

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA

RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ SAAD DAHLAB DE BLIDA-1-



Faculté de Technologie

Département de génie des procédés

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE MASTER II EN GENIE DES

PROCEDES

Option : Génie Chimique

*Contribution à la détermination des
propriétés physiques de fraction naphta*

Réalisé par : Bouhembel Chahinez

Prometteur: Mr ISSADI Rachid

Proposé et Encadré par Mr: K.BOUFADEN

Promotion: 2014

La liste des tableaux

Tableau II.1 : Exemple de découpage des différents produits pétrolier.....	7
Tableau II.2 : Valeurs de la constante K.....	9
Tableau II.3. La nature chimique des Fraction Pétrolières.....	10
Figure II .1 : Schéma de principe de la chromatographie en phase gazeuse.....	13
Tableau III .1: Valeurs des constantes a, b, c, d, e, f, de l'équation.....	17
Tableau III .2: Valeurs des constantes a, b, c, d, e, f, de l'équation.....	21
Tableau IV.1 : différent intervalles de distillation pris dans le cadre de cette étude.....	23
Tableau IV.2 : Composition par famille chimique des fractions pétrolières de type naphta...	25
Tableau IV.3: Propriétés moyennes calculées à partir des compositions fournies par la technique chromatographique.....	27
Tableau IV.4: Propriétés spécifiques calculées à partir des propriétés moyennes.....	29

La liste des figures

Figure II .1 : Schéma de principe de la chromatographie en phase gazeuse.....	13
Figure V.1 : Comparaison entre la masse molaire calculée à partir des corrélations et celle fournie par la CPG.....	32
Figure V.2 : Représentation graphique des écarts moyens des corrélations de la masse molaire.....	33
Figure V3 : Représentation des écarts moyens des corrélations de la température d'ébullition.....	34
Figures VI.1 : Comparaison entre la masse molaire calculée à partir des corrélations ajustées et celle fournie par la CPG.....	37
Figure VI.2 : Représentation graphique des écarts moyens des corrélations ajustées de la masse molaire.....	37
Figures VI.3 : Comparaison entre l'indice de réfraction calculée à partir des corrélations ajustées et celle fournie par la CPG.....	39
Figure VI.4 : Représentation graphique des écarts moyens des corrélations ajustées de l'indice de réfraction.....	39
Figure VI.5 : Comparaison entre la masse molaire calculée à partir de la régression et celle fournie par la CPG.....	41
Figure VI.6 : Comparaison entre l'indice de réfraction calculé à partir de la régression et celle fournie par la CPG.....	41
Figures VI.7 : Comparaison entre la masse molaire calculée à partir de la nouvelle corrélation et celle fournie par la CPG (par famille chimique).....	44
Figures VI.8 : Comparaison entre l'indice de réfraction calculée à partir de la nouvelle corrélation et celle fournie par la CPG (par famille chimique).....	45
Figures VI.9 : Comparaison entre la masse molaire calculée à partir de la nouvelle corrélation et celle fournie par la CPG (par famille chimique et par nombre de carbone).....	45
Figures VI.10 : Comparaison entre l'indice de réfraction calculée à partir de la nouvelle corrélation et celle fournie par la CPG (par famille chimique et par nombre de carbone).....	46

Introduction

La caractérisation des pétroles bruts et des fractions pétrolières est le début de toute étude de mise en œuvre de ces produits et leur valorisation. Cette caractérisation vis à déterminer leurs propriétés physico-chimique et les compositions en différentes familles d'hydrocarbures présents dans ces derniers.

En effet, ces caractéristiques interviennent essentiellement dans la détermination des conditions de transport et de stockage des hydrocarbures, le calcul des bilans thermiques des installations de surface, le dimensionnement des équipements et la simulation des procédés de transformations physiques ou chimiques (distillation, craquage, reformage...etc.).

A cet effet, des techniques expérimentales basées sur des fondements physiques et chimiques et dont la plupart sont régit par des normes sont élaborés pour la mesure d'une propriété dans le but d'avoir des résultats aisément reproductibles et comparables.

Tout fois les limitations que représentent ces techniques expérimentales telle que la complexité de leurs mise en œuvre, le cout et le temps long de manipulation font que des méthodes de calcul ont été élaborées pour estimer de façon plus ou moins précis ces propriétés et ce à partir de corrélations empiriques, abaqués et nomogrammes.

Dans ce contexte, cette étude a pour but de fournir une caractérisation des fractions pétrolières au moyen de méthodes expérimentales et de calcul existant et de proposer par la suite une méthode de caractérisation rapide, efficace et appropriée aux huiles algériennes.

Les fractions pétrolières traitées dans le cadre de ce travail sont des coupes de type essence distillant jusqu'à une température maximale de 200°C, récupérés lors du fractionnement des pétroles et condensats algériens stabilisés.

Outre les techniques normalisées et très utilisées dans le domaine pétrolier, la technique de la chromatographie en phase gazeuse a été utilisée afin de montrer sa contribution dans la mise en œuvre des pétroles bruts.

Au cours de la première partie, des distillations true boiling point (TBP) ont été menées sur différentes huiles algériennes afin de récupérer les coupes naphta. Une fois ces coupes récupérées, leurs propriétés physico-chimiques telles que la température d'ébullition, la densité et l'indice de réfraction ont été mesurées en utilisant les méthodes d'analyses normalisées. Ces mêmes coupes ont été analysées par la technique chromatographique afin de fournir leurs compositions détaillées (qualitative et quantitative), ce qui permet d'estimer leurs propriétés physico-chimiques moyennes (la température d'ébullition, la densité, l'indice de réfraction et la masse molaires) par application des règles d'additivité conventionnelles.

Les résultats obtenus par ces deux approches expérimentales ont été comparés.

La deuxième partie consiste à calculer les propriétés physiques par des corrélations existantes en littérature. Les propriétés calculées sont la masse molaire et l'indice de réfraction. Les résultats obtenus ont été comparés à ceux fournis par la technique de la chromatographie en phase gazeuse.

La troisième étape de ce mémoire vise à ajuster les méthodes déjà existantes pour mieux les caler sur nos coupes et proposer de nouvelles corrélations pour l'estimation des propriétés

traitées avec une assez bonne précision, avec un minimum d'expériences, permettant ainsi un gain de temps et une réduction des coûts.

I.1 Introduction

Le Pétrole (L. Petroleum, du mot grec Petra, et du latin oleum, huile) est une huile minérale composée d'hydrocarbures plus ou moins légers et de divers composés organiques piégés dans des formations géologiques particulières.

Le pétrole brut résulte de la transformation, sous des pressions élevées et à l'abri de l'oxygène, de débris organiques (animaux ou végétaux) des peuplements marins. Mêlés aux sédiments, progressivement enterrés par le dépôt de nouvelles couches sous les effets combinés de l'augmentation de la température et de la pression, ces déchets subissent des remaniements moléculaires. Ils deviennent alors des liquides ou des pâtes essentiellement composés d'hydrocarbures, molécules à base d'hydrogène et de carbone assemblées en chaînes plus ou moins complexes. À ces hydrocarbures s'ajoutent des proportions variables de soufre, d'azote, d'oxygène et des traces de multiples métaux.

Au cours des temps géologiques, le pétrole dès sa formation commence sa migration vers la surface de la terre. Il va rencontrer sur sa route des roches poreuses appelées roches réservoirs dans lesquelles il va s'accumuler et former des gisements pétroliers.

Chaque pétrole brut est un mélange unique de milliers d'hydrocarbures, variable non seulement d'un gisement à l'autre, mais aussi au sein d'un même gisement. Les hydrocarbures sont, pour la plupart, des liquides plus légers que l'eau, à pression atmosphérique et aux températures habituelles de la vie humaine.

L'exploitation de cette énergie fossile est l'un des piliers de l'économie industrielle contemporaine, car le pétrole fournit la quasi-totalité des carburants liquides tels que l'essence, le kérosène, le gazoil et le fuel. Les fractions les plus lourdes du pétrole conduisent aux bitumes, paraffines et les lubrifiants. Le pétrole fait l'objet d'une exploitation et d'une utilisation industrielle. Il est exploité en 1857 en Roumanie, et en 1859 aux États-Unis, dans l'état de Pennsylvanie. A partir de 1910, il est considéré comme une matière première stratégique, à l'origine de la géopolitique du pétrole. La période 1920-1970 est marquée par une série de grandes découvertes de gisements, particulièrement au Moyen-Orient, qui fait l'objet de toutes les couvertures. Les marchés des produits pétroliers se développent également ; outre les carburants comme l'essence, le gazoil et le fioul lourd, qui accompagnent l'essor des transports dans leur ensemble, l'industrie pétrolière génère une myriade de produits dérivés, au nombre desquels les matières plastiques : les textiles, le caoutchouc artificiel, les colorants, les intermédiaires des synthèses pour la chimie et la pharmacie. Les marchés permettent de valoriser la totalité des composants du pétrole.

I.2.Origine du Pétrole, prospection et Forage

I.2.1 Origine du Pétrole

Le pétrole est issu de la décomposition de matières organiques végétales et animales qui se sont accumulées au fond des océans il y a des millions d'années .Cette matière organique, collectée dans des endroits confinés, s'enfonce alors lentement à des profondeurs de plus en

plus importante. Cette décomposition a lieu en milieu réducteur, c'est-à-dire en absence d'oxygène et en présence de bactéries, par un ensemble de réaction chimique complexes dans des conditions de températures et des pressions élevées [1].

I.2.2 Prospection et Forage

L'exploration du pétrole consiste à étudier la géologie pétrolière. Cette exploration commence par l'établissement des cartes à l'aide de photo aériennes. La géologie pétrolière est l'ensemble des technique permettant de prévoir l'emplacement des gisements pétrolifères ; elle se divis en deux branches :

- L'étude géologique proprement dite, s'intéressant à la formation des hydrocarbures et autres caractéristiques des roches en tant que réservoirs (ou couvertures).
- L'étude des structures internes tendant à définir l'existence des « pièges » à partir des méthodes de surface ; c'est la géophysique.

Les moyens les plus sophistiqués sont mis en œuvre, la prospection étant affinée par un maillage sismique.

L'ensemble des techniques ci-dessus aboutit au « prospect » c'est-à-dire au gisement « putatif » qu'il faut finalement vérifier sur le terrain par forage.

Un appareil de forage est constitué d'un mat (ou derrick en anglais) servant à descendre le train de tiges de forage, au bout desquelles se trouve un trépan. Le train de tiges de forage est constitué d'un ensemble de tubes vissés les uns au bout des autre, au fur et à mesure de sa descente au fond du puits. Le trépan découpe la roche au fond de puits, à la tête du forage. Un fluide (mélange à base d'eau et d'argile) est injecté dans le puits pour contenir les bords du puits et remonter les déblais (cuttings en anglais). D'autre outils sont également disponible utilisant des fraises garnies de dents en diamant synthétique .Un forage peut se situer en mer, il se trouve alors sur une plate-forme pétrolière [1].

I.3 Raffinage du Pétrole Brut

Le brut sorti du puits ne peut être utilisé tel quel, car c'est un mélange assez complexe de toutes sortes de constituants hydrocarbonés. Il est donc indispensable d'utiliser différents processus de traitements et de transformation afin de tirer le maximum de produits à haute valeur commerciale. L'ensemble de ces traitements et de ces transformations constitue le raffinage du pétrole.

Le procédé de base du raffinage est la distillation atmosphérique. Le pétrole brut est tout d'abord chauffé dans un four à 370°C, ou il se vaporise partiellement, et est amené dans la tour de distillation, appelée aussi colonne de fractionnement. Les fractions les plus légères passent en têt de colonne. Il s'agit du gaz de raffinerie, qui sera utilisé sur place comme combustible. Parmi les autres fractions légères, on trouve le butane et le propane, les essences et le naphta, qui est la matière première de la pétrochimie. Ensuite vient le kérosène utilisé dans les moteurs à réaction, le gazole et le fioul domestique. Les produits lourds-les résidus- sont soutirés en bas de la colonne, puis redistillés sous vide pour permettre l'obtention des fiouls lourds, des lubrifiants et des bitumes.

Pour satisfaire les besoins du marché actuel, il faut obtenir de plus grandes quantités d'essences avec des indices d'octane élevés. D'autre part, on doit diminuer la teneur en soufre des gazoles. Il est alors nécessaire de procéder à des traitements de conversion des produits issus de la distillation tels que le craquage des hydrocarbures peut être obtenu soit par simple craquage thermique ou la transformation des molécules est effectuée par l'action de la chaleur, soit par craquage catalytique (actions de catalyseurs), qui permet une décomposition plus profonde est mieux dirigée de coupes qui peuvent être éventuellement plus lourdes.

L'hydrocraquage consiste à faire agir l'hydrogène à forte pression (de 50 à 150 bars) et à des températures allant de 250 à 400°C afin de convertir les fractions lourdes en coupes hautement valorisables.

Enfin, le vapocraquage est une opération qui consiste à décomposer, à haute température (de l'ordre de 900°C), un gaz ou coupe liquide légère pour obtenir les hydrocarbures, bases de la pétrochimie par exemple l'éthylène, le propylène,...et qui s'effectue en présence d'une proportion importante de vapeur d'eau.

Le reformage catalytique a pour but de transformer une essence lourde de première distillation en un carburant à haut indice d'octane et cela avec un rendement élevé. Le procédé consiste à traiter la charge par un catalyseur approprié, à base de platine, à basse pression (2 à 5 bars) et haute température (510-530°C). Ce procédé permet aussi d'obtenir des bases pour la pétrochimie.

Il existe d'autres procédés de raffinage, comme l'isomérisation et l'alkylation.

L'isomérisation est un procédé complémentaire au reformage qui a pour but de transformer les normales paraffines en iso paraffines afin d'augmenter l'indice d'octane.

L'alkylation est un procédé qui permet de produire des constituants à haut indice d'octane à partir d'oléfines légères par addition d'isobutane.

Les produits subissent d'autres traitements permettent d'agir sur leur couleur, leur stabilité, leur odeur (et leur teneur en hétéro atomes, comme le soufre et l'azote [1], [2]).

I.4 Composition des Pétroles Bruts

La densité et la fluidité d'un pétrole sont liées à la présence de molécules organiques plus ou moins longue et complexes, En particulier, de longues chaînes de carbone et d'hydrogène, des molécules naphthéniques et des molécules aromatiques le composent. D'une manière générale, le pétrole contenu dans les gisements contient aussi de l'eau salée, du gaz carbonique, du soufre et des traces de métaux plus ou moins grande.

I.4.1 Les Hydrocarbures

a. Hydrocarbures paraffiniques C_nH_{2n+2}

Les hydrocarbures paraffiniques peuvent être de chaîne linéaire ou bien ramifiée. Ces hydrocarbures peuvent se combiner au chlore en présence d'un catalyseur pour former des produits de substitution.

b. Hydrocarbures naphthéniques C_nH_{2n}

Ces hydrocarbures ont deux valences non saturées et, de ce fait, ils sont extrêmement réactifs. Ils s'associent à eux-mêmes pour former des polymères.

c. Hydrocarbures aromatiques

Le plus simple des hydrocarbures aromatiques est le benzène [C₆H₆]. Du fait des liaisons double, ces hydrocarbures réagissent facilement avec l'acide sulfurique, le chlore, les mélanges oxydants et ils forment aussi bien les produits d'addition que de substitution [2].

I.5 Classification des Pétrole Bruts

On distingue les différents types de pétrole selon leur densité, leur fluidité et leur teneur en différentes classes d'hydrocarbures on dit alors que le pétrole est paraffinique, naphthénique ou aromatique. On les distingue aussi parfois selon leur provenance (golfe persique, mer du nord, Venezuela, Nigeria).

Il existe des centaines de bruts de par le monde, les plus connus sont l'Arabian light (brut de référence du moyen Orient), le Brent (brut de référence européen et le West Texas Inter médiate (WTI) (brut de référence américain).

Les deux principaux critères pour classer ces bruts sont la tendance chimique et la densité.

I.5.1 Classification selon la tendance chimique [3]

Il faut distinguer simplement trois catégories de bruts :

- Les bruts à prédominance paraffinique (48 % paraffines, 40% naphthènes, 10% aromatique, 2% asphaltènes).
- Les brut à prédominance naphthénique (12% paraffines, 75% naphthènes, 10% aromatique 3% asphaltènes).
- Les brut à prédominance asphaltique (5% paraffines, 15% naphthènes, 20% aromatiques, 60% asphaltènes).

I.5.2 Classification selon la densité [4]

On peut classer les pétroles bruts en fonction de la densité en trois catégories

- Bruts légers $d_{15} < 0.825$
- Bruts moyens $0.825 < d_{15} < 0.875$
- Bruts lourds $0.875 < d_{15} > 1$

II.1 introduction

Lors de la découverte d'un nouveau gisement de pétrole brut, on procède à une série d'analyses au laboratoire dans le but de déterminer les propriétés physico-chimiques de ce brut et de fixer les rendements.

Chaque coupe aura alors un pourcentage dans l'ensemble. Ces renseignements permettront de prévoir les unités à utiliser pour le traitement de ce nouveau brut.

II.2 Fractionnement des pétroles bruts et des produits pétroliers

La distillation est un procédé de séparation physique de substances mélangées sous forme de liquide. Elle consiste à porter le mélange à ébullition et à recueillir une fraction légère appelée distillat, et une fraction lourde appelée résidu.

Le procédé utilise la différence de volatilité (capacité à s'évaporer dépendant de la pression) entre les constituants afin de les séparer, le plus volatil à une température d'ébullition plus petit que le moins volatil. Ainsi en chauffant le liquide, chaque constituant va être séparé successivement (on parle de coupe de distillation). La distillation des produits pétroliers est régie par les normes internationales (voir annexe n°1) [1].

II.2.1 Distillation préparative TBP (ASTM D2892)

La distillation TBP (True Bowling Point) permet de donner, à la pression atmosphérique, le rendement en produit énergétique et non énergétique d'un pétrole brut.

La distillation TBP consiste à fractionner le pétrole dans une colonne de distillation à a plateaux théoriques Oldershaw ou à plateaux réels à garnissage. Cette séparation est basée sur la température d'ébullition des constituants qui le composent. Comporte au fond un bouilleur équipé d'un chauffage électrique et d'une prise de température et en tête de colonne un condenseur muni d'un système de reflux avec prise de température.

Lorsque la température de tête atteint 220°C (maximum) à pression atmosphérique, on arrête la distillation car il y'a risque de craquage des molécules.

Le reste du brut est récupéré et distillé sous un vide d'environ 40mmHg jusqu'à ce que la température de tête atteigne 360°C (maximum) à la pression atmosphérique. Le brut restant subit une autre distillation sous un vide plus poussé de 10mmHg. A la fin de cette dernière distillation, la température de tête peut atteindre 400°C à la pression atmosphérique.

La distillation TBP permet de tracer le profil de répartition des hydrocarbures continus dans le brut et de déterminer les rendements en différentes coupes en poids et en volume [4].

❖ Intérêt :

La distillation TBP permet :

- De tracer la courbe de distillation, c'est-à-dire le profil de répartition des hydrocarbures contenus dans le brut en pourcentage massique ou volumique en fonction de leurs différentes températures d'ébullition.

- La courbe de distillation elle-même est d'une grande importance. Elle donne les rendements en différentes coupes en poids et en volume [5].

II.2.2 Distillation ASTM D86 :

La distillation ASTM D86 (American Standard for Testing Matériel) permet de prévoir le comportement de la coupe pétrolière ou du brut. La courbe ASTM représentée par la variation de la température en fonction du pourcentage volumique distillé fournit à l'utilisateur une idée sur la composition du brut.

Les points 10% , 50% et 90% du volume distillé de cette courbe représentent respectivement la teneur en composés légers, moyens et lourds .la distillation ASTM D86 est beaucoup moins sélective que la distillation TBP .Elle est utilisée pour fournir la spécification de distillation des produits pétroliers ,son principal avantage est le temps court qu'elle nécessite, son mode d'utilisation simple[4][6].

II.2.3 Découpage du pétrole brut :

La distillation des Pétroles Bruts permet d'effectuer leurs découpages du pétrole en plusieurs coupes ayant un large intervalle de distillation dont le but est de déterminer les rendements des différents produits connus dans l'industrie pétrolière et les comparer avec les spécifications exigées par les normes.

On donne, ci-dessous, un exemple de découpage d'un brut ou les différentes coupes sont classées par ordre croissant du poids moléculaire et par intervalle de distillation [7].

Tableau II.1. Exemple de découpage des différents produits pétroliers.

Gaz	C ₃ –C ₄
Essence légères	C ₅ -70°C
	C ₅ – 80°C
	C ₅ – 100°C
Essence lourdes	70 – 140°C
	80 - 180°C
	100 -180°C
Kérosènes	160°C – 260°C
	180°C – 260°C
Gas-oil	260°C - 325°C
	260°C - 360°C
	160°C – 360°C
Résidus	+325°C
	+360°C

II.3 Caractéristique liées à la volatilité

II.3.1 Tension de vapeur Reid

La tension de vapeur Reid (TVR) est la pression développée par les vapeurs d'un produit pétrolier dans une bombe normalisée à la température de 37.8°C. Cet essai s'applique surtout aux carburantes autos.

❖ Intérêt :

La tension de vapeur est liée à la teneur en hydrocarbures légers contenus dans le brut et de ce fait sa connaissance permet d'évaluer les pertes au stockage et de connaître les conditions de sécurité à observer lors de son transport [4].

II.3.2 point d'éclair

Le point d'éclair est la température la plus basse à laquelle le liquide fournit suffisamment de vapeur pour former, avec l'air ambiant, un mélange gazeux qui s'enflamme sous l'effet d'une source d'énergie calorifique (flamme ou une étincelle électrique).

❖ Intérêt :

-Caractérise la teneur en produit volatils.

-Permet de connaître :

- J'jusqu'à quelle température un produit pourra être chauffé sans danger.
- Le degré de stabilisation du pétrole.
- Les pertes accidentelles en produits légers lors de la manipulation (remplissage ou vidange des citernes et des bacs par exemple), et notamment ce qui concerne les conditions de stockage et de sécurité [6].

II.4 Caractéristique liées au transport et au stockage

II.4.1 Densité

La densité est un paramètre physique sans dimension spécifique à chaque produit. C'est le rapport entre la masse d'un certain volume d'échantillon à une température donnée et celle du même volume de l'échantillon de référence ; généralement on se réfère à l'eau à 4°C ; elle est notée d_4^T

d_4^T = La masse d'un volume d'un corps a T / La masse du même volume d'eau à 4°C

La terminologie anglo-saxonne, propose la spécifie gravity, définie pour deux températures standards identiques, soit 60°F que l'on note ($SpGr_{60°F/60°F}$) : équivalent à la densité à 15°C définie par :

$$SpGr_{60°F/60°F} = d_4^{15} / 0.99904 \quad (1)$$

De plus, dans l'industrie pétrolière la densité est souvent mesurée en degré API, défini par l'American Petroleum Institute comme fonction une hyperbolique de la spécifie gravity

$$°API = 141.5 / SpGr_{60°F/60°F} - 131.5 \quad (2)$$

Cette unité correspond à l'ancien degré baumé : les coefficients 141.5 et 131.5 de la formule degré API ont été introduits pour compenser l'erreur d'étalonnage des premiers hydromètres mis en service et gradués en échelle baumé [6][8].

Le calcul de la densité à 20°C à partir de la densité à n'importe quelle température se fait selon la formule [1] :

$$d_4^{20} = d_4^t \pm K(t-20) \quad (3)$$

Où K est un coefficient dépendant de la densité, selon le tableau suivant :

Tableau II.2 . Valeurs de la constante K.

d_4^{20}	0,6 – 0,7	0,7 – 0,76	0,76 – 0,8	0,8 – 0,85	0,85 – 0,88	0,88 – 0,9
K	0,0009	0,00085	0,0008	0,00075	0,00065	0,00062

❖ Intérêt :

La densité est un critère très simple qui ne peut définir à lui seul un produit pétrolier mais qui est très important puisqu'il conditionne pour une large part, son prix et permet de faire une approche dans sa caractérisation. Il reflète globalement la répartition relative de ses différents constituants. En effet, la densité des paraffines est inférieure à celle des naphthènes qui est inférieure à celle des aromatiques. On distingue ainsi :

- Les Bruts légers : $d_4^{15} < 0.825$
- Les Bruts moyens : $0.825 < d_4^{15} < 0.875$
- Les Bruts lourds : $0.875 < d_4^{15} < 1.000$
- Les Bruts extra lourds : $d_4^{15} > 1.000$

De plus, cette propriété conditionne pour le cas d'un moteur automobile, la consommation spécifique exagérée et une mauvaise combustion [2] [8].

❖ Détermination:

La densité des produits pétroliers est mesurée au laboratoire au moyen d'un pycnomètre, d'un aréomètre ou d'un densimètre électrique.

Elle est aussi déterminée à partir de la composition détaillée des coupes Naphta en appliquant la règle d'additivité suivant [1]:

$$d = \frac{\sum x_i d_i}{\sum x_i} \quad (4)$$

x_i : Fraction volumique déterminée par la CPG

II.4.2 Viscosité

La viscosité est une grandeur physique qui mesure la résistance interne de l'écoulement d'un fluide, résistance due aux frottements des molécules qui glissent les unes contre les autres.

La viscosité est très sensible aux variations de températures. On doit donc toujours indiquer la température de l'essai.

La viscosité cinématique est le rapport de la viscosité absolue (dynamique) à la densité à une même température.

La viscosité absolue c'est la mesure de la résistance interne à l'écoulement d'un fluide, résistance due aux frottements intermoléculaires [4] [8].

❖ Intérêt :

Pour une raffinerie, la connaissance de la viscosité des pétroles bruts permet :

- La détermination du débit des fluides à travers les pipelines et les tubes des échangeurs et donc leur dimensionnement.
- De prévoir leurs qualités de pompabilité.
- De définir le type d'écoulement dans les canalisations [6] [7].

II.4.3 Point de trouble, point de congélation et point d'écoulement

Le point de trouble est la température à laquelle apparaît un nuage au cours d'un refroidissement lent sans agitation d'une fraction pétrolière.

Si l'on refroidit encore, le liquide finit par prendre en masse et ne s'écoule pas quand on maintient l'éprouvette horizontale, c'est le point de congélation.

Si après solidification prolongée du produit, on le réchauffe, la température à laquelle il devient fluide s'appelle le point d'écoulement qui est supérieur de quelques degrés au point de congélation [6] [4].

❖ Intérêt :

Ces points caractérisent soit la teneur en paraffine des huiles, soit la teneur en hydrocarbures à haut point de congélation des autres produits. Ils permettent aussi d'apprécier les limites de températures à respecter dans la mise en œuvre des produits, en particulier pour leur pompage en hiver.

De plus la connaissance de ces points permet d'éviter les problèmes de colmatage lorsque le produit est soumis à des températures basses, par exemple pour le maintien de la fluidité d'une huile moteur.

En général, les points de congélation des paraffines sont inférieurs à ceux des naphthènes qui sont inférieurs à ceux des aromatiques [4] [9] [5].

II.5 Caractéristique spécifique liées à la nature chimique

La nature chimique des coupes pétrolières dépend des valeurs de ces grandeurs comme le montre ce tableau présenté ci-après [4] [6]:

Parmi ces propriétés, nous citons le Kuop, l'indice de Huang I et le rapport C/H

Tableau II.3. La nature chimique des Fraction Pétrolières

Facteur	Paraffines	Naphtènes	Aromatique
Kouop	12-13	11-12	10-11
I	0,2289	0,2563	0,2947
CH	5-6	6-7,5	8-11

II.5.1 Facteur de caractérisation Kuop

Nelson, Watson et Murphy de la société UOP (Universal Oil Products)) ont remarqué que pour différentes familles d'hydrocarbures, ils se superposent régulièrement sur des Coubes différentes selon la famille considérée paraffinique, naphténique ou aromatique ; pour cela ils ont défini un facteur de caractérisation Kuop comme étant [5] [1]:

$$\text{Kuop} = (\text{T}_{\text{eb}})^{1/3} / \text{SpGr}_{60/60^{\circ}\text{F}} \quad (5)$$

Avec : T_{eb} est exprimés en [$^{\circ}\text{R}$].

$$\text{SpGr}_{60/60^{\circ}\text{F}}: \text{specific gravity à } 60/60^{\circ}\text{F}. \quad (6)$$

❖ Intérêt :

La connaissance du Kuop peut donner beaucoup d'informations sur la nature des pétroles bruts.

Kuop =13 paraffine normale et iso paraffine.

Kuop =12 les hydrocarbures mixtes ou la chaines et le cycle sont équivalents.

Kuop =11 pour les naphténique Purs et/ ou aromatiques légèrement substitués.

Kuop =10 les aromatiques purs [10].

II.5.2 Le rapport massique C/H

C'est un caractère chimique d'une fraction pétrolière, il délimite assez bien chacune des familles d'hydrocarbures, l'une des corrélations qui permet d'estimer ce rapport est de la forme [11]:

$$\text{C/H} = 17,22022 \cdot \exp(8,24983 \cdot 10^{-3} \cdot \text{Teb} + 16,9402 \cdot \text{SpGr} - 6,93931 \cdot 10^{-3} \cdot \text{Teb} \cdot \text{SpGr})$$

$$\text{Teb}^{-2,7252} \cdot \text{SpGr}^{-6,79769} \quad (7)$$

Avec : Teb est exprimés en [$^{\circ}\text{R}$]

Pour les paraffines $5 < \text{C/H} < 6$

Pour les naphtènes $\text{C/H} = 6$

Pour les aromatiques $\text{C/H} > 6$

❖ Intérêt :

Il peut donner beaucoup d'information sur la nature des pétroles bruts, puisque on sait qu'un rapport H/C élevé indique que les molécules du brut sont paraffiniques, par contre celui des aromatiques est faible [4].

II.5.3 Facteur de caractérisation de Huang

A partir de l'indice de réfraction n_d^{20} , on définit le facteur de caractérisation I par la formule de Hung [11]

$$I = n_d^{20} - 1 / n_d^{20} + 2 \quad (8)$$

❖ Intérêt :

Ce facteur a été proposée comme critère d'identification de la nature chimique des mélanges d'hydrocarbures. Il croit des paraffines aux aromatiques [1].

II.6 Caractérisation des pétroles et des coupes pétrolières par les méthodes physiques d'analyses

II.6.1 introduction

Il existe plusieurs méthodes physiques d'analyses telle que les spectrométries de masse, la spectroscopie ultraviolet, la spectrométrie infrarouge ainsi que la technique chromatographique. Celle-ci est très répandue dans l'industrie du pétrole, en particulier la chromatographie en phase gazeuse car elle permet d'identifier les différents constituants des fractions pétrolières en donnant leurs compositions.

II.6.2 Caractérisation par la techniques chromatographiques

La chromatographie en phase gazeuse est une méthode de séparation des composés gazeux ou susceptible d'être vaporiser par chauffage sans décomposition. Elle est très répandue, extrêmement sensible, ses premières applications ont concerné le contrôle des fractions légères des raffineries de pétrole [12].

- Principe

Le principe de fonctionnement est assez simple. Il repose sur l'équilibre de concentration des composés entre deux phases en contact : la phase stationnaire emprisonnée dans la colonne et la phase mobile qui se déplace. La séparation est basée sur l'entraînement différentiel des constituants présents dans la colonne.

Ces derniers le parcourt avec des temps proportionnels à leurs propriétés intrinsèques (taille, structure, ...) ou à leur affinité avec la phase stationnaire (polarité,...). A leur arrivée en bout de colonne, le détecteur mesure en continue la quantité de chacun des constituants du mélange

- Appareillage

La conception générale d'un appareil de chromatographie phase gazeuse correspond schématiquement à la réunion de différents modules spécialisés : L'injecteur, la colonne et le détecteur.

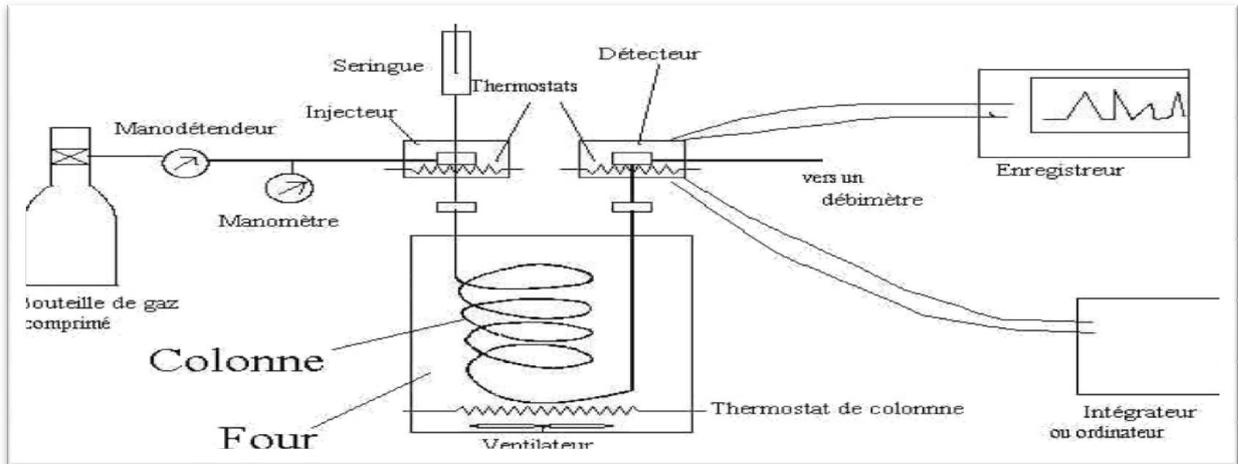


Figure II .1 : Schéma de principe de la chromatographie en phase gazeuse

- Injecteur

L'injecteur permet l'évaporation et le transfert des échantillons dans la colonne.

Il existe trois types d'injecteurs :

1. injecteur par vaporisation directe
2. injecteur split/splitless
3. injecteur on column

Le mode splitless sur colonne capillaire est réservé aux échantillons en solution très dilués. Une bonne utilisation de ce mode d'injection implique une programmation de température adaptée, commençant avec une colonne moins chaude.

- La colonne

La colonne constitue le cerveau du chromatographe car le succès des séparations dépend d'elle.

Deux types de colonnes sont utilisés en chromatographie phase gazeuse :

- colonne à garnissage
- colonne capillaire

Dans les colonnes capillaires, généralement en verre de silice, la phase stationnaire est déposée sous forme d'un film régulier. Leur diamètre intérieur varie de 0.05 à 0.6mm et leur longueur de 10 à 100m

- Le détecteur

Le détecteur est un appareil de mesure physico-chimique qui doit donner un signal au passage de chaque constituant, sans interaction avec le gaz vecteur.

Il existe deux classes de détecteurs :

1. des détecteurs universels : catharomètre ; détecteur à ionisation de flamme (FID)

2. des détecteurs spécifiques : détecteur à capture d'électrons ; thermoïonique ; photomètre de flamme.

En pratique, le FID est le plus utilisé vue sa grande sensibilité, l'éluât pénètre dans une flamme obtenue par combustion d'hydrogène et d'air. Les composés organiques forment alors des ions collectés par deux électrodes entre lesquelles on applique une différence de potentiel.

Il résulte un courant électrique recueilli par un électromètre qui transforme en courant que l'on peut enregistrer [12] [13].

III.1 Introduction

Les propriétés physico-chimiques des fractions pétrolières issues de la distillation des pétroles bruts, sont déterminées moyennant des techniques expérimentales dont la plupart sont normalisées.

Tout fois, la complexité de leurs mises en œuvre, le temps long de manipulation et le coût Elevé des équipements requis, font que des méthodes prédictives ont été proposées par différents auteurs afin d'estimer ces propriétés.

Les corrélations et les approches graphiques établies utilisent un nombre minimal de données expérimentales facilement mesurable au laboratoire tel que la densité et la température d'ébullition.

III.2 Masse molaire

III.2.1 Définition

La masse molaire est une caractéristique physique essentielle, est défini comme étant la masse d'une mole de molécule de cette substance. Comme elle est la plus important caractéristique physico-chimique de toutes substances [11].

III .2.2Intérêt

La connaissance de la masse molaire est importante :

- Pour la détermination du bilan massique.
- Pour le calcul de la valeur moyenne de la masse molaire des corps constituant tels ou telles fraction.
- C'est un indice important de la composition des produits pétroliers [3].

III.2.3 Détermination

L'analyse des fractions pétrolières par la CPG permet de calculer la Masse molaire moyenne Expérimentalement la Masse molaire est mesurée par :

- Cryoscopie pour les Masse molaire inferieure à 100g/Mol.
- L'osmonetrie est utilisé pour les poids moléculaire supérieur à 200g/Mol

Elle est aussi déterminée à partir de la connaissance détaillée des coupes pétrolières en appliquant la règle d'additivité suivant [9]:

$$M = \frac{\sum M_i \cdot x_i}{\sum x_i} \quad (9)$$

M_i : masse molaire du constituant i .

x_i : fraction molaire du constituant i .

M :masse molaire du mélange.

En absence des valeurs expérimentales, la masse molaire est estimée à partir d'abaques ou par des corrélations empiriques. Ces méthodes permettent en général, d'approcher cette propriété rapidement et avec une assez bonne précision. Nous citons ci-dessous quelques-unes de ces méthodes :

1)-corrélation d'Aspen : [13][14]

Modèle 1 :

Cette corrélation ne fait intervenir que la température d'ébullition

$$M = \exp(0,001423 \text{ Teb} + 3,6444) \quad (10)$$

Avec :

Teb est exprimée en [°R]

Modele2 :

$$M = -48,16 + 0,1366 \cdot \text{Teb} + 0,6705 \cdot 10^{-3} \cdot \text{Teb}^2 + 0,4827 \cdot 10^{-2} \cdot \text{API} \cdot \text{Teb} - 0,4906 \cdot 10^{-6} \cdot \text{Teb}^3 - 0,7548 \cdot 10^{-5} \cdot \text{API} \cdot \text{Teb}^2 - 0,425 \cdot 10^{-4} \cdot \text{API}^2 \cdot \text{Teb} + 0,8078 \cdot 10^{-7} \cdot \text{API}^2 \cdot \text{Teb}^2 - 0,1315 \cdot 10^{-10} \cdot \text{API}^2 \cdot T \quad (11)$$

Avec :

Teb exprimée en [K]

2)-corrélation de l'API : [13]

Cette équation donne une erreur faible pour des températures d'ébullition inférieures à 800°F

$$M = 204,38 \cdot \text{Teb}^{0,118} \cdot \text{SpGr}^{1,88} \cdot \exp(0,000218 \cdot \text{Teb}) \cdot \exp(-3,07 \cdot \text{SpGr})$$

(12)

Avec :

Teb exprimée en [°R]

3)- corrélation de RIAZI-DAUBERT : [13]

Modele1 :

Cette corrélation fait appel à la connaissance de la température d'ébullition et de la spécifique gravité

$$M=4,5673 \cdot 10^{-5} \cdot Teb^{2,1962} \cdot SpGr^{-1,0164} \quad (13)$$

Avec :

Teb exprimée en [°R]

Cette équation est pour $100^{\circ}F < Teb < 950^{\circ}F$; l'erreur moyenne est de 2,6%

Modele2: [5]

$$M=a \cdot \exp (b \cdot \theta_1 + c \cdot \theta_2 + d \cdot \theta_1 \cdot \theta_2) \cdot \theta_1^e \cdot \theta_2^f \quad (14)$$

Cette corrélation est définie dans les intervalles suivant :

$70g/mole < M < 300g/mole$ et $80^{\circ}F < Teb < 650^{\circ}F$

Les constantes a, b, c, d, e, f, sont en fonction de θ_1 et θ_2 données dans le tableau III .2.

Tableau III .1. : Valeurs des constantes a, b, c, d, e, f, de l'équation.

Notation	θ_1	θ_2	a.10 ⁴	b.10 ⁴	c	d.10 ²	e	f
MI II ₁	Teb	SpGr	581,96	5,43076	-9,53384	0,111056	0,97476	6,51274
M II ₂	Teb	I	0,02606	0,086574	4,2376	0,00	2,0935	-1,9985
M II ₃	Teb	C/H	5,3305	0,079113	0,079113	-2,87657	1,6736	0,6736

Avec :

Teb : la température d'ébullition en [°R]

SpGr : la spécifique Gravité à 60/60 °F

I : le facteur de caractérisation de Huang

C/H : Le rapport massique

4)- corrélation de HERSCH : [5]

$$\text{Log } M = 0,001979 \cdot Teb + 1,9394 + \log_{10} (2,15 - n_D^{20}) \quad (15)$$

Avec :

Teb exprimé en [°C]

n_D^{20} l'indice de réfraction mesuré à 20°C

5)- corrélation de HUANG : [13]

Huang a proposé la corrélation suivante :

$$\text{Pour } M < 200 \quad M = 7,776 \cdot 10^{-6} \cdot T^{2,1197} \cdot I^{-2,089} \cdot d_4^{20} \quad (16)$$

$$\text{Pour } M > 200 \quad M = 6,8654 \cdot 10^{-6} \cdot T^{2,7359} \cdot I^{-2,51} \cdot d_4^{20} \quad (17)$$

Avec :

T_{eb} exprimée en [°R] et I représente facteur de caractérisation de Huang

6)- Corrélation de SIM-DAUBERT : [13]

$$M = 5,805 \cdot 10^{-5} \cdot (T_{eb}^{2,3776} / SpGr^{0,9371}) \quad (18)$$

Avec :

T_{eb} exprimé en [K]

7)-Corrélation de PEDERSON-AL: [13]

$$M = (Kuop/4,5579)^{6,588} \cdot SpGr^{5,527} \quad (19)$$

Avec:

Kuop le facteur de caractérisation de Watson, Nelson et Murphy

8)- Corrélation de WINN:[14]

Il propose la corrélation suivant

$$M = 5,805 \cdot 10^{-5} \cdot (T_{eb}^{2,3776} / SpGr^{0,9371}) \quad (20)$$

Avec :

T_{eb} exprimée en [°R]

9)-corrélation de PENN-STATE : [14]

$$M = 1,435 \cdot 10^{-5} \cdot (T_{eb}^{2,3776} / SpGr^{0,9371}) \quad (21)$$

Avec :

T_{eb} exprimée en [°R]

10)- corrélation de Lee kesler : [13]

Cette équation donne une erreur faible pour des températures d'ébullition inférieures à 800°F

$$M = -122726,0 + 9486,4 \cdot \text{SpGr} + (4,6523 - 3,3287 \cdot \text{SpGr}^2) \cdot \text{Teb} + (1 - 0,07784 \cdot \text{SpGr} + 0,02058 \cdot \text{SpGr}^2) \cdot (1,3437 - 720,79 / \text{Teb}) \cdot 10^7 / \text{Teb} + (1 - 0,080882 \cdot \text{SpGr} + 0,02226 \cdot \text{SpGr}^2) \cdot (1,8828 - 182 / \text{Teb}) \cdot 10^{12} / \text{Teb}^3 \quad (22)$$

Avec :
Teb exprimée en [°R]

11)-Corrélation de GRAY-WILSON : [14]

$$M = \exp(-8,7409 + 2,2022 \cdot \ln(\text{Teb}) - 0,98 \cdot \ln(\text{SpGr})) \quad (23)$$

Avec :
Teb exprimée en K

12)-Corrélation de Goosens : [14]

$$M = 4,5373 \text{Teb}^{2,1962} 10^{-5} / \text{SpGr}^{1,01164} \quad (24)$$

Avec :
Teb exprimée en K

13)-Corrélation de Watson : [13]

$$M = (\text{Teb}/A)^B \quad (25)$$

Avec :
Teb exprimée en K

A et B sont des fonction du facteur de caractérisation de Watson.

$$A = 22,31 + 1,86 \cdot \text{Kuop} \quad (26)$$

$$B = 1,27 + 0,071 \cdot \text{Kuop} \quad (27)$$

III.3 Indice de réfraction

III.3.1 Définition

Lorsqu'un rayon lumineux monochromatique frappe obliquement une surface solide ou liquide, il se produit une réfraction, le rayon change de vitesse et de direction, l'indice de réfraction est donné par la formule [1] [9]:

$$n = \sin \frac{i}{\sin(r)} \quad (28)$$

i : angle de l'incidence.

r : angle de réfraction.

III.3.2 Intérêt

L'indice de réfraction présente un grand intérêt pour les hydrocarbures. Il varie à la fois avec la structure chimique et avec la masse molaire avec laquelle il croît. Il est d'autant plus petit que la teneur en hydrogène est plus élevée [9].

III.3.3 Détermination

L'indice de réfraction est déterminé à partir de la connaissance des coups par l'utilisation de la règle d'additivité.

$$n(m) = \sum x_i * n_i / \sum x_i \quad (29)$$

Avec :

n_i : indice de réfraction relatif au constituant i .

x_i : fraction molaire du constituant i .

$n_{(m)}$: indice de réfraction du mélange.

Expérimentalement il est facilement mesurable, il est déterminé au laboratoire à l'aide d'un appareil appelé réfractomètre.

La mesure de l'indice de réfraction fait l'objet de norme internationale ASTM D1218-61.

En absence de mesure de l'indice de réfraction, des corrélations sont utilisées parmi les quelle son citera :

1) Corrélation de Lipkin-Martin [15]:

$$n_d^{20} = 69,878 \cdot d_4^{20} - 0,4044 \cdot A \cdot d_4^{20} - 0,797 \cdot A + 136,55 / 5,543 \cdot d_4^{20} - 0,746 \cdot A + 126,683 \quad (30)$$

Avec :

$$A = 55,3 + (3516/M + 12) \quad (31)$$

M : masse molaire en g/mol

2) Corrélation en fonction du facteur de caractérisation de Huang :

En effet le calcul de I nous permet d'atteindre l'indice de réfraction par la relation :

$$n = \sqrt{2} * I + \frac{1}{I} - 1 \quad (32)$$

2.1) Corrélation de Huang [1]

$$\text{Pour } M < 200 \quad I = 3,583 \cdot 10^{-3} \cdot T^{1,01477} \cdot (M/d_4^{20})^{-0,478} \quad (33)$$

$$\text{Pour } M > 200 \quad I = 1,4 \cdot 10^{-3} \cdot T^{1,09} \cdot (M/d_4^{20})^{-0,3984} \quad (34)$$

Avec :

T_{eb} exprimée en K

2.2) Corrélation de Riazi-Daubert [15]

1^{er} modèle :

$$I = 0,3824 \cdot T_{eb}^{-0,02269} \cdot SpGr^{0,9182}$$

(35)

2^{ème} Modèle :

$$I = a \cdot \exp(b \cdot \theta_1 + c \cdot \theta_2 + d \cdot \theta_1 \cdot \theta_2) \cdot \theta_1^e \cdot \theta_2^f \quad (36)$$

Les constantes a, b, c, d, e, f, sont en fonction de θ_1 et θ_2 données dans le tableau III .3.

Tableau III .2 : Valeurs des constantes a, b, c, d, e, f, de l'équation.

Notation	θ_1	θ_2	a.10 ⁴	b.10 ⁴	c	d.10 ⁻⁴	e.	f
MI II ₁	T _{eb}	SpGr	0,022657	3,9052	2,468316	5,70425	5.7209 *10 ⁻²	-0.719895
M II ₂	M	SpGr	0,422375	3,18857	-0,200996	-4,24514	-8,43271 *10 ⁻³	1,117818

Avec :

T_{eb} : température d'ébullition en °R

SpGr: specific gravity à 60/60 °F

M :masse molaire g/mol

3).Corrélation par familles chimiques [15]

$$nm = np \cdot X_p + nN \cdot X_N + nA \cdot X_A \quad (37)$$

nm : indice de réfraction du mélange

np : indice de réfraction des paraffines

nN : indice de réfraction des naphthènes

nA : indice de réfraction des aromatiques

X_p, X_N, X_A : fraction molaire en paraffines, naphthènes, aromatiques respectivement

Avec :

T_{eb} exprimée en K

3)1.Corrélation de Bouamra-Chitour [15]

a. de type $n=f(T_{eb})$

$$n_p=13,34.10^{-10} T_{eb}^{-3}-2,99.10^{-6}T_{eb}^2+23,14.10^{-4}+0,84 \quad (38)$$

$$n_N=39,47.10^{-10}T_{eb}^3-8,61.10^{-6}T_{eb}^2+62,9.10^{-4}T_{eb}+74,49.10^{-3} \quad (39)$$

$$n_A=2,78.10^{-9}T_{eb}^3-5,45.10^{-6}T_{eb}^2+3,54.10^{-3}T_{eb}+0,72 \quad (40)$$

b. de type $n=f(T_{eb}, d_4^{20})$

$$n_p=0,54+1,54.10^{-4} T_{eb}+1,26.d_4^{20} \quad (41)$$

$$(n_N=3,91+7,47.10^{-4}T_{eb}-3,68.d_4^{20} \quad (42)$$

$$n_A=2,35-2,18.10^{-5}T_{eb}-0,99.d_4^{20} \quad (43)$$

Avec :

T_{eb} exprimée en K

3)2.Corrélation de Kittous-Chitour [15]

$$n_p=4,062.10^{-4} .M+2,001.10^{-4} T_{eb}+1,3235 \quad (44)$$

$$n_N=1,336.10^{-4} .M+0,739.10^{-4}T_{eb} +1,4063 \quad (45)$$

$$n_A=-9,993.10^{-5} .M-5,313.10^{-5} Teb+1,517 \quad (46)$$

Avec :

T_{eb} exprimée en K

III.4 Etablissement des corrélations

Dans le domaine de la technologie, nous avons souvent intérêt à mettre une relation entre deux ou plusieurs variables, sous forme d'équation mathématique, dit corrélation.

La corrélation peut être définie comme le degré de similitude en grandeur et en sens des variations entre les valeurs correspondantes de ces variables. Il devient alors important de pouvoir mesurer le degré de lien entre ces variables

III.4.1 Coefficient de corrélation linéaire « R »

Le coefficient de corrélation linéaire constitue la mesure de la plus ou moins grande dépendance linéaire entre deux variables.

Sa valeur absolue est d'autant plus proche de « 1 » que cette dépendance est plus forte.

$$(-1 \leq r \leq +1)$$

Si les variables sont indépendantes, ce coefficient est égal à 0 [13].

III.4.2 Régression multiple

Dans la régression multiple, nous avons à relier y à plusieurs variables notées X_i .

La forme générale est donc :

$$y = f(a + b.X1 + C.X2 + \dots) \quad (47)$$

Pour trouver la forme mathématique de la fonction f, on doit rechercher les paramètres (a, b, c...) qui vérifient la relation (1) donnée par la méthode des moindres carrés.

Dans ce cas chaque variable X_i , possède un coefficient de corrélation qui mesure son degré de liaison avec la variable y. Ce sont donc des coefficients de corrélation partiels [13].

IV.1 Introduction

À partir de la composition et des propriétés des corps purs qui nous servent à faire les calculs des propriétés physiques moyennes de Fraction Pétrolière Naphta, issues de la distillation TBP de différents Pétroles Bruts Algériens. Les propriétés auxquelles on s'intéresse sont la masse molaire (M) et l'indice de réfraction (n_d^{20}).

La propriété moyenne est calculée par l'expression d'additivité suivante :

$$P = \frac{\sum X_i P_i}{\sum X_i} \quad (48)$$

Avec :

X_i : la teneur du constituant i exprimé en % molaire, ou en % volumique, ou en % massique.

P_i : la propriété physico-chimique du constituant i.

P : la propriété physico-chimique de la fraction pétrolière.

Ce calcul a nécessité la collecte des données relatives aux compositions des différentes fractions naphtha et aux propriétés des hydrocarbures purs présents dans les fractions pétrolières prises à partir de bases de données (Technique de l'ingénieur, TRC).

Les masses molaires et l'indice de réfraction ont été également estimés à partir de différentes corrélations empiriques.

IV.2. Calcul des propriétés physico-chimiques d'une Fraction Naphta

IV.2.1 Collecte des données chromatographique

Nous avons collecté les compositions chromatographiques de type naphtha de 75 fractions pétrolières, de différents Bruts Algériens (26 Pétrole Brut) de types naphtha, distillant dans un intervalle allant de "C5 à 190" à pression atmosphérique.

Les Fractions Pétrolières ont été codifiées comme suit: «FPN_{ij}»

Avec :

FPN = Fraction Pétrolières de type Naphta.

i = désigne l'intervalle de distillation.

j = désigne le numéro du Pétrole Brut

j = varie de 1 à 26

Les intervalles de distillation considérés sont :

Tableau IV.1 : différents intervalles de distillation pris dans le cadre de cette étude.

valeurs	Intervalle	valeurs	Intervalle
i=1	C5-60	i=8	90-150
i=2	60-90	i=9	80-165
i=3	65-90	i=10	90-170
i=4	C5-100	i=11	80-175
i=5	C5-165	i=12	120-175
i=6	65-150	i=13	C5-190
i=7	80-150	i=14	90-190

La composition des différentes Fractions Pétrolières prises dans le cadre de cette étude, a été déterminée au laboratoire par la technique de chromatographie en phase gazeuse. La méthode d'analyse utilisée est basée sur la norme Américaine ASTM D5134, cette analyse permet une analyse détaillée DHA (Detailed Hydrocarbon Analysis) des hydrocarbures présents dans ce type de fraction.

Ces analyses ont été réalisées sur un chromatographe de marque AGILENT TECHNOLOGIES modèle 6890N, dans les conditions opératoires suivantes :

- Injecteur automatique de type diviseur P.T.V (programmable température vaporizer) réglé à la température de 225° C.
- Colonne capillaire de type HP-1 de 50m de long et 0.2mm de diamètre interne imprégnée sur ses parois internes d'une phase stationnaire de type 100% méthyl silicone avec une épaisseur de film de 0.5 µl.

- Détecteur à ionisation de flammes (FID) maintenu à une température de 250° C.
- La température de la colonne est maintenue constante à 35°C pendant 30min.
- Ensuite une augmentation de la température est programmée à raison de 2°C /mn jusqu'à 200°C .l'isotherme finale est de 5mn.
- Le gaz vecteur utilisé est l'hélium avec un débit de 0.9 ml/mn à l'entrée de la colonne.
- Volume injecté est de 0,1µl.

La programmation des analyses et leurs acquisitions sont réalisés au moyen de deux logiciels la **Chemstation** et le **DHA plus**.

Les constituants du mélange détectés sont représentés sous forme d'un chromatogramme présentant une multitude de pics avec temps de rétention.

Un chromatogramme type est présenté dans la figure donnée en annexe1.

L'identification des pics est basée sur les indices de Kovats des corps purs.

A cet effet, les temps de rétentions des normales paraffines allant du pentane (C₅) au tétra décane (C₁₄), sont déterminés à partir d'un standard de n-paraffines.

Le temps de rétentions du méthane jusqu'au n-butane sont quant à eux obtenus par injection d'échantillon gaz naturel, gaz de raffinerie ou un échantillon qui contient ces composants.

L'analyse compositionnelle détaillée permis également d'accéder à la composition par familles chimiques : paraffines, naphènes et aromatiques. Cette composition est donnée pour toutes les fractions pétrolières analysées dans le tableau suivant:

Tableau IV.2 : Composition par famille chimique des fractions pétrolières de type naphta

N° fraction	Intervalle	%Paraffine	%Naphtène	%Aromatique
FPN _{1*25}	C5-60	52,64	34,63	12,73
FPN _{1*26}	C5-60	59,23	31,97	8,80
FPN _{2*25}	60- 90	94,86	5,07	0,07
FPN _{2*26}	60- 90	59,79	26,01	14,20
FPN _{3*13}	65- 90	76,22	13,33	10,45
FPN _{4*14}	C5- 100	78,60	18,47	2,93
FPN _{4*15}	C5- 100	76,23	21,30	2,47
FPN _{4*16}	C5- 100	80,34	15,60	4,06
FPN _{4*17}	C5- 100	76,09	19,22	4,69
FPN _{4*21}	C5- 100	66,43	26,83	6,74
FPN _{4*22}	C5- 100	69,75	22,83	7,42
FPN _{4*23}	C5- 100	65,30	27,89	6,81
FPN _{4*24}	C5- 100	67,45	27,14	5,41
FPN _{5*1}	C5 -165	50,42	45,27	4,31
FPN _{5*2}	C5 -165	70,14	23,95	5,91
FPN _{5*3}	C5 -165	61,11	31,06	7,83
FPN _{5*4}	C5 -165	72,62	21,96	5,42
FPN _{5*5}	C5 -165	68,40	22,15	9,45
FPN _{5*6}	C5 -165	69,50	21,76	8,74
FPN _{5*7}	C5 -165	69,81	20,68	9,51
FPN _{5*8}	C5 -165	71,49	19,56	8,95
FPN _{5*9}	C5 -165	67,61	22,04	10,35
FPN _{5*10}	C5 -165	76,98	17,53	5,49
FPN _{5*11}	C5 -165	61,81	33,72	4,47
FPN _{5*12}	C5 -165	60,64	34,88	4,48
FPN _{5*18}	C5 -165	68,88	25,56	5,56
FPN _{5*19}	C5 -165	70,80	23,24	5,96
FPN _{5*20}	C5 -165	70,72	23,35	5,93
FPN _{6*14}	65-150	64,97	28,84	6,19
FPN _{6*15}	65-150	65,09	30,08	4,83
FPN _{6*16}	65-150	66,32	26,95	6,73
FPN _{6*17}	65-150	63,54	29,62	6,84
FPN _{6*21}	65-150	62,83	29,96	7,21
FPN _{6*22}	65-150	59,34	33,07	7,59
FPN _{6*23}	65-150	55,54	38,92	5,54
FPN _{6*24}	65-150	58,48	36,20	5,32
FPN _{7*14}	80-150	61,68	32,13	6,19
FPN _{7*15}	80-150	58,00	36,74	5,26
FPN _{7*16}	80-150	64,60	28,38	7,02
FPN _{7*17}	80-150	62,31	28,35	9,34
FPN _{7*21}	80-150	60,48	29,74	9,78
FPN _{7*22}	80-150	59,80	34,66	5,54
FPN _{7*23}	80-150	48,87	39,40	11,73
FPN _{7*24}	80-150	57,34	33,89	8,77
FPN _{8*13}	90-150	50,20	45,55	4,25
FPN _{9*1}	80-165	59,64	33,79	6,57
FPN _{9*2}	80-165	64,28	28,68	7,04
FPN _{9*3}	80-165	68,26	24,11	7,63
FPN _{9*4}	80-165	64,94	28,07	6,99
FPN _{9*5}	80-165	64,64	28,08	7,28
FPN _{9*6}	80-165	40,54	52,16	7,30
FPN _{9*7}	80-165	36,99	56,08	6,93

FPN _{9*8}	80-165	37,76	56,45	5,79
FPN _{9*9}	80-165	38,44	55,32	6,24
FPN _{9*10}	80-165	38,50	57,36	4,14
FPN _{9*11}	80-165	63,92	28,93	7,15
FPN _{9*12}	80-165	65,21	28,51	6,28
FPN _{9*18}	80-165	61,47	33,83	4,70
FPN _{9*19}	80-165	64,98	27,87	7,15
FPN _{9*20}	80-165	63,25	29,29	7,46
FPN _{10*25}	90-170	49,54	37,25	13,21
FPN _{10*26}	90-170	68,53	24,65	6,82
FPN _{11*14}	80-175	59,14	33,81	6,99
FPN _{11*15}	80-175	60,02	31,73	8,25
FPN _{11*16}	80-175	63,92	26,62	9,46
FPN _{11*17}	80-175	62,81	28,24	8,95
FPN _{11*21}	80-175	57,01	24,77	18,22
FPN _{11*22}	80-175	57,21	24,25	18,54
FPN _{11*23}	80-175	48,69	31,83	19,48
FPN _{11*24}	80-175	50,38	21,70	27,92
FPN _{12*17}	120-175	61,51	30,88	7,61
FPN _{13*25}	C5-190	66,60	32,23	1,17
FPN _{13*26}	C5-190	51,77	29,51	18,72
FPN _{14*25}	90-190	53,87	33,93	12,20
FPN _{14*26}	90-190	96,86	2,99	0,15

Interprétation :

Les résultats obtenus montrent bien que pour l'ensemble des fractions ana lysées, les hydrocarbures paraffiniques sont prédominants, leur évolution en fonction de la température d'ébullition décroît au profit des hydrocarbures aromatique et naphthéniques, on remarque aussi dans les coupes étroites que la teneur en aromatique reste faible par rapport aux deux autres familles chimiques.

IV.2.2 Calcul des propriétés moyennes des Fraction Pétrolières de type Naphta

La densité, la masse molaire et la température d'ébullition des soixante-quinze(75) fraction pétrolière type Naphta ont été pondérés respectivement en %massique,% volumique et% molaire à partir des données des corps purs et des compositions des corps pur en utilisant la réglé d'additivité. Ces valeurs sont regroupées au tableau IV.2 présent en annexe 1.

Il est signaler que la non disponibilité des indice de réfraction des hydrocarbures non identifiés a présenté un obstacle pour le calcul des indices de réfraction moyenne des fractions pétrolières .A cette effet ces derniers ont été estimés en adoptant la corrélation de Lipkin-Martain présenter dans le chapitre III.

La température d'ébullition des fractions pétrolières de type naphta est la moyenne arithmétique des températures pondérées en % massique, %volumique, %molaire ; c'est-à-dire elle définit comme étant :

$$T_{eb} = (\sum X_i.T_{eb} + \sum W_i.T_{eb} + \sum V_i.T_{eb}) / 3 \quad (49)$$

Xi : % mole

Wi :% massique

Vi : % volume

Teb : la température d'ébullition normale du constituant i en [K]

De plus:

*% molaire = (fraction molaire*100 / \sum fraction molaire) avec (\sum fraction molaire =1) (50)*

Fraction molaire = nombre de moles / nombre de moles totale (51)

Nombre de moles = % massique /masse molaire (52)

Les données relatives aux propriétés propriété moyenne de ces Fraction Pétrolières sont représenté dans le tableau IV.3 suivant :

Ces propriétés moyennes sont prises comme référence c'est-à-dire comme valeurs expérimentales.

Tableau IV.3:Propriétés moyennes calculées à partir des compositions fournies par la technique chromatographique

N° fraction	Température d'ébullition (°C)	Masse molaire (g/mol)	Densité (20°C)	SPGR	API	Indice de réfraction (n_d^{20})
FPN _{1*25}	128,02	114,92	0,7413	0,7463	57,5746	1,4132
FPN _{1*26}	117,86	128,89	0,7424	0,7474	57,2960	1,4153
FPN _{2*25}	39,06	73,77	0,6356	0,6405	88,8087	1,3617
FPN _{2*26}	113,89	106,69	0,7257	0,7307	61,6153	1,4056
FPN _{3*13}	74,89	87,98	0,6974	0,7023	69,4044	1,4737
FPN _{4*14}	60,86	82,4	0,7706	0,7756	50,4249	1,4183
FPN _{4*15}	132,27	96,05	0,6880	0,6932	72,0589	1,3883
FPN _{4*16}	66,59	84,91	0,6768	0,6820	75,4052	1,3814
FPN _{4*17}	68,62	85,66	0,6823	0,6875	73,7483	1,3838
FPN _{4*21}	100,71	100,34	0,7151	0,7200	64,4610	1,4002
FPN _{4*22}	99,46	99,54	0,7100	0,7149	65,8602	1,3979
FPN _{4*23}	91,83	106,55	0,7033	0,7082	67,7291	1,3945
FPN _{4*24}	96,33	95,67	0,7079	0,7128	66,4422	1,3969
FPN _{5*1}	98,66	100,24	0,7017	0,7066	68,1806	1,3947
FPN _{5*2}	100,54	101,27	0,7024	0,7073	67,9828	1,3951
FPN _{5*3}	98,34	100,12	0,7005	0,7054	68,5206	1,3941
FPN _{5*4}	95,42	98,11	0,7055	0,7104	67,1115	1,3958
FPN _{5*5}	91,93	99,82	0,7096	0,7145	65,9708	1,3978
FPN _{5*6}	99,35	100,05	0,7099	0,7148	65,8879	1,3980
FPN _{5*7}	99,05	99,81	0,7097	0,7146	65,9432	1,3979
FPN _{5*8}	95,29	101,23	0,7050	0,7099	67,2516	1,3962

FPN 5*9	102,11	101,24	0,7118	0,7167	65,3641	1,3990
FPN 5*10	97,80	99,37	0,7058	0,7107	67,0276	1,3962
FPN 5*11	96,76	98,79	0,7080	0,7129	66,4144	1,3970
FPN 5*12	98,86	99,81	0,7072	0,7121	66,6370	1,3968
FPN 5*18	99,53	100,22	0,7007	0,7056	68,4639	1,3942
FPN 5*19	101,06	101,27	0,7119	0,7168	65,3366	1,3990
FPN 5*20	99,31	100,12	0,7103	0,7152	65,7774	1,3982
FPN 6*14	101,58	98,28	0,7173	0,7222	63,8635	1,4026
FPN 6*15	98,67	110,01	0,7133	0,7182	64,9526	1,3993
FPN 6*16	108,61	99,61	0,7226	0,7275	62,4390	1,4040
FPN 6*17	108,9	104,92	0,7237	0,7286	62,1459	1,4045
FPN 6*21	108,99	104,88	0,7279	0,7329	61,0351	1,4062
FPN 6*22	112,06	104,8	0,7322	0,7372	59,9109	1,4082
FPN 6*23	111,69	106,73	0,7302	0,7352	60,4321	1,4074
FPN 6*24	112,92	107,33	0,7291	0,7341	60,7200	1,4071
FPN 7*14	113,93	107,79	0,7295	0,7345	60,6152	1,4073
FPN 7*15	107,24	104,09	0,7237	0,7286	62,1459	1,4043
FPN 7*16	113,32	107,63	0,7269	0,7319	61,2984	1,4062
FPN 7*17	121,95	111,66	0,7341	0,7391	59,4183	1,4098
FPN 7*21	126,60	113,83	0,7396	0,7446	58,0067	1,4124
FPN 7*22	126,54	113,83	0,7409	0,7459	57,6761	1,4129
FPN 7*23	126,68	113,77	0,7416	0,7466	57,4985	1,4132
FPN 7*24	126,59	114,26	0,7396	0,7446	58,0067	1,4124
FPN 8*13	114,96	109,21	0,7215	0,7264	62,7329	1,4042
FPN 9*1	121,05	111,68	0,7360	0,7410	58,9283	1,4106
FPN 9*2	119,02	110,95	0,7311	0,7361	60,1972	1,4084
FPN 9*3	120,36	111,59	0,7324	0,7374	59,8589	1,4091
FPN 9*4	119,64	110,98	0,7317	0,7367	60,0409	1,4087
FPN 9*5	120,75	111,57	0,7328	0,7378	59,7551	1,4092
FPN 9*6	122,21	112,26	0,7336	0,7386	59,5477	1,4097
FPN 9*7	121,46	112,01	0,7336	0,7386	59,5477	1,4096
FPN 9*8	118,29	110,21	0,7313	0,7363	60,1451	1,4084
FPN 9*9	119,22	110,81	0,7315	0,7365	60,0930	1,4086
FPN 9*10	118,94	110,78	0,7275	0,7325	61,1403	1,4069
FPN 9*11	119,62	110,9	0,7327	0,7377	59,7810	1,4091
FPN 9*12	114,66	108,32	0,7268	0,7318	61,3248	1,4063
FPN 9*18	121,05	111,86	0,7350	0,7400	59,1859	1,4102
FPN 9*19	119,28	110,96	0,7309	0,7359	60,2494	1,4084
FPN 9*20	120,16	111,32	0,7330	0,7380	59,7032	1,4093
FPN 10*25	136,75	119,35	0,7478	0,7528	55,9404	1,4165
FPN 10*26	73,55	87,87	0,6917	0,6969	70,9771	1,3881
FPN 11*14	125,35	113,64	0,7384	0,7434	58,3129	1,4118
FPN 11*15	120,77	110,85	0,7346	0,7396	59,2891	1,4099
FPN 11*16	123,62	112,59	0,7354	0,7404	59,0828	1,4105
FPN 11*17	121,72	110,6	0,7348	0,7398	59,2375	1,4099
FPN 11*21	161,94	135,03	0,7675	0,7725	51,1557	1,4264
FPN 11*22	162,37	135,26	0,7660	0,7710	51,5114	1,4258
FPN 11*23	165,05	137,22	0,7634	0,7684	52,1313	1,4249

FPN _{11*24}	163,78	136,4	0,7637	0,7687	52,0595	1,4249
FPN _{12*17}	124,18	113,73	0,7371	0,7421	58,6457	1,4113
FPN _{13*25}	70,69	86,62	0,6858	0,6907	72,7816	1,3854
FPN _{13*26}	136,75	119,51	0,7483	0,7533	55,8159	1,4167
FPN _{14*25}	136,47	119,4	0,7490	0,7540	55,6418	1,4170
FPN _{14*26}	40,68	74,63	0,6365	0,6416	88,4135	1,3623

IV.2.3 Calcul des propriétés spécifiques des fractions pétrolières de type naphta

Les propriétés spécifiques caractérisant la nature chimique des fractions pétrolières de type naphta ont été calculées par différentes formules précitées dans le chapitre II.

Les résultats de ce calcul sont regroupés dans le tableau suivant:

Tableau IV.4: Propriétés spécifiques calculées à partir des propriétés moyennes

N° fraction	Koup	C/H	I
FPN _{1*25}	12,02	5,80	0,2043
FPN _{1*26}	11,90	5,90	0,2002
FPN _{2*25}	12,88	5,00	0,2066
FPN _{2*26}	12,13	5,65	0,2045
FPN _{3*13}	12,18	5,53	0,2086
FPN _{4*14}	10,88	7,38	0,2266
FPN _{4*15}	12,99	5,07	0,2022
FPN _{4*16}	12,44	5,30	0,2065
FPN _{4*17}	12,37	5,36	0,2071
FPN _{4*21}	12,17	5,59	0,2053
FPN _{4*22}	12,24	5,52	0,2047
FPN _{4*23}	12,49	5,34	0,2053
FPN _{4*24}	12,24	5,51	0,2049
FPN _{5*1}	12,38	5,40	0,2028
FPN _{5*2}	12,39	5,40	0,2024
FPN _{5*3}	12,39	5,38	0,2026
FPN _{5*4}	12,27	5,48	0,2045
FPN _{5*5}	12,17	5,57	0,2045
FPN _{5*6}	12,24	5,52	0,2044
FPN _{5*7}	12,24	5,52	0,2045
FPN _{5*8}	12,28	5,47	0,2030
FPN _{5*9}	12,24	5,52	0,2042
FPN _{5*10}	12,30	5,47	0,2040
FPN _{5*11}	12,25	5,51	0,2047
FPN _{5*12}	12,28	5,48	0,2040
FPN _{5*18}	12,40	5,38	0,2026
FPN _{5*19}	12,23	5,53	0,2043
FPN _{5*20}	12,24	5,52	0,2045
FPN _{6*14}	12,14	5,61	0,2016
FPN _{6*15}	12,18	5,57	0,2053
FPN _{6*16}	12,13	5,64	0,2047

FPN 6*17	12,11	5,66	0,2049
FPN 6*21	12,04	5,73	0,2057
FPN 6*22	12,01	5,77	0,2058
FPN 6*23	12,03	5,74	0,2053
FPN 6*24	12,07	5,71	0,2049
FPN 7*14	12,07	5,71	0,2048
FPN 7*15	12,09	5,67	0,2052
FPN 7*16	12,11	5,68	0,2044
FPN 7*17	12,08	5,73	0,2041
FPN 7*21	12,03	5,78	0,2043
FPN 7*22	12,01	5,80	0,2046
FPN 7*23	12,00	5,81	0,2047
FPN 7*24	12,03	5,78	0,2042
FPN 8*13	12,21	5,58	0,2027
FPN 9*1	12,04	5,76	0,2045
FPN 9*2	12,10	5,70	0,2038
FPN 9*3	12,09	5,71	0,2038
FPN 9*4	12,09	5,71	0,2039
FPN 9*5	12,09	5,71	0,2039
FPN 9*6	12,09	5,72	0,2038
FPN 9*7	12,08	5,72	0,2039
FPN 9*8	12,08	5,71	0,2042
FPN 9*9	12,09	5,71	0,2040
FPN 9*10	12,15	5,64	0,2032
FPN 9*11	12,08	5,72	0,2042
FPN 9*12	12,12	5,66	0,2041
FPN 9*18	12,05	5,75	0,2042
FPN 9*19	12,10	5,70	0,2038
FPN 9*20	12,08	5,72	0,2041
FPN 10*25	12,00	5,84	0,2040
FPN 10*26	12,26	5,46	0,2075
FPN 11*14	12,04	5,77	0,2042
FPN 11*15	12,06	5,74	0,2045
FPN 11*16	12,07	5,74	0,2040
FPN 11*17	12,06	5,74	0,2047
FPN 11*21	11,93	6,00	0,2030
FPN 11*22	11,27	6,69	0,2027
FPN 11*23	12,02	5,91	0,2018
FPN 11*24	12,01	5,92	0,2020
FPN 12*17	12,05	5,76	0,2039
FPN 13*25	12,34	5,39	0,2071
FPN 13*26	11,99	5,85	0,2040
FPN 14*25	11,98	5,86	0,2042
FPN 14*26	12,88	5,00	0,2060

Commentaire :

D'après Les résultats trouvés, on voit la majorité des fractions pétrolières tendent vers la nature paraffinique, qui est prédominante par rapport aux naphthénique et aromatique. Ce qui est très bonne concordance avec les résultats donnée dans le tableau IV.2.

V.1 Introduction

L'estimation des propriétés des fractions pétrolières au moyen de méthodes numérique existantes de comparer ces résultats aux valeurs expérimentales et donc de retenir pour chaque propriété la corrélation donnant le plus faible écart.

Les propriétés auxquelles on s'est intéressé dans cette partie sont la masse molaire et l'indice de réfraction.

La détermination de la composition détaillée des fraction pétrolière légères ,a permis de déterminer ces propriétés que nous avons prises comme référence pour tester les différent corrélation recommandées a la littérature.

V.2 Calcul de la masse molaire

Différentes corrélations ont été utilisés pour estimer cette propriété afin de pouvoir choisir celles qui se rapprochent le plus des résultats fournis par la technique de la chromatographie en phase gazeuse. Ces corrélation ainsi que les résultats obtenus pour les coupes pétrolières de type naphta issues du fractionnement de différentes huiles algériennes sont en annexe n°3.

Sur les graphes des figures (V.1), (V.2) nous avons représenté la comparaison entre la masse molaire corrélé et celle fournie par la technique chromatographique pris comme référence ainsi que les écarts moyen enregistrés pour chaque corrélation utilisée.

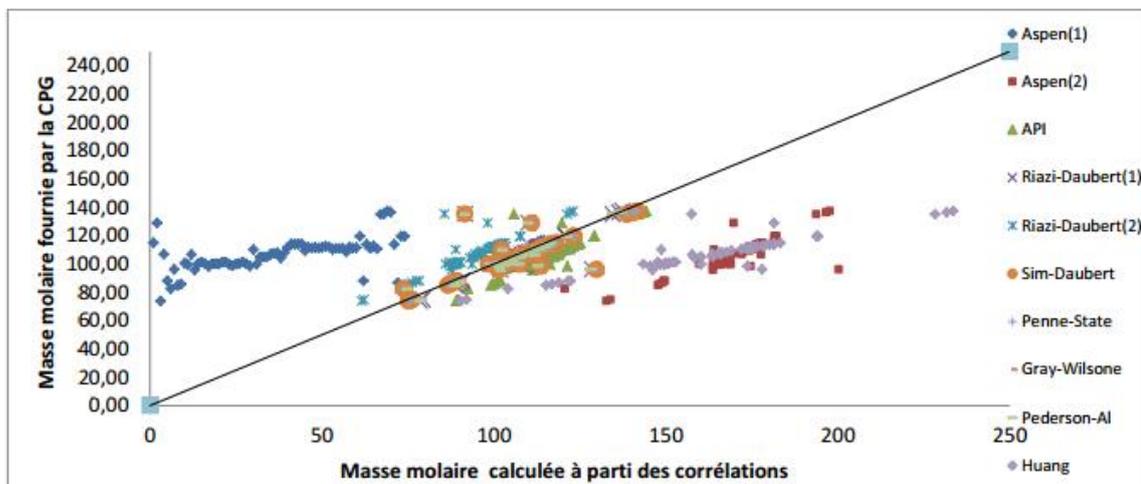


Figure V.1: Comparaison entre la masse molaire calculée à partir des corrélations et celle fournie par la CPG

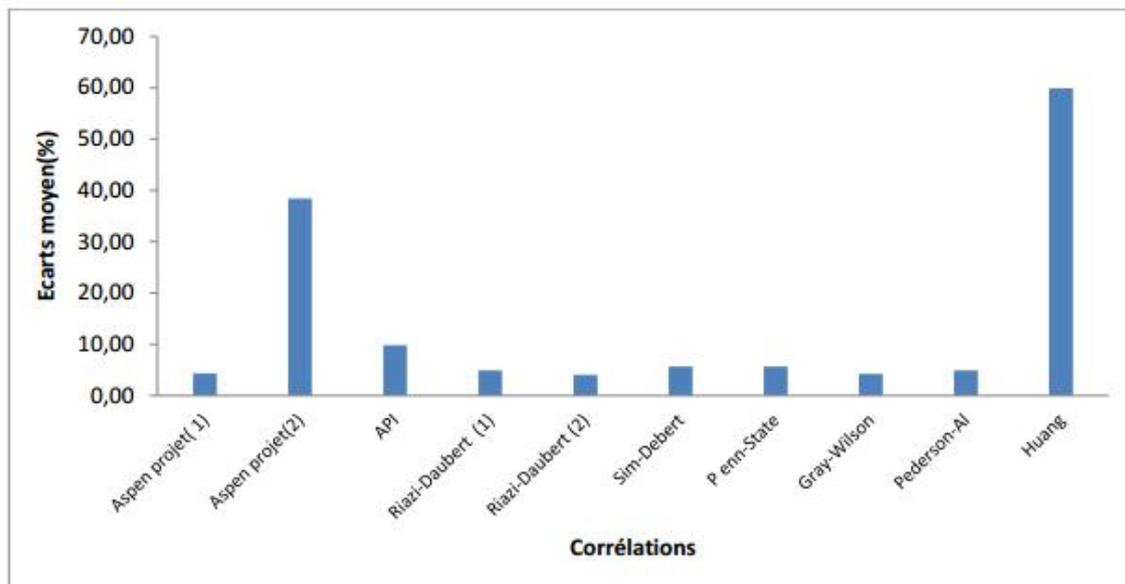


Figure V.2: Représentation graphique des écarts moyens des corrélations de la masse molaire

Interprétation:

Au vue des différents résultats ci-dessus ,nous remarquons que les meilleures corrélation qui prédisent cette propriété sont celle de Riaz-Daubert 2(M5) , Gray-Wilson(M8) et Aspen1 (M1) ,Pederson-Al(M9), Riaz-Debert1 (M4), et Sim-Debert (M6) , Penne-Stat (M7) avec des écarts qui ne dépassent pas les 6% . tout fois, nous recommandons celle qui ont donné les plus faible écarts à savoir que s'est corrélation avec des écarts moyens respectivement de l'ordre , 4.03 ,4.21, 4.31 , 4.89, 4.93, 5.65,5.65.

Les corrélations qui s'écartent le plus de l'expérience son loin de convenir à l'évaluation de la masse molaire sont celle de API(M3), Aspen2 (M2), Haung(M10) avec des écarts

moyens de 9.81, 38.37, 57.84.

V.3 Calcule de l'indice de réfraction

Les différents corrélations utilisées afin d'estimer l'indice de réfraction et les résultats obtenus comparés à celle fournis par la technique de chromatographies pris comme référence sont donnés en annexe.

Les écarts moyens enregistrés pour les différentes corrélations sont représentés graphiquement sur la figure (V3).

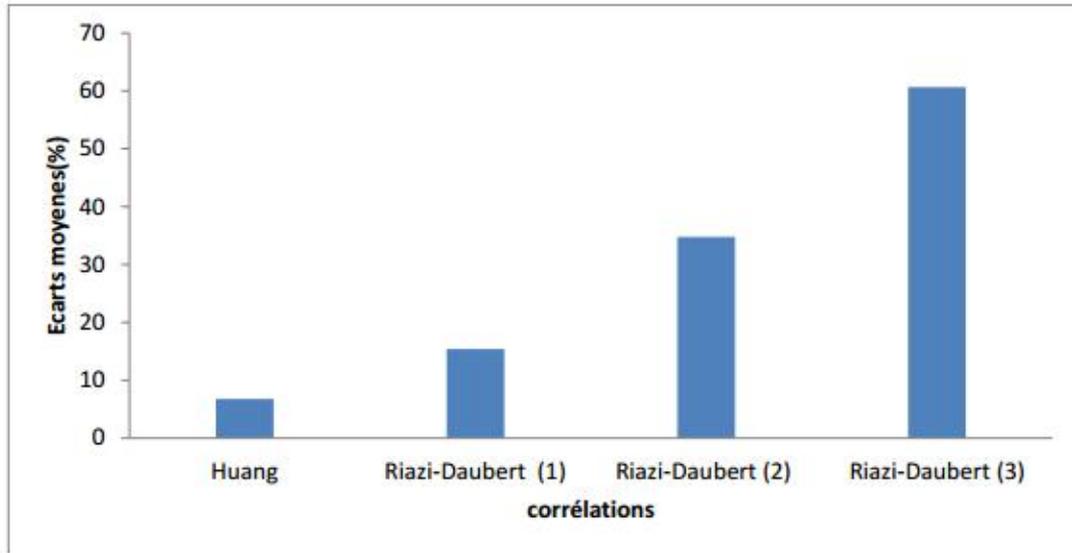


Figure V3 : Représentation des écarts moyens des corrélations de la température d'ébullition

Interprétation :

D'après les résultats trouvés, nous remarquons que l'écart minimal a été obtenu par la corrélation de Huang avec un écart de 6,77 pour les différentes coupes naphta issues de différents bruts algériens.

Les méthodes de Riazi-Daubert (I) et (II) faisant intervenir la température d'ébullition, SpGr et la masse molaire s'écartent quant à elle des valeurs expérimentales avec des écarts moyens respectivement de l'ordre de 15.40%, 34.75% et 60.66%

Chapitre VI : Etablissement de nouvelles corrélations

VI.1 Introduction

L'établissement de nouvelles corrélations pour la prédiction propriété a pour but d'atteindre une meilleure précision que celle obtenue dans les calculs précédents en utilisant les corrélations proposées.

A cet effet une panoplie de logiciels développés et commercialisés est de plus en plus utilisée dans ce domaine. Dans notre cas les outils informatiques utilisés sont les logiciels SIGMA.PLOT et MATLAB, qui appliquent l'algorithme de Marquadt Levenberg, basé sur la méthode des moindres carrés.

Dans ce contexte, deux approches ont été envisagées pour l'établissement des équations spécifiques au traitement des huiles algériennes afin d'estimer la masse molaire et l'indice de réfraction les variable explicative retenues sont des propriétés facilement mesurables au laboratoire à savoir la densité et la température d'ébullition.

La première orientation s'inspire des méthodes existantes et consiste d'une part à ajuster les modèles mathématiques testés et d'autre part à développer des corrélations par régression multiple non linéaire sur les valeurs expérimentales (fournie par la chromatographie).

La deuxième orientation envisagée permet d'élaborer de nouvelles méthodes de calcul des propriétés dans un souci de simplification de la méthode basée sur les règles de mélanges conventionnelles et ce par la réduction du nombre de termes dans l'équation d'additivité.

VI.2 Ajustement des méthodes existantes

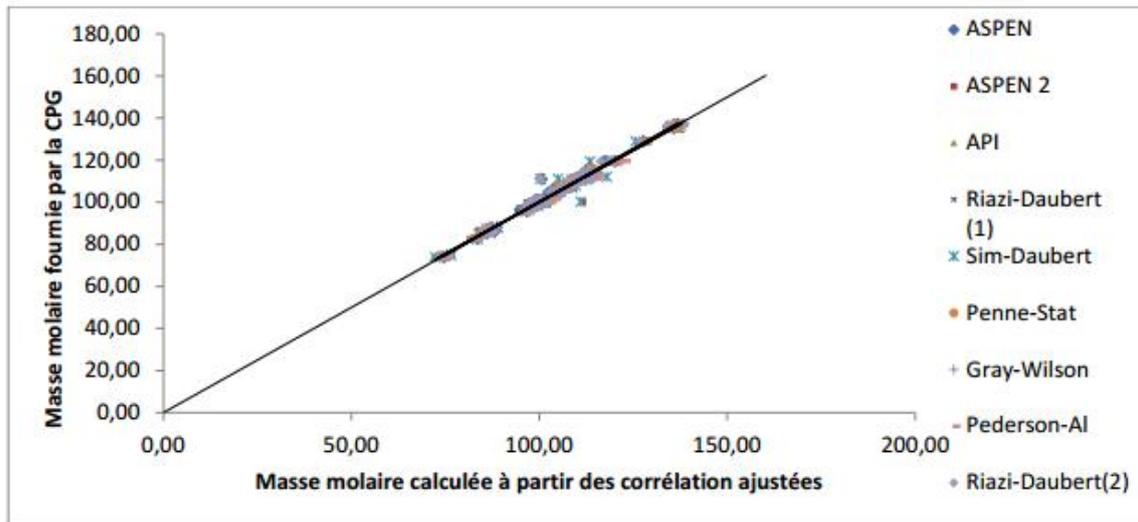
L'ajustement des corrélations consiste à introduire le modèle avec ses coefficients (a, b, c ...etc.) que le logiciel SIGMA PLOT ajuste de telle manière à trouver le nouveau paramètre (a*, b*, c*...etc.) qui minimisent est faible (modèle mathématique non complexe) et d'autre part l'écart par rapport à l'expérience est pour certaines le plus faible et pour d'autre le plus grand.

Cet ajustement a été établi pour les coupes étroites de type essence du pétrole brut algérien PBA1. Par la suit la même opération a été menée sur toutes les données relatives aux vingt-six coupes d'essences traitée.

□ Masse molaire

L'ajustement effectué en tenant compte de toutes les données relatives aux soixantequinze fractions, a fourni les résultats englobant les valeurs des nouveaux paramètres, le nombre d'itérations, les écarts moyens ainsi que les coefficients de corrélation partielle R_i^2 pour les différents modèles sont présentés dans le tableau VI.1.

La comparaison entre les masse molaires fournies par la CPG et celles obtenues avec les nouveaux paramètres et les écarts moyens calculés pour chaque corrélation ajustés sont représentées Sur les figures VI.1 et VI.2.



Figures VI.1 : Comparaison entre la masse molaire calculée à partir des corrélations ajustées et celle fournie par la CPG

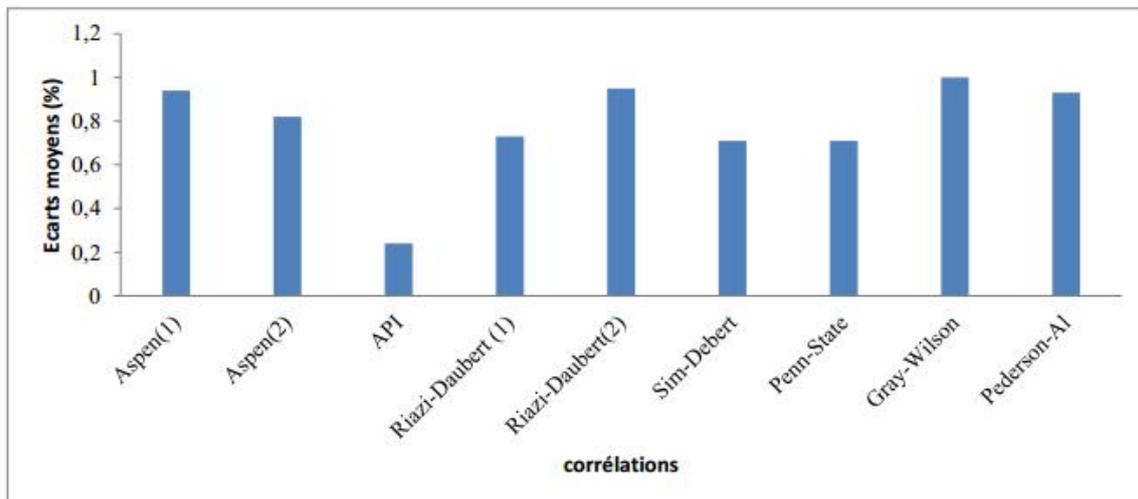


Figure VI.2 : Représentation graphique des écarts moyens des corrélations ajustées de la masse molaire

Interprétation

L’ajustement des modèles retenus a permis une nette amélioration de leur précision. On remarque une faible dispersion du nuage des points, les écarts moyens ont été nettement améliorés aussi bien pour les corrélations ayant fournies les plus faibles écarts, que celles qui ont donné les écarts les plus élevés. Dans l’ensemble ces écarts ne dépassent pas 1.00%. Toutefois la corrélation de Riazi-Daubert (2) est la plus recommandée, son algorithme a convergé très rapidement et a fourni un bon coefficient de corrélation (égale à 1) pour le

modèle proposé par cet auteur.

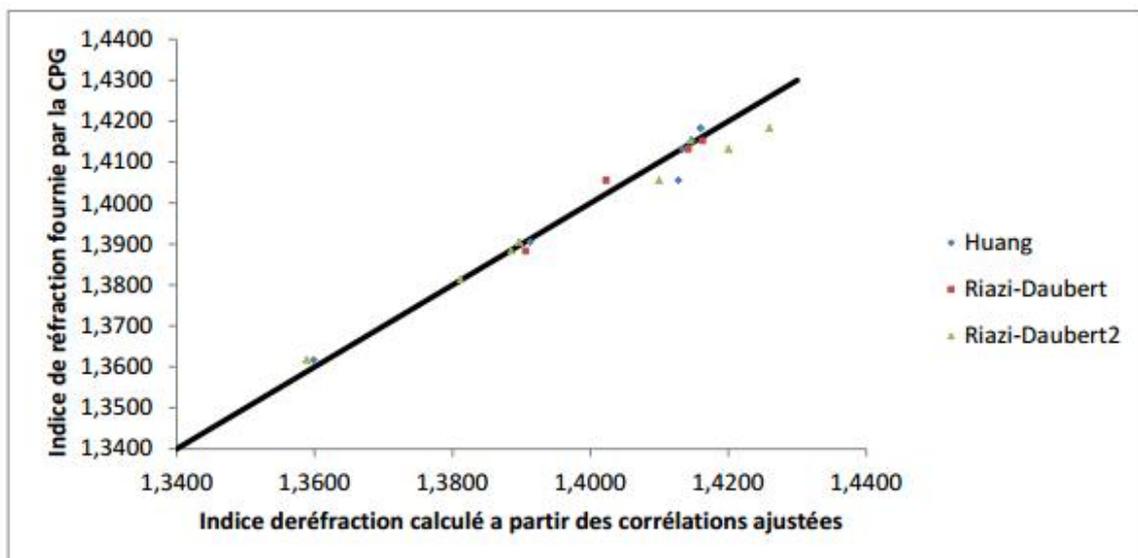
□ **Indice de réfraction**

Les résultats des ajustements effectués, englobant les valeurs des nouveaux paramètres, le nombre d'itérations, les écarts moyens ainsi que les coefficients de corrélation partielle R_i^2 pour les différents modèles sont présentés dans le tableau VI.2.

Tableau VI.2 : Résultats de l'ajustement des corrélations de l'indice de réfraction

	$n_D^{20} - 1$	$n_D^{20} - 2$	$n_D^{20} - 3$
a*	0.1939, $R_i^2=0,9999$	0.1031, $R_i^2=0,9999$	0.0077, $R_i^2=1,0000$
b*	0.0737, $R_i^2=0,9999$	0.1620, $R_i^2=0,9999$	-0.0013, $R_i^2=1,0000$
c*	0.7636, $R_i^2=0,9991$	0.5846, $R_i^2=0,9998$	1.5588, $R_i^2=1,0000$
d*	-	-	0.0010, $R_i^2=1,0000$
e*	-	-	0.3816, $R_i^2=1,0000$
f*	-	-	-0.6934, $R_i^2=0,9999$
Emoy _{corél} (%)= 6,77 Emoy _{corél ajusté} (%)= 1,2 Nombre d'itérations= 89		Emoy _{corél} (%)= 15,39 Emoy _{corél ajusté} (%)= 0,9 Nombre d'itérations= 96	Emoy _{corél} (%)= 34,74 Emoy _{corél ajusté} (%)= 0,7 Nombre d'itérations= 16

Sur les figures VI.3 et VI.4 sont représentées respectivement la comparaison des indices de réfraction fournis par la CPG et ceux obtenue avec les nouveaux paramètres et les écarts moyens calculés.



Figures VI.3 : Comparaison entre l'indice de réfraction calculée à partir des corrélations ajustées et celle fournie par la CPG

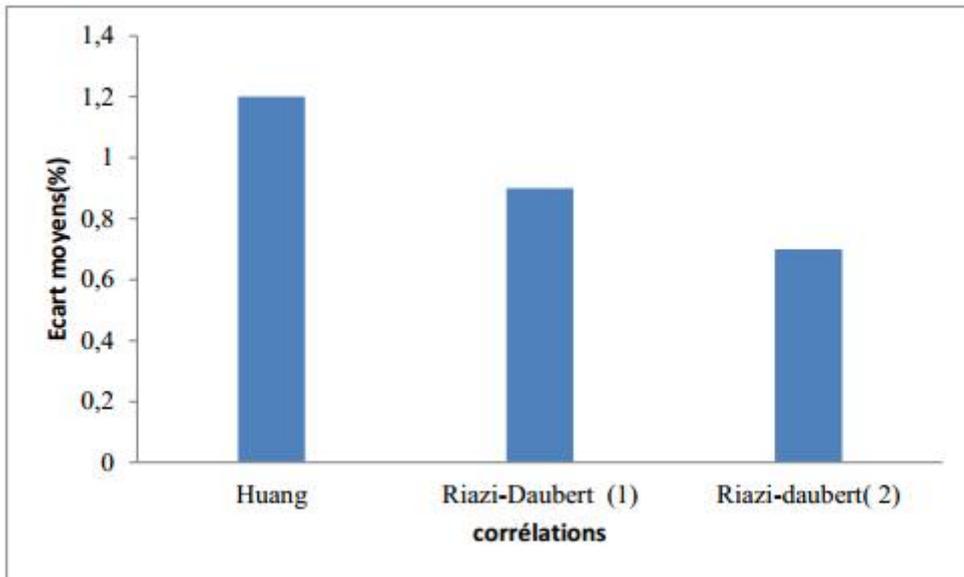


Figure VI.4 : Représentation graphique des écarts moyens des corrélations ajustées de l'indice de réfraction

Interprétation

L'ajustement des corrélations pour l'indice de réfraction retenue sur l'ensemble des données a permis une bonne précision de ces dernières, ceci est bien illustré sur la présentation graphique figure VI.1, avec des points bien proches de la première bissectrice, traduisant ainsi de faibles écarts par rapport aux données expérimentales (fournies par la CPG).

VI.3 Régression multiple

La régression multiple linéaire et non linéaire consiste à introduire le modèle proposé avec ses paramètres (a, b, c, \dots etc.) initialisés. Le logiciel effectue plusieurs itérations avant de trouver les coefficients (a, b, c, \dots etc.) qui donnent le meilleur lissage entre les valeurs expérimentales et celles données par la corrélation proposée.

Les régressions multiples ont été effectuées sur l'ensemble des données (soixantequinze fractions de type naphta)

VI.3.1 Régression multiples non linéaire

Le modèle mathématique proposé et présenté ci-dessous, s'inspire de celui de RIAZIDAUBERT (modèle 2) pour les deux propriétés étudiées.

$$P = a \cdot \exp(b \cdot \theta_1 + c \cdot \theta_2 + d \cdot \theta_1 \cdot \theta_2) \cdot \theta_1^e \cdot \theta_2^f \quad (53)$$

P : propriété étudiée (Masse molaire, Indice de réfraction)

θ_1 et θ_2 : variables explicatives correspondant respectivement à la T_{eb} (°R) et la SpGr

a, b, c, d, e, f et g : constant à déterminer pour chaque propriété étudiée

Les résultats des régressions non linéaires, englobant les valeurs des constantes, le nombre d'itérations ainsi que les coefficients de corrélation partielle R_i^2 aussi bien pour la masse molaire que pour l'indice de réfraction, sont présentés ci-après dans le tableau VI.5.

Tableau VI.3 : Résultats donnés par SIGMA PLOT lors de la régression multiple sur l'ensemble des données

M*		n_D^{20} *	
a	56,8245 $R_i^2=1,0000$	1,421 $R_i^2=1,0000$	
b	0,0022 $R_i^2=0,9998$	-0,00003 $R_i^2=0,9998$	
C	-0,7885 $R_i^2=0,9979$	0,1042 $R_i^2=0,9979$	
D	889260 $R_i^2=0,9998$	0,0004 $R_i^2=0,9998$	
E	0,0057 $R_i^2=0,9999$	-0,0414 $R_i^2=0,9999$	
F	1,2958 $R_i^2=0,9999$	0,0046 $R_i^2=1,0000$	
Emoy nouvelle corrélation (%)= 0,93 Nombre d'itérations= 20		Emoy nouvelle corrélation (%)= 0,79 Nombre d'itérations= 17	

Les valeurs des masses molaires et des indices de réfraction estimées par les nouvelles corrélations élaborées ont été comparées aux résultats fournis par la technique de la chromatographie en phase gazeuse. Cette comparaison est illustrée sur les figures VI.5 et VI.6.

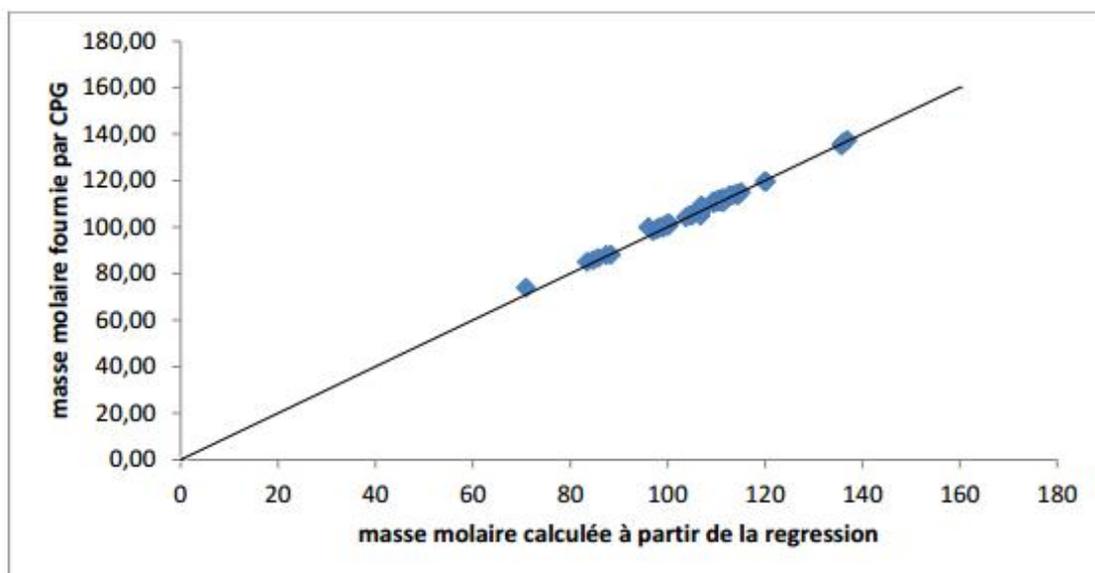


Figure VI.5 : Comparaison entre la masse molaire calculée à partir de la régression et celle fournie par la CPG

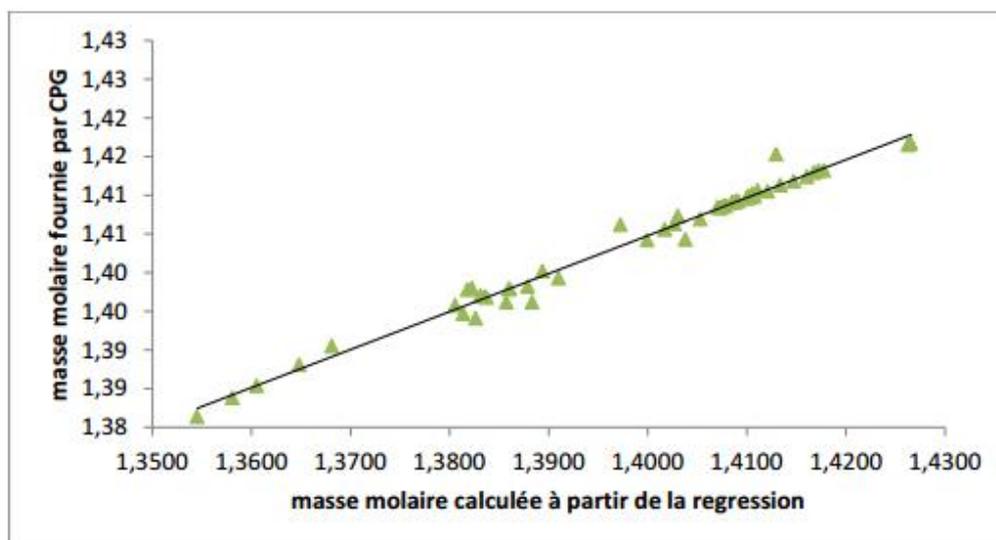


Figure VI.6 : Comparaison entre l'indice de réfraction calculé à partir de la régression et celle fournie par la CPG

Interprétation

Les deux nouvelles corrélations proposées pour estimer la masse molaire et l'indice de réfraction des coupes pétrolières de type naphta, ont fournis des valeurs très proches de celles obtenues par l'expérience (C G) avec des écarts moyens respectivement de 0,93% et 0,79%. En effet, il est à constater sur les figures VI.5 et VI.6, que les points se rapprochent intimement de la première bissectrice. De même que pour l'expérience mathématique proposée (forme exponentielle), le logiciel utilisé a convergé rapidement (nombre minimum d'itération) et a trouvé des constantes avec de bons coefficients de corrélations partiels.

VI.3.2 Régression multiple linéaire

Des regroupements des composés présents dans les coupes naphta ont été effectués, pour former dans un premier cas quatre (4) groupes et dans le deuxième cas quarantaine de groupes de composés ou pseudo composés. L'équation d'additivité se retrouve ainsi réduite à quatre (04) puis à une quarantaine (44) de termes au lieu de (1301) initiaux correspondant aux différents constituants présents dans une coupe naphta.

Pour le premier cas nous avons regroupé tous les constituants appartenant à la même famille chimique, pour la masse molaire les iso paraffines et les n-paraffine ont été regroupées ensemble.

Dans le deuxième cas, pour former les quarante groupes, nous avons pris le plus grand soin de regrouper les constituants à même nombre d'atomes de carbone appartenant à la même famille chimique. Les teneurs des quarante groupes formés sont données en annexe n°3.

Une fois cette opération terminer, des régression multiples linéaires sur les teneurs des groupes précédents formés, ont permis d'établir les coefficients de régression propres à chaque groupe et à chaque propriété.

Le modèle mathématique proposé ce cas est le suivant :

$$P = \sum x_i \cdot a_i \quad (54)$$

P : propriété étudiée (Masse molaire, indice de réfraction)

x_i : teneur en % molaire pour chaque groupe formé

a_i : constantes à déterminer pour chaque groupe formé

L'outil informatique utilisé à étape est le MATLAB. En effet le logiciel SIGMA PLOT fait des régressions sur un nombre maximal de 25 variables explicatives.

Les valeurs des constantes ainsi que les écarts moyens obtenus sont regroupés dans les tableaux VI.4 et VI.5 pour les deux cas de figures envisagés.

Tableau VI.4 : Paramètres des nouvelles corrélations établies par régression multiple (cas des quatre pseudos composés)

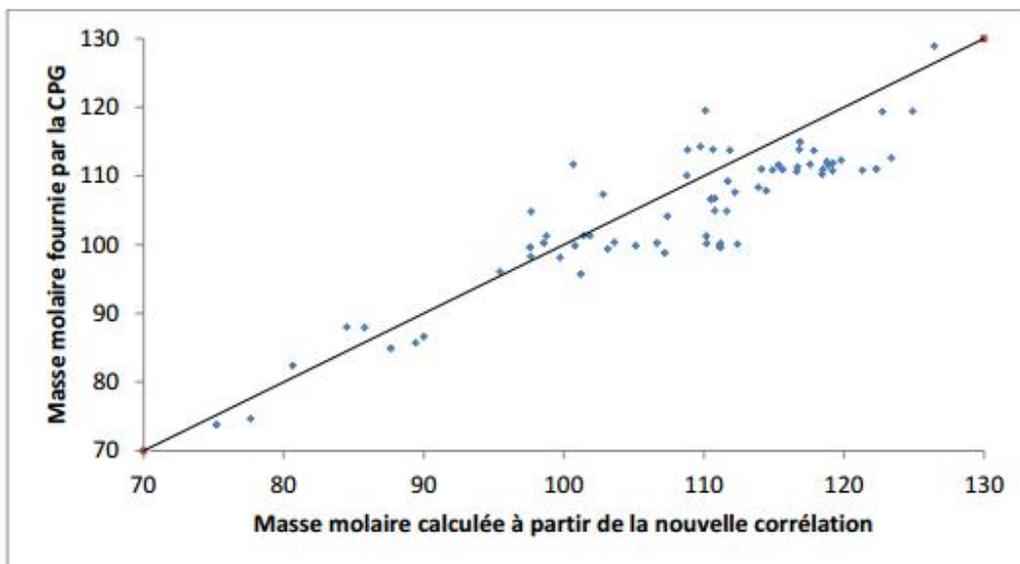
	M_1^*	$n_D^{20} \cdot 1^*$
a1	0,6713	0,0132
a2	1,3789	0,0137
a3	3,2888	0,0145
a4	-	0,0162
	$E_{moy\ nouvelle\ corrél} = 4,54$	$E_{moy\ nouvelle\ corrél} = 0,89$

Tableau VI.5 : Paramètres des nouvelles corrélations établies par régression multiple (cas des quarante-quatre pseudos composées)

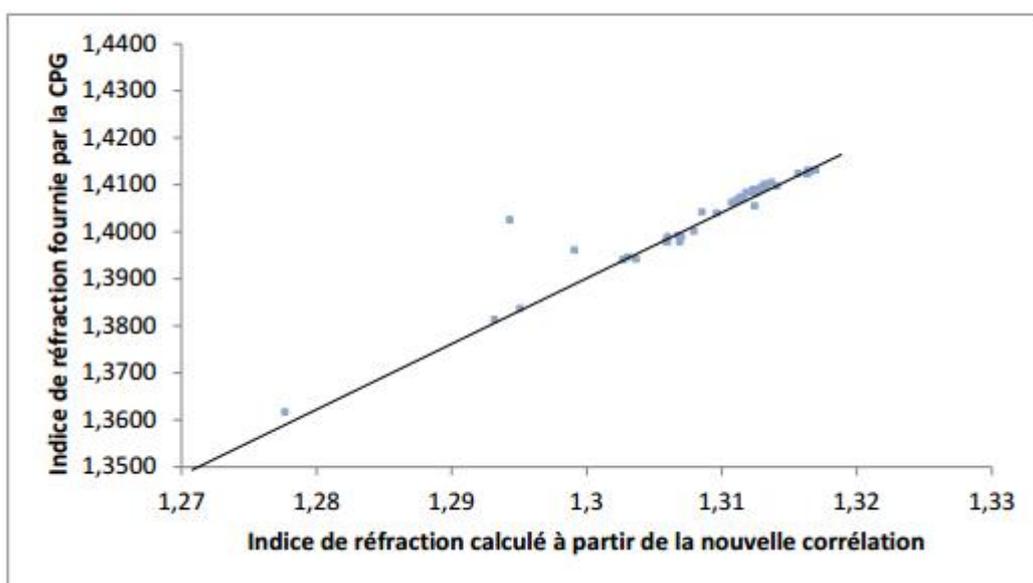
	M*	n_D^{20}
a1	14,5	0,0000
a2	0,00	0,0000
a3	0,00	0,0000
a4	2,80	0,0000
a5	0,00	0,0000
a6	0,00	0,0000
a7	1,00	0,0000
a8	0,00	0,0000
a9	0,00	0,0000
a10	0,50	0,0156
a11	15,8	0,0076
a12	0,00	0,0000
a13	-0,10	0,0000
a14	1,00	0,0185
a15	10,7	0,0085
a16	-1,40	-0,0612
a17	6,50	0,0000
a18	-16,0	0,0156
a19	-2,50	0,0151
a20	16,4	0,0112
a21	-15,3	0,0228
a22	10,2	0,0238
a23	-15,70	0,0158
a24	-44,30	0,0029
a25	7,40	0,0020
a26	23,70	0,0096
a27	27,10	0,0138
a28	-354,80	0,0268

a29	776,80	0,0108
a30	4832,70	0,0173
a31	-660,10	0,0056
a32	-441,60	0,0244
a33	-7559,50	0,0018
a34	-	0,0476
a35	-	-0,0471
a36	-	-0,0676
a37	-	0,0000
a38	-	0,1126
a39	-	0,0000
a40	-	0,0000
a41	-	0,0000
a42	-	0,0000
a43	-	0,0000
a44	-	0,0000

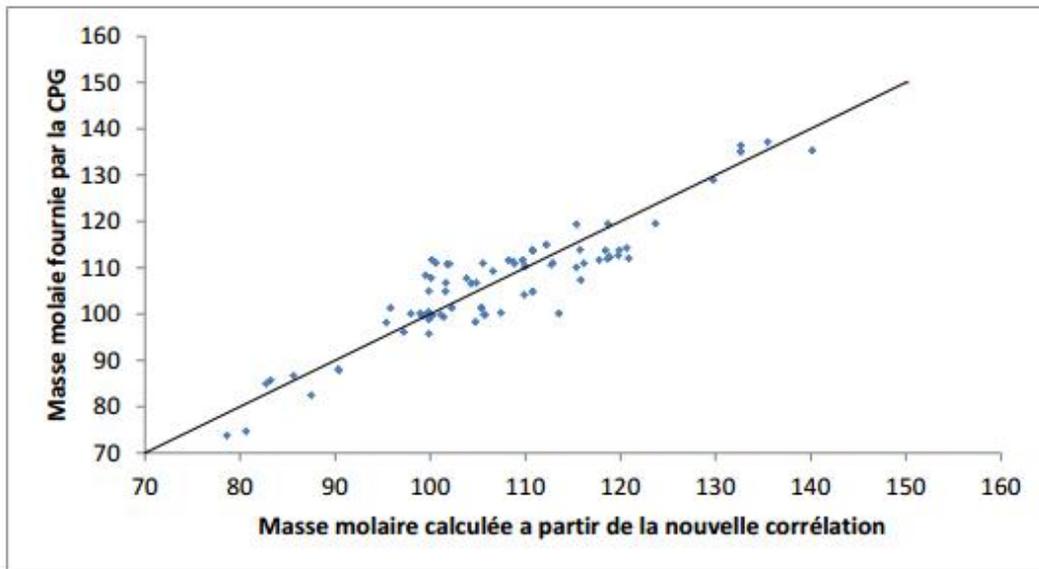
Les courbes illustrées sur les figures VI.7, VI.8, VI.9 et VI.10 présentent la comparaison entre la masse molaire et l'indice de réfraction estimés par les nouvelles corrélations et les résultats fournis par la technique de la chromatographie en phase gazeuse.



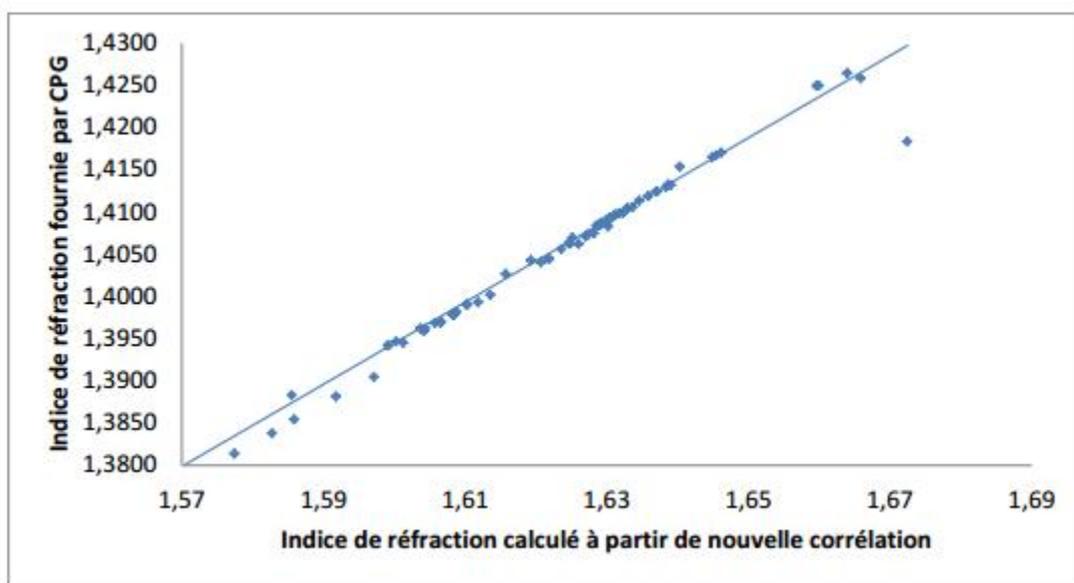
Figures VI.7 : Comparaison entre la masse molaire calculée à partir de la nouvelle corrélation et celle fournie par la CPG (par famille chimique)



Figures VI.8 : Comparaison entre l'indice de réfraction calculée à partir de la nouvelle corrélation et celle fournie par la CPG (par famille chimique)



Figures VI.9 : Comparaison entre la masse molaire calculée à partir de la nouvelle corrélation et celle fournie par la CPG (par famille chimique et par nombre de carbone)



Figures VI.10 : Comparaison entre l'indice de réfraction calculée à partir de la nouvelle corrélation et celle fournie par la CPG (par famille chimique et par nombre de carbone)

Interprétation

Les courbes citées ci-dessus montrent qu'une plus forte dispersion de la première bissectrice est obtenue pour la masse molaire dans le cas où la fraction pétrolière est considérée composée de trois pseudo composées (une paraffine, une naphène et aromatique). Les écarts obtenus sont satisfaisants pour les corrélations proposées à l'exception de M1 qui a fourni le plus grand écart moyen. En effet, plus le nombre pseudo composés des fractions pétrolières est relativement important, mieux sont estimées leurs propriétés moyennes.

Conclusion

Au terme de ce travail, différents résultats ont été obtenus.

En effet la mise en œuvre à appliquée à un pétrole brut algérien, a permis d'avoir une idée sur le comportement global de ce dernier. Ce pétrole se classe dans la catégorie des hydrocarbures légers. Les valeurs de sa tension de vapeur et son point d'éclair, indiquant qu'il renferme une proportion en composés légers importante ce qui est évaluée à 33.75% en poids (37.15% en volume) de la charge du brut algérien.

L'analyse chromatographique détaillée des différentes fractions pétrolières de type essence a révélé une tendance paraffinique de ces dernières. Cette analyse a montré l'apport de la technique de la chromatographie en phase gazeuse dans la caractérisation de ce type de coupes. Outre les avantages que présente cette technique tels que l'analyse fine et la faible précision à la totalité des propriétés physico-chimiques, permettant ainsi un gain de temps et une réduction des coûts.

L'estimation des propriétés traitées par les corrélations proposées dans la littératures, a permis d'une part de comparer les résultats à ceux fournis par la CPG et d'autre part de recommander pour chaque propriété la méthode qui a donné la plus faible écart .

De ce fait et dans le cas de la masse molaire les corrélations de Riazi-Debert, Gray-Wilson et Aspen¹, Pederson-Al, Riazi-Debert¹, et Sim-Debert, Penne-Stat sont les plus recommandées. Concernant l'indice de réfraction, la corrélation retenue est celle de Lipkin-Martin et de Huang.

L'ajustement des modèles retenus a amélioré nettement la prédiction des propriétés. Les écarts moyens été diminués de plus de moitié.

Toute fois les corrélations de Riazi Daubert 2 ajustées sont les plus recommandées.

Les nouvelles méthodes inspirées des modèles existants ont fournis également des écarts moyens acceptables de l'ordre de 0.93% et 0.79% pour la masse molaire et l'indice de réfraction respectivement.

Les nouvelles méthodes de calcul des propriétés à partir des données chromatographique élaborées dans un but de réduire le nombre de termes dans l'équation

d'additivité ont données des écarts satisfaisants surtout dans le cas où la fraction pétrolière est considérée constituée d'une quarantaine de pseudo composés. Au fait ces méthodes établies constituent un premier essai qui a permis d'établir la méthodologie à suivre pour l'élaboration de ce type de corrélations.

En perspective, nous proposons comme suite à ce travail les points suivants :

- Étendre cette procédure sur l'autre coupe essence issues de la distillation des pétroles bruts et condensat de densités diverses, notamment aux coupes issues des opérations de transformations moléculaires (reforming cracking, isomérisation etc...)
- Tester les nouvelles corrélations proposées sur d'autres coupes essence.
- Traiter d'autres propriétés présentant un intérêt primordial pour ce type de coupes telles que la tension de vapeur, le point d'aniline etc.....

Bibliographie

- [1] : Document de Centre de Recherche et Développement (rapport de stage 2013).
- [2] : **X.Normand**, Leçons sommaires sur l'industrie du Raffinage du pétrole, Tome1, éditions Technique Paris (1977).
- [3] :**C.E Chitour**, raffinage du pétrole, tome 1,ed OPU 1983.
- [4] :**p.Wuihtier**, Raffinage et Génie chimique, tome 1, édition technique, Paris (1972).
- [5] : **F-Souahi**, contribution à l'étude physico-chimique des pétroles bruts et des fractions pétrolières.Comparaison des méthodes expérimentales et empiriques aux méthodes numériques élaborées. Thèse de doctorat ENP 2001.
- [6] :**J.P.Wauquier**, raffinage du pétrole, Tome1, Edition Techniques, Paris(1994).
- [8] **J.C-Guibet** : Carburant et moteurs, Tome (1) Ed. Technique 1997.
- [9] **C.E- Chitour** : R C.E- Chitour : Raffinage du pétrole, les propriétés physiques des hydrocarbures et des fractions pétrolières. Ed.OPU 1999.
- [10] :**C.E Chitour**, raffinage du pétrole, tome 1,ed OPU 1983.
- [11] **C.E- Chitour** : corrélation sur les propriétés physique-chimiques des fluides pétroliers.séminaire ENP/CRD-SH Alger2000.
- [12]:**J .Tranchant** « Manuel Pratique de chromatographie en phase Gazeuse » , Editions Masson ,Paris(2004).
- [13] :**N.Skander**, contribution à la détermination des propriétés physiques des mélanges d'hydrocarbures et des fractions pétrolières par des méthodes de contribution de groupes. Thèse de doctorat, 2004.
- [14] :**V.Proskourikov et A.Drabkine**, chimie du pétrole et des gaz, Ed Mir, Moscou 1981.
- [15] :**K.Mezaache**, Caractérisation des fractions pétrolières au moyen de méthodes expérimentales et corrélatives. Thèse d'ingénieur d'état 2006.

Corrélations	Notation des corrélations	Notation des écarts moyens (%)
Aspen projet(1)	M1	E1
Aspen projet(2)	M2	E2
API	M3	E3
Riazi-Daubert (1)	M4	E4
Riazi-Daubert (2)	M5	E5
Sim-Daubert	M6	E6
Penn-State	M7	E7
Gray-Wilson	M8	E8
Pederson-Al	M9	E9
Huang	M10	E10

Tableau n°1 : Corrélations utilisées pour le calcul des masses molaires

Corrélations	Notation des corrélations	Notation des écarts moyens (%)
Huang	n_D^{20-1}	E1
Riazi-Daubert (1)	n_D^{20-2}	E2
Riazi-Daubert (2) [Teb, SpGr]	n_D^{20-3}	E3
Riazi-Daubert (3) [M, SpGr]	n_D^{20-4}	E4

Tableau n° 2 : corrélation utilisés pour le calcul des indices de réfraction

Résumé :

Ce travail a consisté en la caractérisation des fractions pétrolières de type essence obtenues par fractionnement de différentes huiles algériennes au moyen de méthodes expérimentales et corrélatives.

La caractérisation expérimentale a pour objectif de montrer l'apport de la technique de la chromatographie en phase gazeuse dans la caractérisation de ce type de fraction.

En effet, a partir de la détermination de la composition chimique, il est possible d'accéder à toute les propriétés physico-chimiques.

L'utilisation des corrélations existantes et le développement de nouveaux modèles d'estimation des propriétés, permet de tester respectivement ces dernières et d'élaborer des applications spécifiques aux traitements des hydrocarbures algériens.

ملخص :

ألف هذا العمل في توصيف الكسور البترولية مثل البنزين التي حصلت عليها تجزئة النفط الجزائري من خلال مختلف الطرق التجريبية و المترابطة. لإظهار مساهمة تقنية كروماتوغرافيا الغاز في توصيف أهداف توصيف التجريبية مثل هذا الكسر. في الواقع، من تحديد التركيب الكيميائي ، فمن الممكن للوصول إلى كافة الخصائص الفيزيائية والكيميائية باستخدام الارتباطات الموجودة و تطوير نماذج جديدة لتقدير خصائص، ويستخدم ل اختبار كل هذه و تطوير تطبيقات محددة ل معالجة النفط والغاز الجزائرية.

Abstract:

This work consists in characterizing the fractions of oil, such as gasoline, obtained by refining different Algerian oils, using experimental and correlative methods.

This experimentation aimed at showing the contribution of chromatography in characterizing this type of fractions.

In fact, trough the determination of the chemical composition, it's possible to get access to all the physicochemical properties.

The use of the existent correlations and the development of new models to estimate these properties allow us to test these correlations and to elaborate specific equations for processing the Algerian hydrocarbons.

