

**République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieure et de la Recherche Scientifique**

**Université de Blida -1-
Faculté : Science et Technologie
Département : Chimie Industrielle**

Spécialité : (Master2) Eau Environnement Développement Durable

Mémoire de Fin d'études



Évaluation Des Propriétés Physiques D'un Produit Naphta

Réalisé par :

Monsieur MADANI Ibrahim

Proposé et Encadré par Mme: K.BOUFADENE

Co-encadreur Mr: DJAMEL EL HADI

Année universitaire 2013/2014

REMERCIEMENTS

Arrivé à la fin de cycle d'étude et au parachèvement de mon mémoire, je tiens à remercier tous ceux qui m'ont soutenu tout au long de la réalisation de ce modeste travail, et plus particulièrement :

Mr. DJAMEL EL HADI qui m'a bien orienté et m'aider pour avoir ce succès.

Mme. K.BOUFADENE, qui a tant déployé d'efforts pour la réussite de ce mémoire, sa sympathie, ainsi que tous ses précieux conseils tout au long de ce travail.

Je remercie les membres du jury de m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail.

Enfin, je remercie toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

Résumé

Dans le raffinage on veut déterminer les caractérisations du pétrole brut et des fractions pétrolières (sont obtenus par distillation de pétrole brut).

La détermination de ces caractérisations c'est que on veut sa valorisations optimale à pour certains but

Ces caractérisations elle consiste de mesurer les propriétés physico-chimiques (mesure expérimentale) au laboratoire sur des équipements spécifiques.

La détermination certains propriétés de mesurer quelque les paramètres physico-chimiques c'est-à-dire on peut pas utiliser les appareils dans ce cas là on utilise les corrélations directement.

Nous avons calculé les propriétés moyennes des coupes naphtha à partir de la composition des ces dernières, déterminés au laboratoire par la technique de la chromatographie.

Abstract

In refining wants characterizations determine crude oil and petroleum fractions (obtained by distillation of crude oil).

The determination of these characterizations is that we want the optimal valuations for some purpose.

These characterizations it is to measure the physical and chemical properties (experimental measurement) to the laboratory on specific equipment.

Determining certain properties to measure some physic-chemical parameters that is to say we can't use the devices in this case correlations are used directly.

We calculated the average properties of naphtha cuts from the composition of the latter, the laboratory determined by the technique of chromatography.

SOMMAIRE

Introduction Générale	1
Chapitre I : Généralité sur le Pétrole Brut	2
I.1. Introduction	3
I.2. Prospection, Forage et Production de Pétrole Brut	4
I.2.1. Prospection	4
I.2.2. Forage	5
a- Emplacement du Forage.....	5
b- Principe du Forage « Rotary ».....	5
I.2.3. Production	9
I.3. Composition des Pétroles Bruts	10
I.4. Classification des Pétrole Bruts	10
I.4.1. Distillation du Pétrole Brut.....	11
I.4.1.1. Principe.....	11
I.4.2. Produit issu de la Distillation de Pétrole Brut.....	11
I.4.3. Procédé de Séparation du Pétrole Brut et Fractions Pétrolières.....	12
I.4.3.1. Principe de la Distillation	12
I.4.3.2. Distillation TBP.....	12
Chapitre II : La Technique de la Chromatographie en Phase Gazeuse	15
II.1. Introduction	16
II.2. Principe de la Chromatographie en Phase Gazeuse	16

II.3. Gaz Vecteur.....	17
II.4. Appareillage.....	17
II.4.1. Injecteurs.....	18
II.4.2. Colonne.....	19
II.4.3. Détecteur et enregistreur.....	20
II.5. Analyse Qualitative en Chromatographie.....	20
II.6. Analyse Quantitative en Chromatographie.....	22

Chapitre III : Propriétés Physico-Chimiques.....23

III.1. Introduction.....	24
III.2. Propriétés Physico-Chimiques.....	24
III.2.1. La Densité	24
III.2.1.1. Définition.....	24
III.2.1.2. Détermination.....	25
III.2.1.3. L'intérêt de la détermination de la Densité.....	25
III.2.2. Température d'ébullition.....	26
III.2.2.1. Définition.....	26
III.2.2.2. Détermination	26
III.2.2.3. Estimation de la Température d'ébullition à Partir des Corrélations.....	27
III.2.2.4. L'intérêt de la détermination de la Température d'ébullition.....	27
III.2.3. La Masse Molaire.....	28
III.2.3.1. Définition.....	28
III.2.3.2. Détermination	28
III.2.3.3. Estimation de La Masse Molaire à Partir des Corrélations.....	29

III.2.3.4. Intérêt de la détermination de la Masse Molaire	30
III.3. Les Propriétés Spécifiques.....	31
III.3.1. Facteur de caractérisation « Kuop ».....	31
III.3.2. Rapport massique « C/H ».....	31
III.3.3. Facture de caractérisation de Huang « I ».....	31

Chapitre IV : Calcule des propriétés des Fractions Pétrolières de type Naphta.....32

IV.1. Introduction.....	33
IV.2. Collecte des données Chromatographique.....	33
IV.3. Calcul des Propriétés Physiques des Fractions Pétrolières de type Naphta.....	34
IV.4. Calcul des Propriétés Spécifiques.....	36
IV.5. Propriétés spécifiques liées à la nature chimique.	38
IV.6. Calcul de la Composition par Famille Chimique.....	38
IV.7. Estimation des propriétés à partir des méthodes empiriques	40
IV.7.1. Calcul de la Température d'ébullition.....	40
IV.7.2. Calcul de la Masse molaire.....	41

Conclusion Générale.....	44
---------------------------------	-----------

Références et Bibliographies

Annexes

Nomenclature

API: American Petroleum Institute.

ASPEN: American Society for Parenteral and Enteral Nutrition.

ASTM: American Society for Testing and Materials.

CPG: Chromatographie en Phase Gazeuse.

C/H : rapport en masse.

d_4^{20} : densité à 20°C.

DHA: Detailed Hydrocarbon Analysis.

FID: Détecteur à Ionisation de Flamme.

I : facture de caractérisation de huang.

Kuop: Facture de caractérisation de WATSON, NELSON & MURPHY.

(uop : Universal Oil Products).

M : masse molaire.

n_d^{20} : indice de réfraction à 20°C

PTV: Programmable Temperature Vaporizer.

SpGr: Specific Gravity.

TBP: True Boiling Point (Point d'ébullition véritable).

Teb : température d'ébullition.

TCD: Détecteur à Conductibilité Thermique.

[°C]: Degré Celsius.

[°F]: Degré Fahrenheit.

[°K]: Degré Kelvin.

[mm Hg]: Millimètre de Mercure.

[°R]: Degré Rankine.

Introduction Générale

L'industrie du raffinage du pétrole brut, demeure le critère de base le plus important dans l'économie de nombreux pays du monde, en raison de sa contribution majeure à l'élargissement et au développement d'autre industrie.

La caractérisation du pétrole brut et des fractions pétrolières est le début de toute étude de mise en œuvre de ces produits et leur valorisation. Cette caractérisation vise à déterminer leurs propriétés physico-chimiques et les compositions en différentes familles d'hydrocarbures présentes dans ces derniers.

A cet effet, des techniques expérimentales basées sur des fondements physiques ou chimiques, dont la plupart sont régit par des normes, sont élaborées pour la mesure de ces propriétés ainsi que pour la détermination de la composition globale en chacune des familles d'hydrocarbures, dans le but d'avoir des résultats aisément reproductibles et comparable.

Toutefois, en raison que ces techniques expérimentales présentent des limites telles que la complexité de leur mise en œuvre, le coût et le temps long de manipulation, ont fait que des méthodes de calcul ont été élaborées pour estimer de façon plus ou moins précis ces propriétés et ce à partir de corrélation empiriques.

Les fractions pétrolières traitées dans le cadre de ce travail sont des coupes de type naphta distillant jusqu'à une température maximale de 200°C, récupérées au laboratoire par fractionnement du pétrole et du condensat algériens stabilisés.

Au cours de la première partie, ces mêmes coupes ont été analysées par la technique chromatographie afin de fournir leurs compositions détaillées (qualitative et quantitative), ce qui a permis d'estimer leurs compositions en différentes familles d'hydrocarbures.

La deuxième partie, a consisté en des calculs de ces compositions moyennant des corrélations empiriques entre la composition de ces fractions et leurs propriétés physiques. Les grandeurs physiques utilisées par ces méthodes sont les propriétés physico-chimiques moyennes telles que la densité, la température d'ébullition et la masse molaire. L'estimation de ces propriétés a nécessité la collecte de ces données relatives aux hydrocarbures purs, contenus dans ce type de coupes.

Enfin la troisième étape de cette étude a pour objectif l'établissement de nouvelles corrélations donnant la composition des fractions pétrolières sur la base de la connaissance de grandeurs physiques facilement accessibles par expérience.

Leurs utilisations permettent d'accéder rapidement à la composition, engendrant ainsi un gain de temps et une réduction des coûts.

CHAPITRE I
Généralité sur le Pétrole Brut

I.1. Introduction

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

Le pétrole brut résulte de la transformation, sous des pressions élevées et à l'abri de l'oxygène, de débris organiques (animaux ou végétaux) des peuplements marins.

Mêlés aux sédiments, progressivement enterrés par le dépôt de nouvelles couches, sous les effets combinés de l'augmentation de la température et de la pression, ces déchets subissent des remaniements moléculaires. Ils deviennent alors des liquides ou des pâtes essentiellement composés d'hydrocarbures, molécules à base d'hydrogène et de carbone assemblées en chaînes plus ou moins complexes. À ces hydrocarbures s'ajoutent des proportions variables de soufre, d'azote, d'oxygène et des traces de multiples métaux.

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

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

L'exploitation de cette énergie fossile est l'un des piliers de l'économie industrielle contemporaine, car le pétrole fournit la quasi-totalité des carburants liquides tels que l'essence, le kérosène, le gazoil et le fuel. Les fractions les plus lourdes du pétrole conduisent aux bitumes, aux paraffines et aux lubrifiants.

Le pétrole fait l'objet d'une exploitation et d'une utilisation industrielle. Il est exploité en 1857 en Roumanie, et en 1859 aux États-Unis, dans l'état de Pennsylvanie.

A partir de 1910, il est considéré comme une matière première stratégique, à l'origine de la géopolitique du pétrole.

La période 1920-1970 est marquée par une série de grandes découvertes de gisements, particulièrement au Moyen-Orient, qui fait l'objet de toutes les couvertures.

Les marchés de produits pétroliers se développent également ; outre les carburants comme l'essence, le gaz oïl et le fioul lourd, qui accompagnent l'essor des transports dans leur ensemble, l'industrie pétrolière génère une myriade de produits dérivés, au nombre des quels les matières plastiques : les textiles, le caoutchouc artificiel, les colorants, les intermédiaires des synthèses pour la chimie et la pharmacie. Les marchés permettent de valoriser la totalité des composants du pétrole.

I.2. Prospection, Forage et Production du Pétrole Brut

I.2.1. Prospection

La prospection pétrolière Off-Shore : une activité à encadrer pour le respect de la biodiversité aquatique

La prospection pétrolière off-shore vise à rechercher les lieux où la topographie du sous-sol permet de piéger le pétrole. Pour cela les ingénieurs utilisent des techniques sismiques pour cartographier le sous-sol et, procèdent aux forages exploratoires, afin de confirmer la présence d'un gisement.

Les impacts de la prospection sur le milieu environnant sont nombreux. On peut citer la perte d'audition ou le changement de comportement notamment chez les poissons.

Face à l'augmentation constante du prix du baril de pétrole et la demande sans cesse croissante des pays, les compagnies pétrolières recherchent de nouveaux sites à exploiter. Les autorités françaises ont accordé à une société australienne un permis de prospection pétrolière au large du pays.

Recherche de richesses naturelles du sol ou du sous-sol en vue de leur exploitation, dans une région déterminée et avec des moyens techniques appropriés. Chacune d'entre elles [des scieries] est obligée pour s'assurer un approvisionnement en grumes d'étendre son rayon de prospection et d'achat de coupes (Forêt).[1].

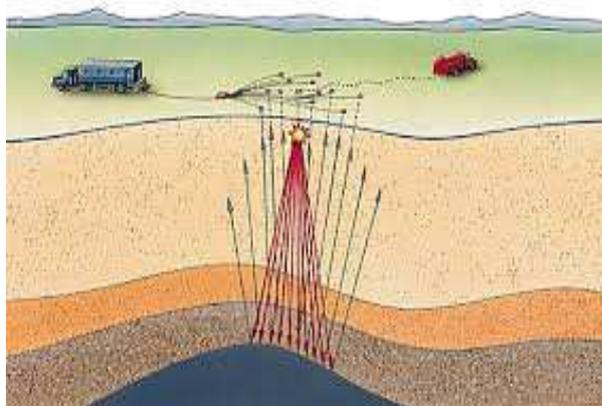
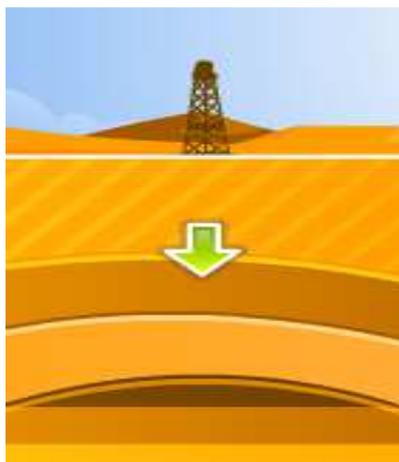


Figure N° I.1 : prospection dans la nature.[2].

I.2.2. Forage :

a) Emplacement du forage

Après avoir mené différentes études géologiques et géophysiques, les experts ont déterminé l'emplacement théorique d'un piège à pétrole, le prospect. Afin de confirmer les théories, il faut à présent forer, c'est-à-dire percer en profondeur, afin de confirmer la présence d'hydrocarbures.



Dans cette partie, nous nous intéresserons uniquement au forage vertical terrestre, conscients que d'autres types de forages existent tels que le forage horizontal sur terre, ainsi que diverses autres techniques d'extraction en mer.

Avant d'implanter les installations de forage très coûteuses, il faut d'abord déterminer l'endroit idéal où s'effectuera le forage. Pour ce faire, les installations sont implantées en fonction de la topographie du terrain et des précieuses informations recueillies lors de l'exploration.

Dans le cas du forage vertical terrestre que nous étudierons, les installations se situent directement au-dessus du gisement, à la verticale de l'épaisseur maximale de la poche supposée contenir des hydrocarbures.

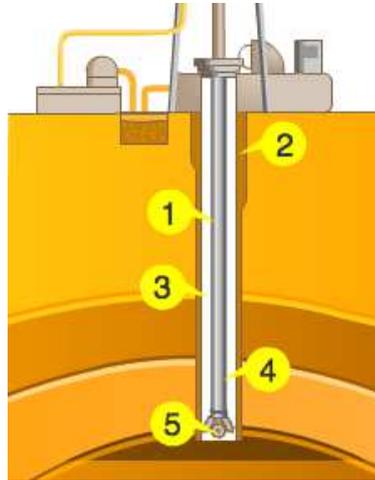
b) Principe du forage "Rotary"

Afin d'accéder directement à la poche contenant les hydrocarbures, les foreurs vont devoir réaliser un trou de forage.

En 430 avant JC, les Chinois foraient déjà les premiers puits à l'aide d'une tige de bambou : la pointe cognait la terre et perçait le sol. Cette technique fut utilisée pendant des siècles avec quelques variations sur les outils. Actuellement, la méthode de forage généralement utilisée est celle du Rotary, bien plus rapide et efficace.

Cette méthode consiste tout d'abord à mettre en place un appareil de forage (voir schéma plus bas). Celui-ci est très cher, coûtant 3 millions d'euros en moyenne.

La première étape est la mise en place du Derrick de forage, une tour métallique de 30m de haut en moyenne, servant à introduire verticalement les tiges de forage (4).

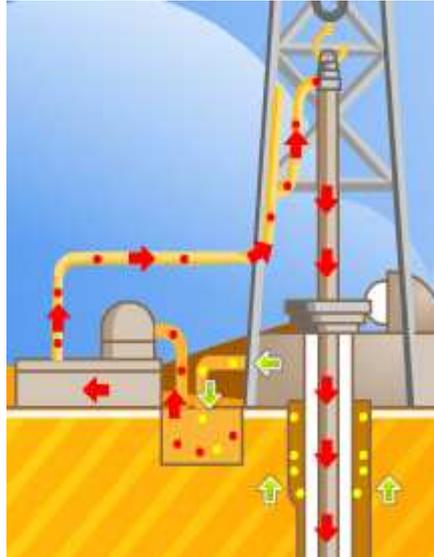


Ces tiges correspondent à une chaîne de tubes vissés les uns aux autres au bout desquelles se trouve un outil de **forage (5)**, le trépan muni de dents ou de pastilles en acier très dur. À la manière d'une perceuse électrique, le trépan attaque la roche en appuyant mais surtout en tournant à grande vitesse : il casse la roche, la broie en petits morceaux, et s'enfonce petit à petit dans le sol. A mesure que l'on s'enfonce dans le sous-sol, on rajoute une tige de forage en la vissant à la précédente et ainsi de suite.

L'ensemble des tiges avec son trépan qui creuse au bout s'appelle le train de **tiges (1)**. Pour les roches très dures, les dents du trépan ne sont pas assez solides, on le remplace alors par d'autres outils de forage de différentes formes et constitués de différents matériaux. Un outil monobloc incrusté de diamants est par exemple utilisés pour forer les roches les plus résistantes.

Pour éviter l'effondrement du trou, des cylindres creux en acier sont posés en même temps que les tiges sur toute la longueur du trou pour constituer un tube, ces tubes sont vissés les uns aux autres au fur et à mesure de la progression du forage : c'est le **tubage (3)**. Ce tubage n'est pas directement réalisée dans la roche nue, mais est retenu par du **ciment (2)**.

Plus on pose de tubes, plus le diamètre du trou de forage devient petit : le tubage posé occupe de l'espace et réduit le diamètre initial du trou. Ainsi, un trou de forage d'un diamètre de 50 cm au départ, peut être réduit à 20 cm après la pose de plusieurs tubages.

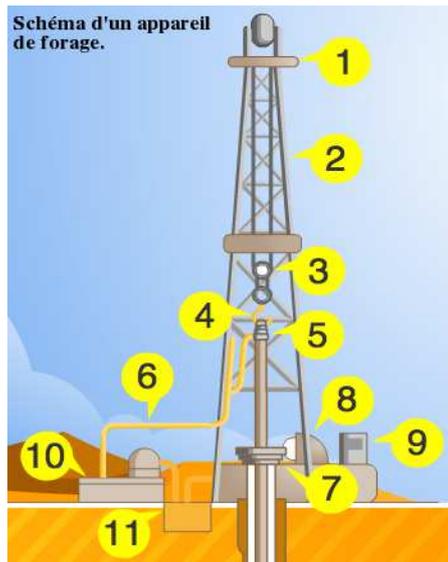


Pour éviter que le trou se rebouche au fur et à mesure du forage, il faut enlever les débris de roche et nettoyer le fond du puits. Pour cela, on utilise un fluide de forage aussi appelé boue de forage par son aspect. Ce fluide indispensable au forage a une composition spéciale déterminée par un Ingénieur spécialisé, adaptée aux terrains traversés lors du forage.

Un circuit fermé permet de recycler la majeure partie de boue utilisée. Elle est mélangée et conservée dans un bassin, acheminée par la colonne d'injection de boue, vers la tête d'injection qui la propulse dans le train de tiges. Elle descend alors jusqu'au fond du puits et "traverse" le trépan grâce à des trous percés dans celui-ci et se retrouve dans les débris. Sous l'effet de la pression, la boue remonte entre les parois du puits et le train de tiges, emportant avec elle les débris arrachés. Une fois à la surface, une conduite d'aspiration attire la boue jusqu'à un tamis vibrant qui sépare les débris de la boue, ensuite renvoyée dans le bassin de décantation. Et ainsi de suite.

Le fluide de forage sert également à stabiliser la pression sur les bords du puits pour leur éviter de s'écrouler, elle lubrifie et refroidit les outils et permet surtout de prévenir des éruptions.

Le trou de forage aura généralement une profondeur comprise entre 2000 et 4000 mètres. Exceptionnellement, certains forages dépassent les 6000 mètres, et l'un d'eux a dépassé les 11 000 mètres de profondeur. Cela nous amène à dire que certains gisements peuvent être enfouis à une profondeur équivalente à la hauteur de 12 tours Eiffel !



LEGENDE :

- (1) Fixation du palan
- (2) Derrick
- (3) Palan mobile (une sorte de double corde métallique très solide sous forme de poulie)
- (4) Crochet
- (5) Tête d'injection
- (6) Colonne d'injection de boue
- (7) Table de rotation (entraînant les tiges de forage)
- (8) Treuil
- (9) Moteur
- (10) Pompe à boue
- (11) Bourbier.[3].

I.2.3. Production

L'objectif principal de la production est d'extraire le plus d'hydrocarbures du gisement et de le ramener à la surface où il pourra être traité et exporté. Pour avoir un rendement satisfaisant, il faut donc utiliser plusieurs forages couvrant l'ensemble de la zone se situant directement au-dessus du gisement où sont enfermés pétrole et gaz. Cette zone peut s'étendre sur plusieurs kilomètres.

Le gisement que l'on va exploiter aura une durée de vie variable : en général, les gisements ont une durée de vie de 15 à 30 ans, 50 ans pour les gisements super géants. De plus, tout le pétrole et gaz contenu dans le sous-sol ne pourra pas être exploité, suivant les réservoirs la récupération varie de 10 à un peu plus de 50% au maximum.

Le but de production de pétrole brut c'est par déstructuration et ou recombinaison des molécules des éléments plus ou moins lourds que l'on obtient certaines matières plastiques à partir du naphta. C'est ainsi que par "**craquage à la vapeur**" (voir l'article de fond dans : Raffinage du pétrole), on obtient de l'éthylène et du propylène, puis par polymérisation de l'éthylène ou du propylène, on obtient ensuite du polyéthylène ou du polypropylène, matières plastiques utilisées dans tous les domaines.



Figure I.2 Photo : Pétrole jaillissant naturellement de la roche réservoir sous l'effet de la pression.

Comme nous l'avons vu précédemment, le pétrole est naturellement emprisonné dans la roche réservoir, et se situe entre le gaz et l'eau : il est donc sous pression. Si la roche couverture ne le retenait pas, il n'aurait pas stoppé sa migration (secondaire) et serait remonté à la surface de la terre. Le gaz situé au-dessus du pétrole exerce une pression sur ce dernier, c'est pour cela que lorsque le forage atteint la couche de pétrole, celui-ci est expulsé à travers le tubage vers la surface lorsque la pression est suffisante, c'est un "puits éruptif". Le pétrole est ainsi recueilli à la surface.

Cependant, dans beaucoup des cas, au fur et à mesure de l'extraction du pétrole, la pression diminue, ce qui entraîne une diminution de sa vitesse de remontée. Lorsque cette vitesse devient trop faible, il est nécessaire d'installer une pompe pour poursuivre la production.

Afin de faire remonter pétrole et gaz de façon plus contrôlée, sans utiliser directement le tubage mis en place, les techniciens mettent en place dans le tubage un **nouveau tube, le tube de production**. Lorsque ce tube se dégrade à cause de la corrosion ou de dépôts d'hydrocarbures, il peut donc être remplacé.

En arrivant à la surface, le pétrole brut extrait va commencer son circuit dans les installations mises en place à la surface. En particulier, il va être traité et stocké provisoirement puis exporté.

Dans la prochaine partie, nous ouvrirons sur le traitement et le transport du pétrole brut sans trop de détails. [4].

I.3. Composition des Pétroles Bruts

La densité et la fluidité du pétrole sont liées à la présence de molécules organiques plus ou moins longues et complexes, En particulier, de longues chaînes de carbone et d'hydrogène, des molécules naphthéniques et des molécules aromatiques le composant.

D'une manière générale, le pétrole contenu dans le gisement contient aussi de l'eau salée, du gaz carbonique, du soufre et des traces de métaux en quantité plus en moins grande.

Les compositions des pétroles bruts consistes les hydrocarbures sont :

- hydrocarbures paraffiniques C_nH_{2n+2}
- hydrocarbures naphthéniques C_nH_{2n}
- hydrocarbures aromatiques.

Et les composés autres que les hydrocarbures sont :

- les composés sulfurés 0.5% a plus de 5%.
- les composés azotés 0% à 1%
- les composés oxygénés 0% à 1%
- les organométalliques
- les Asphaltènes (1000 à 10000) sa masse moléculaire (asphaltènes se forme colloïdale).[5].

I.4. Classification des Pétroles Bruts

Trois approches sont utilisées pour classer les hydrocarbures liquides :

- Classification par qualité (Densité API, teneur en soufre).
- Classification par provenance.
- Classification selon la composition.

La classification par qualité se base essentiellement sur la densité et la teneur en soufre, depuis le plus léger et le moins sulfureux...environ 90% de bitumes.

Cette classification a une grande importance dans la détermination des schémas de traitement de pétrole.

On distingue les Pétroles en fonction de leur origine et donc de leur composition chimique. Le mélange d'hydrocarbures issu de ce long processus comprend des chaînes carbonées linéaires plus ou moins longues ainsi que des chaînes carbonées cycliques, naphthéniques ou aromatiques. Selon les propriétés en ces différentes classes d'hydrocarbures,

- A prédominance paraffinique : les hydrocarbures linéaires sont les plus abondants : ces bruts sont les plus recherchés car ils donnent directement une grande proportion de produits légers comme l'essence et le gazoil.
- A prédominance naphthénique : avec beaucoup d'hydrocarbures à cycle saturé.
- A prédominance aromatique : hydrocarbures présentant un cycle carboné insaturé sont plus abondants.

Il est aussi possible de distinguer les différents types de Pétrole selon leur densité, leur fluidité, leur teneur en soufre et autres impuretés (vanadium, mercure et sels).[6].

I.4.1. Distillation de Pétrole Brut

La distillation est un procédé de séparation de mélange de substances liquides dont les températures d'ébullition sont différentes. Elle permet de séparer les constituants d'un mélange homogène, sous l'effet de la chaleur. Les substances se vaporisent successivement, et la vapeur obtenue est liquéfiée pour donner le distillat.

I.4.1.1.Principe

Le procédé utilise la différence de volatilité (capacité à s'évaporer selon la température) entre les constituants afin de les séparer. Le composé le plus volatil s'évapore plus facilement et composera la majeure partie des vapeurs, il est ainsi possible de créer une phase gazeuse ayant une composition différente du mélange initial.

Par condensation de ces vapeurs, un liquide appelé distillat peut être récupérer avec une concentration élevée du composé le plus volatil.

Le distillat n'est pas un produit pur, il contient encore une petite quantité des autres composés du mélange initiale. Il faut dès lors répéter l'opération d'évaporation condensation avec le distillat afin de concentrer d'avantage le composé le plus volatil, ceci est effectué dans une colonne de distillation et se nomme la distillation ou rectification.

I.4.2. Produit Issus de la Distillation de Pétrole Brut

Les carburants et les combustibles constituent environ 80% des produits issus de traitement du pétrole dans les raffineries, le reste est constitué par des produits spécifiques tels que les lubrifiants, solvants matières première pour la pétrochimie...etc.

Les carburants et les combustibles peuvent être classés en fonction de leur masse moléculaire ou leur point d'ébullition, en allant des faibles aux fortes valeurs.

On distingue les catégories suivantes :

- Le gaz de pétrole liquéfié (GPL)
- Le propane
- Le butane
- Les gaz de pétrole liquéfiés pour moteur automobiles (GPL)
- Les essences
- Le carburéacteur (Kérosène)
- Le gasoil
- Les fuels domestiques
- Les fuels lourds. [7].

I.4.3. Procédés de séparation des Pétroles Bruts et Fractions Pétrolières

La première opération d'une raffinerie de pétrole est de séparer le brut en plusieurs fractions qui seront traitées ultérieurement pour fournir des produits commerciaux.

Ce procédé physique de séparation est appelé « Distillation ». Il repose sur différence de température d'ébullitions des composants d'un mélange.

I.4.3.1. Principe de la distillation

La distillation se fait le plus souvent pour une charge liquide mais, elle peut être utilisée pour fonctionner un mélange gazeux ; c'est la distillation réfrigérée.

La deuxième phase est générée au fond de colonne par chauffage (reflux vapeur) et en tête par refroidissement (reflux liquide).

Le principe de fonctionnement d'une colonne de distillation est simple, tout en travaillant à pression constante. Il consiste à déplacer les équilibres de phases à l'aide d'un gradient de température créé par une source froide (le condenseur) qui crée un flux de liquide froid descendant dans la colonne et une source chaude (le rebouilleur) générant un flux de vapeur chaude montant.

Pour assurer les transferts de matière et de chaleur entre ces deux reflux, des éléments de contact sont placés à l'intérieur d'une virole, ils sont constitués soit par des plateaux, dont le principe est de faire barboter la vapeur dans une rétention liquide provoquée par un barrage coupant la phase liquide, soit par un garnissage, constitué le plus souvent par un treillis métallique dispersant les deux phases, assurant une bonne surface d'échange entre les fluides circulant à contre-courant.

I.4.3.2. Distillation TBP

Définition

La distillation TBP correspond à une technique de laboratoire permettant de donner une image presque exacte de la composition d'un pétrole brut, par la mesure de la température d'ébullition des constituants qui le composent.

Elle présente une sélectivité de séparation, puisqu'elle décompose le pétrole en une cinquantaine de coupes ayant un intervalle de distillation très étroit. Ceci, va nous permettre de les considérer comme hydrocarbure purs fictifs dont le point d'ébullition sera égal à la moyenne arithmétique des températures initiale et finale de distillation :

$$T_{\text{moy}} = (T_i + T_f) / 2$$

La TBP est d'abord effectuée sous une pression atmosphérique jusqu'à ce que la température dans le bouilleur atteigne une limite correspondant au début de cracking du résidu.

Nous avons alors recours à une distillation sous vide. Si le résidu obtenu est relativement important, on procède à une autre distillation sous vide plus poussé.

Intérêt

La distillation TBP permet de tracer la courbe de distillation, c'est-à-dire le profil de répartition des hydrocarbures contenus dans le brut (en pourcentage massique ou volumique en fonction de leur différente température d'ébullition).

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

Méthode d'analyse

La distillation TBP du pétrole brut, est réalisée en deux étapes, dans un appareil de distillation sont :

➤ Distillation atmosphérique

En première lieu, l'opération débute par un dégazage du brut, du fait qu'il contient une quantité de produits gazeux présents en dissolution. Les gaz obtenus seront analysés par chromatographie en phase gazeuse, que nous allons définir plus loin.

Pour éviter l'échappement de ces gaz combustible, ils sont entraînés vers un piège refroidi, ce qui provoque une fluctuation de la température en tête de colonne. Dès que cette température se stabilise, on arrête l'opération et on passe à la deuxième étape.

En second lieu, et lorsque l'équilibre thermique est atteint, on procède à la récupération des fractions pétrolières généralement tous les 5°C, avec un taux de reflux constant et égal à 5.

On continue cette distillation jusqu'à une température de 220°C en tête de colonne (environ 320°C dans le bouilleur). Cette température permet le dégagement d'une fumée pouvant provoquer le cracking des molécules relativement légères.

➤ **Distillation sous vide**

Afin de permettre de réduire la température dans le ballon de chauffe, la distillation du résidu atmosphérique est conduite sous vide de 40mmHg et jusqu'à une température de 420 °C dans le bouilleur, à laquelle on risque le craquage thermique des molécules assez lourds (notons que la température en tête de colonne correspond à 320°C).

A partir de ce moment-là, la distillation est menée sous un vide plus poussé de 10mmHg jusqu'à une température de 450°C dans le ballon, au-delà de laquelle, il n'est plus possible de continuer la distillation sans craquer les molécules lourdes. (La température en tête de colonne est de 380°C). [8].

CHAPITRE II

La Technique de la Chromatographie en Phase Gazeuse

II.1.Introduction

La chromatographie en phase gazeuse (CPG) est une technique très répandue, dont les premières applications sont maintenant vieilles de plus de 60 ans.

Son développement qui n'a cessé depuis, est dû à son extrême sensibilité, à sa polyvalence, à la rapidité de mise au point des analyses nouvelles et aux possibilités d'automatisation, qui augmentent encore plus son intérêt.

La séparation sur la colonne se faisant sur des composés qui doivent être à l'état gazeux, l'analyse des liquides ou solides impose de pouvoir les transformer à l'état de vapeur par chauffage. C'est sans doute la principale contrainte à laquelle il faut penser avant de choisir cette technique, puisqu'elle limite son emploi à l'étude des composés moléculaires thermostables et suffisamment volatils. La très grande sensibilité des détecteurs permet de déceler des quantités de l'ordre du pico gramme pour certains composés.

Les applications sont très nombreuses dans tous les domaines et les développements de la chromatographie gazeuse à grande vitesse ou multidimensionnelle rendent cette technique toujours plus attractive.

II.2. Principe de la Chromatographie en Phase Gazeux

La chromatographie en phase gazeuse (CPG) est, comme toutes les techniques de chromatographie, une technique qui permet de séparer des molécules d'un mélange éventuellement très complexe de nature très diverses. Elle s'applique principalement aux composés gazeux ou susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans décomposition. Elle est de plus en plus utilisée dans les principaux domaines de la chimie.

L'échantillon à séparer (un liquide volatile) est d'abord introduit en tête de colonne par l'intermédiaire d'une micro seringue qui va traverser une pastille souple, appelée septum, pour se retrouver dans une petite chambre en amont de la colonne appelée injecteur. L'injecteur est traversé par le gaz porteur et porté à une température appropriée à la volatilité de l'échantillon. Les quantités injectées peuvent varier de 0.2 à 5.0 µl.

Ensuite, une fois rendus volatils, les différents composés de l'échantillon vont être emportés par le gaz porteur (ou gaz vecteur) à travers la colonne et se séparer les uns des autres en fonction de leur affinité avec la phase stationnaire, ce qui va provoquer un phénomène de **rétenion chromatographique** avec les différents composés (appelés solutés). Plus le composé a d'affinité avec la phase stationnaire, plus il mettra de temps à sortir de la colonne. La grandeur expérimentale brute est appelée **temps de rétenion**. C'est le temps qui s'écoule entre l'injection de l'échantillon et l'apparition du signal maximum du soluté au détecteur. Pour favoriser le transport de tous les composés à travers la colonne (**élution**), il faut déterminer la bonne température du four. En général, la température doit être légèrement supérieure à la température d'ébullition des composés c'est-à-dire avec une température fixe durant toute l'analyse ou avec un programme de température qui varie.

À la sortie de la colonne, les composés rencontrent un élément essentiel qui est appelé **détecteur**. Cet élément évalue en continu la quantité de chacun des constituants séparés au sein du gaz porteur grâce à la mesure de différentes propriétés physiques du mélange gazeux. Le détecteur envoie un signal électronique vers un enregistreur (sorte d'imprimante) qui dessinera les courbes de chaque pic en fonction de leur intensité (courbe de type Gaussienne). L'ensemble des pics est appelé **chromatogramme**.

II.3. Gaz Vecteur

Le gaz porteur (ou gaz vecteur), est la phase mobile, dynamique de la chromatographie en phase gazeuse. C'est dans son flux que l'on injecte le mélange à analyser, et c'est lui qui le véhicule jusqu'au détecteur à travers toute la colonne.

Dans la plupart des cas, il doit être inerte (Gaz noble) vis-à-vis des solutés et de la phase stationnaire. Il y a donc trois types de gaz utilisés : l'hélium, le diazote ou le dihydrogène.

Ils peuvent être fournis soit par des cylindres de gaz ou produits par des générateurs (cas de l'Hydrogène et de l'Azote). Ces gaz vecteurs se doivent d'être purs, exempts d'eau, d'oxygène et d'hydrocarbures légers pour éviter toutes réactions avec les solutés et la phase stationnaire. C'est pourquoi des filtres spécifiques sont apposés à l'entrée du chromatographe.

La principale propriété des gaz vecteurs est leur insolubilité dans les liquides. Leur signal électrique n'apparaîtra pas sur le chromatogramme.

II.4. Appareillage

Les appareils de chromatographie gazeuse sont appelés **chromatographes**. Ils sont principalement composés:

- d'un **système d'injection**, qui va permettre d'introduire et de rendre volatil l'échantillon à analyser. L'injection peut se faire d'une manière manuelle ou automatique à l'aide d'un échantillonneur;
- d'une **colonne** (*capillaire ou remplie*) qui peut faire plus de 50 mètres, sur laquelle les différentes molécules de l'échantillon injecté vont se séparer suivant leurs affinités avec la phase stationnaire ;
- d'un **système de détection**, qui va permettre de mesurer le signal émis par les différentes molécules et de pouvoir les identifier. Pour l'enregistrement du signal émis par le détecteur, des logiciels sur PC remplacent avantageusement les enregistreurs analogiques sur papier;
- d'un **four** (type chaleur tournante) qui permet une programmation de température ajustable de 20 °C (-100 °C pour certains systèmes) à 450 °C et qui est également équipé d'un système de refroidissement rapide;
- d'un **système de détendeur régulateur** pour les gaz utilisés (hélium, hydrogène, azote et air comprimé). Sur les chromatographes modernes, on trouve des systèmes électroniques pour la régulation des gaz qui sont également purifiés par des cartouches filtrantes.

Il existe des chromatographes de différentes tailles. Cela va du portable (env. 10 kg) conçu pour les analyses *sur* le terrain, à ceux utilisés au niveau des laboratoires.

II.4.1. Injecteurs

Il existe deux types d'injecteurs. Ceux pour les **colonnes remplies** et ceux pour les **colonnes capillaires**. Le principe reste le même, c'est juste une question de conception de la chambre de vaporisation ainsi que le raccordement à la colonne qui changent.

Pour les colonnes remplies, des vannes d'échantillonnage sont utilisées pour l'introduction des échantillons gazeux.

Dans le cas des colonnes capillaires, 3 modes d'injections peuvent se présenter:

Injection avec division (Split): L'injection en Split est utilisée pour les échantillons concentrés. L'échantillon est vaporisé et mélangé dans le gaz porteur, puis le mélange est divisé en deux parties. La plus petite partie arrive sur la colonne alors que la plus importante est évacuée. On l'appelle la fuite. Le ratio de la division se règle sur la machine. Ce mode d'injection permet d'injecter de petites quantités d'échantillons concentrés sans devoir les diluer au préalable. Dilution qui est parfois impossible pour certains produits (huiles essentielles, produits pétroliers...) car le solvant masquerait la détection des composés les plus volatils. Par contre, il est souvent nécessaire d'utiliser des températures d'injections élevées qui pourraient conduire à la dégradation de certains solutés.

Injection sans division : l'échantillon est vaporisé et mélangé dans le gaz porteur, mais le mélange n'est pas divisé en deux parties. Il reste quelques secondes dans le liner avant d'être transféré sur la colonne (environ 95 % du produit). Le 5 % restant est évacué par l'ouverture de la vanne de fuite. Cette méthode est utilisée quand l'échantillon à analyser est très dilué et éventuellement très sale (contenant des résidus non volatils). Elle permet également d'analyser les composés très volatils (plus volatils que le solvant de dilution) en les concentrant sur la tête de la colonne qui sera plus froide que l'injecteur.

Injection dans la colonne : il n'y a pas d'étape de vaporisation. L'échantillon est directement mélangé au gaz vecteur et injecté à froid sur la colonne. Cette méthode nécessite une seringue et un injecteur spécifique (sans septum et sans chauffage). Les avantages sont de pouvoir injecter l'échantillon sous forme liquide sans provoquer de vaporisation sélective dans l'aiguille (plus de précision sur le volume d'injection) et à une température la plus basse possible (celle de la colonne) pour éviter la dégradation des composés thermolabiles. Les effets indésirables du septum (traces de polymères emportés par le gaz porteur) sont également éliminés. Par contre, des inconvénients comme l'accumulation de composés non volatils dans la colonne peuvent se présenter et la fiabilité de cette technique n'est pas toujours au rendez-vous.

II.4.2. Colonne



Figure N°II.1 :Vue de l'intérieur du four avec la colonne chromatographique.

La colonne est placée dans un four pour maintenir une température suffisante afin de garder les solutés en phase gazeuse pendant l'analyse.

Il existe deux types de colonne : **remplie** (maximum 2 mètres) et **capillaire** (de 15 à 100 mètres). La différence entre celles-ci est due au type de phase stationnaire qui y est contenu : pour les colonnes remplies, ce sont des grains de silice sur lesquels repose un film liquide alors que pour les colonnes capillaires le film est directement déposé sur les parois de la colonne. Le film peut être simplement déposé ou greffé. S'il est nécessaire d'atteindre des températures élevées, on optera pour la greffe, question de stabilité.

La colonne est constituée d'un tube plus ou moins long (qui peut être en silice, acier inoxydable...) garni d'un support solide inerte (comme par exemple un zéolite) et en particules assez fines (Figure N°II.1). Ce support est imprégné chimiquement d'un produit appelé phase stationnaire dont l'affinité avec les composants du produit à analyser est la plus grande. En injectant un échantillon à l'entrée de la colonne, le produit est vaporisé par chauffage et la différence d'affinité des composants envers la phase stationnaire permet de retenir plus ou moins longtemps certains composants vis-à-vis des autres. Le gaz porteur va véhiculer ces composants vers la sortie.

En général, la perte de charge est assez grande entre l'entrée et la sortie de la colonne, aussi une certaine pression est appliquée pour que le gaz porteur puisse acheminer les différents composants vers la sortie.

II.4.3. Détecteur et enregistreur

Le détecteur est un appareil de mesures physico-chimique qui, soit ne réagit qu'aux soluté, voire même à des espèces particulières de solutés sans interaction de gaz vecteur, soit compare à tout instant une propriété donnée du gaz vecteur pur avec celle qu'il acquiert quand un soluté est mélangé avec lui.

Le signal que délivre le détecteur est reçu, le plus souvent après amplification, par un enregistreur, qui trace le chromatogramme ; généralement un intégrateur associé donne les valeurs de rétention et des mesures des aires des pics. L'ensemble peut être complété par un système informatique d'acquisition de donnée, avec couplage dans certains cas une autre méthode d'analyse physico-chimique.

À la sortie de cette colonne, un détecteur très sensible est placé, par exemple :

- Un TCD : détecteur électrique, basé sur le principe du pont de Wheatstone : le passage des composants va faire varier la tension, cette variation est due à la différence de conductibilité de chaque composant ;
- Un FID : détecteur à ionisation de flamme : une tension de l'ordre de la centaine de volts est maintenue entre la buse de la flamme et une électrode entourant cette dernière. Lorsque les molécules traversent la flamme, elles sont ionisées ce qui provoque entre les électrodes un courant électrique qui est ensuite amplifié.

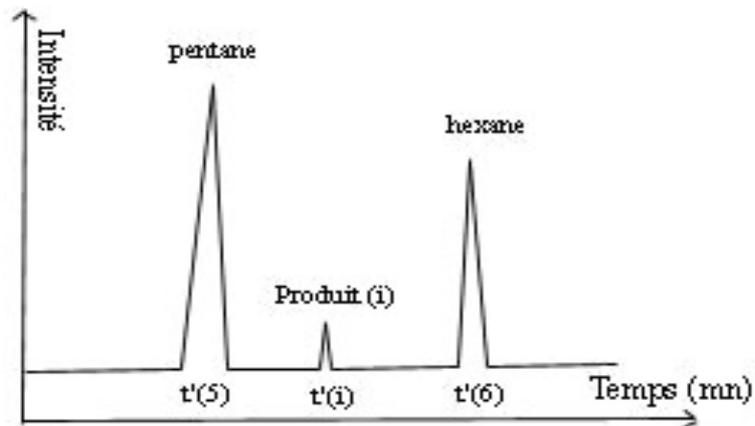
II.5. Analyse Qualitative en Chromatographie

Méthode de l'indice de rétention

Les indices de rétention ont été définis par Kovats en 1958. A chaque produit (i) est associé un indice de rétention $I(i)$, cet indice déduit des formules (eq5-1 et eq5-2) est basé sur un système d'étalonnage par des hydrocarbures linéaires.

L'analyse qualitative en Chromatographie en Phase Gazeux consiste de permettre l'identification des constituants présents dans le mélange complexe analysé.

A cet effet une méthode d'identification basée sur les indices de rétention est utilisée.



Les indices $I(i)$ se calculent de 2 manières différentes suivant le fonctionnement en température du chromatographe.

En mode isotherme, on injecte sur la colonne à une température et à une pression d'entrée données, les alcanes linéaires de formule C_nH_{2n+2} avec $n \geq 5$. On repère les temps de rétention réduits de ces alcanes $t'(n)$ et $t'(n+1)$ et celui du produit considéré $t'(i)$.

Si un soluté est élué entre les deux alcanes (n) et ($n+1$), son **indice de rétention** I_i est donné par la formule suivante:

$$I_i = 100 \cdot \left(\frac{\log t'_R(i) - \log t'_R(n)}{\log t'_R(n+1) - \log t'_R(n)} \right) + 100 \cdot n \quad (\text{eq.5-1})$$

Dans la formule (éq.5-1), on peut employer indifféremment des logarithmes népériens ou des logarithmes décimaux.

En mode programmation de température la formule est différente et utilise des temps de rétention "normaux" $t_R(i)$

$$I_i = 100 \cdot \left(\frac{t_R(i) - t_R(n)}{t_R(n+1) - t_R(n)} \right) + 100 \cdot n \quad (\text{eq.5-2})$$

Il résulte des formules **eq5-1** et **eq5-2** que les alcanes linéaires ont des indices multiples de 100, $I(\text{pentane}) = 500$, $I(\text{hexane}) = 600$.

Ces indices de rétention se sont avérés remarquablement reproductible .

Pour une phase stationnaire donnée, quelque soit le % d'imprégnation pour les colonnes remplies ou l'épaisseur du film pour les colonnes capillaires, ils sont relativement indépendants de la température.

Cette bonne reproductibilité a été évaluée à plus ou moins 0,5%, ceci permet de comparer et d'utiliser des résultats venant de laboratoires différents. Ils existent donc des tables répertoriant les indices de rétention de nombreux produits chimiques. "La bonne pratique du laboratoire de chromatographie" dit qu'un produit inconnu peut être identifié si l'on obtient une bonne coïncidence pour deux phases stationnaires différentes entre les indices de rétention de la littérature et les indices expérimentaux du produit.

II.6. Analyse Quantitative en Chromatographie :

Le développement considérable pris par la chromatographie en analyse quantitative est dû essentiellement à sa fiabilité et à son utilisation dans beaucoup de protocoles normalisés de dosage.

Ce type d'analyse repose sur la reproductibilité des séparations et sur la relation entre la masse injectée du composé dans la colonne du chromatographe et l'aire du pic correspondant sur le chromatogramme. L'emploi d'un enregistreur intégrateur ou d'un micro-ordinateur avec un logiciel de traitement de données permet d'automatiser les tâches de calcul associées à ces analyses. Des programmes automatiques permettent l'établissement des résultats et leur édition sous forme de rapports. Les dosages de traces et d'ultra trace par chromatographie sont reconnus en particulier dans le domaine de l'environnement, bien que leur prix de revient soit assez élevé. Les trois méthodes les plus utilisées sont décrites ci-après dans leur configuration la plus simple.

Pour calculer la concentration massique d'un composé responsable d'un pic sur le chromatogramme il faut réunir deux conditions : disposer d'un composé que l'on veut doser, à l'état de référence, pour déterminer la sensibilité du détecteur à son égard, et disposer d'un appareil donnant les aires des différents pics d'élution. Toutes les méthodes de quantification en chromatographie partent de ces deux principales.

Pour évaluer les aires des pics, on utilise soit un simple enregistreur intégrateur, soit un logiciel spécialisé de traitement de données installé sur un micro-ordinateur muni d'une carte électronique reliée à la sortie du détecteur. [9].

CHAPITRE III
Propriétés Physico-Chimiques

III.1. Introduction

Un pétrole brut ou une fraction pétrolière, mélanges de nombreux hydrocarbures purs, possède des caractéristiques physique parfaitement définies, telle que : la densité, poids moléculaires moyen, la viscosité, la teneur,... etc. Que nous pouvons connaître par un travail d'analyse au laboratoire, soit par pondération des constituants.

III.2. Propriétés physico-chimiques

III.2.1 La Densité :

III.2.1.1. Définition

La densité est définie comme étant le rapport de la masse volumique d'un certain volume d'échantillon à une température T°, à la masse du même volume d'eau à une température standard qui est généralement prise égale à 4°C.

$$d_4^{20} = \frac{\text{poids d'un volume de produit à } 20^\circ\text{C}}{\text{poids du même volume d'eau à } 4^\circ\text{C}}$$

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

$$d_4^{15} = 0.99904 S_{pGR} 60^\circ\text{F}/60^\circ$$

De plus, dans l'industrie pétrolière la densité est souvent mesurée en degré API, défini par l'Americana Pétroleur Institue comme fonction une hyperbolique de la spécifique gravit.

$$^\circ\text{API} = \frac{141.5}{\text{Specificgravity}} - 131.5$$

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

III.2.1.2. Détermination

Le calcul de la densité d_4^{20} à partir de la densité à n'importe quelle température se fait selon la formule :

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

Où K est un coefficient dépendant du produit, selon le tableau suivant :

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

Tableau III.1 : valeurs de la constante K.

Il faut souligner l'inversion du sens des mots, spécifique gravity et densité qui signifient respectivement densité et masse volumique.

La connaissance de la densité est très utile pour effectuer des bilans massiques et pour le calcul de la puissance de pompe, mais cette caractéristique ne permet pas de définir à elle seule un produit pétrolier, néanmoins c'est un critère très simple pour suivre la marche des unités.

La densité du brut se situe généralement entre 0,8 et 1 On classe les pétroles bruts en fonction de la densité en quatre grandes catégories : [10,11].

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

III.2.1.3. L'intérêt de la détermination de la densité

L'intérêt du calcul la densité pour estimer la température d'ébullition et la masse molaire. Et de plus pour effectuer des bilans massiques et pour le calcul de la puissance de pompe.

III.2.2. Température d'ébullition

III.2.2.1. Définition

La Température d'ébullition désigne la température à laquelle bout un corps liquide. Température d'ébullition dépend de la nature du liquide et de la pression régnant au-dessus de sa surface libre.

C'est une caractéristique propre à chaque substance, elle est définie comme étant la température à laquelle s'effectue une vaporisation rapide du liquide à une pression donnée.

➤ Température d'ébullition d'un Pétrole Brut

Nous utilisons la dénomination de fraction pétrolière pour désigner un mélange d'hydrocarbures dont les points d'ébullitions sont compris dans un intervalle de température étroit, typiquement.

III.2.2.2. Détermination :

La température d'ébullition n'a pas de sens pour un mélange, puisque celui-ci passe de l'état liquide à l'état vapeur dans un intervalle de température plus ou moins large, Selon la diversité des constituants. Pour obtenir rapidement une image de la composition, Cette température moyenne est d'ailleurs reliée aux trois autres températures moyennes pour des mélanges complexes d'hydrocarbure ayant une distribution statistique normale des constituants ; c'est-à-dire la détermination des températures d'ébullition à partir de la connaissance de la courbe de distillation A.S.T.M. et s'adresse plus spécialement aux fractions pétrolières. Alors que la seconde s'applique aux pétroles bruts définir par leur courbe de distillation T.B.P. [12].

De plus, on peut déterminer la température d'ébullition expérimentalement (Abaque) ou semi- expérimentale (corrélation).

III.2.2.3. Estimation de le température d'ébullition à partir des corrélations :

1-Corrélationde COLL-YARBOROUGH:

$$T_{eb} = 1,06.I + 282,82$$

Avec :

T_{eb} exprimé en [°F]

I : le facteur de caractérisation de Huang

2-Corrélation de RIAZI-DAUBERT :

RIAZI et DAUBERT proposent une équation globale donnant plusieurs propriétés pour la température d'ébullition

$$T_{eb} = a \cdot \exp(b \cdot \theta_1 + c \cdot \theta_2 + d \cdot \theta_1 \cdot \theta_2) \cdot \theta_1^e \cdot \theta_2^f$$

a, b, c, d, e, f, sont des constantes données dans le tableau III.2

Avec :

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

M : la masse moléculaire

SpGr : la spicific gravity

I : la facture de caractérisation de Huang

Les valeurs de a, b, c, d, e, f, qui varient selon les expressions de θ_1 et θ_2 . [11], sont regroupées dans le tableau suivant:

Notation	θ_1	θ_2	A	B	C	D	E	f
M II1	M	SpGr	-1,58262	3,77.10-3	2,98	-4,25.10-3	6,078	0,42
M II2	M	I	0,4283	0	0	0	136,39	0,475
M II3	M	C/H	0,472372	-1,57.10-4	-1,57.10-2	9,23.10-6	36,46	0,513

Tableau III.2.: valeurs des constantes de a, b, c, d, e, f, θ_1 , θ_2 , de l'équation.

III.2.2.4. L'intérêt de la détermination de la température d'ébullition

La température d'ébullition permet de retrouver les caractéristiques du mélange (densité, viscosité, etc....) et en particulièrement le poids moléculaire.

A partir des valeurs de le température d'ébullition et de la densité, on peut déterminer la masse moléculaire des coupes pétrolières par une lecture sur abaque. [13].

III.2.3. Masse Molaire

III.2.3.1. Définition

La masse molaire est une caractéristique physique essentielle, elle se définit comme étant la masse d'une mole de molécule de cette substance

III.2.3.2. Détermination

De nombreuses équations et méthodes graphique ont été proposées pour l'estimation de la masse molaire des corps ; des mélanges et des fractions pétrolières, permettent ainsi d'éviter l'expérience qui est parfois coûteuse ou alors nécessitent beaucoup de temps.

La masse molaire des produits pétroliers peut être déterminée par différentes méthodes telles que : Osmonetrie, Cryoscopie, abaque, méthode ASTM.

a- Osmonetrie : Cette analyse n'est valable que pour des poids moléculaire, $PM > 200$ g/mole.

b- Cryoscopie: Cette méthode est applicable pour les fractions légères, cas de $PM < 200$ g/mole.

c-Abaque : En connaissant la température moyenne d'ébullition d'un mélange qui est appelée température « mean average » ou moyenne pondérée, on détermine le poids moléculaire.

Celle-ci se détermine à partir de la courbe de distillation ASTM ou TBP par une courbe empirique faisant intervenir les valeurs de la pente (**S**) et de la température moyenne volumétrique (**Tv**) obtenue à partir des points 10%, 50%, 70%, et 90%, de la distillation.

Les valeurs obtenues (**S**) et (**Tv**) sont reportées sur l'abaque de la moyenne pondérée, d'où on détermine la valeur moyenne pondérée.

Ayant la T_{mav} , la densité est le facteur de caractérisation Kuop, on lit sur l'abaque la valeur de la masse moléculaire.

d- Méthode ASTM : A partir de la distillation ASTM, on peut calculer la température volumétrique T_v et la pente (**S**) :

$$T_v = t_{10} - 2 t_{50} + t_{90} / 4$$

$$S = t_{70} - t_{10} / 60$$

Une lecture sur abaque permet la détermination de la température moyenne d'ébullition.

III.2.3.3. Estimation de la masse molaire à partir des corrélations :

Ces méthodes permettent en général, d'approcher l'estimation de la masse molaire rapidement, avec une assez bonne précision. Nous citerons ci-dessous quelques unes de ces méthodes

1- Corrélation d'ASPEN :

➤ Modèle 1 :

Cette corrélation ne fait intervenir que la température d'ébullition

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

Où Teb est exprimée en [°R]

➤ Modèle2 :

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

Avec : Teb exprimée en [K]. [14].

2- Corrélation de l'API :

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

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

Avec : Teb exprimée en [°R]. [15].

3- Corrélation de RIAZI-DAUBERT :

➤ Modèle1 :

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

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

Avec : Teb exprimée en [°R]

Cette équation est pour 100°F < Teb < 950°F ; l'erreur moyenne est de 2,6%

➤ **Modèle2 :**

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

Cette corrélation est définie dans les intervalles suivants :

$$70 \text{g/mole} < M < 300 \text{g/mole} \quad \text{et} \quad 80^\circ\text{F} < T_{\text{eb}} < 650^\circ\text{F}$$

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

Avec :

T_{eb} : la température d'ébullition en [°R]
 SpGr : la spécifique Gravité à 60/60 °F
 I : le facteur de caractérisation de Huang
 C/H : Le rapport massique

Les valeurs de a, b, c, d, e, f, changent selon les expressions de θ_1 et θ_2

Notation	θ_1	θ_2	$a \cdot 10^4$	$b \cdot 10^4$	C	$d \cdot 10^2$	E	F
$M \text{ II}_1$	T_{eb}	SpGr	581,96	5,43076	-9,53384	0,111056	0,97476	6,51274
$M \text{ II}_2$	T_{eb}	I	0,02606	0,086574	4,2376	0,00	2,0935	-1,9985
$M \text{ II}_3$	T_{eb}	C/H	5,3305	0,079113	0,079113	-2,87657	1,6736	0,6736

Tableau III.3 : Valeurs des constantes a, b, c, d, e, f, de l'équation. [16,17].

III.2.3.4. Intérêt de la détermination de la masse molaire

La masse molaire présente un intérêt particulier car elle fournit la valeur moyenne de la moléculaire des corps constituant telle ou telle fraction pétrolière. [18].

III.3. Les propriétés spécifiques :

III.3.1. Le Facteur de caractérisation Kuop [19].

Nelson, Watson, et Murphy de la société UOP (universal oil produits) ont remarqué que pour différentes familles d'hydrocarbures , ils se superposent régulièrement sur des courbes différent selon la famille considérée paraffinique, naphénique ou aromatique , pour cela ils ont défini un facteur de caractérisation Kuop comme étant :

$$\text{Kuop} = [\text{Teb}]^{1/3} / \text{SpGr } 60/60^\circ\text{F}$$

Ou :

Teb = la température d'ébullition en [°R]
SpGr60/60°F= spicific gravity

Sa connaissance peut donner beaucoup d'informations sur la nature du pétrole brut

Kuop= 13 paraffine normale et isoparaffine
Kuop=12 hydrocarbures mixtes
Kuop=11 naphène purs et /ou aromatique l'égerment substitués
Kuop=10 aromatique purs. [19].

III.3.2. Le rapport massique C/H [19].

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

$$\text{C/H} = 17, 22022 \cdot \exp(8, 24983 \cdot 10^{-3} \cdot \text{Teb} + 16, 9402 \cdot \text{SpGr} - 6, 93931 \cdot 10^{-3} \cdot \text{Teb} \cdot \text{SpGr}) \cdot \text{Teb}^{-2, 7252} \cdot \text{SpGr}^{-6, 79769}$$

Avec : **Teb** est exprimés en [°R]

Pour les paraffines $5 < \text{C/H} < 6$
Pour les naphènes $\text{C/H} = 6$
Pour les aromatiques $\text{C/H} > 6$.

III.3.3. Facteur de caractérisation de Huang [20].

A partir de l'indice de réfraction n_D^{20} , on définit le facteur de caractérisation I par formule de huang suivant :

$$I = (n_D^{20} - 1) / (n_D^{20} + 2)$$

Chapitre IV

Calcule Des Propriétés Des Fractions Pétrolières De Type Naphta à Partir De La Composition

IV.1. Introduction

Nous avons calculé les propriétés moyennes des coupes naphta à partir de la composition des ces dernières, déterminés au laboratoire par la technique de la chromatographie.

Les propriétés auxquelles on s'est intéressé, sont la température d'ébullition et la masse molaire

Par la suite nous avons procédé à l'estimation de leurs principales propriétés physico-chimiques en appliquant la **règle d'additivité** suivants :

$$P = (\sum X_i P_i / \sum X_i)$$

Avec :

P : la propriété physico-chimiques moyenne de la fraction pétrolière

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

P_i : la propriété physico-chimique du constituant

Ces propriétés moyennes ont été utilisées pour déterminer les propriétés spécifiques des différentes coupes.

Les coupes naphta traité dans le cadre de cette étude sont obtenue par la distillation TBP de différentes pétroles bruts algériens

IV.2. Collecte des données Chromatographique

Nous avons Collecté les compositions chromatographique type naphta de 75 fraction pétrolières, de différents Pétroles Bruts Algériens (26Pétroles Bruts) de type naphta, distillant dans un intervalle allant de "C5 à 190"à pression atmosphérique.

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

Avec :

FPN = Fraction Pétrolières de type Naphta.

i = désigne l'intervalle de distillation.

j = désigne le numéro du Pétrole Brut, (varie de 1 à 26).

La composition des différents fractions pétrolières, prises dans le cadre de cette étude, était déterminée au laboratoire par la technique de chromatographie en phase gazeuse.

La méthode d'analyse utilisé est basée sur la norme Américaine ASTM D5134, cette norme permet une analyse détaillée DHA (Detaillé d'Hydrocarbon Analyses) des hydrocarbures présents dans ce type de fraction.

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

Injecteur automatique de type diviseur P.T.V (programmable température vaporiser) réglé à la température de 225° C.

Colonne capillaire de type HP-1 de 50m de long et 0.2mm de diamètre interne imprégnée sur ses parois internes d'une phase stationnaire de type 100% méthyle silicone avec une épaisseur de film de 0.5 µl.

Détecteur à ionisation de flammes (FID) maintenu à une température de 250° C.

La température de la colonne est maintenu constante à 35°C pendant 30min.

Ensuite une augmentation de la température est programmée a raison de 2°C /mn jusqu'à 200°C .l'isotherme finale est de 5mn.

Le gaz vecteur utilisé est l'hélium avec un débit de 0.9 ml/mn a l'entrée de la colonne.

Volume injecté est de 0,1µl.

La programmation des analyses et leurs acquisitions sont réalisés au moyen de deux logiciels la Chemstation et le DHA plus.[21].

IV.3. Calcul des propriétés physiques des Fractions Pétrolières de type Naphta

La température d'ébullition, la masse molaire des différentes fractions ont été pondérés respectivement en % volumique , % molaire et % massique à partir des données de corps purs en utilisant la règle d'additivité.

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

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

X_i : % mole

W_i :% massique

V_i : % volume

T_{eb} : la température d'ébullition normale du constituant i en [K]

De plus: % molaire =(fraction molaire*100 / \sum fraction molaire **avec** (\sum fraction molaire =1)

Fraction molaire = nombre de moles / nombre de moles totale

Nombre de moles = % massique /masse molaire. [22].

Les données relatives aux propriétés propriété moyenne de ces Fractions Pétrolières sont représentés dans le **tableau IV.1** suivant :

Fractions pétrolières	Teb (°C)	Mm (g/mol)	Densité (20°C)		SpGr	API	Indice de réfraction (n _d ²⁰)
			D(15°C)				
1*25	128,02	114,92	0,7456	0,7413	0,7463	57,5746	1,4132
1*26	117,86	128,89	0,7467	0,7424	0,7474	57,2960	1,4153
2*25	39,06	73,77	0,6399	0,6356	0,6405	88,8087	1,3617
2*26	113,89	106,69	0,7300	0,7257	0,7307	61,6153	1,4056
3*13	74,89	87,98	0,7017	0,6974	0,7023	69,4044	1,4737
4*14	60,86	82,4	0,7749	0,7706	0,7756	50,4249	1,4183
4*15	132,27	96,05	0,6925	0,6880	0,6932	72,0589	1,3883
4*16	66,59	84,91	0,6813	0,6768	0,6820	75,4052	1,3814
4*17	68,62	85,66	0,6868	0,6823	0,6875	73,7483	1,3838
4*21	100,71	100,34	0,7194	0,7151	0,7200	64,4610	1,4002
4*22	99,46	99,54	0,7143	0,7100	0,7149	65,8602	1,3979
4*23	91,83	106,55	0,7076	0,7033	0,7082	67,7291	1,3945
4*24	96,33	95,67	0,7122	0,7079	0,7128	66,4422	1,3969
5*1	98,66	100,24	0,7060	0,7017	0,7066	68,1806	1,3947
5*2	100,54	101,27	0,7067	0,7024	0,7073	67,9828	1,3951
5*3	98,34	100,12	0,7048	0,7005	0,7054	68,5206	1,3941
5*4	95,42	98,11	0,7098	0,7055	0,7104	67,1115	1,3958
5*5	91,93	99,82	0,7098	0,7096	0,7145	65,9708	1,3978
5*6	99,35	100,05	0,7142	0,7099	0,7148	65,8879	1,3980
5*7	99,05	99,81	0,7140	0,7097	0,7146	65,9432	1,3979
5*8	95,29	101,23	0,7093	0,7050	0,7099	67,2516	1,3962
5*9	102,11	101,24	0,7161	0,7118	0,7167	65,3641	1,3990
5*10	97,80	99,37	0,7101	0,7058	0,7107	67,0276	1,3962
5*11	96,76	98,79	0,7123	0,7080	0,7129	66,4144	1,3970
5*12	98,86	99,81	0,7115	0,7072	0,7121	66,6370	1,3968
5*18	99,53	100,22	0,7050	0,7007	0,7056	68,4639	1,3942
5*19	101,06	101,27	0,7162	0,7119	0,7168	65,3366	1,3990
5*20	99,31	100,12	0,7146	0,7103	0,7152	65,7774	1,3982
6*14	101,58	98,28	0,7216	0,7173	0,7222	63,8635	1,4026
6*15	98,67	110,01	0,7176	0,7133	0,7182	64,9526	1,3993
6*16	108,61	99,61	0,7269	0,7226	0,7275	62,4390	1,4040
6*17	108,9	104,92	0,7280	0,7237	0,7286	62,1459	1,4045
6*21	108,99	104,88	0,7322	0,7279	0,7329	61,0351	1,4062
6*22	112,06	104,8	0,7365	0,7322	0,7372	59,9109	1,4082
6*23	111,69	106,73	0,7345	0,7302	0,7352	60,4321	1,4074
6*24	112,92	107,33	0,7334	0,7291	0,7341	60,7200	1,4071
7*14	113,93	107,79	0,7338	0,7295	0,7345	60,6152	1,4073
7*15	107,24	104,09	0,7280	0,7237	0,7286	62,1459	1,4043
7*16	113,32	107,63	0,7312	0,7269	0,7319	61,2984	1,4062

7*17	121,95	111,66	0,7384	0,7341	0,7391	59,4183	1,4098
7*21	126,60	113,83	0,7439	0,7396	0,7446	58,0067	1,4124
7*22	126,54	113,83	0,7452	0,7409	0,7459	57,6761	1,4129
7*23	126,68	113,77	0,7459	0,7416	0,7466	57,4985	1,4132
7*24	126,59	114,26	0,7439	0,7396	0,7446	58,0067	1,4124
8*13	114,96	109,21	0,7258	0,7215	0,7264	62,7329	1,4042
9*1	121,05	111,68	0,7403	0,7360	0,7410	58,9283	1,4106
9*2	119,02	110,95	0,7354	0,7311	0,7361	60,1972	1,4084
9*3	120,36	111,59	0,7367	0,7324	0,7374	59,8589	1,4091
9*4	119,64	110,98	0,7360	0,7317	0,7367	60,0409	1,4087
9*5	120,75	111,57	0,7371	0,7328	0,7378	59,7551	1,4092
9*6	122,21	112,26	0,7379	0,7336	0,7386	59,5477	1,4097
9*7	121,46	112,01	0,7379	0,7336	0,7386	59,5477	1,4096
9*8	118,29	110,21	0,7356	0,7313	0,7363	60,1451	1,4084
9*9	119,22	110,81	0,7358	0,7315	0,7365	60,0930	1,4086
9*10	118,94	110,78	0,7318	0,7275	0,7325	61,1403	1,4069
9*11	119,62	110,9	0,7370	0,7327	0,7377	59,7810	1,4091
9*12	114,66	108,32	0,7311	0,7268	0,7318	61,3248	1,4063
9*18	121,05	111,86	0,7393	0,7350	0,7400	59,1859	1,4102
9*19	119,28	110,96	0,7352	0,7309	0,7359	60,2494	1,4084
9*20	120,16	111,32	0,7373	0,7330	0,7380	59,7032	1,4093
10*25	136,75	119,35	0,7521	0,7478	0,7528	55,9404	1,4165
10*26	73,55	87,87	0,6962	0,6917	0,6969	70,9771	1,3881
11*14	125,35	113,64	0,7427	0,7384	0,7434	58,3129	1,4118
11*15	120,77	110,85	0,7389	0,7346	0,7396	59,2891	1,4099
11*16	123,62	112,59	0,7397	0,7354	0,7404	59,0828	1,4105
11*17	121,72	110,6	0,7391	0,7348	0,7398	59,2375	1,4099
11*21	161,94	135,03	0,7718	0,7675	0,7725	51,1557	1,4264
11*22	162,37	135,26	0,7703	0,7660	0,7710	51,5114	1,4258
11*23	165,05	137,22	0,7677	0,7634	0,7684	52,1313	1,4249
11*24	163,78	136,4	0,7680	0,7637	0,7687	52,0595	1,4249
12*17	124,18	113,73	0,7414	0,7371	0,7421	58,6457	1,4113
13*25	70,69	86,62	0,6901	0,6858	0,6907	72,7816	1,3854
13*26	136,75	119,51	0,7526	0,7483	0,7533	55,8159	1,4167
14*25	136,47	119,4	0,7533	0,7490	0,7540	55,6418	1,4170
14*26	40,68	74,63	0,6410	0,6365	0,6416	88,4135	1,3623

Tableau IV-1 : propriétés physiques moyennes calculées à partir des compositions fournies par la technique chromatographie

IV.4. Calcul des propriétés spécifiques

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

Les résultats de ce calcul sont regroupés dans le **Tableau IV-2** suivant :

fraction pétroliere	Koup	C/H	I	fraction pétroliere	Koup	C/H	I
1*25	12,02	5,80	0,2043	3*14	12,07	5,71	0,2048
1*26	11,90	5,90	0,2002	3*15	12,09	5,67	0,2052
3*25	12,88	5,00	0,2066	3*16	12,11	5,68	0,2044
3*26	12,13	5,65	0,2045	3*17	12,08	5,73	0,2041
1*13	12,18	5,53	0,2086	3*21	12,03	5,78	0,2043
1*14	10,88	7,38	0,2266	3*22	12,01	5,80	0,2046
1*15	12,99	5,07	0,2022	3*23	12,00	5,81	0,2047
1*16	12,44	5,30	0,2065	3*24	12,03	5,78	0,2042
1*17	12,37	5,36	0,2071	2*13	12,21	5,58	0,2027
1*21	12,17	5,59	0,2053	2*1	12,04	5,76	0,2045
1*22	12,24	5,52	0,2047	2*2	12,10	5,70	0,2038
1*23	12,49	5,34	0,2053	2*3	12,09	5,71	0,2038
1*24	12,24	5,51	0,2049	2*4	12,09	5,71	0,2039
1*1	12,38	5,40	0,2028	2*5	12,09	5,71	0,2039
1*2	12,39	5,40	0,2024	2*6	12,09	5,72	0,2038
1*3	12,39	5,38	0,2026	2*7	12,08	5,72	0,2039
1*4	12,27	5,48	0,2045	2*8	12,08	5,71	0,2042
1*5	12,27	5,48	0,2045	2*9	12,09	5,71	0,2040
1*6	12,24	5,52	0,2044	2*10	12,15	5,64	0,2032
1*7	12,24	5,52	0,2045	2*11	12,08	5,72	0,2042
1*8	12,28	5,47	0,2030	2*12	12,12	5,66	0,2041
1*9	12,24	5,52	0,2042	2*18	12,05	5,75	0,2042
1*10	12,30	5,47	0,2040	2*19	12,10	5,70	0,2038
1*11	12,25	5,51	0,2047	2*20	12,08	5,72	0,2041
1*12	12,28	5,48	0,2040	4*25	12,00	5,84	0,2040
1*18	12,40	5,38	0,2026	4*26	12,26	5,46	0,2075
1*19	12,23	5,53	0,2043	4*14	12,04	5,77	0,2042
1*20	12,24	5,52	0,2045	4*15	12,06	5,74	0,2045
2*14	12,14	5,61	0,2016	4*16	12,07	5,74	0,2040
2*15	12,18	5,57	0,2053	4*17	12,06	5,74	0,2047
2*16	12,13	5,64	0,2047	4*21	11,93	6,00	0,2030
2*17	12,11	5,66	0,2049	4*22	11,27	6,69	0,2027
2*21	12,04	5,73	0,2057	4*23	12,02	5,91	0,2018
2*22	12,01	5,77	0,2058	4*24	12,01	5,92	0,2020
2*23	12,03	5,74	0,2053	5*17	12,05	5,76	0,2039
2*24	12,07	5,71	0,2049	2*25	12,34	5,39	0,2071
				2*26	11,99	5,85	0,2040
				5*25	11,98	5,86	0,2042
				5*26	12,88	5,00	0,2060

Tableau IV-2 :Propriétés spécifiques caractérisant la nature chimique des fractions pétrolières de type Naphta

IV.5. Propriétés spécifiques liées à la nature chimique

Dans le but de caractériser les produits pétroliers du point de vue composition, plusieurs facteurs empiriques ont été proposés par différents laboratoires.

Parmi ces derniers, nous distinguons les grandeurs caractéristiques présentées ci-après, de plus, les trois familles d'hydrocarbures sont correctement séparées par ces grandeurs spécifiques.

- **Facteur de caractérisation Kuop**

Facteur	Paraffines	Naphtènes	Aromatiques
Kuop	12-13	11-12	10-11

Tableau IV-3 : Variation du facteur de caractérisation (Kuop) pour les différentes familles chimiques [23]

- **Le Rapport en masse Hydrogène/ Carbone (H/C)**

Rapport	Paraffines	Naphtènes	Aromatiques
H/C	5-6	6-7,5	8-11

Tableau IV-4 : Variation du Rapport en masse (H/C) pour les différentes familles chimiques [24]

- **Facteur de caractérisation de Huang**

Facteur	Paraffines	Naphtènes	Aromatiques
I	0.2289	0.2563	0.2947

Tableau IV-5 : Variation du facteur de caractérisation de Huang (I) pour les différentes familles chimiques [25]

A partir de ces paramètres on peut définir se composé quelle famille chimique appartenir.

IV.6. Calcul de la composition par famille chimique

Cette analyse compositionnelle détaillée, a permis également d'accéder à la composition par familles chimiques : paraffines, iso paraffines, naphtènes et aromatiques. Cette composition est donnée, pour toutes les fractions pétrolières classées dans un ordre croissant de la température moyennes d'ébullition, dans **Tableau IV-6** suivant :

Fractions pétrolières	% Paraffine	% Naphtène	% Aromatique	Fractions pétrolières	% Paraffine	% Naphtène	% Aromatique
1*25	52,64	34,63	12,73	7*14	61,37	32,13	6,19
1*26	58,75	31,97	8,80	7*15	57,95	36,74	5,26
2*25	94,79	5,07	0,07	7*16	64,60	28,38	7,02
2*26	57,50	26,01	14,20	7*17	62,83	28,35	9,34
3*13	76,22	13,33	10,45	7*21	60,27	29,74	9,78
4*14	78,60	18,47	2,93	7*22	59,81	34,66	5,54
4*15	60,94	21,30	2,47	7*23	48,36	39,40	11,73
4*16	80,34	15,60	4,06	7*24	57,06	33,89	8,77
4*17	76,09	19,22	4,69	8*13	50,17	45,55	4,25
4*21	66,43	26,83	6,74	9*1	59,64	33,79	6,57
4*22	69,75	22,83	7,42	9*2	64,28	28,68	7,04
4*23	65,01	27,89	6,81	9*3	68,07	24,11	7,63
4*24	67,24	27,14	5,41	9*4	64,86	28,07	6,99
5*1	50,98	45,27	4,31	9*5	64,55	28,08	7,28
5*2	70,14	23,95	5,91	9*6	40,11	52,16	7,30
5*3	60,46	31,06	7,83	9*7	36,74	56,08	6,93
5*4	72,60	21,96	5,42	9*8	37,59	56,45	5,79
5*5	68,37	22,15	9,45	9*9	37,87	55,32	6,24
5*6	69,48	21,76	8,74	9*10	38,50	57,36	57,36
5*7	69,79	20,68	9,51	9*11	63,92	28,93	7,15
5*8	71,49	19,56	8,95	9*12	65,21	28,51	6,28
5*9	66,86	22,04	10,35	9*18	59,55	33,83	4,70
5*10	76,98	17,53	5,49	9*19	64,83	27,87	7,15
5*11	61,77	33,72	4,47	9*20	63,25	29,29	7,46
5*12	60,59	34,88	4,48	10*25	49,54	37,11	13,21
5*18	68,88	25,56	5,56	10*26	68,52	24,65	6,82
5*19	70,80	23,24	5,96	11*14	57,73	33,81	6,99
5*20	70,72	23,35	5,93	11*15	60,28	31,73	8,25
6*14	64,98	28,84	6,19	11*16	63,69	26,62	9,46
6*15	65,08	30,08	4,83	11*17	62,61	28,24	8,95
6*16	66,32	26,95	6,73	11*21	57,02	24,77	18,22
6*17	63,55	29,62	6,84	11*22	57,21	24,25	18,54
6*21	62,83	29,96	7,21	11*23	44,74	31,83	19,48
6*22	59,34	33,07	7,59	11*24	49,16	21,70	27,92
6*23	55,54	38,92	5,54	12*17	61,51	30,88	7,61
6*24	58,48	36,20	5,32	13*25	66,60	32,23	1,17
				13*26	50,87	29,51	18,72
				14*25	51,73	33,93	12,20
				14*26	96,86	2,99	0,15

Tableau IV-6 :Composition massiques par famille chimique des coupes naphtas.

On constate à partir de ce tableau qu'une prédominance des hydrocarbures paraffiniques, malgré que leur évolution décroît au profit des hydrocarbures aromatiques et naphténiques essentiellement pour les coupes naphta lourdes.

Les aromatiques sont présents dans les coupes naphtas algériennes en très faible proportion.

Vu cette distribution en différentes familles d'hydrocarbures, les coupes naphtas lourdes subissent des opérations de transformation telles le Reforming catalytique, avant de les utiliser comme carburant auto.

Ce procédé permet de convertir les paraffines en iso paraffines et les naphthènes en aromatiques. Ces produits de conversion ont des indices d'octanes élevés.

IV.7. Estimation des propriétés à partir des méthodes empiriques

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

Les propriétés auxquelles on s'est intéressé dans cette partie sont la Température d'ébullition et la masse molaire.

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

IV.7.1. Calcul de la Température d'ébullition

Différentes corrélation ont été utilisés pour estimer cette propriété afin de pouvoir choisir celles qui se rapprochent le plus des résultats fournis par la technique de la chromatographie en phase gazeuse. Ces corrélation ainsi que les résultats obtenus pour les coupes pétrolières de type naphta issues du fractionnement de différentes huiles algériennes sont en annexe n°1.

Sur les graphes des figures (IV.7), (IV.8) nous avons représenté la comparaison entre la Température d'ébullition corrélé et celle fournie par la technique chromatographique pris comme référence ainsi que les écarts moyen enregistrés pour chaque corrélation utilisée.

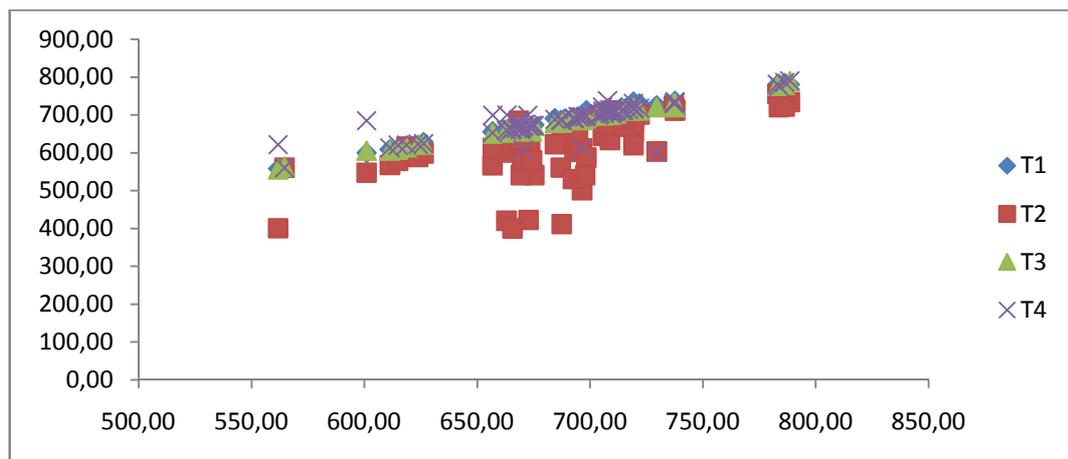
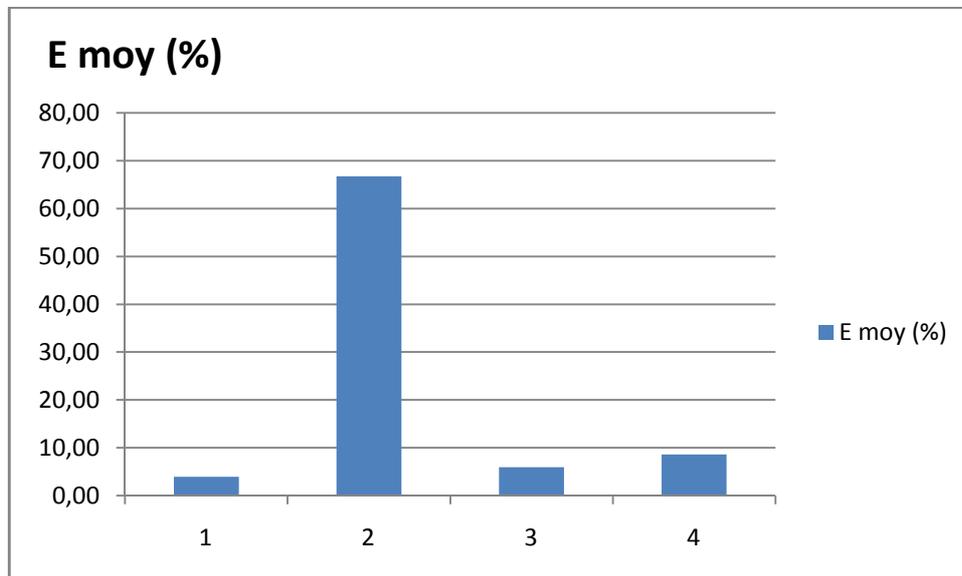


Figure IV.7: Comparaison entre la Température d'ébullition calculée à partir des corrélations et celle fournie par la CPG

Avec : T1,T2,T3,T4 sont respectivement des corrélations de Coll-yarborough Riazi-Daubert (1), Riazi-Daubert (2), Riazi-Daubert (3).



	1	2	3	4
Écart moyen (%)	3,95	66,70	5,93	8,62

Figure IV.8: Représentation graphique des écarts moyens des corrélations de la Température d'ébullition.

Interprétation:

Au vue des différents résultats ci-dessus ,nous remarquons que les meilleures corrélation qui prédisent cette propriété sont celle de Coll-yarborough Riazi-Daubert 2, et Riazi-Daubert 3, avec des écarts qui ne dépassent pas les 9% . tout fois, nous recommandons celle qui ont donné les plus faible écarts à savoir que s'est corrélation avec des écarts moyens respectivement de l'ordre, 3,95; 5,93; 8,62.

Les corrélations qui s'écartent le plus de l'expérience son loin de convenir à l'évaluation de la Température d'ébullition sont celle de et Riazi-Daubert 1 avec d'écart moyen de 66,70.

IV.7.2. Calcul de la Masse molaire

Différentes corrélations ont été utilisés pour estimer cette propriété afin de pouvoir choisir celles qui se rapprochent le plus des résultats fournis par la technique de la

chromatographie en phase gazeuse. Ces corrélations ainsi que les résultats obtenus pour les coupes pétrolières de type naphta issues du fractionnement de différentes huiles algériennes sont en annexe n°2.

Sur les graphes des figures (IV.9), (IV.10) nous avons représenté la comparaison entre la masse molaire corrélée et celle fournie par la technique chromatographique pris comme référence ainsi que les écarts moyen enregistrés pour chaque corrélation utilisée.

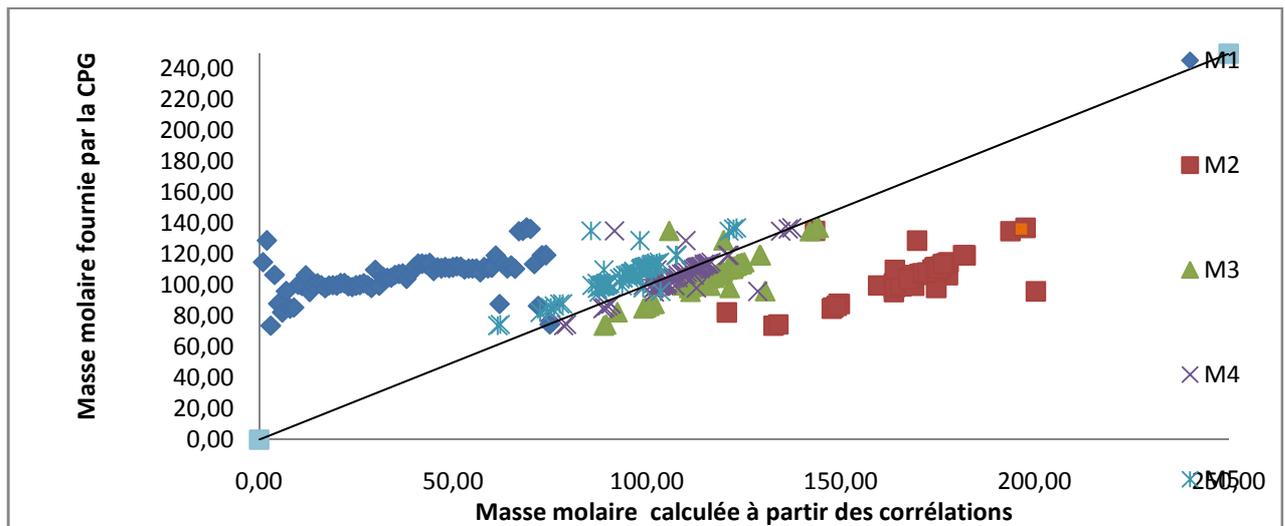


Figure IV.9: Comparaison entre la masse molaire calculée à partir des corrélations et celle fournie par la CPG

Avec :

M1 ,M2,M3,M4,M5 sont respectivement des corrélations d'ASPEN(1), ASPEN(2), API,RIAZI-DAUBERT(1), RIAZI-DAUBERT(2).

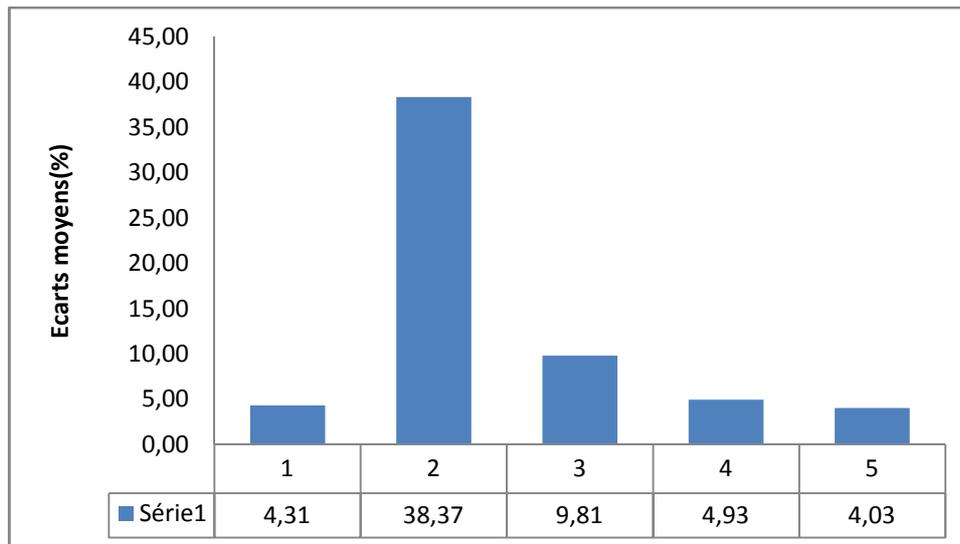


Figure IV.10: Représentation graphique des écarts moyens des corrélations de la masse molaire

Interprétation:

Au vue des différents résultats ci-dessus ,nous remarquons que les meilleures corrélation qui prédisent cette propriété sont celle de Riazi-Debert 2(M5), et Aspen1 (M1), Riazi-Debert1 (M4), avec des écarts qui ne dépassent pas les 6% . tout fois, nous recommandons celle qui ont donné les plus faible écarts à savoir que s'est corrélation avec des écarts moyens respectivement de l'ordre , 4.03, 4.31, 4.93.

Les corrélations qui s'écartent le plus de l'expérience son loin de convenir à l'évaluation de la masse molaire sont celle de API(M3), Aspen2 (M2), avec des écarts moyens de 9.81, 38.37.

Conclusion Générale :

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

L'utilisation au niveau du centre de recherche et de développement –SONATRACH de l'analyseur de type Agilent Technologie, a permis de déterminer avec une bonne précision la composition détaillée des fractions pétrolières de type naphta. La méthode utilisée présente l'avantage de faire référence à une norme.

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

Dans le cas de Température d'ébullition les méthodes de corrélation recommandées par Riazi-Daubert (1), n'est pas été en concordance avec les résultats obtenus par la CPG, et même pour ASPEN (2) dans le cas de la masse molaire.

En effet leur application aux fractions pétrolières issues de pétroles et condensas algériens, a présenté des écarts élevés notamment pour les naphènes et les paraffines.

Même l'utilisation des propriétés spécifiques qui permettent de discriminer entre les différentes familles, n'a pas amélioré la précision. Ceci est du au fait que ces propriétés sont pratiquement du même ordre de grandeur et ont révélé de plus une tendance paraffinique de ces coupes.

L'analyse chromatographique détaillée des différentes fractions pétrolières de type naphta a révélé une tendance paraffinique de ces dernières. Cette analyse a montré l'apport de la technique de la chromatographique en phase gazeuse dans la caractérisation de ce type de coupes.

Outre les avantages que présente cette technique tels que l'analyse fine et la faible précision à la totalité des propriétés physico-chimiques, permettant ainsi un gain de temps et une réduction des coûts.

Les nouvelles méthodes de calcul des propriétés à partir des données chromatographique élaborées dans un but de réduire le nombre de termes dans l'équation d'additivité ont données des écarts satisfaisants surtout dans le cas ou la fraction pétrolière est considéré constituée d'une quarantaine de pseudo composé. Au faite ces méthodes établies constituent un premier essai qui a permis d'établir la méthodologie à suivre pour l'élaboration de ce type de corrélations.

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

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

Références

et

Bibliographies

ANNEXES

Références et Bibliographies

- [1] <http://www.cnrtl.fr/lexicographie/prospection>
- [2] <https://www.google.fr/#q=prospection+p%C3%A9troli%C3%A8re>.
- [3] http://fr.wikipedia.org/wiki/Industrie_p%C3%A9troli%C3%A8re#Forage
- [4] <http://tpe-petrole.lo.gs/c-forage-et-exploitation-p29087>
- [5] X.Normand et A.Teil WIKIPEDIA, (<http://fr.wikipedia.org/wiki/p%C3%A9trole>)
- [6] <http://fr.wikipedia.org/wiki/p%C3%A9trole>
- [7] J.P.Wauquier « pétrole brut, produits pétroliers, schémas de fabrication » Tome1, ed Technip.1994.
- [8] P. Withier « le pétrole : raffinage et génie chimique », tome 1ed. Technip, 1972
- [9] http://fr.wikipedia.org/wiki/chromatographie_en_phase_gazeuse.
- [10] F. WINN: Pet. refiner 26(2)-157, 1957
- [11] livre de raffinage de pétrole et génie chimique
- [12] W.C. EDMESTER-BIK LEE: applied hydrocarbon thermodynamics vol 1, second edition by GULF publishing company, 1958
- [13] livre de raffinage de pétrole et génie chimique
- [14] ASPEN : projet réalisé par des chercheurs, MASSACHSSET- institut of technologie. MIT, BOSTON, 1977
- [15] American petroleum institute « technical data book »: procedure 2B113rd edition, 1980
- [16] M.R. RIAZI et T.E. DAUBERT: hydrocarbon processing –P.P-115-116, March, 1980
- [17] M.R. RIAZI et T.E. DAUBERT: molecular weight of heavy oil fractions estimated from viscosity, oil and gas journal, 110-112
- [18] B.I.LEE.M.G. KESLER: hydrocarbon process, 55-153, 1976
- [19] S.ECHITOUR : propriétés thermique tome 2- édition OPU, 1999

[20] W.L.Nelson, «Petroleum Refinery Engineering », Edition MC Graw Hill,(1958).

[21] valorisation d'un condenseur , rapport de stage , option raffinage ,INHC, 1998

[22]S.E. CHITOUR : séminaire ENP/CRD-SH/ les corrélations sur les propriétés physiques et les fluides pétrolières, 2000

[23]P.Wuithier, « le pétrole : raffinage et génie chimique », Édition Tec hip,Tomp1, Paris,(1972).

[24](<http://www.masterchimie1.u-psud.fr/Chromatoweb/AnalyseGC.html>).

[25]G.D.Hobson, “Modern Petroleum Technology”, Edition john wiley, part 2, NewYork (1992).

La base de données des Corps purs

Noms	densité	Teb	MM				
méthane	0,26	-161,500	16,043	Toluène	0,87	110,60	92,143
éthane	0,34	-88,60	30,07	1,1,2 triméthyl-cyclopentane	0,77	113,70	112,216
propane	0,50	-42,00	44,097	2,3 diméthyl-hexane	0,71	115,60	114,232
i-butane	0,56	-11,70	58,124	1c, 2c,4 triméthyl-cyclopentane	0,76	116,80	112,216
n-butane	0,58	-0,50	58,124	2méthyl,3ethyl-pentane	0,71	115,60	114,232
2,2-diméthyl propane	0,59	9,50	72,151	1c, 2tr, 3 triméthyl-cyclopentane	0,77	117,50	112,216
i-Pentane	0,62	27,80	72,151	2-méthyl-heptane	0,70	117,60	114,232
n-pentane	0,63	36,10	72,151	1tr,4 diméthyl-cyclohexane	0,76	119,40	112,216
CS2	1,40	45,00	80	4méthyl-heptane	0,70	117,70	114,232
2,2-Diméthyl-butane	0,65	49,70	86,178	3,4 diméthyl-hexane	0,72	117,70	114,232
Cyclopentane	0,75	49,30	70,135	1c,3-Diméthyl-cyclohexane	0,76	119,40	112,216
2,3-Diméthyl-butane	0,66	58,00	86,178	3 méthyl-heptane	0,71	118,90	114,232
2-Méthyl-pentane	0,65	60,30	86,178	3 ethyl-hexane	0,71	118,50	114,232
3-Méthyl-pentane	0,66	63,30	86,178	2,2,5 triméthyl-hexane	0,71	124,10	128,259
n-hexane	0,66	68,70	86,178	1,1 diméthyl-cyclohexane	0,78	119,60	112,216
4 methyl-cyclopentene	0,76	64,90	82,1	1,1 méthylethyl-cyclopentane	0,78	121,50	112,216
2,2-Diméthyl-pentane	0,67	79,20	100,205	3tr,ethylméthyl-cyclopentane	0,77	121,10	112,216
Méthyl-cyclopentane	0,75	71,80	84,162	3c-ethylméthylcyclopentane	0,77	121,10	112,216
2,4-Diméthyl-pentane	0,67	80,50	100,205	2tr-ethylméthyl-cyclopentane	0,77	121,20	112,216
2,2,3-Triméthyl-butane	0,69	80,90	100,205	2,2,4 triméthyl-hexane	0,74	99,20	128,295
Benzène	0,88	80,10	78,114	1tr,2 diméthyl-cyclohexane	0,78	123,40	112,216
3,3-Diméthyl-pentane	0,69	86,10	100,205	1c,2c,3-triméthyl-cyclopentane	0,78	123,00	112,216
Cyclohexane	0,78	80,70	84,162	1tr,3-diméthyl-cyclohexane	0,78	123,40	112,216
2-Méthyl-hexane	0,68	90,00	100,205	1c,4-diméthyl-cyclohexane	0,78	124,30	112,116
2,3-Diméthyl-pentane	0,70	89,80	100,205	n-octane	0,70	125,70	114,232
1,1-Diméthyl-cyclopentane	0,75	87,50	98,189	l2(C9)	0,73	126,00	128,259
3-Méthyl-hexane	0,69	91,80	100,205	i-propyl-cyclopentane	0,78	126,40	112,216
1-cis-3-Diméthyl-cyclopentane	0,74	90,80	98,189	2,4,4-triméthyl-hexane	0,74	126,60	128,259
1-trans-3-Diméthyl-cyclopentane	0,75	91,70	98,189	N4(C9)	0,78	126,00	126,2
3Ethyl-pentane	0,70	93,50	100,205	2,2,3,4-tetraméthyl-pentane	0,74	133,00	128,259
1-trans-2-Diméthyl-cyclopentane+	0,75	91,90	98,189	N5(C9)	0,78	133,00	126,2
2,2,4-triméthyl-pentane	0,69	99,20	114,232	N1(C8)	0,78	133,00	112,216
n-heptane	0,68	98,40	100,205	2,3,4triméthyl-hexane	0,74	139,10	128,259
1c,2 diméthyl-cyclopentane	0,73	99,50	98,189	N2(C8)	0,78	139,00	112,216
Méthyl-cyclohexane	0,77	100,90	98,189	2,3,5-triméthyl-hexane	0,72	131,40	128,259
1,1,3 triméthyl-cyclopentane	0,75	104,90	112,216	N3(C8)	0,78	139,00	112,216
2,2 diméthyl-hexane	0,70	106,80	114,232	2,2-Diméthyl-heptane	0,71	132,70	128,259
2,2,3 triméthyl-pentane	0,72	109,80	114,232	1c,2-diméthyl-cyclohexane	0,80	129,70	112,216
Ethyl-cyclopentane	0,77	103,50	98,189	2,4-Diméthyl-heptane	0,72	132,90	128,259
2,5-diméthyl-hexane	0,69	109,10	114,232	4,4-diméthyl-heptane	0,72	132,90	128,259
2,4-Diméthyl-hexane	0,70	109,40	114,232	Ethyl-cyclohexane	0,78	131,80	112,216
1cis 2tr- 4triméthylcyclo-pentane	0,76	116,70	112,216	N4(C8)	0,78	132,00	112,216
3,3-diméthyl-hexane	0,71	112,00	114,232	2,2,3-triméthyl-hexane	0,72	132,90	128,259
l1(C8)	0,72	113,50	114,232	2-méthyl-4-ethyl-hexane	0,72	134,00	128,259
2,3,3-triméthyl-pentane	0,73	114,80	114,232	2,6-diméthyl-heptane	0,71	135,20	128,259
1tr, 2c,3-triméthyl-cylopentane	0,77	110,40	112,216	1,1,3-triméthyl-cyclohexane	0,79	146,60	126,243
2,3,4-triméthyl-pentane	0,72	113,50	114,232	n-propyl-cyclopentane	0,78	131,00	112,216
Toluène*	0,87	110,60	92,143	1cis,3-cis,5-triméthylcyclohexane	0,77	138,40	126,243
3 méthyl, 3ethyl-pentane	0,71	115,60	114,232	N6(C9)	0,78	138,00	126,2
				3,3-diméthyl-heptane	0,73	137,00	128,259
				2,5-diméthyl-heptane	0,72	136,00	128,259

I11(C10)	0,73	152,00	142,286
i-propyl-cyclohexane	0,80	154,80	126,243
I12 (C10)	0,73	154,00	142,286
2,2-diméthyl-octane	0,72	156,90	142,286
2,4-diméthyl-octane	0,73	155,90	142,286
N28 (C9)	0,79	155,00	126,243
N29 (C9)	0,79	155,00	126,243
2,6-diméthyl-octane	0,73	160,40	142,286
2,5-diméthyl-octane	0,73	158,50	142,286
n-butylcyclopentane	0,78	156,60	126,243
I13	0,73	156,00	142,286
N30	0,80	156,00	140,27
I14	0,73	156,00	142,286
3,3-diméthyl-octane	0,74	161,20	142,286
N31	0,80	161,00	140,27
n-propylbenzène	0,86	159,20	120,195
3,6-diméthyl-octane	0,74	160,80	142,286
3-méthyl,5ethyl-heptane	0,73	158,20	142,286
N32(C10)	0,80	158,00	140,27
1,3-méthylethyl-benzène	0,86	161,30	120,195
1,4-méthyl-benzène	0,86	162,00	120,195
N33(C10)	0,80	162,00	140,27
1,3,5-triméthyl-benzène	0,87	164,70	120,195
2,3-diméthyl-octane	0,74	164,30	142,286
I15 (C10)	0,74	164,00	142,286
N34 (C10)	0,80	164,00	140,27
I16	0,74	164,00	142,286
5-méthyl-nonane	0,73	165,50	142,286
I17(C10)	0,74	165,00	142,286
1,2-méthyl-Ethyl benzène	0,88	165,20	120,195
Non Identifié	0,74	165,00	142,286
2 méthyl-nonane	0,73	167,00	142,286
3-ethyl-octane	0,74	166,50	142,286
N35	0,80	166,00	140,27
3-méthyl-nonane	0,73	167,80	142,286
N36 (C10)	0,80	167,00	140,27
I18 (C10)	0,74	167,00	142,286
I19 (C10)	0,74	167,00	142,286
1,2,4-triméthyl-benzène	0,88	169,40	120,195
I20 (C10)	0,74	169,00	142,286
i-butyl-cyclohexane	0,80	171,30	140,27
I21 (C10)	0,74	171,00	142,286
I22 (C10)	0,74	171,00	142,286
I23 (C10)	0,80	171,00	142,286
N37 (C10)	0,80	171,00	140,27
1tr,méthyl,2-n-propyl-cyclohexane	0,80	171,00	140,27
I24 (C10)	0,74	171,00	142,286
iso-butyl-benzène	0,85	172,80	143,222
I25 (C10)	0,74	172,00	142,286
sec-butyl-benzène	0,86	173,30	134,222
n-décane	0,73	174,20	142,286

I26 (C11)	0,74	174,00	156,313
N38 (C10)	0,80	174,00	140,26
1,2,3-triméthyl-benzène	0,89	176,10	120,195
1,3-méthyl-isopropyl-benzène	0,86	175,10	143,222
N39 (C11)	0,80	175,00	154,29
1,4-méthyl-i-propyl-benzène	0,86	177,10	134,222
I27 (C11)	0,74	177,00	156,313
I28 (C11)	0,74	177,00	156,313
I29 (C11)	0,74	177,00	156,313
2-3-dihydroindene	0,96	177,90	118,179
sec-butyl-cyclohexane	0,81	179,30	140,27
I30 (C11)	0,74	179,00	156,313
1,2-méthyl-i-propyl-benzène	0,88	178,20	134,222
3-ethyl-nonane	0,74	178,00	156,313
N40 (C11)	0,80	178,00	154,29
I31 (C11)	0,74	178,00	156,313
I32 5C11)	0,80	178,00	154,29
1,3-diethyl-benzène	0,86	181,10	134,222
1,3-méthyl-n-propyl-benzène	0,86	182,00	134,222
I33 (C11)	0,74	182,00	156,313
1,4-diethyl-benzène	0,86	183,80	134,222
1,4-méthyl-n-propyl-benzène	0,86	183,40	134,222
n-butylbenzene	0,86	183,30	134,222
1,3-diméthyl-5-ethyl-benzène	0,88	183,60	134,222
1,2-diethyl-benzène	0,88	183,50	134,222
I34 (C11)	0,74	183,00	156,313
tr-decahydro-naphtalene	0,80	187,20	154,29
N41 (C11)	0,80	187,00	154,29
1,2-méthyl-n-propyl-benzène	0,87	185,00	134,222
	0,74	183,00	156,313
I35 (C11)	0,74	185,00	156,313
I36 (C11)	0,74	185,00	156,313
I37 (C11)	0,74	185,00	156,313
I38 (C11)	0,74	185,00	156,313
1,4,diméthyl-2-ethyl-benzène	0,88	186,90	134,222
A3 (C10)	0,86	186,00	134,222
1,3-diméthyl-4-ethyl-benzène	0,86	188,20	134,222
I39 (C11)	0,74	188,00	156,313
I40 (C11)	0,74	188,00	156,313
1,2-diméthyl-4-ethyl-benzène	0,87	189,50	134,222
I41 (C11)	0,74	189,00	156,313
1,3-diméthyl,2-ethyl-benzène	0,89	190,10	134,222
I42 (C11)	0,74	190,00	156,313
I43 (C11)	0,74	190,00	156,313
1,4-méthyl-t-butyl-benzène	0,85	192,00	148,24
1,2-diméthyl-3-ethyl-benzène	0,89	194,00	134,222
1,2ethyl-i-propyl-benzène	0,89	194,00	148,24
n-undécane	0,74	195,90	156,313
1,4-ethyl-i-propyl-benzène	0,89	195,00	148,24
1,2,4,5-tetraméthyl-benzène	0,89	196,00	134,222

1,2-méthyl-n-butyl-benzène	0,89	199,00	148,24
1,2,3,5-tetraméthyl-benzène	0,89	198,00	143,222
1,2-méthyl-t-butyl-benzène	0,89	198,00	148,24
5-méthylindan	0,89	198,00	132,2
I43 (C12)	0,75	216,30	170,34
4-méthylindan	0,89	198,00	132,2
1,2-ethyl-n-propyl-benzène	0,89	187,00	148,24
2-méthylindan	0,90	187,00	132,2
1,3-méthyl-n-butyl-benzène	0,89	199,00	148,24
1,3-di-i-propyl-benzène	0,89	203,20	162,272
s-pentyl-benzène	0,89	205,00	148,24
n-pentylbenzene	0,89	205,40	148,24
1tr-M-2-(4-MP)-cyclopentane	0,80	205,00	168,32
1,2-di-i-propyl-benzène	0,89	204,00	162,272
1,4-di-i-propyl-benzène	0,89	210,30	162,272
tetrahydro-naphthalene	0,97	207,60	132,206
naphthalene	1,03	218,00	128,174
1-tr-butyl-3,5-diméthyl-benzène	0,89	218,00	162,272
1,4-ethyl-tr-butyl-benzène	0,89	218,00	162,272
I45 (C12)	0,75	216,30	170,3
I46 (C12)	0,75	216,30	170,3
I47 (C12)	0,75	216,30	170,3
I48 (C12)	0,75	216,30	170,3
1,3-di-n-propyl-benzène	0,89	216,00	162,272
A5 (C12)	0,89	216,00	162,272
A6 (C12)	0,89	213,00	126,272
n-dodécane	0,75	216,30	170,34
1,3,5-triethyl-benzène	0,89	216,00	162,272
1,2,4-tri ethyl-benzène	0,89	217,50	162,272
1,4-méthyl-n-pentyl-benzène	0,89	217,00	162,272
n-hexyl-benzène	0,89	217,00	162,272
I49	0,76	235,40	184,37
1,2,3,4,5-pentaméthyl-benzène	1,00	232,00	148,24
2-méthyl-naphthalene	1,02	241,10	143,17
1-méthyl-naphthalene	1,02	244,60	143,17
n-tridécane	0,76	235,40	184,37
n-tétradécane	0,76	253,40	198

Annexe 2 : Les résultats des corrélations de la Masse Molaire ainsi que leur écart avec ceux de l'expérience.

fraction pétrolière	MEXP(g/Mol)	Aspen "1" (°R)		Aspen "2" (°K)		API (°R)		Riazi-Daubert "1" (°R)		Riazi-Daubert "2" (°R)	
		M1	E1	M2	E2	M3	E3	M4	E4	M5	E5
1*25	114,92	106,87	7,01	177,81	59,72	125,08	17,05	116,56	9,07	103,21	3,42
1*26	128,89	104,12	19,22	169,68	50,01	119,76	15,02	110,01	5,65	98,17	5,72
2*25	73,77	85,09	15,35	132,66	69,90	88,91	4,49	78,49	7,76	61,54	27,68
2*26	106,69	103,07	3,40	172,09	64,24	118,80	15,27	110,07	6,80	96,16	6,70
3*13	87,98	93,27	6,01	149,39	69,28	101,95	9,31	90,74	2,71	78,27	16,08
4*14	82,40	89,98	9,19	120,61	63,18	92,41	2,71	74,94	16,71	72,48	19,45
4*15	96,05	108,04	12,48	200,28	65,21	130,47	20,77	128,59	19,02	103,55	4,15
4*16	84,91	91,31	7,53	147,69	70,39	99,12	8,56	88,66	2,90	74,11	18,83
4*17	85,66	91,78	7,15	148,04	70,08	99,80	8,74	89,10	2,92	75,17	18,10
4*21	100,34	99,65	0,69	165,02	68,18	112,93	13,33	103,53	3,90	89,84	9,84
4*22	99,54	99,33	0,21	165,57	69,05	112,59	13,35	103,52	4,22	89,15	10,25
4*23	106,55	102,49	3,81	177,62	68,73	118,92	16,03	112,20	9,48	94,50	7,79
4*24	95,67	98,53	2,99	163,69	67,66	111,21	12,86	101,92	3,44	87,69	11,00
5*1	100,24	99,12	1,11	167,43	68,71	112,60	13,60	104,26	5,18	88,52	10,70
5*2	101,27	99,60	1,65	168,76	68,02	113,47	13,93	105,32	5,74	89,38	10,26
5*3	100,12	99,04	1,08	167,53	68,84	112,51	13,59	104,24	5,25	88,33	10,82
5*4	98,11	98,30	0,20	163,67	69,76	110,89	12,80	101,72	3,47	87,22	11,28
5*5	99,82	97,43	2,39	159,67	67,35	109,07	11,94	99,03	1,65	85,81	11,93
5*6	100,05	99,30	0,75	165,52	68,53	112,54	13,33	103,47	4,20	89,10	10,27
5*7	99,81	99,22	0,59	165,34	68,72	112,41	13,29	103,31	4,12	88,96	10,35
5*8	101,23	98,27	2,92	163,71	66,90	110,85	12,80	101,71	3,50	87,14	11,32
5*9	101,24	100,00	1,22	167,15	67,77	113,77	13,77	104,87	4,87	90,39	9,61
5*10	99,37	98,91	0,47	165,50	69,17	112,00	13,24	103,12	4,26	88,28	10,74
5*11	98,79	98,64	0,15	164,01	69,43	111,40	12,94	102,17	3,57	87,89	10,90
5*12	99,81	99,17	0,64	165,94	68,84	112,44	13,37	103,56	4,43	88,80	10,46
5*18	100,22	99,34	0,87	168,45	68,96	113,07	13,81	104,95	5,64	88,86	10,55
5*19	101,27	99,74	1,52	166,28	67,54	113,26	13,56	104,22	4,49	89,92	9,84
5*20	100,12	99,29	0,83	165,36	68,43	112,50	13,31	103,38	4,12	89,09	10,27
6*14	98,28	104,60	6,43	174,60	61,20	121,36	16,02	112,75	7,80	99,01	5,34
6*15	110,01	99,13	9,89	163,95	62,30	112,05	13,03	102,55	3,46	88,88	10,33
6*16	99,61	101,68	2,08	168,94	65,60	116,36	14,43	107,26	5,49	93,62	7,93
6*17	104,92	101,75	3,02	168,78	64,97	116,42	14,42	107,25	5,41	93,76	7,86
6*21	104,88	101,78	2,95	167,55	64,79	116,24	14,20	106,71	4,84	93,87	7,77
6*22	104,80	102,59	2,11	168,56	64,65	117,50	14,54	107,95	5,23	95,36	7,04
6*23	106,73	102,49	3,97	168,91	63,57	117,44	14,59	108,02	5,40	95,17	7,14
6*24	107,33	102,81	4,21	170,22	63,36	118,12	14,89	108,95	5,97	95,74	6,88
7*14	107,79	103,08	4,37	170,88	63,15	118,60	15,06	109,52	6,25	96,23	6,65

7*15	104,09	101,33	2,66	167,51	65,39	115,62	14,11	106,25	4,86	93,00	8,22
7*16	107,63	102,92	4,38	171,25	63,32	118,45	15,09	109,53	6,43	95,91	6,81
7*17	111,66	105,22	5,77	175,59	61,35	122,39	16,32	113,84	8,19	100,16	4,81
7*21	113,83	106,48	6,46	177,31	60,31	124,45	16,88	115,93	8,87	102,50	3,74
7*22	113,83	106,46	6,47	176,81	60,23	124,33	16,79	115,68	8,66	102,47	3,75
7*23	113,77	106,50	6,39	176,68	60,25	124,36	16,77	115,66	8,60	102,54	3,72
7*24	114,26	106,47	6,81	177,30	60,02	124,45	16,88	115,92	8,87	102,49	3,74
8*13	109,21	103,35	5,37	174,31	62,69	119,59	15,71	111,39	7,78	96,60	6,53
9*1	111,68	104,97	6,00	174,25	61,08	121,81	16,03	112,97	7,62	99,73	5,00
9*2	110,95	104,43	5,88	174,32	61,54	121,08	15,94	112,46	7,69	98,70	5,49
9*3	111,59	104,79	6,09	174,93	61,23	121,68	16,12	113,10	7,93	99,37	5,18
9*4	110,98	104,60	5,75	174,60	61,59	121,36	16,02	112,75	7,80	99,01	5,34
9*5	111,57	104,89	5,98	175,10	61,29	121,86	16,17	113,28	8,00	99,56	5,09
9*6	112,26	105,29	6,21	175,96	61,00	122,56	16,41	114,08	8,35	100,28	4,75
9*7	112,01	105,09	6,18	175,38	61,05	122,17	16,26	113,61	8,11	99,91	4,92
9*8	110,21	104,24	5,42	173,68	61,95	120,69	15,79	111,97	7,42	98,35	5,65
9*9	110,81	104,48	5,71	174,34	61,65	121,15	15,95	112,52	7,69	98,80	5,44
9*10	110,78	104,41	5,75	175,46	61,85	121,26	16,14	112,97	8,20	98,62	5,55
9*11	110,90	104,59	5,69	174,25	61,59	121,28	15,96	112,59	7,64	99,01	5,34
9*12	108,32	103,27	4,66	172,33	63,02	119,13	15,35	110,38	6,89	96,54	6,51
9*18	111,86	104,97	6,16	174,59	61,01	121,87	16,10	113,13	7,77	99,72	5,00
9*19	110,96	104,50	5,82	174,59	61,59	121,22	16,00	112,65	7,80	98,82	5,43
9*20	111,32	104,74	5,91	174,57	61,36	121,54	16,05	112,88	7,78	99,27	5,22
10*25	119,35	109,28	8,44	182,19	58,01	129,30	18,32	121,13	10,84	107,68	1,46
10*26	87,87	92,95	5,78	149,71	69,80	101,59	9,29	90,69	2,43	77,53	16,59
11*14	113,64	106,14	6,60	176,76	60,30	123,88	16,71	115,32	8,65	101,87	4,02
11*15	110,85	104,90	5,37	174,51	61,71	121,75	16,07	113,02	7,74	99,58	5,07
11*16	112,59	105,67	6,15	176,44	60,90	123,17	16,57	114,69	8,54	100,99	4,42
11*17	110,60	105,16	4,92	175,18	62,04	122,23	16,24	113,58	8,02	100,05	4,85
11*21	135,03	116,57	13,67	193,72	52,90	142,04	21,85	134,51	15,39	121,20	3,97
11*22	135,26	97,40	27,99	143,34	40,37	105,76	8,58	91,61	5,95	85,61	12,11
11*23	137,22	117,50	14,37	197,66	52,64	144,27	22,79	137,37	16,91	123,11	4,77
11*24	136,40	117,12	14,14	196,59	52,78	143,48	22,51	136,45	16,50	122,36	4,48
12*17	113,73	105,82	6,96	176,30	60,12	123,35	16,57	114,78	8,47	101,28	4,29
13*25	86,62	92,27	6,52	148,93	70,07	100,58	9,00	89,86	2,61	76,14	17,49
13*26	119,51	109,28	8,56	182,01	57,89	129,26	18,28	121,05	10,77	107,68	1,47
14*25	119,40	109,20	8,54	181,55	57,87	129,06	18,18	120,76	10,58	107,53	1,54
14*26	74,63	85,44	14,49	133,88	70,35	89,52	4,77	79,24	7,26	62,16	27,25
	Emoy (%)		4,31		38,37		9,81		4,93		4,03
	Emin (%)		0,15		8,3		2,71		1,65		1,46
	Emax (%)		27,99		96,48		22,79		19,02		27,68

Annexe 1 : Les résultats des corrélations de la Température d'ébullition ainsi que leur écart avec ceux de l'expérience

Fractions Pétrolières	Teb EXP(°C)	Teb (°F)	Teb(°K)	Teb(°R)	Coll-Yarborough (°F)			Riazi-Daubert "1" (°R)			Riazi-Daubert "2" (°R)			Riazi-Daubert "3" (°R)		
					T1	T1	E1	T2	E2	T3	E3	T4	E4			
1*25	128,02	262,44	401,02	721,84	283,04	730,20	8,36	700,81	21,03	711,14	10,70	717,72	4,55			
1*26	117,86	244,15	390,86	703,55	283,03	700,02	3,53	698,22	5,33	699,32	4,23	699,43	4,21			
2*25	39,06	102,31	312,06	561,71	283,04	558,20	3,51	400,44	161,27	555,25	6,46	621,35	4,24			
2*26	113,89	237,00	386,89	696,40	283,04	691,03	5,37	501,23	195,17	686,25	10,15	612,47	4,03			
3*13	74,89	166,80	347,89	626,20	283,04	628,11	1,91	598,31	27,89	621,44	4,76	623,88	4,17			
4*14	60,86	141,55	333,86	600,95	283,06	599,08	1,87	547,11	53,84	605,22	4,27	684,55	83,60			
4*15	132,27	270,09	405,27	729,49	283,03	725,14	4,35	603,22	126,27	720,12	9,37	600,12	129,37			
4*16	66,59	151,86	339,59	611,26	283,04	608,28	2,98	567,23	44,03	605,22	6,04	613,21	1,95			
4*17	68,62	155,52	341,62	614,92	283,04	611,07	3,85	578,65	36,27	607,44	7,48	620,01	5,09			
4*21	100,71	213,28	373,71	672,68	283,04	670,70	1,98	422,14	250,54	668,87	3,81	670,14	2,54			
4*22	99,46	211,03	372,46	670,43	283,04	669,87	0,56	630,21	40,22	665,22	5,21	671,47	1,04			
4*23	91,83	197,29	364,83	656,69	283,04	654,65	2,04	566,33	90,36	650,88	5,81	652,57	4,12			
4*24	96,33	205,39	369,33	664,79	283,04	663,44	1,35	621,35	43,44	661,22	3,57	660,67	4,12			
5*1	98,66	209,59	371,66	668,99	283,03	667,08	1,91	612,47	56,52	661,27	7,72	664,87	4,12			
5*2	100,54	212,97	373,54	672,37	283,03	670,35	2,02	623,88	48,49	668,98	3,39	699,22	26,85			
5*3	98,34	209,01	371,34	668,41	283,03	670,01	1,60	684,55	16,14	666,32	2,09	684,95	16,54			
5*4	95,42	203,76	368,42	663,16	283,04	660,32	2,84	600,12	63,04	660,78	2,38	700,01	36,85			
5*5	91,93	197,47	364,93	656,87	283,04	654,71	2,16	613,21	43,66	650,97	5,90	698,88	42,01			
5*6	99,35	210,83	372,35	670,23	283,04	669,11	1,12	620,01	50,22	658,22	12,01	607,13	63,10			
5*7	99,05	210,29	372,05	669,69	283,04	668,46	1,23	544,97	124,72	669,02	0,67	666,01	3,68			
5*8	95,29	203,52	368,29	662,92	283,04	660,05	2,87	420,13	242,79	652,45	10,47	659,32	3,60			
5*9	102,11	215,80	375,11	675,20	283,04	673,18	2,02	540,97	134,23	670,21	4,99	672,14	3,06			
5*10	97,80	208,04	370,80	667,44	283,04	665,32	2,12	614,32	53,12	660,88	6,56	664,57	2,87			
5*11	96,76	206,17	369,76	665,57	283,04	662,02	3,55	400,02	265,55	663,77	1,80	662,33	3,24			
5*12	98,86	209,95	371,86	669,35	283,04	665,14	4,21	540,77	128,58	665,14	4,21	664,01	5,34			
5*18	99,53	211,15	372,53	670,55	283,03	668,23	2,32	612,46	58,09	668,33	2,22	668,54	2,01			
5*19	101,06	213,91	374,06	673,31	283,04	670,14	3,17	611,47	61,84	670,44	2,87	670,14	3,17			
5*20	99,31	210,76	372,31	670,16	283,04	668,52	1,64	574,77	95,39	656,88	13,28	671,57	1,41			
6*14	101,58	214,84	374,58	674,24	283,03	672,16	2,08	580,12	94,12	655,54	18,70	672,87	1,37			
6*15	98,67	209,61	371,67	669,01	283,04	662,34	6,67	633,54	35,47	659,88	9,13	661,21	7,80			
6*16	108,61	227,50	381,61	686,90	283,04	685,10	1,80	560,78	126,12	680,22	6,68	685,87	1,03			
6*17	108,86	227,95	381,86	687,35	283,04	670,21	17,14	411,24	276,11	680,54	6,81	686,11	1,24			
6*21	108,99	228,18	381,99	687,58	283,04	685,69	1,89	640,19	47,39	679,87	7,71	686,58	1,00			
6*22	112,06	233,71	385,06	693,11	283,04	688,12	4,99	611,33	81,78	690,22	2,89	691,20	1,91			
6*23	111,69	233,04	384,69	692,44	283,04	691,01	1,43	530,12	162,32	687,87	4,57	690,11	2,33			
6*24	112,92	235,26	385,92	694,66	283,04	692,18	2,48	644,28	50,38	688,77	5,89	695,88	1,22			
7*14	113,93	237,07	386,93	696,47	283,04	701,25	4,78	611,12	85,35	686,55	9,92	695,24	1,23			
7*15	107,24	225,03	380,24	684,43	283,04	690,22	5,79	622,78	61,65	678,78	5,65	688,21	3,78			
7*16	113,32	235,98	386,32	695,38	283,04	693,88	1,50	602,32	93,06	690,24	5,14	694,22	1,16			

7*17	121,95	251,51	394,95	710,91	283,04	708,55	2,36	680,12	30,79	703,28	7,63	711,02	0,11
7*21	126,60	259,88	399,60	719,28	283,04	720,16	0,88	655,23	64,05	713,87	5,41	716,45	2,83
7*22	126,54	259,77	399,54	719,17	283,04	735,21	16,04	620,14	99,03	713,25	5,92	730,12	10,95
7*23	126,68	260,02	399,68	719,42	283,04	718,53	0,89	695,23	24,19	711,22	8,20	718,28	1,14
7*24	126,59	259,86	399,59	719,26	283,04	715,45	3,81	677,74	41,52	718,62	0,64	715,02	4,24
8*13	114,96	238,93	387,96	698,33	283,03	711,25	12,92	587,22	111,11	693,23	5,10	697,32	1,01
9*1	121,05	249,89	394,05	709,29	283,04	706,33	2,96	677,25	32,04	700,28	9,01	706,13	3,16
9*2	119,02	246,24	392,02	705,64	283,04	700,11	5,53	644,28	61,36	699,02	6,62	710,12	4,48
9*3	120,36	248,65	393,36	708,05	283,04	716,25	8,20	690,12	17,93	700,07	7,98	709,98	1,93
9*4	119,64	247,35	392,64	706,75	283,04	699,33	7,42	647,87	58,88	701,54	5,21	711,14	4,39
9*5	120,75	249,35	393,75	708,75	283,04	704,25	4,50	633,32	75,43	706,65	2,10	706,25	2,50
9*6	122,21	251,98	395,21	711,38	283,04	708,69	2,69	690,29	21,09	704,14	7,24	710,04	1,34
9*7	121,46	250,63	394,46	710,03	283,04	705,28	4,75	688,47	21,56	703,21	6,82	707,08	2,95
9*8	118,29	244,92	391,29	704,32	283,04	701,05	3,27	699,22	5,10	698,65	5,67	703,22	1,10
9*9	119,22	246,60	392,22	706,00	283,04	711,45	5,45	684,95	21,05	699,02	6,98	705,25	0,75
9*10	118,94	246,09	391,94	705,49	283,04	703,08	2,41	700,01	5,48	698,47	7,02	720,88	15,39
9*11	119,62	247,32	392,62	706,72	283,04	705,21	1,51	698,88	7,84	701,48	5,24	711,01	4,29
9*12	114,66	238,39	387,66	697,79	283,04	690,35	7,44	540,22	157,57	690,24	7,55	694,77	3,02
9*18	121,05	249,89	394,05	709,29	283,04	702,18	7,11	688,25	21,04	706,22	3,07	703,22	6,07
9*19	119,28	246,70	392,28	706,10	283,04	703,06	3,04	677,67	28,43	702,32	3,78	705,24	0,86
9*20	120,16	248,29	393,16	707,69	283,04	710,58	2,89	690,28	17,41	703,45	4,24	737,88	30,19
10*25	136,75	278,15	409,75	737,55	283,04	730,29	7,26	711,21	26,34	720,14	17,41	735,31	2,24
10*26	73,55	164,39	346,55	623,79	283,04	620,55	3,24	588,27	35,52	620,21	3,58	622,54	1,25
11*14	125,35	257,63	398,35	717,03	283,04	715,44	1,59	712,66	4,37	713,55	3,48	714,05	2,98
11*15	120,77	249,39	393,77	708,79	283,04	706,22	2,57	674,77	34,02	704,18	4,61	714,29	5,50
11*16	123,62	254,52	396,62	713,92	283,04	720,18	6,26	688,11	25,81	710,44	3,48	711,08	2,84
11*17	121,72	251,10	394,72	710,50	283,04	702,63	7,87	711,22	0,75	705,28	5,22	709,66	0,84
11*21	161,94	323,49	434,94	782,89	283,04	780,22	2,67	755,24	27,65	776,65	6,24	780,81	2,08
11*22	162,37	324,27	435,37	783,67	283,03	781,12	2,55	720,14	63,53	780,12	3,55	776,15	7,52
11*23	165,05	329,09	438,05	788,49	283,03	780,03	8,46	733,66	54,83	787,85	0,64	790,11	1,62
11*24	163,78	326,80	436,78	786,20	283,03	784,25	1,95	722,02	64,18	778,99	7,21	785,67	0,53
12*17	124,18	255,52	397,18	714,92	283,04	711,55	3,37	668,39	46,53	714,21	0,71	712,58	2,34
13*25	70,69	159,24	343,69	618,64	283,04	614,74	3,90	616,55	2,09	613,54	5,10	620,39	1,75
13*26	136,75	278,15	409,75	737,55	283,04	735,67	1,88	714,32	23,23	730,21	7,34	731,15	6,40
14*25	136,47	277,65	409,47	737,05	283,04	730,02	7,03	722,55	14,50	730,28	6,77	730,11	6,94
14*26	40,68	105,22	313,68	564,62	283,04	561,84	2,78	560,22	4,40	561,87	2,75	560,25	4,37
	E moy (%)						3,95		66,70		5,93		8,62
	E min (%)						0,56		0,75		0,64		0,11
	E max (%)						17,14		265,55		18,70		129,37

ANNEXE 1

ANNEXE 2