

Cours et exercices :

Carburants et biocarburants

3^{eme} année licence génie de raffinage et pétrochimie

2019/2020

Sommaire :

- I. GPL.**
- II. GAS-OIL.**
- III. KEROSENE.**
- IV. BIOCARBURANTS**
- V. EXERCICES**

GPL carburant

1. Gaz de pétrole liquéfié (GPL) :

Le gaz de pétrole liquéfié (GPL) est simplement du propane ou un mélange propane-butane obtenu à partir de gaz naturel liquide ou de gaz de raffinerie. Le propylène, le butylène et divers autres hydrocarbures sont généralement également présents en petites concentrations si le gaz provient de procédés de raffinage, tels que des unités de cokéfaction ou de craquage catalytique. Le GPL est fabriqué lors du raffinage du pétrole (pétrole brut) ou extrait des flux de pétrole ou de gaz naturel à mesure qu'ils émergent du sol. Il est utilisé comme combustible dans les appareils de chauffage, les équipements de cuisson et les véhicules, ainsi que comme matière première pour l'industrie pétrochimique. Le GPL est stocké dans des dômes de sel dans des réserves pétrolières stratégiques.

2. Gaz de raffinerie liquéfiés :

Les gaz de raffinerie liquéfiés sont produits dans les raffineries à partir du traitement du pétrole brut et des huiles brutes. Ils sont conservés à l'état liquide par compression et / ou réfrigération. Les catégories déclarées sont l'éthane / éthylène, le propane / propylène, le butane / butylène normal et l'isobutane / isobutylène.

3. Historique :

Les secteurs du pétrole et du gaz n'ont développé que tardivement l'industrie des GPL, les gaz butane et propane. Leur histoire débute avec celle du XXe siècle. Au tout début de la production d'essence, un des problèmes rencontrés était la rapide évaporation du produit une fois stocké. En 1911, un chimiste américain, Walter Snelling, démontra que la présence de propane et de butane dans l'essence était à l'origine de l'évaporation. Il développa rapidement une méthode pour séparer ces gaz de l'essence. La première production de GPL pour leur utilisation remonte aux années 20 et il faut attendre les années 50 pour les échanges commerciaux d'envergure. L'utilisation des GPL n'a vraiment commencé que dans les années 40. Dès 1932, une grande compagnie pétrolière introduisit les GPL en France. En 1938, une importante compagnie gazière fit construire une usine de remplissage de bouteilles de gaz en Italie, près de Venise. Mais la guerre mit un frein à ces premiers développements. Au début des années 50, des entreprises emplissaient des bouteilles de GPL à usage domestique en les commercialisant sous licence chez des revendeurs. La croissance alla de paire avec les capacités de raffinage. Capacités qui furent augmentées dans les années 60 alors que de

nouvelles raffineries étaient construites et que le fuel remplaçait le charbon comme combustible industriel. Les ventes de GPL en Europe passèrent de 300 000 tonnes en 1950 à 3.000.000 de tonnes en 1960 puis à 11 millions en 1970. Avant les années 70, la commercialisation des GPL était essentiellement une activité régionale, chaque secteur géographique ayant ses propres structures de prix, expéditions, acheteurs et vendeurs. La première transaction d'envergure eut lieu dans les années 1950, des États-Unis vers l'Amérique du Sud. La crise pétrolière de 1973 a marqué un tournant. Après avoir réalisé que les exportations de GPL pourraient générer un important retour sur investissement, de nombreux pays pétroliers construisirent les infrastructures pour les GPL. L'expansion de la capacité de production de GPL au Moyen-Orient au cours de la décennie 1975- 1985 fut réellement impressionnante – passant d'un total de 6 millions de tonnes de capacité existante en 1975 à 17 millions en 1980 et 30 millions en 1985. Le Moyen-Orient ne fut pas la seule région d'implantation d'usines GPL. L'Australie, l'Indonésie, l'Algérie, la mer du Nord, et le Venezuela représentaient également de nouvelles sources d'approvisionnement. Les années 1980 se révélèrent être une période d'expansion considérable des exportations de GPL dans le monde. Le marché des GPL devint véritablement international à cette époque. Les producteurs avaient besoin de d'acheteurs, qu'ils soient en Asie, en Europe, aux États-Unis ou en Amérique du Sud. Les nouveaux volumes à l'exportation devaient trouver de nouveaux débouchés.

4. Le GPL carburant :

4.1 Caractéristiques :

Le gaz de pétrole liquéfié utilisé comme carburant (GPLc) est un hydrocarbure composé de propane C_3H_8 et de butane C_4H_{10} comprimé (les gaz de pétrole liquéfiés sont issus des coupes les plus légères lors de la distillation du pétrole). Le gaz naturel véhicule GNV (méthane CH_4) provient de matières fossiles ; il est extrait de gisements souterrains. Le faible niveau d'émissions, en terme de pollution, d'un moteur thermique alimenté par un mélange AIR-GAZ est un des facteurs de développement potentiel de cette technologie. Les pertes par évaporation de carburant au niveau du réservoir sont nulles (circuit étanche). L'utilisation du GPLc n'entraîne ni dilution du fluide lubrifiant, ni encrassement par dépôts de calamine (gommage de segmentation inhibé et absence de corrosion, lubrification du haut cylindre optimisée).

4.2 Liquéfaction :

Les gaz de pétrole liquéfiés utilisés comme carburant sont des hydrocarbures qui peuvent être aisément condensés en phase liquide sous une pression limitée (la liquéfaction du carburant GPLc et GNV est obtenue par compression et/ou refroidissement) ; elle est nécessaire pour assurer le stockage d'une quantité suffisante de carburant GAZ (autonomie) dans le réservoir d'un véhicule automobile.

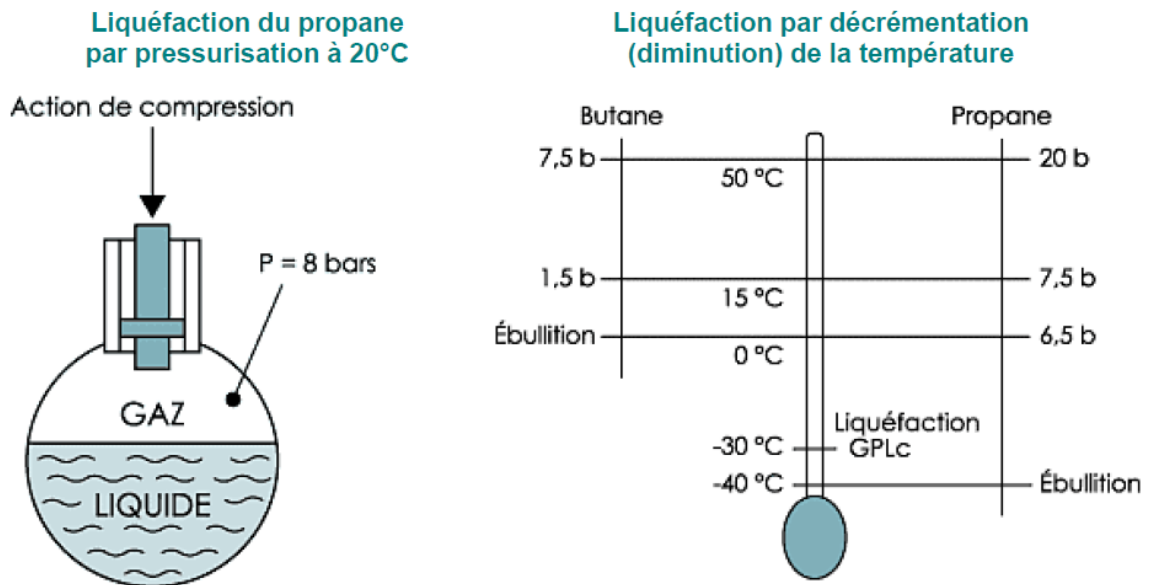


Fig1 : Liquéfaction de GPL

La norme EN 589 préconise une pression de 2,5 bars à - 10 °C.

Le GPLc se liquéfie à une température de - 30 °C ; son comportement est relativement proche de celui du propane.

Le taux d'inflammabilité du propane (indice d'octane 104 à 110) est de 2,4 % à 9,6 % dans l'air, sa température d'auto-inflammation de 855 °F (457 °C).

$$^{\circ}\text{C} = [(^{\circ}\text{F} - 32)(5/9)]$$

4.3 Dilatation :

La dilatation du GPLc est de 0,25 % par degré Celsius, d'où l'impératif de n'autoriser le remplissage du réservoir de carburant qu'en deçà de 80 à 85 % de son volume (dispositif limiteur). À 15 °C et sous une pression de 1 013 mb :

- une masse de 1 kg de GPLc à l'état liquide occupe un volume de 1,8 dm³ ;
- un volume de 1 dm³ de GPLc à l'état liquide a pour équivalent un volume de 242 dm³ de GPLc gazeux.

4.4 Emissions :

La combustion de GPLc est associée à celle de tout autre hydrocarbure ; elle est à l'origine d'émissions de polluants considérablement diminuées comparativement à celles générées dans le cas du fonctionnement d'un moteur thermique alimenté par un mélange AIR-ESSENCE.

Il est à noter que le carburant GPLc (inodore et incolore) ne contient ni plomb, ni benzène, et que la teneur en soufre (longévité de la ligne d'échappement) est très nettement inférieure à celle du carburant essence.

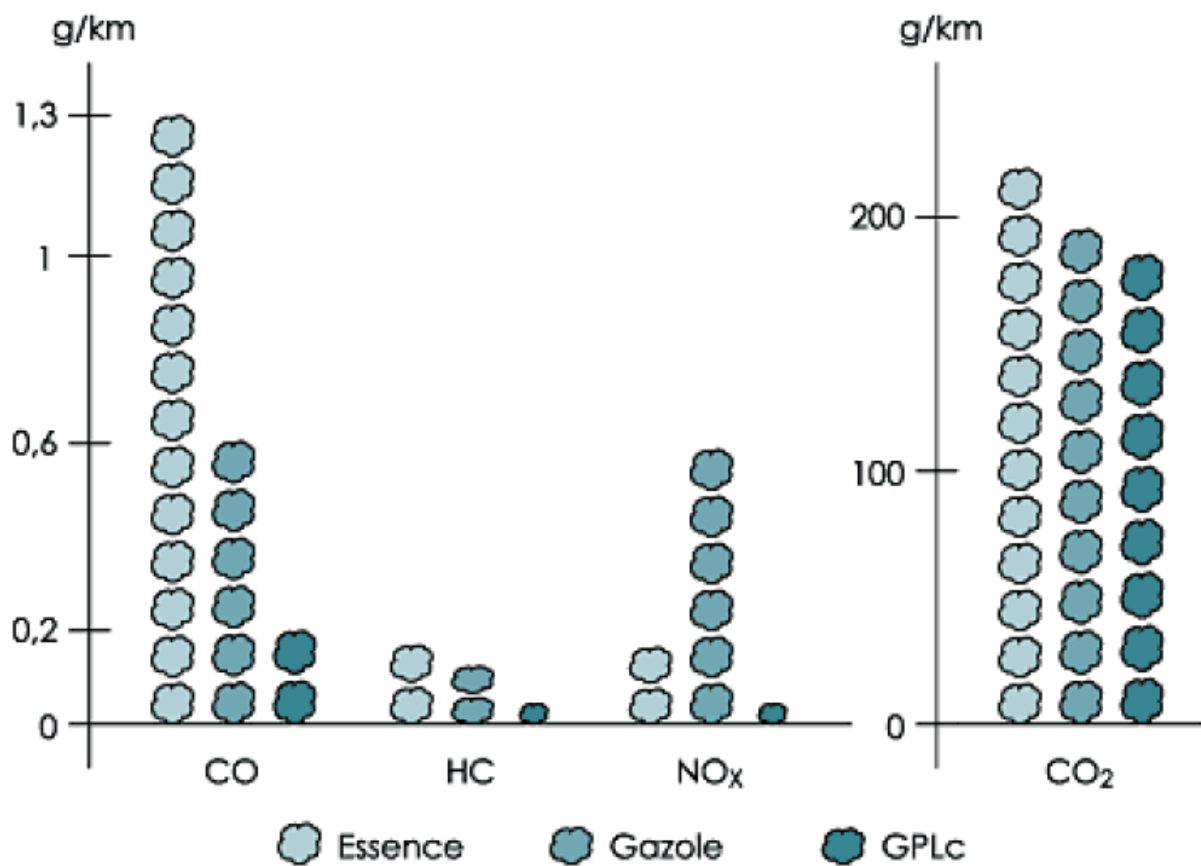


Fig2 : Mesures comparatives d'émissions de CO, HC, NOx.

La difficulté d'assurer un mélange idéalement dosé est plus difficilement maîtrisée dans le cas du GPLc : inertie de la masse gazeuse, répartition des parts propane-butane, lieu du dispositif de distribution du carburant à l'admission, configuration bicarburation...

4.5 Performances :

Un carburant GPLc dont la composante en propane est prépondérante (indice d'octane > 100) autorise un rapport volumétrique de compression accru ce qui conduit à **des gains de consommation de l'ordre de 7 %**.

Moteur 1 800 cm3	Essence	GPL
Puissance maxi kW à 5 500 tr/min	81	76,5
Puissance au litre kW/l	46	43,5
Couple maxi da.Nm à 4 250 tr/min	155	155

Gas-oil

1. Introduction:

Les carburants gas-oils sont utilisés dans les moteurs diesel ou à allumage par compression. La compression adiabatique d'un mélange carburant / air fournit suffisamment de chaleur pour l'allumage; aucune étincelle n'est pas nécessaire. Par rapport aux moteurs à allumage commandé, un moteur diesel est plus rentable en raison de sa plus grande efficacité énergétique, sa puissance de sortie plus élevée et de sa meilleure économie de carburant sous toutes les charges. Avec les carburants précédents, les moteurs diesel étaient plus bruyants et les émissions de particules et d'oxydes d'azote (NOx) étaient considérablement plus élevées.

Avant 1993, lorsque l'Environmental Protection Agency (EPA) des États-Unis a commencé à réglementer le carburant gas-oil, le carburant gas-oil contient jusqu'à 5000 parties par million (ppm) de soufre. Les sociétés de camions long-courriers ont éliminé l'huile de carter usagée, qui contenait des boues, des additifs à base de phosphore et d'autres mauvais acteurs, en la mélangeant au diesel dans leurs terminaux privés. La première étape vers un gas-oil plus propre a fixé un plafond de 500 ppm de soufre pour le gas-oil routier. À partir de 2006, l'EPA a commencé à introduire progressivement des réglementations pour abaisser le soufre autorisé à 15 ppm. Ce carburant est devenu connu sous le nom de gas-oil à très faible teneur en soufre. À peu près au même moment, des réglementations similaires ont été imposées au Royaume-Uni, en Europe, au Japon et dans d'autres pays développés. Maintenant en Europe et aux États-Unis, la limite de teneur en soufre est de 10 ppmw. Les normes beaucoup plus strictes concernant le carburant gas-oil ont eu un impact énorme sur le nettoyage des gaz d'échappement diesel. L'une des raisons est la suivante: les sulfates formés par la combustion de composés organiques du soufre constituaient une proportion importante de particules. Une autre raison: la réduction des émissions de soufre a permis l'utilisation pratique de pièges à particules et de convertisseurs catalytiques dans les véhicules diesel. Il existe trois catégories de carburants gas-oil ou d'huiles utilisées: les carburants gas-oil de transport terrestre (officiellement appelés «gas-oil routier») utilisés dans les camions, les autobus, les trains ou d'autres véhicules de transport terrestre qui nécessitent une grande variation de vitesse et de charge; les carburants gas-oil marins utilisés dans les navires à vitesse variable mais à charge relativement élevée et uniforme; et les carburants gas-oil industriels ou d'usine, utilisés dans les centrales électriques à faible ou moyen régime et à forte charge. Les carburants gas-oil

rouliers étaient connus sous le nom de gas-oil n ° 1 (super gas-oil) et gas-oil n ° 2 (contenant des huiles cracké avec une plage d'ébullition plus large).

Les spécifications modernes du gas-oil automobile ressemblent à celles de ce que l'on appelait le gas-oil n ° 1. Le Comité européen de normalisation définit désormais EuroV gas-oil dans la norme européenne DIN EN 590. Les spécifications 2017 pour le gas-oil Euro V sont présentées ci-dessous. Notez que la teneur en soufre doit être <10 ppm, la densité doit être <845 kg / m³ et l'indice de cétane doit être > 51.

Euro V diesel—EN590				
Property	Units		Upper limit	Test-method
	low	limit		
Cetane index		46	–	ISO 4264
Cetane number		51	–	ISO 5165
Density at 15 °C	kg/m ³	820	845	ISO 3675, 12185
Polycyclic aromatic hydrocarbons	% (m/m)	–	11	ISO 12916
Sulphur content	mg/kg	–	10	ISO 20846, 20847, 20884
Flash point	°C	55	–	ISO 20846, 20884
Carbon residue (on 90–100% fraction)	% m/m	–	0.3	ISO 2719
Ash content	% (m/m)	–	0.01	ISO 10370
Water content	mg/kg	–	200	ISO 6245
Total contamination	mg/kg	–	24	ISO 12937
Copper strip corrosion (3 h at 50 °C)	Rating	Class 1	Class 1	ISO 12662
Oxidation stability	g/m ³	–	25	ISO 2160
Lubricity. Wear scar diameter at 60 °C	µm	–	460	ISO 12205
Viscosity at 40 °C	mm ² /s	2	4.5	ISO 12156-1
Distillation recovered at 250 °C, 350 °C	% V/V	85	<65	ISO 3104
95% (V/V) recovered at	°C	–	360	ISO 3405
Fatty acid methyl ester content	% (V/V)	–	7	ISO 14078

Tableau1: propriétés de gas-oil.

Les camionneurs utilisent du gas-oil à plus haute densité, autrefois appelé «Non. 2 gas-oil» pour transporter de lourdes charges sur de longues distances à des vitesses soutenues car il est moins volatil que le gas-oil automobile et offre une plus grande économie de carburant. Les gas-oil à gamme complète bouillent entre 150 et 400 ° C et comprennent des molécules dont le nombre de carbones se situe généralement entre 8 et 21. La plage d'ébullition du gas-oil automobile est plus étroite. Le point d'ébullition initial est défini par le point d'éclair, qui doit être supérieur à 55 ° C. Le point d'éclair correspond à un point d'ébullition initial du TBP d'environ 180 ° C. La limite de distillation supérieure est déterminée par l'ébullition à 95% de

l'ASTM D86, pour laquelle le maximum est de 360 ° C. Cela correspond à un point d'ébullition final TBP de 370 à 380 ° C, selon la nature des composants du mélange du carburant. Le type de carburant gas-oil le plus courant provient du milieu pétrolier, du distillat.

2. Moteurs diesel :

Les moteurs diesel utilisent la chaleur de compression pour enflammer un mélange carburant / air dans la chambre de combustion. Un moteur diesel à 2 temps typique est illustré à la Fig ci-dessous. Au point mort bas, l'air pénètre dans le centre de combustion au-dessus du piston tandis que l'échappement sort de la chambre par des soupapes ouvertes. Avec les soupapes d'échappement fermées, l'air est comprimé au volume le plus bas et à la température la plus élevée au point mort haut. C'est le moment où le carburant est injecté et enflammé pour produire de l'énergie.

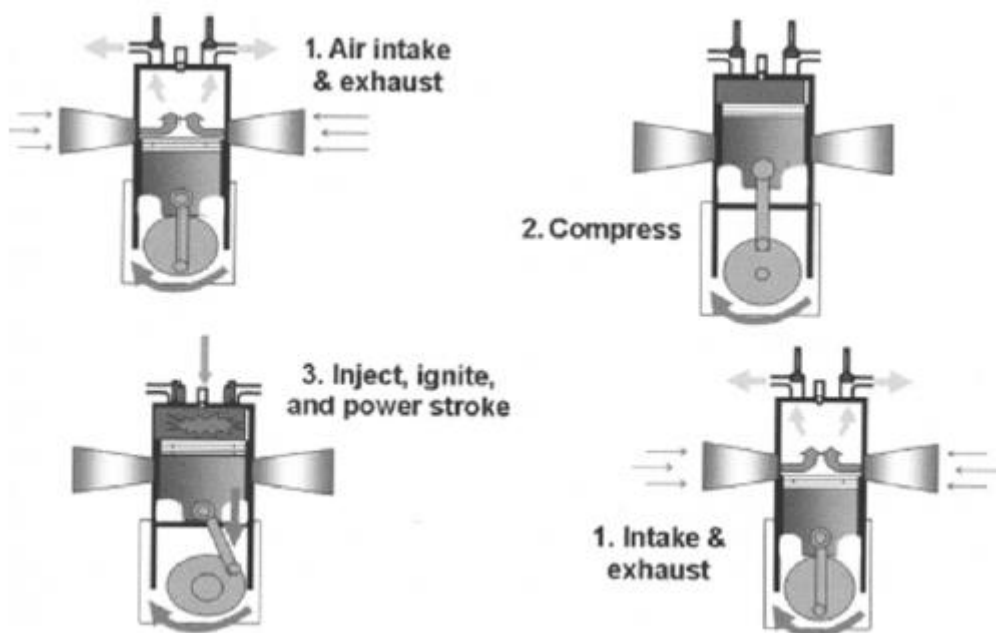


Fig1 : Moteur diesel 2 temps.

3. Indice de cétane:

Tout comme l'essence est évaluée par son indice d'octane, la qualité d'allumage (tendance au cliquetis) des carburants gas-oils est mesurée sur un moteur à cylindre unique en faisant correspondre les performances du carburant avec les mélanges standard. Dans la norme historique (ASTM D613-10), les mélanges de n-hexa-décane avec l' α -méthyl-naphtalène, où l'indice de cétane est défini comme 100 pour le n-hexa-décane (cétane) et 0 pour l' α -méthyl-naphtalène, qui fournit la norme spécifiée de 13 ° (angle du vilebrequin) retard d'allumage au taux de compression identique à celui de l'échantillon de carburant. Par exemple, un carburant diesel avec un indice de cétane de 55 correspond aux performances d'un mélange de 55% de n-hexa-décane et 45% d' α -méthyl-naphtalène dans le moteur à cétane.

Récemment, une méthode modifiée a été approuvée, dans laquelle l' α -méthyl-naphtalène est remplacé par l'iso-cétane (2,2,4,4,6,8,8-heptaméthyl-nonane). Comme précédemment, l'indice de cétane pour le cétane est défini comme 100, mais l'indice de cétane attribué à l'iso-cétane est 15. L'iso-cétane est préféré car il est stable, moins cher et plus sûr à manipuler. Le cétane est mesuré dans un moteur d'essai spécial à taux de compression variable ASTM qui est étroitement contrôlé en ce qui concerne les températures (liquide de refroidissement 100 ° C, air d'admission 65,6 ° C), la pression d'injection (1500 psi), le temps d'injection 13 ° BTDC et la vitesse (900 tr / min).

Le taux de compression est ajusté jusqu'à ce que la combustion se produise au PMH (le retard d'allumage est de 13 °). L'essai est ensuite répété avec des carburants de référence avec une différence de cinq indices de cétane, jusqu'à ce que deux d'entre eux aient des taux de compression qui encadrent l'échantillon. L'indice de cétane est ensuite déterminé par interpolation. L'indice de cétane est inversement corrélé à l'indice d'octane de l'essence pour indiquer la facilité d'auto-inflammation et le retard d'allumage. L'indice d'octane des alcanes normaux diminue à mesure que la longueur de la chaîne carbonée augmente, tandis que l'indice de cétane augmente à mesure que la longueur de la chaîne carbonée augmente. Plus l'indice de cétane est élevé, plus le délai entre l'injection et l'allumage est court. La plupart des véhicules diesel utilisent du carburant avec un indice de cétane de 40 à 55. L'un des effets évidents du fonctionnement avec un carburant à faible indice de cétane est l'augmentation du bruit du moteur.

Les molécules ayant l'indice de cétane le plus élevé sont les paraffines normales à chaîne droite. Les molécules ayant le plus petit indice de cétane sont celles qui ont moins de groupes

méthylène. La présence de doubles liaisons dans les molécules abaisse l'indice de cétane. Par conséquent, la tendance générale de l'indice de cétane parmi les types moléculaires est n-paraffines> iso-paraffines> cyclo-paraffines> aromatiques.

Une autre mesure est l'indice de cétane (CI), qui est un nombre calculé à partir du point d'ébullition moyen et de la gravité des carburants diesel comme $CI = -120,34 + 0,016 G^2 + 0,192 G \log M + 65,01 (\log M)^2 - 0,0001809 M^2$, où $G =$ Gravité API à $60^\circ F$ et $M =$ température D86 à 50% volume, en $^\circ F$. Les calculs de l'indice de cétane et les résultats des tests de l'indice de cétane sont similaires, mais l'indice de cétane ne nécessite pas de tests de moteur coûteux utilisant un grand volume d'échantillon de carburant sur une période de temps assez longue. L'American Society for Testing Materials (ASTM) a développé deux indices de cétane: ASTM D 976 (IP 264) calculé à partir de la gravité API et ASTM D 86 point d'ébullition moyen (T50), et ASTM D 4737 (IP 380) en utilisant une densité de 10% (T10), 50% (T50) et 90% (T90) des températures de récupération du carburant comme variables. Pour le diesel Euro V, l'indice de cétane minimum est de 46 et l'indice de cétane minimum est de 51. L'indice de cétane peut atteindre 60 dans le carburant diesel premium. En raison de sa teneur en chaleur plus élevée, l'économie de carburant du diesel est meilleure que celle de l'essence. Les carburants diesel pour chemins de fer et marins peuvent avoir des plages d'ébullition plus élevées jusqu'à $750^\circ F$ et un indice de cétane inférieur dans les années 30, comme le mazout.

4. Autres propriétés diesel

Les autres propriétés importantes du carburant gas-oil incluent le point d'éclair, le point de trouble, le point d'écoulement, la viscosité cinématique, le pouvoir lubrifiant et bien sûr la teneur en soufre. Le point de trouble et le point d'écoulement indiquent les températures auxquelles le carburant a tendance à s'épaissir puis à se gélifier par temps froid. Dans un moteur diesel, la viscosité mesure non seulement la tendance d'un fluide à s'écouler, mais indique également à quel point un carburant s'atomise dans les injecteurs de pulvérisation. La lubrification mesure la qualité du carburant en tant que lubrifiant pour le système de carburant, où elle réduit la friction entre les surfaces solides (piston et cylindre) en mouvement relatif. Il indique comment le moteur fonctionnera lorsqu'il sera chargé. Le tableau ci-dessous répertorie les indices de cétane pour certains composés purs. Comme pour l'octane, les indices de cétane mélangé peuvent différer considérablement de ceux des composés purs.

Compound	Type	Carbons	Formula	Cetane no.
n-Decane	Paraffin	10	C ₁₀ H ₂₂	76
Decalin	Naphthene	10	C ₁₀ H ₁₈	48
α-Methylnaphthalene	Aromatic	11	C ₁₁ H ₁₀	0 ^a
n-Pentylbenzene	Aromatic	11	C ₁₁ H ₁₆	8
3-Ethyldecane	Paraffin (iso)	12	C ₁₂ H ₂₆	48
4,5-Diethyloctane	Paraffin (iso)	12	C ₁₂ H ₂₆	20
3-Cyclohexylhexane	Naphthene	12	C ₁₂ H ₂₄	36
Biphenyl	Aromatic	12	C ₁₂ H ₁₀	21
α-Butylnaphthalene	Aromatic	14	C ₁₄ H ₁₆	6
n-Pentadecane	Paraffin	15	C ₁₅ H ₃₂	95
n-Nonylbenzene	Aromatic	15	C ₁₅ H ₂₄	50
n-Hexadecane (cetane)	Paraffin	16	C ₁₆ H ₃₄	100 ^a
2-Methyl-3-cyclohexylnonane	Naphthene	16	C ₁₆ H ₃₄	70
Heptamethylnonane	Paraffin (iso)	16	C ₁₆ H ₃₄	15 ^a
8-Propylpentadecane	Paraffin (iso)	18	C ₁₈ H ₃₈	48
7,8-Diethyltetradecane	Paraffin (iso)	18	C ₁₈ H ₃₈	67
2-Octylnaphthalene	Aromatic	18	C ₁₈ H ₂₄	18
n-Eicosane	Paraffin	20	C ₂₀ H ₄₂	110
9,10-Dimethyloctane	Paraffin (iso)	20	C ₂₀ H ₄₂	59
2-Cyclohexyltetradecane	Naphthene	20	C ₂₀ H ₄₀	57

^aUsed as standards for ASTM D976

Tableau 2: Indice de cétane pour certains composés purs.

Avant 2020, le gas-oil marin pourrait contenir du mazout lourd et même des déchets tels que de l'huile moteur usagée. Mais à partir de 2020, la réglementation MARPOL exigera que le gas-oil marin de mer contienne moins de 0,5% en poids de soufre [20].

5. Additifs diesel :

La plupart des moteurs présentent une augmentation du retard à l'allumage lorsque l'indice de cétane passe d'environ 50 à 40. L'ajout de 0,5% en volume d'améliorants de cétane, tels que les nitrates d'alkyle, les nitrates d'amyle primaires, les nitrites ou les peroxydes, augmentera l'indice de cétane de 10 unités. La viscosité du carburant est importante car de nombreux systèmes d'injection dépendent de la lubrification du carburant pour la lubrification. Cependant, le pouvoir lubrifiant du carburant deviendra médiocre après utilisation, donc un agent de pouvoir lubrifiant polymère est nécessaire pour maintenir la viscosité. Les améliorants d'écoulement à froid, ou additifs améliorant l'écoulement, fournissent d'importantes propriétés par temps froid des fractions alcanes diesel souhaitables pour le cétane ayant des points de fusion supérieurs à 0 ° C. Les additifs gas-oil peuvent contenir un

améliorant de l'indice de cétane, un agent lubrifiant, des détergents, des dispersants, des désactivateurs de métaux, etc. Le tableau ci-dessous montre les additifs couramment utilisés dans le carburant gas-oil et les raisons pour lesquelles ils sont utilisés

Additive type	Function
Anti-oxidants	Minimize oxidation and gum formation during storage
Cetane improver	Increase cetane number
Dispersants	Improve behavior in fuel injectors for cluster/aggregate formation
Anti-icing additives	Minimize ice formation during cold weather
Lubricity agent	Compensate for poor lubricity of severely hydrogenated diesel fuels
Detergents	Control deposition of carbon in the engine and clean fuel injector
Injector cleanliness agents	Clean deposits from fuel and lubricant
Metal passivators	Deactivate trace metals (e.g., Cu, Fe) that can accelerate oxidation
Smoke suppressants	Reduce black smoke from incomplete combustion
Corrosion inhibitors	Minimize rust throughout the diesel fuel supply chain
Cold-flow improver	Improve flow characteristics in cold weather
Demulsifiers	Allow fuel and water to separate
Stabilizers	React with weakly acidic components
Biocides	Kill bacteria in fuel system that cause clogging

Tableau 3 : les additifs de gas-oil.

Kérosène

1. Kérosène et carburéacteur (carburant de turbine) :

Le kérosène, le carburéacteur et le carburant pour turbines ont des plages d'ébullition similaires. Les propriétés clés du produit sont le point d'éclair, le point de congélation, la teneur en soufre et le point de fumée.

Le point d'éclair est la température la plus basse à laquelle un liquide dégage suffisamment de vapeur pour s'enflammer lorsqu'une source d'inflammation est présente.

Le point de congélation est particulièrement important pour les avions à réaction, qui volent à haute altitude où la température extérieure est très basse.

La teneur en soufre est une mesure de la corrosivité.

La mesure du point de fumée remonte à l'époque où le kérosène était principalement utilisé pour alimenter les lampes. Pour obtenir plus de lumière d'une lampe à pétrole, vous pouvez tourner un petit bouton pour régler la hauteur de la mèche. Mais si la flamme devenait trop élevée, elle dégageait de la fumée. Même aujourd'hui, selon ASTM D1322, le point de fumée est la hauteur maximale de flamme sans fumée qui peut être atteinte avec une lampe à mèche calibrée, en utilisant une mèche «de coton circulaire tissé solide de qualité ordinaire». Le point de fumée d'un carburant d'essai est comparé aux mélanges de référence. Un mélange standard de 40% / 60% (volume / volume) de toluène avec du 2,2,4-triméthylpentane a un point de fumée de 14,7, tandis que du 2,2,4-triméthylpentane pur a un point de fumée de 42,8. De toute évidence, les iso-paraffines ont de meilleurs points de fumée que les aromatiques.

Le kérosène bout entre 150 et 275 ° C, avec un nombre de carbone typique entre 6 et 16. Avant l'invention des automobiles, le kérosène pour l'éclairage était le produit pétrolier le plus commercialisable. Aujourd'hui, les principales utilisations du kérosène comprennent la combustion dans les lampes et les appareils de chauffage ou les fours domestiques, comme carburant ou composant de carburant pour les moteurs à réaction ou les fusées, et comme solvant pour les graisses et les insecticides.

Un moteur à réaction, illustré à la figure ci-dessous, aspire l'air à l'avant avec un ventilateur. La pression de l'air est augmentée par un compresseur, qui est actionné par une turbine reliée à l'arbre, pour atteindre une température élevée pour que le carburant brûle. Le mélange air / carburant est introduit dans le brûleur de carburant pour brûler, et l'échappement de la

chambre de combustion pousse à travers les ventilateurs de la turbine et sort par la buse à l'arrière du moteur.

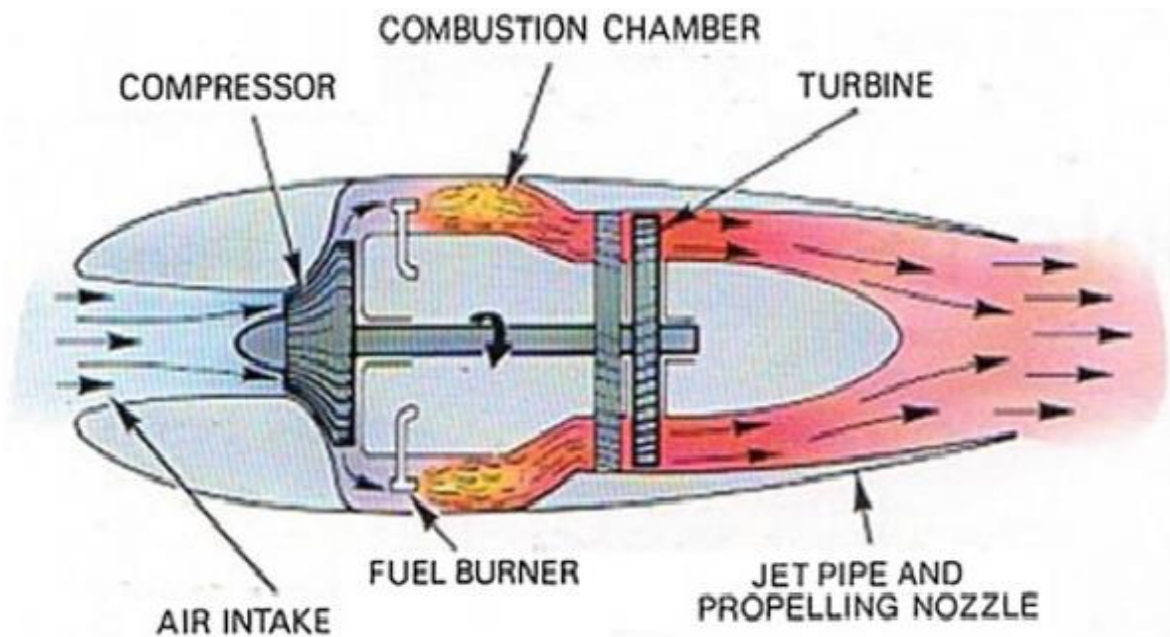


Fig 1 : Moteur d'avion

Alors que les jets de gaz tirent vers l'arrière, le moteur et l'avion sont poussés vers l'avant (selon la troisième loi de mouvement de Newton). Les moteurs à turbine peuvent fonctionner avec une large gamme de carburants. Ceux qui ont des points d'éclair plus élevés sont moins inflammables et plus sûrs à transporter et à manipuler.

Les principales sources de carburants sont le kérosène brut hydrotraité issu d'une unité de distillation atmosphérique et les produits d'hydrocraquage ayant la bonne volatilité. Les carburants sont utilisés dans les jets militaires et civils, avec deux groupes de classement. Les carburants sont de deux types: les carburants au naphta et au kérosène. Les carburants de type naphta sont principalement à usage militaire. Les grades militaires sont JP suivis d'un certain nombre, où JP signifie propulseur à réaction. Les notes civiles commencent par «Jet» suivi d'une lettre.

Dans les qualités de jets militaires, le JP-1 a été spécifié en 1944. Il s'agissait de kérosène pur, ayant un point de congélation de -60°C . JP-2 et JP-3 ont été développés pendant World War II; ils sont obsolètes aujourd'hui. JP-2 avait un point de congélation plus élevé et JP-3 avait une volatilité plus élevée que JP-1. Le JP-4 est un carburant à coupe large avec une gamme de numéros de carbone de C4 à C16, pour une disponibilité plus large. JP-5 est du kérosène

spécialement mélangé. JP-6 est une coupe plus élevée que JP-4 avec moins d'impuretés. Le JP-7 est utilisé dans les jets supersoniques nécessitant un point d'éclair plus élevé. Le JP-8 est du kérosène calqué sur les carburants Jet A-1 utilisés dans les avions civils.

Pour les carburateurs civils, JetA et JetA-1 sont des carburateurs de type kérosène. La principale différence physique entre les deux est le point de congélation. Le carburant Jet A est utilisé aux États-Unis depuis les années 1950. Aujourd'hui, les spécifications Jet A et Jet A-1 sont les mêmes que celles publiées par l'International Air Transport Association (IATA). Le point de congélation du jet A est $<-40^{\circ}\text{C}$ par rapport au jet A-1 à $<-47^{\circ}\text{C}$. Le Jet A et le Jet A-1 ont tous deux des points d'éclair supérieurs à 38°C avec des températures d'auto-inflammation de 210°C . Le carburateur de type kérosène a une distribution du nombre de carbone entre 8 et 16, similaire à JP-8.

Le Jet B, également appelé essence d'aviation, est un carburant à point d'ébullition inférieur utilisé pour ses performances améliorées par temps froid. Le carburateur de type naphta, parfois appelé carburateur, a une distribution de carbone entre 5 et 15, similaire à JP-4. Les spécifications de la plage d'ébullition pour les carburateurs couramment utilisés sont présentées dans le tableau 15.6, ainsi que d'autres spécifications. Les additifs pour carburateur comprennent des antioxydants, qui sont généralement à base de phénols alkylés pour empêcher le gommage; des agents antistatiques tels que l'acide dinonyl-naphthyl-sulfonique pour dissiper l'électricité statique et empêcher les étincelles; inhibiteurs de corrosion; agents de dégivrage des circuits de carburant; des biocides pour remédier à la croissance microbienne dans le système d'alimentation; et des désactivateurs de métaux, tels que la N, N-di-salicylidine-1,2-propane diamine (MDA), pour remédier aux effets délétères des métaux traces, tels que le cuivre, même à une partie par milliard peuvent catalyser l'oxydation du carburant, sur la stabilité thermique du carburant.

Property	Jet A	Jet A-1	Jet B	JP-4	JP-5	JP-8
Distillation, D-86, °F, max.						
IBP	342	351	140	140	338	351
10% recovered	400	400	–	–	400	400
20% recovered	–	–	290	290	–	–
50% recovered	450	450	370	370	450	450
90% recovered	–	–	470	470	–	–
FBP	572	572	–	–	572	572
Aromatics, vol%, typical	17.5	18.5	13.2	13.2	19.3	18.5
Olefins, vol%, typical	1.2	0.8	1.5	1.0	0.8	0.8
Naphthalenes, vol%, typical	1.99	1.13	1.20	0.90	1.60	1.13
Sulfur, wt%, maximum	0.3	0.3	0.3	0.3	0.4	0.3
Smoke point, typical, mm	22.5	24.5	25.7	25.7	20.9	24.5
Smoke point. minimum, mm	18	18	18	20	19	19
Flash point, °F, typical	102–148	128–146	Subzero	Subzero	140–158	128–146
Freezing point, °F, typical	–51	–59	<–76	<–80	–56	–59

Tableau 1: Specifications du carburéacteur.

Biocarburants

1. Définition :

L'expression biocarburant indique que ce carburant est obtenu à partir de matière organique, par opposition aux carburants issus de ressources fossiles. L'appellation biocarburant a été promue par les industriels de la filière et certains scientifiques. C'est la dénomination retenue par le Parlement européen.

L'expression agrocarburant, plus récente (2004), indique elle que le carburant est obtenu à partir de produits issus de l'agriculture.

Elle est privilégiée par certains scientifiques, une partie de la classe politique française (à sensibilité écologiste) et des médias qui estiment que le préfixe « bio » est associé en France au mode de production de l'agriculture biologique et soupçonnent les industriels de la filière de profiter de l'image positive de celle-ci.

En langue anglaise l'expression « biofuel » qui fait consensus peut être également retrouvée dans des textes francophones.



2. Première et deuxième génération

On distingue les biocarburants de première et de seconde génération. Plusieurs définitions complémentaires coexistent. Une des plus importantes distingue les carburants issus de produits alimentaires, des carburants issus de source ligno-cellulosique (bois, feuilles, paille, etc.) ou de déchets.

Ainsi la première génération de biocarburants repose sur l'utilisation des organes de réserve des cultures :

- les graines des céréales (blé, maïs) ou des oléagineux (colza, tournesol, jatropha),
- les racines de la betterave ou la canne à sucre,
- les fruits du palmier à huile.

Ces organes de réserves des plantes stockent le sucre (betterave et canne), l'amidon (blé, maïs), ou l'huile (colza, tournesol, palme, jatropha).

Ces organes de réserves étant également utilisés pour l'alimentation humaine, la production de biocarburants se fait en concurrence de la production alimentaire.

Les biocarburants de seconde génération n'utilisent plus les organes de réserve des plantes mais les plantes entières ou des déchets de végétaux. Ce qui est valorisé est la lignine et la cellulose des plantes qui sont contenues dans toutes les cellules végétales. Il est alors possible de valoriser les pailles, les tiges, les feuilles, les déchets verts (taille des arbres, etc) ou même des plantes dédiées, à croissance rapide.

Pour cette raison, certains considèrent que la production de biocarburants de deuxième génération nuit moins aux productions à visée alimentaire.

Une autre définition repose sur les moyens utilisés pour produire le carburant avec d'une part les biocarburants produits à partir de processus techniques simples et d'autre part ceux produits à partir de techniques avancées.

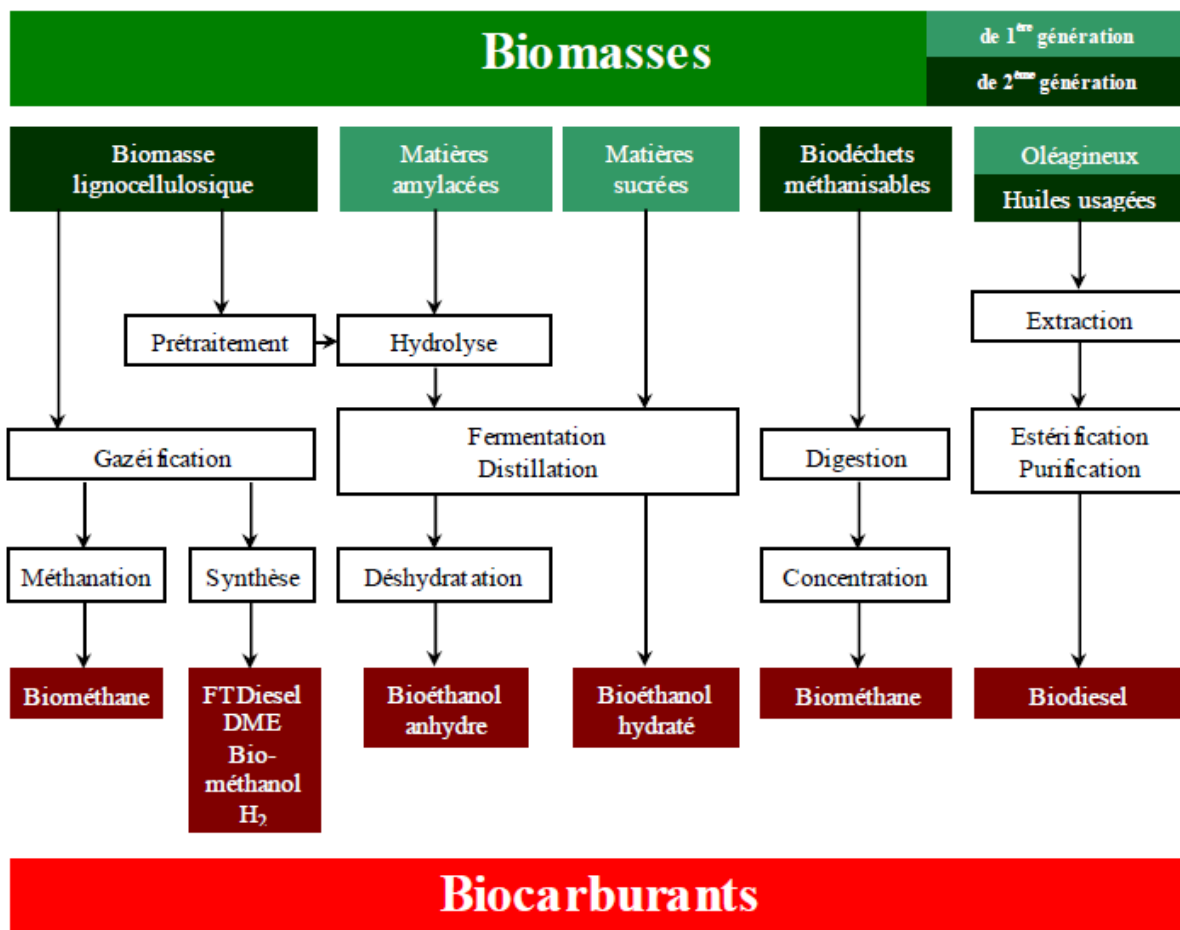


Diagramme de synthèse des biocarburants de 1^{ère} et de 2^{ème} génération

3. Les filières de première génération :

Filière huile pour les véhicules diesel

On cherche à adapter l'agrocarburant (par transformation chimique pour obtenir du biodiesel par exemple) aux moteurs actuels, conçus pour fonctionner avec des dérivés du pétrole. C'est la stratégie actuellement dominante mais elle n'a pas le meilleur bilan énergétique ni environnemental.

Les huiles végétales s'obtiennent classiquement par simple pressage de graines oléagineuses telles que le colza, le tournesol, le soja, etc. Des graisses animales ainsi que des huiles alimentaires usagées peuvent également être utilisées à cet effet.

Deux grandes voies d'utilisation sont ouvertes :

- L'huile végétale brute (HVB) peut être utilisée directement, dans les moteurs diesels, pure ou en mélange, mais, notamment à cause de sa viscosité relativement élevée et d'un indice de cétane (aptitude à l'auto-inflammation) trop faible, l'utilisation d'une fraction d'huile importante nécessite l'adaptation des moteurs.

- Le biodiesel (aussi appelé en France diester), obtenu par la transformation des triglycérides qui constituent les huiles végétales; la transestérification de ces huiles, avec du méthanol ou de l'éthanol, en présence d'un catalyseur, généralement de l'hydroxyde de potassium KOH ou de sodium NaOH), produit des Esters d'Huile Végétale, respectivement méthyliques (EMHV) et éthyliques (EEHV). La réaction de transestérification est réalisée à température modérée (20-80°C) et à pression atmosphérique.

Filière alcool pour les véhicules à essence

De nombreuses espèces végétales sont cultivées pour leur sucre : c'est le cas par exemple de la canne à sucre, de la betterave sucrière, du maïs, du blé ou encore dernièrement de l'ulve (laitue de mer).

- Le bioéthanol est obtenu par fermentation de sucres (sucres simples, amidon hydrolysé) par des levures du genre *Saccharomyces*. L'éthanol peut remplacer partiellement ou totalement l'essence. Il existe plusieurs types de carburants contenant de l'éthanol la plupart sont des mélanges d'essence et d'éthanol à différentes proportions. On les désigne par la lettre E suivie du pourcentage d'éthanol dans le mélange : par exemple du E85 représente un carburant contenant 85% d'éthanol et 15% d'essence. On trouve ainsi du E5, E7, E10, E15, E20, E85, E95, E100 en fonction du pays dans lequel on se trouve et de l'utilisation que l'on veut en faire.
- L'éthyl-tertio-butyl-éther (ETBE) est un dérivé de l'éthanol. Il est obtenu par réaction entre l'éthanol et l'isobutène (obtenu lors du raffinage du pétrole) et est utilisé comme additif à hauteur de 15 % à l'essence. L'ETBE aurait l'avantage d'être mieux adapté aux moteurs. En effet, l'incorporation directe de l'éthanol à l'essence pose certaines difficultés techniques : le mélange essence/éthanol a une pression de vapeur plus élevée et tolère mal la présence de traces d'eau. Néanmoins, l'ETBE est moins vertueux pour l'environnement, d'où le choix de la France (et de nombreux autres pays) pour l'E85.
- Le biobutanol (ou alcool butylique) est obtenu grâce à la bactérie *Clostridium acetobutylicum* qui possède un équipement enzymatique lui permettant de transformer les sucres en butanol-1 (fermentation acétonobutylique). Du dihydrogène, et d'autres molécules sont également produites : acide acétique, acide propionique, acétone, isopropanol et éthanol. Les entreprises BP et DuPont commercialisent actuellement le biobutanol ; il présente de nombreux avantages par rapport à l'éthanol (moins volatile

et moins agressif vis-à-vis de certains plastiques) et est de plus en plus souvent évoqué comme biocarburant de substitution à l'heure du pétrole cher. Il n'est pour l'instant pas distribué en Europe.

Les filières de deuxième génération

Les biocarburants de 2ème génération sont obtenus à partir de biomasse sans concurrence d'usage avec l'utilisation alimentaire : paille de céréales, miscanthus, bois et résidus forestiers et cultures dédiées. Il y a deux filières de production possibles: la filière biochimique de production d'éthanol cellulosique et la filière thermochimique de production de carburant diesel de synthèse BtL (Biomass to Liquid).

Mais quelles sont les principales sources de biomasse lignocellulosique ?

Les pailles, parties résiduelles des céréales, représente environ 50% du poids total de la plante. Historiquement elles ont été principalement utilisées pour l'alimentation animale mais les récents usages incluent les biocarburants du fait de la conversion possible de la lignocellulose en bioéthanol.

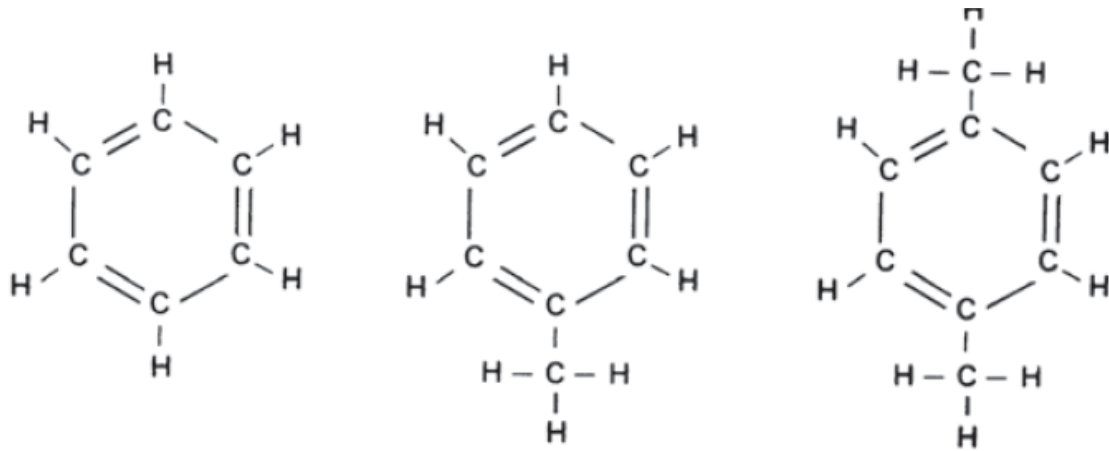
Des exercices

1. Quelles sont les différences entre le GPL, les LGN et le GNL?
2. Donnez deux bonnes raisons de faire passer le gaz naturel dans une usine à gaz.
3. a. Tracer la courbe de distillation des pétroles bruts suivants (sur le même graphique).

	% Volume	
	Oklahoma Sweet	California Heavy
Lighter than 113°F	5.1	—
113 to 220	9.2	—
220 to 260	4.0	—
260 to 315	5.7	4.2
315 to 390	9.3	5.1
390 to 450	5.4	4.8
450 to 500	5.8	8.5
500 to 550	4.7	7.9
550 to 650	10.8	8.1
650 to 750	8.6	14.8
750 to 900	13.5	15.1
900 to 1000	5.9	13.4
over 1,000	12.0	18.1

- b. Quelle quantité de naphta (220°F – 315°F) y a-t-il dans chaque brut?
4. Supposons que vous avez un b cher d'asphalte (11 API) et un b cher de naphta (50 API), les deux volumes égaux. Si vous les m langiez ensemble, quelle serait la gravité résultante de l'API?
5. L'isobutane est l'isomère du butane normal. Pourquoi n'y a-t-il pas un isomère de benzène, C₆H₆?
6. De combien de manières différentes l'isobutane peut-il être structuré? L'isopentane? Isobutyl ne?
7. Nommez les quatre types de structures généralement appelées PONA.

8. Il existe trois types différents de xylène. Pouvez-vous dessiner les deux non représentés sur la figure ci-dessous?



9. Pourquoi n'y a-t-il qu'un seul type de toluène?

10. Définir les termes suivants:

- la pression de vapeur
- RVP
- ratio de compression
- course de puissance
- RON et MON
- essence au plomb
- TOX, NO_x, COV et SO_x

11. Calculez la quantité de butane normale nécessaire pour produire un RVP de 10,0 psi pour un mélange de 3 000 barils d'alkylate, 2 500 barils de reformat, 1000 barils d'hydrocraquage et 3600 barils d'essence. (Utilisez les indices d'octane dans le tableau suivant.)

	Barrels	(R + M)/2
Straight run gasoline	4,000	63
Reformate	6,000	89
Hydrocrackate	1,000	74
Cat-cracked gasoline	8,000	85
Normal butane	3,131	92.5
Total	22,131	82.7

- Combien d'alkylate [avec $(R + M) / 2$ de 96,5] doit être ajouté à porter le mélange à $87 (R + M) / 2$?
- Quel problème avec le mélange se produit lorsque vous ajoutez l'alkylate?