

UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA

Faculté des Sciences de l'Ingénieur

Département de Chimie Industrielle

THESE DE DOCTORAT D'ETAT

Spécialité : Génie des Procédés

SIMULATION D'UNE DISTILLATION TBP PAR LA
CARACTERISATION DES FRACTIONS DISTILLEES
EN PARAFFINES, NAPHTENES ET AROMATIQUES

Par

Djamel EL-HADI

devant le jury composé de :

F. Hannane	Professeur, U.S.D.Blida	Président
B. Hamada	Professeur, U.M.B.Boumerdès	Examineur
N. Moulai-Mostefa	Professeur, C.U.Médéa	Examineur
R. Issaadi	Maître de conférences, U.S.D.Blida	Examineur
O. Kaddour	Maître de conférences, U.M.B.Boumerdès	Examineur
M. Bezzina	Professeur, U.S.D.Blida	Rapporteur

Blida, octobre 2005

المخلص

تتم حاليا المحاكاة الكاملة لعملية التقطير TBP (نقطة الغليان الصحيحة) بواسطة عدد محدود من الخصائص الفيزيائية الكيميائية، مثل : المردود الكتلي و الحجمي، الكثافة و قرينة الإنكسار بدلالة درجة الغليان المتوسطة. على العكس، فإن محاكاة الطبيعة الكيميائية للكسور البترولية الناتجة عن عملية التقطير بواسطة خلأط من الفحوم الهيدروجينية الصافية، عملية معقدة جدا. تتميز المعادلات الموجودة حاليا و المستعملة لتقدير التركيب الكيميائي للكسور المقطرة بعدم كفاءتها من حيث : الدقة، صعوبة الإستعمال، مجال المصادقية و مجال التطبيق. نقترح في هذا العمل طرقا جديدة سمحت لنا بالحصول على معادلات دقيقة، تتميز بسهولة التطبيق، و تعتمد على استعمال معطيات تجريبية خاصة بالكسور البترولية أو على معطيات خاصة بالفحوم الهيدروجينية الصافية. انطلاقا من هذه المعادلات، يمكننا محاكاة عملية التقطير TBP بصفة كاملة و متواصلة عن طريق وصف الكسور البترولية المقطرة بتركيبها الكيميائي (%الكتلية، من البارافينات، النفثينات و العطريات). يمكن استعمال هذه النتائج مهما كان مجال التقطير و ذلك بإرفاق الكسور البترولية المقطرة بخصائص فيزيائية سهلة التحديد تجريبيا و هي : درجة الغليان المتوسطة (Tb) ، الكتلة الحجمية (d)، قرينة الإنكسار (n) و النسبة الكتلية للكربون على الهيدروجين (CH).

الكلمات المفتاحية: تقطير TBP، محاكاة، تركيب، كسور بترولية، بارافين، نفثين، عطري

ABSTRACT

Now days, the complete simulation of an TBP distillation can only be carried using a finite number of physical chemistry parameters such as massic and volumic yields, density and refractive index in accordance to normal boiling point. However, the simulation of chemical nature by pure hydrocarbon mixtures remains very sensitive operation. The already developed correlations show several drawbacks and are not also accurate and practical. They also suffer from the fact that they are only used to limited boiling point range and few types of crud oil. This work presents new methods for the elaboration of accurate correlations in a wide usage. These methods are based on experimental data which are specific for petroleum fractions or specific data of pure hydrocarbon properties. By using these correlations, a complete simulation of TBP distillation is obtained by the characterization of distilled fractions by their chemical nature (in % weight of paraffins, naphthenes and aromatics). These methods are applicable for any boiling point range knowing four physical properties which are easily accessible such as normal boiling point (T_b), density (d), refractive index (n) and carbon to hydrogen weight ratio (CH).

Keywords: TBP distillation, simulation, composition, petroleum fraction, paraffine, naphtene, aromatic.

RESUME

Actuellement, la simulation complète d'une distillation TBP ne peut se réaliser que par un nombre très limité de caractéristiques physico-chimiques, telles que les rendements massique et volumique, la densité et l'indice de réfraction en fonction de la température moyenne d'ébullition. Par contre, la simulation de la nature chimique par des mélanges d'hydrocarbures purs est une opération assez délicate. Les corrélations déjà développées pour l'estimation de la composition chimique des fractions distillées, présentent beaucoup d'inconvénients et sont limitées par leur précision, difficulté d'utilisation, domaines de validité et d'application, etc. Ce travail présente de nouvelles méthodes pour l'élaboration des corrélations précises, applicables sans aucune contrainte, et basées sur l'utilisation des données spécifiques aux fractions pétrolières ou hydrocarbures purs. Grâce à ces corrélations nous pouvons simuler une distillation TBP par la caractérisation des fractions distillées par leur composition chimique (en % massique, en paraffines, naphènes et aromatiques). Ces corrélations sont valables pour n'importe quel intervalle de distillation en connaissant quatre propriétés physiques qui sont accessibles par l'expérience : la température d'ébullition moyenne (T_b), la densité (d), l'indice de réfraction (n) et le rapport massique carbone sur hydrogène (CH).

Mots clés: distillation TBP, simulation, composition, fraction pétrolière, paraffine, naphène, aromatique.

REMERCIEMENTS

Au moment où s'achève la rédaction de cette thèse, je tiens à exprimer toute ma gratitude au professeur Bezzina Mohamed, mon directeur de thèse pour l'intérêt avec lequel il a suivi ce travail et pour l'attention qu'il m'a accordé tout le long de cette réalisation.

Je remercie vivement monsieur Hannane Farouk, Professeur à l'U.S.D.Blida, pour avoir bien voulu examiner cette thèse et me faire l'honneur d'en présider le jury de soutenance.

Je suis tout particulièrement reconnaissant envers messieurs, Hamada Boudjema, Professeur à l'U.M.B.Boumerdès ; Issaadi Rachid, Maître de conférences à l'U.S.D.Blida ; Kaddour Omar, Maître de conférences à l'U.M.B.Boumerdès et Moulai-Mostefa Nadji, Professeur au C.U.Médéa pour avoir bien voulu examiner cette étude et y apporter leurs critiques. Je les remercie vivement pour le temps qu'ils ont consacré à ce travail et pour leur participation au jury de thèse.

Je remercie aussi toutes les personnes qui par leur aide et leur soutien ont contribué à la réalisation de ce travail, ainsi qu'à l'ensemble personnel du C.R.D.Boumerdès et du Département de Chimie Industrielle de l'U.S.D.Blida, pour leurs serviabilités exemplaires.

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1	Schéma d'un appareil de distillation TBP	18
Figure 2.1	Plans d'existence des trois familles d'hydrocarbures	45
Figure 3.1	Composition chimique des fractions pétrolières de la coupe naphta, des bruts BA1 et BA2 par le modèle 1 de la méthode (A)	55
Figure 3.2	Composition chimique des fractions pétrolières de la coupe naphta, des bruts BA1 et BA2 par le modèle 2 de la méthode (A)	45
Figure 3.3	Composition chimique des fractions pétrolières de la coupe naphta, des bruts BA1 et BA2 par le modèle 3 de la méthode (A)	56
Figure 3.4	Composition chimique des fractions pétrolières de la coupe naphta, des bruts BA1 et BA2 par le modèle 4 de la méthode (A)	56
Figure 3.5	Composition chimique des fractions pétrolières issues de la distillation TBP des bruts AL1 et AL2 par le modèle 1 de la méthode (B)	61
Figure 3.6	Composition chimique des fractions pétrolières issues de la distillation TBP des bruts AL1 et AL2 par le modèle 2 de la méthode (B)	61
Figure 3.7	Composition chimique des fractions pétrolières issues de la distillation TBP des bruts AL1 et AL2 par le modèle 3 de la méthode (B)	62
Figure 3.8	Composition chimique des fractions pétrolières issues de la distillation TBP des bruts AL1 et AL2 par le modèle 1 de Riazi-Daubert	62
Figure 3.9	Composition chimique des fractions pétrolières issues de la distillation TBP des bruts AL1 et AL2 par le modèle 2 de Riazi-Daubert	63
Figure 3.10	Composition chimique des fractions pétrolières issues de la distillation TBP des bruts AL1 et AL2 par le modèle 1 d'El hadi-Chitour	63
Figure 3.11	Composition chimique des fractions pétrolières issues de la distillation TBP des bruts AL1 et AL2 par le modèle 2 d'El hadi-Chitour	64
Figure 3.12	Composition chimique des fractions pétrolières issues de la distillation TBP des bruts AL1 et AL2 par la méthode (C)	73
Figure 3.13	Composition des fractions pétrolières des coupes naphta et kérosène du brut AL2, en paraffines totales, naphtènes purs et aromatiques purs	76
Figure 4.1	Composition chimique des fractions pétrolières issues de la distillation TBP du brut ARL par les méthodes (B) et (C)	80
Figure 4.2	Composition chimique des fractions pétrolières des coupes naphta et kérosène du brut AL1 par les méthodes (B) et (C)	81
Figure 4.3	Composition chimique des fractions pétrolières des coupes naphta et kérosène du brut ARL par les méthodes (B) et (C)	81

Figure 4.4	Composition chimique des fractions pétrolières des coupes naphta et kérosène du brut QIL par les méthodes (B) et (C)	82
Figure 4.5	Compositions chimiques des fractions cumulées issues du brut AL1, en fonction de la température d'ébullition	84
Figure 4.6	Compositions chimiques des fractions cumulées issues du brut AL2, en fonction de la température d'ébullition	84
Figure 4.7	Compositions chimiques des fractions cumulées issues du brut AL3, en fonction de la température d'ébullition	85
Figure 4.8	Compositions chimiques des fractions cumulées issues du brut ARL, en fonction de la température d'ébullition	85
Figure 4.9	Compositions chimiques des fractions cumulées issues du brut AL1, en fonction des rendements volumiques cumulés	86
Figure 4.10	Compositions chimiques des fractions cumulées issues du brut AL2, en fonction des rendements volumiques cumulés	86
Figure 4.11	Compositions chimiques des fractions cumulées issues du brut AL3, en fonction des rendements volumiques cumulés	87
Figure 4.12	Compositions chimiques des fractions cumulées issues du brut ARL, en fonction des rendements volumiques cumulés	87
Figure 4.13	Compositions et rendements volumiques des fractions cumulées, issues du brut AL1, en fonction de la température d'ébullition	88
Figure 4.14	Compositions et rendements volumiques des fractions cumulées, issues du brut AL2, en fonction de la température d'ébullition	88
Figure 4.15	Compositions et rendements volumiques des fractions cumulées, issues du brut AL3, en fonction de la température d'ébullition	89
Figure 4.16	Compositions et rendements volumiques des fractions cumulées, issues du brut ARL, en fonction de la température d'ébullition	89
Figure 4.17	Rendements massiques en pourcentages, des coupes larges issues des bruts AL1, AL2, AL3 et ARL	91
Figure 4.18	Composition chimique en pourcentages massiques de la coupe essence, issue des bruts AL1, AL2, AL3 et ARL	92
Figure 4.19	Composition chimique en pourcentages massiques de la coupe kérosène, issue des bruts AL1, AL2, AL3 et ARL	93
Figure 4.20	Composition chimique en pourcentages massiques de la coupe gasoil léger, issue des bruts AL1, AL2, AL3 et ARL	94
Figure 4.21	Composition chimique en pourcentages massiques de la coupe gasoil lourd, issue des bruts AL1, AL2, AL3 et ARL	95
Tableau 1.1	Normes pour la classification des pétroles de l'US Bureau of Mines	14
Tableau 1.2	Classification chimique des pétroles proposée par l'US Bureau of Mines	14

Tableau 1.3	Classification qualitative et quantitative des pétroles bruts	15
Tableau 1.4	Classification technologique des pétroles selon la classe et le type	15
Tableau 1.5	Classification technologique des pétroles selon le groupe et l'espèce	15
Tableau 2.1	Valeurs des grandeurs caractéristiques aux températures 80 et 200°C	46
Tableau 2.2	Valeurs du pouvoir séparateur et de variation relative des grandeurs caractéristiques	47
Tableau 2.3	Données expérimentales des fractions pétrolières issues des bruts BA1 et BA2	49
Tableau 2.4	Valeurs des constantes a_j et b_j	50
Tableau 2.5	Valeurs des constantes A_j , a , b et c	50
Tableau 2.6	Valeurs des grandeurs statistiques ΔX et r relatives aux constantes a_j , b_j , A_j , a , b , c	51
Tableau 3.1	Valeurs des grandeurs statistiques ΔX et r relatives aux constantes A_j , B_j , C_j et D_j	57
Tableau 3.2	Valeurs des grandeurs statistiques pour différentes méthodes empiriques	60
Tableau 3.3	Classification Quantitative des Hydrocarbures Purs	70
Tableau 3.4	Composition des fractions pétrolières du brut BA1 par le modèle proposé (méthode (C))	71
Tableau 3.5	Composition des fractions pétrolières par différentes méthodes empiriques	72
Tableau 3.6	Valeurs des constantes A , B , C , a , b et c pour la prédiction de la masse moléculaire	74
Tableau 3.7	Masse moléculaire des fractions pétrolières par différentes méthodes empiriques	74
Tableau 4.1	Rendements massiques des coupes larges des bruts AL1, AL2, AL3 et ARL	90
Tableau 4.2	Composition chimique des coupes larges des bruts AL1, AL2, AL3 et ARL	91

TABLE DES MATIERES

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX	6
INTRODUCTION	9
1. CARACTERISATION DES PETROLES BRUTS	13
1.1. Composition des pétroles bruts	13
1.2. Classification des pétroles bruts	15
1.3. Analyse des pétroles bruts	17
1.4. Les grandeurs caractéristiques des produits pétroliers	22
1.5. Méthodes déterminant la composition des produits pétroliers	27
2. ETUDE COMPARATIVE DES GRANDEURS CARACTERISTIQUES	43
2.1. Introduction	43
2.2. Critères de séparation	43
2.3. Critères statistiques de choix	48
2.4. Conclusion	52
3. ETABLISSEMENT DES CORRELATIONS DONNANT LA COMPOSITION DES FRACTIONS PETROLIERES	53
3.1. Introduction	53
3.2. Corrélations du type (A)	53
3.3. Corrélations du type (B)	57
3.4. Corrélations du type (C)	65
4. APPLICATION A LA CARACTERISATION QUANTITATIVE DE LA NATURE CHIMIQUE T DES PETROLES BRUTS	78
4.1. Introduction	78
4.2. Comparaison entre les différentes méthodes proposées	78
4.3. Simulation de la distillation TBP par la nature chimique des fractions distillées	82
4.4. Application à la caractérisation des coupes larges	90
4.5. Conclusion	95
CONCLUSION GENERALE	96
APPENDICES	98
A. Liste des symboles et des abréviations	98
B. Conditions opératoires de la CPG et propriétés physiques des hydrocarbures purs	100
C. Principales formules et corrélations utilisées	101
D. Données expérimentales sur la composition des fractions pétrolières	102
E. Données expérimentales sur les propriétés des fractions pétrolières issues de la distillation TBP.	105
REFERENCES	109

INTRODUCTION

Le pétrole est la principale source d'énergie dans la plupart des pays du monde. Les combustibles tirés du pétrole sont utilisés dans les transports terrestres, aériens et maritimes, et par les propulseurs des fusées spatiales. Ils fournissent l'énergie électrique dans les centrales thermiques. Mais il est plus raisonnable d'utiliser le pétrole en tant que matière première dans l'industrie chimique pour la production des plastiques, caoutchoucs, fibres artificielles, agents tensioactifs, engrais, pesticides et même protides [1].

De nos jours le pétrole est la source d'énergie la plus importante par rapport aux autres sources d'énergie et indispensable à notre civilisation plus que n'importe quel autre produit pris séparément. Voilà pourquoi il fait l'objet d'une concurrence acharnée entre les plus grands trusts capitalistes, concurrence qui engendre souvent des conflits internationaux et des guerres. On commence à se rendre compte du fait que les réserves de pétrole sont épuisables et que par conséquent il faut l'utiliser d'une manière plus économique et rationnelle. Plusieurs pays industriels freinent l'accroissement de leur production de pétrole, alors que, l'utilisation du pétrole en tant que source de matière première connaît une croissance accélérée [1].

L'intérêt accru que le pétrole suscite en sa qualité de source de matière première pour la synthèse organique est à l'origine d'une étude approfondie de sa composition et de ses propriétés et de la mise au point de différents procédés de traitement.

L'étude des hydrocarbures nécessite l'application de méthodes physico-chimiques récentes. Son but consiste à réaliser à la fois leurs caractérisations et leurs classifications, et tout en déterminant les modalités éventuelles de son traitement.

Les quatre dernières décennies sont caractérisées par la capitalisation d'importantes données sur la composition des pétroles et des fractions étroites isolées. Les fractions légères (fractions essences) sont étudiées de façon très détaillée, jusqu'aux composés individuels.

Actuellement, les programmes étendus de l'étude du pétrole des nouveaux gisements prévoient, en plus de l'examen des propriétés physico-chimiques habituelles du pétrole et de ses fractions (propriétés qui déterminent la teneur potentielle en produits commerciaux), l'analyse de la composition structurale de groupe des fractions et le dosage des paraffines.

On connaît d'une manière relativement précise les hydrocarbures entrant dans la composition des fractions moyennes de distillation et des fractions des huiles de lubrification, ainsi que les composés hétéroatomiques faisant partie des fractions du carburant et, en partie, de celles des huiles lubrifiantes. L'étude de la partie la plus complexe du pétrole (fractions plus lourdes) connaît également des progrès considérables.

Tout cela a permis de bien approfondir la connaissance des fondements thermodynamiques et cinétiques des différents procédés de raffinage du pétrole en vue de l'obtention des fractions pétrolières et de combustibles. Cette connaissance profonde va servir, à son tour, comme base de départ pour créer de nouveaux procédés de raffinage et de modifier les anciens, pour améliorer la qualité des produits finis.

Ainsi, la connaissance des éléments constituant le pétrole s'impose pour une meilleure caractérisation des coupes pétrolières, pour savoir choisir le procédé de traitement approprié et pour établir le bilan matière et énergétique des procédés. Souvent, dans la pratique industrielle, une analyse aussi détaillée n'est pas nécessaire, il suffit de connaître la quantité totale d'hydrocarbures de chaque classe d'hydrocarbures, tout en conservant la fiabilité, la rapidité, la facilité ou la simplicité lors de son application.

La distillation TBP a pour but de séparer les divers hydrocarbures constituant le pétrole brut. Actuellement la simulation complète de cette distillation ne peut se réaliser que par des courbes donnant soit l'évolution des rendements des fractions distillées, soit l'évolution de quelques propriétés physiques de ces fractions en fonction de la température de distillation. Pour le moment la simulation de la nature chimique des fractions pétrolières distillées par TBP ne peut se réaliser que partiellement.

Il existe de nombreuses méthodes permettant la caractérisation chimique des fractions pétrolières, toute fois ces méthodes présentent quelques inconvénients. A ce titre la spectrographie et la chromatographie sont des méthodes précises et fiables, mais coûteuses et longues. Pour l'analyse chimique global des fractions pétrolières, les raffineurs utilisent souvent des méthodes basées sur un calcul empirique sont utilisées en question. Ces méthodes nécessitant généralement la connaissance de trois propriétés physiques. Les principales propriétés sont : la température d'ébullition moyenne (T_b), la densité (d), l'indice de (d , n , v), réfraction (n), le rapport massique carbone sur hydrogène (CH), le point d'aniline (PA), la masse moléculaire (M) et la viscosité (v).

Les principales méthodes empiriques sont : la méthode de Van Ness et Van Westen [2] qui nécessite l'utilisation des propriétés (n , d , M) ; les équations de Robert [3, 4] qui remplace la masse moléculaire utilisée dans la méthode précédente par le point d'aniline ;

les corrélations de Riazi-Daubert [5, 6] utilisant plusieurs types de combinaisons : (d, n, v), (d, n, M), (d, n, CH), (n, M, CH) et enfin les corrélations d'El-Hadi et Chitour [7] nécessitant l'utilisation des combinaisons : (Tb, d, CH), (Tb, n, M), (Tb, n, CH). Ces méthodes présentent beaucoup d'inconvénients : elles ne sont pas précises, elles sont limitées par leur intervalle de validité et leurs domaines d'application et, ce ci pour les raisons suivantes :

- Dans le domaine des essences (80 - 200°C) les points d'aniline des paraffines et des naphènes sont très différents et permet être utilisés pour doser ces types d'hydrocarbures, les écarts entre les points d'aniline des paraffines et des naphènes monocycliques dans l'intervalle (200 - 300°C) sont beaucoup plus faibles, les pourcentages déterminés par cette méthode ne sont que très approximatifs. D'ailleurs, il est difficile de choisir un point d'aniline moyen pour les naphènes, car on manque de données sur les valeurs des points d'aniline des naphènes supérieurs. Par conséquent, il n'est pas recommandé d'appliquer la méthode (n-d-PA) pour la caractérisation chimique des fractions supérieurs.

- La détermination de la masse molaire est réalisée souvent par cryoscopie et ébullioscopie, ces méthodes exigent beaucoup de manipulations et un temps relativement long. Par ailleurs, la détermination du poids moléculaire peut être réalisée par l'utilisation des équations empiriques ou de graphes ; aussi il est à signaler que l'application de ces méthodes ne peuvent être vérifier que pour les corps purs, alors que pour une fraction pétrolière, ces corrélations ne sont pas représentatives, car la masse molaire ne peut être déterminée avec précision qu'après l'identification de tous les constituants de cette fraction. Ces insuffisances sont à l'origine de précision réduite des méthodes utilisant cette propriété, telles que : les corrélations de Riazi-Daubert, d'El Hadi-Chitour et la méthode (n-d-M).

- La viscosité est une propriété très sensible aux variations de la température, elle est difficilement mesurée pour les fractions légères. Pour les fractions lourdes, il est nécessaire de mesurer cette propriété à différentes températures. Ces difficultés empêchent les raffineurs d'utiliser les corrélations empiriques utilisant la viscosité (corrélations de Riazi-Daubert).

- Les corrélations de Riazi-Daubert et El Hadi-Chitour utilisent deux types d'équations ont pour inconvénient la discontinuité lors du passage d'un domaine d'application à un autre.

Pour améliorer les méthodes empiriques existantes, notre objectif est de réaliser une étude originale et rationnelle des principales grandeurs caractéristiques. Cette étude a pour but d'établir d'une part de nouveaux critères de comparaison entre les différentes grandeurs, permettant de procéder à la classification de ces grandeurs, en vu de proposer de nouveaux facteurs susceptibles de mieux caractériser chimiquement les fractions pétrolières ; et d'autre part de proposer de nouvelles corrélations empiriques pour la prédiction de la composition

chimique en différentes familles de n'importe fraction pétrolière extraite d'un pétrole brut donné, en utilisant deux méthodes : la première méthode est basée sur l'utilisation des données expérimentales tirées des différentes sources bibliographiques et d'appliquer la régression bilinéaire de la composition en telle ou telle famille sur deux grandeurs caractéristiques ; la deuxième est basée sur l'utilisation des données spécifiques aux hydrocarbures purs et d'appliquer la méthode de la résolution simultanée d'un système de trois équations à trois inconnus. Ceci permettra de simuler qualitativement et quantitativement toutes les fractions pétrolières issues d'une distillation TBP d'un brut quelconque, par un mélange d'hydrocarbures paraffiniques, naphthéniques et aromatiques ; à partir des propriétés telles que : la température d'ébullition (T_b), la densité (d), l'indice de réfraction (n) et enfin le rapport massique carbone sur hydrogène (CH). Toutes ces propriétés, sont accessibles par l'expérience et sont généralement déterminées avec précision par des méthodes directes, simples et normalisées.

CHAPITRE 1 CARACTERISATION DES PETROLES BRUTS

1.1. Composition des pétroles bruts

Le pétrole est un mélange extrêmement complexe constitué essentiellement par les hydrocarbures de la famille des paraffines, naphènes et aromatiques ; le pétrole contient aussi de faibles quantités de composés soufrés, oxygénés et azotés. La composition élémentaire des bruts se situe dans les limites suivantes : carbone : 84 à 87 % ; hydrogène : 11 à 14 % ; soufre : 0 à 5 % ; azote : 0 à 1 % et oxygène : 0 à 1 %. Par ailleurs, certaines molécules parmi les quelques centaines de milliers de molécules différentes existantes dans le pétrole brut ont été isolées et identifiées [8].

1.1.1. Les paraffines

Les paraffines de formule générale C_uH_{2u+2} , sont des corps gazeux, liquides ou solides. Les composées gazeux comportent dans leur chaîne 1 à 4 atomes de carbone ($C_1 - C_4$), les composées liquides renfermant entre 5 et 15 carbones ($C_5 - C_{15}$) et les composées solides comportant dans leur chaîne plus de 15 atomes de carbone dans les conditions ordinaires. Les paraffines normales comportant entre 1 et 70 atomes de carbones ont été isolées ou identifiées dans le pétrole. Pour un nombre u donné d'atomes de carbone, les paraffines normales sont les hydrocarbures les plus abondants en poids dans les fractions essence, kérosène et gasoil léger [9, 10]. En revanche, les paraffines ramifiées (iso paraffines) sont beaucoup plus difficiles à identifier et à isoler en raison du nombre des isomères qui devient très important dès que la masse moléculaire augmente. Cependant, on a pu isoler des pétroles bruts, toutes les paraffines ramifiées jusqu'en C_8 , au-delà, on a identifié certaines iso paraffines.

1.1.2. Les naphènes

Les naphènes sont des hydrocarbures saturés comportant un ou plusieurs cycles de formule générale $C_uH_{2u+2-2R_n}$ (R_n étant le nombre de cycles naphéniques). Les monocycles penta et hexagonaux (C_uH_{2u}) sont les plus stables et prédominent dans les

pétroles ; les fractions supérieures renferment également des hydrocarbures di et tricycliques de structures différentes (C_uH_{2u-2} , C_uH_{2u-4}), généralement à 2 carbones communs. Thermodynamiquement, les cyclanes monocycliques à longue chaîne alkyle latérale sont moins stables que ceux qui portent deux ou trois radicaux plus courts [11] et commencent à disparaître à partir de 400°C ($u > 24$ et $R_n = 1$). Les dicycliques se trouvent dans les fractions distillant entre 160 et 500°C , devenant beaucoup moins abondants au-dessus de 400°C . Les cyclanes tricycliques sont caractéristiques des fractions bouillantes au-dessus de 400°C .

1.1.3. Les aromatiques

Les hydrocarbures aromatiques, homologues supérieurs du benzène, ont pour formule $C_uH_{2u-6R_a}$ (R_a étant le nombre de cycles aromatiques). Tous les alkylbenzènes possibles jusqu'en C_9 ont été identifiés dans les fractions essences. Les arènes majoritaires sont le toluène, le m-xylène et le pseudocumène (triméthyl-1,2,4 benzène). Le plus souvent, la teneur des fractions essences en isomères aromatiques monocycliques (C_uH_{2u-6}) individuels augmente progressivement avec l'accroissement du nombre de substituant liés au noyau. Les proportions des monoalkylbenzènes individuels diminuent parallèlement à l'allongement de la chaîne alkyle [12].

Dans les fractions lampant et gasoil léger, on a identifié des homologues du naphthalène (C_uH_{2u-12}) et du diphényle. Le naphthalène est beaucoup plus rare dans les pétroles que ses dérivés méthylés. Ce fait confirme la règle générale : “les premiers termes d’une série homologue sont toujours moins abondants dans les pétroles que les homologues supérieurs”. Les pétroles renferment sensiblement moins de dérivés du diphényle que d’hydrocarbures naphthaléniques.

Les fractions pétrolières supérieures, gasoil lourd et huiles de base contiennent également les arènes polycycliques : tricycliques (C_uH_{2u-18}) et tétracycliques (C_uH_{2u-24}). Les homologues du phénanthrène sont présents dans les pétroles en quantités beaucoup plus importantes que les dérivés de l’anthracène [13, 14]. On estime que le rapport molaire phénanthrène / anthracène dans les bruts, n’est que de l’ordre $99.5 / 0.5$ [11]. D’autres travaux [1] ont rapporté la présence d’arènes polycycliques (7 noyaux benzéniques) dans les distillats lourds.

La plupart des analyses montrent que les arènes monocycliques prédominent sur les di et polycycliques non seulement dans les fractions essence et lampant, mais aussi, généralement, dans le gasoil et les huiles lubrifiantes [1].

1.2. Classification des pétroles bruts

Les pétroles des gisements et même des puits présentent des différences quant à leurs propriétés physiques et chimiques. C'est cette différence qui prédétermine l'orientation de la transformation d'un pétrole et la qualité des produits finis. Le choix de la transformation optimale d'un pétrole donné peut être guidé, dans une certaine mesure, par la classification des pétroles reflétant leur nature chimique. A partir des particularités d'une catégorie de pétrole, on peut décider de la substitution d'une matière première d'un procédé industriel donné par un autre brut [1].

1.2.1. Classifications scientifiques

A l'époque où l'industrie pétrolière n'était qu'à ses débuts, l'indice déterminant pour la qualité d'un pétrole était sa densité. Les pétroles étaient divisés selon les valeurs de la densité spécifique à 15/15°C, en légers (< 0.828), plus lourds ou moyens (0.828 - 0.884) et lourds (> 0.884). Les bruts légers renferment une proportion plus élevée de fractions essence, relativement peu de résines et de soufre. Ils servent à fabriquer les huiles de lubrification de haute qualité. La production de lubrifiants se fait à partir des bruts lourds riches en résines. Les bruts lourds sont aussi la meilleure source des bitumes. Cette classification basée sur la densité est toute conventionnelle : dans de nombreux cas les corrélations mentionnées ne sont pas vérifiées.

Une caractérisation plus précise des pétroles est fournie par la classification chimique de l'US Bureau of Mines [1] dont le principe est basé sur une corrélation entre la densité et la nature des hydrocarbures composant le pétrole. On mesure la densité de la fraction distillant sous pression atmosphérique entre 250 et 275°C (fraction caractéristique de la partie légère du pétrole) et la densité de la fraction distillant sous pression résiduelle de 5.3 kPa entre 275 et 300°C (fraction caractéristique de la partie lourde du pétrole), les deux valeurs vont permettre de classer la fraction pétrolière étudiée comme indiqué dans le tableau 1.1 [1].

Tableau 1.1 : Normes pour la classification des pétroles de l'US Bureau of Mines.

Fraction	Densité spécifique à 15/15°C des fractions pétrolières		
	Base paraffinique	Base mixte	Base naphthénique
250 – 275°C (sous pression atmosphérique)	< 0.8251	0.8251– 0.8597	> 0.8597
275 – 300°C (sous 3.5 kPa)	< 0.8762	0.8762 – 0.9334	> 0.9334

Ensuite, et à partir de ces données, on peut attribuer à chaque pétrole sa classe correspondante (Tableau 1.2) [1]. Cependant, cette classification présente deux inconvénients, à savoir une limite conventionnelle de fractions caractéristiques et une mauvaise désignation de la composition réelle des pétroles.

Tableau 1.2 : Classification chimique des pétroles proposée par l'US Bureau of Mines

N°	Base de la partie légère	Base de la partie lourde	Base (Classe) du pétrole
1	Paraffinique	Paraffinique	Paraffinique
2	Paraffinique	Mixte	Paraffinique-Mixte
3	Mixte	Paraffinique	Mixte-Paraffinique
4	Mixte	Mixte	Mixte
5	Mixte	Naphténique	Mixte-Naphténique
6	Naphténique	Mixte	Naphténique-Mixte
7	Naphténique	Naphténique	Naphténique

Par ailleurs, certaines études récentes sur la constitution des bruts ont montré qu'il n'était pas toujours possible de représenter la constitution d'une fraction sélectionnée dans les intervalles de température : (250 - 275°C) ; (275 - 300°C) ou (200 - 300°C). Pour ce genre d'analyse, on recommande d'effectuer une caractérisation totale de brut.

Pour classer un brut donné, il est nécessaire de connaître les compositions X_j en % massiques prépondérantes de ce brut en différentes classes d'hydrocarbures. A partir de cette classification, on distingue les pétroles paraffiniques, paraffino-naphténiques, naphténiques, paraffino-naphténo-aromatiques, naphténo-aromatiques. En se basant, sur ce qui précède, nous proposons la classification suivante (Tableau 1.3).

Tableau 1.3 : Classification qualitative et quantitative des pétroles bruts.

N°	Classe du pétrole	Composition du brut, X_j en (%mass.)
1	Paraffinique	$X_P > (X_N + X_A)$ ou $X_P > 50\%$
2	Paraffino-Naphténique	$X_P \approx X_N > X_A$
3	Naphténique	$X_N > (X_P + X_A)$ ou $X_N > 50\%$
4	Paraffino-Naphténo-Aromatique	$X_P \approx X_N \approx X_A$
5	Naphténo-Aromatique	$X_N \approx X_A > X_P$
6	Aromatique	$X_A > (X_P + X_N)$ ou $X_A > 50\%$

1.2.2. Classification technologique [1]

Les pétroles sont subdivisés en classes (S_1, S_2, S_3) : selon la teneur en soufre du brut, de l'essence, du carburacteur et de l'huile diesel ; en types (T_1, T_2, T_3) : selon le rendement en fractions distillant au-dessous de 350°C ; en groupes (M_1, M_2, M_3, M_4) : selon la teneur potentielle en huiles de base (de distillation et de résidu) ; en sous-groupes (N_1, N_2) : selon l'indice de viscosité des huiles de base et enfin en espèces (P_1, P_2, P_3) : d'après la teneur en paraffines (les hydrocarbures solides contenus dans le pétrole et les produits dérivés du pétrole). Cette classification nous permettra d'associer à chaque type de pétrole cinq paramètres et le pétrole sera caractérisé par la désignation : $S_i T_j M_k N_l P_m$. Cette classification est importante au point de vue technologique ; mais elle a l'inconvénient d'être relativement compliquée, car elle néglige plusieurs autres paramètres physico-chimiques plus importants, tels que : la masse moléculaire, le pouvoir calorifique, etc.

1.2.3. Classification commerciale

Ce type de classifications est basé sur l'évaluation qualitative et quantitative des produits pétroliers rencontrés sur le marché (dérivés du pétrole brut). Ces produits doivent donner le maximum de satisfaction à l'utilisateur. Dans un premier temps, nous classons ces produits par leurs intervalles de distillation et leurs rendements massiques ou volumiques. Mais pour satisfaire les exigences de l'utilisateur, ces produits doivent être caractérisés par certaines propriétés physico-chimiques, appréciées par un appareillage et des méthodes conventionnelles. Citons, au passage une liste des principales coupes pétrolières, extraite par distillation atmosphérique et classées par leurs points initial et final [11] : les gaz (T_b inférieure à 25°C) ; l'essence ($25 - 150^\circ\text{C}$) ; le kérosène ($150 - 240^\circ\text{C}$) ; le gasoil léger ($240 - 320^\circ\text{C}$) et le gasoil lourd ($320 - 365^\circ\text{C}$).

1.3. Analyse des pétroles bruts

Lors de la découverte d'un nouveau gisement de pétrole brut, on procède à une série d'analyses qui ont pour but d'évaluer la composition du produit et de fixer les rendements en certaines fractions.

Vu la complexité de la composition du pétrole brut et ses dérivés ; l'analyse complète (par composés individuels) serait longue et difficile, d'ailleurs elle serait la plupart du temps inutile, car il est extrêmement rare que nous ayons besoins de savoir quelle est la nature et la proportion de chacun des composants du mélange. Par contre, nous devons nous assurer que

le dérivé en question a des caractéristiques qui conviennent bien à tous les emplois qu'il pourrait recevoir.

Dans les calculs technologiques, lorsqu'il s'agit de déterminer la qualité de la matière de départ, des produits du raffinage et de la pétrochimie, on recourt donc souvent aux résultats de l'analyse technique ou industrielle. Cette dernière consiste à déterminer certaines propriétés physico-chimiques et caractéristiques d'utilisation des produits pétroliers. On le soumet donc à une série d'analyses normalisées, qui permettent de voir si ce dérivé satisfait aux spécifications qui ont été fixées pour lui, justement par référence à ces essais standard et en fonction de ses utilisations prévues. L'analyse d'un produit pétrolier doit permettre d'associer un nombre à chacune des caractéristiques déterminées. La valeur du nombre trouvé dépend de la composition des produits analysés, et dans une grande mesure de la façon dont il a été déterminé. Ceci nous montre la nécessité absolue de préciser tous les détails du matériel et du mode opératoire employé pour chacun des analyses qui déterminent les caractéristiques.

1.3.1. Caractérisation physico-chimique du brut

Les principales caractéristiques d'un pétrole brut sont [15] : la densité à 15°C en g/cm³; la densité en degré API ($^{\circ}\text{API} = 141.5 / (\text{Densité spécifique à } 60/60^{\circ}\text{F}) - 131.5$) ; la viscosité à 20°C en mm²/seconde ; la viscosité à 30°C en mm²/seconde ; le point d'écoulement en °C ; l'acidité en mg(KOH)/g ; le résidu de carbone Conradson en (%mass.) ; la teneur en asphaltènes, en (%mass.) ; la teneur en mg/g des éléments minéraux (vanadium, nickel, sodium, molybdène) ; la teneur en sulfure d'hydrogène en ppm ; la teneur en sel (NaCl), en (%mass.) ; la teneur en eau, en (%mass.) et enfin la teneur en (%mass.) des hydrocarbures légers (méthane, éthane, propane, isobutane, n-butane, total de C₁ à C₄, isopentane et n-pentane).

1.3.2. Distillation fractionnée du pétrole brut

La distillation fractionnée a pour but de séparer les divers hydrocarbures constituant le pétrole brut en fonction de leur température d'ébullition. A cet effet, on utilise une colonne de distillation en discontinu pouvant traiter un volume donné de brut. Cette colonne à garnissage équivaut en générale à environ dix plateaux théoriques et doit fonctionner avec un taux de reflux variable suivant le degré de séparation désiré (généralement il est de l'ordre de 5) [16, 17].

1.3.2.1. Description de l'appareillage

L'appareillage choisi est celui que nous utilisons dans les laboratoires pour établir avec précision la courbe de distillation des pétroles bruts (cette courbe porte le nom de True Boiling Point curve (TBP)). La haute sélectivité de l'appareil permet d'obtenir en tête les constituants purs du pétrole brut ayant la même température d'ébullition (figure 1.1 [16]).

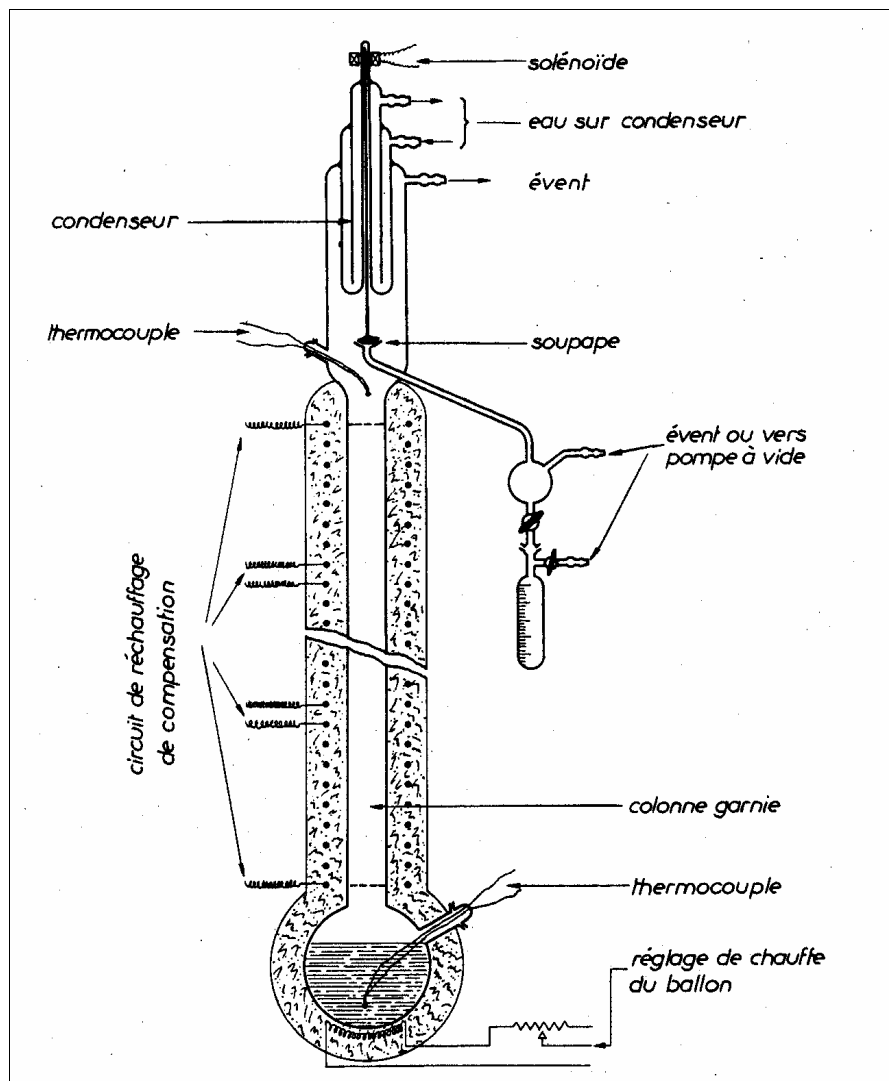


Figure 1.1 : Schéma d'un appareil de distillation TBP.

L'ensemble de l'installation présenté sur la figure 1.1, comporte un bouilleur équipé d'un chauffage électrique et une prise de température, une colonne à garnissage munie d'un système de réchauffage pour compenser les pertes thermiques, enfin un condenseur et un système de reflux en tête avec prise de température. Le système de condensation est refroidi par l'eau et nous recevons les distillats dans des éprouvettes graduées. Un dispositif permettant de faire le vide dans l'ensemble de l'appareillage est installé d'avance et nous le mettrons en route quand nous en aurons besoin. Cette distillation a été faite au niveau du CRD de Boumerdès.

1.3.2.2. Déroulement de la distillation TBP

A partir d'un échantillon de 100 litres de pétrole brut, on recueillera en tête des fractions de 1 litre, soit $1/100^{\text{ème}}$, et on notera les températures initiale et finale de passage de chacune des fractions, soit t_i et t_f . Puisque l'intervalle de distillation de ces fractions $1/100$ est très étroit (inférieur à 10°C); nous pouvons utiliser la température moyenne d'ébullition : $T_{b_{\text{moy}}} = t_{50} = (t_i + t_f) / 2$, c'est-à-dire on admet l'additivité de la température d'ébullition.

Au début de la distillation TBP, les gaz dissous dans le pétrole brut sortent les premiers non condensés ; ils sont recueillis pour être ensuite fractionnés à basse température et soumis à des analyses soit par chromatographie, soit encore par des méthodes spectrographiques. D'autre part, il est difficile de dépasser la température de 250°C au sommet de la colonne, car la température correspondante dans le ballon est voisine de 400°C à pression atmosphérique et il y a des risques d'altération du résidu par craquage, ce qui modifierait la composition des fractions lourdes. Il faut alors avoir recours à la distillation sous vide. On reprend le résidu atmosphérique sous une pression de 50 à 100 mm de mercure et on le distille à nouveau jusqu'à ce que la température dans le ballon atteigne 350 à 400°C . Si le résidu obtenu est encore relativement important (supérieur à 30%), on tente alors une troisième étape de distillation sous un vide poussé de quelques millimètres de mercure, dans un appareillage simplifié ne comportant qu'un ou deux plateaux théoriques. Il reste donc finalement dans le dernier bouilleur sous vide un résidu épais et visqueux, plus ou moins important selon le brut. Ces premiers renseignements permettent de tracer plusieurs types de courbes relatives à la distillation TBP, caractérisant les rendements en différentes coupes et la nature chimique des fractions distillées [16].

1.3.2.3. Analyse des fractions distillées

Le travail d'analyse réalisé précédemment, peut être amélioré. En effet, par distillation TBP on a classé les hydrocarbures en fonction de leur température d'ébullition. On peut maintenant dans chaque fraction 1/100^{ème} faire les analyses physico-chimiques nécessaires par les différentes normes d'analyse. Nous pouvons également faire l'analyse, par des méthodes empiriques fiables, ce qui permet d'estimer les propriétés physico-chimiques et la composition de chaque fraction.

De plus, si les propriétés physico-chimiques des fractions étaient additives linéairement en volume, en poids ou en molécules, il suffit de mesurer ces propriétés pour chaque fraction et ensuite par le calcul, on pourrait obtenir la valeur de ces propriétés pour des coupes plus larges, sommes de plusieurs fractions. Cette règle peut être appliquée sur les propriétés: densité, teneur en soufre, paraffines, naphthènes, aromatiques, etc. Ainsi, en cumulant les fractions légères, on reconstitue les essences et, en ajoutant au dernier résidu les fractions les plus lourdes adjacentes, on obtient des fuel-oils. De même, le regroupement des fractions intermédiaires permet de fabriquer des distillats intermédiaires, tels que le kérosène ou le gasoil.

De même que l'essai de distillation se traduit graphiquement par une courbe. Les résultats d'analyse précédents ont intérêt à être exploités sous forme de courbes qui assurent ainsi la continuité des propriétés et permettent une utilisation plus rationnelle. Cette représentation graphique facilite l'estimation des rendements, propriétés physiques et la prédiction de la nature chimique des coupes pétrolières étroites ou larges.

1.3.2.4. Estimation des rendements

Le principal traitement subi par le pétrole brut en raffinerie est une distillation sous pression atmosphérique qui classe les hydrocarbures en fonction de leur point d'ébullition et permet ainsi d'obtenir une série de coupes ou fractions (gaz, essence, kérosène, gasoil et résidu). Ces produits sont sélectionnés pour satisfaire essentiellement les spécifications de distillation. Les caractéristiques des coupes obtenues par ce fractionnement, vont soit satisfaire les autres spécifications et le produit peut être considéré comme commercial, soit ne pas satisfaire et la fraction n'est qu'un produit intermédiaire qui devra subir des transformations ultérieures qui, elles-mêmes, exigent souvent des spécifications de composition. Quelle que soit la destination de ces coupes, les analyses du pétrole brut et leurs traductions graphiques permettent d'estimer directement les rendements avec une excellente

précision, c'est-à-dire que la distillation TBP du laboratoire fournit des renseignements qui sont extrapolables aux unités industrielles de distillation.

1.3.2.5. Estimation de la nature chimique

Mis à part les essences, dont on détermine la teneur en paraffines, naphènes et aromatiques, on constate que pour les fractions plus lourdes on doit les caractériser par certaines de leurs propriétés recherchées dans les applications auxquelles on les destine (point de fumée en relation avec la teneur en aromatiques, point de cristallisation liée à la teneur en paraffines normales, point d'écoulement, etc.). Actuellement, les moyens utilisés pour l'exploitation des données de la TBP, pour la prédiction de la composition chimique des fractions distillées, sont très limités. Pratiquement, le seul moyen utilisé pour le moment, c'est le calcul de la constante K_{uop} , défini par l'équation (1). L'utilisation de ce facteur est justifiée pour les hydrocarbures purs, à titre d'exemple : $K_{uop}(\text{benzène}) = 9.78$; $K_{uop}(\text{cyclohexane}) = 11.04$; $K_{uop}(\text{n-hexane}) = 12.90$. Par contre, pour les fractions pétrolières ; c'est-à-dire pour les mélanges d'hydrocarbures purs, nous remarquons que les naphènes ayant des propriétés intermédiaires entre les aromatiques et les paraffines, le calcul de ce facteur laisse donc un doute lorsque l'on a affaire au cas particulier d'un mélange ne contenant que des paraffines et des aromatiques. Le seul avantage pour ce facteur, c'est qu'on peut le déterminer pour toutes les fractions issues de la distillation TBP.

1.4. Les grandeurs caractéristiques des produits pétroliers

Depuis longtemps, et dans le but de caractériser les produits pétroliers du point de vue composition chimique, plusieurs facteurs empiriques ont été proposés par différents chercheurs. Ces facteurs sont des fonctions mathématiques à une, deux ou trois variables ; et chaque variable représente une propriété physique telles que : densité, température d'ébullition, indice de réfraction, masse moléculaire, viscosité, etc. L'importance de l'utilisation de ces grandeurs est du fait que pratiquement toutes ces dernières sont des propriétés additives pour les hydrocarbures purs.

Mis à part le rapport massique carbone sur hydrogène CH, tous les facteurs que nous venons de décrire, sont des grandeurs empiriques, leur détermination se fait indirectement. Ces facteurs peuvent être introduits dans des corrélations donnant les propriétés physiques ou la composition chimique des fractions pétrolières. Citons dans notre étude les principaux facteurs caractéristiques.

Pour les grandeurs considérées, nous utilisons les notations suivantes :

- T_b : la température d'ébullition moyenne
 s : la densité spécifique à 60/60°F
 d : la densité à 20°C par rapport à l'eau à 4°C, en g/cm³
 n : l'indice de réfraction à 20°C
 M : la masse moléculaire
 v₁, v₂ : les viscosités cinématiques en Cst, respectivement à 100 et 210°F
 V₁, V₂ : les viscosités en SSU (Saybolt Universal Viscosity), respectivement à 100 et 210°F

1.4.1 Le facteur de caractérisation K_{uop}

Watson et Nelson de la société U.O.P. (Universal Oil Products), en 1933 [18] ont cherché à établir une relation mathématique simple entre la densité spécifique et la température d'ébullition pour obtenir des courbes se superposant au mieux sur celles des différentes familles, et ont proposé la formule suivante qui définit le facteur de caractérisation K_{uop} :

$$K_{uop} = (T_b(^{\circ}R))^{1/3}/s \quad (1)$$

La nature chimique d'un mélange d'hydrocarbures peut être repérée par la valeur du K_{uop} : paraffiniques purs normaux (K_{uop} = 13) ; paraffiniques purs iso (12 < K_{uop} < 13) ; naphthéniques purs (K_{uop} = 11) et aromatiques (K_{uop} = 10). Les bruts contiennent tous des hydrocarbures aromatiques, mais ceux-ci ne sont jamais dominants. Ce sont les structures paraffiniques et naphthéniques qui dominent, et en principe le K_{uop} des bruts est toujours situé entre 11 et 12.5, il est presque identique pour toutes les fractions d'un même pétrole brut.

1.4.2. L'indice de corrélation CI

Reprenant les idées de Watson et Nelson, le « Bureau of Mines », en 1940 [19] a cherché à établir une relation densité-température d'ébullition qui donne des courbes se superposant plus rigoureusement à celles des familles d'hydrocarbures et permet d'établir une échelle conventionnelle plus large : 0 - 100 ; la formule qui donne le CI fait intervenir la température d'ébullition exprimée en Kelvin :

$$CI = (48640 / T_b (K)) + 473.7s - 456.8 \quad (2)$$

L'indice de corrélation 0 correspond exactement aux hydrocarbures paraffiniques alors que les aromatiques lui donnent la valeur 100. La complexité de la relation, ainsi que le fait qu'elle n'apporte rien de plus que le K_{uop} , font que l'on continue à utiliser le facteur de caractérisation qui avait vu le jour quelques années plutôt.

1.4.3. L'intercepte de réfraction (La différence réfractométrique) Ri

L'intercepte de réfraction (Refractivity intercept) a été proposée en 1936 par Kurtz et Ward [20] et définie à partir de la formule :

$$Ri = n - d / 2 \quad (3)$$

L'intercepte de réfraction est égale à 1.046 pour les alcanes ; 1.052 pour les alcènes ; 1.040 pour les cycloalcanes et 1.063 pour les arènes.

1.4.4. La fonction viscosité-densité VGF

La VGF (Viscosity gravity function) est utilisé pour caractériser généralement les hydrocarbures légers et moyens ($M < 200$) ; elle est proposée par Riazi-Daubert, en 1980 [5], elle est donné par l'une des corrélations suivantes :

$$VGF = -1.816 + 3.484 s - 0.1156 \ln v_1 \quad (4)$$

$$VGF = -1.948 + 3.535 s - 0.1613 \ln v_2 \quad (5)$$

1.4.5. La constante viscosité-densité VGC

Le VGC (Viscosity gravity constante) est utilisé pour caractériser les hydrocarbures visqueux ($M > 200$), proposé par Hill et Coats en 1928 [21], il est donné par l'une des formules suivantes :

$$VGC = (10 s - 1.0752 \log (V_1 - 38)) / (10 - \log (V_1 - 38)) \quad (6)$$

$$VGC = (s - 0.24 - 0.022 \log (V_2 - 35.5)) / 0.755 \quad (7)$$

La nature paraffinique donne une VGC de l'ordre de 0.8, les naphènes donne 0.9 alors que pour les aromatiques elle atteint 1.

1.4.6. Le facteur de caractérisation de Huang I

Ce facteur a été proposé par Huang en 1977 [22] et dépend uniquement de l'indice de réfraction n : $I = (n^2 - 1) / (n^2 + 2)$ (8)

Ce facteur est utilisé pour la caractérisation des fractions pétrolières, mais il a été utilisé aussi avec succès dans les différentes corrélations donnant les propriétés physiques de ces fractions telle que la masse moléculaire, la viscosité [5], etc.

1.4.7. La réfraction spécifique R

Certaines autres caractéristiques sont dérivées de l'indice de réfraction dont, par exemple, la réfraction spécifique. Deux formules ont été proposées [23, 24] :

$$\text{- Formule de Gladstone-Dale : } R_1 = (n-1) / d \quad (9)$$

$$\text{- Formule de Lorenz-Lorentz : } R_2 = (n^2 - 1) / (n^2 + 2) d \quad (10)$$

1.4.8. La réfraction moléculaire R_M

Le produit de la réfraction spécifique par la masse moléculaire [1] est dit réfraction moléculaire. Cette grandeur est une quantité additive pour les corps individuels et elle est donnée par l'une des deux formules :

$$\text{- } R_{1M} = (n-1) M / d \quad (11)$$

$$\text{- } R_{2M} = (n^2 - 1) M / (n^2 + 2) d \quad (12)$$

1.4.9. Les grandeurs caractéristiques de Guilyazetdinov G et L

Ces facteurs ont été proposés par Guilyazetdinov [25, 26] en 1959 ; Le premier dépend de la masse moléculaire et la densité et le second dépend de la masse moléculaire et l'indice de réfraction. Les deux grandeurs sont additives et données par les formules :

$$\text{- } G = M (d - 0.8513) / d + 23.6 \quad (13)$$

$$\text{- } L = M (n - 1.4752) / n^2 + 4.51 \quad (14)$$

1.4.10. Le paramètre de Riazi-Daubert m

Ce paramètre a été proposé par Riazi-Daubert en 1986 [6], il est défini par l'équation :

$$m = M (n - 1.4752) \quad (15)$$

Le paramètre m permet de caractériser les hydrocarbures purs et les fractions pétrolières, puisqu'il peut séparer les hydrocarbures de différentes familles, ainsi que les différents types d'aromatiques.

1.4.11. Les fonctions d'El Hadi-Chitour Mn_f et Tn_f

El-Hadi et Chitour en 1995 [7] ont proposé deux nouvelles fonctions, proches du facteur de caractérisation K_{uop} pour améliorer les corrélations donnant la composition des fractions pétrolières : le Mn_f (la fonction masse moléculaire - indice de réfraction) et le Tn_f (la fonction température d'ébullition - indice de réfraction). Ces deux fonctions sont données par les équations :

$$- Mnf = (10 M)^{1/3} / (n - 1) \quad (16)$$

$$- Tnf = (Tb(\mathcal{R}))^{1/3} / (n - 1) \quad (17)$$

Les deux fonctions peuvent contribuer à la détermination de la composition chimique des fractions pétrolières : paraffines ($26 < Mnf < 35$ et $22 < Tnf < 23$) ; naphtènes ($22 < Mnf < 26$ et $20 < Tnf < 21.5$) et aromatiques ($18.5 < Mnf < 22$ et $17 < Tnf < 18.5$).

1.4.12. Le rapport massique carbone sur hydrogène CH

1.4.12.1. L'importance scientifique et technique du rapport CH

Les valeurs du rapport massique CH caractérisent un hydrocarbure au même titre que la densité. Les molécules paraffiniques ont un rapport CH faible alors que les aromatiques sont caractérisés par un CH élevé, car le carbone est fortement condensé.

La classification vue sous l'angle du rapport CH est particulièrement intéressante pour les phénomènes de combustion et pour l'estimation des quantités d'air nécessaires à la combustion. Le CH est un indice commode qui montre la quantité d'hydrogène à ajouter à la matière de départ du procédé d'hydrogénation pour obtenir les produits voulus. Le CH peut jouer aussi le rôle d'un facteur de caractérisation des coupes pétrolières [1] : pour l'essence ($5.56 < CH < 5.88$) ; pour le kérosène ($6.67 < CH < 7.69$) ; pour les fractions lourdes ($8.33 < CH < 11.11$). Ces variations sont en relation directe avec la composition chimique de la coupe pétrolière considérée. Contrairement aux grandeurs citées précédemment, le rapport massique CH a un sens physique, et on peut le déterminer d'une manière directe et précise, en utilisant l'analyse élémentaire d'une fraction pétrolière ou la CPG.

1.4.12.2. Détermination expérimentale du rapport massique carbone sur hydrogène CH

Généralement, le dosage du carbone et de l'hydrogène se fait par combustion continue de la masse organique pétrolière dans un courant d'oxygène jusqu'à l'obtention du gaz carbonique (CO_2) et de l'eau. Ces derniers sont captés, et l'on calcule d'après leur quantité la teneur en ces deux éléments, et par la suite le rapport CH [1] (Cette méthode sera mieux discutée lors de l'étude des méthodes expérimentales déterminant la composition chimique des fractions pétrolières ; et spécialement l'analyse élémentaire).

Nous pouvons également utiliser une autre méthode plus précise, basée sur l'analyse de la fraction pétrolière par CPG. Après l'identification des différents hydrocarbures purs $\text{C}_{ui}\text{H}_{wi}$; ainsi que leurs fractions massiques ω_i , nous appliquons la règle d'additivité pour la détermination de la fraction massique en hydrogène (x_H) :

$x_H = \sum \omega_i x_{Hi}$; avec : $x_{Hi} = w_i / (12 u_i + w_i)$. D'autre part on a : $CH_{exp} = x_C / x_H$ (x_C = la fraction massique en carbone) et $x_C + x_H = 1$, ce qui donne finalement :

$$CH_{exp} = (1 / x_H) - 1 \quad (18)$$

1.4.12.3. Détermination empirique du rapport massique carbone sur hydrogène CH

Une équation donnant le pourcentage massique en hydrogène (%H) [27] est adoptée à partir de la figure représentée par Watson, Nelson et Murphy [28] et utilisée ultérieurement par Hougen, Watson et Ragatz [29] et prend la forme finale :

$$\%H = -15.80 + 2.55312 K_{uop} - 0.0022248 Tb (^{\circ}F) \quad (19)$$

Par un raisonnement analogue que celui donnant CH_{exp} , nous pouvons écrire : $CH = (100 / \%H) - 1$, ce qui donne finalement :

$$CHI = 100 / (-14.77752642 + 2.55312 (Tb(^{\circ}R))^{1/3} / s - 0.0022248 Tb(^{\circ}R)) - 1 \quad (20)$$

Notons aussi qu'il existe aussi des normes [30] qui permettent de mesurer le pourcentage massique en hydrogène %H.

La quatrième méthode utilisée pour la détermination du rapport massique CH est basée sur l'application directe d'une corrélation établie par Riazi-Daubert [31] et qui donne directement le rapport CH (La température d'ébullition moyenne est donnée en °R) :

- Pour $70 < M < 300$ et $80 < Tb < 650^{\circ}F$:

$$CH2 = 17.220 \exp(0.00825 Tb + 16.94 s - 0.00694 Tb s) Tb^{-2.725} s^{-6.798} \quad (21)$$

- Pour $300 < M < 600$ et $650 < Tb < 1000^{\circ}F$:

$$CH2 = 3.408 10^{-22} \exp(0.004684 Tb + 103.12 I - 0.0152Tb I) Tb^{-0.786} I^{-21.567} \quad (22)$$

1.5. Méthodes déterminant la composition des produits pétroliers

Toutes les études réalisées sur les pétroles bruts ont prouvé la prédominance de trois grandes classes (groupes ou familles) d'hydrocarbures : paraffines, naphtènes et aromatiques. Plusieurs méthodes d'analyse donnent la possibilité de juger approximativement, de la structure des hydrocarbures faisant partie des fractions pétrolières légères, intermédiaires ou lourdes. Ces méthodes peuvent être classées en trois grandes catégories [1, 8] : expérimentales, mixtes et empiriques.

1.5.1. Méthodes expérimentales

Il est devenu possible depuis plus d'une quarantaine d'années de séparer les fractions étroites essence et même kérosène en hydrocarbures individuels. Cela se fait au moyen de la chromatographie gaz-liquide. Malgré la rapidité relative de l'analyse chromatographique, l'interprétation et le calcul des chromatogrammes de ces mélanges complexes présentent une tâche très laborieuse. Souvent dans la pratique industrielle, une analyse aussi détaillée n'est pas nécessaire, il suffit de connaître la quantité totale d'hydrocarbures de chaque classe. L'industrie pétrolière connaît depuis assez longtemps un certain nombre de méthodes qui permettent de déterminer la teneur en telles ou telles classes d'hydrocarbures (composition de groupe pour les essences et composition de groupe structurale pour les huiles et résidus). Ces méthodes peuvent être chimiques, physiques, physico-chimiques ou mixtes [32, 33, 34].

1.5.1.1. Méthodes chimiques

Les méthodes chimiques de séparation et d'identification des composants du pétrole et du gaz ont perdu beaucoup de leur importance avec l'avènement de la chromatographie et des autres méthodes physiques ou physico-chimiques. Mais il y a des cas où les méthodes chimiques constituent un complément indispensable dans quelques domaines, notamment dans celui de l'analyse élémentaire et le dosage des produits non hydrocarbonés. Les méthodes chimiques prévoient une action chimique du réactif sur les hydrocarbures d'une classe déterminée (arènes ou alcènes), dont la quantité est révélée par la variation du volume ou par la quantité des produits issus de la réaction [1].

1.5.1.1.1. L'analyse élémentaire

Dans l'analyse des produits pétroliers, les éléments les plus couramment déterminés sont le carbone, l'hydrogène, le soufre, l'azote et l'oxygène; généralement, ces déterminations sont effectuées à l'échelle micro ou semi-micro dans des laboratoires spécialement équipés. Le carbone et l'hydrogène sont dosés simultanément. Le produit à étudier est brûlé en atmosphère contrôlée dans des conditions déterminées et l'on dose le gaz carbonique et l'eau formée. Pour effectuer ce dosage la méthode la plus couramment employée est celle de Pregl, où l'on détermine les quantités de CO₂ et H₂O formées à partir de l'augmentation de poids d'adsorbants convenables. En utilisant des quantités de produit de l'ordre de 0.2 mg; la précision obtenue est $\pm 0.15\%$ pour le carbone et $\pm 0.06\%$ pour l'hydrogène. Le soufre total étant une caractéristique technique et commerciale très importante; sa détermination a fait l'objet de nombreux travaux. La méthode la plus

employée est la méthode de la lampe ; le produit est oxydé à l'état de H_2SO_4 par combustion avec de l'air purifié, de l'oxygène ou un mélange oxygène-oxyde de carbone. L'acide sulfurique formé est ensuite déterminé par acidimétrie pour les fortes teneurs ou par turbidimétrie. L'azote est dosé par la méthode de Dumas ou par celle de Kjeldahl. La méthode de Dumas est basée sur l'oxydation du produit pétrolier à l'aide d'un oxydant solide (oxyde cuivrique) dans le courant de CO_2 . Les oxydes d'azote formés au cours de la réaction sont réduits par le cuivre en azote qui est capté après absorption de CO_2 . En partant de son volume, on détermine la quantité d'azote dans le produit. Dans la méthode de Kjeldahl le produit pétrolier est oxydé par l'acide sulfurique concentré. Il se forme du sulfate d'ammonium, dont l'azote est isolé par traitement alcalin sous forme d'ammoniac, ce dernier étant capté par une solution titrée d'acide. Ordinairement, on détermine le pourcentage d'oxygène en soustrayant des 100% les pourcentages de tous les autres éléments.

1.5.1.1.2. Le dosage des hydrocarbures par les méthodes chimiques

C'est dans le domaine de l'analyse des hydrocarbures que les méthodes chimiques sont en plus nette régression. Ceci est vraisemblablement dû au fait que les différences des réactivités des différentes familles d'hydrocarbures disparaissent de plus en plus lorsque le poids moléculaire augmente ; en particulier, les chaînes latérales suffisamment longues et nombreuses peuvent masquer les propriétés du cycle. Les hydrocarbures aromatiques présentent cependant une réactivité chimique plus marquée que les autres hydrocarbures ; par suite, des méthodes chimiques : sulfonation, nitration, sels de mercure, etc., permettent de les séparer et même de les doser. De toutes ces méthodes, la sulfonation est la plus employée et, pour la réaliser, différentes techniques ont été proposées. Les différences entre ces méthodes portent sur la nature de l'acide employé, la température de la réaction, les volumes relatifs d'acide et de produit, le temps de contact et le mode opératoire [8].

La formation de produits d'addition de l'acide picrique avec les hydrocarbures dinucléaires est une réaction chimique très intéressante, quoique peu utilisée. Les complexes obtenus sont des produits cristallisés dont les points de fusion bien déterminés sont caractéristiques des hydrocarbures les ayant engendrés ; c'est ainsi qu'il est possible d'identifier à partir des picrates les 1,3 ; 1,6 et 1,7 diméthylnaphtalènes. Les réactivités chimiques des paraffines et des naphènes étant très voisines, il existe peu de méthodes chimiques permettant de déterminer ces deux types d'hydrocarbures dans leur mélange [35, 36, 37]. Les méthodes d'analyses directes font généralement l'objet de norme d'analyse [38].

1.5.1.2. Méthodes physiques

Ces méthodes sont basées sur l'utilisation des propriétés physiques et essentiellement les propriétés optiques (méthodes spectrographiques). Les méthodes spectrographiques occupent depuis plusieurs années une place prépondérante dans le domaine de l'analyse ; ainsi elles sont classées selon le type de spectres utilisés. Les principales méthodes sont : la spectrographie infrarouge [39, 40] ; la spectrométrie ultraviolette [41, 42] ; la spectrométrie de masse [43] ; la spectrométrie RMN [44, 45] ; la spectrographie de rayons X [46, 47] ; l'absorption des rayons bêta [48, 49] ; la polarographie [50, 51].

1.5.1.3. Méthodes physico-chimiques

Les méthodes physico-chimiques sont l'extraction et l'adsorption : l'extraction des arènes par le gaz sulfureux, par le sulfate de diméthyle, par l'aniline, etc., l'adsorption de ces hydrocarbures sur le silicagel [1]. Elles font aussi l'objet de normes d'analyse. Les méthodes de fractionnement précitées sont destinées non seulement à déterminer les quantités d'arènes, de cycloalcanes et d'alcanes dans un produit donné, mais aussi, peuvent être employées comme méthodes de dosage et c'est notamment le cas pour la chromatographie. En effet, cette technique permet de séparer qualitativement et, par la suite de doser les différentes familles d'hydrocarbures dans leurs mélanges [52].

1.5.1.4. Méthodes chromatographiques

La chromatographie est une méthode physico-chimique de séparation, basée sur la répartition des composants entre deux phases, une phase fixe et une autre mobile ; cette dernière traversant en continu la phase stationnaire. La chromatographie existe actuellement sous plusieurs formes classées d'après des indices divers. Suivant la nature des phénomènes qui déterminent la séparation, on distingue les chromatographies d'adsorption, de précipitation et de partage. La chromatographie d'adsorption utilise les adsorbabilités différentes des corps à séparer à la surface solide de l'adsorbant. Dans la chromatographie de précipitation on se sert de la formation de composés insolubles par réaction d'un agent de précipitation sur les composants du mélange. Enfin, dans la chromatographie de partage, où les constituants sont absorbés par un liquide, on joue sur les différences de leurs solubilités et des coefficients de répartition entre deux phases coexistantes (liquide-liquide (CPL) ou liquide-gaz (CPG)) [53, 54].

1.5.1.4.1. Le rôle de la CPG dans l'industrie pétrolière et la pétrochimie

La chromatographie en phase gazeuse (CPG) a toujours été une technique analytique très utilisée pour la caractérisation des hydrocarbures. Nombre de ces progrès sont d'ailleurs issus de laboratoires de l'industrie pétrolière. De plus son utilisation s'est accrue ces dernières années avec les progrès de l'instrumentation et les coûts relativement faibles des appareillages. Son application couvre l'exploration, la production et le raffinage des pétroles bruts et s'est développée autour de quatre grands types de méthodes : l'analyse des hydrocarbures liquides, l'analyse de traces de composés hétéroatomiques et la reconstitution de la courbe de distillation (distillation simulée). La chromatographie n'étant pas une méthode d'identification, son couplage avec la spectrométrie de masse est devenu un passage obligé pour l'identification des constituants inconnus d'un mélange [55].

1.5.1.4.2. Le couplage GC / MS

La spectrométrie de masse (MS) couplée à la CPG (GC/MS) est la principale technique d'identification. Des appareils de paillasse (de plus en plus nombreux) aux systèmes plus sophistiqués permettant des mesures à haute résolution, le travail d'identification est aujourd'hui facilité par l'utilisation informatisée de bibliothèques contenant des milliers de spectres de masse. Cette technique a apporté une contribution essentielle à l'analyse des hydrocarbures notamment pour l'analyse détaillée des carburants et leurs bases, les études géochimiques et les problèmes de pollution. Jusqu'à près de 1000 composés ont été identifiés dans les huiles [56].

1.5.1.4.3. Distillation simulée

La distillation simulée (DS) par CPG a fait l'objet de nombreux travaux depuis 20 ans car c'est une technique qui remplace avantageusement les méthodes de distillation traditionnelle pour le contrôle rapide du rendement en produits. Le principe en est simple : l'échantillon est introduit sur une colonne qui sépare les hydrocarbures suivant leur point d'ébullition connu, on établit la correspondance entre temps de rétention et point d'ébullition et on peut alors construire la courbe % poids - point d'ébullition. La mise en œuvre par contre est moins évidente. Le premier problème, qui est le sujet principal de la plupart des travaux, concerne le choix de la phase stationnaire pour obtenir un bon accord avec les courbes de distillation réelle. Le second est la stabilité de la phase stationnaire aux températures maximales utilisées. Dans ces deux problèmes, de nombreux paramètres interdépendants interviennent [55]. Si plusieurs méthodes ont été normalisées [57], leurs applications posent

un certain nombre de problèmes en routine. L'arrivée ces dernières années de colonnes métalliques très stables et l'utilisation de régulateurs électroniques de pression et débit a permis de mieux maîtriser ces paramètres [58]. Ces progrès ont aussi permis de repousser le point final d'ébullition déterminé jusqu'à 720°C, avec l'apparition de la distillation simulée haute température (DSHT) [59]. La gamme de point d'ébullition des produits pétroliers est ainsi pratiquement couverte, mais en utilisant deux méthodes puisque la DSHT ne peut travailler qu'avec des coupes de point d'ébullition supérieur à 150°C.

1.5.1.4.4. Application de la CPG à l'analyse des hydrocarbures

a) Hydrocarbures gazeux

L'analyse des hydrocarbures gazeux qui se faisait par chromatographie de partage en utilisant de très longues colonnes remplies, s'effectue depuis quelques années avec des colonnes capillaires à film d'adsorbant. Ces colonnes, beaucoup plus efficaces, sont maintenant très stables et employées en laboratoire de contrôle. Les adsorbants les plus utilisés sont l'alumine et les polymères adsorbants. La colonne capillaire d'alumine a permis de résoudre la séparation la plus difficile que rencontraient les laboratoires de pétrochimie, celle de l'isobutène-1. Les gaz permanents (O₂, N₂, H₂, CO, etc.) sont d'autre part séparés sur tamis moléculaire. Les chromatographies multi colonnes avec vannes de commutation se sont développées [55] pour réaliser l'analyse des hydrocarbures et des gaz permanents avec une seule injection. Le gaz naturel, les gaz issus des pétroles bruts et les gaz de raffinage sont les principales applications pour lesquelles des méthodes ont été développées et normalisées [60]. L'analyse des gaz a pris une importance économique considérable que se soit pour le gaz naturel avec la détermination du pouvoir calorifique à partir de l'analyse chromatographique [61] ou pour les bases pétrochimiques issues du procédé de craquage à la vapeur (éthylène, propylène et butadiène) compte tenu des volumes importants mis sur les marchés.

b) Hydrocarbures liquides légers

Si la séparation de plusieurs centaines de constituants d'une essence est réalisée depuis plus de 30 ans [62, 63], ce n'est que récemment que des méthodes ont été normalisées [64]. Dans un récent article [65] nous décrivions qu'en utilisant une procédure respectant un certain nombre de paramètres et spécifications, les méthodes chromatographiques capillaires en programmation de température étaient reproductibles d'un système chromatographique à un autre et que l'identification des chromatogrammes complexes pouvait être automatisée. Cette automatisation a amené le développement de nombreuses applications dans tout le

domaine pétrolier. Les nombreuses informations fournies par l'analyse fine sont utilisées, après traitement pour déterminer des propriétés physiques (masse molaire, pouvoir calorifique, nombre d'octane, etc.), pour optimiser les modèles thermodynamiques ou cinétiques et pour prédire la qualité des produits de conversion [55].

c) Hydrocarbures liquides lourds

La haute résolution des colonnes capillaires qui permet de séparer une grande partie des hydrocarbures ayant un point d'ébullition jusqu'à 200°C, n'est plus suffisante pour les coupes pétrolières plus lourdes compte tenu de la complexité croissante de ces coupes. Si une information détaillée n'est plus possible directement, la CPG est néanmoins très utilisée. Le chromatogramme peut servir de trace qualitative pour déterminer la présence de composés spécifiques ou de classes de composés. Une quantification des paraffines normales dans les pétroles bruts (composés qui se distinguent nettement du massif non résolu) et dans les cires peut être faite [66]. Mais les applications les plus importantes concernent la caractérisation et la quantification des fractionnements en familles chimiques obtenus notamment par chromatographie en phase liquide (CPL). L'identification se fait dans la plupart des cas par spectrométrie de masse (MS). Le développement du couplage en ligne de la chromatographie en phase liquide haute pression (HPLC) et de la CPG [67] a vu plusieurs applications pétrolières : le dosage des aromatiques dans les gazoles [68], des polyaromatiques dans les échappements de moteurs Diesel [69] ou dans les huiles minérales [70].

1.5.1.4.5. Application de la CPG à l'analyse des composés hétéroatomiques

Les éléments les plus recherchés dans les produits pétroliers sont le soufre, l'azote, l'oxygène et les composés halogénés. Le chromatographe dispose de plusieurs détecteurs mono ou multi éléments : le détecteur à photométrie de flamme (FPD) pour le soufre ; le détecteur Azote - Phosphore (NPD) pour l'azote ; le détecteur spécifique de l'oxygène (O-FID) pour l'oxygène et le détecteur à capture d'électrons (ECD) pour les composés halogénés.

Alors que tous les détecteurs spécifiques cités précédemment ne peuvent détecter qu'un seul élément à la fois, le détecteur à émission atomique est multi-éléments, avec certaines restrictions concernant le nombre d'éléments possibles à détecter par analyse et la sensibilité de certains de ces éléments. C'est un outil puissant au niveau de l'identification (complémentaire de la spectrométrie de masse). Les principales applications sont le dosage

des oxygénés dans les essences, la distillation simulée multi-éléments : H, C, S, la détermination du nickel et vanadium dans les pétroles bruts [55].

1.5.2. Méthodes mixtes

Elles sont les plus pertinentes et les plus répandues. Elles consistent à utiliser ensemble deux procédés quelconques : élimination des arènes par une méthode chimique ou physico-chimique et la détermination des constantes du produit analysé (densité, indice de réfraction, variation des températures critiques de dissolution dans d'autres liquides, etc.) avant et après l'élimination des arènes. Ces méthodes sont destinées aussi à examiner les combinaisons hybrides du point de vue de leur teneur en différentes unités structurales (noyaux aromatiques et alicycliques, substituants alkyles). Cette méthode a été utilisée pour la première fois par Kurtz [71] en 1958 ; elle nécessite la connaissance de la teneur en aromatiques, elle est basée sur la détermination de l'intercepte de réfraction R_i et la densité d .

Parmi les techniques développées récemment et qui sont basées sur l'utilisation de cette méthode, citons celle de Nwadinigwe-Okoroji [72] en 1990. Cette dernière est basée sur l'élimination par sulfonation des aromatiques présents dans la fraction pétrolière, caractérisée par les constantes d et n . Cette élimination conduit à une nouvelle fraction pétrolière, caractérisée par les constantes d' et n' et ne contenant alors que des paraffines et des naphthènes. Calculons d'abord les interceptes de réfraction avant et après élimination des aromatiques : $R_i = n - d/2$ et $R_i' = n' - d'/2$. Les fractions molaires en différentes familles d'une fraction pétrolière avant (x_P, x_N, x_A) et après (x_P', x_N') élimination des aromatiques sont reliées par les équations :

$$x_P + x_N + x_A = 1 \quad (23)$$

$$x_P' + x_N' = 1 \quad (24)$$

Pour une fraction pétrolière l'intercepte de réfraction R_i est une propriété additive :

$$1.046 x_P + 1.04 x_N + 1.066 x_A = R_i \quad (25)$$

$$1.046 x_P' + 1.04 x_N' = R_i' \quad (26)$$

La résolution simultanée des équations (24) et (26) donne :

$$x_P' = (R_i' - 1.04) / 0.006 \quad (27)$$

$$x_N' = (1.046 - R_i') / 0.006 \quad (28)$$

Les calculs des bilans de matières en paraffines et naphènes conduisent aux équations :

$$x_P / x_N = x_P' / x_N' = (Ri' - 1.04) / (1.046 - Ri') \quad (29)$$

La résolution simultanée du système de trois équations (23), (25) et (29) a abouti aux corrélations finales suivantes :

$$x_P = 1000 (Ri - 1.066) (Ri' - 1.04) / (6 Ri' - 6.396) \quad (30)$$

$$x_N = 1000 (Ri - 1.066) (1.046 - Ri') / (6 Ri' - 6.396) \quad (31)$$

$$x_A = 1 - (x_P + x_N) \quad (32)$$

Cette méthode donne des résultats satisfaisants pour les fractions légères et moyennes (fractions essence et kérosène), dont le poids moléculaire est tel que $90 < M < 200$.

L'analyse de la composition de groupe de fractions huiles est moins simple car, avec l'augmentation de la masse moléculaire les produits pétroliers renferment toujours plus de structures hybrides, les différences entre classes s'estompant en même temps. On utilise à ces fins les mêmes procédés : emploi combiné de méthodes physico-chimiques, chimiques et physiques, en recourant aussi aux équations empiriques et aux abaques.

1.5.3. Méthodes empiriques

Les méthodes empiriques reposent sur les résultats de l'étude du comportement d'un grand nombre d'hydrocarbures pris individuellement et en mélanges. Les données expérimentales accumulées ont permis de trouver des corrélations entre la répartition du carbone dans les différentes familles et les constantes physiques des hydrocarbures et de leurs mélanges. Depuis les années 50, plusieurs corrélations ont été proposées dans le but de déterminer la teneur en telle ou telle classe. Le recensement des différents travaux, traitant ce sujet, nous a permis de classer les méthodes utilisées pour l'élaboration de ces corrélations, en deux grandes classes :

- Méthodes basées sur l'utilisation des données spécifiques aux hydrocarbures purs : Ces méthodes reposent sur l'étude du comportement des hydrocarbures purs pris individuellement, puis l'effet de leurs mélanges sur les différents facteurs caractéristiques. Les principaux travaux réalisés par cette méthode sont ceux de Waterman[73] ; Van Ness

et Van Westen [2] ; Robert [3, 4] ; Deanesly et Carleton [74] ; Boelhower et Waterman [75] ; Waterman, Boelhower et Cornelissen [76] et en fin Guilyazetdinov [25, 26].

- Méthodes basées sur l'utilisation des données expérimentales spécifiques aux fractions pétrolières : L'établissement de ce type de corrélations est basé sur l'utilisation des résultats de l'analyse par des méthodes précises d'un grand nombre de fractions pétrolières étroites issues de la distillation TBP à partir de différents pétroles bruts. Les premiers travaux réalisés par ces méthodes sont ceux de Riazi-Daubert en 1980 [5], puis ceux des mêmes auteurs en 1986 [6] et enfin les travaux d'El-Hadi et Chitour en 1995 [7]. Les principales méthodes citées dans la littérature sont :

1.5.3.1. Méthode n-d-M de Van Nes et Van Westen

Cette méthode a été proposée en 1951 par Van Nes et Van Westen [2]. Pour déterminer la composition de groupe structurale d'un produit pétrolier à l'aide de la méthode n-d-M, il est nécessaire de connaître son indice de réfraction (n à ± 0.0001 près), sa densité (d à ± 0.0002 près), sa masse moléculaire (M à $\pm 3\%$ près) et éventuellement son pourcentage en soufre X_S . Elle donne soit les pourcentages d'atomes de carbone X_P , X_N et X_A présents dans les éléments paraffiniques, naphthéniques et aromatiques des diverses molécules complexes d'une fraction pétrolière, soit encore les nombres de cycles aromatiques R_A et naphthéniques R_N intervenant dans la structure d'une molécule moyenne de la fraction. On considère également la somme des cycles : $X_R = X_N + X_A$ et $R_T = R_N + R_A$. La somme de toutes les formes du carbone est égale à 100 d'où $X_P = 100 - X_R$, $X_N = X_R - X_A$ et $R_N = R_T - R_A$. La méthode nécessite alors les calculs suivants :

- Pour les fractions liquides (n et d mesuré à 20°C) :

$$V = 2.51 (n - 1.4750) - (d - 0.8510) \quad (33)$$

$$W = (d - 0.8510) - 1.11 (n - 1.4750) \quad (34)$$

$$V < 0 : X_A = 670 V + 3660/M \quad (35)$$

$$R_A = 0.44 + 0.080 MV \quad (36)$$

$$V > 0 : X_A = 430 V + 3660/M \quad (37)$$

$$R_A = 0.44 + 0.055 MV \quad (38)$$

$$W < 0 : X_R = 1440 W - 3 X_S + 10600/M \quad (39)$$

$$R_T = 1.33 + 0.180 M (W - 0.005 X_S) \quad (40)$$

$$W > 0 : X_R = 820 W - 3 X_S + 10000/M \quad (41)$$

$$R_T = 1.33 + 0.146 M (W - 0.005 X_S) \quad (42)$$

- Pour les fractions solides (n et d mesurées à 70°C) :

$$V = 2.42 (n - 1.4600) - (d - 0.8280) \quad (43)$$

$$W = (d - 0.8280) - 1.11 (n - 1.4600) \quad (44)$$

$$V < 0 : X_A = 720 V + 3660/M \quad (45)$$

$$R_A = 0.41 + 0.080 MV \quad (46)$$

$$V > 0 : X_A = 410 V + 3660/M \quad (47)$$

$$R_A = 0.41 + 0.055 MV \quad (48)$$

$$W < 0 : X_R = 1440 W - 3 X_S + 12100/M \quad (49)$$

$$R_T = 1.55 + 0.180 M (W - 0.005 X_S) \quad (50)$$

$$W > 0 : X_R = 775 W - 3 X_S + 11500/M \quad (51)$$

$$R_T = 1.55 + 0.146 M (W - 0.005 X_S) \quad (52)$$

La méthode n-d-M donne d'après les auteurs une précision de l'ordre de $\pm 1.5\%$ pour les pourcentages en carbone et de $\pm 0.08\%$ pour le nombre de cycles par molécule, à condition que le poids moléculaire soit supérieur à 200, que le pourcentage de carbones aromatiques X_A soit inférieur à $1.5 X_N$ et que le pourcentage de carbones paraffiniques X_P soit supérieur à 25%. La méthode présente l'inconvénient d'avoir à faire deux admissions : tous les noyaux (aromatiques comme alicycliques) sont hexagonaux et tous les cycles sont à l'état catocondensé. Cependant, plusieurs auteurs [5, 26, 72] ont montré que cette méthode présente de grandes erreurs dans la prédiction de la composition des fractions pétrolières.

1.5.3.2. Méthode n-d-PA de M Robert

La détermination du poids moléculaire est souvent une opération longue et délicate. Pour cela Robert [3, 4] a proposé les relations linéaires suivantes pour déterminer les différents groupes structuraux à partir de l'indice de réfraction n à 20°C, la densité d à 20°C et le point d'aniline PA en °C :

$$X_N = -1573.3 n + 840.15 d - 0.4619 PA + 1662.2 \quad (53)$$

$$X_A = 1039.4 n - 470.4 d - 0.315 PA - 1094.3 \quad (54)$$

$$X_P = 100 - (X_N + X_A) \quad (55)$$

Cette méthode s'applique aux fractions pétrolières légères et moyennes et donne une bonne précision ; néanmoins elle présente l'inconvénient de la détermination du point d'aniline qui n'est pas toujours possible surtout pour les fractions pétrolières lourdes qui sont colorées.

1.5.3.3. Corrélations de Riazi-Daubert

1.5.3.3.1. La méthode Ri-V-G-1

Cette méthode a été proposée en 1980 par Riazi-Daubert [5], elle est basée sur l'application de la régression bilinéaire des compositions des mélanges d'hydrocarbures et des fractions pétrolières sur les grandeurs caractéristiques R_i , VGF et VGC. Les propriétés (densité, indice de réfraction et viscosité) des différentes fractions, ainsi que leurs compositions en paraffines, naphènes et aromatiques sont déterminées par différentes méthodes expérimentales, et ceci pour 42 fractions légères et moyennes ($M < 200$) et 16 fractions lourdes ($M > 200$). Suivant le poids moléculaire qui est calculé par les formules de Huang (appendice C), les auteurs ont proposé deux types de corrélations pour l'estimation des fractions molaires des trois familles considérées x_P , x_N et x_A .

- Pour les fractions légères et moyennes ($M < 200$), l'établissement de ces corrélations est basé sur l'utilisation de 42 mélanges d'hydrocarbures purs et fractions pétrolières :

$$x_P = -23.94 + 24.21 R_i - 1.092 VGF \quad (56)$$

$$x_N = 41.14 - 39.43 R_i + 0.627 VGF \quad (57)$$

$$x_A = -16.2 + 15.22 R_i + 0.465 VGF \quad (58)$$

- Pour les fractions lourdes ($M > 200$), les auteurs ont utilisé le même principe avec 33 mélanges d'hydrocarbures purs et fractions pétrolières :

$$x_P = -9.00 + 12.53 R_i - 4.228 VGC \quad (59)$$

$$x_N = 18.66 - 19.90 R_i + 2.973 VGC \quad (60)$$

$$x_A = -8.66 + 7.37 R_i + 1.255 VGC \quad (61)$$

D'après ces auteurs les résultats obtenus par cette méthode sont meilleurs que ceux déterminés par la méthode n-d-M.

1.5.3.3.2. Les nouvelles corrélations de Riazi-Daubert

En 1986, Riazi et Daubert [6] ont proposé une nouvelle série de corrélations qui permettent de prédire la composition en pourcentage massique des fractions pétrolières en paraffines, naphthènes et aromatiques. Ces auteurs ont utilisé le même principe que ce lui utilisé dans la méthode Ri-V-G-1, c'est-à-dire la régression bilinéaire, sur la base d'un échantillonnage de 85 fractions légères et moyennes ($M < 200$) et de 72 fractions lourdes ($M > 200$). La masse moléculaire est déterminée par les formules de Riazi-Daubert (appendice C).

1.5.3.3.2.1. La méthode Ri-V-G-2

Cette méthode utilise les mêmes propriétés que l'ancienne méthode (Ri-V-G-1). L'échantillonnage d'étude étant plus important, les constantes de différentes équations établies sont relativement améliorées, d'où la bonne précision de cette méthode par rapport à l'ancienne méthode. Deux types de corrélations sont proposées selon la masse moléculaire qui est calculée par les nouvelles corrélations de Riazi-Daubert [31].

- Pour les fractions légères et moyennes ($M < 200$) :

$$X_P = -1335.9 + 1445.91 Ri - 141.344 VGF \quad (62)$$

$$X_N = 2398.25 - 2333.304 Ri + 81.517 VGF \quad (63)$$

$$X_A = 100 - (X_P + X_N) \quad (64)$$

- Pour les fractions lourdes ($M > 200$) :

$$X_P = 257.37 + 101.33 Ri - 357.3 VGC \quad (65)$$

$$X_N = 246.4 - 367.01 Ri + 196.312 VGC \quad (66)$$

$$X_A = 100 - (X_P + X_N) \quad (64)$$

1.5.3.3.2.2. Les méthodes basées sur l'utilisation des grandeurs m , CH et Ri

La détermination de la viscosité est souvent une opération délicate, ainsi les valeurs de cette propriété ne sont pas toujours disponibles, spécialement pour le cas des fractions légères. Une autre méthode a été proposée par Riazi et Daubert, elle est basée sur l'utilisation des grandeurs : la densité spécifique (s), l'intercepte de réfraction (Ri), le rapport massique carbone sur hydrogène (CH) et le paramètre (m) défini par l'équation (15). Les corrélations proposées donnent des résultats acceptables mais avec une précision cependant inférieure pour les fractions légères et moyennes. L'avantage de ces méthodes est qu'elles ne nécessitent

pas la détermination de la viscosité. Suivant les valeurs de la masse moléculaire, les auteurs proposent deux types de corrélations :

a) Modèle 1

- Pour les fractions légères et moyennes ($M < 200$) :

$$X_P = 257 - 287.7 s + 2.876 CH \quad (67)$$

$$X_N = 52.641 - 0.7494 X_P - 2.1811 m \quad (68)$$

$$X_A = 100 - (X_P + X_N) \quad (64)$$

- Pour les fractions lourdes ($M > 200$) :

$$X_P = 193.82 + 0.74855 m - 19.966 CH \quad (69)$$

$$X_N = -42.260 - 0.777 m + 10.7625 CH \quad (70)$$

$$X_A = 100 - (X_P + X_N) \quad (64)$$

b) Modèle 2

- Pour les fractions légères et moyennes ($M < 200$) :

$$X_P = 373.87 - 408.29 s + 1.4772 m \quad (71)$$

$$X_N = -150.27 + 210.152 s - 2.388 m \quad (72)$$

$$X_A = 100 - (X_P + X_N) \quad (64)$$

- Pour les fractions lourdes ($M > 200$) :

$$X_P = 198.42 - 27.722 Ri - 15.643 CH \quad (73)$$

$$X_N = 59.77 - 76.1745 Ri + 6.8048 CH \quad (74)$$

$$X_A = 100 - (X_P + X_N) \quad (64)$$

1.5.3.4 Corrélations d'El Hadi-Chitour

En 1995, El Hadi et Chitour [7] ont proposé une série de corrélations, qui permettent la détermination de la composition des fractions pétrolières en pourcentage massique, et ceci sur la base d'une banque de données importante (128 fractions légères ($T_b \leq 200^\circ\text{C}$) et 107 fractions lourdes ($T_b > 200^\circ\text{C}$)). L'établissement des différentes corrélations nécessite l'application de la régression multilinéaire (bi, tri, tétra, etc.) des compositions X_P , X_N et X_A sur les différentes grandeurs caractéristiques. Cette étude a montré que pour la même équation, nous pouvons utiliser plus de deux grandeurs caractéristiques, ainsi la stabilité des différentes corrélations augmente avec le nombre de grandeurs caractéristiques introduit.

D'après les auteurs, la précision des corrélations proposées est légèrement améliorée par rapport aux corrélations de Riazi-Daubert. Selon la température d'ébullition, deux types de corrélations ont été proposés :

a) Modèle 1

- Pour les fractions légères ($T_b \leq 200^\circ\text{C}$) :

$$X_P = -381.855 + 37.2348 K_{uop} - 1.384705 CH \quad (75)$$

$$X_N = 994.2535 - 64.4227 K_{uop} - 31.86676 CH \quad (76)$$

$$X_A = -557.245 + 30.0787 K_{uop} + 34.92762 CH \quad (77)$$

- Pour les fractions lourdes ($T_b > 200^\circ\text{C}$) :

$$X_P = -686.969 + 170.0767 s + 47.00262 K_{uop} + 5.051123 CH \quad (78)$$

$$X_N = 1220.419 + 222.8834 s - 85.26502 K_{uop} - 55.67094 CH \quad (79)$$

$$X_A = -435.316 - 393.0781 s + 38.38633 K_{uop} + 50.69146 CH \quad (80)$$

b) Modèle 2

- Pour les fractions légères ($T_b \leq 200^\circ\text{C}$) :

$$X_P = -416.898 + 48.8668 s - 4.151158 Mnf + 45.10977 K_{uop} \quad (81)$$

$$X_N = 887.8444 - 414.141 s + 11.58824 Mnf - 70.03459 K_{uop} \quad (82)$$

$$X_A = -399.861 + 380.077 s - 7.851556 Mnf + 27.27695 K_{uop} \quad (83)$$

- Pour les fractions lourdes ($T_b > 200^\circ\text{C}$) :

$$X_P = -659.505 + 208.7526 s - 15.8272 Tnf + 72.87781 K_{uop} + 0.401365 CH \quad (84)$$

$$X_N = 1171.583 + 154.2230 s + 28.0887 Tnf - 131.1791 K_{uop} - 47.41448 CH \quad (85)$$

$$X_A = -413.835 - 362.9269 s - 12.3308 Tnf + 58.53928 K_{uop} + 47.06495 CH \quad (86)$$

1.5.3.5. Conclusion

Le plus grand nombre de travaux réalisés dans ce domaine montre les difficultés rencontrées lors de l'établissement des différentes équations. La majorité des corrélations indiquées précédemment, nécessitent l'utilisation de la masse moléculaire dans les différentes équations établies. La notion de la masse moléculaire pour la fraction pétrolière est basée sur l'idée du modèle de la molécule moyenne, ainsi, les méthodes utilisées pour la détermination de cette propriété sont diverses, très approchées, non pas de référence et utilisent souvent des corrélations empiriques ou des abaques, ce qui fait augmenter les erreurs commises sur la

mesure de cette propriété. La détermination expérimentale de la masse moléculaire pour les fractions pétrolières est pratiquement impossible, sauf dans le cas où tous les constituants (corps purs) de la fraction analysée sont connus (identifiés par leurs formules chimiques), c'est-à-dire, à partir de la composition chimique, on détermine la masse moléculaire et non pas l'inverse. Par conséquent, l'utilisation de cette propriété dans différentes corrélations diminue d'une manière considérable la précision de ces dernières. Les trois propriétés nécessaires pour l'application de la méthode n-d-PA, sont déterminées par des mesures directes, ce qui diminue considérablement les erreurs commises sur leur détermination.

Les différentes applications montrent aussi que les résultats obtenus par les corrélations établies par l'intermédiaire des données spécifiques aux corps purs sont généralement moins précis, mais ne sont pas limitées par leur domaine d'application. Par contre, les corrélations établies par les méthodes basées sur l'utilisation des résultats d'analyses, spécifiques aux fractions pétrolières sont meilleures par rapport à ceux obtenus par les méthodes précédentes. L'expérience montre que les corrélations obtenues par ces méthodes sont limitées par leur domaine d'application et ne sont valables que pour un certain type de pétroles bruts.

CHAPITRE 2 ETUDE COMPARATIVE DES GRANDEURS CARACTERISTIQUES

2.1. Introduction

Lors de l'établissement des corrélations donnant les propriétés physiques ou la composition des fractions pétrolières, on utilise souvent des facteurs caractéristiques; néanmoins le choix des grandeurs devant intervenir est une opération très délicate. Dans chaque étude, on trouve la proposition d'une ou plusieurs grandeurs caractéristiques, afin de caractériser un produit pétrolier ou pour établir des corrélations empiriques, donnant la composition chimique de ces produits. Mis à part l'approche qui a été faite par Riazi et Daubert [5], concernant la comparaison entre les facteurs R_i , VGC, K_{uop} et I par l'étude de l'effet de chaque facteur sur la séparation des trois familles paraffinique, naphénique et aromatique, aucune étude scientifique n'a été faite pour justifier l'utilité d'une grandeur (G) donné. Dans ce but, nous allons réaliser une étude comparative rationnelle, basée sur des critères scientifiquement logiques.

2.2. Critères de séparation

Nous proposons l'association de chaque grandeur par trois critères utilisés comme moyen de comparaison : l'ordre de séparation ; le pouvoir de séparation d'une famille chimique à température d'ébullition moyenne constante et la variation relative d'une grandeur sur un intervalle de température donné, par rapport à chaque famille étudiée.

Pour améliorer le pouvoir sérateur des facteurs existants, nous proposons deux nouveaux paramètres : le rapport (n/d) et le facteur de caractérisation $J = (d^2 + 1) / (1 - d^2)$. La mise en évidence de cette étude nécessite le calcul de la grandeur proposée (G) pour les trois familles d'hydrocarbures [77, 78] (n-alcanes (P), n-alkylcyclohexanes (N) et n-alkylbenzènes (A)) à deux températures différentes 80 et 200°C (appendice B).

2.2.1. L'ordre de séparation

A une température d'ébullition moyenne donnée, l'ordre de séparation est lié directement à la nature de la propriété physique utilisée ; ainsi la densité augmentera selon l'ordre paraffines, naphènes, aromatiques ($d_P < d_N < d_A$). L'indice de réfraction a le même comportement ($n_P < n_N < n_A$) : tandis que la masse moléculaire diminue dans le même sens ($M_P > M_N > M_A$). Nous remarquerons que la monotonie est toujours vérifiée, pratiquement pour toutes les propriétés physiques ($P \rightarrow N \rightarrow A$ ou $A \rightarrow N \rightarrow P$). Les résultats du tableau 2.1 montrent que la réfraction moléculaire, définie par R_{1M} et R_{2M} n'arrive pas à séparer les trois familles d'hydrocarbures, ainsi les facteurs R_1 , R_2 et R_i ne vérifient pas la monotonie, déjà définie. Par contre cette caractéristique est vérifiée pour les facteurs : K_{uop} , CI , G , L , m , Mnf , Tnf , n/d , CH , I et J . Par conséquent, l'utilisation des différentes combinaisons (G_1 , G_2) nécessite d'étudier les domaines ou les plans d'existence des trois familles d'hydrocarbures. La figure 2.1 représente les plans d'existence, en utilisant les différentes fonctions ($G_2 = f(G_1)$). D'après cette représentation, nous remarquons que la séparation est parfaite lorsque la monotonie des deux grandeurs G_1 et G_2 est vérifiée, c'est-à-dire, pour le même intervalle de température, les grandeurs utilisées doivent séparer dans le même ordre la même famille ; éliminant toute interférence entre les différentes familles et en augmentant la probabilité de séparation. Cette caractéristique est vérifiée, pour les combinaisons représentées par les figures : 2.1 (a) ((K_{uop} , Mnf), (K_{uop} , Tnf), (K_{uop} , n/d), (Mnf , Tnf), (Mnf , n/d), (Tnf , n/d)) ; 2.1 (b) ((CI , G), (CI , L), (CI , m), (CI , I), (CI , J), (CI , CH), (G , L), (G , m), (G , I), (G , J), (G , CH), (L , m), (L , I), (L , J), (L , CH), (m , I), (m , J), (m , CH), (I , J), (I , CH), (J , CH)) ; 2.1 (c) ((K_{uop} , CI), (K_{uop} , G), (K_{uop} , L), (K_{uop} , m), (K_{uop} , I), (K_{uop} , J), (K_{uop} , CH), (Mnf , CI), (Mnf , G), (Mnf , L), (Mnf , m), (Mnf , I), (Mnf , J), (Mnf , CH)) et 2.1 (d) ((CI , Tnf), (CI , n/d), (G , Tnf), (G , n/d), (L , Tnf), (L , n/d), (m , Tnf), (m , n/d), (I , Tnf), (I , n/d), (J , Tnf), (J , n/d), (CH , Tnf), (CH , n/d)) ; ainsi ce type de combinaisons, nous permettra d'avoir une délimitation précise pour chaque famille. En revanche les combinaisons représentées par les figures : 2.1 (e) ((R_1 , CI), (R_1 , G), (R_1 , L), (R_1 , m), (R_1 , I), (R_1 , J), (R_1 , CH), (R_i , CI), (R_i , G), (R_i , L), (R_i , m), (R_i , I), (R_i , J), (R_i , CH)) et 2.1 (f) ((R_2 , K_{uop}), (R_2 , Mnf), (R_2 , Tnf), (R_2 , n/d)) ne vérifient pas cette spécificité, ainsi nous pouvons éliminer les facteurs : R_1 , R_2 , R_{1M} , R_{2M} et R_i . Cette décision sera vérifier ultérieurement par des exemples pratiques. Au terme de cette vérification, nous suggérons que les grandeurs possédant le même type de monotonie puissent être combinées entre elles. Les grandeurs ne vérifiant pas la monotonie telles que l'intercepte de réfraction (R_i) pourrait être utilisé avec succès pour la séparation des mélanges d'hydrocarbures à deux familles [71, 72].

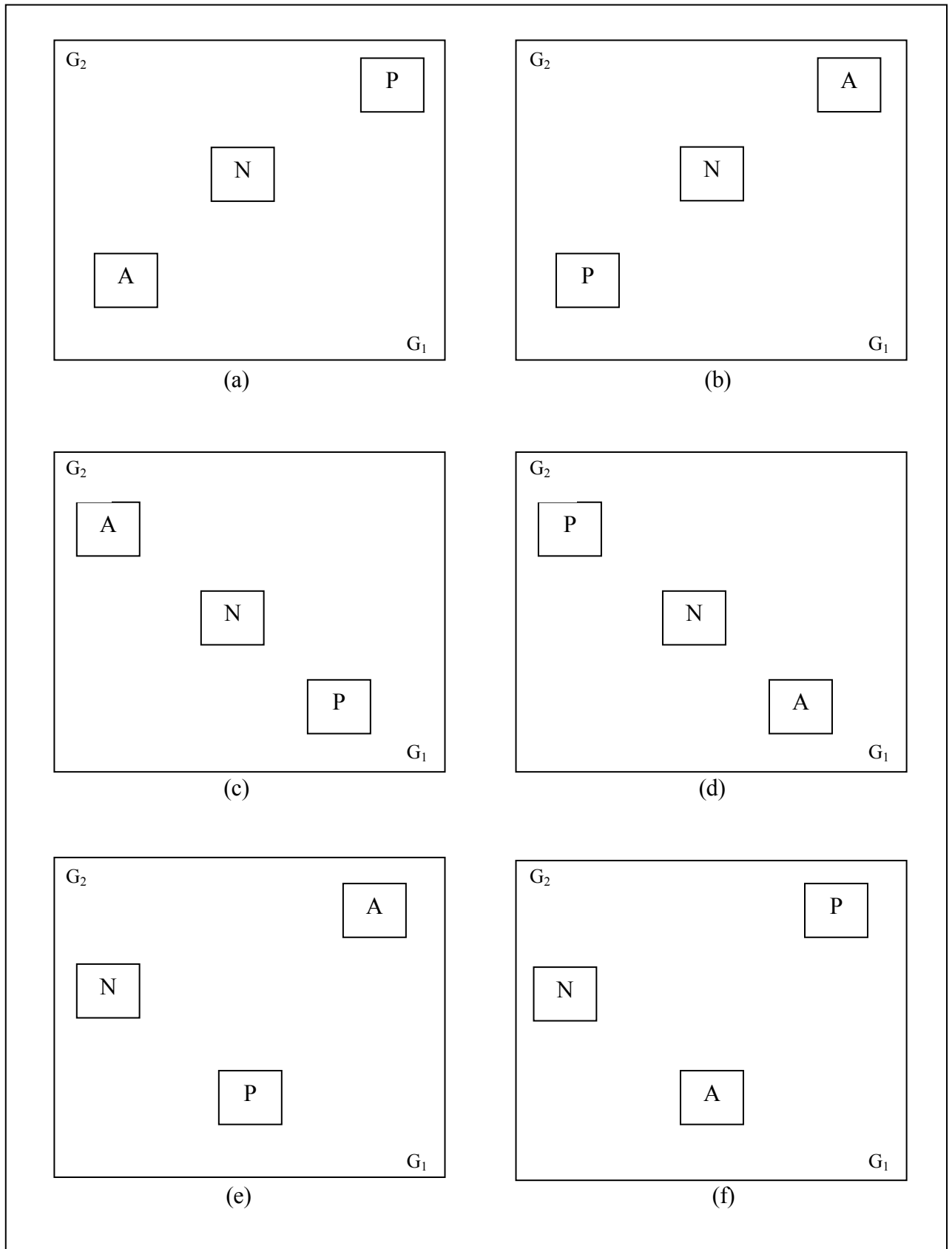


Figure 2.1 : Plans d'existence des trois familles d'hydrocarbures.

Tableau 2.1 : Valeurs des grandeurs caractéristiques aux températures de 80 et de 200°C.

Grandeur (G)	P		N		A		Ordre de séparation
	(G) _{80°C}	(G) _{200°C}	(G) _{80°C}	(G) _{200°C}	(G) _{80°C}	(G) _{200°C}	
K _{uop}	12.76	12.69	10.99	11.74	9.736	10.98	A < N < P
CI	0.168	-0.169	51.64	28.53	99.26	54.79	A > N > P
G	-1.391	0.129	15.68	14.45	26.06	24.88	A > N > P
L	-0.080	-0.005	2.470	2.177	5.408	5.366	A > N > P
M	-8.719	-9.048	-4.129	-4.829	2.039	1.924	A > N > P
R ₁	0.568	0.564	0.547	0.552	0.570	0.569	N < P < A
R ₂	0.346	0.340	0.329	0.330	0.335	0.336	N < A < P
R _{1M}	52.01	89.79	45.88	83.90	44.53	82.32	–
R _{2M}	31.70	54.13	27.60	50.21	26.19	48.60	–
Ri	1.045	1.047	1.037	1.042	1.062	1.059	N < P < A
I	0.232	0.252	0.256	0.265	0.295	0.288	A > N > P
J	2.618	3.451	4.063	4.631	7.797	6.629	A > N > P
n/d	2.063	1.911	1.833	1.797	1.708	1.733	A < N < P
CH	5.184	5.508	6.000	6.000	12.00	8.329	A > N > P
Tnf	22.64	22.67	20.20	21.39	17.16	19.41	A < N < P
Mnf	25.57	27.93	22.15	25.95	18.38	23.16	A < N < P

2.2.2. Le pouvoir séparateur

Le pouvoir séparateur (PS) est la caractéristique la plus importante, qui permet de classer quantitativement toutes les grandeurs vérifiant la monotonie. Ce critère exprime l'éloignement des paraffines ou des aromatiques des deux autres familles. Si on arrive à séparer l'une des familles d'une manière efficace, la séparation des deux autres ne pose aucun problème. Le pouvoir séparateur en % est défini à une température donnée t (°C), par les deux formules suivantes :

$$\text{- Pour les paraffines : } (PS)_{P,t} = 100 |(G)_{P,t} - (G)_{N,t}| / |(G)_{P,t} - (G)_{A,t}| \quad (87)$$

$$\text{- Pour les aromatiques : } (PS)_{A,t} = 100 |(G)_{A,t} - (G)_{N,t}| / |(G)_{P,t} - (G)_{A,t}| \quad (88)$$

Pour notre étude, nous calculons le (PS) à deux températures : 80 et 200°C. Le (PS) moyen ((PS)_{j,moy}) est donné par la formule :

$$(PS)_{j,moy} = ((PS)_{j,80°C} + (PS)_{j,200°C}) / 2 \quad (89)$$

Une meilleure séparation d'une telle famille correspond à une valeur élevée du (PS) de la grandeur utilisée. Les valeurs des pouvoirs séparateurs des différentes grandeurs sont données dans le tableau 2.2. D'après ces résultats, nous pouvons également, classer les différents facteurs de caractérisation par leurs ordres décroissants de séparation ; ainsi pour les paraffines, nous avons : n/d ((PS)_{Pmoy} = 64.3%) > G ((PS)_{Pmoy} = 60.0%) > K_{uop} ((PS)_{Pmoy} = 57.1%) > CI ((PS)_{Pmoy} = 52.1%) et pour les aromatiques, on a : CH ((PS)_{Amoy} = 85.3%) > J

$((PS)_{Amoy} = 67.5\%) > I ((PS)_{Amoy} = 62.4\%) > m ((PS)_{Amoy} = 59.4\%) > Tnf ((PS)_{Amoy} = 58.1\%) > L ((PS)_{Amoy} = 56.5\%) > Mnf ((PS)_{Amoy} = 55.5\%)$. D'après ce classement, nous remarquons immédiatement que le paramètre (n/d) possède la valeur la plus élevée du pouvoir séparateur des paraffines $((PS)_{Pmoy} = 64.3\%)$; alors que pour les aromatiques, le rapport massique (CH) est meilleur $((PS)_{Amoy} = 85.3\%)$.

Tableau 2.2 : Valeurs du pouvoir de séparation et de la variation relative des grandeurs caractéristiques

Grandeur (G)	(PS) _P en %			(PS) _A en %			(VR) _j en %		
	(PS) ₈₀	(PS) ₂₀₀	(PS) _{Pmoy}	(PS) ₈₀	(PS) ₂₀₀	(PS) _{Amoy}	(VR) _P	(VR) _N	(VR) _A
K _{uop}	58.53	55.56	57.05	41.47	44.44	42.95	2.315	24.80	41.14
CI	51.94	52.22	52.08	48.06	47.78	47.92	0.339	23.24	44.73
G	62.19	57.86	60.03	37.81	42.14	39.97	5.539	4.481	4.299
L	46.47	40.62	43.54	53.53	59.38	56.46	1.367	5.345	0.767
M	42.67	38.45	40.56	57.33	61.55	59.44	2.967	6.314	1.037
I	38.92	36.19	37.56	61.08	63.81	62.44	32.59	14.40	10.13
J	27.90	37.17	32.54	72.10	62.83	67.46	16.08	10.97	22.61
n/d	64.74	63.83	64.28	35.26	36.17	35.72	42.68	10.02	7.062
CH	11.97	17.44	14.70	88.03	82.56	85.30	4.754	0.000	53.86
Tnf	44.53	39.26	41.90	55.47	60.74	58.10	0.545	21.60	40.83
Mnf	47.57	41.51	44.54	52.43	58.49	55.46	24.71	39.79	50.05

2.2.3. La variation relative

D'une manière générale tous les facteurs caractéristiques varient en fonction de la température d'ébullition. Cette variation exprime la stabilité d'une grandeur caractéristique sur un intervalle de température donné, pour chaque famille étudiée par rapport à la variation totale. La variation relative $(VR)_j$ est définie par la formule :

$$(VR)_j = 100 \frac{|(G)_{j,80^\circ C} - (G)_{j,200^\circ C}|}{|(G)_{max} - (G)_{min}|} \quad (90)$$

Les résultats donnés dans le tableau 2.2, montrent que la majorité des facteurs caractéristiques fixent les paraffines ; ainsi selon les valeurs de variation relative $(VR)_P$, ces facteurs peuvent être classés par leurs ordres décroissants de stabilité : CI $((VR)_P = 0.34) < Tnf ((VR)_P = 0.54) < L ((VR)_P = 1.37) < K_{uop} ((VR)_P = 2.32) < m ((VR)_P = 2.97) < CH ((VR)_P = 4.75) < G ((VR)_P = 5.54)$. Les grandeurs stabilisant les aromatiques sont classées d'après leurs variations relatives dans l'ordre décroissant suivant : L $((VR)_A = 0.77) < m ((VR)_A = 1.04) < G ((VR)_A = 4.30) < n/d ((VR)_A = 7.06) < I ((VR)_A = 10.1)$. De la même manière, pour les naphthènes, ces facteurs peuvent être classés dans l'ordre suivant : CH $((VR)_N = 0) < G ((VR)_N = 4.48) < L ((VR)_N = 5.35) < m ((VR)_N = 6.31) < n/d ((VR)_N = 10.0) < J ((VR)_N = 11.0)$.

Cette étude montre que dans l'intervalle de température considéré (80 - 200°C), le paramètre CI ((VR)_P = 0.34) est le plus stable pour les paraffines, mais son pouvoir séparateur pour ces derniers est relativement faible : (PS)_{Pmoy} = 52.1%. La même remarque peut se faire pour le paramètre L vis-à-vis des aromatiques : avec une variation relative : (VR)_A = 0.77 et un pouvoir séparateur : (PS)_{Amoy} = 56.5%. Le rapport massique carbone sur hydrogène CH est constant pour les naphthènes, avec une variation relative : (VR)_N = 0 et sa variation vis-à-vis les paraffines est relativement basse : (VR)_P = 4.75 ; ainsi ce facteur est le plus puissant pour la séparation des aromatiques : (PS)_{Amoy} = 85.3%. Nous remarquons aussi que les facteurs K_{uop} ((VR)_P = 2.32) et T_{nf} ((VR)_P = 0.54) sont caractérisés par une faible variation relative vis-à-vis des paraffines ; ainsi le premier sépare les paraffines avec un pouvoir séparateur acceptable : (PS)_{Pmoy} = 57.1% et le second sépare les aromatiques avec un pouvoir séparateur relativement élevé : (PS)_{Amoy} = 58.1%. La détermination de ces paramètres a pour avantage d'utiliser des propriétés physiques accessibles par expérience (température d'ébullition, densité et indice de réfraction) et une simple formule empirique.

2.3. Critères statistiques de choix

Ce type de critères est nécessaire surtout lors de l'établissement des corrélations, basées sur des données expérimentales. Les différentes études et spécialement les travaux de Riazi-Daubert et El Hadi-Chitour, ont montré que l'utilisation d'un modèle basé sur l'utilisation de la régression multilinéaire ne peut différencier entre l'efficacité des différentes grandeurs caractéristiques. Pour une meilleure comparaison entre les différentes grandeurs étudiées, nous proposons des modèles mono variables pour la prédiction de la composition des fractions pétrolières en P, N et A.

Nous appliquons cette méthode sur 41 fractions pétrolières issues de deux bruts algériens ; 21 fractions d'un brut BA1 et 20 fractions d'un brut BA2. Les propriétés physiques (densité (d) à 20°C, g/cm³ ; specific gravity (s) à 60/60°F ; indice de réfraction à 20°C et 1 atm) de ces fractions, ainsi que leur composition chimique sont données dans le tableau 2.3.

2.3.1. Modèles mathématiques proposés

Pour la réalisation de cette étude, nous utilisons deux types de modèles : un modèle linéaire et un autre sous la forme de puissance.

Tableau 2.3 : Données expérimentales des fractions pétrolières issues des bruts
BA1 et BA2 *

N°	Tb(°C)	s	d	n	M	CH1	X _P	X _N	X _A
1	41.25	0.64272	0.63810	1.3720	74.97	4.945	96.62	01.74	01.64
2	67.50	0.68456	0.67990	1.3925	85.69	5.434	80.36	12.41	07.23
3	72.50	0.69887	0.69420	1.3994	87.38	5.655	69.57	23.13	07.30
4	77.50	0.70751	0.70305	1.4032	89.65	5.769	64.21	28.27	07.52
5	82.50	0.70871	0.70425	1.4041	92.16	5.736	65.20	29.40	05.40
6	87.50	0.70931	0.70485	1.4045	94.83	5.691	67.00	28.64	04.36
7	92.50	0.71111	0.70665	1.4049	97.71	5.672	67.34	29.17	03.49
8	97.50	0.72432	0.71985	1.4068	101.57	5.878	70.10	26.95	02.95
9	102.50	0.73173	0.72725	1.4154	101.58	5.972	60.17	31.42	08.41
10	107.50	0.73253	0.72805	1.4176	103.58	5.933	60.96	30.97	08.08
11	112.50	0.73493	0.73045	1.4180	106.65	5.926	63.94	31.50	04.56
12	117.50	0.73543	0.73095	1.4184	109.48	5.883	68.87	25.76	05.37
13	122.50	0.73714	0.73265	1.4189	112.49	5.864	65.08	26.40	08.52
14	127.50	0.74554	0.74105	1.4237	114.44	5.979	57.03	31.59	11.38
15	132.50	0.75035	0.74585	1.4268	116.68	6.024	55.10	32.62	12.28
16	137.50	0.75205	0.74755	1.4272	119.82	6.006	54.27	34.79	10.94
17	142.50	0.75375	0.74925	1.4277	122.95	5.989	57.37	29.24	13.39
18	147.50	0.75886	0.75435	1.4296	125.94	6.041	58.59	28.19	13.22
19	152.50	0.76356	0.75905	1.4328	128.19	6.085	58.79	23.11	18.10
20	157.50	0.76919	0.76490	1.4361	130.60	6.149	58.90	22.94	18.16
21	162.50	0.77150	0.76720	1.4378	133.29	6.146	58.28	21.35	20.37
22	40.80	0.64512	0.64050	1.3748	73.98	4.993	95.24	03.90	00.86
23	67.50	0.66324	0.65860	1.3835	86.66	5.038	86.30	11.56	02.14
24	72.50	0.66954	0.66490	1.3850	89.58	5.101	83.70	13.83	02.47
25	77.50	0.67635	0.67170	1.3878	92.05	5.173	80.20	16.76	03.04
26	82.50	0.68326	0.67860	1.3915	94.15	5.249	78.07	18.55	03.38
27	87.50	0.68366	0.67900	1.3924	96.63	5.206	78.00	18.05	03.95
28	92.50	0.71551	0.71105	1.4074	97.21	5.758	61.96	33.47	04.57
29	97.50	0.71952	0.71505	1.4096	99.62	5.783	62.28	32.67	05.05
30	102.50	0.72312	0.71865	1.4115	102.14	5.799	61.55	33.14	05.31
31	107.50	0.72542	0.72095	1.4130	104.67	5.791	60.28	33.76	05.96
32	112.50	0.72783	0.72335	1.4142	107.39	5.785	63.38	29.87	06.75
33	117.50	0.73113	0.72665	1.4160	109.99	5.798	62.22	30.02	07.76
34	122.50	0.73543	0.73095	1.4186	112.37	5.831	60.90	31.29	07.81
35	127.50	0.73894	0.73445	1.4200	115.25	5.848	58.36	32.41	09.23
36	132.50	0.73974	0.73525	1.4208	118.04	5.813	57.14	32.86	10.00
37	137.50	0.74955	0.74505	1.4259	120.08	5.956	51.84	34.93	13.23
38	142.50	0.75215	0.74765	1.4274	122.84	5.957	54.55	32.25	13.20
39	147.50	0.75545	0.75095	1.4292	125.59	5.973	55.46	29.65	14.89
40	152.50	0.76096	0.75645	1.4320	128.19	6.033	56.02	26.77	17.21
41	157.50	0.76459	0.76030	1.4342	130.85	6.056	56.92	24.85	18.23

* C.R.D de Boumerdès

2.3.1.1. Modèle 1 (linéaire)

$$X_P = a_P G + b_P \quad (91)$$

$$X_N = a_N G + b_N \quad (92)$$

$$X_A = a_A G + b_A \quad (93)$$

2.3.1.2 Modèle 2 (puissance)

$$X_P = A_P (G)^a \quad (94)$$

$$X_N = A_N (G)^b \quad (95)$$

$$X_A = A_A (G)^c \quad (96)$$

Les constantes a_j , b_j , A_j , a , b et c caractérisent la contribution quantitative de la famille considérée, j dans la composition de la fraction pétrolière considérée.

La composition chimique de ces fractions a été déterminée par la chromatographie en phase gazeuse (CPG), les conditions opératoires sont données en annexe (appendice B). La masse moléculaire a été déterminée par la formule de Huang [5] (appendice C). Le rapport massique carbone sur hydrogène CH est estimé par l'équation (20).

L'application des modèles proposés sur les 41 fractions, nous a permis de déterminer les valeurs des constantes a_j et b_j (Tableau 2.4) et A_j , a , b et c (Tableau 2.5). Dans le but de déterminer la précision des différentes constantes, nous associons à chaque équation le calcul des grandeurs statistiques : l'erreur absolue moyenne (ΔX) et le coefficient de corrélation (r). Les valeurs de ces grandeurs sont données dans le tableau 2.6.

Tableau 2.4 : Valeurs des constantes a_j et b_j

Grandeur (G)	a_p	b_p	a_N	b_N	a_A	b_A
K_{uop}	38.63613	-406.2244	-24.94604	330.552	-13.4668	172.8737
CI	-1.654363	88.45808	1.033983	11.62836	0.6100806	-0.015937
G	-3.322822	80.66593	1.892987	17.34189	1.408793	2.015806
L	-19.76864	90.50146	10.41807	12.80957	9.203029	-3.196745
M	-11.43468	-8.04212	5.840171	63.54773	5.504354	43.8423
R_1	2483.248	-1358.619	-1670.526	984.0038	-805.6345	470.4776
R_2	2632.29	-846.1221	-1631.931	591.1525	-989.0984	350.9971
R_{1M}	-1.032867	128.6036	0.4944669	-4.22041	0.5328832	-24.11859
R_{2M}	-1.760842	130.4216	0.8417166	-5.044412	0.9098028	-25.10596
Ri	-947.6029	1063.000	-1233.201	1324.273	2116.455	-2219.604
I	-1126.577	345.9734	626.4132	-129.9694	493.2152	-114.3466
J	-24.96763	145.1548	13.03574	-15.6025	11.78026	-29.14101
n/d	146.2191	-222.1055	-85.94128	195.0224	-59.4875	125.4560
CH	-31.01838	243.7495	18.98269	-83.10718	11.84989	-59.64706
Tnf	29.15045	-558.9613	-18.43921	420.9816	-10.5093	233.5813
Mnf	-2.145558	117.5389	-2.029158	75.32248	4.245525	-94.65446

Tableau 2.5 : Valeurs des constantes A_j , a , b et c

Grandeur (G)	A_p	a	A_N	b	A_A	C
K_{uop}	$4.06170 \cdot 10^{-6}$	6.628159	$2.56395 \cdot 10^{24}$	-21.20302	$6.15705 \cdot 10^{30}$	-27.56925
CI	86.21464	-0.1207876	9.944036	0.3605197	2.147924	0.4849031
G	83.28355	-0.1789921	11.65445	0.4951179	2.318988	0.7624569
L	66.79004	-0.2573266	21.49112	0.7002932	5.929548	1.106174
m	9.260518	1.048748	$1.95530 \cdot 10^3$	-2.386417	$7.92989 \cdot 10^4$	-5.052236
R_1	$3.65519 \cdot 10^6$	19.67870	$2.35585 \cdot 10^{-16}$	-70.38773	$3.37980 \cdot 10^{-19}$	-79.93887
R_2	$4.87039 \cdot 10^7$	12.76036	$2.66641 \cdot 10^{-18}$	-41.13347	$3.60149 \cdot 10^{-25}$	-54.88311
R_{1M}	$2.66697 \cdot 10^3$	-0.9065945	$9.55319 \cdot 10^{-4}$	2.464019	$1.17349 \cdot 10^{-7}$	4.357306
R_{2M}	$1.85474 \cdot 10^3$	-0.9327468	$2.59290 \cdot 10^{-3}$	2.531944	$6.53809 \cdot 10^{-7}$	4.490767
Ri	$1.69661 \cdot 10^2$	-18.78115	$2.35721 \cdot 10^3$	-89.64342	$4.45687 \cdot 10^{-4}$	187.515
I	0.271859	-3.9336	$1.53870 \cdot 10^8$	11.28392	$4.34260 \cdot 10^{11}$	17.88491
J	$2.34589 \cdot 10^2$	-1.117862	0.657496	3.101212	$1.81577 \cdot 10^{-2}$	5.141953
n/d	4.07092	4.09223	$9.12027 \cdot 10^4$	-12.23133	$1.55955 \cdot 10^6$	-18.26263
CH	$4.32774 \cdot 10^3$	-2.406107	$5.29725 \cdot 10^{-5}$	7.441761	$1.08270 \cdot 10^{-7}$	10.27883
Tnf	$1.34584 \cdot 10^{-10}$	8.778028	$9.70796 \cdot 10^{36}$	-26.7637	$8.33556 \cdot 10^{49}$	-36.88612
Mnf	$9.40006 \cdot 10^2$	-0.8393359	88.63989	-0.415970	$1.04194 \cdot 10^{-12}$	9.251679

2.3.2. Discussion des résultats

Les valeurs des grandeurs statistiques sont données dans le tableau 2.6. Ces résultats permettent le reclassement des différentes grandeurs caractéristiques, selon les valeurs de ces dernières. D'après les valeurs de l'erreur absolue moyenne ΔX_{moy} , les différentes grandeurs sont classées suivant l'ordre décroissant de leurs précisions : n/d ($\Delta X_{moy} = 3.38$) < CH ($\Delta X_{moy} = 3.41$) < I ($\Delta X_{moy} = 3.50$) < $K_{uop} = R_2$ ($\Delta X_{moy} = 3.52$) < J ($\Delta X_{moy} = 3.73$) < G = L ($\Delta X_{moy} = 3.78$) < R_1 ($\Delta X_{moy} = 3.94$) < Tnf ($\Delta X_{moy} = 4.02$) < m ($\Delta X_{moy} = 4.04$) < CI ($\Delta X_{moy} = 4.09$) < R_{1M} ($\Delta X_{moy} = 4.34$) < R_{2M} ($\Delta X_{moy} = 4.37$) < Mnf = Ri ($\Delta X_{moy} = 6.15$).

Tableau 2.6 : Valeurs des grandeurs statistiques ΔX et r relatives aux constantes a_j, b_j, A_j, a, b, c

Grandeur (G)	Modèle (1) : $X_i = a_j G + b_j$				Modèle (2) : $X_i = A_j (G)^k$ ***				ΔX_{moy}^{**}
	ΔX_{1m}^*	r_p	r_N	r_A	ΔX_{2m}^*	r_p	r_N	r_A	
K_{uop}	03.40	0.927	0.813	0.683	03.63	0.923	1.042	0.606	03.52
CI	03.90	0.872	0.740	0.680	04.27	0.832	0.755	0.465	04.09
G	03.59	0.904	0.700	0.811	03.97	0.875	0.874	0.589	03.78
L	03.73	0.876	0.627	0.863	03.83	0.893	0.916	0.633	03.78
M	03.87	0.849	0.589	0.864	04.20	0.791	0.900	0.973	04.04
R_1	03.67	0.855	0.781	0.587	04.20	0.837	1.247	0.676	03.94
R_2	03.33	0.925	0.779	0.736	03.70	0.917	1.132	0.689	03.52
R_{1M}	04.37	0.820	0.533	0.895	04.30	0.805	1.057	0.909	04.34
R_{2M}	04.40	0.817	0.530	0.893	04.33	0.801	1.051	0.907	04.37
Ri	05.97	0.104	0.184	0.493	06.30	0.150	0.461	0.377	06.15
I	03.43	0.929	0.702	0.861	03.57	0.910	1.137	0.845	03.50
J	03.73	0.893	0.633	0.892	03.73	0.883	1.116	0.885	03.73
n/d	03.25	0.945	0.755	0.814	03.51	0.926	1.143	0.787	03.38
CH	03.31	0.937	0.779	0.758	03.50	0.938	1.076	0.665	03.41
Tnf	03.60	0.911	0.783	0.695	04.43	0.904	1.013	0.559	04.02
Mnf	06.00	0.109	0.140	0.457	06.33	0.135	0.316	0.408	06.15

* $\Delta X_m = (\Delta X_p + \Delta X_N + \Delta X_A) / 3$; ** $\Delta X_{moy} = (\Delta X_{1m} + \Delta X_{2m}) / 2$; ***k = a, b, c

D'après ces résultats, nous remarquons immédiatement que les grandeurs n/d et CH sont les meilleurs. Par contre les paramètres Ri et Mnf sont caractérisés par des erreurs absolues relativement élevées, avec des coefficients de corrélation très loin de 1. Les grandeurs R_{1M} et R_{2M} sont classées parmi les derniers ; tandis que le paramètre R_2 ($\Delta X_{moy} = 3.52$) est classé parmi les premiers, mais ce dernier ne vérifie pas la monotonie, ne lui permettant pas d'être combiné avec d'autres grandeurs. Ces résultats justifient de nouveau l'élimination de notre étude de ce type de grandeurs ($R_1, R_2, R_{1M}, R_{2M}, Ri$ et Mnf). Le K_{uop} , lui aussi est caractérisé par une erreur absolue moyenne acceptable ($\Delta X_{moy} = 3.52$). En fin ces résultats peuvent être améliorés par l'utilisation d'un grand nombre de points expérimentaux, pour des bruts différents.

2.4. Conclusion

A l'issue de cette étude, l'élaboration d'une corrélation donnée nécessite un choix des facteurs caractéristiques. Nos résultats, montrent une concordance presque totale entre les critères de séparations proposés et les critères statistiques, malgré l'utilisation d'un nombre réduits de points expérimentaux.

D'après les résultats obtenus, nous pouvons considérer que les paramètres : le rapport massique carbone sur hydrogène CH, le rapport indice de réfraction sur densité n/d et le facteur de caractérisation de Watson donnent la meilleure caractérisation de la composition chimique d'une fraction pétrolière.

CHAPITRE 3

ETABLISSEMENT DES CORRELATIONS DONNANT LA COMPOSITION DES FRACTIONS PETROLIERES

3.1. Introduction

Pour établir les différentes corrélations, trois méthodes seront utilisées : la première est basée sur l'utilisation d'un modèle polynomiale (type A), spécifique pour la caractérisation de la coupe naphta. La deuxième repose sur l'utilisation des données spécifiques aux fractions pétrolières, analysées par CPG (Méthode de la régression bilinéaire (type B)) ; et la troisième repose sur l'utilisation des données spécifiques aux hydrocarbures purs (Méthode de KAY [79] (type C)).

3.2. Corrélations du type (A)

L'expérience montre que le modèle polynomial dans la majorité des cas, est meilleur. L'évaluation des constantes spécifiques au modèle puissance ($X_j = A_j (G)^k$) nous a permis à travers les valeurs des constantes $k = a, b$ et c d'évaluer le comportement des familles chimiques vis-à-vis de la grandeur caractéristique considérée.

3.2.1. Modèle mathématique

Le modèle mathématique a la forme suivante :

$$X_P = A_P (G)^a + B_P (G)^b + C_P (G)^c + D_P \quad (97)$$

$$X_N = A_N (G)^a + B_N (G)^b + C_N (G)^c + D_N \quad (98)$$

$$X_A = A_A (G)^a + B_A (G)^b + C_A (G)^c + D_A \quad (99)$$

Les constantes A_j, B_j, C_j et D_j caractérisent la contribution quantitative des familles chimiques dans la composition de la fraction pétrolière considérée, tandis que les constantes a, b et c caractérisent le comportement de la famille chimique vis-à-vis du type de brut étudié, pour une grandeur caractéristique donnée.

3.2.2. Corrélations proposées

Nous appliquons cette méthode sur les 41 fractions représentées dans le tableau 2.3. Les principaux types de grandeurs caractéristiques utilisées sont le rapport massique carbone sur hydrogène CH, le rapport indice de réfraction sur densité n/d, le facteur de caractérisation de Huang I et le nouveau paramètre proposé J.

a) Modèle 1

$$X_P = 3036.205(CH)^{-2} - 3.725402 \cdot 10^{-6}(CH)^7 + 1.055173 \cdot 10^{-7}(CH)^{10} - 31.30328 \quad (100)$$

$$X_N = 1331.318(CH)^{-2} + 1.486441 \cdot 10^{-3}(CH)^7 - 3.972698 \cdot 10^{-6}(CH)^{10} - 99.68723 \quad (101)$$

$$X_A = -4462.164(CH)^{-2} - 1.196667 \cdot 10^{-3}(CH)^7 + 3.897499 \cdot 10^{-6}(CH)^{10} + 235.5401 \quad (102)$$

b) Modèle 2

$$X_P = 3.199876(n/d)^4 - 223885.1(n/d)^{-12} + 7678390.0(n/d)^{-18} + 42.82221 \quad (103)$$

$$X_N = 0.2226595(n/d)^4 + 563146.5(n/d)^{-12} - 19699560.0(n/d)^{-18} - 39.39478 \quad (104)$$

$$X_A = -3.700279(n/d)^4 - 361407.9(n/d)^{-12} + 12646220.0(n/d)^{-18} + 104.0478 \quad (105)$$

c) Modèle 3

$$X_P = 0.275693(I)^{-4} - 1.469188 \cdot 10^8(I)^{11} + 1.637530 \cdot 10^{12}(I)^{18} + 2.263544 \quad (106)$$

$$X_N = -0.1381327(I)^{-4} + 4.294539 \cdot 10^8(I)^{11} - 4.408712 \cdot 10^{12}(I)^{18} + 28.56932 \quad (107)$$

$$X_A = -0.1528764(I)^{-4} - 3.07822 \cdot 10^8(I)^{11} + 2.94742210^{12}(I)^{18} + 76.46462 \quad (108)$$

d) Modèle 4

$$X_P = 423.2868(J)^{-1} + 0.3017126(J)^3 + 0.02156781(J)^5 - 87.6973 \quad (109)$$

$$X_N = -346.3365(J)^{-1} + 0.8789884(J)^3 - 0.09757452(J)^5 + 143.4102 \quad (110)$$

$$X_A = -99.50513(J)^{-1} - 1.449744(J)^3 + 0.08665152(J)^5 + 56.49045 \quad (111)$$

3.2.3. Discussion des résultats

Les valeurs des grandeurs statistiques (A.IV) représentées dans le tableau 3.1 montrent que les modèles proposés sont caractérisés par une très grande précision ($1.10 < \Delta X < 2.84$, $0.913 < r < 0.969$). Les grandeurs I, J et n/d sont les meilleures, montrant que la densité et l'indice de réfraction peuvent être fortement utilisés pour la caractérisation des hydrocarbures purs ou de leurs mélanges, soit comme paramètres indépendants (I ou J), soit sous la forme combinée (n/d). L'application de cette méthode pour les autres grandeurs n'est pas recommandée ; ce qui confirme de nouveau l'influence du type de grandeur caractéristique intervenant sur le modèle mathématique utilisé. Les figures 3.1, 3.2, 3.3 et 3.4

montrent aussi que les compositions des fractions pétrolières calculées par ces modèles sont très proches à celles obtenues par expérience.

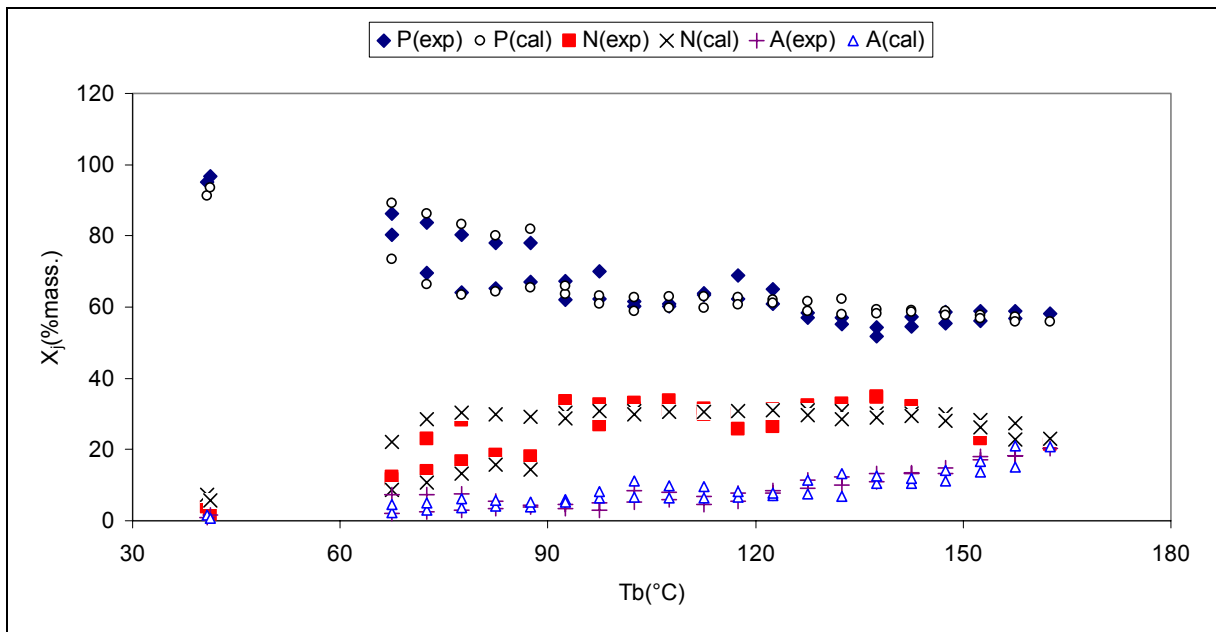


Figure 3.1 : Composition chimique des fractions pétrolières de la coupe naphta, des bruts BA1 et BA2 par le modèle 1 de la méthode (A).

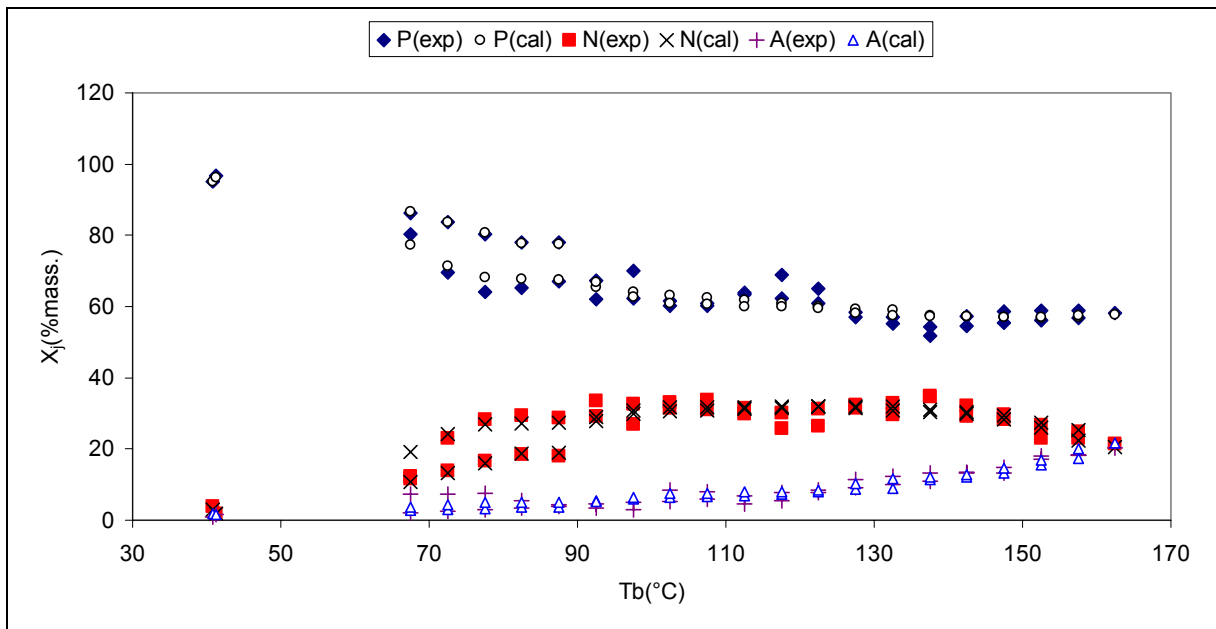


Figure 3.2 : Composition chimique des fractions pétrolières de la coupe naphta, des bruts BA1 et BA2 par le modèle 2 de la méthode (A).

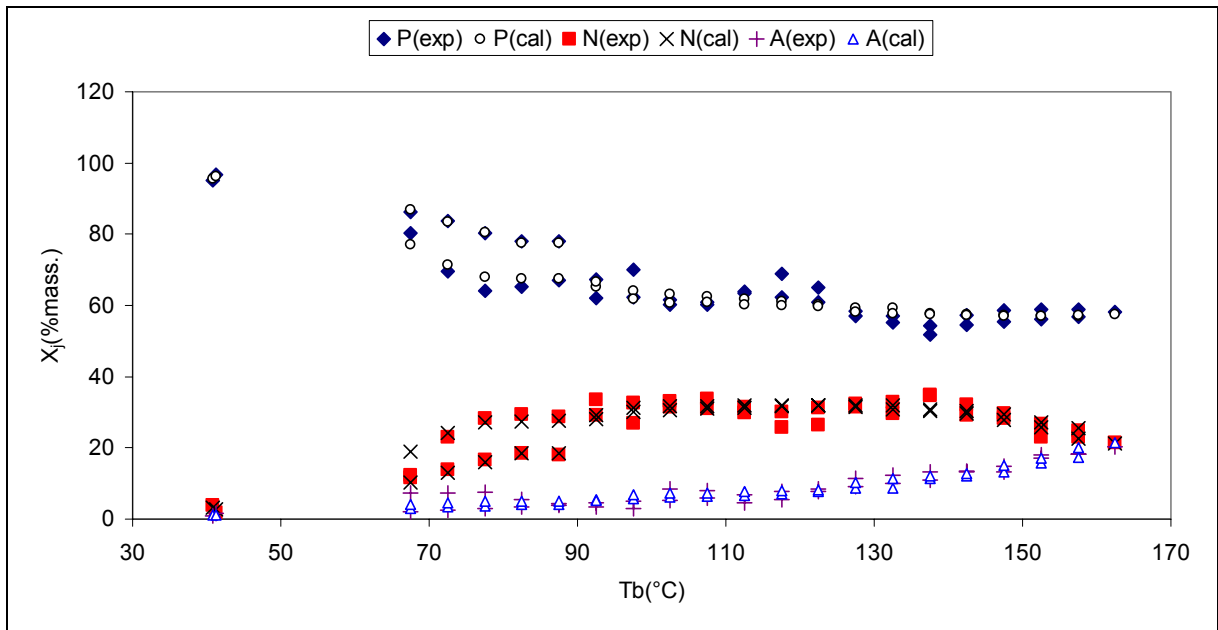


Figure 3.3 : Composition chimique des fractions pétrolières de la coupe naphta, des bruts BA1 et BA2 par le modèle 3 de la méthode (A).

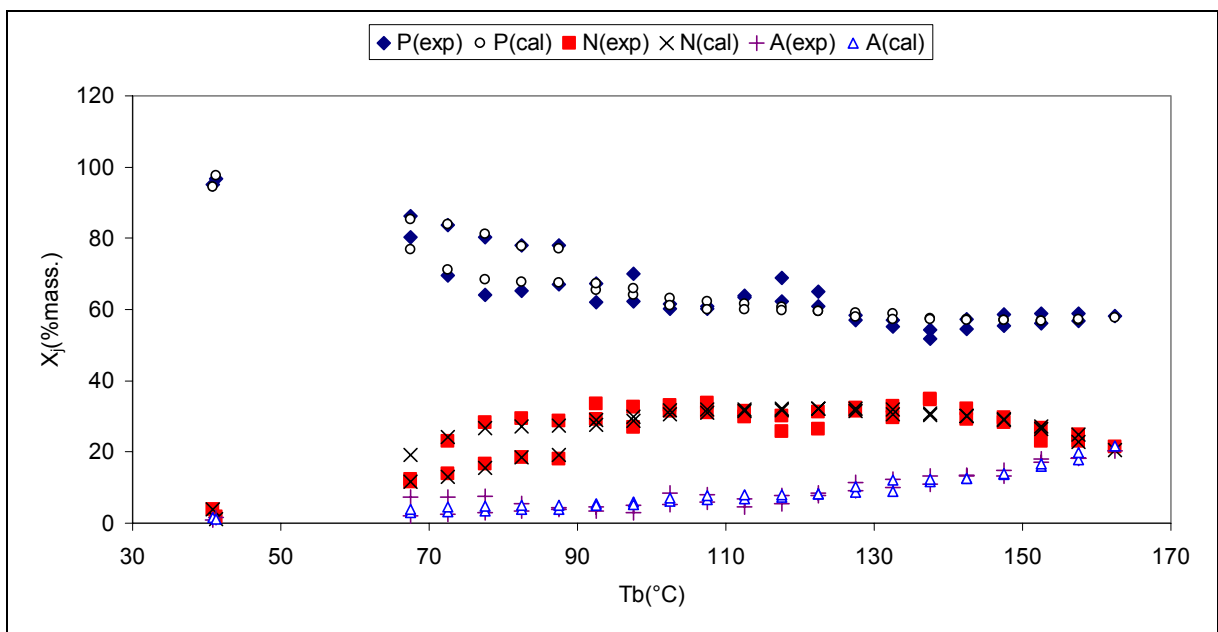


Figure 3.4 : Composition chimique des fractions pétrolières de la coupe naphta, des bruts BA1 et BA2 par le modèle 4 de la méthode (A).

Tableau 3.1 : Valeurs des grandeurs statistiques ΔX et r relatives aux constantes A_j , B_j , C_j et D_j .

Modèle	ΔX_P	ΔX_N	ΔX_A	ΔX_m	r_P	r_N	r_A
Modèle 1	02.84	02.45	01.67	02.32	0.946	0.920	0.913
Modèle 2	02.00	01.72	01.20	01.64	0.965	0.953	0.956
Modèle 3	01.97	01.71	01.10	01.59	0.969	0.953	0.962
Modèle 4	01.95	01.72	01.19	01.62	0.967	0.953	0.955

3.2.4. Conclusion

Partons des données expérimentales (t (°C), d , n , X_P , X_N , X_A), en utilisant le modèle polynomial; nous pouvons à la fois comparer l'efficacité des différentes grandeurs caractéristiques vis-à-vis de ce modèle et d'établir des corrélations empiriques qui nous permettrons de déterminer avec précision la composition des fractions pétrolières étroites en P, N et A pour un intervalle de température donné.

Le présent modèle peut être utilisé pour la détermination de la composition chimique en P, N et A des fractions pétrolières étroites, constituant les coupes distillées au-dessous de 160°C : essence léger et naphta (coupe destinée à la pétrochimie) des bruts algériens. Ainsi les corrélations obtenues sont caractérisées par une grande précision et nous permettrons d'éviter les analyses de routine qui sont généralement longues et coûteuses.

3.3. Corrélations du type (B)

Cette méthode empirique nécessite la connaissance de la composition chimique en pourcentage massique, en paraffines, naphtènes et aromatiques pour chaque fraction distillée, ainsi que les propriétés physiques de ces fractions. Les principales contraintes observées dans la mise en évidence de ce type de corrélations sont : le choix des grandeurs caractéristiques et la méthode mathématique utilisée pour l'établissement des modèles mathématiques. Pour la réalisation de cette étude, nous avons utilisé 146 mélanges d'hydrocarbures purs et fractions pétrolières, issues des différentes sources bibliographiques (appendice D).

3.3.1. Proposition de nouveaux facteurs de caractérisation

Dans le but de justifier l'utilité des critères de séparation proposés, et de compléter les facteurs de caractérisation choisis, nous proposons les modèles bivariés suivants : le modèle 1 ($X_j = C1_j Tb^{aj1} d^{bj1}$); le modèle 2 ($X_j = C2_j Tb^{aj2} n^{bj2}$) et le modèle 3 ($X_j = C3_j (n/d)^{aj3}$); avec : $X_j = X_P$, X_N ou X_A : Composition de la fraction ou du mélange (en % mass.); respectivement en paraffines, naphtènes et aromatiques.

Les constantes $C1_j$, $C2_j$, $C3_j$, $aj1$, $bj1$, $aj2$, $bj2$ et $aj3$ caractérisant la contribution quantitative de la famille considérée j dans la composition de la fraction pétrolière considérée. Les résultats de l'application de cette méthode, montrent que la composition des paraffines X_P et des naphthènes X_N sont proportionnelles aux facteurs $Tb^{1/3}/d$, $Tb^{1/3}/n^4$, et $(n/d)^4$; tandis que la composition des aromatiques X_A est proportionnelle à l'inverse de ces facteurs. L'identification des différentes constantes nous a permis de retrouver le facteur de caractérisation de Watson $K_{uop} = Tb^{1/3}/s$; ainsi la proposition de deux nouveaux facteurs de caractérisation; le premier $Tb^{1/3}/n^4$, qui est caractérisé par une variation relative : $(VR)_P = 4.3$, un pouvoir séparateur $(PS)_{Amoy} = 59\%$ et une erreur absolue moyenne $\Delta X_{moy} = 03.60$. Le second $(n/d)^4$, qui est fonction du paramètre n/d déjà proposé; améliorant ainsi la variation relative et le pouvoir séparateur ($(VR)_A = 5.32$ et $(PS)_{Pmoy} = 73\%$).

3.3.2. Modèle mathématique utilisé

L'étude précédente va nous aider considérablement pour le choix des grandeurs G_i qui doivent intervenir, pour l'établissement des différentes corrélations. Le modèle mathématique proposé pour l'estimation de la composition des fractions pétrolières est basé sur l'utilisation de la régression bilinéaire de la composition en aromatiques X_A sur deux grandeurs caractéristiques indépendantes G_1 et G_2 . Après avoir séparé les aromatiques, nous utilisons pour une deuxième fois la régression bilinéaire de la composition X_N sur les mêmes grandeurs. La composition des paraffines est obtenue par différence, selon les équations suivantes :

$$X_A = A_A + B_A G_1 + C_A G_2 \quad (112)$$

$$X_N = (A_N + B_N G_1 + C_N G_2)(1 - X_A / 100) \quad (113)$$

$$X_P = 100 - (X_N + X_A) \quad (55)$$

L'application de cette méthode sur les 146 mélanges et fractions, en utilisant les différentes combinaisons (G_1, G_2) , nous a permis d'aboutir à plusieurs types de corrélations. Parmi ces corrélations trois modèles sont retenus :

a) Modèle 1

$$X_A = 323.9116 - 28.16923 K_{uop} + 4.59592 CH \quad (114)$$

$$X_N = (560.8116 - 37.75261 K_{uop} - 12.12162 CH) (1 - X_A / 100) \quad (115)$$

$$X_P = 100 - (X_N + X_A) \quad (55)$$

b) Modèle 2

$$X_A = 319.4938 - 29.44077 (Tb^{1/3}/d) + 109.4379 (n^4/Tb^{1/3}) \quad (116)$$

$$X_N = (904.5872 - 51.28453 (Tb^{1/3}/d) - 550.1788 (n^4/Tb^{1/3})) (1 - X_A / 100) \quad (117)$$

$$X_P = 100 - (X_N + X_A) \quad (55)$$

c) Modèle 3

$$X_A = -377.176 + 0.05084287 (n/d)^4 + 4714.763 (d/Tb^{1/3}) \quad (118)$$

$$X_N = (211.2054 + 0.6973209 (n/d)^4 - 15.65448 (Tb^{1/3}/d)) (1 - X_A / 100) \quad (119)$$

$$X_P = 100 - (X_N + X_A) \quad (55)$$

Pour les trois modèles proposés, la température d'ébullition moyenne est donnée en °R, et le rapport massique carbone sur hydrogène CH est donné par l'équation (20).

3.3.3. Discussion des résultats

Dans le but de déterminer la précision des corrélations obtenues, nous associons au calcul des constantes A_j , B_j et C_j le calcul des grandeurs statistiques ΔX et r . La validité des modèles proposés est testée par comparaison avec les modèles de Riazi-Daubert [6] et la méthode n-d-M. Les calculs donnés dans le tableau 3.2, montrent que les résultats relatifs aux modèles proposés sont plus proches des résultats expérimentaux, avec une erreur absolue moyenne $3.97 \leq \Delta X_m \leq 4.33$ et un coefficient de corrélation, généralement proche de 1. Nous remarquons aussi que les trois modèles donnent la composition en aromatiques X_A avec la même précision ($\Delta X_{A\text{moy}} = 4.07$ et $r = 0.97$). Par ailleurs, les résultats obtenus montrent que le premier modèle de Riazi-Daubert peut être appliqué pour les paraffines ($\Delta X_P = 5.04$ et $r = 0.91$) et le second modèle pour les aromatiques ($\Delta X_A = 5.04$ et $r = 0.86$) ; alors que l'application des deux modèles de Riazi-Daubert pour les naphènes n'est pas recommandée, en raison de leurs écarts notables par rapport aux résultats expérimentaux ($\Delta X_{N\text{moy}} = 7.83$ et $r = 0.50$). Les résultats donnés par les modèles d'El Hadi et Chitour [7] sont très proches à ceux obtenus par les modèles proposés ($\Delta X_{\text{moy}} = 4.26$) ; néanmoins que ces modèles nécessitent l'utilisation de deux types d'équations. L'utilisation de la méthode n-d-M a abouti à des résultats très différents pour les trois familles ($\Delta X_m = 12.1$). La masse moléculaire utilisée par cette méthode a été calculée par les formules de Huang (appendice C).

Tableau 3.2 : Valeurs des grandeurs statistiques pour différentes méthodes empiriques.

Méthode	ΔX_P	ΔX_N	ΔX_A	ΔX_m	r_P	r_N	r_A
Modèle 1	04.43	03.73	04.13	04.10	0.974	0.813	0.969
Modèle 2	04.67	04.20	04.17	04.33	0.976	0.858	0.968
Modèle 3	03.98	04.10	03.87	03.97	0.948	0.679	0.975
El Hadi-Chitour 1	03.91	04.79	04.12	04.27	0.911	0.612	0.828
El Hadi-Chitour 2	03.56	05.31	03.90	04.25	0.956	0.854	0.963
Riazi-Daubert 1	05.04	07.66	05.76	06.15	0.913	0.486	0.771
Riazi-Daubert 2	06.15	07.98	05.04	06.39	1.077	0.495	0.859
Méthode n-d-M	13.73	13.93	08.66	12.11	1.176	1.753	0.690

3.3.4. Caractérisation des bruts algériens par différentes méthodes

L'application des modèles proposés, aux fractions pétrolières distillées dans l'intervalle (60 - 375°C) de deux bruts algériens (AL1 et AL2) dont les propriétés sont résumées dans l'annexe (appendice E), montre à travers les figures 3.5, 3.6, et 3.7 l'existence d'une corrélation entre les différentes compositions et la température de distillation moyenne T_b (°C). Cette représentation montre que le brut AL1 est plus paraffinique que le brut AL2 ; tandis que ce dernier est plus naphténique et aromatique que le premier. Nous remarquons aussi que les trois modèles donnent pratiquement les mêmes résultats; et caractérisent quantitativement la nature chimique des fractions distillées sans chute de valeurs sur l'intervalle de température considéré.

A travers les figures 3.8 et 3.9, les résultats donnés par les modèles de Riazi-Daubert montrent que le passage de 255 à 265°C est associé à de fortes chutes de valeurs ($\Delta X_{P_{moy}} = 31.2$ et $\Delta X_{A_{moy}} = 25.8$). La même remarque peut se faire à travers les figures 3.10 et 3.11 pour les modèles d'El Hadi-Chitour lors du passage de 197.5 à 202.5°C, les chutes de valeurs sont de l'ordre de 8.48 pour les paraffines, 8.95 pour les naphtènes et 7.93 pour les aromatiques. Ces valeurs sont relativement faibles par rapport à celles obtenues par les modèles de Riazi-Daubert. En effet, les modèles de Riazi-Daubert et El Hadi-Chitour nécessitent l'utilisation de deux types d'équations ; ainsi les chutes de valeurs de la composition des fractions distillées, sont dû au passage de l'application d'une équation à l'autre, ce qui influe négativement sur l'évaluation de la nature chimique des fractions distillées.

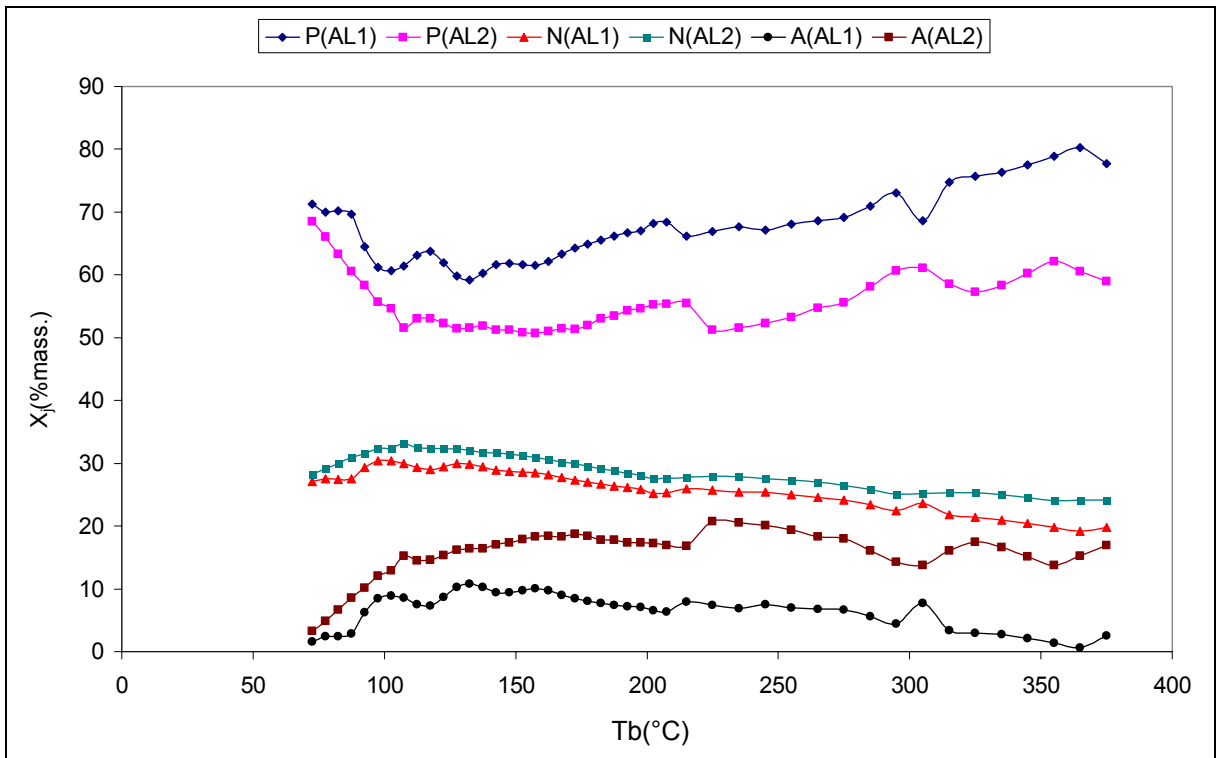


Figure 3.5 : Composition chimique des fractions pétrolières issues de la distillation TBP des bruts AL1 et AL2 par le modèle 1 de la méthode (B).

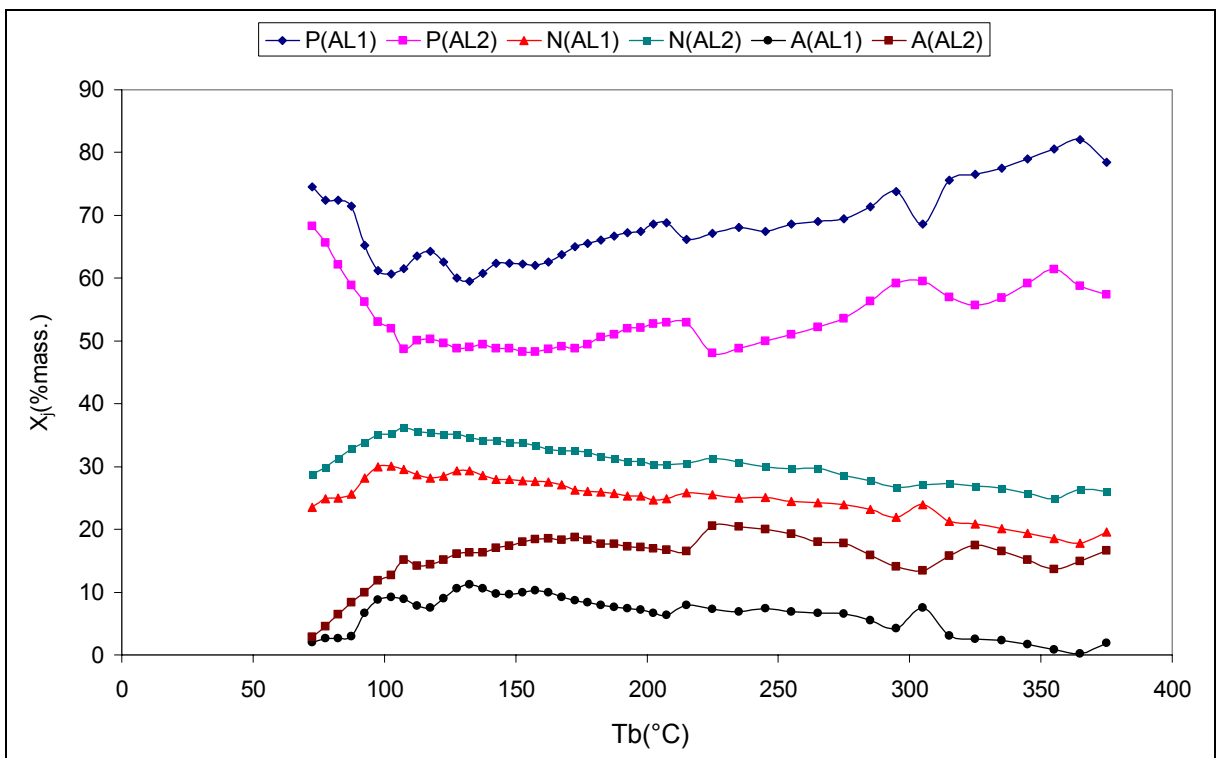


Figure 3.6 : Composition chimique des fractions pétrolières issues de la distillation TBP des bruts AL1 et AL2 par le modèle 2 de la méthode (B).

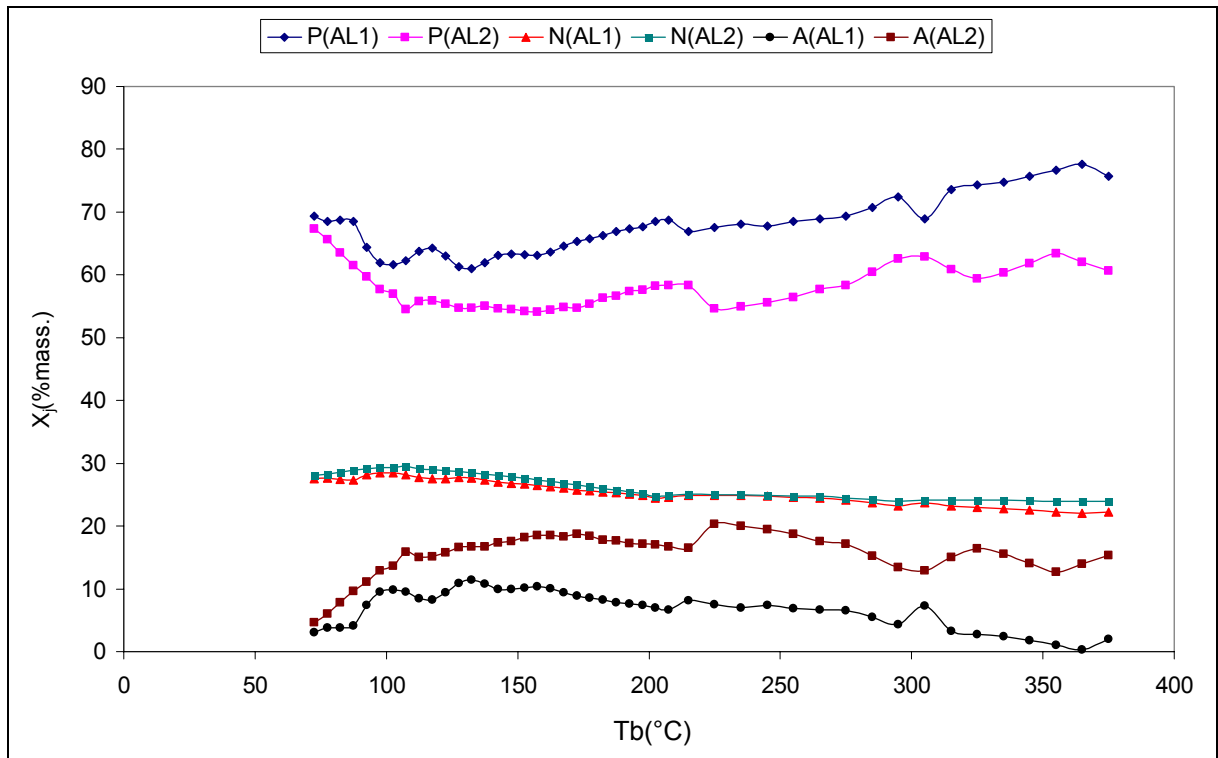


Figure 3.7 : Composition chimique des fractions pétrolières issues de la distillation TBP des bruts AL1 et AL2 par le modèle 3 de la méthode (B).

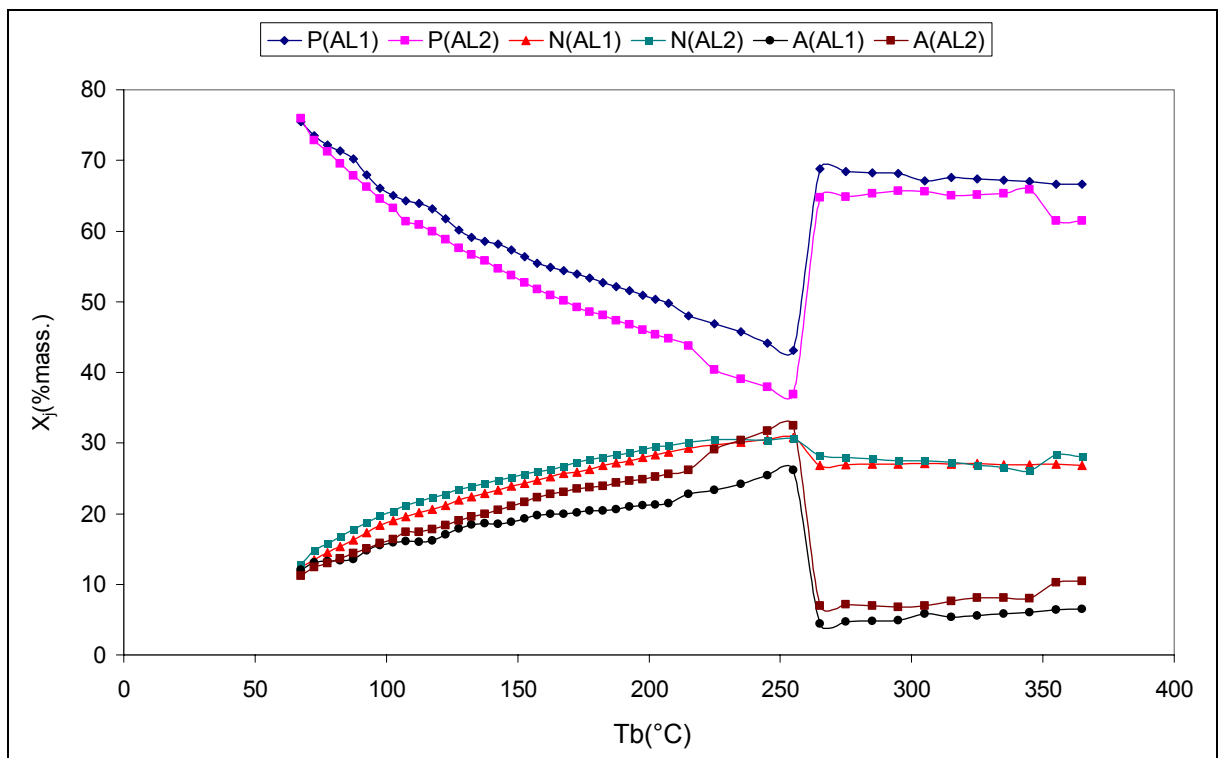


Figure 3.8 : Composition chimique des fractions pétrolières issues de la distillation TBP des bruts AL1 et AL2 par le modèle 1 de Riazi-Daubert.

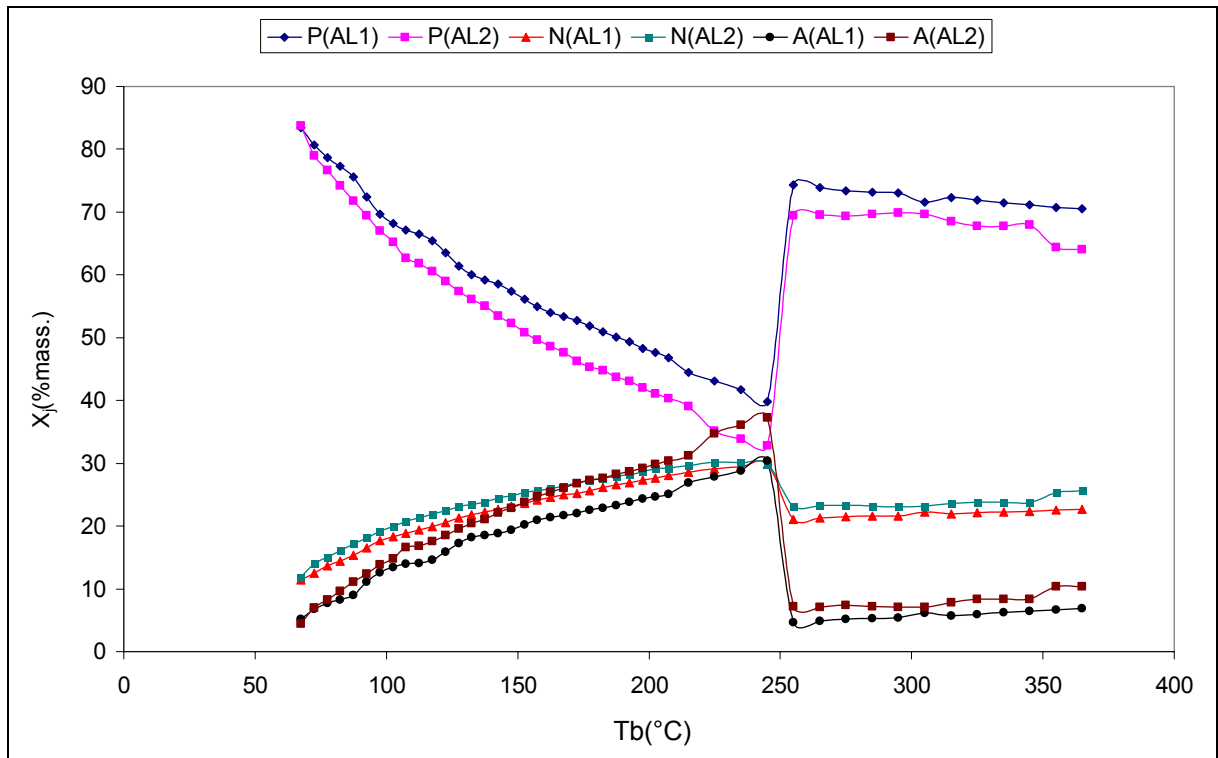


Figure 3.9 : Composition chimique des fractions pétrolières issues de la distillation TBP des bruts AL1 et AL2 par le modèle 2 de Riazi-Daubert.

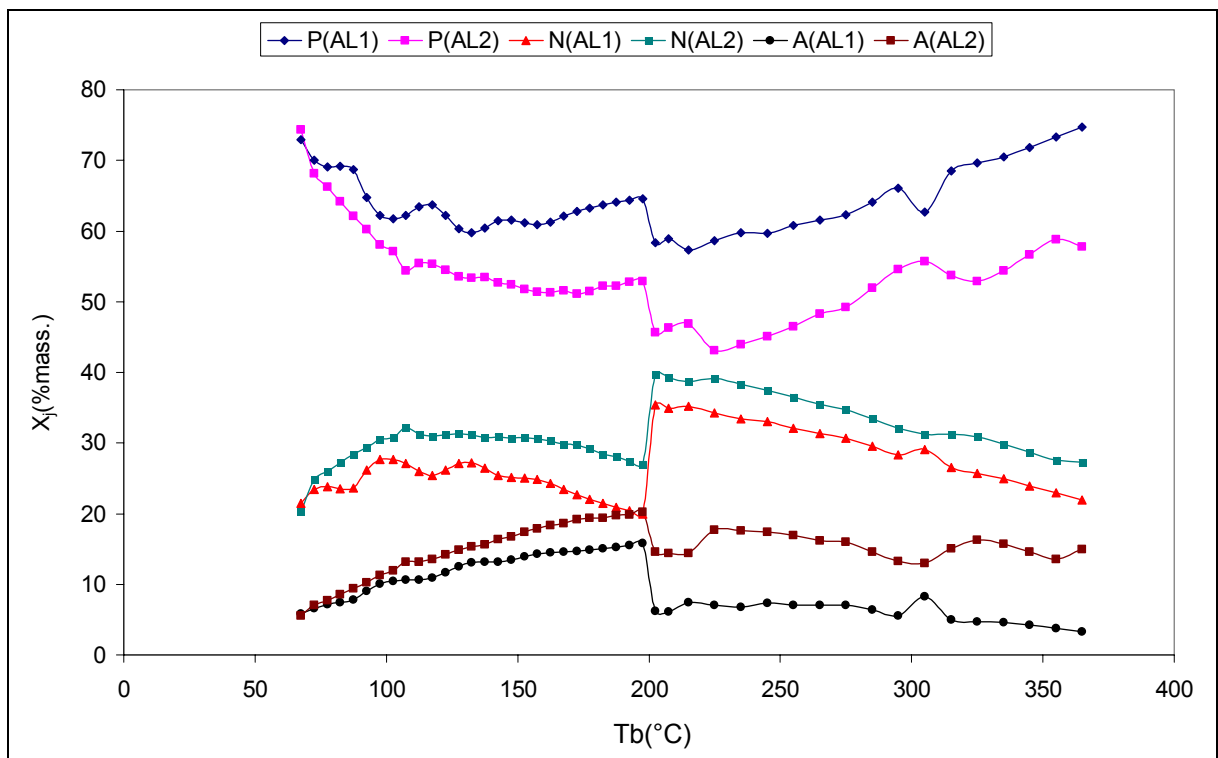


Figure 3.10 : Composition chimique des fractions pétrolières issues de la distillation TBP des bruts AL1 et AL2 par le modèle 1 d'El hadi-Chitour.

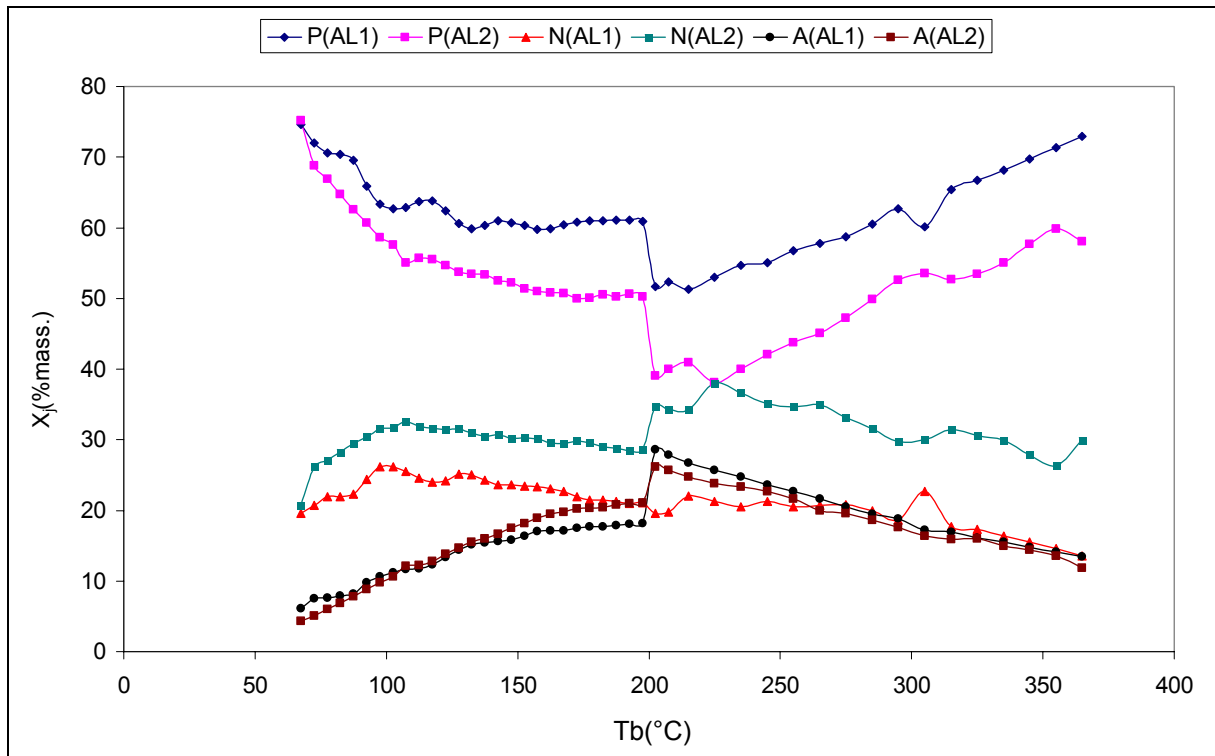


Figure 3.11: Composition chimique des fractions pétrolières issues de la distillation TBP des bruts AL1 et AL2 par le modèle 2 d'El hadi-Chitour.

3.3.5. Conclusion

La méthode de la régression bilinéaire nécessite l'introduction d'un couple de deux grandeurs (G_1 , G_2) linéairement indépendantes, et chacune d'elle est fonction de deux propriétés physiques, dont l'une est commune entre les deux grandeurs. Cette dernière identifie la fraction étudiée et la distingue des autres fractions issues de la même distillation. Pour le premier modèle (G_1 (Tb, d) ; CH) et le second modèle (G_1 (Tb, d) ; G_2 (Tb, n)), la propriété commune est la température ; Pour le troisième modèle (G_1 (n, d) ; G_2 (Tb, d)), la propriété commune est la densité.

L'utilisation des propriétés physiques qui peuvent être mesurées par des méthodes directes telles que la température d'ébullition, la densité, l'indice de réfraction et le rapport massique carbone sur hydrogène réduit considérablement l'erreur commise sur la détermination de la composition chimique. A cet effet, la méthode utilisée nécessite la connaissance de trois propriétés physiques (Tb, d, n) ou (Tb, d, CH).

La présente étude nous a permis aussi de retrouver le facteur de caractérisation de Watson K_{uop} à partir des données expérimentales et de proposer deux nouveaux facteurs de caractérisation : $Tb^{1/3}/n^4$ et $(n/d)^4$ complémentaires au facteur de caractérisation de Watson.

La connaissance de la composition d'une famille chimique telle que les aromatiques et l'utilisation d'une seule équation pour la prédiction de la composition X_j , nous a permis d'améliorer la précision des corrélations obtenues et d'aboutir à des modèles homogènes, stables (sans chute de valeurs) et qui peuvent être appliqués sans aucune condition aux fractions pétrolières étroites ou larges jusqu'aux températures de distillation atmosphérique voisines de 500°C. Le second et le troisième modèle proposés, donnent la composition des fractions pétrolières à partir des mesures directes (température d'ébullition, densité et indice de réfraction).

3.4. Corrélations du type (C)

3.4.1. Principe du modèle de la molécule moyenne

La complexité de la composition des fractions pétrolières ne permet pas l'analyse, seules la densité, l'indice de réfraction, la courbe de distillation ASTM et la composition élémentaire en C, H, S, O et N de la fraction pétrolière peuvent être connues. Le facteur de caractérisation (K_{uop}) ne peut donner qu'une idée de la structure moléculaire moyenne. Dans ce domaine [1], la règle générale consiste à trouver une équivalence entre la fraction complexe et un hydrocarbure pur fictif qui aurait les mêmes caractéristiques physico-chimiques que la fraction. Cette équivalence portera, soit sur la température d'ébullition, soit sur le poids moléculaire, soit sur les coordonnées critiques, etc. Pour les fractions étroites [16], telle que les huiles et les résidus, où il est pratiquement impossible d'isoler les composés individuellement, les données sur la composition élémentaire et les propriétés physiques (indiquées précédemment) des fractions pétrolières, associées à l'analyse structurale de groupe, permettent d'élargir de façon considérable les connaissances sur la structure des molécules formant ces fractions ; et sur la construction du modèle de la molécule moyenne à partir d'un mélange fictif de trois familles d'hydrocarbures purs caractérisés par la même température d'ébullition.

3.4.2. Le paramètre de commande

La température d'ébullition est la propriété principale caractérisant les produits pétroliers ; ainsi la fraction pétrolière étroite est constituée des hydrocarbures ayant la même température d'ébullition et appartenant aux familles différentes. Cette température peut être considérée comme une propriété commune entre les hydrocarbures appartenant à la même fraction, et comme paramètre de séparation entre les fractions distillées. Par contre la masse moléculaire n'a pas cette particularité, on trouve des hydrocarbures ayant la même masse

moléculaire mais, n'appartenant pas à la même fraction et inversement. Toutes ces données justifient le choix de la température d'ébullition comme paramètre intermédiaire dans les modèles mathématiques proposés, et un paramètre de commande lors de l'utilisation des différentes équations, c'est-à-dire le premier paramètre d'entrer.

3.5.3. Principe mathématique

Cette méthode nécessite le recensement des principales propriétés déjà citées pour les trois familles d'hydrocarbures : paraffines, naphènes et aromatiques. Pour établir nos corrélations on doit d'abord calculer les propriétés moyennes d'un mélange de deux hydrocarbures purs de la même famille, ayant une même température d'ébullition t (°C). Les deux hydrocarbures utilisés présentent deux températures d'ébullition en °C t_1 et t_2 , proches de t (°C) et vérifiant l'inégalité ($t_1 < t < t_2$), avec un pas de variation de 2.5°C dans un intervalle de température de 80 à 200°C. Admettant l'additivité de la température d'ébullition, on peut écrire le système ($x_1 t_1 + x_2 t_2 = t$ et $x_1 + x_2 = 1$). Où x_1 et x_2 représentent les fractions massiques de deux hydrocarbures utilisés. Une fois trouvées les valeurs de x_1 et x_2 , nous pouvons appliquer l'additivité pour la détermination des autres propriétés du mélange considéré. En suite, nous appliquons la méthode de KAY [79] en vu de la prédiction de la composition d'un mélange d'hydrocarbures en paraffines, naphènes et aromatiques. Pour cela, il est nécessaire d'utiliser un système de trois équations à trois inconnues, l'une des équations est connue :

$$X_P + X_N + X_A = 100 \quad (120)$$

Il faut donc proposer deux autres équations, nécessitant la connaissance de deux grandeurs G_1 et G_2 , séparant les trois familles dans le mélange étudié à une température d'ébullition donnée, pour les quelles nous pouvons écrire :

$$(G_1)_P X_P + (G_1)_N X_N + (G_1)_A X_A = G_1 \quad (121)$$

$$(G_2)_P X_P + (G_2)_N X_N + (G_2)_A X_A = G_2 \quad (122)$$

La résolution du système précédent conduit pour chaque mélange caractérisé par sa température d'ébullition t , aux corrélations suivantes :

$$X_P = K_{P1} G_1 + K_{P2} G_2 + K_{P3} \quad (123)$$

$$X_A = K_{A1} G_1 + K_{A2} G_2 + K_{A3} \quad (124)$$

$$X_N = 100 - (X_P + X_A) \quad (125)$$

Après la détermination des différentes constantes K_{Pi} et K_{Ai} on a remarqué une variation en fonction de la température d'ébullition T_b (°R), selon les modèles : $K_{Pi} = a_i T_b^{b_i}$ et $K_{Ai} = c_i T_b^{d_i}$ avec un coefficient de corrélation moyen égale à 0.99. Les corrélations précédentes prennent la forme finale :

$$X_P = a_1 T_b^{b_1} G_1 + a_2 T_b^{b_2} G_2 + a_3 T_b^{b_3} \quad (126)$$

$$X_A = c_1 T_b^{d_1} G_1 + c_2 T_b^{d_2} G_2 + c_3 T_b^{d_3} \quad (127)$$

$$X_N = 100 - (X_P + X_A) \quad (125)$$

Les résultats établis dans le chapitre précédent, nous permettrons immédiatement de choisir comme paramètres de séparation les grandeurs : $G_1 = n/d$ et $G_2 = CH$. Le facteur CH caractérise la structure chimique des molécules et sépare mieux les aromatiques des deux autres familles (P et N). En revanche, le rapport n/d caractérise le comportement physique des molécules et sépare les paraffines des deux autres familles (N et A) ; d'où la nécessité d'utiliser ces deux facteurs en vue de l'obtention des corrélations fiables et précises.

3.4.4. Choix des hydrocarbures purs intervenants

Mis à part les normales paraffines qui sont connues jusqu'aux températures très élevées (T_b supérieure à 500°C) ; ainsi que les naphènes et les aromatiques bouillants au-dessous de 200°C ; l'identification et l'isolation du reste des hydrocarbures est pratiquement impossible, surtout les polynaphènes, les polyaromatiques et les hydrocarbures mixtes.

3.4.4.1. Pour les températures inférieures à 200°C

Pour les fractions distillées au-dessous de 200°C, le problème de la prédominance des hydrocarbures purs ne se pose pas ; puisqu'il existe pratiquement que des mononaphènes et des monoaromatiques. Dans ce cas, nous utilisons les trois séries homologues d'hydrocarbures [77, 78] (appendice B) : (alcanes (P), n-alkylcyclohexanes (N) et n-alkylbenzènes (A)).

3.4.4.2. Pour les températures supérieures à 200°C

Pour les fractions distillées au-dessus de 200°C, les paraffines sont aussi représentées par les n-alcanes ; tandis que la représentation des naphènes et des aromatiques pose un problème sérieux, avec l'apparition des hydrocarbures polycycliques. A titre d'exemple, les températures d'ébullition des composés : cis-décahydronaphtalène, naphtalène, dodécahydrofluorène et phénanthrène sont respectivement : 195.8°C, 217.7°C,

253°C, et 340°C (appendice B). Vu, le nombre élevé et la diversité des hydrocarbures purs constituants les fractions pétrolières supérieures ; l'estimation de la composition réelle de ces fractions par l'intermédiaire des corrélations empiriques est pratiquement impossible [80, 81]. Notre objectif est donc d'élaborer un modèle mathématique capable d'estimer la composition moyenne des fractions pétrolières moyennes et lourdes (kérosène, gasoil, huiles, fuel-oil, etc.).

Pour les fractions supérieures, la représentation des naphènes et des aromatiques par des hydrocarbures polycycliques est justifiée par les raisons suivantes :

- les valeurs des propriétés physiques (d, n, CH) des hydrocarbures monocycliques deviennent très proches de celles des n-alcanes. Par conséquent, la séparation des trois familles devient pratiquement impossible pour un nombre d'atomes de carbone équivalent, à partir d'une certaine température les trois séries homologues se comportent comme une même famille.
- l'élévation considérable des valeurs des propriétés physiques de ces fractions ne peut s'exprimer que par la présence des hydrocarbures polycycliques ; ainsi l'évolution des propriétés physiques des hydrocarbures monocycliques est en contradiction avec cette augmentation.

Dans ce cas, notre choix des hydrocarbures représentants des naphènes et des aromatiques est basé sur l'utilisation des mélanges d'hydrocarbures mono, di, tri, tétra, penta, hexa et heptacycliques, en tenant compte de la prédominance des différentes structures d'hydrocarbures purs selon leurs températures d'ébullitions et leurs degrés de cyclisation (mono, di, tri, etc.). Dans ce cas notre choix est basé sur les hypothèses suivantes :

- la stabilité thermodynamique des hydrocarbures naphéniques et aromatiques, diminue avec l'augmentation de la longueur de la chaîne alcoyle latérale.
- le degré de cyclisation des hydrocarbures polycycliques prédominants, augmente avec la température d'ébullition.
- les hydrocarbures caractérisés par un degré de cyclisation donné, prédominent dans un intervalle de température déterminé.
- les homologues supérieurs d'une série homologue prédominent sur les premiers termes de la même série.

Pour notre étude, nous utilisons des hydrocarbures polycycliques à 2 carbones communs. On prend en considération les hypothèses précédentes, les hydrocarbures utilisés, sont choisis sur la base de la prédominance des :

- monocycliques pour les températures inférieures à 250°C ($u < 13$)
- mono et dicycliques sur l'intervalle de température 250 - 350°C ($13 < u < 20$)
- di, tri et tétracycliques sur l'intervalle de température 350 - 450°C ($20 < u < 30$)
- penta, hexa et heptacycliques sur l'intervalle de température 450 - 550°C ($30 < u < 40$)

3.4.5. Corrélations proposées

Par l'intermédiaire de la méthode présentée précédemment ; les corrélations suivantes sont proposées :

- : Pour $T_b \leq 200^\circ\text{C}$

$$X_P = 2.541713 \cdot 10^{-4} T_b^{2.249732} (n/d) + 9.205312 \cdot 10^{-8} T_b^{2.893634} CH - 6.643197 \cdot 10^{-4} T_b^{2.20721} \quad (128)$$

$$X_A = 1.343416 \cdot 10^{-9} T_b^{3.824869} (n/d) + 4.561793 \cdot 10^{-9} T_b^{3.42651} CH - 2.072241 \cdot 10^{-8} T_b^{3.590849} \quad (129)$$

$$X_N = 100 - (X_P + X_A) \quad (125)$$

- Pour $200^\circ\text{C} < T_b \leq 300^\circ\text{C}$:

$$X_N = -4.323927 \cdot 10^{11} T_b^{-2.918683} (n/d) - 2.577512 \cdot 10^5 T_b^{-1.202685} CH + 2.539416 \cdot 10^{11} T_b^{-2.719224} \quad (130)$$

$$X_A = 3.078104 \cdot 10^{11} T_b^{-3.128564} (n/d) + 1.625482 \cdot 10^5 T_b^{-1.202102} CH - 3.266843 \cdot 10^9 T_b^{-2.283208} \quad (131)$$

$$X_P = 100 - (X_N + X_A) \quad (55)$$

- Pour $300^\circ\text{C} < T_b \leq 400^\circ\text{C}$:

$$X_N = -7.525289 \cdot 10^8 T_b^{-2.004253} (n/d) - 1.160742 \cdot 10^6 T_b^{-1.420475} CH + 1.218370 \cdot 10^9 T_b^{-1.950624} \quad (132)$$

$$X_A = 2.952536 \cdot 10^7 T_b^{-1.795682} (n/d) + 1.448697 \cdot 10^5 T_b^{-1.185684} CH - 1.207793 \cdot 10^7 T_b^{-1.47596} \quad (133)$$

$$X_P = 100 - (X_N + X_A) \quad (55)$$

- Pour $T_b > 400^\circ\text{C}$:

$$X_N = -3.656256 \cdot 10^3 T_b^{-0.2797575} (n/d) - 1.065075 \cdot 10^3 T_b^{-0.4363849} CH + 1.42652810^4 T_b^{-0.350579} \quad (134)$$

$$X_A = 5.652119 \cdot 10^{-6} T_b^{2.332339} (n/d) + 9.328582 T_b^{0.1735252} CH - 4.729863 \cdot 10^{-2} T_b^{1.251926} \quad (135)$$

$$X_P = 100 - (X_N + X_A) \quad (55)$$

3.4.6. Application aux hydrocarbures purs

Les corrélations appliquées sur 20 hydrocarbures purs de différentes familles ont montré à travers le tableau 3.3 que la composition de ces derniers est en général proche de 100%. Ces résultats montrent la possibilité de déterminer la composition des mélanges d'hydrocarbures en P, N et A, quelle que soit la concentration. Par conséquent ces

corrélations peuvent être appliquées sur les fractions saturées en paraffines, naphtènes et aromatiques ; car la composition d'une fraction pétrolière réelle ne peut atteindre 100% selon la famille d'hydrocarbures considérée. Le rapport massique utilisé est déterminé à partir de la formule brut de l'hydrocarbure pur : $C_{ui}H_{wi}$ ($CH = 12u_i / w_i$).

Tableau 3.3 : Classification Quantitative des Hydrocarbures Purs.

Hydrocarbure	Tb(°C)	s	d	n	CH	X _p	X _N	X _A
Hexane	68.59	0.6640	0.6594	1.3749	5.14	101.54	-1.89	0.34
Heptane	98.28	0.6885	0.6838	1.3876	5.25	99.51	0.58	-0.09
Octane	125.52	0.7070	0.7025	1.3974	5.33	98.97	1.30	-0.27
Nonane	150.65	0.7221	0.7176	1.4054	5.40	99.22	1.01	-0.23
Décane	173.97	0.7346	0.7301	1.4119	5.46	99.90	0.12	-0.02
Undécane	195.74	0.7446	0.7402	1.4173	5.50	102.11	-2.67	0.57
Dodécane	216.13	0.7532	0.7487	1.4216	5.54	100.86	-1.04	0.18
Cyclopentane	49.30	0.7499	0.7454	1.4065	6.00	9.94	88.93	1.13
Cyclohexane	80.74	0.7829	0.7786	1.4262	6.00	-8.03	109.19	-1.17
Méthylcyclohexane	100.93	0.7737	0.7694	1.4231	6.00	7.08	91.91	1.01
Ethylcyclohexane	131.78	0.7923	0.7880	1.4330	6.00	-3.37	103.99	-0.62
Propylcyclohexane	156.70	0.7980	0.7937	1.4371	6.00	-1.41	101.70	-0.30
Butylcyclohexane	181.04	0.8035	0.7992	1.4408	6.00	0.64	99.25	0.11
Pentylcyclohexane	203.67	0.8078	0.8037	1.4437	6.00	7.32	90.27	2.40
Benzène	80.10	0.8827	0.8790	1.5011	12.00	-0.58	0.14	100.44
Toluène	110.63	0.8707	0.8670	1.4961	10.50	1.47	-0.97	99.50
Ethylbenzène	136.19	0.8709	0.8672	1.4959	09.60	-3.50	5.78	97.71
Propylbenzène	159.22	0.8657	0.8620	1.4926	09.00	-0.61	2.55	98.06
Butylbenzène	183.27	0.8638	0.8601	1.4898	08.57	0.97	-1.74	100.77
Pentylbenzène	205.46	0.8622	0.8585	1.4878	08.25	10.64	-8.57	97.94

3.4.7. Comparaison avec d'autres méthodes

La comparaison avec les autres méthodes est limitée sur les fractions distillées au-dessous de 200°C, pour les raisons suivantes :

- L'absence des hydrocarbures polycycliques dans les fractions légères, diminue l'erreur commise sur l'estimation de la composition réelle de ces fractions.
- La prédominance des hydrocarbures des différents types d'hydrocarbures polycycliques varie d'un brut à l'autre pour les fractions moyennes et lourdes.

Dans le but de tester la validité des corrélations obtenues, nous avons utilisé 20 fractions pétrolières d'un brut algérien BA1 : fractions [2-21] données dans le tableau 2.3. L'analyse qualitative et quantitative par CPG nous a permis d'évaluer expérimentalement les valeurs du CH_{exp} et de M_{exp} (appendice C). Le rapport massique CH peut être également déterminé par des formules empiriques tels que la formule de Hougen, Watson et Ragatz [27] ($CH = CH1$, donné par l'équation (20)) et la corrélation de Riazi-Daubert [6] qui donne directement la valeur de ($CH = CH2$, donné par l'équation (21)). Les différents

calculs représentés dans le tableau 3.4 montrent que les valeurs de CH1 sont déterminées avec une erreur relative moyenne 1.42% par rapport à CH_{exp} et pour CH2 l'erreur est de 2.50% ; ce qui favorisant l'utilisation du premier modèle : $CH = CH1$.

Les résultats donnés dans le tableau 3.4 représentent une application du modèle proposé, en utilisant des méthodes différentes pour la détermination du CH. Nous remarquons immédiatement que les résultats relatifs à ce modèle sont plus proches aux résultats obtenus par CPG avec une erreur absolue moyenne de $4.35 \leq \Delta X_m \leq 4.86$ quelle que soit la méthode utilisée pour la détermination du rapport massique CH. Nous remarquons aussi que l'utilisation de CH_{exp} améliore légèrement la précision des corrélations proposées par rapport à l'utilisation du modèle donnant $CH = CH1$. Aussi, nous remarquons que l'utilisation de la corrélation de Riazi-Daubert pour le calcul du CH donne pour les aromatiques des résultats relativement éloignés de ceux obtenus par CPG.

Tableau 3.4 : Composition des fractions pétrolières du brut BA1 par le modèle proposé (méthode (C)).

Tb (°C)	Méthode donnant le CH				CH = CH_{exp}			CH = CH1			CH = CH2		
	M_{exp}	CH_{exp}	CH1	CH2	X_P	X_N	X_A	X_P	X_N	X_A	X_P	X_N	X_A
67.5	84.65	5.64	5.43	5.33	88.3	05.6	06.1	86.1	11.2	02.7	85.0	13.9	01.1
72.5	86.36	5.74	5.66	5.50	77.7	16.1	06.2	76.8	18.4	04.8	75.1	22.7	02.2
77.5	88.46	5.79	5.77	5.59	72.1	21.6	06.3	71.8	22.3	05.9	69.8	27.4	02.8
82.5	91.19	5.70	5.74	5.57	73.4	21.7	04.9	73.9	20.4	05.7	71.8	25.7	02.5
87.5	93.81	5.64	5.69	5.53	75.7	20.0	04.3	76.3	18.4	05.3	74.3	23.6	02.1
92.5	96.73	5.61	5.67	5.52	76.5	19.8	03.7	77.3	17.7	05.0	75.2	23.0	01.8
97.5	100.04	5.58	5.88	5.69	60.3	39.1	00.6	64.4	28.5	07.1	61.8	35.2	03.0
102.5	103.58	5.86	5.97	5.77	62.7	30.7	06.6	64.3	26.5	09.1	61.4	34.1	04.5
107.5	105.11	5.84	5.93	5.74	66.3	26.8	06.9	67.7	23.3	09.0	64.8	30.9	04.3
112.5	108.45	5.70	5.93	5.74	63.9	32.8	03.3	67.4	23.7	08.9	64.5	31.3	04.2
117.5	110.07	5.69	5.88	5.71	66.6	29.8	03.6	69.6	22.0	08.4	66.8	29.3	03.9
122.5	111.84	5.83	5.86	5.70	69.7	23.1	07.2	70.3	21.5	08.2	67.5	28.8	03.7
127.5	113.86	5.98	5.98	5.80	65.2	24.5	10.3	65.2	24.4	10.4	62.1	32.7	05.2
132.5	116.08	6.01	6.02	5.84	63.5	25.3	11.2	63.7	24.8	11.5	60.4	33.6	06.0
137.5	118.88	5.97	6.01	5.83	63.4	26.4	10.2	64.0	24.7	11.3	60.8	33.3	05.9
142.5	120.86	6.02	5.99	5.82	65.0	22.9	12.1	64.4	24.5	11.1	61.2	33.0	05.8
147.5	123.95	6.00	6.04	5.87	60.1	29.0	10.9	60.9	26.9	12.2	57.6	35.8	06.6
152.5	125.93	6.13	6.09	5.92	60.2	24.7	15.1	59.3	27.2	13.5	55.8	36.5	07.7
157.5	128.85	6.12	6.15	5.97	55.3	30.4	14.3	55.8	28.9	15.3	52.1	38.9	09.0
162.5	130.34	6.17	6.15	5.98	56.7	26.7	16.6	56.2	28.2	15.6	52.6	38.0	09.4
$\Delta X = (\sum X_{exp} - X_{cal})/20$					5.81	5.68	1.57	5.80	5.91	2.12	5.66	4.95	4.98
$\Delta X_m = (\Delta X_P + \Delta X_N + \Delta X_A)/3$					4.35			4.61			4.86		

Les résultats du tableau 3.5 montrent que le modèle 1 de Riazi-Daubert peut être appliqué pour les paraffines ($\Delta X_P = 3.54$), alors que son application pour les autres familles n'est pas recommandée, en raison de leur écart notable par rapport aux résultats obtenus

par CPG ($\Delta X_N = 8.6$, $\Delta X_A = 8.9$) ; ainsi la même remarque peut se faire pour le modèle 2 ($\Delta X_P = 5.0$, $\Delta X_N = 9.0$, $\Delta X_A = 6.9$). Les résultats donnés par le modèle 1 d'El Hadi-Chitour sont très proches à ceux obtenus par CPG ($\Delta X_m = 3.0$) ; tandis que l'application du modèle 2 n'est pas recommandée ($\Delta X_m = 5.0$) L'utilisation de la méthode n-d-M a abouti à des résultats négatifs pour les naphènes et à des résultats très différents pour les paraffines et les aromatiques. Notons aussi que l'utilisation d'autres méthodes pour la détermination du rapport massique CH et de la masse moléculaire M n'améliore pas les résultats donnés par les modèles de Riazi-Daubert et la méthode n-d-M.

Tableau 3.5 : Composition des fractions pétrolières par différentes méthodes empiriques.

Tb (°C)	Modèle d'El-Hadi-Chitour 1 CH = CH _{exp}			Modèle d'El-Hadi-Chitour 2 CH = CH _{exp} M = M _{exp}			Modèle de Riazi-Daubert 1 CH = CH _{exp} M = M _{exp}			Modèle de Riazi-Daubert 2 CH = CH _{exp} M = M _{exp}			Méthode n-d-M M = M _{exp}		
	X _P	X _N	X _A	X _P	X _N	X _A	X _P	X _N	X _A	X _P	X _N	X _A	X _P	X _N	X _A
67.5	72.4	15.0	13.0	76.3	14.5	09.6	76.3	10.7	13.0	84.1	10.3	05.7	89.3	—	19.1
72.5	65.0	24.4	10.7	69.3	19.2	11.8	72.4	12.6	15.0	78.9	12.2	08.9	82.2	—	20.3
77.5	61.6	28.7	09.7	65.8	21.6	12.8	70.1	14.0	15.9	75.6	13.6	10.8	78.4	01.8	19.8
82.5	63.1	29.2	07.6	66.7	20.7	12.8	69.5	14.7	15.8	75.0	14.1	10.9	81.8	—	19.2
87.5	64.9	28.1	06.9	68.0	19.6	12.7	69.2	15.2	15.6	74.5	14.6	10.9	84.8	—	18.4
92.5	65.8	27.4	06.6	68.3	19.7	12.3	68.5	16.1	15.4	73.5	15.4	11.1	86.2	—	16.7
97.5	59.6	39.3	00.5	60.6	27.9	11.5	64.7	19.1	16.3	68.1	18.2	13.7	73.9	16.3	09.8
102.5	56.7	34.8	08.2	58.8	27.0	14.2	63.3	18.6	18.0	66.0	18.2	15.8	80.6	01.4	18.0
107.5	58.2	32.8	08.7	60.7	23.8	15.7	63.0	18.6	18.4	65.9	18.1	16.0	84.4	—	20.7
112.5	58.9	36.5	04.2	60.5	24.5	15.1	62.0	19.7	18.4	64.7	18.9	16.4	84.7	—	18.7
117.5	60.5	34.0	05.2	62.0	22.4	15.7	61.8	19.9	18.3	64.4	19.2	16.4	86.1	—	18.5
122.5	61.2	28.0	10.8	62.8	21.3	16.2	61.7	20.1	18.2	63.6	19.6	16.7	86.0	—	17.7
127.5	57.7	28.8	13.4	59.8	22.3	18.1	59.7	20.6	19.7	60.8	20.4	18.8	83.2	—	19.5
132.5	56.7	29.6	13.6	58.9	22.0	19.3	58.4	21.1	20.5	59.2	20.8	20.0	83.1	—	20.9
137.5	57.5	29.5	12.9	59.3	21.7	19.2	57.8	21.7	20.5	58.4	21.3	20.2	83.4	—	19.7
142.5	58.3	26.5	15.3	59.9	20.8	19.6	57.5	22.0	20.5	57.7	21.8	20.5	83.2	—	18.9
147.5	57.1	29.3	13.6	58.2	22.2	19.9	55.9	23.0	21.1	55.7	22.6	21.6	81.1	01.0	17.9
152.5	55.9	26.9	17.3	57.4	21.5	21.3	55.0	23.0	22.0	54.3	22.9	22.9	80.8	—	19.7
157.5	54.4	29.9	15.7	55.8	22.0	22.3	53.3	23.6	23.1	52.4	23.3	24.2	79.5	—	20.7
162.5	54.7	27.6	17.8	56.4	20.4	23.5	52.8	23.7	23.6	51.7	23.4	24.8	79.9	—	21.7
ΔX *	3.71	3.40	1.93	2.68	5.79	6.63	3.54	8.64	8.91	5.01	9.04	6.93	19.6	—	9.24
ΔX_m **	3.01			5.03			7.03			6.99			—		

* $\Delta X = (\sum |X_{exp} - X_{cal}|) / 20$; ** $\Delta X_m = (\Delta X_P + \Delta X_N + \Delta X_A) / 3$; X_{exp} = valeur expérimentale; X_{cal} = valeur calculée

3.4.8. Application à la détermination de la nature chimique des pétroles bruts

Nous appliquons cette méthode aux fractions pétrolières issues de la distillation TBP de deux bruts algériens (AL1 et AL2) (appendice E). Les résultats représentés par la figure 3.12 montrent que les corrélations obtenues par cette méthode séparent clairement les trois familles constituant la fraction analysée. Nous remarquons aussi que les compositions données par la présente méthode sont très sensibles à la variation des grandeurs

caractéristiques. D'un autre côté, ces modèles mathématiques arrivent à distinguer le comportement chimique des deux bruts étudiés. A cet effet, cette représentation montre que le brut AL1 est le plus paraffinique, alors que le brut AL2 est le plus naphtéinique et plus aromatique.

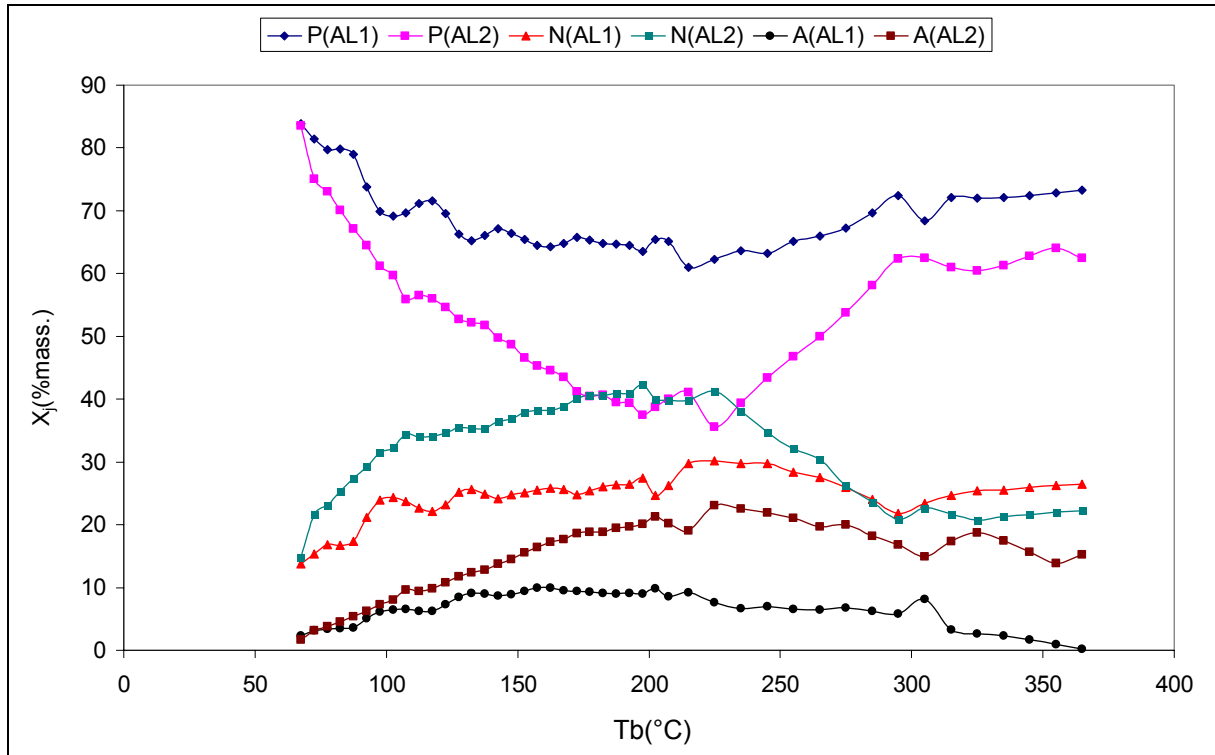


Figure 3.12 : Composition chimique des fractions pétrolières issues de la distillation TBP des bruts AL1 et AL2 par la méthode (C).

3.4.9. Application à la détermination des propriétés physiques des fractions pétrolières

La détermination des propriétés physiques est indispensable pour la caractérisation des produits pétroliers. A cet effet, les méthodes utilisées pour la détermination des propriétés physiques des fractions pétrolières peuvent être classées selon deux principes :

- Principe du modèle de la molécule moyenne ; cette méthode a été utilisée par plusieurs chercheurs (Huang, Riazi-Daubert, etc.). Les corrélations obtenues par cette méthode sont générales et ne sont pas limitées par leurs domaines d'application et de validité. Généralement, ce type de corrélations est caractérisé par une précision moyenne, du fait qu'il ne tient pas compte de la nature chimique des fractions pétrolières.
- Principe du modèle du mélange de trois molécules moyennes (P, N et A) ; cette méthode a été utilisée par Skander-Chitour [82] et d'autres auteurs consultés. Les corrélations proposées tiennent compte de la nature chimique des hydrocarbures purs utilisés ; et donnent les propriétés physiques par famille. Généralement, les corrélations obtenues sont

caractérisées par une grande précision pour les hydrocarbures purs. Connaissant la composition des fractions pétrolières en P, N et A ; les propriétés physiques de ces fractions peuvent être déterminées en appliquant les lois d'additivité. Pour montrer l'importance des corrélations obtenues dans ce domaine ; nous proposons à titre d'exemple un nouveau modèle donnant la masse moléculaire des fractions pétrolières étroites :

$$M = (M_P X_P + M_N X_N + M_A X_A) / 100 \quad (136)$$

Avec : $M_P = A Tb^a$; $M_N = B Tb^b$; $M_A = C Tb^c$; Tb représente la température d'ébullition en °R.

Les constantes A, B, C, a, b et c sont données dans le tableau 3.6.

Tableau 3.6 : Valeurs des constantes A, B, C, a, b et c pour la prédiction de la masse moléculaire.

Tb (°C)	A	a	B	b	C	C
< 200	$1.306516 \cdot 10^{-3}$	1.733266	$3.042843 \cdot 10^{-4}$	1.944840	$7.899966 \cdot 10^{-5}$	2.137618
200 - 300	$1.030311 \cdot 10^{-4}$	2.111392	$1.249430 \cdot 10^{-4}$	2.075933	$5.870445 \cdot 10^{-5}$	2.180799
300 - 400	$1.581281 \cdot 10^{-5}$	2.381460	$1.313001 \cdot 10^{-5}$	2.400706	$5.402385 \cdot 10^{-6}$	2.524580
> 400	$4.541106 \cdot 10^{-6}$	2.558322	$5.182231 \cdot 10^{-7}$	2.856419	$1.255791 \cdot 10^{-7}$	3.054520

Pour montrer la validité du modèle proposé, nous appliquons les corrélations obtenues sur les 20 fractions précédentes.

Tableau 3.7 : Masse moléculaire des fractions pétrolières par différentes méthodes empiriques.

Tb (°C)	M_{exp}	Modèle proposé		Modèle de Huang		Modèle de Hersh		Modèle de Riazi-Daubert	
		M_{cal}	E(%)	M_{cal}	E(%)	M_{cal}	E(%)	M_{cal}	E(%)
67.5	84.65	87.27	3.10	85.69	1.23	89.58	5.82	86.99	2.76
72.5	86.36	88.59	2.58	87.38	1.18	90.81	5.15	89.70	3.87
77.5	88.46	90.38	2.17	89.65	1.35	92.43	4.49	92.13	4.15
82.5	91.19	92.90	1.88	92.16	1.06	94.44	3.56	94.37	3.49
87.5	93.81	95.50	1.80	94.83	1.09	96.56	2.93	96.64	3.02
92.5	96.73	97.97	1.28	97.71	1.01	98.73	2.07	98.97	2.32
97.5	100.04	99.17	0.87	101.57	1.53	100.75	0.71	101.56	1.52
102.5	103.58	101.43	2.08	101.58	1.93	101.88	1.64	104.00	0.41
107.5	105.11	104.18	0.88	103.58	1.46	103.91	1.14	106.44	1.27
112.5	108.45	106.65	1.66	106.65	1.66	106.24	2.04	108.92	0.43
117.5	110.07	109.38	0.63	109.48	0.54	108.63	1.31	111.44	1.24
122.5	111.84	112.00	0.14	112.49	0.58	111.05	0.71	113.99	1.92
127.5	113.86	114.01	0.13	114.44	0.51	112.86	0.88	116.58	2.39
132.5	116.08	116.41	0.28	116.68	0.52	114.97	0.96	119.19	2.68
137.5	118.88	119.08	0.17	119.82	0.79	117.55	1.12	121.86	2.51
142.5	120.86	121.78	0.76	122.95	1.73	120.17	0.57	124.58	3.08
147.5	123.95	124.14	0.15	125.94	1.61	122.61	1.08	127.28	2.69
152.5	125.93	126.64	0.56	128.19	1.79	124.88	0.83	130.02	3.25
157.5	128.85	129.03	0.14	130.60	1.36	127.16	1.31	132.76	3.03
162.5	130.34	131.81	0.11	133.29	2.26	129.78	0.43	135.63	4.06
$E_{moy}(\%)$		01.12		01.26		01.94		02.50	

Les résultats reportés sur le tableau 3.7, montrent que les valeurs de M calculées par le modèle proposé sont très proches à celles obtenues par CPG (M_{exp}), avec la plus faible erreur relative moyenne ($E_{moy} = 1.12\%$). Le modèle de Huang [22] (appendice C) détermine aussi cette propriété avec une précision proche à celle donnée par le modèle proposé ($E_{moy} = 1.26\%$) ; ainsi le modèle de Hersh [83] (appendice C) vient en troisième position ($E_{moy} = 1.94\%$), tandis que l'erreur commise par le modèle de Riazi-Daubert [6] (appendice C) est relativement élevée par rapport aux autres modèles. Ces résultats confirment de nouveau la validité des corrélations proposées pour la détermination de la composition des fractions pétrolières ; ainsi que leur efficacité pour la prédiction des propriétés physiques.

3.4.10. Corrélation spécifiques aux naphènes purs et aux aromatiques purs

Les compositions des naphènes et des aromatiques, pré dictées par les corrélations précédentes, tiennent compte des substituants alcoyles portés par les noyaux alicycliques ou aromatiques. Nous utilisons le même principe que celui utilisé précédemment, on a établi des corrélations qui nous permettrons l'estimation de la composition quantitative des naphènes et des aromatiques purs, c'est-à-dire la teneur en noyaux aromatiques et alicycliques dans les fractions pétrolières. Les corrélations proposées sont valables pour les températures inférieures à 250°C, c'est-à-dire applicables aux fractions pétrolières étroites constituants les coupes naphta et kérosène.

- Pour $T_b \leq 150^\circ\text{C}$:

$$X_{N(p)} = -254.0993 Tb^{0.1157019} (n/d) - 1.511976 10^3 Tb^{-0.6194932} CH + 4.254089 10^3 Tb^{-0.189976} \quad (137)$$

$$X_{A(p)} = 2.614674 10^6 Tb^{-1.644054} (n/d) + 317.3858 Tb^{-0.4446828} CH - 4.007768 10^5 Tb^{-1.159238} \quad (138)$$

$$X_{P(t)} = 100 - (X_{NP} + X_{AP}) \quad (139)$$

- Pour $150^\circ\text{C} < T_b \leq 200^\circ\text{C}$:

$$X_{N(p)} = -3.281956 10^6 Tb^{-1.311597} (n/d) - 1.397604 10^6 Tb^{-1.648708} CH + 3.006794 10^7 Tb^{-1.526309} \quad (140)$$

$$X_{A(p)} = 4.403881 10^{-13} Tb^{4.872233} (n/d) + 0.2690888 Tb^{0.6213386} CH - 4.943411 10^{-7} Tb^{2.974023} \quad (141)$$

$$X_{P(t)} = 100 - (X_{NP} + X_{AP}) \quad (139)$$

- Pour $200^\circ\text{C} < T_b \leq 250^\circ\text{C}$:

$$X_{N(p)} = -0.01407597 Tb^{1.546631} (n/d) - 1.392413 10^{-3} Tb^{1.426155} CH + 0.1022054 Tb^{1.366578} \quad (142)$$

$$X_{A(p)} = 4.758944 10^{-9} Tb^{3.491615} (n/d) + 0.2520159 Tb^{0.6304796} CH - 2.302362 10^{-5} Tb^{2.402471} \quad (143)$$

$$X_{P(t)} = 100 - (X_{NP} + X_{AP}) \quad (139)$$

Avec ; $X_{P(t)}$ = composition en pourcentage massique des paraffines totales
 $X_{N(p)}$ = composition en pourcentages massiques des naphthènes purs
 $X_{A(p)}$ = composition en pourcentage massique des aromatiques purs

Nous appliquons ces corrélations aux fractions distillées dans l'intervalle (80 – 250°C) (fractions constituantes les coupes naphta et kérosène) d'un brut algérien (AL2). A travers la figure 3.13, nous remarquons que la composition des naphthènes et des aromatiques purs est toujours inférieure à celles des naphthènes et des aromatiques totaux (X_N et X_A). Par contre, la composition des paraffines totales a été augmentée par rapport à celle des paraffines pures (X_P), et ceci grâce à la contribution des chaînes latérales portées par les noyaux cycliques.

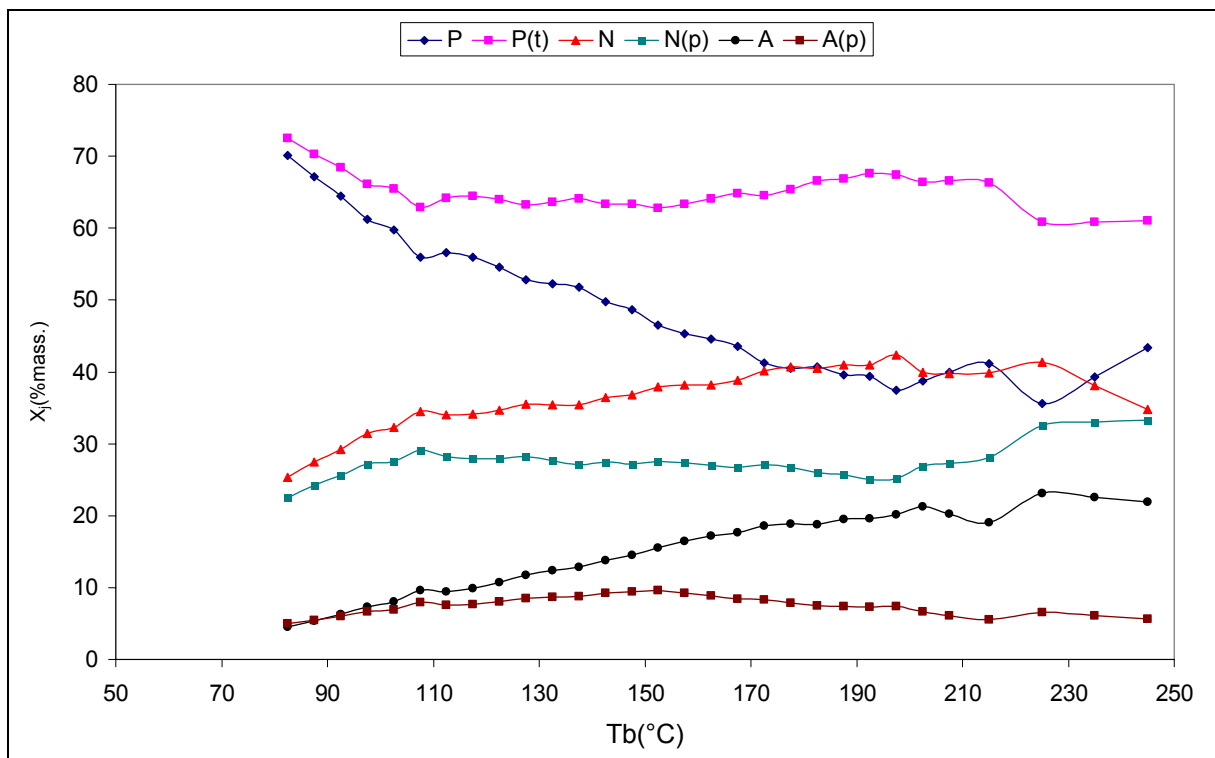


Figure 3.13 : Composition des fractions pétrolières des coupes naphta et kérosène du brut AL2, en paraffines totales, naphthènes purs et aromatiques purs.

3.4.11. Conclusion

En conclusion et suite à ces résultats, nous considérons que ce type de corrélations peut être utilisé pour la caractérisation des fractions pétrolières en utilisant des données appartenant aux corps purs. La fiabilité de ces corrélations réside dans l'utilisation des hydrocarbures purs dont les propriétés physiques et structurales sont connues avec une très grande précision. Les résultats obtenus montre aussi que plus la méthode utilisée pour la détermination du (CH) est fiable plus la précision des corrélations obtenues augmente. D'autre part et d'après l'application des corrélations obtenues sur plusieurs fractions pétrolières, nous constatons une certaine sensibilité de la composition de ces fractions vis à vis de la variation de la température d'ébullition. Par ailleurs, ces corrélations sont caractérisées par une forte stabilité malgré la variation des grandeurs caractéristiques ((n/d) et CH) sur l'intervalle de température considéré. Aussi ces corrélations ne nécessitent que la connaissance de trois propriétés physiques (Température d'ébullition moyenne, densité et indice de réfraction) et le rapport massique carbone sur hydrogène (CH), déterminé par différentes méthodes.

CHAPITRE 4

APPLICATION A LA CARACTERISATION QUANTITATIVE DE LA NATURE CHIMIQUE DES PETROLES BRUTS

4.1. Introduction

Dans le but de montrer l'importance du travail réalisé et pour une meilleure valorisation des différentes corrélations obtenues, nous allons réaliser une étude comparative des méthodes utilisées et de montrer les caractéristiques et les limites d'application de chaque méthode. D'un autre coté et pour une meilleure exploitation de ces méthodes, nous allons effectuer une application spécifique aux principales coupes larges constituant le pétrole brut. Cette application est basée sur l'utilisation des résultats de la distillation TBP du brut étudié.

4.2. Comparaison entre les différentes méthodes proposées

La comparaison entre les différentes méthodes empiriques est une opération très délicate. Pour apprécier la fiabilité d'une méthode donnée, il est nécessaire de réaliser le maximum d'applications sur un très grand nombre de fractions pétrolières issues de bruts différents. Néanmoins que les signes de réussite d'une méthode donnée, peuvent être apparaître lors de l'application de cette méthode, en tenant compte des critères suivants:

- La fiabilité et la simplicité des méthodes utilisées pour la détermination des propriétés physiques intervenant dans les corrélations considérées.
- Le pouvoir séparateur des grandeurs caractéristiques utilisées pour la séparation des trois familles constituant la fraction analysée.
- La stabilité des compositions calculées par ces corrélations, tout en évitant les chutes de valeurs apparais et ceci au cours de tout l'intervalle de distillation.
- La simplicité des corrélations utilisées lors de son application et la fiabilité des résultats obtenus.
- Le domaine large d'application ; ainsi la méthode utilisée doit être appliquée sans aucune contrainte à n'importe brut donné.

4.2.1. Fiabilité et simplicité des méthodes déterminant les propriétés physiques

Ce critère est vérifié pour les trois types de corrélations proposées, car les méthodes utilisées pour la détermination des propriétés physiques intervenant (température d'ébullition, densité, indice de réfraction et rapport massique carbone sur hydrogène) sont directes et bien définies.

4.2.2. Pouvoir séparateur des grandeurs caractéristiques intervenant

D'après les critères de séparation proposés précédemment, il est clair que ce critère est vérifié complètement pour la méthode (C) avec les grandeurs (n/d) et CH. Par ailleurs, les grandeurs intervenant dans la méthode (B) (K_{uop} et $Tb^{1/3}/n^4$) sont caractérisées par un pouvoir séparateur relativement faible par rapport à celui des grandeurs n/d et CH. Cette caractéristique a été reflétée sur les résultats montrés par les figures 3.6 et 3.12 ; ainsi à travers ces résultats, nous remarquons que la méthode (C) réalise une distinction très nette entre les des deux bruts étudiés que celle réalisée par la méthode (B). Cette représentation montre aussi que les deux méthodes séparent les aromatiques de manière similaire.

4.2.3. Stabilité des corrélations obtenues

Les différentes applications montrent que les corrélations du type (B) et (C) sont très stables et peuvent être appliquées sur n'importe quel intervalle de distillation. L'application des deux méthodes aux fractions issues de la distillation TBP d'un brut Arabian Light (ARL (appendice E)) montre à travers la figure 4.1 que ces méthodes peuvent être appliquées aux fractions supérieures distillées au-dessus de 500°C. Par contre, les corrélations obtenues par la méthode (A) sont stables dans un intervalle de température limité et ne peuvent être appliquées qu'aux bruts dont on a utilisé leurs résultats d'analyse pour l'établissement de ce type de corrélations.

4.2.4. Fiabilité et simplicité des corrélations obtenues

Le seul moyen capable de confirmer la validation des résultats obtenus par ces corrélations est de faire une comparaison avec les résultats obtenus expérimentalement par CPG. A cet effet, nous suggérons que les méthodes (A) et (B) soient valables pour les bruts possédant les mêmes caractéristiques que ceux dont on a utilisé leurs résultats d'analyse pour l'établissement de ce type de corrélations; Ainsi ces corrélations sont caractérisées par une utilisation simple et rapide. Par contre la méthode (C) a été obtenue en utilisant des

données spécifiques aux corps purs et validée par la comparaison de cette méthode avec la CPG.

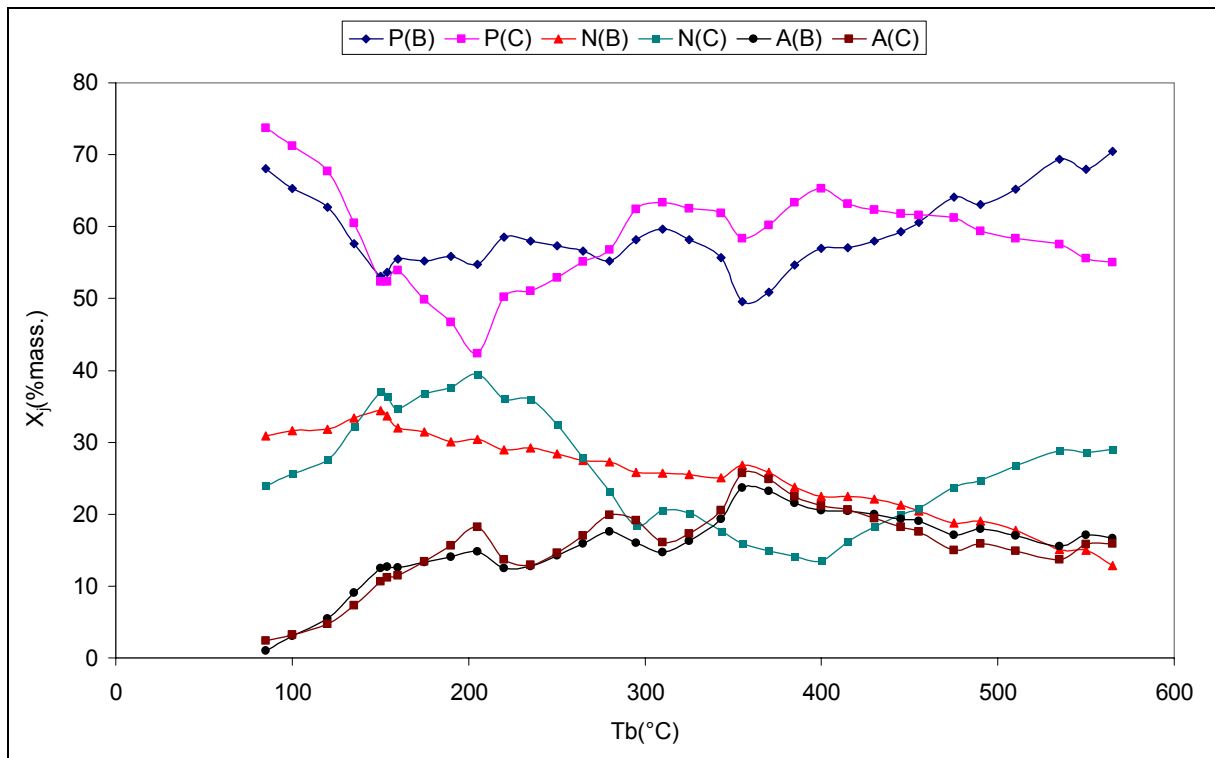


Figure 4.1 : Composition chimique des fractions pétrolières issues de la distillation TBP du brut ARL par les méthodes (B) et (C).

4.2.5. Domaine d'application

Ce critère doit être confirmé par une large application des corrélations obtenues. A cet effet, nous appliquons le modèle 2 de la méthode (B) et les corrélations de la méthode (C) aux fractions distillées dans l'intervalle (80 - 250°C) (fractions constituant les coupes naphtha et kérosène) d'un brut nigérian (QIL), un brut Arabian Light (ARL) et un brut (AL1) (appendice E). Cette application montre à travers les figures 4.2, 4.3 et 4.4 que la composition des naphthènes calculée par la méthode (C) est très sensible à la variation des grandeurs caractéristiques, la distinction entre les trois bruts étudiés est plus claire à chaque température. Par contre, avec la méthode (B) la variation des grandeurs caractéristiques influe légèrement sur la composition des paraffines et des naphthènes ; ainsi la distinction entre les trois bruts à travers la composition en naphthènes est relativement difficile à observer. Cette caractéristique favorise l'utilisation de la méthode (B) pour la caractérisation des fractions larges. D'un autre côté, à travers cette représentation, nous pouvons classer les trois bruts étudiés selon leurs compositions en différentes familles. La concentration des naphthènes suit l'ordre décroissant

ci après : QIL > ARL > AL1 et la concentration des aromatiques suit l'ordre décroissant : QIL > ARL > AL1. Cette classification montre que le brut algérien est plus riche en paraffines ; le brut nigérien est plus riche en naphènes et aromatiques et l'Arabian Light occupe une place intermédiaire.

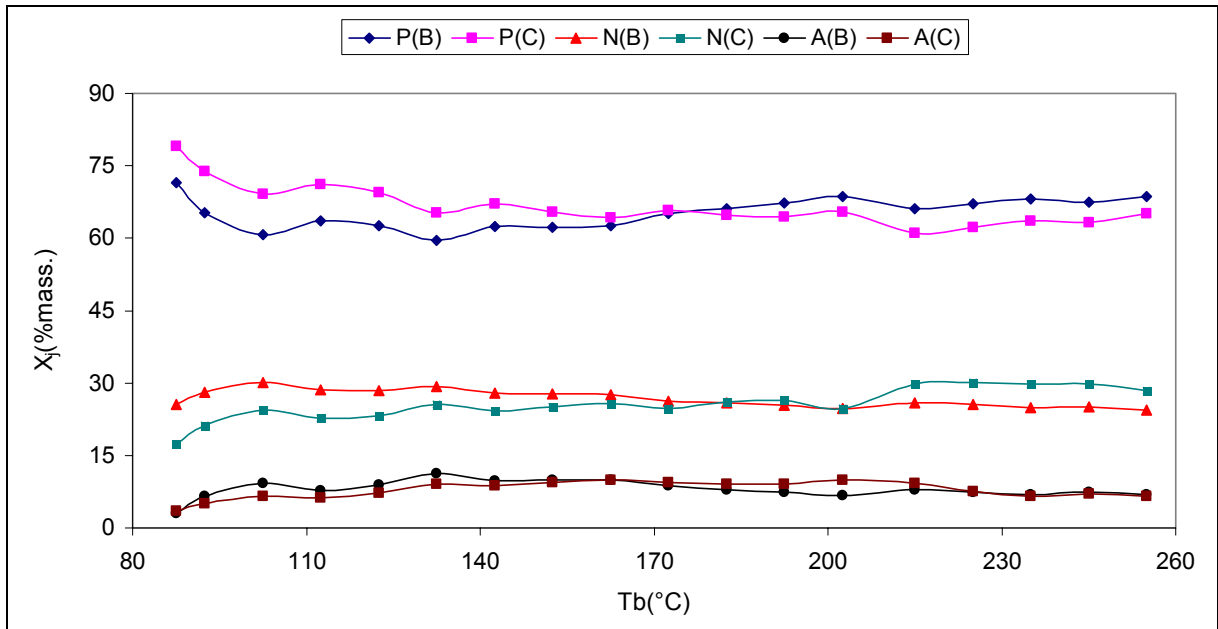


Figure 4.2 : Composition chimique des fractions pétrolières des coupes naphta et kérosène du brut AL1 par les méthodes (B) et (C).

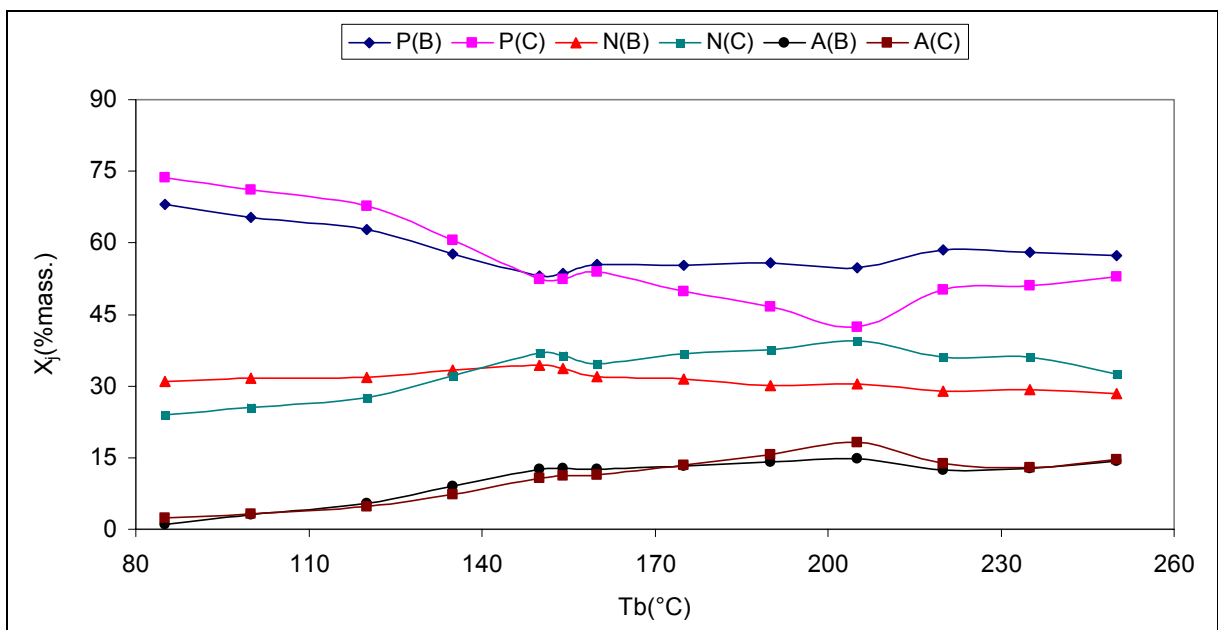


Figure 4.3 : Composition chimique des fractions pétrolières des coupes naphta et kérosène du brut ARL par les méthodes (B) et (C).

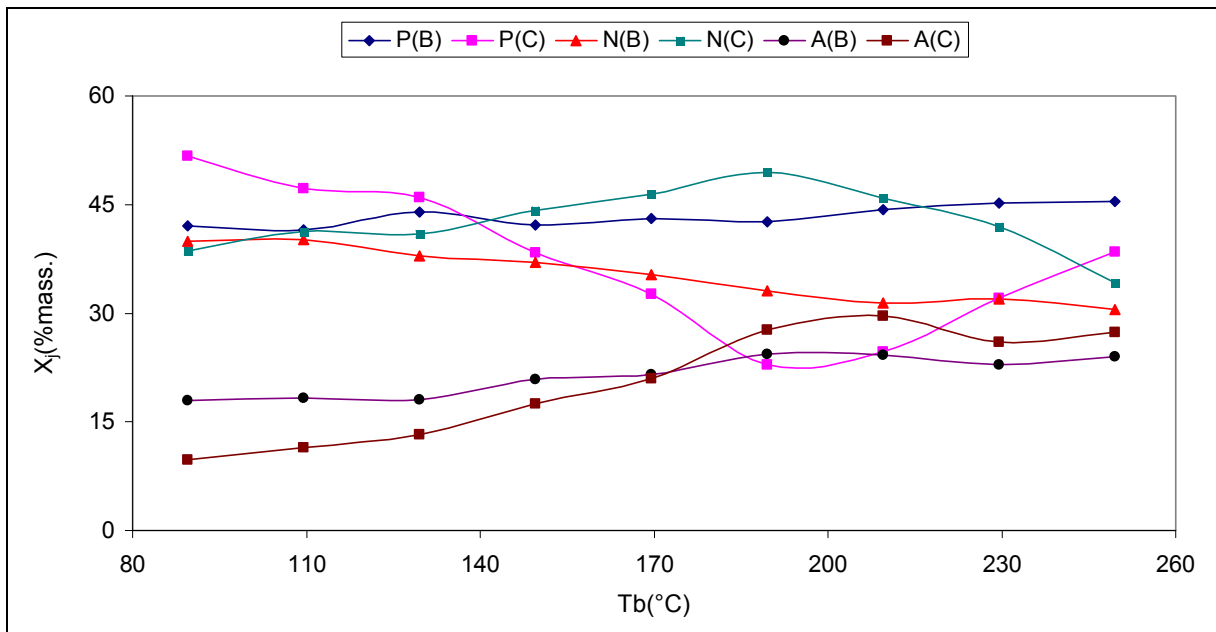


Figure 4.4 : Composition chimique des fractions pétrolières des coupes naphta et kérosène du brut QIL par les méthodes (B) et (C).

En résumé et d'après les résultats obtenus, nous pouvons affirmer que la méthode (C) est une méthode universelle qui peut être appliquée aux fractions pétrolières étroites issues de la distillation TBP de n'importe pétrole brut. La méthode (B) peut être également utilisée pour la caractérisation des fractions étroites issues des bruts paraffiniques et appliquée aussi aux fractions larges. Le choix de la méthode (C) par les ingénieurs en raffinage et en pétrochimie est justifié d'une part par le fait que les hydrocarbures purs sont considérés comme des corps de référence, dont les propriétés sont connues avec précision et d'autre part, par la non spécificité des corrélations à certains types de bruts.

4.3. Simulation de la distillation TBP par la nature chimique des fractions distillées

Pour une meilleure exploitation de la distillation TBP, les corrélations obtenues peuvent servir à la simulation de cette dernière, par des courbes continues, donnant l'évolution de la composition chimique des fractions cumulées (X_{PC} , X_{NC} , X_{AC}) en fonction de la température d'ébullition (T_b (°C)) ou encore en fonction des rendements volumiques cumulés (v_{cu} (%vol.)). Les compositions chimiques cumulées seront déterminées, en utilisant les lois d'additivité : $X_{PC} = (\sum m_i X_{Pi}) / (\sum m_i)$; $X_{NC} = (\sum m_i X_{Ni}) / (\sum m_i)$ et $X_{AC} = (\sum m_i X_{Ai}) / (\sum m_i)$. Avec : m_i = le pourcentage massique de la i ème fraction distillée ; v_i = le pourcentage volumique de la i ème fraction distillée ; v_{cu} (%vol.) = $\sum v_i$ (%vol.) : les

rendements volumiques cumulés et m_{cu} (%mass.) = Σm_i (%mass.): les rendements massiques cumulés.

A cet effet, nous appliquons la méthode (C) aux fractions pétrolières issues de la distillation TBP des bruts AL1, AL2, AL3 et ARL (appendice E) ; ainsi trois types de représentations peuvent être établies :

4.3.1. Représentation par des courbes de type $X_{jc} = f(T_b (^{\circ}C))$

Ce type de courbes nous permettra d'une part de contrôler l'évolution de la composition chimique des fractions distillées à une température donnée ; et d'autre part et par extrapolation l'estimation de la composition chimique des fractions distillées à des températures plus élevées. Les figures 4.5, 4.6, 4.7 et 4.8 montrent pour les quatre bruts étudiés que les fractions légères sont les plus riches en paraffines. Pour les bruts algériens, la composition en différentes familles devient pratiquement constante à partir de 250°C ; tandis que pour l'"arabian light", la composition en paraffines devient constante à partir de 250°C, mais la composition en naphtènes et aromatiques atteint sa stabilité à partir de 450°C.

4.3.2. Représentation par des courbes de type $X_{jc} = f(v_{cu} (\%vol.))$

L'allure de ces courbes est pratiquement la même que celle obtenue par les courbes $X_{jc} = f(T_b (^{\circ}C))$. De la même manière, nous pouvons utiliser ce type de courbes pour le contrôle de l'évolution de la composition chimique cumulée en fonction du volume cumulé des fractions distillées. La particularité de ces courbes, est qu'elles permettent par extrapolation d'estimer la composition chimique en différentes familles du pétrole brut dans sa totalité, c'est-à-dire pour le pourcentage volumique $v_{cu} = 100\%$. A travers les figures 4.9, 4.10, 4.11 et 4.12 et vu de la stabilité de la composition chimique des dernières fractions, nous pouvons accepter les compositions suivantes des bruts étudiés : AL1 ($X_P = 68.3$, $X_N = 25.4$, $X_A = 6.3$) ; AL2 ($X_P = 53.5$, $X_N = 30.8$, $X_A = 15.7$) ; AL3 ($X_P = 70.1$, $X_N = 20.5$, $X_A = 9.4$) ; ARL ($X_P = 59.4$, $X_N = 25.4$, $X_A = 15.2$).

4.3.3. Représentation par des courbes de type ($X_{jc} = f(T_b (^{\circ}C))$, $X_{jc} = f(v_{cu} (\%vol.))$)

La combinaison des deux types de courbes précédentes va nous permettre de lier les trois paramètres : composition chimique, température d'ébullition et volume cumulé ; ce qui nous permettra de contrôler à la fois l'évolution de la composition chimique et les rendements volumiques cumulés des fractions distillées en fonction de la température d'ébullition (Figures 4.13, 4.14, 4.15 et 4.16).

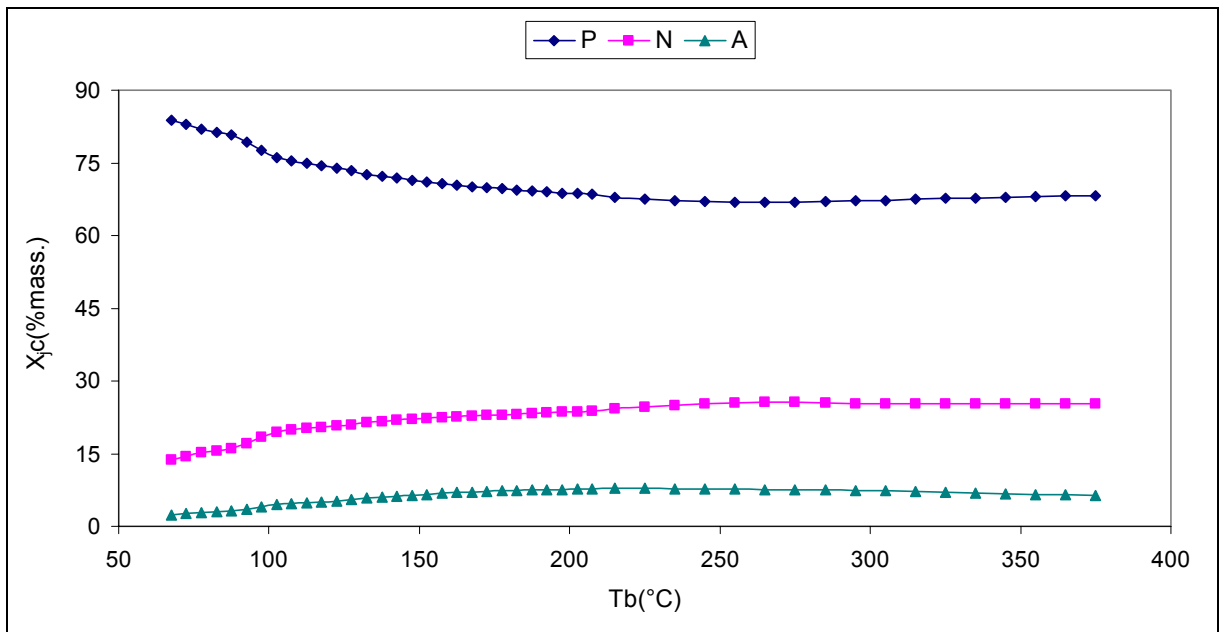


Figure 4.5 : Compositions chimiques des fractions cumulées issues du brut AL1, en fonction de la température d'ébullition.

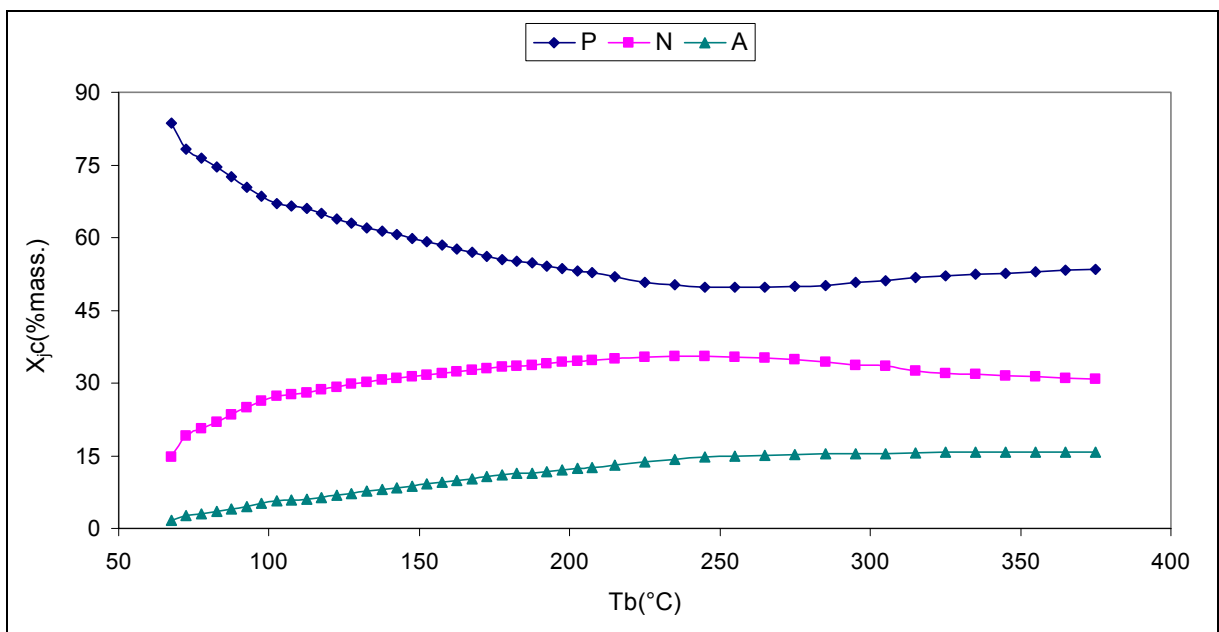


Figure 4.6 : Compositions chimiques des fractions cumulées issues du brut AL2, en fonction de la température d'ébullition.

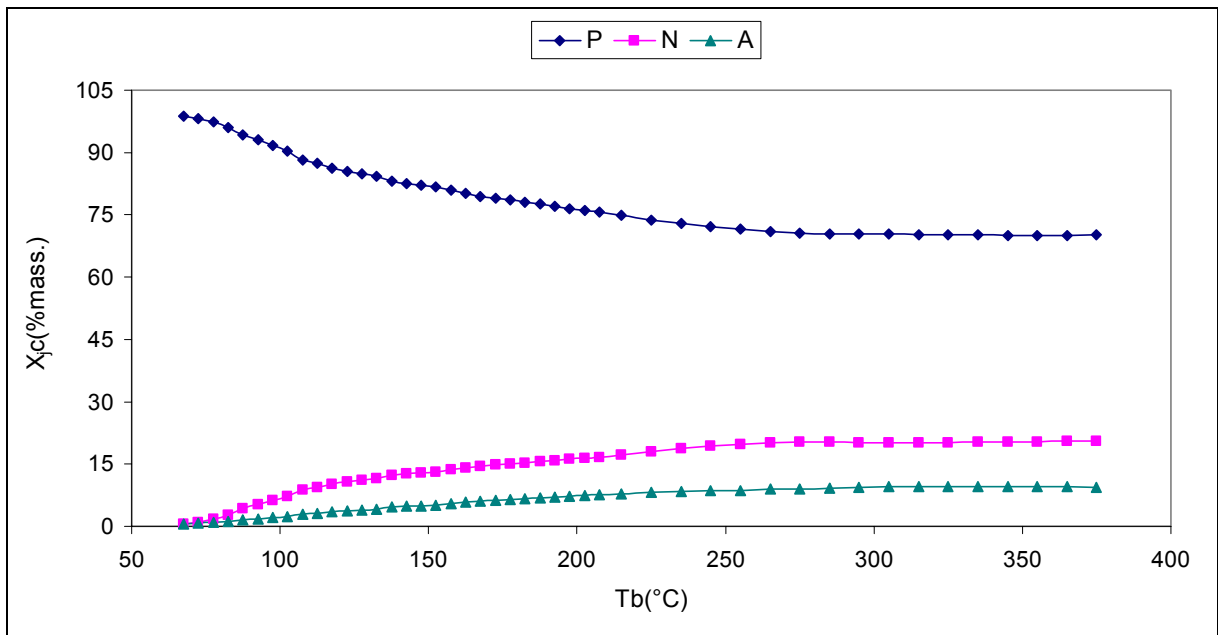


Figure 4.7 : Compositions chimiques des fractions cumulées issues du brut AL3, en fonction de la température d'ébullition.

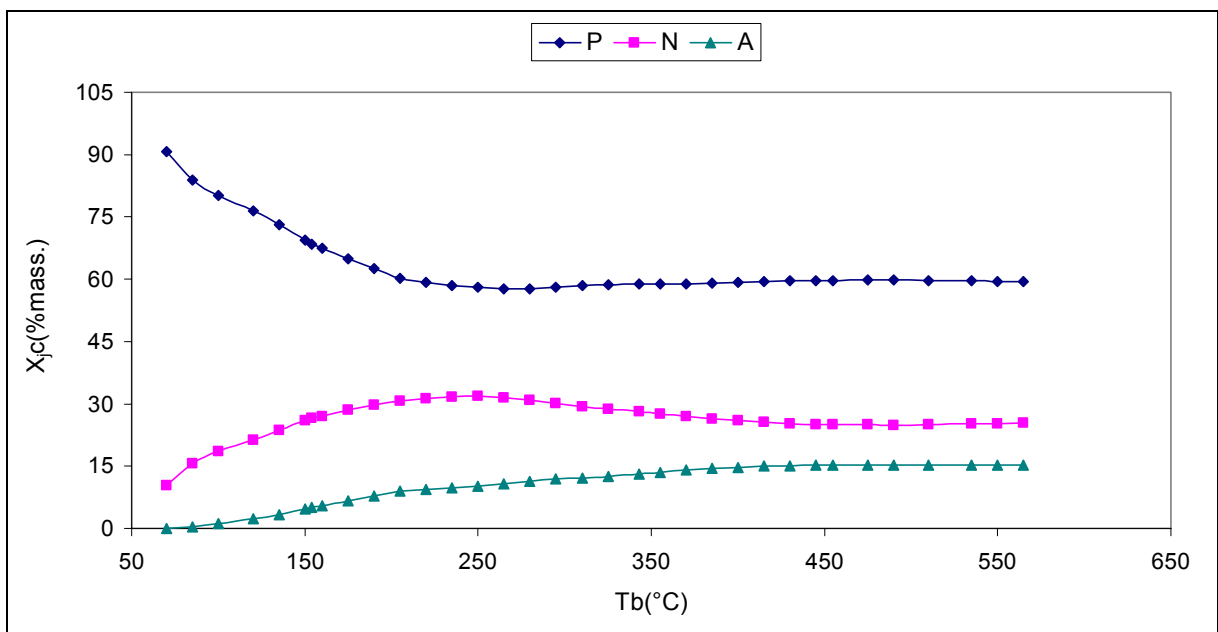


Figure 4.8 : Compositions chimiques des fractions cumulées issues du brut ARL, en fonction de la température d'ébullition.

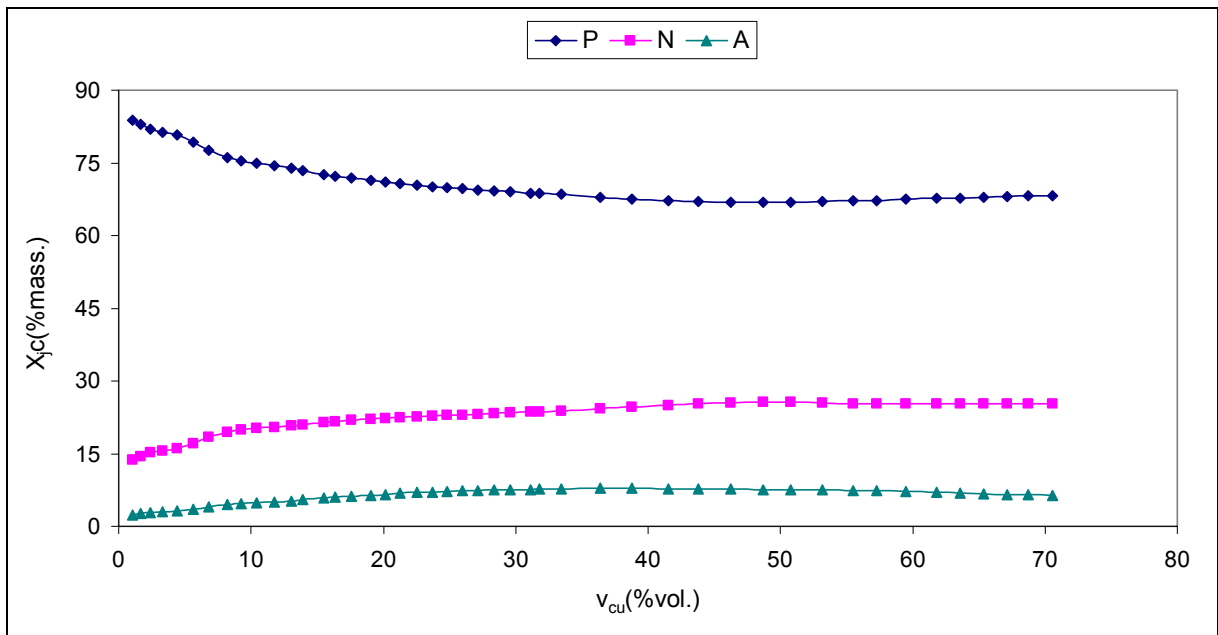


Figure 4.9 : Compositions chimiques des fractions cumulées issues du brut AL1, en fonction des rendements volumiques cumulés.

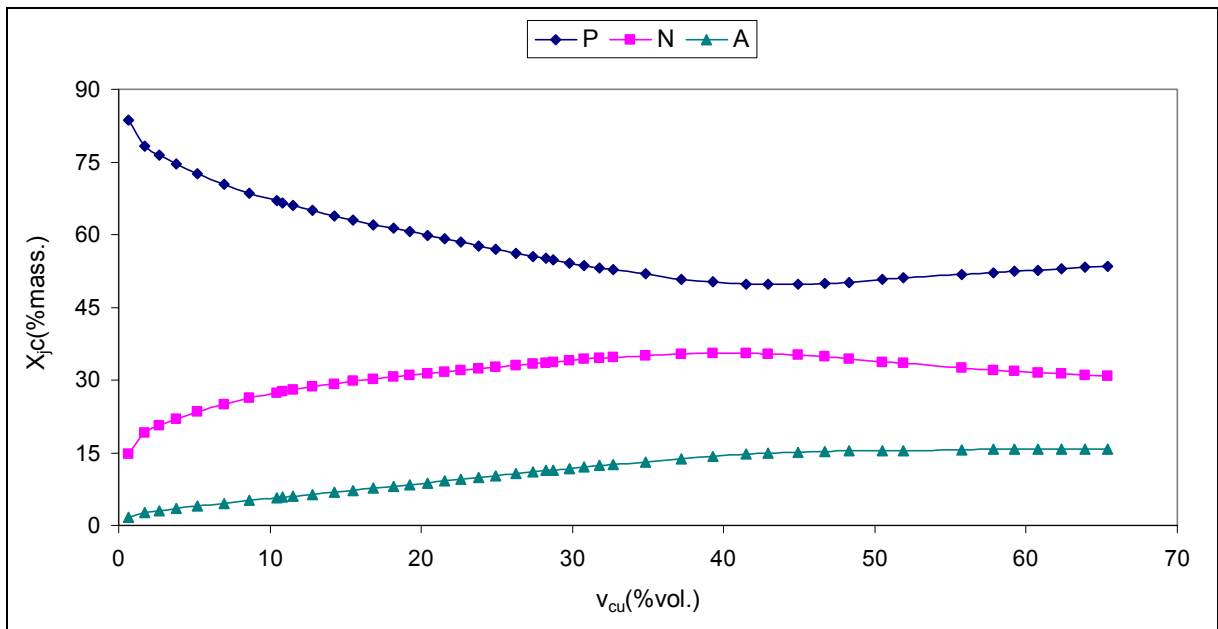


Figure 4.10 : Compositions chimiques des fractions cumulées issues du brut AL2, en fonction des rendements volumiques cumulés.

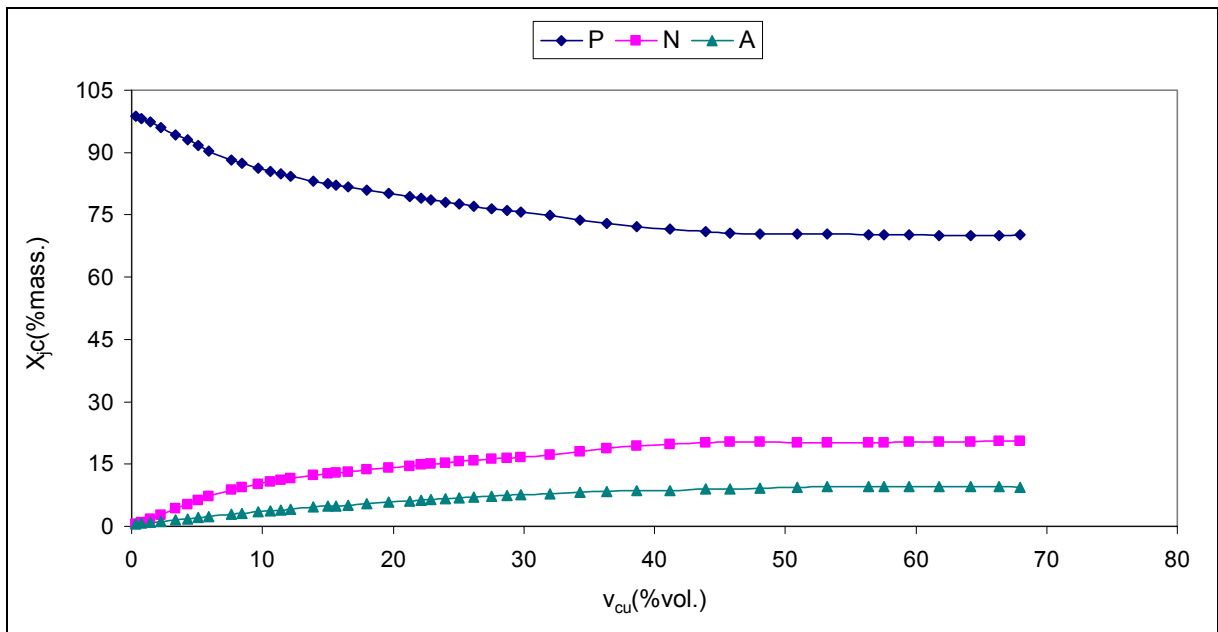


Figure 4.11 : Compositions chimiques des fractions cumulées issues du brut AL3, en fonction des rendements volumiques cumulés.

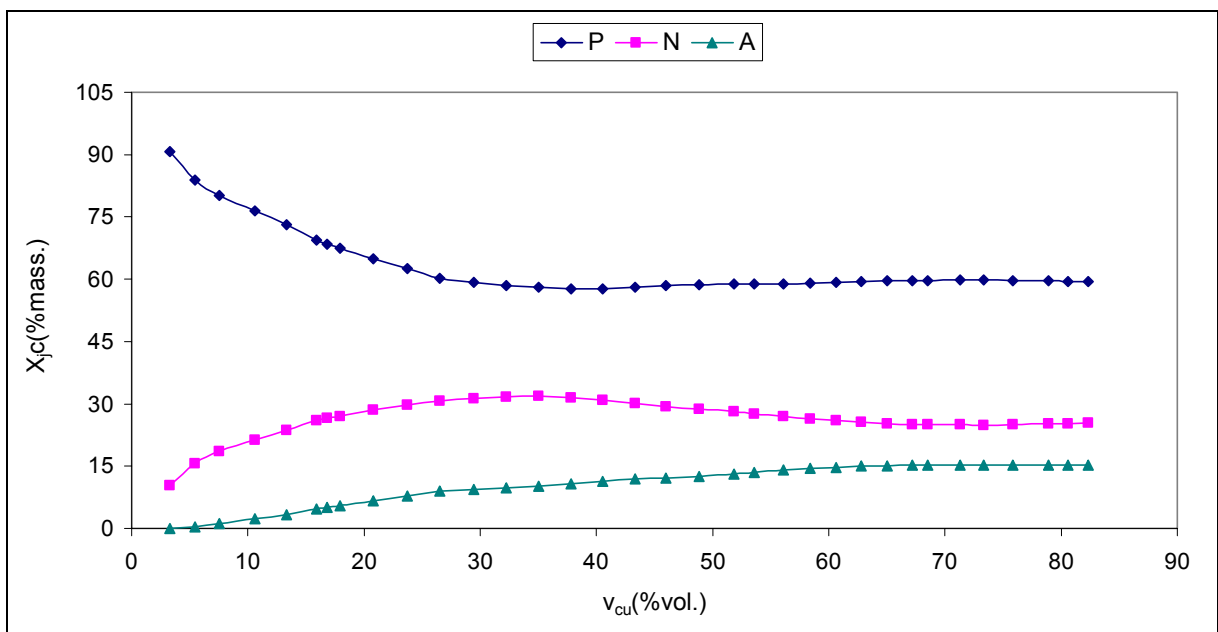


Figure 4.12 : Compositions chimiques des fractions cumulées issues du brut ARL, en fonction des rendements volumiques cumulés.

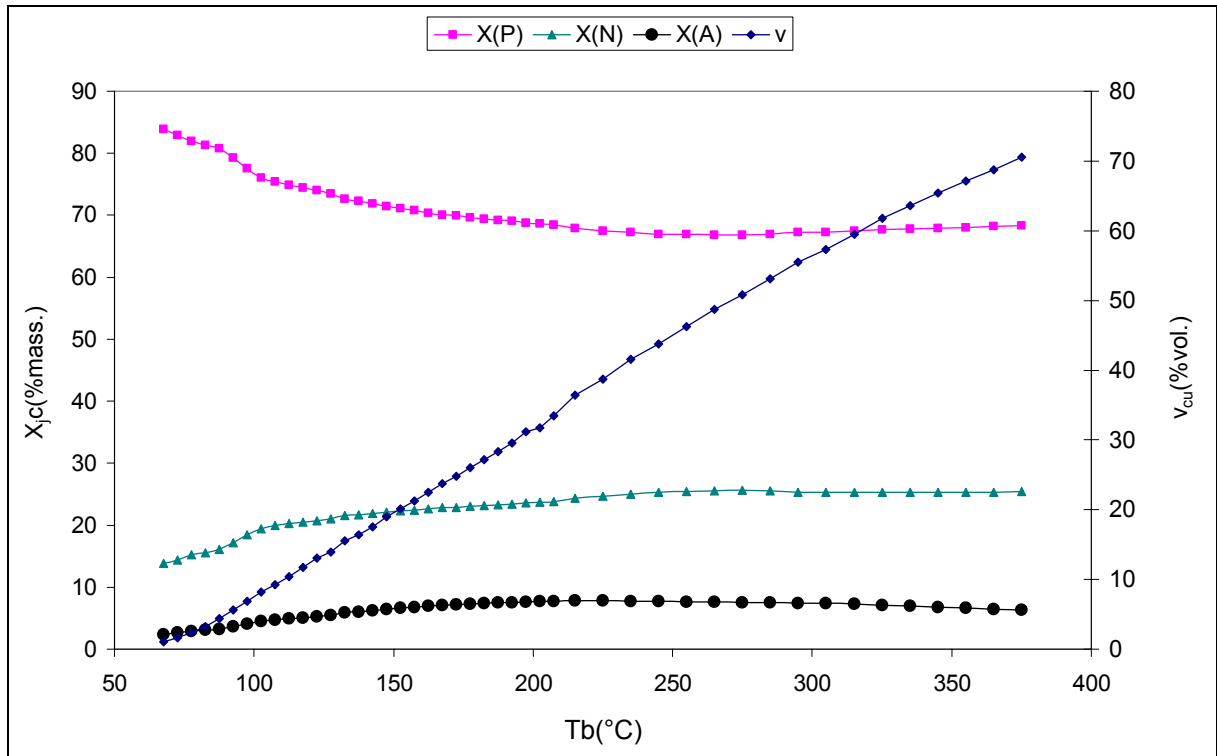


Figure 4.13 : Compositions et rendements volumiques des fractions cumulées, issues du brut AL1, en fonction de la température d'ébullition.

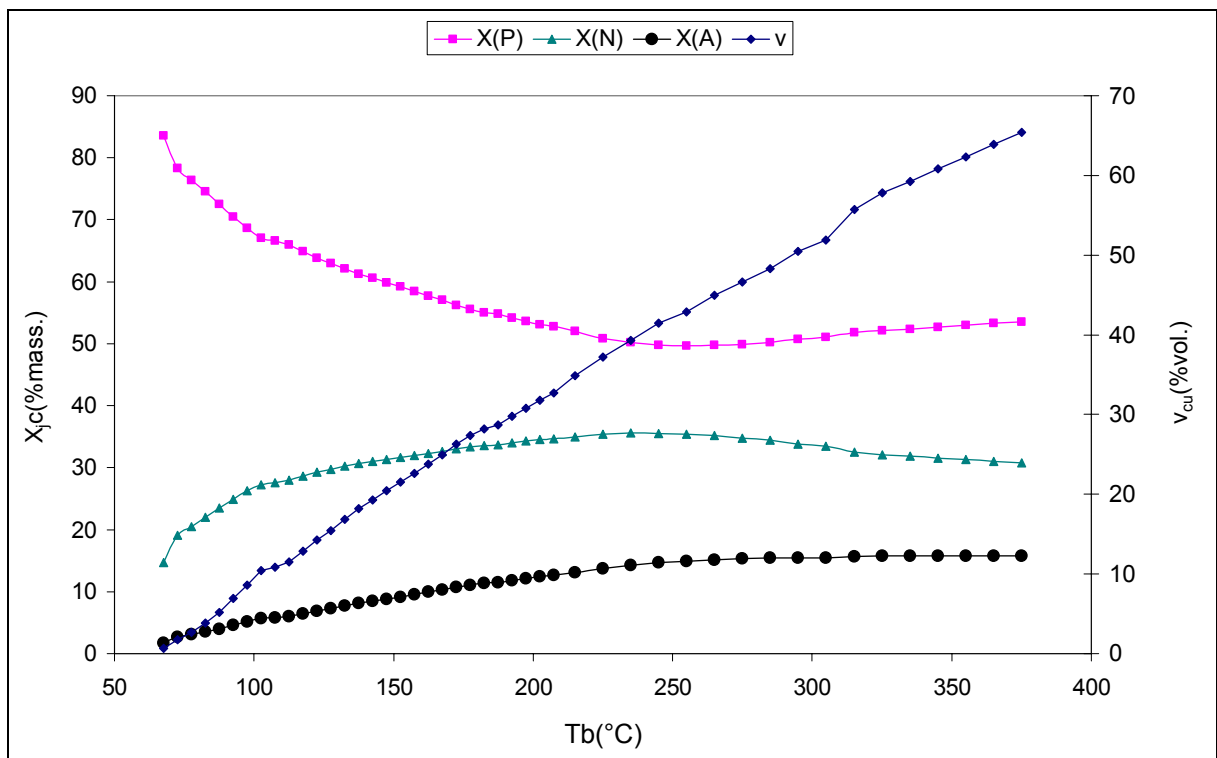


Figure 4.14 : Compositions et rendements volumiques des fractions cumulées, issues du brut AL2, en fonction de la température d'ébullition.

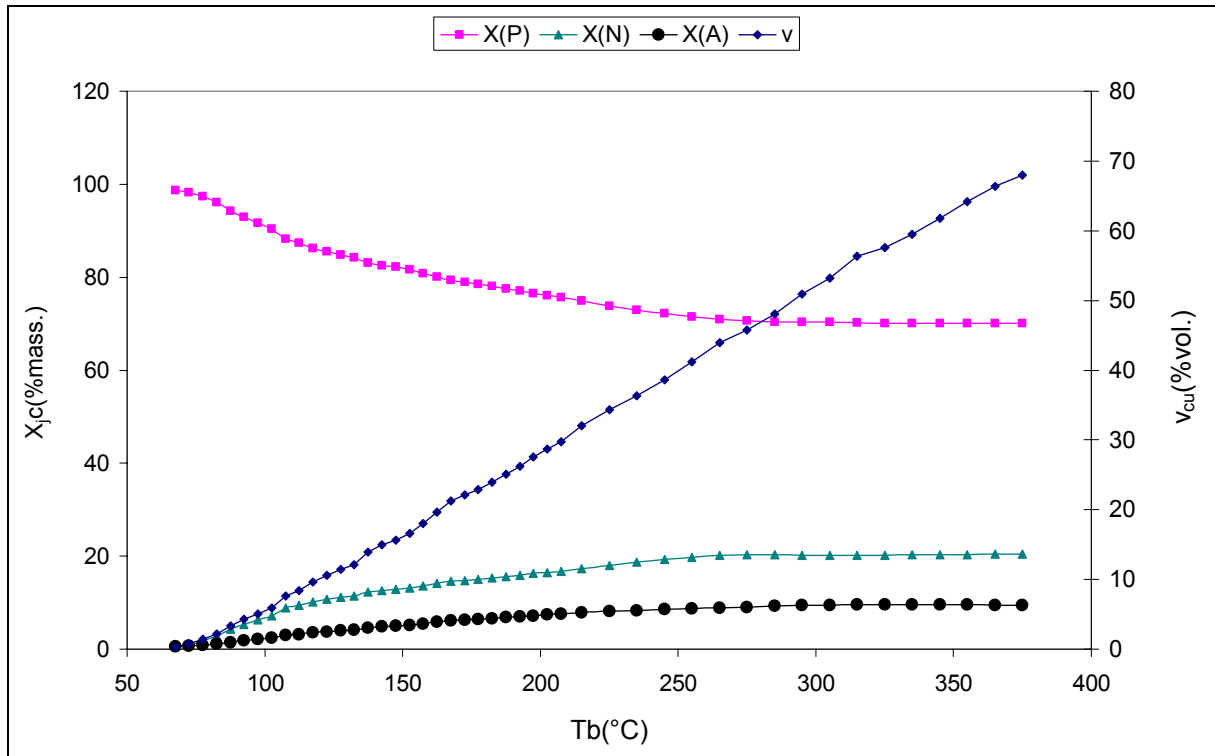


Figure 4.15 : Compositions et rendements volumiques des fractions cumulées, issues du brut AL3, en fonction de la température d'ébullition.

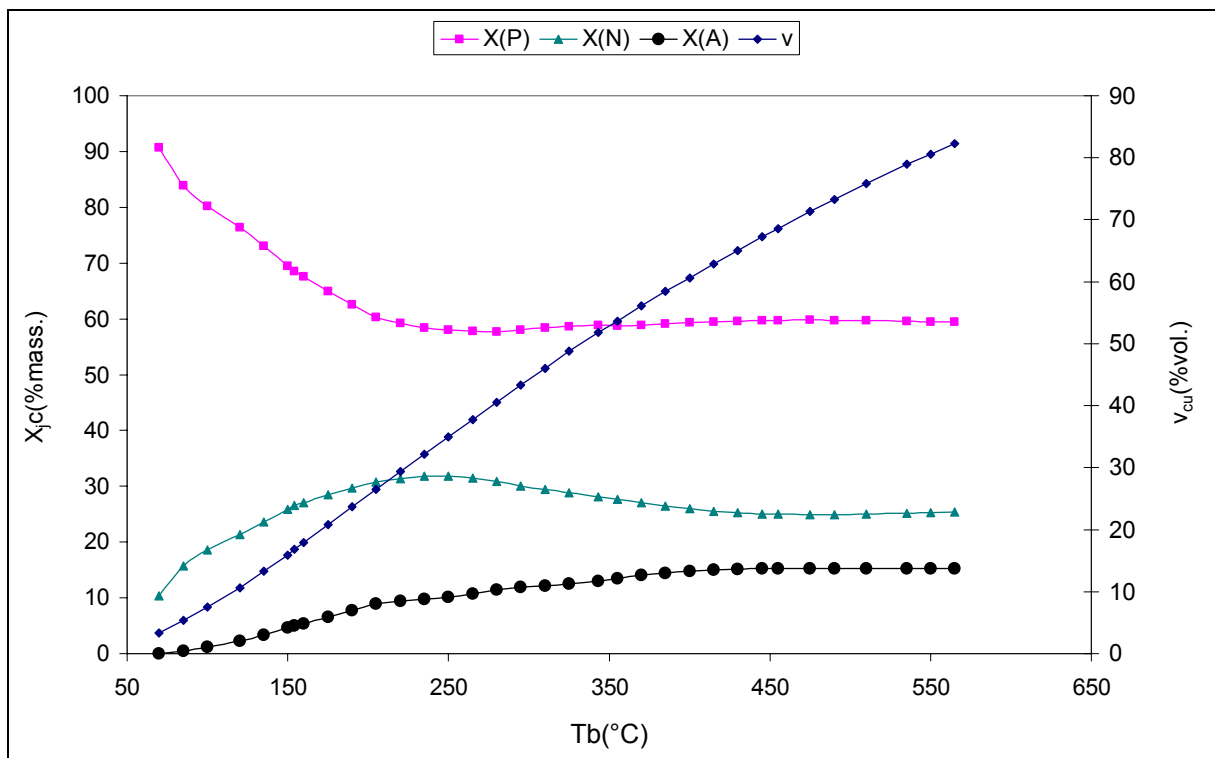


Figure 4.16 : Compositions et rendements volumiques des fractions cumulées, issues du brut ARL, en fonction de la température d'ébullition.

4.4. Application à la caractérisation des coupes larges

La caractérisation des coupes larges occupe une place très importante dans l'industrie pétrolière. Grâce aux analyses effectuées sur la coupe considérée, on oriente l'usage de cette fraction. Ces analyses sont spécifiques à chaque coupe caractérisée par son domaine de distillation ($T_i - T_f$). Actuellement la majorité des laboratoires [15] utilise la CPG pour la détermination de la nature chimique des coupes essences et naphta dont le domaine de distillation ne dépassant pas généralement 180°C. L'inconvénient de cette méthode réside dans sa reproductibilité dans des laboratoires différents. Par contre, les coupes supérieures sont caractérisées généralement par leurs rendements massiques et volumiques [16] et par des constantes physiques telles que : la densité, la teneur en soufre, la viscosité, etc. ; tandis que la détermination de la nature chimique pour ces coupes reste généralement masquée. A cet effet et pour répondre à ce manque, nous allons proposer une nouvelle méthode qui va nous permettra d'estimer quantitativement la nature chimique de ces coupes.

4.4.1. Méthode utilisée

La méthode utilisée est basée sur l'application de la méthode (C), en utilisant les règles d'additivité ($X_j = (\sum m_i X_{ji}) / (\sum m_i)$) et les résultats de la distillation TBP pour le domaine de distillation ($T_i - T_f$). Cette méthode sera appliquée sur les coupes : essence (T_b inférieure à 150°C), kérosène (150 - 250°C), gasoil léger (250 - 320°C) et gasoil lourd (320 - 380°C) ; issues de trois bruts algériens (AL1, AL2, AL3) et d'un brut Arabian Light (ARL) (appendice E).

4.4.2. Evaluation des rendements massiques

Pour une meilleure valorisation de ces bruts, nous associons les coupes étudiées par leurs rendements massiques, exprimés en pourcentage. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau 4.1 et par la figure 4.17.

Tableau 4.1 : Rendements massiques des coupes larges des bruts AL1, AL2, AL3 et ARL

Coupe pétrolière	Tb (°C)	Rendement en (%mass.)			
		AL1	AL2	AL3	ARL
Essence	70 - 150	26.77	22.53	15.66	16.80
Kérosène	150 - 250	24.60	20.46	21.87	17.83
Gasoil léger	250 - 320	16.26	14.61	17.96	10.86
Gasoil lourd	320 - 380	11.85	10.16	12.07	10.39
Résidu atmosphérique	> 380	20.52	32.24	32.44	44.12
Total		100	100	100	100

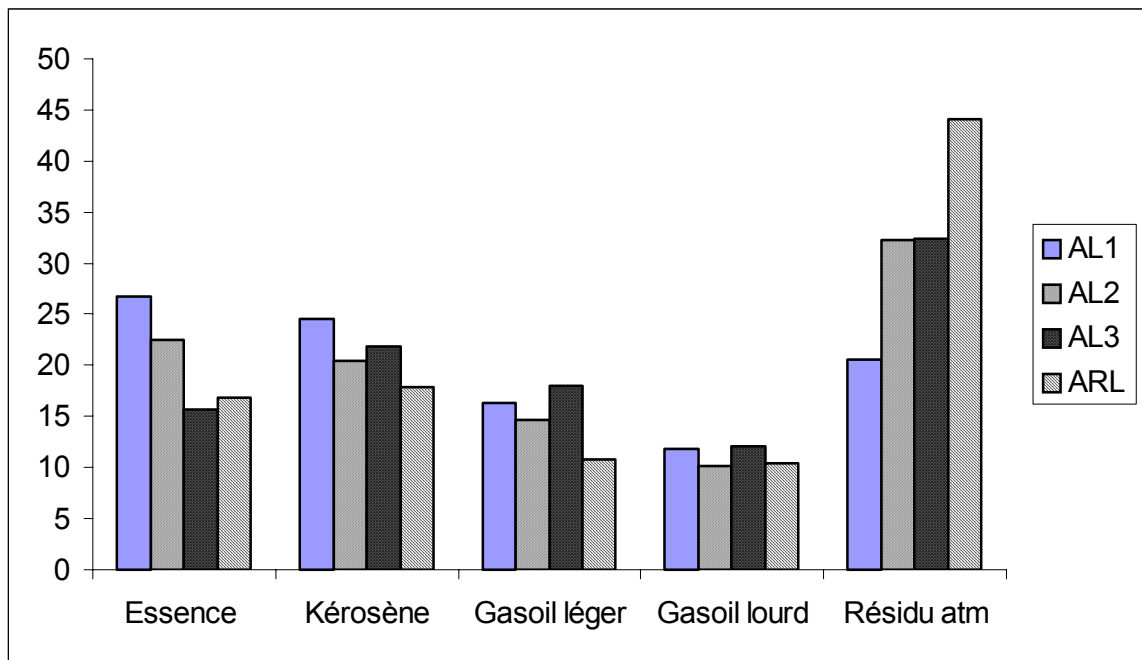


Figure 4.17 : Rendements massiques en pourcentages, des coupes larges issues des bruts AL1, AL2, AL3 et ARL.

4.4.3. Estimation quantitative de la nature chimique

Nous appliquons cette méthode sur les coupes : essence, kérosène, gasoil léger et gasoil lourds. Les résultats de cette application sont regroupés dans le tableau 4.2.

Tableau 4.2 : Composition chimique des coupes larges des bruts AL1, AL2, AL3 et ARL

Coupe pétrolière	Tb (°C)	X_j	AL1	AL2	AL3	ARL
Essence	70 - 150	X_P	70.8	59.2	81.8	69.5
		X_N	22.5	31.8	13.1	25.9
		X_A	06.7	09.0	05.1	04.6
Kérosène	150 - 250	X_P	63.8	40.8	65.9	49.3
		X_N	27.6	39.3	23.3	36.3
		X_A	08.6	19.9	10.8	14.4
Gasoil léger	250 - 320	X_P	68.7	57.2	66.4	59.5
		X_N	25.2	24.7	22.0	22.5
		X_A	06.1	18.1	11.6	18.0
Gasoil lourd	320 - 380	X_P	72.3	62.2	69.6	61.0
		X_N	26.0	21.3	21.7	17.3
		X_A	01.7	16.5	08.7	21.7
Fraction (70 - 380°C)	70 - 380	X_P	68.1	53.2	70.0	58.9
		X_N	25.5	30.9	20.6	27.0
		X_A	06.4	15.9	09.4	14.1

4.4.4. Analyse des résultats

Afin de comparer les rendements et la nature chimique des coupes pétrolières appartenant aux différents bruts étudiés, nous représentons les résultats obtenus par des histogrammes.

4.4.4.1. La coupe essence

A travers les figures 4.17 et 4.18, nous constatons que le brut AL1 est plus riche en essence (26.77%) que les autres bruts. Les différents bruts sont classés selon leurs rendements en essence dans l'ordre décroissant : $AL1 > AL2 > ARL > AL3$. La coupe essence du brut AL3 est la plus paraffinique ($X_P = 81.8\%$), tandis que celle du brut AL2 est la plus naphthénique ($X_N = 31.8\%$) et aromatique ($X_A = 9.0\%$). Notons que cette fraction est destinée essentiellement à la fabrication des carburants auto, l'estimation globale de la teneur en aromatique est l'appréciation de sa qualité, car le pouvoir calorifique de cette coupe varie avec la teneur en aromatiques.

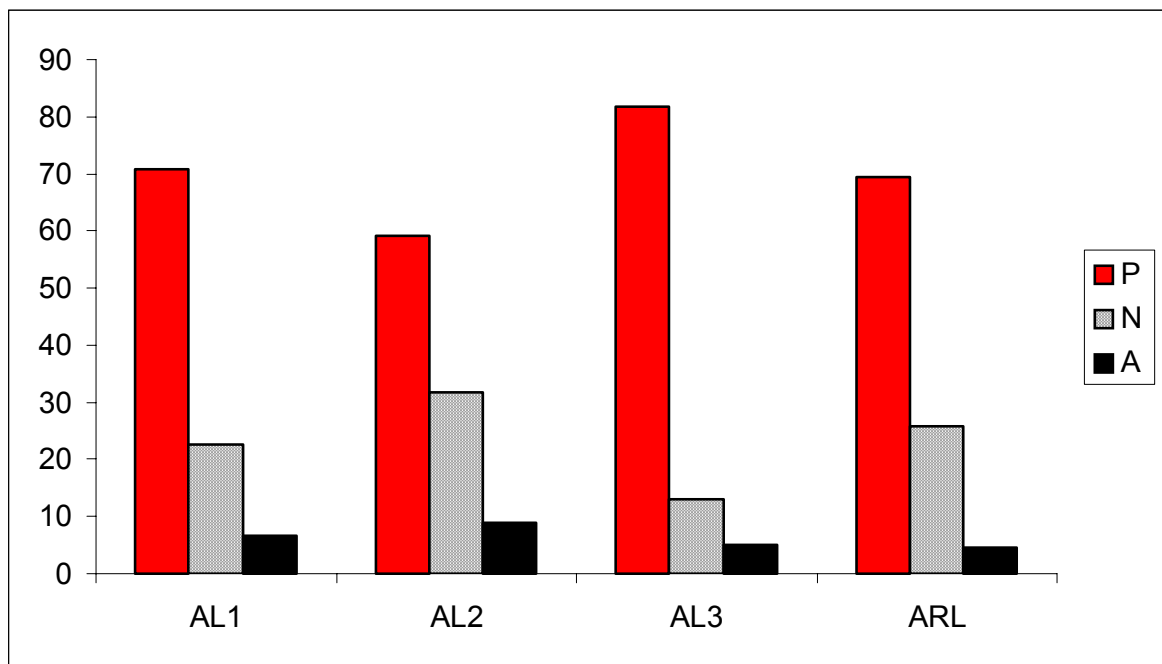


Figure 4.18 : Composition chimique en pourcentages massiques de la coupe essence, issue des bruts AL1, AL2, AL3 et ARL.

4.4.4.2. La coupe kérosène

Les figures 4.17 et 4.19 montrent que le rendement le plus élevé en cette fraction est celui du brut AL1 (24.60%). Le rendement en kérosène des différents bruts suit l'ordre décroissant : $AL1 > AL3 > AL2 > ARL$; ces résultats montrent aussi que la coupe

kérosène du brut AL2 est la plus riche en aromatiques ($X_A = 19.9\%$) et en naphtènes ($X_N = 39.3\%$), tandis que celle du brut AL3 est la plus paraffinique ($X_P = 65.9\%$). Par ailleurs, cette coupe constitue le pétrole lampant et le carburéacteur ; ainsi ce produit pétrolier était le dérivé principal du pétrole brut, au 20^{ème} siècle, il est utilisé dans les lampes à pétrole. D'un autre côté, les carburéacteurs sont des combustibles destinés à alimenter les brûleurs des turboréacteurs et propulseurs d'avions ; ainsi cette utilisation nécessite la connaissance de la teneur en aromatique.

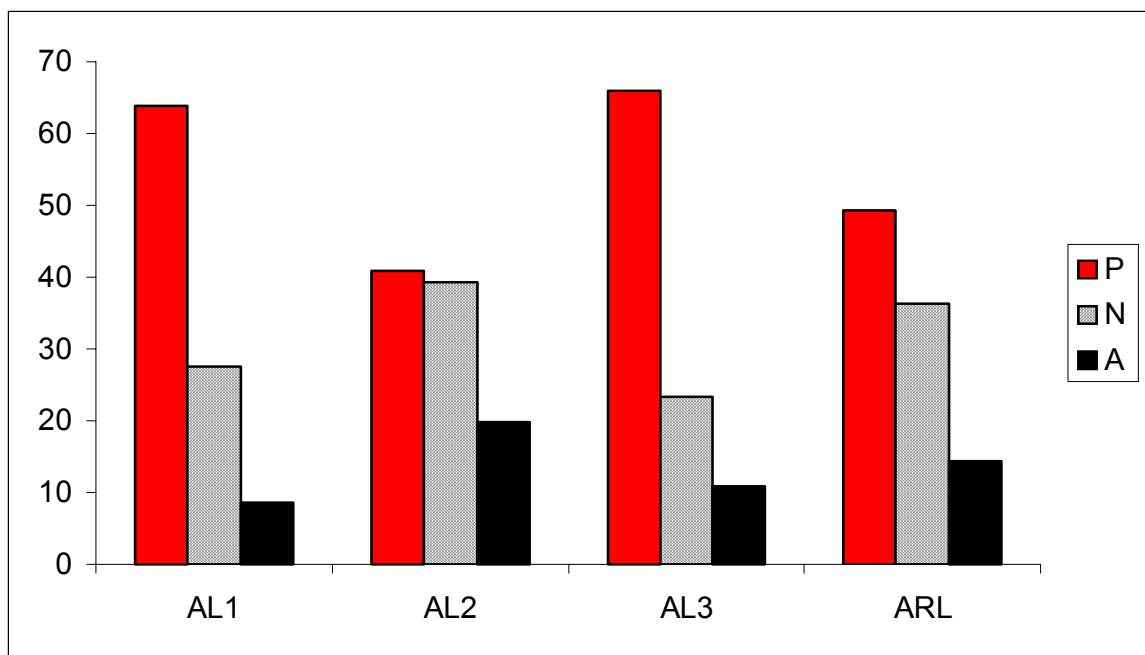


Figure 4.19 : Composition chimique en pourcentages massiques de la coupe kérosène, issue des bruts AL1, AL2, AL3 et ARL.

4.4.4.3. La coupe gasoil léger

D'après les figures 4.17 et 4.20, nous constatons que le brut AL3 est le plus riche en gasoil léger (17.96%), tandis que le brut ARL est le plus pauvre en cette fraction (10.86%). Du point de vue de la nature chimique, les bruts AL2 et ARL possèdent la fraction la plus riche en aromatiques ($X_A \approx 18\%$), alors que la coupe gasoil léger des bruts AL1 et AL3 possède une teneur plus élevée en paraffines ($66.4 < X_P < 68.7$). Le gasoil léger constitue le combustible par excellence des moteurs diesel rapides. Ce type de moteurs exige une teneur en paraffines supérieure à la teneur en aromatiques, d'où la nécessité d'évaluer les deux teneurs.

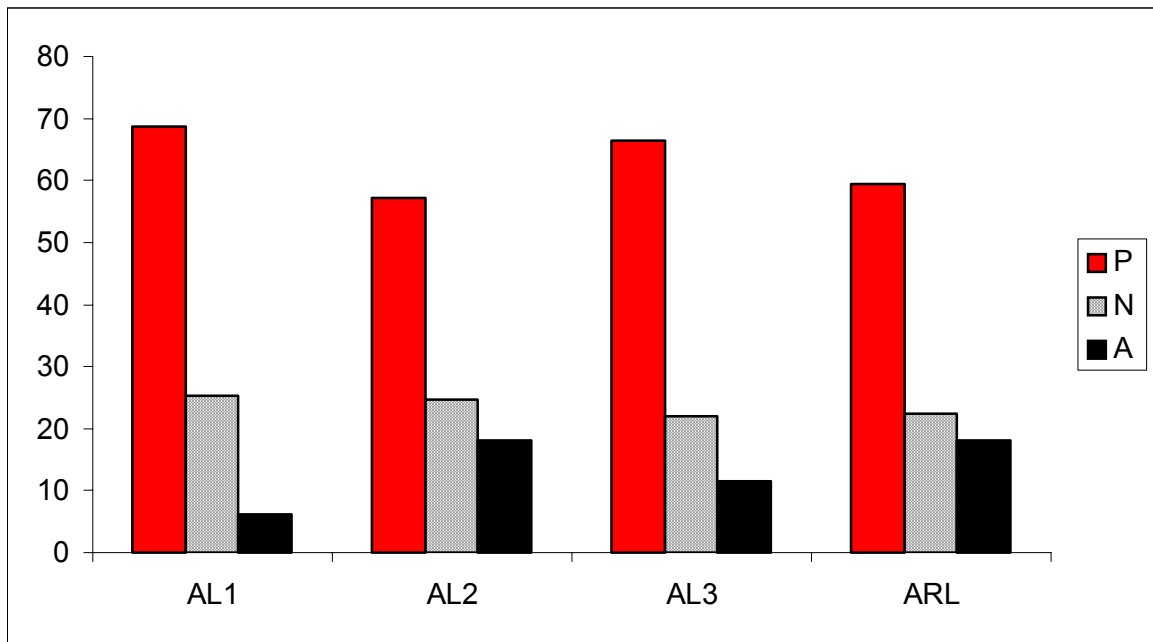


Figure 4.20 : Composition chimique en pourcentages massiques de la coupe gasoil léger, issue des bruts AL1, AL2, AL3 et ARL.

4.4.4.4. La coupe gasoil lourd

Les résultats donnés par les figures 4.17 et 4.21 montrent que le rendement en cette fraction est presque identique pour les quatre bruts étudiés ; ainsi il est de l'ordre de 11%. Nous constatons aussi que la fraction gasoil lourd issue du brut AL1 est la plus paraffinique ($X_P = 72.3\%$) et naphténique ($X_N = 26.0\%$), tandis que celle du brut ARL est la plus aromatique. Le gasoil lourd est utilisé dans les tracteurs agricoles, dans les moteurs fixes (production de l'énergie thermique ou électrique) et dans les engins de travaux publics. Par ailleurs, l'expérience montre [16] que les hydrocarbures paraffiniques sont particulièrement intéressants, en raison de leur combustion rapide par ce qu'ils brûlent très vite, tandis que les aromatiques brûlent plus lentement, posent toujours des problèmes de fumosité, donc de pollution atmosphérique. Par conséquent la présente méthode peut jouer un rôle très important dans le domaine de la caractérisation du gasoil lourd.

En résumé, et d'après le calcul de la composition de la fraction totale (70 - 380°C), nous constatons que les bruts AL1 et AL3 sont les bruts les plus paraffiniques ($68.1\% < X_P < 70.0\%$) ; mais le rendement du brut AL1 en cette fraction est le plus important (79.48%). Par ailleurs les bruts AL2 et ARL sont riches en naphtènes ($27.0\% < X_N < 30.9\%$) et en aromatiques ($14.1\% < X_A < 15.9\%$), néanmoins que le rendement en fraction totale est plus élevé (67.76%) dans le brut AL2 que celui du brut ARL ; ainsi et d'après ces

résultats, nous pouvons orienter les bruts AL1 et AL3 vers la production des carburants (combustibles liquides) et les bruts AL2 et ARL vers l'industrie chimique, utilisés comme matière première. D'un autre côté, les résultats de la figure 16 montre aussi que le brut ARL est caractérisé par un rendement relativement élevé en résidu atmosphérique, comparé avec les bruts algériens.

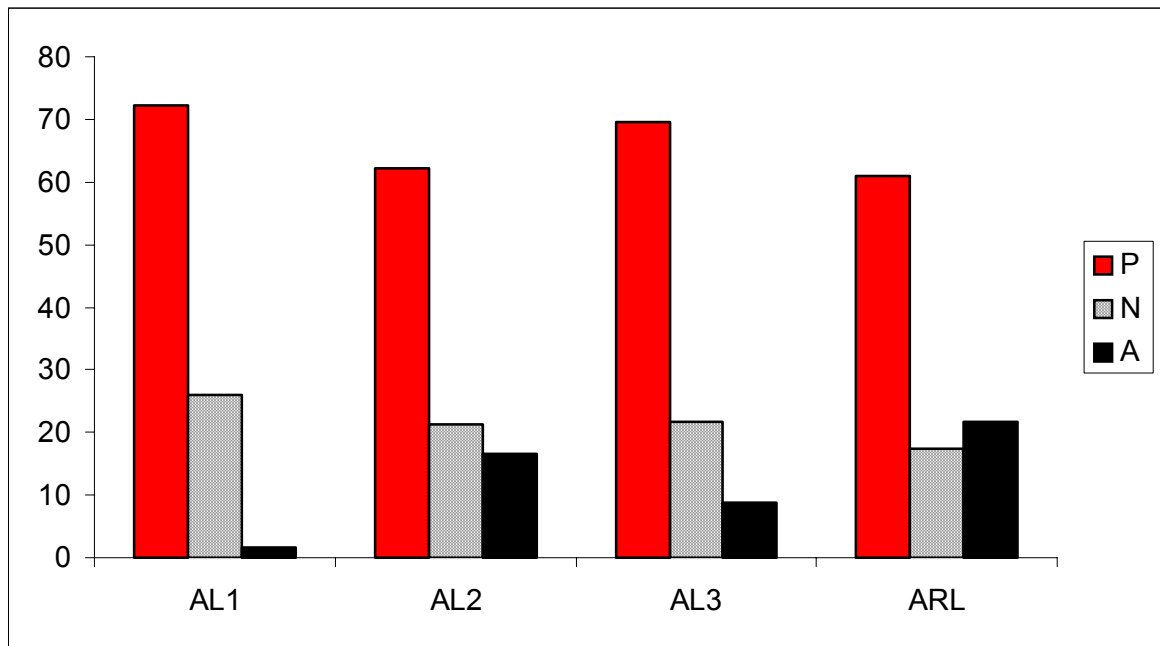


Figure 4.21 : Composition chimique en pourcentages massiques de la coupe gasoil lourd, issue des bruts AL1, AL2, AL3 et ARL.

4.5. Conclusion

En conclusion et d'après les applications effectuées, nous constatons que la méthode (C) peut être utilisée comme un outil très efficace pour la caractérisation des coupes pétrolières étroites ou larges. Grâce à cette méthode, nous pouvons déterminer la nature chimique en paraffines, naphthènes et aromatiques de toutes les fractions pétrolières issues de la distillation TBP de différents bruts. Par ailleurs la présente méthode peut être utilisée pour la caractérisation d'autres coupes pétrolières liquides, telles que : l'hexane technique (extraction des huiles et parfums) ; le white spirit (solvant pour peintures et vernis) ; les huiles légères (huiles de graissage pour petite mécanique) ; les huiles lourdes (huiles moteur) et les fuel-oils lourds (combustibles pour installations de chauffage de grande puissance, pour les centrales électriques ou carburants pour les gros Diesel fixes ou marins).

CONCLUSION GENERALE

Ce travail nous a permis de faire la synthèse des principaux travaux réalisés dans le sujet de l'analyse structurale de groupe (composition chimique par familles), par les équations empiriques, ainsi la possibilité d'utiliser ces dernières pour la simulation des fractions pétrolières par des hydrocarbures purs ou par leurs mélanges. Cette étude nous a permis aussi de présenter les avantages et les inconvénients de chaque méthode ; ainsi, cette étude nous a permis de répondre à plusieurs questions dans ce domaine. A cet effet nous suggérons que l'utilisation des critères de séparation pour les facteurs caractéristiques, nous ait permis d'établir une classification scientifique et logique pour les différentes grandeurs considérées. Nous constatons par la présente étude que l'échec ou l'insuffisance des corrélations déjà proposées est du principalement à la méthodologie utilisée pour le traitement du problème, et non pas à l'insuffisance des données spécifiques aux hydrocarbures purs ou à leurs mélanges; ainsi l'établissement d'une bonne corrélation dépend à la fois de la nature des propriétés physiques utilisées, du choix des grandeurs caractéristiques intervenant et en fin de la méthode mathématique utilisée. A cet effet, les résultats obtenus sont en générale en concordance avec les informations données dans la littérature sur la composition des fractions pétrolières ; ces résultats montrent aussi que la simulation des fractions pétrolières par des mélanges d'hydrocarbures purs est possible. Par ailleurs ces corrélations sont caractérisées par une forte stabilité malgré la variation des grandeurs caractéristiques sur l'intervalle de température considéré. Aussi ces corrélations ne nécessitent que la connaissance de trois propriétés physiques (Température d'ébullition moyenne, densité et indice de réfraction), elles sont déterminées par simple mesure après toute distillation TBP d'un brut donné, tout en évitant l'utilisation d'autres propriétés qui sont soit difficilement mesurées telle que la viscosité, soit qui ne sont pas toujours disponibles telle que le point d'aniline, soit enfin ne peuvent pas être déterminées par des méthodes précises et directes telle que la masse moléculaire. Une parfaite distillation TBP permet d'obtenir des résultats plus fiables ; ainsi en utilisant les rendements massiques des fractions étroites constituant une coupe large (naphta, kérosène, gasoil, etc.), nous pouvons estimer avec précision la composition chimique de cette

coupe. Par conséquent, les corrélations obtenues vont contribuer considérablement à l'amélioration des méthodes utilisées dans ce domaine existant depuis plus de 50 ans.

La simulation des fractions pétrolières par des mélanges d'hydrocarbures peut se réaliser par deux méthodes principales :

- La première méthode est basée sur l'utilisation des résultats d'analyses spécifiques aux fractions pétrolières et la régression bilinéaire des compositions X_j sur deux grandeurs caractéristiques G_1 et G_2 . D'après les résultats obtenus, nous constatons que le couple le plus efficace est constitué par le facteur de caractérisation de Watson (K_{uop}) et le nouveau paramètre proposé ($Tb^{1/3}/n^4$). A cet effet, nous suggérons que les corrélations obtenues par cette méthode puissent être appliquées aux fractions pétrolières étroites et larges. Notons aussi que le modèle polynomial peut être utilisé en faisant intervenir les paramètres (n/d), I et J ; mais il serait valable que pour les bruts dont on a utilisé leurs résultats d'analyse pour l'établissement des différentes corrélations ; ainsi ces dernières ne sont applicables que dans des intervalles de températures limités.

- La deuxième méthode utilise des données spécifiques aux hydrocarbures purs et nécessite l'introduction de deux facteurs caractéristiques, l'un caractérise le comportement physique de la fraction analysée et sépare les paraffines (le rapport indice de réfraction sur densité (n/d)) et l'autre caractérise la structure chimique des molécules constituant cette fraction et sépare les aromatiques (le rapport massique carbone sur hydrogène (CH)). Cette méthode est universelle et peut être utilisée pour tout type de bruts même s'il est aromatique.

Grâce à ces méthodes, la distillation TBP peut être simulée par de nouvelles représentations graphiques caractérisant la nature chimique du brut analysé, telles que les courbes : $X_j = f(Tb (^{\circ}C))$; $X_j = f(\%mass.)$; $X_j = f(\%vol.)$; $X_j = f(M)$, etc. Ces courbes complètent les représentations utilisées actuellement pour l'estimation des propriétés physiques et les rendements des fractions distillées ($Tb (^{\circ}C) = f(\%vol.)$; $Tb (^{\circ}C) = f(\%mass)$, $d = f(\%vol.)$; $d = f(Tb (^{\circ}C))$). Enfin, les corrélations obtenues peuvent être utilisées dans les domaines ci après :

- un moyen scientifique pour l'amélioration de la précision de plusieurs propriétés physiques, qui sont indispensables à la caractérisation des produits pétroliers, telles que : la masse moléculaire, la viscosité, le point d'aniline, les propriétés critiques, etc.
- une méthode efficace pour la classification de tous les pétroles bruts du monde.
- un outil puissant à la valorisation technico-économique de tous les produits pétroliers issus d'une distillation atmosphérique ou sous vide d'un pétrole brut.

APPENDICE A
LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

A	: aromatique
°API	: densité en degré API (American Petroleum Institute)
°C	: degré Celsius
CH	: le rapport massique carbone sur hydrogène
CI	: l'indice de corrélation de Smith
CPG	: chromatographie en phase gazeuse
CPL	: chromatographie en phase liquide
CRD	: Centre de Recherche et Développement
DS	: distillation simulée
DSHT	: distillation simulée haute température
E	: erreur relative
°F	: degré Fahrenheit
GC/MS	: spectrométrie de masse couplée à la chromatographie en phase gazeuse
G, L	: les grandeurs caractéristiques de Guilyzetdinov
(G) _{j,t}	: grandeur caractéristique de la famille j, mesurée à la température t (°C)
%H	: pourcentage massique en hydrogène
HPLC	: chromatographie en phase liquide haute pression
I	: le facteur de caractérisation de Huang
K	: Kelvin
K _{uop}	: le facteur de caractérisation de Watson
M	: masse moléculaire
Mnf	: la fonction masse moléculaire-indice de réfraction d'El Hadi-Chitour
N	: naphène
P	: paraffine
PA	: point d'aniline
(PS) _j	: pouvoir séparateur de la famille j (j = P, A)
R	: la réfraction spécifique

$^{\circ}\text{R}$: degré Rankine
R_i	: l'intercepte de réfraction (Refractivity Intercept)
R_M	: la réfraction moléculaire
T_b	: température d'ébullition moyenne
TBP	: True Boiling Point
T_{nf}	: la fonction température d'ébullition-indice de réfraction d'El Hadi-Chitour
UOP	: Universal Oil Products
V	: viscosité en SSU (Saybolt Universal Viscosity)
VGC	: la constante viscosité-densité de Hill-Coast
VGF	: la fonction viscosité-densité de Riazi-Daubert
$(VR)_j$: variation relative de la famille j ($j = P, N, A$), dans l'intervalle (80 - 200°C)
X_j	: composition chimique de la fraction pétrolière, en pourcentage massique ($j = P, N, A$)
d	: densité à 20°C par rapport à l'eau à 4°C, en g/cm^3
\ln	: logarithme népérien
\log	: logarithme décimale
m	: le paramètre de Riazi-Daubert
m_i	: pourcentage massique de la i ème fraction distillée
m_{cu}	: rendement massique en pourcentage des fractions cumulées
n	: n : indice de réfraction à 20°C par rapport à la raie jaune de sodium D (589.3 nm)
s	: densité spécifique à 60/60°F (Specific Gravity)
u	: nombre d'atomes de carbone
v_i	: pourcentage volumique de la i ème fraction distillée
v_{cu}	: rendement volumique en pourcentage des fractions cumulées
x_C	: fraction massique en carbone de la fraction pétrolière étudiée
x_H	: fraction massique en hydrogène de la fraction pétrolière étudiée
x_{Hi}	: fraction massique en hydrogène du corps pur i
ΔX	: erreur absolue
v	: viscosité cinématique en Cst

APPENDICE B
CONDITIONS OPERATOIRES DE LA CPG ET PROPRIETES
PHYSIQUES DES HYDROCARBURES PURS

B.1. Conditions opératoires de la chromatographie en phase gazeuse *

Injecteur : one colonne.

Colonne capillaire Cpcil 5, contient une phase stationnaire apolaire 100% diméthyl siloxane.

Longueur de la colonne : 50m.

Diamètre interne de la colonne : 0.32mm.

Tmax = 325°C en manipulation isotherme ; en programmation elle atteint 350°C.

Gaz vecteur : Hélium avec un débit de 1 cc/min.

Température du détecteur T = 320°C.

Température initiale de l'injecteur : 35°C, augmentant de 20°C / seconde.

Température initiale de la colonne est de 35°C, après 5 min du début, celle-ci augmente de 3°C / seconde jusqu'à 310°C.

Détecteur : FID.

B.2. Propriétés physiques des hydrocarbures purs **

Hydrocarbure	Tb (°C)	M	s	d	n	CH
Hexane	68.59	86.18	0.6640	0.6594	1.3749	5.14
Heptane	98.28	100.21	0.6885	0.6838	1.3876	5.25
Octane	125.52	114.23	0.7070	0.7025	1.3974	5.33
Nonane	150.65	128.26	0.7221	0.7176	1.4054	5.40
Décane	173.97	142.29	0.7346	0.7301	1.4119	5.46
Undécane	195.74	156.31	0.7446	0.7402	1.4173	5.50
Dodécane	216.13	170.41	0.7532	0.7487	1.4216	5.54
Cyclopentane	49.30	70.13	0.7499	0.7454	1.4065	6.00
Cyclohexane	80.74	84.16	0.7829	0.7786	1.4262	6.00
Méthylcyclohexane	100.93	98.19	0.7737	0.7694	1.4231	6.00
Ethylcyclohexane	131.78	112.22	0.7923	0.7880	1.4330	6.00
Propylcyclohexane	156.70	126.24	0.7980	0.7937	1.4371	6.00
Butylcyclohexane	181.04	140.27	0.8035	0.7992	1.4408	6.00
Pentylcyclohexane	203.67	154.30	0.8078	0.8037	1.4437	6.00
Benzène	80.10	78.11	0.8827	0.8790	1.5011	12.00
Toluène	110.63	92.14	0.8707	0.8670	1.4961	10.50
Ethylbenzène	136.19	106.17	0.8709	0.8672	1.4959	09.60
Propylbenzène	159.22	120.20	0.8657	0.8620	1.4926	09.00
Butylbenzène	183.27	134.22	0.8638	0.8601	1.4898	08.57
Pentylbenzène	205.46	148.25	0.8622	0.8585	1.4878	08.25

* CRD de Boumerdès.

** Référence : [77].

APPENDICE C

PRINCIPALES FORMULES ET CORRELATIONS UTILISEES

C.1. Corrélations donnant la masse moléculaire

C.1.1. Corrélations de Huang [5]

- Pour $M < 200$: $M = 7.7776 \cdot 10^{-6} \cdot T_b^{2.1197} \cdot I^{-2.089} \cdot d$

- Pour $M > 200$: $M = 6.8654 \cdot 10^{-8} \cdot T_b^{2.7359} \cdot I^{-2.51} \cdot d$

Avec T_b = température d'ébullition moyenne à 1 atm en °R, d = la densité à 20°C et I = le facteur de caractérisation, défini par l'équation : $I = (n^2 - 1) / (n^2 + 2)$, où n représente l'indice de réfraction à 20°C.

C.1.2. Corrélations de Riazi-Daubert [6]

- Pour $M < 300$: $M = 981.62 \exp(-0.001135 T_b - 11.869 s + 0.002509 T_b s) T_b^{1.2732} s^{7.4615}$

- Pour $M > 300$: $M = 9.35 \cdot 10^{12} \exp(0.00522 T_b - 7.262 s - 0.0003476 T_b s) T_b^{-3.21} s^{6.03}$

Avec, T_b = température d'ébullition moyenne en °R.

C.1.3. Corrélation de Hersch [83]

$\log M = 1.939436 + 0.0019764 T_b (\text{°C}) + \log (2.1500 - n)$, avec : n = l'indice de réfraction à 20°C.

C.1.4. Méthode expérimentale

La masse moléculaire peut être déterminée expérimentalement et avec précision, en utilisant le même principe que celui utilisé pour le calcul de CH_{exp} (page 25) : $M_{\text{exp}} = \sum x_i M_i$, où M_i représente la masse moléculaire de l'hydrocarbure pur $C_{ui}H_{wi}$ et x_i la fraction molaire du constituant i .

C.2. Formules donnant les grandeurs statistiques

- L'erreur absolue (ΔX) est définie par la formule :

$$\Delta X = |X_{\text{exp}} - X_{\text{cal}}|$$

- L'erreur absolue moyenne (ΔX_{moy}) est définie par la formule :

$$\Delta X_{\text{moy}} = (\sum |X_{\text{exp}} - X_{\text{cal}}|) / nb$$

- L'erreur relative en pourcentage (E (%)) est définie par la formule :

$$E(\%) = 100 |X_{\text{exp}} - X_{\text{cal}}| / X_{\text{exp}}$$

- L'erreur relative moyenne en pourcentage (E_{moy} (%)) est définie par la formule :

$$E_{\text{moy}}(\%) = \sum E(\%) / nb$$

- Le coefficient de corrélation r est défini par la formule :

$$r = (\sum (X_{\text{cal}} - \xi)^2 / \sum (X_{\text{exp}} - \xi)^2)^{1/2}; \text{ avec :}$$

X_{exp} : la valeur expérimentale ou mesurée de X .

X_{cal} : la valeur estimée ou théorique de X .

nb : nombre de points expérimentaux.

ξ est donnée par la formule: $\xi = (\sum X_{\text{exp}}) / nb$.

APPENDICE D
DONNEES EXPERIMENTALES SUR LA COMPOSITION
DES FRACTIONS PETROLIERES

Les propriétés physiques et la composition des fractions pétrolières utilisées pour l'établissement des modèles proposés par la méthode (B), sont représentées dans les tableaux D.1, D.2 et D.3.

D.1. Données expérimentales sur la composition des fractions pétrolières (1 - 45) *

Fraction	Tb(°C)	d	s	n	M	X _p	X _N	X _A
1	72.5	0.6942	0.6989	1.3994	87.38	69.57	23.13	07.30
2	75.0	0.6930	0.6975	1.3910	92.10	65.60	32.90	01.50
3	77.5	0.7031	0.7075	1.4032	89.65	64.21	28.27	07.52
4	80.5	0.6904	0.6949	1.3929	94.00	71.20	19.00	09.80
5	82.5	0.7043	0.7087	1.4041	92.16	65.20	29.40	05.40
6	85.0	0.7010	0.7053	1.3990	95.30	70.56	29.44	00.00
7	85.0	0.6980	0.7025	1.3980	95.30	64.65	35.35	00.00
8	87.5	0.7049	0.7093	1.4045	94.83	67.00	28.64	04.36
9	90.0	0.7030	0.7073	1.3940	100.8	68.30	31.10	00.60
10	92.5	0.7111	0.7155	1.4074	97.21	61.96	33.47	04.57
11	92.5	0.7067	0.7111	1.4049	97.71	67.34	29.17	03.49
12	94.0	0.7048	0.7090	1.3955	94.00	65.00	25.50	09.50
13	95.0	0.7150	0.7193	1.4050	100.3	63.78	28.29	07.93
14	97.0	0.7088	0.7130	1.3976	96.00	71.00	18.00	11.00
15	97.5	0.7151	0.7195	1.4096	99.42	62.28	32.67	05.05
16	100.0	0.7118	0.7160	1.3993	97.00	63.50	26.00	10.50
17	100.0	0.7238	0.7280	1.4052	101.0	56.50	31.50	12.00
18	101.0	0.7153	0.7195	1.4010	101.0	67.00	29.00	04.00
19	102.5	0.7187	0.7231	1.4115	102.1	61.55	33.14	05.31
20	102.5	0.7273	0.7317	1.4154	101.6	60.17	31.42	08.41
21	107.0	0.7218	0.7260	1.4045	104.0	64.50	28.50	07.00
22	107.5	0.7210	0.7254	1.4130	104.7	60.28	33.76	05.96
23	107.5	0.7281	0.7325	1.4176	103.6	60.96	30.97	08.08
24	108.9	0.7098	0.7140	1.3987	100.0	68.50	23.00	08.50
25	112.0	0.7348	0.7390	1.4113	107.0	64.00	16.50	19.50
26	112.0	0.7241	0.7284	1.4052	111.6	59.10	37.00	03.50
27	112.5	0.7234	0.7278	1.4142	107.4	63.38	29.87	06.75
28	112.5	0.7305	0.7349	1.4180	106.7	63.94	31.50	04.56
29	113.0	0.7338	0.7380	1.4109	107.0	63.00	22.00	15.00
30	113.5	0.7193	0.7235	1.4036	102.0	67.50	16.00	16.50
31	114.0	0.7163	0.7205	1.4021	103.0	66.00	24.00	10.00
32	114.0	0.7258	0.7300	1.4069	104.0	59.50	27.50	13.00
33	115.0	0.7378	0.7420	1.4130	107.0	52.50	33.00	14.50
34	116.0	0.7313	0.7355	1.4097	108.8	61.50	28.00	10.50
35	117.0	0.7306	0.7348	1.4094	108.0	66.90	21.10	12.00
36	117.5	0.7267	0.7311	1.4160	110.0	62.22	30.02	07.76
37	121.0	0.7228	0.7270	1.4057	106.0	63.50	25.50	11.00
38	122.5	0.7310	0.7354	1.4186	112.4	60.90	31.29	07.81
39	122.5	0.7327	0.7371	1.4189	112.5	65.08	26.40	08.52
40	125.0	0.7400	0.7443	1.4200	114.6	58.23	26.22	15.55
41	126.7	0.7353	0.7395	1.4121	120.9	61.90	30.60	07.50
42	126.7	0.7483	0.7525	1.4188	114.0	51.00	32.50	16.50
43	127.5	0.7345	0.7389	1.4200	115.3	58.36	32.41	09.23
44	127.5	0.7411	0.7455	1.4237	114.4	57.03	31.59	11.38
45	130.0	0.7428	0.7470	1.4161	115.0	56.50	30.50	13.00

D.2. Données expérimentales sur la composition des fractions pétrolières (46 - 100) *

Fraction	Tb(°C)	d	s	n	M	X _P	X _N	X _A
46	132.5	0.7459	0.7504	1.4268	116.7	55.10	29.62	12.28
47	133.0	0.7421	0.7463	1.4158	114.0	66.40	19.60	14.00
48	133.0	0.7458	0.7500	1.4178	117.0	56.00	30.00	14.00
49	134.0	0.7508	0.7550	1.4204	118.0	62.00	20.00	18.00
50	137.5	0.7476	0.7521	1.4272	119.8	54.27	34.79	10.94
51	142.5	0.7493	0.7538	1.4277	123.0	57.37	29.24	13.39
52	142.5	0.7477	0.7522	1.4274	122.8	54.55	32.25	13.20
53	145.0	0.7540	0.7583	1.4270	125.7	60.97	22.37	16.66
54	146.0	0.7490	0.7532	1.4239	127.2	62.10	23.00	14.90
55	146.1	0.7520	0.7558	1.4270	127.0	65.50	17.00	17.50
56	147.0	0.7680	0.7720	1.4300	127.0	51.00	31.00	18.00
57	147.0	0.7635	0.7675	1.4276	127.0	50.00	27.00	23.00
58	147.5	0.7510	0.7555	1.4292	125.6	55.46	29.65	14.89
59	147.5	0.7544	0.7589	1.4296	125.9	58.59	28.19	13.22
60	151.1	0.7590	0.7628	1.4325	130.0	65.00	17.00	18.00
61	152.0	0.7700	0.7740	1.4312	129.0	49.00	31.50	19.50
62	152.5	0.7565	0.7610	1.4320	128.2	56.02	26.77	17.21
63	152.5	0.7591	0.7636	1.4328	128.2	58.79	23.11	18.10
64	153.0	0.7626	0.7666	1.4272	126.0	63.70	17.40	18.90
65	153.0	0.7670	0.7710	1.4296	130.0	50.00	29.00	21.00
66	155.0	0.7640	0.7680	1.4340	130.0	59.41	27.39	13.20
67	155.5	0.7627	0.7667	1.4274	130.0	65.60	17.10	17.30
68	157.2	0.7620	0.7658	1.4350	133.0	66.50	17.00	16.50
69	157.5	0.7603	0.7646	1.4342	130.9	56.92	24.85	18.23
70	157.5	0.7649	0.7692	1.4361	130.6	58.90	22.94	18.16
71	158.0	0.7720	0.7760	1.4324	133.0	47.50	32.00	20.50
72	158.9	0.7711	0.7750	1.4356	133.0	49.00	29.50	21.50
73	161.1	0.7582	0.7624	1.4251	142.4	59.30	30.80	09.90
74	162.5	0.7672	0.7715	1.4378	133.3	58.28	21.35	20.37
75	165.0	0.7760	0.7800	1.4347	137.0	45.50	35.00	19.50
76	165.0	0.7820	0.7860	1.4370	137.0	39.00	41.50	19.50
77	165.0	0.7756	0.7795	1.4382	137.0	46.00	32.00	22.00
78	166.0	0.7627	0.7667	1.4311	138.6	71.80	13.50	14.70
79	175.0	0.7790	0.7830	1.4345	145.7	55.10	33.40	11.50
80	190.0	0.7850	0.7890	1.4398	154.0	60.00	21.00	19.00
81	196.0	0.7915	0.7955	1.4435	157.0	43.50	38.50	18.00
82	200.0	0.7880	0.7920	1.4490	162.0	58.00	22.50	19.50
83	223.5	0.9553	0.9606	1.5524	155.0	10.40	05.00	84.60
84	235.6	0.9308	0.9360	1.5321	171.0	03.00	12.30	84.70
85	244.6	0.9681	0.9733	1.5602	158.0	05.30	04.00	90.70
86	244.6	0.9501	0.9553	1.5459	167.0	05.80	06.00	88.20
87	245.1	0.9641	0.9693	1.5569	156.0	03.80	02.00	94.20
88	245.7	0.9680	0.9732	1.5600	161.0	03.00	04.00	93.00
89	246.3	0.9657	0.9709	1.5581	154.0	03.30	03.30	93.40
90	258.5	0.9756	0.9807	1.5644	156.0	03.90	03.00	93.10
91	262.2	0.9664	0.9715	1.5565	187.0	02.20	15.10	82.70
92	265.0	0.9752	0.9802	1.5632	156.0	04.60	04.00	91.40
93	265.0	0.9602	0.9652	1.5513	186.0	04.70	09.60	85.70
94	279.4	0.8438	0.8475	1.4716	214.0	38.80	41.50	19.70
95	305.0	0.8310	0.8347	1.4652	258.6	51.50	29.20	19.30
96	305.7	0.8497	0.8535	1.4719	245.0	58.40	31.80	09.80
97	311.5	0.8344	0.8381	1.4690	263.1	73.84	05.00	21.16
98	323.7	0.8319	0.8357	1.4637	265.0	70.00	22.70	07.30
99	327.7	0.8756	0.8788	1.4968	263.0	43.00	45.00	12.00
100	337.0	0.8980	0.9011	1.5100	266.0	42.00	37.00	21.00

D.3. Données expérimentales sur la composition des fractions pétrolières (101 - 146) *

Fraction	Tb(°C)	d	s	n	M	X _P	X _N	X _A
101	340.4	0.8806	0.8837	1.4993	277.0	43.00	43.00	14.00
102	342.7	0.8709	0.8746	1.4842	282.0	56.50	30.70	12.80
103	345.0	0.8400	0.8437	1.4710	305.6	56.90	25.90	17.20
104	357.7	0.8425	0.8463	1.4694	297.0	69.40	22.40	08.20
105	359.8	0.8531	0.8563	1.4798	318.1	68.41	19.88	11.71
106	362.5	0.8868	0.8899	1.5004	306.0	51.00	36.00	13.00
107	366.2	0.8864	0.8895	1.5002	311.0	61.00	25.00	14.00
108	373.0	0.8880	0.8911	1.5000	321.0	55.00	32.00	13.00
109	379.2	0.8612	0.8645	1.4836	343.0	72.00	16.00	12.00
110	380.7	0.8845	0.8883	1.4919	325.0	58.40	28.90	12.70
111	384.7	0.8600	0.8633	1.4820	353.0	75.00	16.00	09.00
112	388.8	0.9182	0.9251	1.5172	330.0	48.00	32.00	20.00
113	390.9	0.8860	0.8891	1.4980	348.0	65.00	21.00	14.00
114	391.5	0.8602	0.8635	1.4821	363.0	75.00	17.00	08.00
115	392.1	0.9030	0.9097	1.5085	341.0	53.00	32.00	15.00
116	394.3	0.8684	0.8717	1.4862	364.0	60.00	34.00	06.00
117	394.7	0.8532	0.8565	1.4766	374.0	68.00	31.00	01.00
118	396.3	0.8868	0.8901	1.4974	357.0	64.00	23.00	13.00
119	402.6	0.8878	0.8909	1.4979	366.0	66.00	21.00	13.00
120	404.0	0.8620	0.8653	1.4820	383.0	76.00	17.00	07.00
121	404.2	0.8664	0.8700	1.4770	394.0	72.00	25.00	03.00
122	405.4	0.9204	0.9273	1.5172	354.0	46.00	28.00	26.00
123	407.7	0.8640	0.8672	1.4830	388.0	77.00	16.00	07.00
124	410.5	0.8666	0.8699	1.4833	393.0	76.00	17.00	07.00
125	411.6	0.8690	0.8723	1.4855	392.0	71.00	21.00	08.00
126	413.2	0.8978	0.9009	1.5029	378.0	58.00	29.00	13.00
127	413.6	0.9116	0.9184	1.5108	372.0	52.00	34.00	14.00
128	415.6	0.8720	0.8752	1.4870	397.0	71.00	20.00	09.00
129	416.0	0.8900	0.8931	1.4980	387.0	65.00	23.00	12.00
130	417.0	0.8700	0.8733	1.4860	400.0	72.00	20.00	08.00
131	419.7	0.8726	0.8759	1.4863	405.0	72.00	20.00	08.00
132	422.5	0.8920	0.8951	1.4980	398.0	64.00	25.00	11.00
133	424.1	0.8730	0.8763	1.4865	412.0	73.00	20.00	07.00
134	425.7	0.9001	0.9046	1.5002	403.0	59.00	28.00	13.00
135	429.0	0.8724	0.8756	1.4852	422.0	78.00	15.00	07.00
136	433.1	0.8744	0.8777	1.4872	426.0	73.00	19.00	08.00
137	433.5	0.8646	0.8679	1.4803	435.0	70.00	26.00	04.00
138	434.0	0.8732	0.8765	1.4856	430.0	78.00	16.00	06.00
139	439.8	0.8768	0.8801	1.4874	438.0	73.00	19.00	08.00
140	440.2	0.8738	0.8771	1.4859	440.0	79.00	15.00	06.00
141	442.4	0.8776	0.8809	1.4878	442.0	73.00	20.00	07.00
142	463.7	0.8798	0.8831	1.4869	482.0	78.00	15.00	07.00
143	478.3	0.9178	0.9247	1.5089	483.0	66.00	24.00	10.00
144	485.5	0.8860	0.8891	1.4890	521.0	75.00	20.00	05.00
145	486.3	0.9180	0.9249	1.5090	497.0	66.00	24.00	10.00
146	523.9	0.9240	0.9309	1.5090	571.0	68.00	22.00	10.00

* Références :

- Fractions 1-11, 13, 15, 19, 20, 22, 23, 26, 27, 28, 36, 38, 39, 40, 43, 44, 46, 50-54, 58, 59, 62, 63, 66, 69, 70, 74, 78, 79, 95, 97, 103, 105 : fractions issues des différents bruts algériens [7].

- Fractions 55, 60, 68, 72, 76, 77, 82, 94, 104, 121 : [5].

- Fractions 12, 14, 16, 17, 18, 21, 24, 25, 29-35, 37, 41, 42, 45, 47, 48, 49, 56, 57, 61, 64, 65, 67, 71, 73, 75, 80, 81, 83-93, 96, 98 - 102, 106-120, 122-146 : [6].

APPENDICE E
DONNEES EXPERIMENTALES SUR LES PROPRIETES DES FRACTIONS
PETROLIERES ISSUES DE LA DISTILLATION TBP

E.1. Brut AL1 *

N°	Tb (°C)	d	s	n	m _i (%mass)	m _{cu} (%mass)	v _i (%vol)	v _{cu} (%vol)	K _{uop}	CH	Tb ^{1/3} /n ⁴	n/d
1	67.5	0.6796	0.6843	1.3887	0.90	0.90	1.03	1.03	12.42	5.428	2.284	2.043
2	72.5	0.6870	0.6917	1.3935	0.55	1.45	0.62	1.65	12.34	5.514	2.264	2.028
3	77.5	0.6917	0.6964	1.3949	0.68	2.13	0.76	2.41	12.32	5.550	2.266	2.017
4	82.5	0.6949	0.6996	1.3963	0.78	2.91	0.87	3.28	12.32	5.557	2.267	2.009
5	87.5	0.6988	0.7035	1.3978	1.01	3.92	1.12	4.40	12.31	5.578	2.268	2.000
6	92.5	0.7082	0.7126	1.4030	1.10	5.02	1.21	5.61	12.21	5.701	2.245	1.981
7	97.5	0.7153	0.7197	1.4062	1.12	6.14	1.22	6.83	12.14	5.786	2.235	1.966
8	102.5	0.7192	0.7236	1.4083	1.28	7.42	1.39	8.22	12.13	5.809	2.231	1.958
9	107.5	0.7217	0.7261	1.4098	0.96	8.38	1.04	9.26	12.14	5.805	2.232	1.954
10	112.5	0.7229	0.7274	1.4104	1.08	9.46	1.16	10.42	12.17	5.777	2.238	1.951
11	117.5	0.7255	0.7300	1.4120	1.25	10.71	1.34	11.76	12.18	5.776	2.237	1.946
12	122.5	0.7309	0.7354	1.4154	1.20	11.91	1.28	13.04	12.14	5.831	2.225	1.936
13	127.5	0.7369	0.7414	1.4185	0.83	12.74	0.88	13.92	12.09	5.898	2.215	1.925
14	132.5	0.7409	0.7454	1.4209	1.52	14.26	1.60	15.52	12.08	5.926	2.209	1.918
15	137.5	0.7427	0.7473	1.4220	0.82	15.08	0.86	16.38	12.10	5.911	2.211	1.915
16	142.5	0.7441	0.7487	1.4227	1.15	16.23	1.20	17.58	12.13	5.888	2.216	1.912
17	147.5	0.7470	0.7516	1.4239	1.38	17.61	1.44	19.02	12.13	5.896	2.217	1.906
18	152.5	0.7505	0.7551	1.4260	1.07	18.68	1.11	20.13	12.12	5.916	2.213	1.900
19	157.5	0.7539	0.7585	1.4279	1.08	19.76	1.12	21.25	12.11	5.935	2.210	1.894
20	162.5	0.7562	0.7607	1.4288	1.25	21.01	1.29	22.54	12.12	5.930	2.213	1.890
21	167.5	0.7577	0.7622	1.4294	1.13	22.14	1.16	23.70	12.15	5.913	2.217	1.887
22	172.5	0.7595	0.7640	1.4308	1.05	23.19	1.08	24.78	12.16	5.901	2.217	1.884
23	177.5	0.7618	0.7661	1.4319	1.19	24.38	1.22	26.00	12.17	5.897	2.218	1.880
24	182.5	0.7639	0.7682	1.4326	1.13	25.51	1.15	27.15	12.19	5.893	2.222	1.875
25	187.5	0.7660	0.7703	1.4336	1.19	26.70	1.21	28.36	12.20	5.889	2.224	1.872
26	192.5	0.7683	0.7726	1.4349	1.19	27.89	1.21	29.57	12.20	5.889	2.224	1.868
27	197.5	0.7707	0.7750	1.4358	1.56	29.45	1.57	31.14	12.21	5.892	2.226	1.863
28	202.5	0.7725	0.7768	1.4367	0.62	30.07	0.63	31.77	12.22	5.884	2.229	1.860
29	207.5	0.7746	0.7789	1.4375	1.67	31.74	1.68	33.45	12.23	5.882	2.232	1.856
30	215.0	0.7816	0.7859	1.4409	2.95	34.69	2.94	36.39	12.19	5.953	2.222	1.844
31	225.0	0.7856	0.7899	1.4431	2.39	37.08	2.37	38.76	12.21	5.947	2.223	1.837
32	235.0	0.7898	0.7941	1.4456	2.81	39.89	2.77	41.53	12.22	5.946	2.223	1.830
33	245.0	0.7959	0.8002	1.4487	2.32	42.21	2.27	43.80	12.21	5.983	2.218	1.820
34	255.0	0.7999	0.8042	1.4510	2.43	44.64	2.43	46.23	12.23	5.982	2.218	1.814
35	265.0	0.8045	0.8087	1.4531	2.54	47.18	2.46	48.69	12.24	5.990	2.219	1.806
36	275.0	0.8091	0.8133	1.4553	2.18	49.36	2.10	50.79	12.24	6.002	2.219	1.799
37	285.0	0.8119	0.8160	1.4565	2.46	51.82	2.36	53.15	12.27	5.981	2.226	1.794
38	295.0	0.8142	0.8184	1.4579	2.48	54.30	2.37	55.52	12.31	5.955	2.230	1.790
39	305.0	0.8253	0.8295	1.4631	1.88	56.18	1.78	57.30	12.22	6.093	2.211	1.773
40	315.0	0.8213	0.8254	1.4613	2.29	58.47	2.17	59.47	12.35	5.948	2.235	1.779
41	325.0	0.8248	0.8289	1.4630	2.44	60.91	2.31	61.78	12.37	5.946	2.237	1.774
42	335.0	0.8288	0.8329	1.4655	1.95	62.86	1.83	63.61	12.37	5.954	2.234	1.768
43	345.0	0.8318	0.8360	1.4672	1.89	64.75	1.77	65.38	12.40	5.948	2.236	1.764
44	355.0	0.8346	0.8388	1.4687	1.88	66.63	1.76	67.14	12.42	5.936	2.239	1.760
45	365.0	0.8375	0.8416	1.4702	1.70	68.33	1.58	68.72	12.44	5.926	2.242	1.756
46	375.0	0.8456	0.8497	1.4732	1.99	70.32	1.83	70.55	12.39	6.013	2.235	1.742

* CRD de Boumerdès.

E.2. Brut AL2 *

N°	Tb (°C)	d	s	n	m _i (%mass)	m _{cu} (%mass)	v _i (%vol)	v _{cu} (%vol)	K _{uop}	CH	Tb ^{1/3} /n ⁴	n/d
1	67.5	0.6775	0.6822	1.3846	0.55	0.55	0.66	0.66	12.45	5.388	2.312	2.044
2	72.5	0.6898	0.6945	1.3894	0.90	1.45	1.07	1.73	12.29	5.569	2.291	2.014
3	77.5	0.6958	0.7005	1.3927	0.82	2.27	0.96	2.69	12.25	5.630	2.280	2.002
4	82.5	0.7024	0.7069	1.3960	0.96	3.23	1.12	3.81	12.19	5.699	2.269	1.987
5	87.5	0.7089	0.7134	1.3992	1.21	4.44	1.39	5.20	12.14	5.772	2.259	1.974
6	92.5	0.7150	0.7195	1.4023	1.53	5.97	1.75	6.95	12.09	5.837	2.249	1.961
7	97.5	0.7216	0.7261	1.4056	1.48	7.45	1.68	8.63	12.03	5.914	2.239	1.948
8	102.5	0.7263	0.7308	1.4082	1.61	9.06	1.81	10.44	12.01	5.953	2.232	1.939
9	107.5	0.7337	0.7382	1.4124	0.37	9.43	0.41	10.85	11.94	6.048	2.215	1.925
10	112.5	0.7353	0.7398	1.4130	0.59	10.02	0.66	11.51	11.97	6.025	2.221	1.922
11	117.5	0.7387	0.7432	1.4150	1.19	11.21	1.32	12.83	11.97	6.039	2.218	1.916
12	122.5	0.7431	0.7476	1.4177	1.31	12.52	1.44	14.27	11.95	6.074	2.211	1.908
13	127.5	0.7477	0.7522	1.4203	1.10	13.62	1.20	15.47	11.92	6.114	2.204	1.900
14	132.5	0.7511	0.7556	1.4226	1.27	14.89	1.38	16.85	11.92	6.130	2.199	1.894
15	137.5	0.7541	0.7586	1.4244	1.24	16.13	1.34	18.19	11.92	6.139	2.196	1.889
16	142.5	0.7584	0.7629	1.4266	0.99	17.12	1.07	19.26	11.90	6.174	2.192	1.881
17	147.5	0.7620	0.7663	1.4289	1.09	18.21	1.17	20.43	11.89	6.191	2.186	1.875
18	152.5	0.7661	0.7704	1.4309	1.03	19.24	1.10	21.53	11.88	6.224	2.183	1.868
19	157.5	0.7697	0.7740	1.4331	1.03	20.27	1.09	22.62	11.87	6.247	2.178	1.862
20	162.5	0.7728	0.7771	1.4351	1.14	21.41	1.20	23.82	11.87	6.260	2.174	1.857
21	167.5	0.7754	0.7797	1.4362	1.07	22.48	1.13	24.95	11.87	6.263	2.176	1.852
22	172.5	0.7791	0.7834	1.4377	1.26	23.74	1.32	26.27	11.86	6.289	2.175	1.845
23	177.5	0.7813	0.7856	1.4386	1.07	24.81	1.12	27.39	11.87	6.285	2.177	1.841
24	182.5	0.7829	0.7872	1.4395	0.81	25.62	0.85	28.24	11.89	6.269	2.180	1.839
25	187.5	0.7857	0.7900	1.4410	0.47	26.09	0.49	28.73	11.89	6.279	2.179	1.834
26	192.5	0.7876	0.7919	1.4421	1.05	27.14	1.09	29.82	11.91	6.270	2.180	1.831
27	197.5	0.7903	0.7946	1.4429	0.94	28.08	0.97	30.79	11.91	6.278	2.183	1.826
28	202.5	0.7928	0.7971	1.4440	0.99	29.07	1.02	31.81	11.91	6.283	2.184	1.821
29	207.5	0.7950	0.7993	1.4453	0.87	29.94	0.89	32.70	11.92	6.282	2.184	1.818
30	215.0	0.7987	0.8030	1.4471	2.10	32.04	2.14	34.84	11.93	6.289	2.184	1.812
31	225.0	0.8120	0.8161	1.4536	2.35	34.39	2.36	37.20	11.82	6.466	2.160	1.790
32	235.0	0.8168	0.8209	1.4570	2.10	36.49	2.09	39.29	11.82	6.475	2.154	1.784
33	245.0	0.8210	0.8251	1.4600	2.18	38.67	2.17	41.46	11.84	6.474	2.150	1.778
34	255.0	0.8247	0.8288	1.4619	1.46	40.13	1.45	42.91	11.86	6.465	2.153	1.773
35	265.0	0.8274	0.8315	1.4623	2.06	42.19	2.03	44.94	11.90	6.436	2.164	1.767
36	275.0	0.8317	0.8358	1.4656	1.77	43.96	1.74	46.68	11.91	6.442	2.158	1.762
37	285.0	0.8327	0.8368	1.4661	1.64	45.60	1.61	48.29	11.97	6.383	2.168	1.761
38	295.0	0.8338	0.8379	1.4668	2.26	47.86	2.21	50.50	12.02	6.329	2.177	1.759
39	305.0	0.8375	0.8416	1.4681	1.39	49.25	1.36	51.86	12.04	6.327	2.181	1.753
40	315.0	0.8468	0.8510	1.4733	4.03	53.28	3.89	55.75	11.98	6.437	2.163	1.740
41	325.0	0.8547	0.8584	1.4785	2.19	55.47	2.09	57.84	11.94	6.513	2.145	1.730
42	335.0	0.8575	0.8612	1.4798	1.44	56.91	1.37	59.21	12.97	6.496	2.149	1.726
43	345.0	0.8589	0.8626	1.4810	1.66	58.57	1.58	60.79	12.01	6.453	2.154	1.724
44	355.0	0.8604	0.8641	1.4819	1.60	60.17	1.52	62.31	12.06	6.414	2.160	1.722
45	365.0	0.8679	0.8716	1.4838	1.69	61.86	1.59	63.90	12.02	6.494	2.161	1.710
46	375.0	0.8756	0.8793	1.4886	1.58	63.44	1.47	65.37	11.97	6.580	2.144	1.700

* CRD de Boumerdès.

E.3. Brut AL3 *

N°	Tb (°C)	d	s	n	m _i (%mass)	m _{cu} (%mass)	v _i (%vol)	v _{cu} (%vol)	K _{uop}	CH	Tb ^{1/3} /n ⁴	n/d
1	67.5	0.6664	0.6710	1.3864	0.27	0.27	0.33	0.33	12.66	5.180	2.300	2.080
2	72.5	0.6717	0.6763	1.3893	0.34	0.61	0.42	0.75	12.62	5.225	2.291	2.068
3	77.5	0.6766	0.6812	1.3912	0.58	1.19	0.69	1.44	12.59	5.263	2.290	2.056
4	82.5	0.6832	0.6879	1.3945	0.67	1.86	0.79	2.23	12.53	5.334	2.279	2.041
5	87.5	0.6898	0.6945	1.3975	0.95	2.81	1.12	3.35	12.47	5.406	2.270	2.026
6	92.5	0.6959	0.7006	1.4011	0.82	3.63	0.96	4.31	12.42	5.464	2.257	2.013
7	97.5	0.7038	0.7082	1.4050	0.65	4.28	0.75	5.06	12.34	5.562	2.242	1.996
8	102.5	0.7085	0.7129	1.4072	0.71	4.99	0.81	5.87	12.31	5.600	2.238	1.986
9	107.5	0.7132	0.7177	1.4096	1.53	6.52	1.74	7.61	12.28	5.641	2.233	1.976
10	112.5	0.7179	0.7223	1.4122	0.70	7.22	0.80	8.41	12.26	5.678	2.226	1.967
11	117.5	0.7218	0.7263	1.4144	1.10	8.32	1.24	9.65	12.24	5.704	2.222	1.959
12	122.5	0.7257	0.7301	1.4165	0.87	9.19	0.98	10.63	12.23	5.727	2.218	1.952
13	127.5	0.7301	0.7346	1.4186	0.72	9.91	0.80	11.43	12.21	5.764	2.214	1.943
14	132.5	0.7339	0.7383	1.4205	0.65	10.56	0.72	12.15	12.20	5.786	2.212	1.936
15	137.5	0.7365	0.7409	1.4220	1.60	12.16	1.77	13.92	12.20	4.787	2.211	1.931
16	142.5	0.7394	0.7439	1.4234	0.99	13.15	1.09	15.01	12.20	5.797	2.212	1.925
17	147.5	0.7440	0.7484	1.4263	0.58	13.73	0.64	15.65	12.18	5.836	2.202	1.917
18	152.5	0.7470	0.7516	1.4275	0.82	14.55	0.90	16.55	12.18	5.848	2.204	1.911
19	157.5	0.7495	0.7539	1.4288	1.35	15.90	1.46	18.01	12.18	5.847	2.204	1.906
20	162.5	0.7528	0.7574	1.4308	1.51	17.41	1.63	19.64	12.18	5.866	2.200	1.901
21	167.5	0.7566	0.7611	1.4327	1.50	18.91	1.61	21.25	12.16	5.891	2.197	1.894
22	172.5	0.7592	0.7637	1.4341	0.83	19.74	0.89	22.14	12.17	5.896	2.197	1.889
23	177.5	0.7625	0.7668	1.4353	0.72	20.46	0.76	22.90	12.16	5.911	2.198	1.882
24	182.5	0.7651	0.7694	1.4366	1.02	21.48	1.08	23.98	12.17	5.916	2.198	1.878
25	187.5	0.7674	0.7717	1.4380	1.01	22.49	1.07	25.05	12.17	5.916	2.197	1.874
26	192.5	0.7696	0.7739	1.4394	1.09	23.58	1.15	26.20	12.18	5.914	2.196	1.870
27	197.5	0.7727	0.7770	1.4406	1.25	24.83	1.32	27.52	12.18	5.930	2.197	1.864
28	202.5	0.7756	0.7799	1.4418	1.16	25.99	1.22	28.74	12.18	5.943	2.197	1.859
29	207.5	0.7782	0.7825	1.4431	0.98	26.97	1.03	29.77	12.18	5.951	2.197	1.854
30	215.0	0.7820	0.7863	1.4448	2.14	29.11	2.23	32.00	12.18	5.960	2.198	1.848
31	225.0	0.7922	0.7965	1.4495	2.22	31.33	2.28	34.28	12.11	6.074	2.184	1.830
32	235.0	0.7981	0.8024	1.4527	2.02	33.35	2.06	36.34	12.10	6.106	2.180	1.820
33	245.0	0.8026	0.8067	1.4548	2.25	35.60	2.28	38.62	12.11	6.107	2.181	1.813
34	255.0	0.8067	0.8109	1.4573	2.51	38.11	2.53	41.15	12.13	6.109	2.180	1.806
35	265.0	0.8134	0.8175	1.4601	2.78	40.89	2.78	43.93	12.10	6.158	2.177	1.795
36	275.0	0.8188	0.8230	1.4630	1.84	42.73	1.82	45.75	12.10	6.188	2.173	1.787
37	285.0	0.8216	0.8257	1.4648	2.33	45.06	2.30	48.05	12.13	6.165	2.176	1.783
38	295.0	0.8252	0.8293	1.4667	2.90	47.96	2.86	50.91	12.15	6.161	2.177	1.777
39	305.0	0.8293	0.8335	1.4686	2.36	50.32	2.32	53.23	12.16	6.169	2.178	1.771
40	315.0	0.8336	0.8378	1.4710	3.24	53.56	3.17	56.40	12.17	6.181	2.177	1.765
41	325.0	0.8421	0.8462	1.4753	1.19	54.75	1.15	57.55	12.11	6.272	2.164	1.752
42	335.0	0.8429	0.8470	1.4758	2.00	56.75	1.93	59.48	12.17	6.219	2.173	1.751
43	345.0	0.8450	0.8492	1.4776	2.40	59.15	2.31	61.79	12.20	6.194	2.174	1.749
44	355.0	0.8483	0.8525	1.4793	2.49	61.64	2.38	64.17	12.22	6.191	2.175	1.744
45	365.0	0.8529	0.8567	1.4818	2.31	63.95	2.21	66.38	12.23	6.205	2.172	1.737
46	375.0	0.8532	0.8569	1.4820	1.68	65.63	1.57	67.95	12.29	6.146	2.182	1.737

* CRD de Boumerdès.

E.4. Brut ARL *

N°	Tb (°C)	d	s	n	m _i (%mass)	m _{cu} (%mass)	v _i (%vol)	v _{cu} (%vol)	K _{uop}	CH	Tb ^{1/3} /n ⁴	n/d
1	70.0	0.6670	0.6716	1.3735	2.62	2.62	3.31	3.31	12.68	5.164	2.393	2.059
2	85.0	0.6958	0.7005	1.3878	1.73	4.35	2.10	5.41	12.33	5.547	2.329	1.994
3	100.0	0.7087	0.7132	1.3955	1.76	6.11	2.10	7.51	12.28	5.632	2.309	1.969
4	120.0	0.7249	0.7294	1.4052	2.66	8.77	3.10	10.61	12.22	5.738	2.285	1.938
5	135.0	0.7402	0.7447	1.4136	2.37	11.14	2.70	13.31	12.12	5.886	2.260	1.910
6	150.0	0.7554	0.7599	1.4217	2.33	13.47	2.60	15.91	12.02	6.037	2.236	1.882
7	154.0	0.7579	0.7624	1.4238	0.81	14.28	0.90	16.81	12.02	6.047	2.229	1.879
8	160.0	0.7606	0.7649	1.4270	0.99	15.27	1.10	17.91	12.03	6.038	2.220	1.876
9	175.0	0.7706	0.7749	1.4324	2.65	17.92	2.90	20.81	12.01	6.093	2.211	1.859
10	190.0	0.7801	0.7844	1.4383	2.68	20.60	2.90	23.71	12.00	6.142	2.199	1.844
11	205.0	0.7902	0.7945	1.4420	2.62	23.22	2.80	26.51	11.97	6.207	2.200	1.825
12	220.0	0.7933	0.7976	1.4452	2.73	25.95	2.90	29.41	12.05	6.137	2.203	1.822
13	235.0	0.8017	0.8058	1.4493	2.66	28.61	2.80	32.21	12.05	6.172	2.200	1.808
14	250.0	0.8119	0.8160	1.4559	2.69	31.30	2.80	35.01	12.01	6.249	2.182	1.793
15	265.0	0.8224	0.8265	1.4625	2.73	34.03	2.80	37.81	11.97	6.336	2.163	1.778
16	280.0	0.8332	0.8373	1.4680	2.66	36.69	2.70	40.51	11.93	6.432	2.150	1.762
17	295.0	0.8372	0.8413	1.4707	2.78	39.47	2.80	43.31	11.98	6.395	2.154	1.757
18	310.0	0.8417	0.8458	1.4728	2.69	42.16	2.70	46.01	12.02	6.372	2.160	1.750
19	325.0	0.8518	0.8555	1.4787	2.82	44.98	2.80	48.81	11.98	6.455	2.144	1.736
20	343.0	0.8660	0.8697	1.4873	3.07	48.05	3.00	51.81	11.90	6.609	2.115	1.717
21	355.0	0.8813	0.8849	1.4928	1.88	49.93	1.80	53.61	11.77	6.834	2.098	1.694
22	370.0	0.8869	0.8905	1.4968	2.62	52.55	2.50	56.11	11.79	6.842	2.092	1.688
23	385.0	0.8891	0.8927	1.5005	2.42	54.97	2.30	58.41	11.85	6.783	2.087	1.688
24	400.0	0.8931	0.8967	1.5038	2.32	57.29	2.20	60.61	11.89	6.763	2.085	1.684
25	415.0	0.8994	0.9030	1.5065	2.34	59.63	2.20	62.81	11.89	6.793	2.085	1.675
26	430.0	0.9046	0.9082	1.5093	2.35	61.98	2.20	65.01	11.91	6.803	2.085	1.668
27	445.0	0.9094	0.9129	1.5123	2.37	64.35	2.20	67.21	11.93	6.805	2.083	1.663
28	455.0	0.9124	0.9159	1.5148	1.40	65.75	1.30	68.51	11.95	6.805	2.078	1.660
29	475.0	0.9159	0.9194	1.5174	3.03	68.78	2.80	71.31	12.01	6.757	2.083	1.657
30	490.0	0.9238	0.9273	1.5210	2.19	70.97	2.00	73.31	11.99	6.829	2.077	1.646
31	510.0	0.9294	0.9328	1.5244	2.75	73.72	2.50	75.81	12.02	6.827	2.076	1.640
32	535.0	0.9350	0.9383	1.5293	3.43	77.15	3.10	78.91	12.08	6.802	2.071	1.636
33	550.0	0.9438	0.9471	1.5342	1.90	79.05	1.70	80.61	12.04	6.900	2.058	1.625
34	565.0	0.9477	0.9509	1.5383	1.91	80.96	1.70	82.31	12.06	6.899	2.048	1.623

* CRD de Boumerdès.

E.5. Brut QIL **

N°	Tb(°C)	d	s	n	K _{uop}	CH	Tb ^{1/3} /n ⁴	n/d
1	89.5	0.7276	0.7320	1.4075	11.85	6.130	2.210	1.935
2	109.5	0.7416	0.7461	1.4132	11.84	6.190	2.214	1.905
3	129.5	0.7534	0.7580	1.4206	11.85	6.211	2.206	1.885
4	149.5	0.7705	0.7748	1.4302	11.78	6.347	2.182	1.856
5	169.5	0.7836	0.7879	1.4371	11.77	6.413	2.174	1.834
6	189.5	0.8004	0.8045	1.4466	11.70	6.559	2.148	1.807
7	209.5	0.8112	0.8153	1.4526	11.70	6.592	2.143	1.791
8	229.5	0.8194	0.8235	1.4566	11.75	6.578	2.149	1.778
9	249.5	0.8317	0.8359	1.4646	11.72	6.658	2.130	1.761

** Référence : [72].

REFERENCES

1. Proskouriakov, V. et Drabkine A., "La Chimie du Pétrole et du Gaz", Ed. Mir, Moscou, (1981).
2. Van Nes, K. and Van Westen, H.A., "Aspects of the Constitution of Mineral Oils", Elsevier Publishing Co., Inc., New York, (1951).
3. Robert, L., "Une nouvelle méthode de dosage des noyaux aromatiques dans les huiles", Rev. I.F.P., (1952), (7) : 55.
4. Robert, L., "La méthode n.d.P.A. d'analyse des huiles II. Le dosage des noyaux naphténiques", Rev. I.F.P., (1953), (8) : 586.
5. Riazi, M.R. and Daubert, T.E., "Prediction of the Composition of Petroleum Fractions", Ind.Eng.Chem.Process.Dev., (1980), (19) : 289-294.
6. Riazi, M.R. and Daubert, T.E., "Prediction of Molecular-Type Analysis of Petroleum Fraction and Coal Liquids", Ind. Eng. Chem. Process., Des.Dev., (1986), (25) : 1009-1015.
7. D.El-Hadi, Thèse de magister en génie chimique, "Contribution à la Détermination de la Composition des Fractions Pétrolières", Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, (1995).
8. Crozier, A., "Contribution aux Méthodes d'Analyse de Fractions Supérieures de Pétrole", Rev. I.F.P., (1956), (11) : 869-912.
9. Rossini, F.D., Mair, B.J. and Streiff, A.J., "Hydrocarbon from Petroleum", ACS Monograph - 121, Reinhold Publ., N.Y., (1953).
10. Headlee, A.J., Mc Clelland, "Quantitative Separation of West Virginia Petroleum into several hundred fractions", Ind. Eng. Chem., (1951), (43) : 2547.
11. Normand, X., "Leçons Sommaires sur l'Industrie du Raffinage du Pétrole", Ed. Technip, Paris, (1976).
12. Mair, B.J. and Streiff, A.J., J. Res. Nat. Bur. Standards, (1941), (27) : 343.
13. Mabery, C.F. and Hudson, E.J., J. Soc. Chem. Ind., (1900), (19) : 502.
14. Hirsch, E., and Altgelt, K.H., "Integrated Structural Analysis. A Method for Determination of Average Structural Parameters of Petroleum Heavy Ends", Anal. Chem., (1970), 42, (12) : 1330-1339.

15. Entreprise assays fields in Norway, Oil & Gas Journal, (2001), (9) : 56-60.
16. Wuithier, P., "Le Pétrole, Raffinage et Génie Chimique", Tome 1, Ed. Technip, Paris, (1972).
17. Perret, J. et Wuithier, P., "Pétrole Brut et Fractions Pétrolières", Ed. Technip, Paris, (1972).
18. Watson, K.M. and Nelson, E.F., Industrial Engineering Chemistry, (1933), (25) : 880-887.
19. Smith, H.M., U.S.Bureau of Mines, Tech. Paper, (1940).
20. Kurtz, S.S.Jr. and Ward, A.L., J. Franklin Inst., (1936), (222) : 563.
21. Hill, J.B. and Coast, H.B., Ind. Eng. Chem., (1928), (20) : 641.
22. Huang, P.K., Ph.D. Thesis, Department of Chemical Engineering, The Pennsylvania State University, University Park, Pa., (1977).
23. Gladstone, J.M. and Dale, T.P., "Researches on the Dispersion, Refraction and Sensitivity of Liquids", Trans. Roy. Soc. London, (1863), (A153) : 317.
24. Eijkman, J.F., "Recherche Réfractométrique", Rec. Trav. Chem., (1895), (14) : 185.
25. Guilyazetdinov, L.P., "A New Method for Structural Analysis of Hydrocarbon Fuels & Oils", Khim., Teknol., Topl., Masel, (1959), (8) : 42-49 (in Russian).
26. Guilyazetdinov, L.P., "Structural Group Composition and Thermodynamic Properties of Petroleum and Coal Tar Fractions", Ind. Eng. Chem. Res., (1995), (34) : 1352-1363.
27. Huggins, P., "Program produces wide range of distillate properties", Oil & Gas Journal, (1987), (30) : 38-45.
28. Watson, K.M., Nelson, E.F., and Murphy, G.B., Industrial Engineering Chemistry, (1935), (27) : 1460.
29. Hougen, A.O., Watson, K.M., and Ragatz, R.A., Chemical Process Principles, Part 1, Second Edition, John Wiley & Sons, Inc., (1954), 408.
30. ASTM D5291, " Hydrogen Content, in weight%", American Society for Testing and Material.
31. Riazi, M.R. and Daubert, T.E., "Characterization Parameters for Petroleum Fraction", Ind. Eng. Chem. Res., (1987), (26) : 755-759.
32. Bell, M.F., "Analysis of East Texas Virgin Naphta", Anal. Chem., (1950), (22) : 1005.
33. Robert, L. et Crozier, A., "Méthode d'Analyse des Essences par Familles d'Hydrocarbures", Rev. I.F.P., (1953), (8) : 586.

34. Gouverneur, P., "Organic Elementary Analysis", *Anal. Chem. Acta*, (1948), (2) : 510.
35. Mills, I.W. and Kurtz, S.S., "Determination of Total Aromatic plus Olefins", *Anal. Chem.*, (1948), (20) : 33.
36. Rampton, H.C., "Hydrocarbon Type Analysis. Estimation of six Membered Ring Naphtenes", *Anal. Chem.*, (1949), (21) : 1377.
37. Leithe, W., "Determination of n-Paraffins in Gazoline, Oil and Paraffins", *Anal. Chem.*, (1951), (23) : 493.
38. ASTM D48363, "Un sulfonated Residue of Petroleum Plant Spray Oils", American Society for Testing and Material.
39. Hastings, S.M., Watson, A.T., Williams, R.B. and Anderson, J.A., "Determination of Hydrocarbon Functional Groups by Infrared Spectroscopy", *Anal. Chem.*, (1952), (24) : 612.
40. Mc Muny, H.L. and Thornton, V., "Correlation of Infrared Spectra-Paraffins, Olefins and Aromatics with Structural Groups", *Anal. Chem.*, (1952), (24) : 319.
41. Adams, N.G. and Richardson, D.M., "Aromatic Hydrocarbons in some Diesel Fuel Fractions-Ultra-violet Spectrometric Identification", *Anal. Chem.*, (1951), (23) : 129.
42. Klein, N.J. and Struthers, G.W., "Determination of Naphtalene by I.R. and U.V. Spectrometry", *Anal. Chem.*, (1953), (25) : 1818.
43. O'Neal, M.J. and Wier, T.P., "Mass Spectrometry of Heavy Hydrocarbons", *Anal. Chem.*, (1951), (23) : 830.
44. Robert, L., "La spectrométrie Raman avec Enregistrement dans l'Analyse des Produits Pétroliers", *Rev. I.F.P.*, (1953), (8) : 175.
45. Gambhir, S., Masohan, A. And Bhatia, V.K., "Structural Group Analysis of Darius Crude Heavy Ends", *Erdöl and Kohle, Erdgas, Petrochemie, Science & Technology*, (1991), 44, (12) : 471-747.
46. Trillat, J.J., "Les Applications des Rayons X", Les Press Universitaires, (1950).
47. Yen, T.F., Erdman, J.G. and Pollock, S.S., *Anal. Chem.*, (1961), (33) : 1587.
48. Jacobs, R.B. and Lewis, L.G., "Speedy, Accurate Hydrogen Measurements. New Instrument user Beta Ray to Determine M.Pourcentage", *Oil & Gas Journal*, (1953), 52, (21) : 128.
49. Smith, V.N. and Otvos, J.N., "Hydrogen Determination and Liquid Analysis with a Beta. Particle Absorption Apparatus", *Anal. Chem.*, (1954), (26) : 359.
50. West, P.W. and Male, C.N., "Application of Polarography in Petroleum Industry", *Refiner*, (1950), (29) : 109.

51. Mall, M.E., "Polarographic Studies of Sulphur Compounds in Petroleum Fractions", *Anal. Chem.*, (1953), (25) : 556.
52. ASTM D93655, "Aromatic Hydrocarbons in Olefin-Free Gasolines by Silica Gel Adsorption", American Society for Testing and Material.
53. Tranchant, J., "Manuel Pratique en Chromatographie en Phase Gazeuse", Ed. Masson, Paris, (1982).
54. Rosset, R., Caude, M. et Jardy, A., "Manuel Pratique en Chromatographie en Phase Liquide", Ed. Masson, Paris, (1982).
55. Durand, J.P., *Analisis Magazine*, 26, (1998), (1) : 17-21.
56. Korth, J., Ellis, J., Crisp, P.T. and Hutton, A.C., *Fuel*, (1998), (67) : 1331-1335.
57. ASTM D5307 1992, "Determination of Boiling Range Distribution of Crude Petroleum by Gas Chromatography", American Society for Testing and Material.
58. Durand, J.P., Bré, A. et al., 19th International Symposium on Capillary Chromatography, Wintergreen, May 18-22, (1997) : 204-205.
59. Tristianu, S., Zilioli, G. et al., *J. High Res. Chromatogr.*, (1985), (8) : 771-781.
60. ASTM D1945 1981, "Analysis of Natural Gas by Gas Chromatography", American Society for Testing and Material.
61. ISO 6977 1984, "Natural Gas - Gas Chromatographic Method – Calculation of Heating Value and Specific Gravity", Geneva, Switzerland.
62. Van Arkel, P., Beens, J., Spaans, H., Grutterink, D. and Verbeek R., "Automated PNA Analysis of Naphtha and Other Hydrocarbon Samples", *J. Chromatogr. Sci.*, (1987), (25) : 141-148.
63. Curvers, J. and Van Den Engel, P., "Automated Multidimensional gas Chromatographic PNA Aanalysis of Hhydrocarbon - Type Samples, PONA Analysis Using a Reversible Olefin Trap", *J. Chromatogr. Sci.*, (1988), (26) : 271-274.
64. ASTM D5134 1990, "Detailed Analysis of Petroleum Naphtas Through n-Nonane by Capillary Gas Chromatography", American Society for Testing and Material.
65. Durand, J.P., Béboulène, J.J. et Ducrozet, *Analisis Magazine*, (1995), (23) : 481-483.
66. ASTM D5442 1993, "Analysis of Petroleum Waxes by Gas Chromatography", American Society for Testing and Material.
67. Grob, K., "On-line couplel LC-GC", Hüthig Buch Verlag Heidelberg, (1991).
68. Trisciani, I. A. and Miniari, F., *J. Chromatogr. Sci.*, (1994), (17) : 452-455.

69. Kelly, G.W., Bartle, K.D., Breen, D.G. and Clifford, A.A., 15th International Symposium on Capillary Chromatography, Riva del Garda, May 24-27, (1993), 541-549.
70. Grob, K., Biedermann, M., Caramaschi, A. and Pacciarelli, B., *J. High Res. Chromatogr.*, (1991), (14) : 33.
71. Kurtz, S.S.Jr., King, R.W., Stout, W.J. and Peterkin, M.E., *Anal. Chem.*, (1958), (30) : 1225.
72. Nwadinigwe, C.A. and Okoroji, K.A., "Novel Equations for Quantitative Hydrocarbon-type Analysis of Petroleum Fractions", *Fuel*, (1990), (69) : 340-343.
73. Vlugter, J.C., Waterman, H.I. and Van Westen, H.A., "Improved Methods of Examining Mineral Oils, Especially the High-boiling Components of Non-Aromatic Character", *J.Inst. Pet. Technol.*, (1935), (18) : 735-750.
74. Deanesly, R.M. and Carleton, L.T., "Type analysis of hydrocarbon oils", *Anal. Chem.*, (1942), (14) : 220.
75. Boelhower, C. and Waterman, H.I., *J. Inst. Pet.*, (1954), (40) : 116.
76. Waterman, H.I., Boelhower, C. and Cornelissen, J., "Correlation Between Physical Constants and Chemical Structure", Elsevier Publishing Co., Inc., New York, (1958).
77. American Petroleum Institute (API) Research Project 44, "Selected Values of Properties of Hydrocarbons and Related Compounds", Tables of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons, A and M Press, College Station, Texas, extant (1978).
78. American Petroleum Institute (API), "Technical Data Book–Petroleum Refining", 4th ed., Daubert, T.E., Eds., American Petroleum Institute: Washington, DC, extant (1986).
79. Kay, *Ind. Eng. Chem.*, (1936), (28) : 1014.
80. Altgelt, K.H. and Boduszynski, M.M., "Composition and Analysis of Heavy Petroleum Fractions", Marcel Dekker, N.Y., (1994).
81. Bunger, J.W., Russell, C.P. and Cogswell, D.E., "Quantitative Description of the Molecular Composition of Crude Oil", *Amer. Chem. Soc. Div. of Petrol. Chem., Preprints*, (2001), 46, (4) : 355-360.
82. Skander, N., Souahi, F. et Chitour, C.E., "Corrélations des Propriétés Physiques des Mélanges et des Fractions Pétrolières par des Méthodes de Contributions de Groupes", COMAGEP3, Tamanrasset (Algérie), 10-13 mai, (1998).
83. Hersch, R.E. and Fenske, M.R., *J. Inst. Petr.*, (1950), (36) : 624.
84. Wauquier, J.P., "Pétrole Brut, Produits Pétroliers, Schéma de Fabrication", Ed. Technip, Paris, (1994).

85. Wauquier, J.P., "Le Raffinage du Pétrole, Procédés de Séparation", Ed. Technip, Paris, (1998).
86. Le Prince, P., "Le Raffinage du Pétrole, Procédés de Transformation", Ed. Technip, Paris, (1998).
87. Maxwell, J.B., "Data Book on Hydrocarbons", Ed. Van Nostrand Company, Canada, (1965).
88. El-Hadi, D. et Chitour, C. E., "Nouvelles Corrélations pour la Prédiction de la Composition des Fractions Pétrolières", COMAGEP1, Marrakech (Maroc), 4-6 mai, (1994).
89. El-Hadi, D., Souahi, F. et Chitour, C. E., "Logiciel pour la Prédiction de la Composition des Fractions Pétrolières", GAGeP1, Alger, 24-26 décembre, (1996).
90. El-Hadi, D., Bezzina, M. et Chitour, "Détermination de la Composition des Fractions Pétrolières par Nomographie", COMAGEP3, Tamanrasset (Algérie), 10-13 mai, (1998).
91. El-Hadi, D., Bezzina, M. et Chitour, "Nouvelles Corrélations pour la Détermination des Propriétés Physiques des Fractions Pétrolières", COMAGEP3, Tamanrasset (Algérie), 10-13 mai, (1998).
92. El-Hadi, D. and Bezzina, M., "Improved Empirical Correlation for Petroleum Fraction Composition Quantitative Prediction", Fuel, (2005), (84) : 611-617.