

L'apport de la chimie dans la préparation des carburants

De la Seconde Guerre mondiale aux années 2000

Jean-Claude Guibet* ancien coordonnateur-carburants à l'Institut Français du Pétrole, ancien professeur à l'École Nationale Supérieure du Pétrole et des Moteurs

Summary : *The contribution of chemistry in engine fuel formulation : a survey of events from World War II to now*
 Engine fuels are no more products coming from the distillation of crude oil. Their formulation requires chemical operations, namely transformation of different hydrocarbon chemical families, adding organic oxygenated compounds, using of various additives.
 A short story of engine fuels is presented here with emphasis on different events where the contribution of chemistry was noticeable :

- evolution of refining since 1930,
- management of raw materials during and after the Second World War,
- development and decline of lead alkyl additives,
- growth of oxygenated fuels market,
- production of reformulated fuels in relation with environment protection criteria.

Mots clés : Raffinage, additifs, carburants de substitution, catalyse d'échappement, alkyles de plomb, désulfuration.
Key-words : Refining, additives, alternative fuels, exhaust catalysis, lead alkyls, desulphurization.

L'histoire des carburants est évidemment associée à celle des moteurs thermiques qui accompagnent notre vie quotidienne depuis maintenant plus d'un siècle.

Quel fut et quel est maintenant l'apport de la chimie dans la fabrication et la distribution des carburants ?

Dès la naissance des moteurs, l'originalité était de mise. Sait-on, par exemple, que la première voiture ayant circulé sur route, en 1886, près de Rouen, était une Delamare-Deboutteville alimentée avec... du gaz d'éclairage ? Se souvient-on aussi qu'en 1903, une voiture Gobron-Brillie atteignait une vitesse record de 177,5 km/h avec un carburant constitué... d'éthanol ?

Bien que le début de ce siècle ait été fertile en d'autres initiatives hardies où la chimie tenait une large place, notre rétrospective se limitera uniquement ici à la période s'étendant de la Seconde

Guerre mondiale à la fin des années 1990.

Pendant plus de 60 ans, en effet, la chimie a toujours été présente, avec les aspects les plus divers et parfois les plus inattendus, dans la constitution des carburants.

Les années 1930 : l'aube du raffinage

A cette époque, la source essentielle de carburants était la séparation de différentes coupes hydrocarbonées par simple distillation du pétrole brut sous pression atmosphérique.

Dans les essences, la caractéristique essentielle était la volatilité qui devait être suffisante pour assurer une carburation satisfaisante. Le gazole, quant à lui, souvent lourd et riche en soufre (ne l'appelait-on pas mazout !), assurait un fonctionnement correct de moteurs Diesel peu exigeants.

La fin des années 1930 vit toutefois l'avènement de deux grands procédés

de raffinage : le craquage catalytique et le reformage catalytique. Le premier fut à l'origine de la présence d'oléfines dans les essences, jusqu'à des concentrations de 20 à 30 % ; le second permit d'accroître la teneur en aromatiques et d'élever l'indice d'octane de ces essences. Malheureusement, ces percées techniques allaient être provisoirement anéanties par le fléau mondial...

La Seconde Guerre mondiale et ses conséquences

Dès 1940, pendant que l'Allemagne développait son procédé de synthèse Fischer-Tropsch des essences, à partir de charbon, via le mélange $\text{CO} + \text{H}_2$, la France s'efforçait de gérer la pénurie de carburants classiques, en recourant à de nouvelles sources d'énergie : le charbon de bois utilisé dans les gazogènes et l'éthanol d'origine agricole, incorporé dans les essences. Cette dernière stratégie était d'ailleurs appliquée depuis 1921 et fut poursuivie jusqu'en

* 5 bis, rue Quinault,
78100 Saint-Germain-en-Laye.

1954. On a ainsi consommé, en France, près de 400 000 m³ d'éthanol-carburant en 1936, 200 000 m³/an de 1941 à 1944 et encore 100 000 m³ en 1951.

Cette époque vit également de nombreuses recherches, souvent suivies de réalisations plus ou moins artisanales, autour de carburants considérés aujourd'hui comme très exotiques.

C'est le cas, par exemple, de l'acétylène qui eut de chauds partisans mais aussi... de l'acétaldéhyde, obtenu par hydratation de l'acétylène, qui fut diffusé sous le pseudonyme discret d'essence de Savoie !

On a également utilisé le benzol – mélange d'hydrocarbures aromatiques très riche en benzène et provenant des cokeries – dans la préparation des carburants à base d'éthanol. Le benzol jouait le rôle « d'unisseur » et permettait de pallier les risques de démixtion. Ainsi, le « Tri-Super-Azur » distribué par la Société Antar, au début des années 1950, contenait 75 % d'essence, 15 % d'éthanol et 10 % de benzol.

De 1955 à 1970 : la course à l'octane

Les pénuries ont disparu ; les performances des véhicules suivent la courbe ascendante de la croissance économique. Il faut distribuer des « supercarburants » d'indice d'octane élevé qui seront utilisés, sans risque de cliquetis, sur des voitures à fort taux de compression.

Le raffinage, malgré ses progrès (reformage et craquage remis en activité), ne peut permettre de produire des essences d'indice d'octane RON (research octane number) supérieur à 90-92. Pour atteindre des niveaux de 98-99 souhaités par les constructeurs automobiles, on a recours à des additifs très efficaces et peu coûteux : les dérivés alkylés du plomb, plus précisément le plomb tétraéthyle (PTE) et le plomb tétraméthyle (PTM).

Les doses d'additifs utilisées sont alors comprises entre 0,4 g et 0,6 g de plomb par litre d'essence. Le PTE et le PTM sont accompagnés de produits appelés « scavengers », destinés à évacuer le plomb des chambres de combustion lorsqu'il a rempli son rôle d'inhibiteur d'auto-inflammation. Les scavengers sont des mélanges de

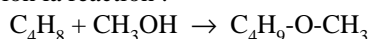
dichloro-éthane et de dibromoéthane transformant l'oxyde de plomb PbO, réfractaire, en halogénures PbCl₂ et PbBr₂ beaucoup plus volatils et donc aisément rejetés avec les gaz d'échappement.

Années 1970 : carburants avec ou sans plomb ?

La réduction de la pollution atmosphérique d'origine automobile devient un objectif prioritaire.

Les États-Unis, le Canada et le Japon adoptent la technique du pot d'échappement « catalytique » qui est – on le sait – incompatible avec la présence de plomb dans les carburants. Ces pays vont donc rapidement diffuser des essences sans plomb, d'indice d'octane modéré, mais cependant plus élevé que celui obtenu auparavant avant adjonction de plomb.

C'est à ce moment que se développe le procédé d'éthérification de l'isobutène en méthyltertiobutyléther (MTBE) selon la réaction :



Le MTBE présente un indice d'octane très élevé (RON proche de 120) qui le rend très précieux dans la formulation des carburants sans plomb. Ainsi, via le MTBE et le méthanol, le gaz naturel rentre alors dans la composition du pool carburant.

Au cours des années 1970, on a également recherché assidûment des additifs ayant la même action bénéfique que le plomb sur les indices d'octane, mais qui n'empoisonnent pas les catalyseurs d'échappement. Le seul produit de substitution possible du plomb qui soit parvenu à un débouché industriel est le méthylcyclopentadiénylmanganèse-tricarbonyle CH₃-C₅H₄-Mn(CO)₃ ou MMT, préconisé par la Société Ethyl. Le MMT a été utilisé dans certains pays, notamment au Canada et aux États-Unis ; cependant, il ne s'est pas développé car son innocuité, en matière de toxicité et de détérioration éventuelle des catalyseurs, n'a pas été totalement prouvée.

Notons qu'en Europe, l'avènement des carburants sans plomb n'est intervenue qu'à la fin des années 1980, lorsque les normes anti-pollution sont devenues suffisamment sévères pour

impliquer la généralisation des pots catalytiques.

De 1980 à 1990 : quels carburants de substitution ?

Le second choc pétrolier provoque une floraison de travaux sur l'éventuelle pénétration de carburants de substitution.

Dans le domaine des moteurs à essence, le méthanol est préconisé, soit à faible teneur dans les bases de raffinage classiques, soit en forte concentration ou même tel quel sur des véhicules spécialement adaptés. Une réglementation européenne sur les carburants oxygénés voit le jour en 1985 ; elle précise les quantités maximales d'alcools ou d'éthers autorisées dans les essences commerciales (3 % pour le méthanol, 5 % pour l'éthanol, 15 % pour les éthers).

En France, les milieux agricoles tentent d'imposer l'addition systématique d'éthanol. Cependant, les tests de validation montrent qu'il est préférable d'utiliser l'éthanol sous forme d'éthyltertiobutyléther (ETBE).

La filière éther s'impose également progressivement en ce qui concerne le méthanol et le MTBE devient, peu à peu, partout dans le monde, un constituant habituel des essences.

C'est également au cours des années 1980 que sont conduits de nombreux travaux sur l'adjonction de dérivés d'huiles végétales (principalement de colza) dans le gazole. Les esters méthyliques de colza (EMC) sont ainsi autorisés à rentrer, à hauteur de 5 % maximum, dans la formulation des gazoles classiques.

On cherche aussi d'autres constituants oxygénés possibles pour le gazole, en particulier des éthers et des polyéthers. Ces études vont conduire à proposer, quelques années plus tard (1995), des produits du type diméthyléther (DME), diméthoxyméthane (DMM) ou diméthoxybutane (DMB). Ces derniers ne sont encore, actuellement, qu'au stade de l'instruction.

Années 1990 : les carburants reformulés

Sous l'impulsion des États-Unis dans le domaine des essences, puis de

Tableau I – Principaux types d’additifs incorporés dans les essences et le gazole.

Fonction	Produit récepteur		Exemples de composition chimique	Dose maximale (mg/kg)
	Essence	Gazole		
Colorants	x	-	Composés azoïques	4
Anti-oxydants	x	x	Alkylphénols, p.phénylène diamines	50
Inhibiteurs de corrosion	x	x	Acides carboxyliques, esters, dérivés d’amines	50
Détergents-tensioactifs	x	x	Polyisobutènes, succinimides, polyéther amines	1 000
Démulsifiants	x	x	Copolymères d’oxyde de propylène et d’éthylène	30
Protecteurs des sièges de soupapes	x	-	Composés organométalliques (alcalins)	200
Agents de lubrification (pompes d’injection diesel)	-	x	Esters, dérivés d’acides gras, acides carboxyliques	500
Procétanes	-	x	Nitrates d’alkyle (isooctyle)	500
Fluidifiants à froid	-	x	Copolymères éthylène-acétate de vinyle	1 000
Biocides	-	x	Quinoléine, amines cycliques, imidazolines, N-alkylpropane, diamines	1 000
Anti-mousse	-	x	Silicones	50
Masques d’odeur	x	x	Cétones, esters synthétiques	100
Dissipateurs de charges électriques	x	x	Polymères azotés et sulfurés	20

x : présence, - : absence

l’Europe en ce qui concerne le gazole, on oriente la formulation des carburants de façon à minimiser la concentration et la toxicité des polluants rejetés par les véhicules.

Cette stratégie, souvent appelée reformulation, implique les opérations suivantes :

- désulfuration profonde, jusqu’à moins de 50 ppm de soufre, aussi bien dans l’essence que dans le gazole, afin d’améliorer le fonctionnement des catalyseurs d’échappement et de réduire les émissions de particules des véhicules Diesel ;

- choix des caractéristiques et de la composition chimique des carburants (teneur en oléfines, aromatiques, produits oxygénés), de façon à réduire la quantité et la réactivité des polluants, notamment en matière de formation d’ozone troposphérique ;

- limitation de la teneur en certains constituants générateurs de produits toxiques à l’échappement (abaissement de la teneur en benzène des essences à 1 %, et en polyaromatiques dans le gazole à 8 %).

Ces contraintes conduisent à recourir, de plus en plus, à des procédés de raffinage sophistiqués :

- alkylation, isomérisation, éthérification, dimérisation suivie d’hydrogénation, dans le cas des essences,

- hydrodésulfuration, hydrogénation des aromatiques en naphènes, oligomérisation, éventuellement synthèse Fischer-Tropsch, dans le cas du gazole.

Les carburants des années 2000 : une gamme très étendue d’additifs

Compte tenu des évolutions qui viennent d’être citées, on pourrait penser que, dans un avenir proche, les carburants deviendront de plus en plus d’origine pétrochimique (synthèse à partir du mélange CO + H₂ ou d’oléfines légères).

Ces filières sont certes intéressantes, mais coûteuses, aussi bien en termes d’investissement que de dépenses énergétiques, de sorte que les procédés traditionnels de raffinage (distillation, reformage, craquage) conserveront encore une place importante dans la préparation des carburants.

La chimie ne sera pas, pour autant, absente dans ce domaine, car le recours aux additifs, déjà réalisé systématiquement depuis de nombreuses années, va certainement s’accroître encore.

Les additifs permettent en effet d’atteindre plusieurs objectifs :

- respect au moindre coût de certaines spécifications de qualité (com-

portement à froid et indice de cétane du gazole),

- prévention des risques d’encrassement de différents organes du moteur (produits détergents, tensioactifs),

- maintien de la qualité et de la sécurité d’emploi des produits au cours du temps (anti-oxydants, inhibiteurs de corrosion, agents de lubrification),

- meilleur agrément d’utilisation (anti-mousse, masquant d’odeur, démulsiifiant).

Un carburant commercial peut aujourd’hui contenir près de 10 additifs différents comme l’indique le *tableau I*. Bien que les doses soient faibles, généralement inférieures à 1 g/kg, les marchés sont très actifs et la concurrence sévère entre les différents fournisseurs. Cette situation persistera certainement dans les prochaines années.

Conclusion

Depuis l’origine des moteurs, et en particulier au cours des 50 dernières années, la chimie a toujours été présente dans la formulation des carburants. Ceux-ci sont devenus, au fil du temps, de plus en plus nobles, afin d’assurer aux utilisateurs une fiabilité totale et de minimiser, de façon spectaculaire, les atteintes à l’environnement.