rôle du pétrole dans la vie moderne

L'industrie chimique fournit à l'économie nationale une quantité immense de produits très divers sans lesquels la vie de la société moderne devient très difficile ; cette industrie permet la transformation chimique des combustibles fossiles tels que la houille, le pétrole, le schiste en produits importants pour l'économie nationale.

Le pétrole occupe aujourd'hui une place primordiale dans le bilan énergétique des pays industrialisés. Ce minerai utile constitue la matière première d'une industrie chimique produisant de nouveaux combustibles, il contribue à l'expansion de la propulsion des véhicules terrestres, marins et aériens.

Actuellement le pétrole est indispensable à notre vie moderne plus que n'importe quel autre produit, c'est pourquoi il fait l'objet d'une concurrence acharnée conduisant à une industrie pétrolière très développée et qui évolue de jour en jour pour satisfaire la demande quantitative et qualitative d'un marché d'énergie chaque jour plus exigeant.

Le traitement que subissent les pétroles bruts en raffinerie se trouve dans le domaine des procédés physiques de séparation soit dans celui des procédés thermiques ou catalytiques.

IV. Transformations des essences

Il ya longtemps que les essences obtenues par distillation directe du pétrole brut n'ont plus les caractéristiques convenables pour être employées seules dans les moteurs à explosion. Vers 1913, on commença à craquer des tonnages substantiels de gazoline, dont on n'avait pas l'emploi, pour en faire de l'essence dont la consommation augmentait au contraire très rapidement.

C'est vers 1922 que furent publiés les résultats des expériences anglaises (Ricardo) et américaines (Ketteridge, Midgeley) sur le comportement des carburants dans des moteurs à compression variable. Ces expériences furent les premières à signaler clairement que la tendance à détoner du mélange carburé était le facteur le plus important du comportement d'une essence dans un moteur, pourvu qu'elle ait la volatilité convenable pour se vaporiser entièrement.

Quelque années plus tard, l'étude approfondie de la détonation et la mise au point aux U.S.A d'un moteur d'essai très bien conditionné « le moteur C.F.R) devaient faire préférer à la célèbre H.U.C.R.(highest useful compression ratio) de Ricardo et même à l'indice de toluène du même auteur, l'indice d'octane que connaissons aujourd'hui.

Voyons maintenant comment se comporte à ce point de vue les essences de distillation directe du pétrole brut. Nous avons dit que notre

Une unité de distillation atmosphérique sépare normalement les essences en trois fractions appelées : gazoline stabilisée, benzine et naphta.

On sait que les essences automobiles, sans parler de celles d'aviation, ont généralement des indices d'octane compris entre 90 et 100, on voit que ces coupes n'ont pas

la valeur antidétonante convenable pour être employées seules ou mélangées entre elles dans les moteurs. La différence est particulièrement sensible pour le naphta et la benzine et c'est pour ces coupes que l'industrie américaine a mis au point, vers les années 1930, l'opération de reformage des essences.

Une autre cause éventuelle de ces installations réside dans le fait que le reformage thermique d'un produit déjà reformé catalytiquement lui communique quelques points d'octane supplémentaires ; cela permet notamment de dépasser la valeur de 100 clair, c'est-à-dire sans tétraéthyle de plomb.

IV.1. Reformage catalytique

Le reformage catalytique a pour objectif de transformer les constituants naphténiques en constituants aromatiques à haut indice d'octane servant de base au mélange des essences. L'unité de reformage est constituée essentiellement d'une série de trois réacteurs contenant du catalyseur et un fractionnateur servant à séparer les différents produits à la sortie des réacteurs. Ce catalyseur est très sensible à la présence de produits sulfurés et azotés, aussi la charge de reformage doit être exempte de soufre, d'azote et de leurs dérivés. Aujourd'hui les unités de reformage catalytique utilisent le platine comme catalyseur.

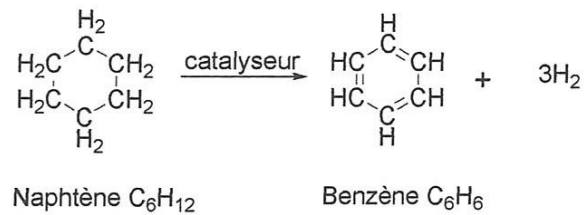
La réaction se passe sous basse pression (<10 bar) et à haute température de l'ordre de 550°C avec production d'hydrogène venant des molécules naphténiques. C'est une réaction endothermique. En effet, les liaisons dans les molécules naphténiques s'ouvrent et libèrent de l'hydrogène et ces molécules donnent naissance à des molécules aromatiques dont le chef de file est le benzène. Le benzène est un hydrocarbure aromatique qui se présente sous la forme d'un hexagone ayant 3 doubles liaisons dont la formule chimique est C_6H_6 .

Les réactions essentielles du reformage catalytique sont :

- Déshydrogénation des naphténes en aromatiques

La déshydrogénation est très importante :

- Elle conduit à un N.O (l'indice d'octane) élevé,
- Elle produit de l'hydrogène,
- Sa vitesse est très grande.



- Isomérisation des paraffines

L'isomérisation est une opération qui permet de transformer une paraffine linéaire en paraffine isomérisée dans le but d'augmenter son indice d'octane. La charge d'une unité d'isomérisation est le naphtha léger (C5-C6). Le composé obtenu est désigné sous le nom d'*isomérisat* dans le jargon pétrolier, et qui entre dans la composition des essences. L'isomérisation est également très rapide et la répartition entre isoparaffines et normale paraffine est très voisine de l'équilibre, cette réaction est pratiquement exothermique. Le N.O du mélange iso paraffines et normale paraffines à l'équilibre décroît rapidement avec le poids moléculaire

- Déshydrocyclisation des paraffines

Cette réaction de transformation des paraffines en aromatiques est souvent aussi essentielle que la déshydrogénation des naphènes. Les naphtas extraits des bruts ne contiennent pas beaucoup de naphène une bonne partie du gain d'octane constaté dans le reformat catalytique par rapport à la charge provient de la cyclisation des hydrocarbures paraffiniques.

V. Synthèse de carburant à partir des gaz

Les unités de transformation, craquage et reformatage produisent une bonne proportion d'hydrocarbures légers c'est-à-dire de gaz, si on les considère à la pression atmosphérique tant que l'importance de ces unités de transformation dans les raffineries est restée faible. Le gaz qu'elles produisaient a pu être utilisé comme combustible sur place ou liquéfié s'il s'agissait de propane et de butane. Mais l'élévation rapide de l'indice d'octane du carburant et la nécessité d'adapter la production à la consommation, autrement dit de transformer des

distillats lourds en essence à provoqué une augmentation rapide et continue du nombre et de la capacité de ces installation de transformation

Deux voies sont ouvertes aujourd'hui aux raffineurs pour la transformation des gaz disponibles.

- La première est celle des carburants de synthèse généralement à haut octane
- La seconde est celle de la pétrochimie, c'est-à-dire de la fabrication de produit chimique de synthèse : alcools, amines, plastique.

En ce qui concerne les carburants de synthèse, il existe une possibilité de transformer les gaz en carburant liquide ayant un indice d'octane aussi élevé que possible, c'est la polymérisation.

V.1.Polymérisation

La première idée qui soit venue aux raffineurs pour la transformation de leurs gaz en carburant liquide a été de polymériser. Sous cette appellation on entend la réunion de plusieurs molécules identiques ou appartenant tout au moins à la même série organique.

Seuls les carbures non saturés sont susceptible de s'associer de sorte que les gaz de distillation atmosphérique ou de reformage catalytique ne peuvent pas être polymérisés par contre ceux du craquage catalytique ou thermique et ceux du reformage thermique sont favorables à cette opération en raison de leur teneur assez élevée en éthylénique

V.2.Alkylation

L'alkylation est une opération qui fait la synthèse des paraffines ramifiés à partir de l'isobutane et d'oléfines légères pour avoir des composants de carburants à haut indice d'octane. C'est l'opération inverse d'un craquage. La réaction est faite en phase liquide en présence d'un catalyseur qui peut être de l'acide sulfurique (H_2SO_4) ou de l'acide fluorhydrique (FH). Le composé obtenu est désigné sous le nom d'*alkylat*, il entre dans la composition des essences.

Les hydrocarbures saturés non cycliques ont été dénommés paraffiniques. En raison de leur faible réactivité vis a vis des produits organiques ou minéraux, cependant, ils ne sont pas associés aux autres hydrocarbures car il n'y a pas beaucoup de recherche dessus.

Les hydrocarbures saturés à carbone tertiaire tel que l'isobutane se combinent facilement aux hydrocarbures éthyléniques en présence d'un catalyseur qui peut être l'acide sulfurique.

Avec l'acide sulfurique comme catalyseur, on recycle un grand nombre de fois l'isobutane pour 1 oléfine en raison de la facilité beaucoup plus grande de l'absorption de cette dernière par l'acide sulfurique. Plus ce rapport est grand, meilleur est le rendement et plus faible est la consommation d'acide par litre d'alkylat.

V.3. Isomérisation

La seule isomérisation des gaz qui a été pratiquée sur une grande échelle a été celle du butane en isobutane, il était fort important pendant la dernière guerre de fabriquer le maximum possible d'alkylate destinée aux essences aviation et comme la production de cet alkylate est directement liée à celle de l'isobutane, sa production a pu tripler en développant l'isomérisation du butane normale, le chlorure d'aluminium a été utilisé comme catalyseur et la matière première est séchée avec grand soin afin d'éviter la dilution de HCL formé au cours de l'opération.

Chapitre II

Généralités sur les carburants

I. Introduction

Les carburants classiques proviennent essentiellement du pétrole. Celui-ci subit des opérations de raffinage très poussées pour obtenir plusieurs types de coupes pétrolières (essences, gazole, carburacteur, carburants lourds). Ces coupes peuvent être utilisées directement dans les différents types de moteurs utilisés eux mêmes pour le transport terrestre, maritime et aérien ou encore pour l'agriculture.

Chaque coupe pétrolière est un mélange complexe de composés organiques et est caractérisée par intervalle de température d'ébullition ; plus la température d'ébullition est élevée plus le composé est lourd et sa volatilité est faible.

Tous les carburants commercialisés doivent satisfaire à des spécifications qui diffèrent de l'un à l'autre.

II. Définition

Un carburant est un mélange de plusieurs centaines de produits de base, issus du raffinage du pétrole que sont les hydrocarbures. Ils sont obtenus après des opérations de séparation et des transformations chimiques du pétrole brut.

Chaque carburant possède sa propre formulation qui doit respecter un ensemble de spécifications légales minimales. Ces spécifications sont destinées à assurer un fonctionnement satisfaisant des moteurs à allumage commandés (essence) ou par compression (diesel).

On distingue trois grandes familles de carburants:

- Les essences
- Le gazole
- Le GPL

En dehors de leurs caractéristiques physico-chimiques propres, ces carburants doivent, à leur sortie de la raffinerie, présenter un certain nombre de propriétés pour assurer le bon fonctionnement des moteurs, signes de la qualité des carburants.

III. Type de carburants

III.1. Les essences

On considère en général que l'essence est un mélange des hydrocarbures dont les points d'ébullition varient entre 35 et 202°C. On lui attribue une densité d'environ 0,730 g/cm³ et une pression de vapeur d'environ 93,3 kPa à 25°C. C'est un produit très inflammable, au seuil d'explosivité dans l'air d'au moins 1,3% en volume et un plafond de 6% volume. La composition de l'essence étant assez variable, on ne peut pas préciser ses propriétés physico-chimiques.

C'est comme carburant pour les moteurs à combustion interne surtout les moteurs de voiture, d'avion et de bateau, qu'on utilise le plus souvent l'essence. On l'emploie également comme solvant pour les colles à base de caoutchouc.

III.1.1. Propriétés de l'essence

Les essences alimentent les moteurs d'automobile à allumage commandé par étincelle dits, de façon impropre, « à explosion ». À cette catégorie se rattachent le GPL et des produits à usages spéciaux alimentant notamment les motocycles, les avions munis de moteur à piston et les voitures de compétition.

Les essences sont utilisées en quantité massive dans le monde entier, avec des consommations annuelles de l'ordre de 385 millions de tonnes (Mt) aux États-Unis, 113 Mt en Europe dont 12 Mt en France.

Les différents types d'essences présentent généralement des caractéristiques physiques proches les unes des autres, mais diffèrent par leur composition chimique et leur teneur en additifs.

III.1.1.1. Propriétés physiques

La masse volumique des essences fait l'objet d'un encadrement précis puisque, pour l'Eurosuper, distribué partout en Europe, elle doit être comprise entre 0,720 et 0,775 kg/l à 15°C.

Le respect de cet intervalle est nécessaire pour une utilisation satisfaisante du véhicule.

En effet, les constructeurs automobiles en tiennent compte lors de la mise au point des systèmes d'alimentation du moteur et choisissent, en conséquence, les débits des différents organes mécaniques (injecteurs, pompe, etc.).

Lors de l'utilisation réelle, une variation trop importante de masse volumique entre différents approvisionnements pourrait perturber les réglages, surtout dans les conditions de fonctionnement où la régulation est difficile (démarrage, mise en action c'est-à-dire fonctionnement du véhicule pendant les premiers kilomètres et accélération).

La volatilité des essences doit également 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.

La pression de vapeur d'une essence (dite pression de vapeur Reid ou PVR) 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 « c'est-à-dire à 100°F (degrés Fahrenheit) » et s'exprime en valeurs relatives, à partir de la pression atmosphérique. Elle est comprise, selon les pays et les saisons, entre 450 et 1000 hectopascals (hPa).

La courbe de distillation d'une essence représente quant à elle la fraction évaporée en volume, à pression atmosphérique, en fonction de la température. Le plus souvent, on définit quelques repères sur cette courbe : point initial (P.I.), point final (P.F.), fractions évaporées en pourcentage (volume) à 70°C, 100°C et 150°C, désignées par les sigles E 70, E 100, E 150 (E pour évaporées).

Une volatilité minimale (pression de vapeur et repères sur la courbe de distillation) 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, émissions par évaporation) et minimiser les rejets d'hydrocarbures légers dans l'atmosphère.

III.1.1.2. Propriétés chimiques

- Indice d'octane

C'est un nombre adimensionnel qui caractérise les propriétés d'auto inflammation d'un carburant. Plus l'indice d'octane est élevé et plus il est dur de le faire s'auto enflammer.

Plus le taux de compression du moteur est élevé, plus celui-ci est performant (en terme de rendement). Toutefois, le phénomène de cliquetis ou auto-allumage du carburant limite le taux de compression, et sa manifestation peut fortement endommager les différents éléments du moteur. Une solution consiste à augmenter l'indice d'octane du carburant. On peut utiliser, dans le supercarburant plombé, du plomb tétraméthyle ou du plomb tétraéthyle. Pour les supercarburants sans plomb, on utilise des composés organiques, comme l'éthyle tertiobutyle éther.

Les additifs actuellement utilisés pour augmenter l'indice d'octane sont des substances oxygénées :

Alcools :

Méthanol (MeOH)
Ethanol (EtOH)
Isopropanol (IPA)
n-butanol (BuOH)

Ethers :

Méthyl tert-butyl éther (MTBE)
Méthyl tert-amyl éther (TAME)
Méthyl tert-hexyl éther (THEME)
Ethyl tert-butyl éther (ETBE)
Ethyl tert-amyl éther (TAEE)
Di-isopropyl éther (DIPE)

Pour déterminer cet indice, on utilise un moteur monocylindre avec un carburant test qui est un mélange d'iso octane et d'heptane pris pour référence. Pour obtenir l'indice d'octane d'un carburant, on regarde les proportions de ce carburant mélangé avec de l'heptane donnant les mêmes propriétés d'auto inflammation que le carburant de référence. La proportion de carburant nécessaire correspond à l'indice d'octane.

III.1.1.3. Propriétés thermiques

Dans ce domaine, la caractéristique la plus importante des essences est le pouvoir calorifique qui exprime la quantité d'énergie disponible par unité de masse ou de volume de carburant. On s'intéresse surtout au pouvoir calorifique volumique qui est de l'ordre de 32000 KJ/l (kilojoules par litre) avec des variations de 2 à 3 % d'un approvisionnement à l'autre.

Par comparaison, le pouvoir calorifique volumique du gazole est plus élevé d'environ 10 %. Si l'on ne tenait compte que de ce seul critère, le prix du litre d'essence devrait être plus bas que celui du gazole. La situation réelle est en fait inverse, essentiellement en raison d'une plus faible taxation du gazole.

L'utilisation de carburants à l'état liquide présente l'avantage d'une très grande compacité. Ainsi, dans un litre d'essence liquide, l'énergie stockée est près de quatre fois plus élevée que dans un litre de gaz naturel.

III.2. Le gazole

Toutes les propriétés demandées au gazole se justifient par les caractéristiques spécifiques du moteur Diesel.9. Celui-ci aspire non pas un mélange air-carburant, comme dans le cas du moteur à essence, mais de l'air seul et le comprime fortement, provoquant ainsi son échauffement. À la fin de la phase de compression, le gazole, dosé par la pompe d'injection, est pulvérisé sous très haute pression (plus de 100 mégapascals) dans la chambre de combustion; là, il est vaporisé et mélangé à l'air comprimé. La combustion naît par auto-inflammation dans une ou plusieurs zones de la chambre où sont réunies les conditions de température et de pression ainsi que les concentrations nécessaires au déclenchement du processus.

Contrairement aux moteurs à essence, le réglage de la puissance s'effectue non plus en modifiant, par un simple vannage, la quantité d'un mélange air-carburant de composition fixe, mais en ajustant le débit de carburant introduit dans un volume fixe d'air. Ces différentes particularités confèrent au moteur Diesel un bien meilleur rendement; en revanche, sa puissance spécifique est limitée; cet handicap est surmonté par une admission d'air sous pression (suralimentation) dans les moteurs dits « Diesel turbo ».

III.2.1. Propriétés physiques

Elles diffèrent quelque peu selon la zone d'utilisation en fonction des conditions climatiques. On distingue en effet les pays à climat tempéré comme la France, et ceux à climat « arctique » qui, en fait, englobent toutes les régions scandinaves.

La masse volumique du gazole doit être comprise entre 0,820 et 0,845 kg/l à 15°C dans les pays tempérés, entre 0,800 et 0,845 kg/l dans les pays arctiques.

La fixation d'une valeur minimale de masse volumique, se justifie par le souci d'obtenir une puissance suffisante pour le moteur au moyen d'une pompe d'injection dont le réglage de débit s'effectue en volume; plus la masse volumique du gazole est élevée plus la quantité d'énergie délivrée à pleine puissance est importante. Par ailleurs, on impose une limite maximale à la masse volumique afin de réduire les émissions de certains polluants et d'éviter la formation de fumées noires à pleine puissance.

Tout comme l'essence, le gazole doit respecter des critères de volatilité minimale et maximale. Ainsi, en France, la fraction évaporée à 250°C (E 250) doit être inférieure à 65 % (volume) et les fractions évaporées à 350°C (E 350) et 370°C (E 370) supérieures respectivement à 85 % et 95 % (volume). Le gazole présente une volatilité très inférieure à celle des essences et, de ce fait, ne subit pratiquement pas de perte par évaporation, ce qui constitue un sérieux avantage sur le plan environnemental.

L'extrême précision mécanique de la pompe d'injection des moteurs Diesel implique également, pour le gazole, des caractéristiques bien spécifiques de viscosité. Celle-ci doit être comprise entre 2 et 4,5 mm²/s, à 40°C, dans les pays à climat tempéré; des valeurs plus basses (entre 1,2 et 4 mm²/s) sont admises dans les régions scandinaves.

Le gazole doit traverser un filtre à mailles très fines (quelques micromètres) avant de pénétrer dans la pompe d'injection, or certains hydrocarbures paraffiniques entrant dans la constitution du gazole peuvent cristalliser partiellement à basse température et colmater le filtre, ce qui provoque une immobilisation complète du véhicule. Il faut donc surveiller et contrôler efficacement la fluidité et la limpidité à froid du gazole.

Plusieurs caractéristiques sont prises en compte : le point de trouble, le point d'écoulement et la température limite de filtrabilité. Cette dernière, appelée TLF, est la plus utilisée.

La TLF correspond à la température minimale pour laquelle un volume déterminé de gazole traverse, en un temps limite, un appareil de filtration bien défini. Dans les régions les plus tempérées, on distingue six types de gazole (classes A à F) en fonction de leur comportement à froid, avec des TLF s'échelonnant entre + 5°C et - 20°C.

III.2.2. Propriétés chimiques

- Indice de cétane

Dans le moteur Diesel, il est nécessaire que le gazole présente une structure chimique favorable à l'auto-inflammation. Cette qualité s'exprime par l'indice de cétane.

Le comportement du gazole est comparé à celui de deux hydrocarbures choisis comme références : le *n*-cétane, très auto-inflammable auquel on attribue l'indice de cétane 100, et l' α méthylnaphtalène, très résistant à l'auto-inflammation et qui reçoit l'indice 0.

Un gazole présente un indice de cétane X s'il se comporte comme un mélange de X % de *n*-cétane et de $(100 - X)$ % d' α méthylnaphtalène.

La mesure normalisée de l'indice de cétane s'effectue sur un moteur CFR proche de celui qui est utilisé pour la détermination des indices d'octane, mais présentant évidemment une chambre de combustion du type diesel. On ajuste pour le gazole testé, le taux de compression du moteur de sorte que l'auto-inflammation se déclenche pour une position bien précise du piston.

Le taux de compression ainsi enregistré est comparé à deux valeurs obtenues avec deux mélanges connus de *n*-cétane et d' α méthylnaphtalène.

Les spécifications Algériennes imposent, un indice de cétane minimal de l'ordre de 48.

L'indice de cétane ne joue pas le même rôle essentiel que les indices d'octane dans l'optimisation moteur-carburant; en particulier, il exerce une influence plus faible sur le rendement du moteur. Cependant, un indice de cétane élevé contribue à améliorer de nombreuses qualités d'utilisation : démarrage aisé, bruit moins intense, notamment au ralenti à

froid, émissions moins élevées de fumées blanches et noires, rejets moindres de polluants gazeux (monoxyde de carbone, hydrocarbures).

III.2.3. Formulation du gazole

Il faut d'abord noter que, sous l'angle du raffinage, le gazole présente globalement des caractéristiques physiques et une composition chimique proches de celles du fuel domestique utilisé pour le chauffage et pour l'alimentation de certains moteurs Diesel rustiques (tracteurs, engins de travaux publics, etc.). Toutefois, le gazole se distingue du fuel domestique par la présence dans sa composition de plusieurs additifs spécifiques, par un meilleur indice de cétane et par une désulfuration plus profonde.

Tout comme l'essence, le gazole est obtenu par mélange de plusieurs produits de raffinerie :

- des composés issus directement de la distillation du pétrole brut ;
- des effluents issus de la conversion des fractions lourdes en fractions moyennes (craquage catalytique, viscoréduction, cokéfaction, hydrocraquage...);
- des composés de synthèse provenant du gaz naturel via le mélange $\text{CO} + \text{H}_2$.

De façon générale, la fabrication du gazole fait intervenir deux grands types de réactions chimiques : la désulfuration et l'hydrogénation.

Un autre type de carburant mis en œuvre dans une perspective de réduction des émissions de polluants est connu sous le terme « aquazole ». Il s'agit d'une émulsion eau-gazole renfermant 13 % d'eau et rendue stable même à basse température, par l'addition d'un émulsifiant très efficace par exemple injection d'eau dans les moteurs L'aquazole est utilisé par des autobus urbains équipés de moteurs Diesel de type ancien et donc souvent polluants.

La présence d'eau exerce un effet favorable sur les rejets de particules solides et d'oxydes d'azote; elle contribue aussi à réduire les émissions de fumées noires. En revanche, l'emploi d'aquazole se traduit par une légère perte de puissance maximale et de performances en accélération.

III.3. Le GPL

GPL est l'abréviation de *Gaz de Pétrole Liquéfié*. C'est le terme générique employé pour définir un mélange de composés hydrocarbonés volatils (hydrocarbures en C3 (propane et propylène) et en C4 (butane, isobutane, isobutène) issus de l'exploitation et du traitement du pétrole brut et du gaz naturel.

Le GPL est largement utilisé pour le chauffage et la cuisine ainsi que comme produit de base de la pétrochimie. Il peut également être utilisé comme carburant de moteurs à allumage commandé.

A pression atmosphérique et température extérieure normale, ces composés se trouvent sous forme gazeuse mais il suffit d'une faible surpression (6 à 8 bar) à température ambiante pour que le LPG soit liquide. Il est stocké sous une dizaine de bars dans les véhicules. Les constituants les plus importants du GPL sont le propane et le butane. En hiver, on diminue la teneur en butane pour être certain que le gaz ait suffisamment de pression à basse température. Grâce au fait qu'il est liquide et malgré sa faible masse volumique, le GPL possède une densité énergétique intéressante.

IV. Composition des carburants

Nous allons présenter quelques indications sur la structure des différents types d'hydrocarbures ou de composés organiques oxygénés (alcools, éthers, esters) qui constituent la plupart des carburants gazeux ou liquides.

IV.1. Classification des hydrocarbures

On distingue trois grandes familles.

A/ Les **hydrocarbures saturés** ne comportent que des liaisons carbone-carbone simples; ils se divisent en deux catégories :

- Les **paraffines** ou **alcane**s à chaînes carbonées ouvertes ;
- Les **naphènes** ou **cyclanes** dans lesquels les chaînes se ferment sur elles-mêmes pour former des cycles.

B/ Les **hydrocarbures insaturés** se répartissent en deux groupes distincts :

- les **oléfines**, avec une ou plusieurs doubles liaisons, appelées dans la nomenclature officielle, **alcènes** ou **cyclènes**, selon qu'elles se présentent sous forme de chaînes ou de cycles.
- les **acétyléniques** ou **alcynes** caractérisés par l'existence d'au moins une triple liaison ; dans cette famille les composés cycliques que l'on appellerait cyclynes, sont très rares.

C/ Les **hydrocarbures aromatiques** contiennent un ou plusieurs cycles insaturés à 6 atomes de carbone du même type que celui qui constituent le benzène.

Un autre mode de classification, plus ancien, consiste à faire la distinction entre les hydrocarbures aliphatiques, alicycliques et aromatiques.

Les composés aliphatiques regroupent toutes les structures à chaînes ouvertes qu'elles soient ou non saturées (paraffines, oléfines, acétyléniques). Les hydrocarbures alicycliques comprennent les cyclanes, les cyclènes et éventuellement les cyclynes.

V. Formules chimiques et caractéristiques générales des hydrocarbures

Dans les carburants classiques se retrouvent essentiellement quatre familles d'hydrocarbures : les paraffines, les mono-oléfines (dénommées oléfines), les naphènes et les aromatiques. Les polyoléfines et les acétyléniques, qui peuvent jouer un rôle important en chimie fine, ne sont généralement pas destinés à la combustion.

A/ Les **paraffines** ou alcanes ont pour formule générale C_nH_{2n+2} ; elles peuvent être constituées :

- soit de chaînes linéaires,
- soit de chaînes ramifiées.

Dans le premier cas, elles sont appelées **paraffines normales** (ou n-paraffines) et dans le second cas **isoparaffines**.

La nomenclature de ces produits fait appel à des règles complexes; cependant, le nom et la formule des premiers représentants de la famille paraffinique sont connus: méthane CH_4 , éthane C_2H_6 , propane C_3H_8 ... etc. Pour une même formule globale, le nombre de possibilités de ramifications des chaînes carbonées augmente très vite avec le nombre d'atomes de carbone de la molécule. Ainsi, il existe 3 isoparaffines possibles en C5, 18 en C8, 75 en C10 ;

ces produits, de même formule globale mais différant par leur squelette carboné, sont appelés **isomères**.

B/ Les oléfines n'existent pas dans le pétrole brut, mais proviennent d'opérations de raffinage, plus particulièrement de craquages thermique et catalytique. Leur formule générale est C_nH_{2n} , et les représentants de cette famille entre C5 et C10 se rencontrent fréquemment dans les essences.

C/ Les naphènes les plus courants sont de la famille du cyclohexane C_6H_{12} représentés par la formule : C_nH_{2n} , comme celle des oléfines; le cycle décrit ci-avant peut comporter une ou plusieurs chaînes latérales, plus ou moins ramifiées.

D/ Les aromatiques se caractérisent tous par l'existence du noyau benzénique, cycle insaturé à 6 atomes de carbone, présentant une structure et des propriétés très spécifiques. Le premier représentant de cette famille est le benzène C_6H_6 .

Chapitre III

Aspect théorique des essais effectués

I. Détermination des caractéristiques de distillation

La distillation est une méthode qui consiste à évaluer la température de distillation par rapport au volume des produits distillés. Deux mesures sont importantes en distillation, il s'agit de P_I et P_F .

P_I : Température relevée ou moment où la première goutte du condensat tombe de l'extrémité du tube du condenseur ; dans le cadre d'une distillation exécutée dans des conditions normalisées.

P_F : Température maximale relevée pendant la phase finale d'une distillation exécutée dans des conditions normalisées, ce point final se produit habituellement après l'évaporation de la totalité du liquide du fond du ballon de distillation.

1.1. Mode opératoire

Appliquer le chauffage au ballon de distillation et régler la température à 25°C pour l'essence et à 35°C pour le gasoil.

Immédiatement après avoir observé le point initial, déplacer l'éprouvette graduée pour amener la pointe du tube condenseur en contact avec la paroi interne de l'éprouvette, continuer le réglage du chauffage de façon à avoir dans l'éprouvette graduée une vitesse de condensation uniforme.

Entre le point initial et la fin de la distillation observer et relever les informations nécessaires.

Lorsque le volume de liquide restant dans le ballon est d'environ 5ml, effectuer si nécessaire un dernier réglage du chauffage de telle sorte que le temps prescrit pour que 5 ml de liquide restant dans le ballon atteigne le point final et satisfasse à la spécification.

Noter et enregistrer le point final et arrêter le chauffage. Vérifier si tout le liquide au fond du ballon est vaporisé lors de l'observation du point final.



Figure III.1. Schéma d'un distillateur utilisé dans la distillation des carburants

II. Détermination du point d'éclair

Méthode pensky-mantens en vase clos

II.1. Définition

Le point d'éclair, est la température la plus basse à laquelle l'application d'une flamme d'essai provoque l'allumage d'une portion de vapeur dans des conditions d'essai spécifiées.

II.2. Principe

Le test du point d'éclair consiste à chauffer doucement un échantillon à un rythme constant d'élévation de température et avec une agitation continue. À chaque degré d'augmentation de température, une flamme est introduite dans la vapeur produite au-dessus de l'échantillon. La plus basse température à laquelle les vapeurs s'enflamment est le point d'éclair.

II.3. Mode opératoire

Toutes les parties du vase et de ses accessoires sont soigneusement nettoyées et séchées avant de commencer l'essai. Il est important de s'assurer que toute trace du solvant utilisé pour le nettoyage de l'appareil a bien été éliminée. Ceci étant fait, on procède selon les étapes suivantes :

- Introduire l'échantillon dans la cuve d'essai jusqu'à la marque de remplissage, dès que l'échantillon est versé dans la cuve d'essai, installer cette dernière dans l'appareil.
- Replacer immédiatement le couvercle et insérer le thermomètre dans le porte thermomètre.
- Allumer la flamme d'essai en ouvrant les valves amenant le gaz à l'appareil et en utilisant le briquet.
- Démarrer l'agitation (90 tr/min)
- Arrêter l'agitation et abaisser la flamme d'essai pour une seconde dans la cuve. Si un point d'éclair se produit, noter la température et le test de point d'éclair prend fin à cette étape. Sinon, chauffer l'échantillon de façon à obtenir une élévation de température de 2 à 3 °C par minute et agiter l'échantillon durant le chauffage à une vitesse de 90 tr/min.

À chaque degré d'élévation de température atteint, arrêter l'agitation et abaisser la flamme d'essai dans la cuve pendant une seconde.

Répéter l'étape précédente jusqu'à ce qu'un point d'éclair se produise.

Observer tous les changements que subit la flamme (grosueur, couleur et comportement).

Noter comme point d'éclair la température lue dans le thermomètre.

NOTE 1 - Ne pas confondre le vrai point d'éclair avec le halo bleuté de la flamme qui précède le point d'éclair.

NOTE 2 - Ne pas confondre le vrai point d'éclair avec une flamme soufflée ou éteinte lorsqu'elle est abaissée à cause de la présence d'eau dans l'échantillon.

III. Détermination de la teneur en plomb

Méthode au monochlorure d'iode

III.1. Principe

Un volume connu de l'échantillon est dilué dans un distillat lourd et mélangé avec du monochlorure d'iode en solution aqueuse, les composés tétra alkyles de plomb présents réagissent avec le monochlorure d'iode et sont extraits dans la phase aqueuse comme les composés dialkyle de plomb. La phase aqueuse est séparée de l'essence et évaporée presque totalement afin de décomposer le monochlorure d'iode libre, toute matière organique présente est éliminée par oxydation à l'acide nitrique qui sert aussi à convertir les composés de plomb inorganiques. Le résidu est dissous dans l'eau et ramené à un pH égal à 5 à l'aide d'une solution tampon d'acétate de sodium. La teneur en plomb de la solution tamponnée est déterminée par titrage à l'EDTA en présence de xylénoï orange comme indicateur.

III.2. Réactifs

- Acide nitrique concentré ($\rho_{20} = 1,42 \text{ g/l}$)
- Hydroxyde d'ammonium en solution, préparé par le mélange d'un (01) volume de solution concentrée d'hydroxyde d'ammonium ($\rho_{20} = 0,880 \text{ g/l}$) avec 1 volume d'eau.
- Distillat lourd : distillat pétrolier résultant de distillation directe ayant un indice maximal de brome de 1,5 dont environ 10% distillés à 205°C et 90% à 240°C. Ce distillat doit également être exempt de plomb, ce dernier ayant été préalablement extrait s'il y a lieu, avec la solution de monochlorure d'iode.
- Acétate de sodium : dissoudre 23g d'acétate de sodium anhydre dans environ 500ml d'eau à l'aide d'une burette, ajouter 7,2ml d'acide acétique cristallisable diluer au volume avec de l'eau dans une fiole jaugée de 1000ml et bien agiter.
- Monochlorure d'iode solution à 1mol/l : dissoudre 111g d'iodure de potassium (KI) dans environ 400ml d'eau, ajouter 445ml d'acide chlorhydrique concentré ($\rho_{20} = 1,18 \text{ g/l}$) et laisser refroidir à la température ambiante, ajouter 75g d'iodate de potassium (KIO_3) lentement et en remuant jusqu'à ce que tout l'iode libre initialement formé soit

juste redissous afin d'obtenir une solution transparente rouge orangée les quantités de KI et KIO_3 sont calculées afin de laisser un léger excès d'iodate ; si l'excès est plus important cela risque de provoquer une précipitation du plomb et du point final imprécis au cours du titrage à l'EDTA ; laisser refroidir à la température ambiante et diluer à 1000ml avec de l'eau, conserver dans un flacon fermé avec un bouchon en verre.

- Nitrate de plomb solution étalon à 0,005 mol/l, peser à $\pm 0,001g$ près environ 1,7g de nitrate de plomb préalablement séché à $105^\circ C$ et refroidi dans un dessiccateur, dissoudre ce produit dans l'eau et ajouter 10ml de l'acide nitrique concentré diluer au volume avec de l'eau dans fiole jaugée de 1000ml et agiter fortement pour homogénéiser.
- Disodiméthylènedinitrilotétraacétate (Na_2EDTA) solution titrée à 0,005mol/l

III.3. Mode opératoire

Commencer par verser 50ml de la solution de monochlorure d'iode et 25ml du distillat lourd dans l'ampoule à décanter. Mesurer la température de l'échantillon à $0,5^\circ C$ près, à l'aide d'une pipette introduire $25 \pm 0,05ml$ de l'échantillon d'essence dans l'ampoule à décanter (boucher immédiatement l'ampoule), agiter la contenue durant 1min, laisser reposer l'ampoule plusieurs minutes jusqu'à séparation des deux phases, verser la phase d'essence par trois fois avec 20ml d'eau et recueillir les eaux de lavage dans une fiole conique.

Introduire quelques billes de verre dans la fiole conique, la couvrir au verre de montre.

Porter la solution aqueuse à ébullition modérée sur une plaque chauffante, ajouter 5ml d'acide nitrique le long de la paroi de la fiole et faire évaporé le contenue presque d'une façon complète afin d'oxyder toute matière organique présente, répéter le traitement à l'acide nitrique jusqu'à l'obtention d'un résidu blanc, enfin retirer le verre de montre et procéder à l'évaporation jusqu'à siccité, retirer la fiole de la plaque chauffante et la laisser refroidir.

Verser environ 200ml d'eau dans la fiole, le résidu peut être rapidement dissous en chauffant la solution obtenue mais il faut la laisser refroidir avant le titrage, ajouter plusieurs goutte de la solution de bleu de bromothymole et titrer avec la solution d'hydroxyle d'ammonium

jusqu'à ce que la couleur commence à virer du jaune paille au bleu, puis ajouter 10ml de la solution tampon d'acétate de sodium et 5 gouttes de la solution de xylénol orange, en présence de plomb la solution aura alors une couleur rouge brune.

Titrer avec la solution de Na_2EDTA , la couleur de la solution vire à l'orange à proximité du point final ce dernier étant indiqué par un brusque virage de l'orange à un jaune citron vif persistant.

Noter le volume utilisé, l'addition d'un excès de solution titrée de Na_2EDTA (sel disodique) ne provoque aucun autre changement de couleur au point final.

La teneur en plomb en gramme par litre à 15 °C est donnée par l'expression suivante :

$$\text{Teneur en plomb} = 8,288 (V_1 - V_0) \times C \times [1 + 0,0012(T - 15)] \quad (1)$$

Avec ;

V_1 : Volume en ml de la solution titrée de Na_2EDTA utilisée pour le titrage de la prise d'essai.

V_0 : Volume en ml de la solution titrée de Na_2EDTA utilisée pour l'essai à blanc.

C : Concentration en mole/l de la solution titrée de Na_2EDTA

T : Température en °C de l'essence au moment du prélèvement de l'échantillon.

IV. Détermination des cendres

IV.1. Principe

Une prise d'essai contenue dans un récipient approprié est enflammée et brûlée jusqu'à ce qu'il ne reste plus que des cendres et du carbone, le résidu charbonneux et réduit à l'état de cendre par chauffage dans un four à moufle à 775°C, puis refroidi et pesé.

IV.2.Mode opératoire

Chauffer le creuset ou le récipient de vaporisation à une température de 700°C à 800°C pendant 10 min au moins, laisser refroidir à la température ambiante, peser à 0,1mg près. La masse de la prise d'essai à prélever dépend du taux de cendres du produit pesé dans le creuset à 0,1% près ; une prise d'essai suffisante pour donner jusqu'à 20mg de cendre.

Chauffer le creuset ou le récipient et la prise d'essai jusqu'à ce que le contenu s'enflamme.

Maintenir à une température telle que la prise d'essai contenue à bruler a une allure uniforme et modéré ne laissent que des cendres et du carbone. Lorsque la combustion est terminée, chauffer le résidu dans le four à moufle 775°C ± 25°C jusqu'à ce que le résidu charbonneux ait disparu.

Refroidir le creuset à la température ambiante dans un récipient de refroidissement et peser à 0,1mg près.

Chauffer à nouveau le creuset à 775±25c pendant 20 à 30 min, refroidir dans un récipient de refroidissement et peser a nouveau.

Répéter les opérations de chauffage et de pesée jusqu'à ce que les résultats de deux pesées consécutives ne diffèrent pas de plus de 0,5mg.

Le taux des cendres en pourcentage massique de la prise d'essai se calcule d'après l'expression suivante :

$$\text{Taux de cendres} = (M_1/M_0) \times 100 \quad (2)$$

M₁: Masse en gramme de cendre.

M₀: Masse en gramme de la prise d'essai.

V. Densité à 15°C

La densité, est le rapport de la masse d'un certain volume d'un produit à une température T, à la masse du même volume d'eau à 4°C.

Pour les carburants (essences, gasoil, Kérosène ...etc), on détermine la densité à une température de 15°C.

V.1. Mode opératoire

On procède de la manière suivante :

- Mettre 500ml d'échantillon à analyser dans une éprouvette graduée de 500ml.
- Mesurer la température d'échantillon à l'aide d'un thermomètre.
- Plonger le densimètre verticalement dans l'éprouvette.
- Assurer la stabilité du densimètre sur la surface d'échantillon, puis lire la valeur de la densité correspondante à une température T.

On fait la conversion de la densité à 15°C par l'expression suivante :

$$D_{15^{\circ}\text{C}} = D_T + K(T - 15) \quad (3)$$

K: Coefficient de correction déterminé

VI. Dosage de soufre

VI.1. Principe

On fait réagir l'échantillon avec le nickel de Raney (NiR) de façon à convertir tout le soufre organique en sulfure de nickel.



On ajoute ensuite de l'acide chlorhydrique pour dégager tout le soufre sous forme de sulfure d'hydrogène (H₂S).



L'hydrogène sulfuré formé est absorbé dans une solution de soude caustique et d'acétone, où il est titré avec une solution d'acétate de mercure en présence de dithizon comme indicateur du point de virage.



VII. Détermination de la viscosité cinématique

La viscosité cinématique est la résistance à l'écoulement d'un liquide soumis à la pesanteur.

VII.1. Principe

Le principe consiste à la mesure du temps d'écoulement par gravité, d'un volume de liquide donné dans viscosimètre à capillaires, calibré sous une charge de liquide reproductible et à une température contrôlée avec précision.

La viscosité cinématique est le produit du temps d'écoulement mesuré par la constante d'étalonnage du viscosimètre.

VII.2. Réactifs

- Solution de nettoyage, d'acide chromique ou d'un acide sans chrome mais fortement oxydant.
- Solvant d'essai totalement miscible avec l'échantillon filtré avant utilisation.
- Solvant de séchage volatil et miscible avec le solvant d'essai et avec l'eau, filtré avant utilisation.
- Eau distillée.
- Huile d'étalonnage certifiée (utilisée pour contrôler le mode opératoire dans un laboratoire).

VII.3. Mode opératoire

Ajuster et maintenir le bain du viscosimètre à la température d'essai dans des limites fixées.

Les thermomètres doivent être maintenue en position verticale dans les mêmes immersions que celles mises en œuvre lors de leur étalonnage.

Choisir un viscosimètre propre, sec et étalonné ayant une échelle qui encadre la viscosité cinématique supposée (c'est-à-dire un capillaire assez large pour un liquide très visqueux et un capillaire plus fin pour un liquide plus fluide).

Lorsque la température de l'essai est inférieure au point de rosée, adapter des dessiccateurs partiels remplis aux extrémités ouvertes du viscosimètre, les tubes dessiccateurs doivent correspondre au tube du viscosimètre et non pas en travers de l'écoulement de l'échantillon soumis à l'essai par des pressions créées dans l'appareil. Avec précautions évacuer l'air humide ambiant du viscosimètre en branchant une aspiration au niveau de l'un des tubes dessiccateurs, enfin avant de placer le viscosimètre dans le bain, introduire l'échantillon dans le capillaire de travail et dans l'ampoule de mesure du temps pour éviter la condensation d'humidité ou le givrage sur la paroi du capillaire.

La viscosité cinématique est donnée par l'expression suivante :

$$v = t \times C \quad (4)$$

Avec :

C : Constante d'étalonnage (0,01145).

t : Temps d'écoulement en secondes.

VIII. Dosage de l'eau

Ce dosage est basé sur la réaction de l'eau avec une solution d'iode et d'anhydride sulfureux contenus dans le réactif KAR-FICHER selon la réaction ci-dessous à l'aide d'un détecteur électrométrique (end point), au cours de cette réaction l'eau contenue dans le produit analysé est entièrement consommée.



VIII. Indice d'octane et de cétane

Le moteur A.S.T.M. (American system of testing materials fuel research) est une machine de laboratoire destinée à mesurer l'indice d'octane (pour les essences) et l'indice de cétane (pour les gasoils).

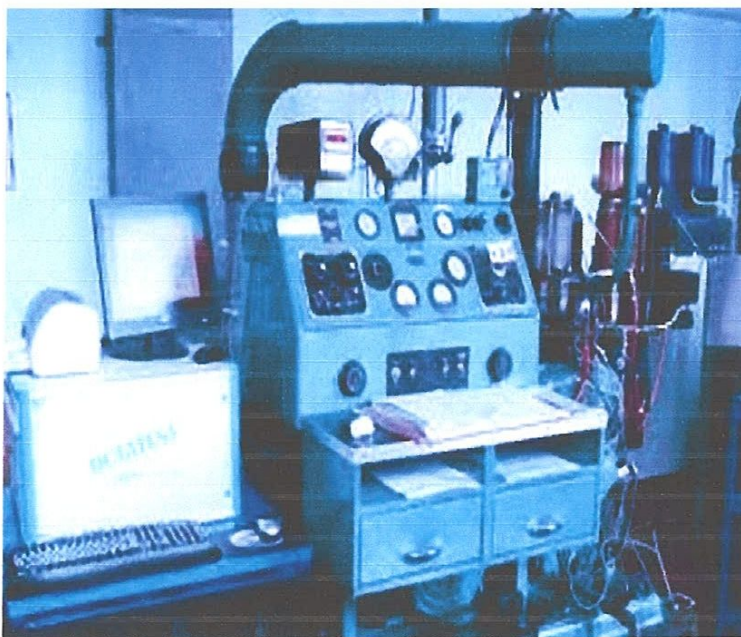


Figure III.2. Moteur ASTM utilisé pour déterminer l'indice d'octane et l'indice de cétane

Les produits semis finis du pétrole subissent des traitements pour l'augmentation de l'indice d'octane, par ajout d'additifs tels que le tétra éthyle de plomb, les alcools, les esters et l'éther.

Le tétra éthyle de plomb joue un rôle très important pour le dosage des essences à faible indice d'octane, d'autre part ce produit est fortement toxique et polluant pour l'atmosphère.

Les caractéristiques des carburants sont modifiées dans le but de les adapter aux conditions climatiques de chaque pays, en présence d'autres additifs.

Chapitre IV

Résultats et discussions

Résultats et discussions

L'objectif de notre travail est de faire le suivi et le control des paramètres qui garantissent une bonne qualité des carburants.

I. Spécifications selon les normes Algériennes de l'essence normale, de l'essence sans plomb et du gasoil :

Les spécifications selon les normes Algériennes pour les essences, *normal* et *sans plomb*, ainsi que pour le gasoil sont répertoriées dans les tableaux qui suivent :

Tableau IV.1 : Spécifications de l'essence normale

Caractéristiques	Normes
Indice d'octane	89 min
Densité à 15°C	0,710 – 0,755
Distillation°C	
10% Vol	70 max
50% Vol	140 max
95% Vol	195 max
PF	205 max
Teneur en soufre	0,15 max
Teneur en plomb	0,65 max

Tableau IV.2 : Spécifications de l'essence sans plomb

Caractéristiques	Normes
Indice d'octane	95 min
Densité à 15°C	0,750 – 0,785
Distillation °C	
70 °C % Vol	15 à 45
100 °C %Vol	40 à 70
180 °C % Vol	85 min
PF	205 max
Teneur en soufre	0,002 max
Teneur en plomb	5 max

Tableau IV.3 : Spécifications du Gasoil

Caractéristiques	Normes
Couleur	2,5 max
Densité à 15°C	0,810 – 0,860
Distillation °C	
65% Vol	250 min
90% Vol	350 max
PF	390 max
Viscosité à 20 °C	9 max
Teneur en soufre	0,25 max
Teneur en cendre	Traces
Point d'éclair	55 min
Indice de cétane	48 min

II. Résultats d'analyses

II.1. Essence normale

Nous avons réalisé pour l'essence normale, la distillation à l'aide d'un distillateur spécifique pour les produits pétroliers, mesuré la densité à 15°C, l'indice d'octane, la teneur en plomb et la teneur en soufre. Les résultats obtenus pour la prise d'échantillon prélevée sont résumés dans le tableau IV.1.

Tableau IV.4. Résultats d'analyse de l'essence normale

Caractéristiques	Résultats
Indice d'octane	90,7
Densité à 15°C	0,7591
Distillation	
Température [°C]	[% Vol distillat]
39	PI
63	10
74	20
86	30
97	40
109	50
110	60
131	70
143	80
156	90
166	95
188	PF
Teneur en soufre % PDS	0,003
Teneur en plomb g/l	0,130

Discussion :

Tous les paramètres déterminés pour l'essence normale, à savoir l'indice d'octane, la densité à 15°C et la distillation à 63, 109 et 166°C, ainsi que les teneurs en soufre et en plomb, sont parfaitement dans les normes du tableau IV.1.

Courbe de distillation

Les résultats de distillation (tableau IV.4) obtenus pour l'essence normale, ont servi à tracer la courbe de la figure IV.1.

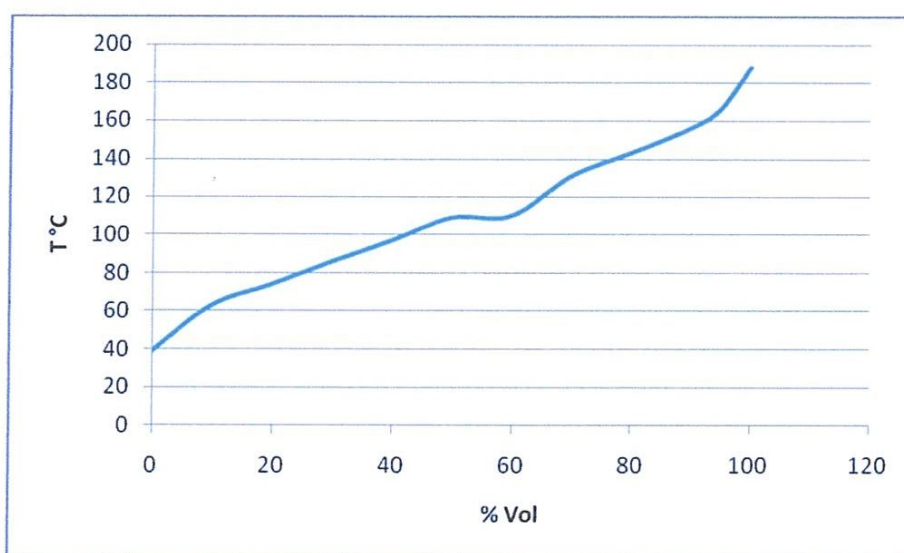


Figure IV.1. Courbe de distillation de l'essence normale

Interprétation :

La courbe de distillation de l'essence normale représente la variation de la température en fonction du volume de distillat. On remarque qu'il y a une augmentation proportionnelle de la température par rapport au volume de distillat.

Le point initial 39°C (avant 70°C) correspond à une teneur minimale en fractions légères telle qu'en période de froid, il y a une vaporisation suffisante pour assurer le démarrage du moteur. Le point 50% correspondant à 109°C (avant 140°C) assure une volatilité correcte de la fraction de cœur de l'essence pour qu'au moment des reprises de moteurs, il y ait une bonne vaporisation du carburant permettant de tirer le maximum de

puissance. Le point 95% correspondant à 166°C (avant 195°C), le point final (188°C) est inférieur à 205°C, il présente la teneur en hydrocarbures lourds.

II.2. Essence sans plomb

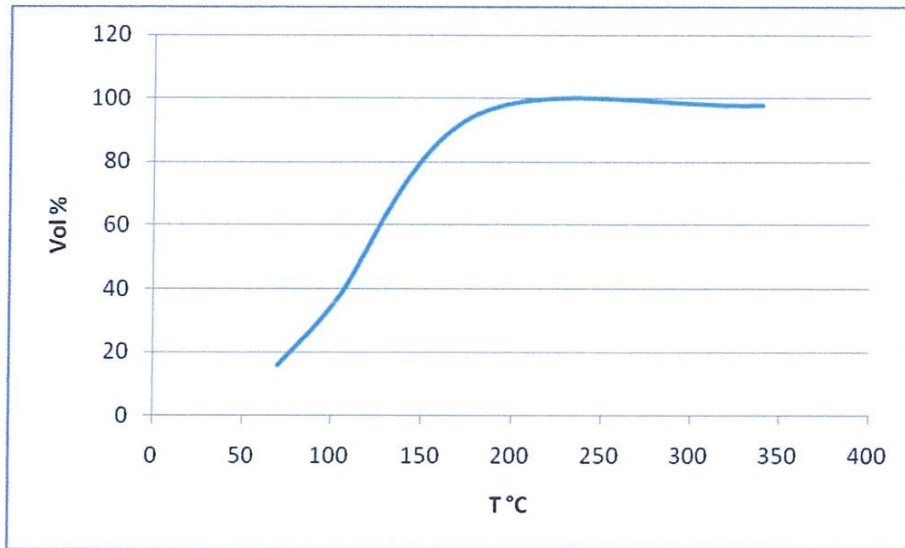
Pour ce carburant nous avons réalisé la distillation, mesuré la densité à 15°C, l'indice d'octane, la teneur en plomb et la teneur en soufre. Les résultats obtenus pour la prise d'échantillon prélevée de l'essence sans plomb, sont résumés dans le tableau ci-dessous.

Tableau IV.5 : Résultats d'analyse de l'essence sans plomb

Caractéristiques	Résultats
Indice d'octane	95
Densité à 15°C	0,7747
Distillation Température [°C]	[% Vol distillat]
70	16
102	36
180	95
340	98
Teneur en soufre % PDS	0,003
Teneur en plomb g/l	Traces

Discussion :

L'indice d'octane, la densité à 15°C, la distillation à 70, 102, et 180°C, ainsi que la teneur en plomb, sont parfaitement dans les normes du tableau IV.1. Seule la teneur en soufre dépasse légèrement la norme avec une différence de 0,001.

Courbe de distillation**Figure IV.2.** Courbe de distillation de l'essence sans plomb**Interprétation :**

D'après la courbe de distillation de l'essence sans plomb, on observe que le volume de distillat récupéré au point initial (70°C) est de 16% du volume total, à 102°C il est de 36% et au point final (340°C) on a récupéré 98% du volume total. On constate par comparaison avec la courbe de distillation de l'essence normale ; que l'essence sans plomb est moins volatile que l'essence normale en raison de sa composition chimique, car il est riche en octane et en composés aromatiques. L'allure de cette courbe ainsi que la valeur de la densité à 15°C, prouvent que l'essence sans plomb est plus lourde que l'essence normale.

II.3. Gasoil

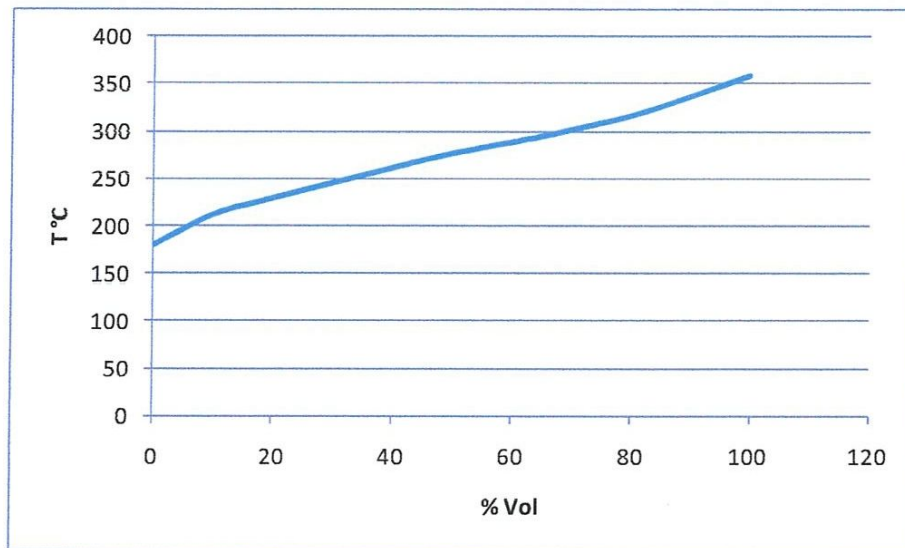
Pour le gasoil nous avons réalisé la distillation dans les mêmes conditions précédentes, nous avons aussi déterminé la densité à 15°C, la couleur, la viscosité, le point d'éclair, la teneur en soufre et en cendre ainsi que l'indice de cétane, les résultats sont indiqués dans le tableau ci-dessous.

Tableau IV.6 : Résultats d'analyse du gasoil

Caractéristiques	Résultats
Couleur	0,5
Densité à 15°C	0,8304
Distillation	
Température [°C]	[% Vol distillat]
180	PI
212	10
229	20
245	30
261	40
276	50
294	65
301	70
316	80
336	90
358	PF
Viscosité à 20 °C	4,58
Teneur en soufre % PDS	0,037
Teneur en cendre % VOL	Nulle
Point d'éclair °C	72
Indice de cétane	54,07

Discussion :

Tous les paramètres contrôlés pour le gasoil, sont parfaitement dans les normes décrites dans le tableau IV.3.

Courbe de distillation**Figure IV.3.** Courbe de distillation du gasoil**Interprétation :**

Le point initial du gasoil est de l'ordre de 180°C, ce qui correspond à une gamme d'hydrocarbures comprise entre C₁₄ et C₂₀. Au point correspondant à 65% en volume de distillat, la température est estimée à 294°C (selon les normes 250°C au minimum), ce point est caractéristique de certaines propriétés du gasoil, telles que la volatilité, la viscosité et le point de congélation. Le point final 358°C (selon les normes 390°C au maximum), est caractéristique de la teneur en produits lourds.

III. Conclusion :

Les résultats d'analyse montrent que l'essence sans plomb présente plusieurs avantages par rapport à l'essence normale ; il possède effectivement un indice d'octane plus élevé ce qui contribue à réduire un phénomène destructeur surtout à haut régime moteur, «le cliquetis». La différence de densité à 15°C, a surtout des influences sur la puissance et la consommation. La très faible teneur en soufre des deux carburants est un avantage pour l'environnement (moins de dégagement de SO₂ et donc moins de pluies acides), c'est aussi un avantage pour le moteur qui risque moins la corrosion. L'absence de plomb est un paramètre de plus pour l'écologie. D'autre part, le gasoil présente de très bonnes propriétés.

Les trois combustibles étudiés présentent des caractéristiques qui cadrent parfaitement avec les spécifications des normes Algériennes en gage de bonne qualité.

Conclusion générale

Nous avons dans ce travail, parcouru tous les aspects en relation avec les carburants, en commençant par le pétrole, étant source principale des carburants.

Nous avons par la suite décrit les différentes transformations que subissent les combustibles liquides en particulier les essences, normale et sans plomb ainsi que le gasoil.

Nous avons enfin présenté les résultats des analyses effectuées et leurs discussions.

Tous les paramètres déterminés pour l'essence normale, à savoir l'indice d'octane, la densité à 15°C et la distillation à différentes températures, ainsi que les teneurs en soufre et en plomb, sont parfaitement dans les normes.

Les paramètres analysés pour l'essence sans plomb sont dans les normes à l'exception de la teneur en soufre qui s'écarte un peu de la norme permise.

Tous les paramètres contrôlés pour le gasoil, sont bien dans les normes exigées.

En conclusion, nous pouvons dire que les résultats des analyses effectuées pour combustibles liquides produits par NAFTAL, attestent leur conformité avec les normes en vigueur.

Références bibliographiques

- [1] S.E. Chitour ; Raffinage du pétrole T1, OPU, 1985.
- [2] X. Normand ; L'industrie du raffinage de pétrole T1, Leçons sommaires, Technip, 1983.
- [3] Documents centre des carburants CBR 217 de Skikda, Recueil de normes Algériennes produits pétroliers.
- [4] F. TALHI ; Mémoire DEUA Chimie Industrielle, Université de Guelma, 1999.
- [5] J. C. GUIBET ; E. FAURE, Carburants et moteurs : technologies, énergie et environnement, Technip, Paris, 1997.
- [6] J. C GUIBET, Les carburants et la combustion, Technique de l'ingénieur.
- [7] www.ceaeq.gouv.qc.ca/methodes/pdf/MA108PE10.pdf
- [8] Documents de la raffinerie de Skikda, Service laboratoire, Bulletin d'analyse des essences et du gasoil.