

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

**ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE**

Mémoire de Master
en Génie Chimique

Thème

**Validation de la méthode TBP de classification des pétroles bruts
Application à un pétrole de faible densité**

Dirigé par :

Mme S. HADDOUM
Mme K. IBELAIDENE

Présenté par :

Ammar CHETTIBI

Soutenu le 13 juin 2015, devant le jury composé de :

Mme F. SOUABI	Professeur (E.N.P)	Présidente
Mme A.MEFTI	Maître de conférences (E.N.P)	Examinatrice
Mlle F.KIES	Maître de conférences (E.N.P)	Examinatrice
Mme S. HADDOUM	Maître Assistante (E.N.P)	Promotrice
Mme K.IBELAIDENE	SH/ DTD	Promotrice

Promotion Juin 2015

10, Avenue Hassen Badi BP 182 El-Harrach- Alger
Tél: 213 21 52 53 01 _ Fax: 213 21 52 29 73.

الملخص

الهدف الرئيسي من هذا البحث هو التحقق والتثبت من مبدأ تصنيف الزيوت الخام بالاستعمال طريقة جديدة التي وصلنا اليها في مذكرة التخرج. تعتمد هذه الطريقة على استخدام قانون توزيع غاما. في الأول سوف نقوم بتقديم عرض شامل لاختيار النفط الخام لتطبيق طريقة تقوم أساسا على الأصل، والخصائص الفيزيائية والكيميائية وخاصة تلك المتعلقة بتقطير البترول. النفط المختار له كثافة منخفضة ينتج في أستراليا تحت اسم القوزاق. سيتم تصنيف هذا الزيت بالطرق التقليدية ثم بتطبيق الطريقة الجديدة غاما. ويرد هذا التصنيف في رسم تخطيطي بيتا بدلالة ألفا. هذا الزوج (α , β) يتحدد من تقطير النفط.

كلمات: النفط، والتصنيف، تقطير، توزيع غاما، والمصادقة.

Résumé

Ce travail de recherche a pour principal objectif, la vérification et la validation du principe de classification des pétroles bruts par la nouvelle méthode mise en œuvre dans le Projet de Fin d'Etude intitulé « **Modélisation de la propriété TBP des pétroles bruts de classes légère, moyenne et lourde** » réalisé par A. CHETTIBI et A. BENDELLALI. Cette méthode est basée sur l'utilisation de la loi Gamma distribution. Tout d'abord nous avons présenté une synthèse bibliographique pour le choix du pétrole pour application de la méthode principalement basée sur l'origine, les propriétés physico-chimiques et plus particulièrement la propriété TBP. Le pétrole choisi est un pétrole de faible densité, produit en Australie, sous le nom de Cossack. Ce pétrole a fait l'objet d'une classification par les méthodes classiques existantes puis, par application de la nouvelle méthode Gamma. Cette classification est présentée par un diagramme de $\beta = f(\alpha)$. Ce couple (β , α) est déterminé à partir de la distillation TBP du pétrole.

Les zones de traçage réalisées dans Projet de Fin d'Etude ont été validées par la classification du brut étudié.

Mots clés : Pétrole, classification, TBP, loi Gamma, validation.

Abstract

This work has as main objective, verification and validation of the principle of classification of crude oils by the new method used by our project. This method is based on the use of the Gamma distribution law. First, we exposed a literature review for the choice of oil for application of the method known mainly based in the Origin, the physico-chemical properties and especially the TBP property. The selected oil, which is a low-density oil, is produced in Australia under the name of Cossack. This oil has been classified by existing conventional methods and by application of the new method Gamma. This classification is presented in a diagram of $\beta = f(\alpha)$. This pair (β , α) is determined from the TBP distillation of petroleum.

Tracing zones formed in the PFE have been validated by the classification of crude oil studied.

Keywords: Oil, classification, TBP, gamma distribution, validation.

REMERCIEMENTS

Je remercie le Dieu le tout Miséricordieux pour ses grâces à notre endroit, qui m'ont fortifié dans la persévérance pour mener à bien ce modeste travail.

Ma gratitude et chaleureux remerciements vont tout d'abord à mes parents, pour m'avoir soutenu durant toute ma période universitaire sans oublier toute ma famille qui m'a encouragé pour arriver à ce stade.

*Au terme de ce projet je tiens à remercier en premier lieu mes deux promotrices : Mmes **S. HADDOUM** et **K. IBELAJDENE**, pour leur aide, leur soutien et leur encouragement, les conseils, et pour les nombreuses discussions scientifiques que nous avons partagées.*

*Mes remerciements s'adressent également à Mme **F. SOUJHI**, professeur au département de génie chimique, qui nous fait l'honneur de présider ce jury, Mme **A. MEFTI** et Mme **F. KIES** Maîtres de Conférences au Département du Génie Chimique, d'avoir accepté d'examiner et d'évaluer ce modeste travail.*

Merci à l'ensemble des enseignants de l'Ecole Nationale Polytechnique et spécialement à ceux du département de Génie Chimique, pour leurs enseignements et leurs encadrements, tout au long de notre cursus.

Je tiens aussi à remercier l'ensemble des enseignants de l'Ecole préparatoire aux sciences et techniques – Annaba, pour leurs enseignements et leurs encadrements durant les années préparatoires.

Enfin, je tiens à remercier toutes les personnes qui de près ou de loin participé à la réalisation de ce travail, qu'ils trouvent ici ma profonde reconnaissance.

DEDICACES

« Quand il y a le souci de réaliser un dessein
Tout devient facile pour arriver à nos fins
Quand il y a la soif d'apprendre
Tout vient à point à qui sait attendre »

Je dédie ce travail à ...

A ma très chère mère Khedoudja

Affable, honorable, aimable, tu représentes pour moi le symbole de la bonté par :
Excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de
m'encourager et de prier pour moi.

Aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que tu mérites, pour tous
les sacrifices que tu n'as cessé de me donner depuis ma naissance, durant mon enfance et
même à l'âge adulte.

Je te dédie ce travail en témoignage de mon profond amour. Puisse Dieu, le tout puissant, te
préserver et t'accorder santé, longue vie et bonheur.

A mon très cher père Ahmed

Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai
toujours eu pour toi. Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon
éducation et ma formation.

A mes très chers frères Mohammed, Sefiane, Brahim et Said

Mes frères qui sont très chers à mon cœur, les mots ne suffisent guère pour exprimer
l'attachement, l'amour et l'affection que je porte pour vous.

Je vous dédie ce travail avec tous mes vœux de bonheur, de santé et de réussite.

A mes très chers sœurs Fatima et Siham

Mes sœurs qui me sont aussi chères que ma mère, les mots ne suffisent guère pour exprimer
l'attachement, l'amour et l'affection que je porte pour vous.

Je vous dédie ce travail avec tous mes vœux de bonheur, de santé et de réussite.

A mes neveux et nièces ; Sara, Soumia, Zakaria et Roumaysa

Mes chères neveux et nièces présents dans tous mes moments par leur soutien moral et
leurs belles surprises sucrées. Je vous souhaite un avenir plein de joie, de bonheur, de réus-
site et de sérénité.

A ma tante Sakina

A toute ma famille

A la mémoire de mama Sasia

A mes meilleurs amis : Bilel, Chems Eddine, Mohammed, Abd Malek, Morad, Kalbo, Ni-
no....

A tous ceux qui sont proches de mon cœur et dont je n'ai pas cité le nom.

SOMMAIRE

Introduction.....	1
-------------------	---

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LE PETROLE BRUT

I.1. Définition du pétrole	2
I.2. La formation du pétrole	2
I.3. Composition des pétroles bruts	2
I.3.1. Hydrocarbures	2
a) Les paraffines normales ou n-paraffines,	2
b) Les hydrocarbures naphthéniques	2
c) Les hydrocarbures aromatiques	3
I.3.2. Composés soufrés	3
I.3.3. Autres composés	3
I.4. Le long voyage du pétrole	4
I.4.1. Recherche	4
I.4.2. Forage	5
I.4.3. Transport et le stockage	5
I.4.4. Raffinage	5
I.4.5. Transformation	5
I.5. Les propriétés physiques et thermodynamiques du pétrole et des fractions pétrolières.....	5
I.5.1. La température d'ébullition	6
I.5.2. La chaleur latente de vaporisation.....	6
I.5.3. La tension superficielle.....	6
I.5.4. Masse molaire	6
I.5.5. Indice de réfraction	7
I.5.6. Facteur de caractérisation de Huang	7
I.6. La distillation du pétrole brut	7
I.7. Classification des pétroles bruts.....	8
I.7.1. Classification industrielle (selon de densité)	8
I.7.2. Classification chimique	8
a) L'indice de corrélation	9

b) Le facteur K_{uop}	9
I.7.3. Classification économique.....	9
I.8. Le pétrole dans le monde.....	10

CHAPITRE II

RAFFINAGE DU PETROLE BRUT ET VALORISATION DES FRACTIONS LEGERES

II.1. Introduction.....	11
II.2. Fractionnement de pétrole brut.....	12
II.2.1. Dessalage des pétroles bruts.....	12
II.2.2. Distillation.....	12
II.3. Les procédés de transformation.....	14
II.3.1. Reformage catalytique	15
a) But du reforming catalytique	15
b) Principe.....	15
c) Catalyseurs de reformage catalytique.....	16
d) Caractéristiques du procédé	17
II.3.2. Procédé d'isomérisation.....	17
II.3.3. Procédé d'alkylation	19
a) Objectif	19
b) Flux de charge et de produit	19
c) Description du procédé	19
II.4. Pays producteurs des pétroles légers et les rendements en différentes fractions légères ..	21

CHAPITRE III

GENERALITES SUR LES LOIS DE PROBABILITE

III.1. Généralités	22
III.2. Loi de probabilité continue	22
III.2.1. Loi uniforme	22
III.2.2. Loi normale ou loi de Gauss	22
III.2.3. Loi normale centrée réduite.....	22
III.2.4. Loi Log-normale	23
III.2.5. Loi exponentielle	23
III.2.6. Loi béta	23
III.2.7. Loi de Weibull.....	23
III.2.8. Loi de khi-deux	23
III.2.9. Loi Gamma.....	24

PARTIE EXPERIMENTALE

I.	Présentation des résultats expérimentaux	26
a)	Les propriétés du pétrole étudié	26
b)	Composition de pétrole en hydrocarbures légers.....	26
c)	Les rendements en différents coupes pétrolières.....	26
d)	Distillation TBP du pétrole Cossack (voir l'annexe 1)	27
II.	Classification du pétrole brut par des méthodes classiques	28
II.1.	Classification chimique	28
II.1.1.	Classification selon le facteur K_{oup}	28
II.1.2.	Classification selon l'indice de corrélation CI	28
II.2.	Classification industrielle (selon °API du pétrole brut).....	29
II.3.	Classification économique (selon la teneur en soufre)	29
III.	Application et Validation de la méthode de classification : Gamma	30
III.1.	Rappels sur les résultats trouvés dans le Projet de Fin d'Etude ⁸ sur la classification selon la méthode Gamma.....	30
III.2.	Application pour le pétrole Cossack.....	32
a)	Classification selon la TBP	32
b)	Validation de la classification selon le diagramme $\beta = f(\alpha)$	32
	Conclusion	34
	<i>Références bibliographiques</i>	35

ANNEXES

Annexe 01 :	Distillation TBP de pétrole Cossack	37
Annexe 02 :	Calcul de RMES et R^2 , de pétrole Cossack (pour $\alpha=2$, $\beta=104$) ;	38

Liste des abréviations

- °API** : Degré American Petroleum Industry
- ASTM** : American Society for Testing Materials
- CI** : Indice de corrélation
- d** : Densité
- I** : Facteur de caractérisation de HUANG
- n** : Indice de réfraction
- NO** : Nombre d'octane
- P** : Pression
- T** : Température (°R)
- t** : Température (°C)
- TBP** : True Boiling Point
- t_{éb}** : Température d'ébullition
- t_{i%}** : La température correspondant au pourcentage i distillé
- δGS** : Energie libre de surface
- δS** : Surface correspondant à 1 cm².

Liste des figures

Figure 1 : Ensemble des hydrocarbures présents dans les pétroles bruts.....4

Figure 2 : Schéma des étapes du raffinage.....11

Figure 3 : Schéma de principe de la distillation du pétrole brut.....13

Figure 4 : Schéma général d'un raffinage du pétrole.....20

Figure 5 : Rendements en différents fractions pétroliers des quelques pétroles légères.....21

Figure 6 : TBP de pétrole étudié.....27

Figure 7 : Diagramme de classification selon la méthode Gamma.....31

Figure 8 : Zone de tendance du diagramme de classification selon la méthode Gamma.....31

Figure 9 : Classification de Cossack par le diagramme $\beta=f(\alpha)$33

Liste des tableaux

Tableau 1 :	Composition massique atomique d'un pétrole brut.....	4
Tableau 2 :	Production baril jour des plus grand pays producteurs	10
Tableau 3 :	Consommation en barils jour.....	10
Tableau 4 :	NO avant et après quelques réactions de reforming catalytique.....	16
Tableau 5 :	Conditions opératoires et performances des deux types de procédés.....	16
Tableau 6 :	Conditions opératoires des deux catalyseurs.....	18
Tableau 7 :	Pays producteurs des pétroles légers.....	21
Tableau 8 :	Composition du pétrole en des hydrocarbures légers.....	26
Tableau 9	Rendements en différentes coupes pétrolières.....	26
Tableau 10 :	Classification selon le facteur K_{oup}	28
Tableau 11 :	Classification selon CI.....	28
Tableau 12 :	Classification selon °API.....	29
Tableau 13 :	Classification selon les températures $t_{20\%}$, $t_{50\%}$, $t_{80\%}$	30
Tableau 14 :	Calcul des températures t_{20} , t_{50} , t_{80}	32
Tableau 15 :	Calculs des paramètres de Gamma du pétrole Cossac.....	32

Introduction

Le pétrole est un combustible fossile dont la formation date d'environ 20 à 350 millions d'années. Aussi appelé « huile » ou « pétrole brut », il provient de la décomposition d'organismes marins (principalement de plancton) accumulés dans des bassins sédimentaires, au fond des océans, des lacs et des deltas.

La transformation de la matière organique en pétrole s'échelonne sur des dizaines de millions d'années, en passant par une substance intermédiaire appelée kérogène. Le pétrole produit peut ensuite se trouver piégé dans des formations géologiques particulières, appelées « roches réservoirs » constituant les gisements pétrolifères « conventionnels » exploités de nos jours.

Tout processus de formation est unique : un gisement de pétrole contient un mélange d'hydrocarbures qui le caractérise selon l'histoire géologique de la zone où il s'est développé.

La provenance géographique est donc un des critères de classification du pétrole (Golfe Persique, mer du Nord, Venezuela, Nigéria, etc.). Toutefois, pour établir des comparaisons entre différents sites, d'autres critères existent. Les plus importants sont les mesures de la viscosité et de la teneur en soufre du pétrole brut.

Selon la viscosité, quatre types de gisements sont définis (léger, moyen, lourd ou extra-lourd et bitume). Plus le pétrole brut est visqueux, plus il est « lourd » :

- les gisements de pétrole léger : l'aspect du pétrole brut se rapproche de celui du gazole. Les gisements sahariens présentent cette caractéristique ;
- les gisements de pétrole moyen : la viscosité du pétrole brut est intermédiaire entre le pétrole léger et le pétrole lourd. Il s'agit par exemple des gisements du Moyen-Orient ;
- les gisements de pétrole lourd ou extra-lourd : le pétrole brut ne coule pratiquement pas à température ambiante. Les gisements d'Amérique du sud en sont un exemple ;
- les gisements de bitume : le pétrole brut est très visqueux voire solide à température ambiante. Les principales réserves de ce type se trouvent au Canada.

Cette propriété est importante pour déterminer la rentabilité de l'exploitation. En effet, un pétrole peu visqueux ou léger est plus facile à extraire et à traiter qu'un pétrole lourd.

La teneur en soufre distingue le pétrole brut soit en doux (faible teneur en soufre) soit en sulfuré dans le cas contraire. Des gisements de pétrole doux sont notamment trouvés en Afrique, ceux de pétrole sulfuré en Amérique du Nord.

Cette mesure est utilisée pour la phase de raffinage du pétrole, une faible teneur en soufre la favorisant.

Ces classifications restent très insuffisantes quand il s'agit de classer des bruts dans des zones limites.

Dans notre étude nous proposons une méthode plus précise qui est la méthode GAMMA basée sur des données de distillation TBP.

Le brut choisi est un brut d'origine Australienne appelé CossaCk qui a été classé selon les données TBP comme étant léger.

CHAPITRE I
GENERALITES SUR LE PETROLE BRUT

I.1. Définition du pétrole

Le pétrole brut, du latin médiéval «*petro- oléum* », du latin classique «*petra* », (pierre), et «*oléum* », (huile), est une huile minérale naturelle, de couleur très foncée, douée d'une odeur caractéristique plus ou moins prononcée. Il se compose d'hydrocarbures paraffiniques, naphténiques et aromatiques, et souvent d'un peu de soufre à l'état de combinaisons organiques, de traces de composés oxygénés et azotés et d'autres impuretés¹.

I.2. La formation du pétrole

De nombreux savants se sont penchés sur le problème de l'origine du pétrole. Deux théories sont nées : celle de l'origine minérale défendue autrefois par de notables savants tels que Moissan et Sabatier et celle de l'origine organique défendue par Engluer et Hofer. C'est cette dernière théorie qui est considérée aujourd'hui comme la plus vraisemblable.

La présence de bactéries dans certains gisements de pétrole, la présence d'azote, de soufre et parfois de phosphore dans les pétroles naturels, la présence presque générale d'eau salée en bordure des gisements de pétrole sont autant d'arguments pour définir l'origine du pétrole².

I.3. Composition des pétroles bruts

Les pétroles bruts se présentent sous forme de liquides plus ou moins visqueux qui sont essentiellement constitués d'hydrocarbures, de volatilité et de nature chimique variées (figure 1).

La composition des pétroles est très variable et dépend du type de matière organique présente au moment du dépôt ainsi que de la maturité de l'huile et de son histoire géologique.

I.3.1. Hydrocarbures

Les hydrocarbures contenus dans le pétrole brut renferment de 1 à plus de 50 atomes de carbone et présentent une large gamme de volatilité. A pression et température ambiantes, ils sont:

- ✓ A l'état gazeux quand la chaîne carbonée contient 4 atomes au plus (C_1 à C_4).
- ✓ A l'état liquide de C_5 à C_{16} .
- ✓ A l'état solide au-delà de C_{16}

On peut les regrouper par « familles » :

a) **Les paraffines normales ou n-paraffines**, forment des chaînes linéaires. Les **isoparaffines** renferment des chaînes branchées. Les paraffines qu'elles soient normales ou iso sont largement représentées dans les gaz naturels, les pétroles bruts et les produits pétroliers commerciaux. La structure de la chaîne des atomes de carbone leur confère toutefois des propriétés assez différentes.

b) **Les hydrocarbures naphténiques** ou cycloalcanes se caractérisent par la présence dans leur molécule de cycles saturés qui comportent le plus souvent 5 ou 6 atomes de carbone.

c) **Les hydrocarbures aromatiques** constituent la troisième grande famille d'hydrocarbures présents dans les pétroles bruts. Ces composés contiennent un ou plusieurs cycles benzéniques.

Notons que les acétyléniques (composés avec des triples liaisons) et les oléfines (alcènes), autres hydrocarbures insaturés, ne sont pas présents dans les pétroles bruts.

Tous ces hydrocarbures renferment en plus du carbone et de l'hydrogène (ratio hydrogène/carbone voisin de 1,85 dans pétrole brut), d'autres éléments tels que le soufre, l'oxygène, l'azote, les métaux (Ni et V) considérés comme des impuretés.

Les éléments mineurs (S, N, O), constituent en général moins de 3 % de la plupart des pétroles, ils sont dans la plupart des cas contenus dans les fractions lourdes : *résines et asphaltènes*³.

I.3.2. Composés soufrés

Les composés soufrés sont présents sous forme :

- ✓ D'hydrogène sulfuré (H_2S) en faible quantité.
- ✓ De mercaptans, acides et malodorants.
- ✓ De sulfures non acides donc non corrosifs et peu odorants.
- ✓ De composés thiocycliques, tels que le thiophène (C_4H_4S), et le benzothiophène (C_8H_6S).

Les pétroles bruts, avec une teneur en soufre inférieure à 0,5 % en masse, sont qualifiés de doux (BTS). Au-delà de cette teneur, les pétroles bruts sont qualifiés de sulfurés (HTS)³.

I.3.3. Autres composés

Les autres composés présents dans les bruts sont :

- ✓ Les composés oxygénés tels que les acides naphthéniques.
- ✓ Les composés azotés essentiellement présents dans les fractions lourdes en faibles quantités.
- ✓ Les composés organométalliques, qui conduisent après agglomération aux asphaltènes riches en aromatiques et en impuretés.

Les pétroles bruts renferment également des impuretés en provenance du gisement, lors de transport. Il s'agit de sédiments (sables, débris divers, eau) et de sels minéraux dont l'essentiel est sous forme de chlorures.

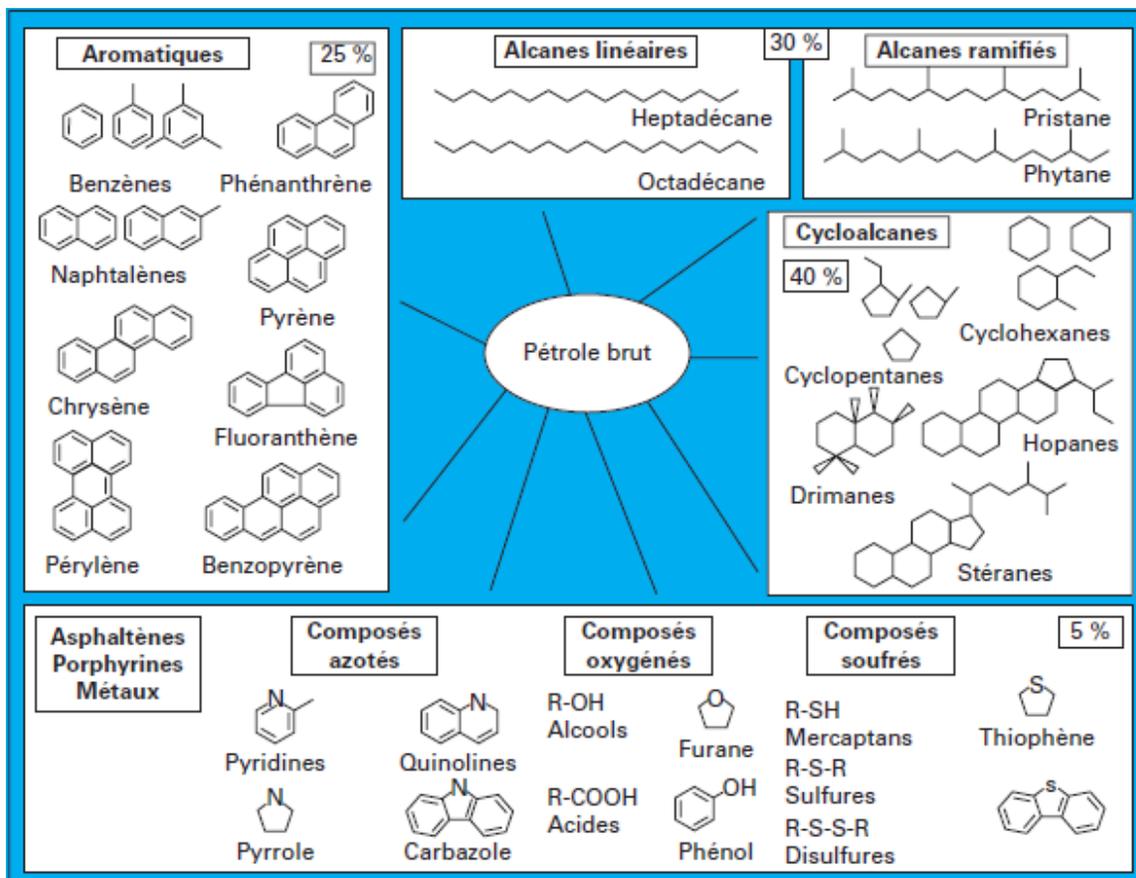


Figure 1 : Ensemble des hydrocarbures présents dans les pétroles bruts³

Nous donnons à titre indicatif la composition massique atomique d'un pétrole brut.

Tableau 1 : Composition massique atomique d'un pétrole brut³

C	H	S	N	O	Métaux	Sels minéraux
83 à 87	10 à 14	0.05 à 6	0.1 à 2.0	0.05 à 1.5	0.005 à 0.015 (dont 75% Ni et Vn)	0.002 à 0.02

La composition en eaux et sédiments est de 0.1 à 0.6 % Vol

I.4. Le long voyage du pétrole



I.4.1. Recherche

Pour savoir où se nichent les réservoirs de pétrole, il faut explorer le sous-sol.

- **En mer** : on utilise des bateaux sismiques.
- **Sur terre** : des camions vibrateurs permettent de réaliser une échographie du sous-sol⁴.

I.4.2. Forage

Une fois que les structures, c'est-à-dire les pièges possibles ayant pu provoquer l'accumulation d'hydrocarbures, ont été reconnues, soit par prospection géologique, soit par prospection géophysique, on peut décider de l'implantation sur des structures ainsi mises en évidence d'un premier forage d'exploration³.

Le forage est constitué par l'ensemble des techniques mises en œuvre pour creuser un puits, jusqu'à la profondeur où le pétrole est supposé exister. L'ancien procédé de forage à battage, qui consiste à faire retomber à intervalles réguliers, sur le front du puits, un outil lourd et aiguisé, a été abandonné depuis plusieurs décennies pour la recherche du pétrole il a été remplacé par le procédé rotary, qui est le plus utilisé de nos jours sur les différents chantiers du monde entier, il fut exploité pour la première fois en 1901 par l'américain Lukas⁵.

I.4.3. Transport et le stockage

Le pétrole et le gaz peuvent être transportés dans les pipelines terrestres ou sous-marins (gazoducs ou oléoducs) mais aussi dans des navires citernes.

Le pétrole brut, avant d'être raffiné, est d'abord stocké dans des réservoirs de grande capacité⁴.

I.4.4. Raffinage

Il existe plus de trente procédés unitaires de raffinage du pétrole ou des sous-produits du pétrole. Le but du raffinage du pétrole est de séparer les différents éléments ou composants du pétrole afin d'obtenir des produits utilisables et qui correspondent aux attentes des consommateurs et aux spécifications des principaux standards internationaux (Union européenne et Etats-Unis).

Actuellement, la demande la plus importante concerne les éléments légers (pour les carburants). Cette partie sera détaillée dans le chapitre II.

I.4.5. Transformation

Issu du raffinage, le naphta, permet, grâce à la pétrochimie, de fabriquer des produits aussi différents que, des plastiques, textiles synthétiques ... etc⁴.

I.5. Les propriétés physiques et thermodynamiques du pétrole et des fractions pétrolières

La base pour la conception et la simulation de beaucoup d'unités de traitement chimique est un ensemble de propriétés physiques et thermodynamiques des composés dans un processus qui subit une certaine forme de transformation.

Dans cette partie, nous nous sommes limités à définir quelques propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures purs, de leurs mélanges ainsi que celles des fractions pétrolières.

I.5.1. La température d'ébullition

L'ébullition est le passage de l'état liquide à l'état vapeur à une température et sous une pression constante. La température d'ébullition d'un corps pur est mesurée directement à l'aide de thermomètres, et pour des mesures des températures d'ébullition supérieures à 500° C on utilise des couples thermoélectriques. Concernant les mélanges et les fractions pétrolières, leurs températures moyennes pondérées sont généralement déterminées à partir de la distillation et ceci sur la base de l'hypothèse d'additivité ou de corrélations⁶.

I.5.2. La chaleur latente de vaporisation

La chaleur latente de vaporisation est la quantité de chaleur fournie à l'unité de poids d'une substance pour la transformer en vapeur à une température donnée.

A la température d'ébullition, on parle de chaleur de vaporisation normale. Elle s'exprime généralement en cal/Kg ou Btu/lb⁷.

I.5.3. La tension superficielle

Pour augmenter la surface d'un liquide d'une quantité δS , il est nécessaire pour vaincre les forces de cohésion entre les molécules, de fournir une énergie δGS . La grandeur qui caractérise une surface sera le travail à fournir pour augmenter sa surface libre d'une unité de surface.

Cette grandeur est appelée « tension superficielle » que nous avons notée TS et est exprimée en ergs/cm², ou en dyne/cm ; elle s'écrit alors¹ :

$$TS = \left(\frac{\delta GS}{\delta S} \right)_{t,P} \quad (1)$$

Où

δGS : Energie libre de surface.

δS : Surface correspondant à 1 cm².

t : température.

P : pression.

I.5.4. Masse molaire

La masse molaire d'une substance est définie comme étant la masse d'une mole de molécules de cette substance. Il est évident qu'il est plus facile de connaître la masse molaire si on connaît la formule brute de la substance.

La mesure de la masse molaire de l'hydrocarbure peut être réalisée au laboratoire par ébulliométrie, cryoscopie, tonométrie, osmométrie et ultracentrifugation¹.

I.5.5. Indice de réfraction

Les rayons lumineux changent de vitesse et de direction en passant d'un milieu à un autre. Ce phénomène est appelé réfraction, le rapport entre le sinus de l'angle d'incidence « i » et le sinus de l'angle de réfraction « r » est une constante indépendante de la valeur de l'angle d'incidence pour un milieu donné.

$$n = \frac{\sin(r)}{\sin(i)} = cst \quad (2)$$

Avec :

n : indice de réfraction

- L'indice de réfraction est une propriété physique que l'on peut déterminer à l'aide d'un réfractomètre¹.

I.5.6. Facteur de caractérisation de Huang

Le facteur de caractérisation de Huang I, est défini par l'équation suivante¹ :

$$I = \frac{n^2-1}{n^2+2} \quad (3)$$

Remarque : Les propriétés suivantes densité, viscosité, tension de vapeur, teneur en soufre, point d'écoulement, point de congélation, points critiques, point d'éclair et point de feu, la teneur en sel, volume molaire, point d'aniline, point d'octane, le facteur de caractérisation sont présentées au chapitre n° 2 de Projet de Fin d'Etude⁸.

I.6. La distillation du pétrole brut

La distillation est une analyse primordiale voire la plus importante en raffinage car elle permet de connaître le rendement de chaque coupe pétrolière. Elle consiste à séparer les différents constituants d'un mélange selon leur volatilité de façon à obtenir une distribution des points d'ébullition en fonction du pourcentage poids ou du pourcentage volume du mélange recueilli. Cette distribution est dénommée courbe de distillation. La distillation peut être réalisée par trois méthodes différentes : Distillation TBP (*True Boiling Point*) réalisée selon les normes **ASTM D2892**, **ASTM D86**, **ASTM D1160** et **ASTM D5236**⁹.

La T.B.P est une opération fondamentale de séparation dans le domaine du raffinage. Elle fait l'objet de la méthode ASTM D2892 correspondant à une technique de laboratoire.

C'est une distillation discontinue permettant la séparation d'un pétrole brut ou d'une fraction d'hydrocarbures en fonction de la température d'ébullition.

Cette technique est envisagée lorsque nous voulons avoir des informations plus précises sur le brut à analyser.

On peut dire aussi que 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 d'où son nom.

Elle comporte trois étapes :

- ✓ 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 ASTM D2892.
- ✓ Nous avons alors recours à une distillation sous un vide de 40 mmHg puis de 10 mmHg ASTM D86.
- ✓ Si le résidu obtenu est relativement important, on procède à une autre distillation sous un vide plus poussé ASTM D1160 et ASTM D5236¹⁰.

I.7. Classification des pétroles bruts

Il est possible de distinguer les différents types de pétrole selon leur densité, leur fluidité, leur teneur en soufre et autres impuretés (vanadium, mercure et sels) et leur teneur en différentes classes d'hydrocarbures. Le pétrole est alors paraffinique, naphénique ou aromatique.

Il est aussi possible de les classer parfois selon leur provenance (golfe Persique, mer du Nord, Venezuela, Nigeria), car le pétrole issu de gisements voisins a souvent des propriétés proches.

Nous citons dans cette partie quelques une classification.

I.7.1. Classification industrielle (selon de densité)

Les pétroles sont répartis dans la partie industrielle en : légers, moyens et lourds, déterminés par simple mesure de densité tels que ¹¹:

- ✓ Légers pour : °API > 32.
- ✓ Moyens pour : 32 < °API < 32.
- ✓ Lourds pour : °API < 22.

Nous pouvons trouver d'autres valeurs de découpage selon d'autres références.

I.7.2. Classification chimique

Cette classification divise le pétrole selon la prédominance de l'une des familles d'hydrocarbures, ils peuvent être :

- ✓ Paraffiniques ;
- ✓ Naphéniques ;
- ✓ Aromatiques ;
- ✓ Mixtes.

a) L'indice de corrélation

L'indice de corrélation, développé par l'US Bureau of Mines, est une fonction de la densité et de la température d'ébullition en degrés Kelvin. Ainsi¹² :

$$CI = 473.7d - 456.8 + \frac{48.640}{t_{eb}} \quad (4)$$

Où :

t_{eb} : La température d'ébullition (°K)

d : la densité (Gruse et Stevens, 1960).

D'après les valeurs de cet indice, nous pouvons dire que le pétrole est de nature :

- ✓ Paraffiniques pour : $0 < CI < 15$.
- ✓ Naphténique ou mixte pour : $15 < CI < 50$.
- ✓ Aromatiques pour : $CI > 50$.

Avec la nature mixte est signifié un mélange de paraffines, naphtènes et aromatiques¹².

b) Le facteur K_{uop}

Ce facteur est peut-être l'un des facteurs le plus largement utilisé dans la classification et est défini par la formule⁸ :

$$K = \frac{\sqrt[3]{T}}{d} \quad (5)$$

D'où :

T est la température moyenne d'ébullition, exprimée en degrés absolus Rankine (°R).

d : la densité.

Le K_{uop} d'hydrocarbures purs croit dans le sens :

$$K_{uop} (\text{aromatiques}) < K_{uop} (\text{naphtènes}) < K_{uop} (\text{paraffines}).$$

- ✓ $K=13$: paraffiniques normaux et iso.
- ✓ $K=12$: hydrocarbures mixtes.
- ✓ $K=11$: naphténiques purs ou aromatiques légèrement substitués.
- ✓ $K=10$: aromatiques purs.

Les bruts contiennent tous des hydrocarbures aromatiques, mais ceux-ci ne sont jamais dominants. Ce sont les structures paraffiniques et naphténiques qui dominent, et, en principe, le K_{uop} des bruts est toujours situé entre 11 et 12,5⁸.

I.7.3. Classification économique

La méthode est basée sur la connaissance de la teneur potentielle en soufre dans le pétrole et les fractions pétrolières¹³.

- ✓ Les bruts peu soufrés avec moins de 0,5% poids de soufre.
- ✓ Les bruts moyennement soufrés avec une teneur en soufre comprise entre 0,5 et 1,5 %.
- ✓ Les bruts soufrés avec une teneur en soufre supérieure à 1,5%.

I.8. Le pétrole dans le monde

Le pétrole est produit dans plus de 200 pays. En 2012, La Russie est classée premier producteur de pétrole Brut au monde dépassant l'Arabie Saoudite¹⁴.

Nous donnons dans le tableau ci-dessous la production en milliers de barils/ jour des plus grands pays producteurs en 2013 :

Tableau 2 : Production barils jour des plus grands pays producteurs¹⁴

Classement	Pays	Production (milliers barils/jour)
1	Russie	10 054
2	Arabie Saoudite	9 693
3	Etats-Unis	7 442
4	Chine	4 164
5	Canada	3 325
6	Emirat Arabe	2 820
18	Algérie	1 462

Quant aux réserves prouvées, plus de 40% se situent au Venezuela et en Arabie Saoudite¹⁴

En ce qui concerne la consommation, les États-Unis d'Amérique sont le pays le plus consommateur de pétrole avec 21% comme part de la consommation mondiale, comme l'indique le tableau suivant :

Tableau 3 : Consommation en barils jour¹⁴

Classement	Pays	Consommation (Milliers de barils /jour)
1	Etats-Unis	18 961
2	Chine	10 303
3	Japon	4 531
4	Inde	3 509
5	Russie	3 515
35	Algérie	380

CHAPITRE II

RAFFINAGE DU PETROLE BRUT ET

VALORISATION DES FRACTIONS LEGERES

II.1.Introduction

La connaissance de la composition d'un pétrole brut est importante pour le raffineur car elle lui permet d'optimiser le choix du pétrole brut ou du cocktail de pétroles bruts qu'il utilisera afin de produire de manière la plus économique possible, les produits pétroliers demandés par le marché, avec l'outil de raffinage dont il dispose.

Le raffinage du pétrole consiste à fractionner le pétrole brut issu de l'exploitation de champs pétrolifères en plusieurs coupes pétrolières qui sont ensuite transformées en produits à haute valeur commerciale tel que :

- Les carburants : les essences, les kérosènes, les gazoles.
- Les combustibles : le gaz de pétrole liquéfié (GPL), les fuels domestiques.
- Les produits intermédiaires pour la pétrochimie : les naphtas.
- Les produits de spécialité : les huiles lubrifiantes, les solvants, les bitumes.

Pour obtenir ces produits, le raffinage fait appel à une grande variété d'opérations unitaires qui sont réunies dans un réseau de procédés industriels, la raffinerie. Entre les procédés de raffinage, il est possible de distinguer trois grandes catégories :

- ✓ Fractionnement de pétrole brut.
- ✓ Les procédés de transformation.
- ✓ Les procédés de traitement.

Dans notre travail nous limitons au raffinage et à la valorisation des fractions légères

Le schéma suivant représente les étapes de raffinage¹⁶

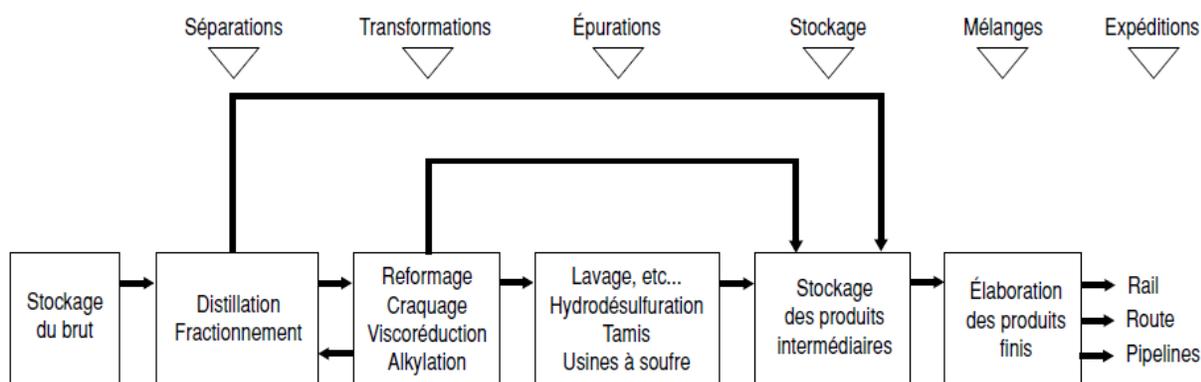


Figure 2 : Schéma des étapes du raffinage

II.2. Fractionnement de pétrole brut

II.2.1. Dessalage des pétroles bruts

Cette présence de sels est liée aux opérations de production et à une éventuelle contamination par de l'eau de mer. Les principaux sels rencontrés sont des chlorures de Na, Mg et Ca. A chaud, les chlorures de Mg et Ca peuvent s'hydrolyser et former en présence d'eau de l'acide chlorhydrique et des hydroxydes. Cette opération va donc permettre de protéger les équipements en aval :

- ✓ En limitant l'encrassement par les sels et les particules du train de préchauffe du pétrole brut.
- ✓ En réduisant les phénomènes de corrosion en tête de la colonne de distillation atmosphérique.
- ✓ En limitant l'empoisonnement éventuel des catalyseurs de certains procédés de transformation en aval.

L'opération de dessalage consiste à « laver » le brut par injection d'eau, puis à séparer par décantation l'eau chargée en sels et le brut dessalé⁴.

II.2.2. Distillation

Le fractionnement initial du pétrole brut permet d'obtenir les différentes coupes pétrolières. Il est basé sur le procédé de distillation qui met en jeu les différences de volatilité entre les différents constituants du pétrole brut.

À l'entrée de la colonne de distillation atmosphérique, le pétrole brut se trouve à la température du réservoir de stockage c'est à dire, le plus souvent, à la température ambiante, donc il faut le réchauffer.

Pour réaliser cela ; on fait passer le brut à travers une batterie d'échangeurs de chaleur (20 à 40 appareils et plus) regroupés sous l'appellation train d'échange. La température du brut, à la sortie du train d'échange n'est pas suffisante (250°C environ), puis par un four atmosphérique qui amène le pétrole brut à la température désirée¹⁶.

La distillation atmosphérique associée aux colonnes de séparation des gaz et des essences permet la séparation en différentes coupes de la plus légère à la plus lourde⁴.

Les coupes pétrolières obtenues sont caractérisées simplement par l'intervalle des températures d'ébullition ou par le nombre d'atomes de carbone des hydrocarbures qu'elles contiennent¹⁴ :

- Gaz combustibles (C1, C2).
- Propane (C3).
- Butane (C4).
- Essence légère (C5—C6).
- Essence lourde (C7—C10).
- Kérosène (C10—C13).
- Gasoil (C13—C20/25).
- Résidu atmosphérique (C20/25+).

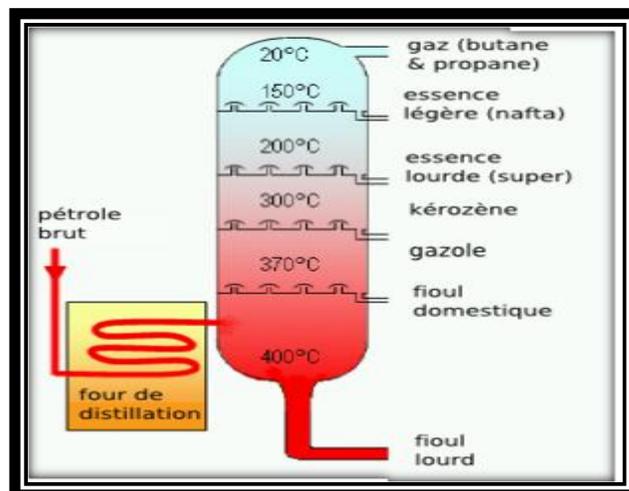


Figure 3 : Schéma de principe de la distillation du pétrole brut.

Dans un grand nombre de raffineries, le résidu atmosphérique est envoyé dans une colonne de distillation sous vide afin de poursuivre le fractionnement. Cette colonne fonctionne à pression inférieure à la pression atmosphérique, ce qui permet d'abaisser les températures de distillation pour les rendre compatibles avec la stabilité des hydrocarbures présents dans le résidu atmosphérique et éviter leur dégradation par des réactions de craquage non désirées.

Cette distillation sous vide permet d'obtenir des distillats sous vide (C20—C50) et un résidu sous vide (C50+) appelé aussi « fond du baril ».

Contrairement aux distillats sous vide, le résidu n'est pas vaporisable et concentre la majeure partie des impuretés métalliques (Ni et V) présentes dans le brut, ce qui rend difficile sa valorisation par d'éventuels procédés catalytiques⁴.

Les coupes obtenues ne répondent pas aux exigences du marché des produits pétroliers, ni en **qualité**, ni en **quantité**.

Le raffinage permet donc de :

- Modifier (Convertir) les rendements des différentes coupes pétrolières obtenues à partir des bruts traités afin de produire les **quantités** de produits commerciaux exigées par le marché.
- Améliorer la qualité des différentes coupes afin qu'elles satisfassent aux spécifications de plus en plus sévères des produits commerciaux, tout en se préoccupant des nombreuses contraintes environnementales¹⁵.

Ceci fait l'objet de deuxième type des procédés qui appelé les procédés de transformation.

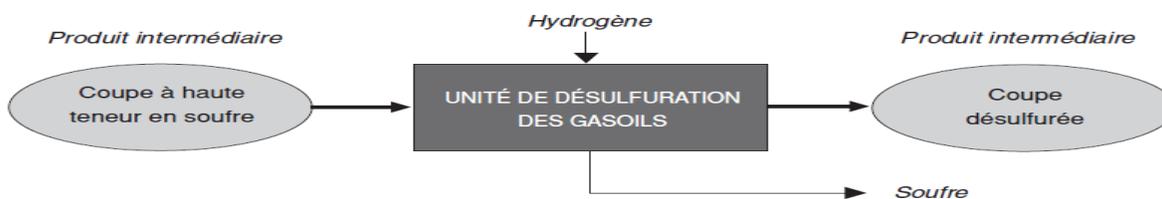
II.3. Les procédés de transformation

a) L'ajustement des qualités, hors la fabrication des bases d'huile, concerne essentiellement l'**indice d'octane** des essences et la **teneur en soufre** des produits intermédiaires (gasoil).

➤ L'amélioration de l'indice d'octane est obtenue par le traitement de la coupe essence lourde dans l'unité de **reformage catalytique** qui produit une base à haut indice d'octane appelée réformat¹⁵.



➤ L'abaissement de la teneur en soufre qui est souvent trop élevée dans les coupes de



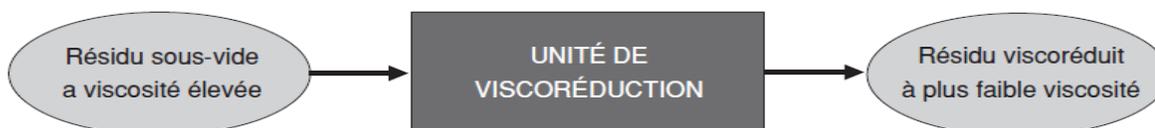
produits intermédiaires est obtenu dans l'unité de désulfuration des gasoils¹⁵.

b) L'ajustement des **quantités** est obtenu dans certaines unités de **conversion** comme le **craquage catalytique** qui transforme une coupe de produits lourds essentiellement en essence à bon indice d'octane mais aussi de gaz et produits intermédiaires (diluants catalytiques)¹⁵.



tique)¹⁵.

➤ Certaines unités ont une double fonction comme le **viscoréducteur** qui abaisse la viscosité du résidu sous-vide tout en diminuant la quantité de fuel lourd fabriqué par la raffinerie¹⁵.



Dans ce travail nous avons arrêté pour le raffinage des pétroles légers (fraction légère) c'est-à-dire, nous allons procéder aux :

- ✓ Reformage catalytique.
- ✓ Procédé d'isomérisation.
- ✓ Procédé d'alkylation.

II.3.1. Reformage catalytique

Le fractionnement initial des pétroles bruts fournit des essences à indice d'octane faible¹⁷.

- ✓ **Essence légère** (C5-C6) RON 60 à 80
- ✓ **Essence lourde** (C7-C10) RON 20 à 50

L'utilisateur a besoin de carburants à indice d'octane élevé¹⁷.

- ✓ **Super sans plomb** RON 95 ou 98
MON 85 ou 87
[B5]

a) But du reforming catalytique

Le reformage catalytique est un procédé clé dans le raffinage car il permet

- D'augmenter l'indice d'octane des essences.
- De produire l'hydrogène qui est essentiel dans les procédés d'hydrocraquage, hydrotraitement et hydroconversion, GPL⁹.

b) Principe

Ce procédé consiste à produire des composés aromatiques à partir des coupes pétrolières légères contenant une haute teneur en paraffines et naphènes. La charge principale du procédé est la fraction plus lourde des essences SR (C7-C10), mais également les coupes essences provenant des procédés de conversion.

La production des aromatiques se fait par réarrangement de la structure des molécules à l'aide des réactions suivantes.

- 1) La déshydrogénation des naphènes en aromatiques.
- 2) La déshydrocyclisation des paraffines en aromatiques.
- 3) L'isomérisation.
- 4) L'hydrocraquage.

Les indices d'octane sont très bas pour les n-paraffines, un peu meilleurs pour les naphènes, assez élevés pour les iso-paraffines et les plus élevés pour les aromatiques⁸.

Le tableau suivant résume les valeurs de NO avant et après quelques réactions.

Tableau 4 : NO avant et après quelques réactions de reforming catalytique¹⁷

Réaction	Avant la réaction	Après la réaction
Isomérisation	nC ₅ (NO=61.7)	iC ₅ (NO=92.3)
Déshydrocyclisation	nC ₇ (NO=0)	C ₇ aromatique (NO=120)
Déshydrogénation	nC ₈ (NO=46)	C ₈ aromatique (NO=106)

c) Catalyseurs de reformage catalytique

Les catalyseurs utilisés pour favoriser la vitesse des réactions du reformage sont des catalyseurs bifonctionnels comprenant une fonction acide et une fonction métallique⁸ :

- La fonction acide permet de réaliser les réactions nécessitant l'activation des liaisons C—C (cyclisation...).
- La fonction métallique permet d'activer les réactions nécessitant l'activation des liaisons C—H et/ou H—H (hydrogénation, déshydrogénation...).

La fonction acide est fournie par le support, une alumine gamma additionnée d'un composé halogéné, chlorure, pour optimiser l'acidité et la fonction métallique par un ou plusieurs métaux déposés à la surface du support⁴.

Il existe essentiellement deux types de procédés :

- ✓ le procédé semi-régénératif (lit fixe) ;
- ✓ le procédé régénératif (lit circulant).
- Le catalyseur couramment utilisé dans le **procédé semi-régénératif** est un catalyseur Pt—Re. L'ajout de Re au Pt permet d'obtenir une plus grande stabilité des performances dans le temps et d'opérer dans des conditions plus sévères qu'avec le Pt seul⁴.
- Le **procédé régénératif**, plus récent, permet de maximiser la production d'H₂ et le rendement en essences à très haut indice d'octane, en travaillant à plus basse pression. Il met en œuvre un catalyseur Pt—Sn qui permet d'accroître la sélectivité des catalyseurs⁴.

Tableau 5 : Conditions opératoires et performances des deux types de procédés⁴

Conditions opératoires	Semi-régénératif	Régénératif
Température (°C)	470 à 530	500
Pression (bar)	15 à 25	2.5 à 10
Temps de contact (h)	0.5	0.5
H ₂ /HC (mol/mol)	3 à 7	2 à 5
Catalyseur	Pt-Re/ Al ₂ O ₃ -Cl	Pt-Sn/ Al ₂ O ₃ -Cl
Durée du cycle	6 à 15mois	3 à 10jours
H ₂ (% masse)	1.5 à 2	3
Rendement C ₅₊ (% masse)	88	92
RON	98 à 100	100 à 105

Avec :

Le rapport H_2/HC permet de fixer la pression partielle d'hydrogène à une valeur suffisante pour assurer le décokage du catalyseur.

Quelques propriétés du catalyseur :

- ✓ Son prix est très élevé ainsi il faut en utiliser environ 70 tonnes dans une unité qui traite 100 t/h de charge.
- ✓ Il est très sensible à des poisons tels que :
 - Le soufre et l'azote qui doivent être éliminés préalablement
 - **Le coke** qui se dépose sur le catalyseur et réduit son efficacité. Le coke doit être éliminé périodiquement.

d) Caractéristiques du procédé

- ✓ **La charge** doit être préalablement hydro traitée pour éliminer le **soufre**. Elle doit contenir moins de 1 g de soufre par tonne à l'entrée de l'unité.
- ✓ **La température** du procédé de reformage est de l'ordre de 500°C pour obtenir les réactions chimiques désirées
- ✓ **Pression** : entre 5 et 25 bar selon le procédé.
- ✓ **La production de coke** doit être limitée : on effectue pour cela une dilution de la charge par de l'hydrogène ce qui est réalisé par la mise en place d'un **recyclage** de l'hydrogène produit par les réactions chimiques.
- ✓ Les transformations chimiques **consommant beaucoup de chaleur** : le procédé comporte donc plusieurs étages **four-réacteur**, les fours apportant la quantité de chaleur nécessaire aux réactions chimiques.
- ✓ Les **effluents** doivent être séparés. Cette séparation est réalisée par :
 - Le **ballon séparateur**
 - La **colonne de stabilisation**
- ✓ Le catalyseur doit être **régénéré** périodiquement (unités semi régénératives). Dans les nouvelles unités basse pression le catalyseur est régénéré de manière permanente grâce à une **circulation** de réacteur à réacteur.

II.3.2. Procédé d'isomérisation

Le procédé d'isomérisation des paraffines permet de transformer des paraffines linéaires de faible indice d'octane en paraffines branchées présentant des indices d'octane élevés, assez proches pour certains des indices d'octane des composés aromatiques.

Plus la paraffine est branchée, plus l'indice d'octane est élevé.

Ce procédé concerne les paraffines à 5 et 6 atomes de carbone constituant la coupe essence légère. L'envoi des paraffines en C6 à l'unité d'isomérisation est également un moyen pour limiter la teneur en benzène des essences. En effet envoyées au reformage catalytique, les paraffines en C6 généreraient du benzène, pour lequel la spécification dans les essences est très sévère (< 1 %).

D'un point de vue thermodynamique, la réaction d'isomérisation est favorisée à basse température et est indépendante de la pression.

Elle procède par mécanisme acide, les catalyseurs utilisés sont donc des catalyseurs acides voire super-acides capables de travailler à la plus basse température possible.

Il existe essentiellement sur le marché deux types de catalyseurs.

Un catalyseur à base de **Pt déposé sur alumine chlorée** (25 à 10 % en masse de chlore), très acide, qui permet de travailler à basse température. Il est très actif mais difficile de mise en œuvre car très sensible aux poisons et, en particulier, à l'eau. L'autre catalyseur utilisé est un catalyseur à base de **Pt déposé sur zéolithe**, nettement moins acide, travaillant à une température environ 100°C plus élevée, donc moins actif que le précédent mais peu sensible aux poisons et très facile de mise en œuvre. En règle générale, à iso-charge, le catalyseur à base d'alumine chlorée conduit à un gain d'octane supérieur de 5 points à celui obtenu avec le catalyseur zéolithique, ce qui en fait le catalyseur le plus vendu actuellement⁴.

Tableau 6 : Conditions opératoires des deux catalyseurs⁴.

Conditions opératoires	Pt/Alumine chlorée	Pt/zéolithe
Température (°C)	130 à 160	240 260
Pression (bar)	20 à 30	20 30
Temps de contact (h)	0.5 à 1	0.5 1
H ₂ /HC (mol/mol)	0.1 à 2	4

Avec :

Le rapport H₂/HC permet de fixer la pression partielle d'hydrogène à une valeur suffisante pour assurer le décokage du catalyseur

Le procédé est opéré à pression relativement élevée afin de maintenir une pression partielle d'H₂ importante à la surface du catalyseur afin d'assurer un « nettoyage » continu de sa surface (décokage).

La séparation n/iso étant effectuée soit par séparation physique soit par adsorption sur tamis moléculaire. Dans ces conditions, on peut atteindre des gains d'octane entre la charge et l'isomérisat supérieurs à 20 points, contre 12 à 14 points avec le procédé sans recyclage. Les catalyseurs les plus couramment utilisés sont les Pt—Re ou Pt—Sn sur alumine chlorée (1 % en masse de chlore) suivant le procédé⁴.

II.3.3. Procédé d'alkylation

a) Objectif

Comme l'isomérisation, le procédé d'alkylation est un moyen d'augmenter l'indice d'octane des essences par production d'isoparaffines.

Le terme alkylation est utilisé pour la réaction des oléfines de trois à quatre atomes de carbone avec l'isobutane, pour former des isoparaffines à poids moléculaire plus élevé (7 à 8 atome de carbone) et à indice d'octane élevé. Le procédé implique des conditions de réaction à faibles températures conduites en présence de forts acides¹⁸.

b) Flux de charge et de produit

Les oléfines à faible poids moléculaire (C3-C5) et l'isobutane sont utilisées comme charges d'alimentation des unités d'alkylation. Les principales sources d'oléfines faibles sont les craqueurs catalytiques et les cokeurs

. L'isobutane est produit par les hydrocraqueurs, les craqueurs catalytiques, les reformeurs catalytiques, la distillation de brut et le traitement du gaz naturel. Dans certains cas, du n-butane est isomérisé pour produire de l'isobutane supplémentaire¹⁸.

Les produits de procédé sont

- ✓ Le produit est de l'alkylat (un composant de l'essence à indice d'octane élevé).
- ✓ Quelques liquides de propane et de butane.

Les catalyseurs utilisés dans l'unité d'alkylation sont les acides HF ou H₂SO₄.

c) Description du procédé

Dans le procédé à acide fluorhydrique, la charge entre dans le réacteur et est mélangée à l'isobutane recyclé et à de l'HF provenant du décanteur. Les charges d'oléfine et d'isobutane sont d'abord déshydratées, ce qui est essentiel pour minimiser le potentiel de corrosion. Le réacteur, fonctionnant entre 25 et 45 °C et entre 7 et 10 bar est refroidi pour retirer la chaleur générée par la réaction. Dans le décanteur, l'alkylat et l'excédent d'isobutane sont séparés de l'HF¹⁸.

Remarque :

Les naphtas légers issus des différentes provenances sont envoyés vers des unités d'isomérisation pour convertir les paraffines à chaîne linéaire en isomères afin d'augmenter leur indice d'octane. Les naphtas lourds de différentes provenances sont introduits dans l'unité de reforming catalytique pour améliorer leur indice d'octane. Les produits du reformage catalytique sont mélangés avec les essences normales et super pour être commercialisés.

La figure suivante représente le schéma global de raffinage d'un pétrole

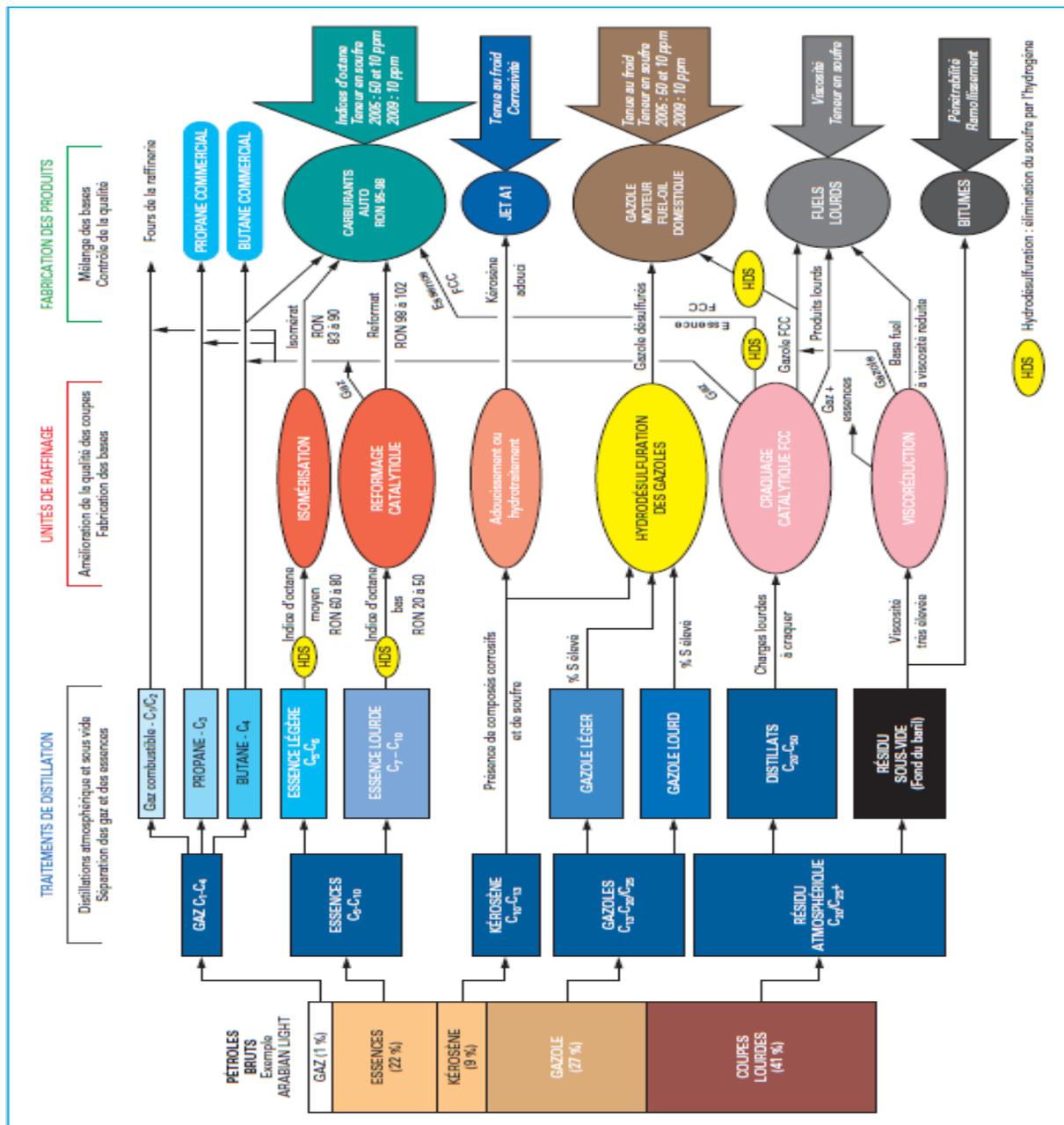


Figure 4 : Schéma général d'un raffinage du pétrole⁴.

II.4.Pays producteurs des pétroles légers et les rendements en différentes fractions légères

Nous présentons dans cette section quelques pays producteurs des pétroles légers avec son °API, d_4^{15} et %S et sur la figure le rendement en différents coupes pétrolières.

Tableau 7 : Pays producteurs des pétroles légers¹⁸.

	Moyen Orient	Moyen Orient	Mer de Nord	Afrique du Nord	Afrique de l'Ouest	Asie
Nom	Zakhum lower	North field condensate	Forties	Sahara blend	Oso condensate	Bekapai
Origine	Abu Dhabi	Qatar	UK	Algérie	Nigeria	Indone-
°API	40.2	55.7	44.5	44.8	47.4	43.2
d_4^{15}	0.824	0.755	0.803	0.803	0.791	0.809
%S(%pds)	1.01	0.21	0.20	0.15	0.05	0.06

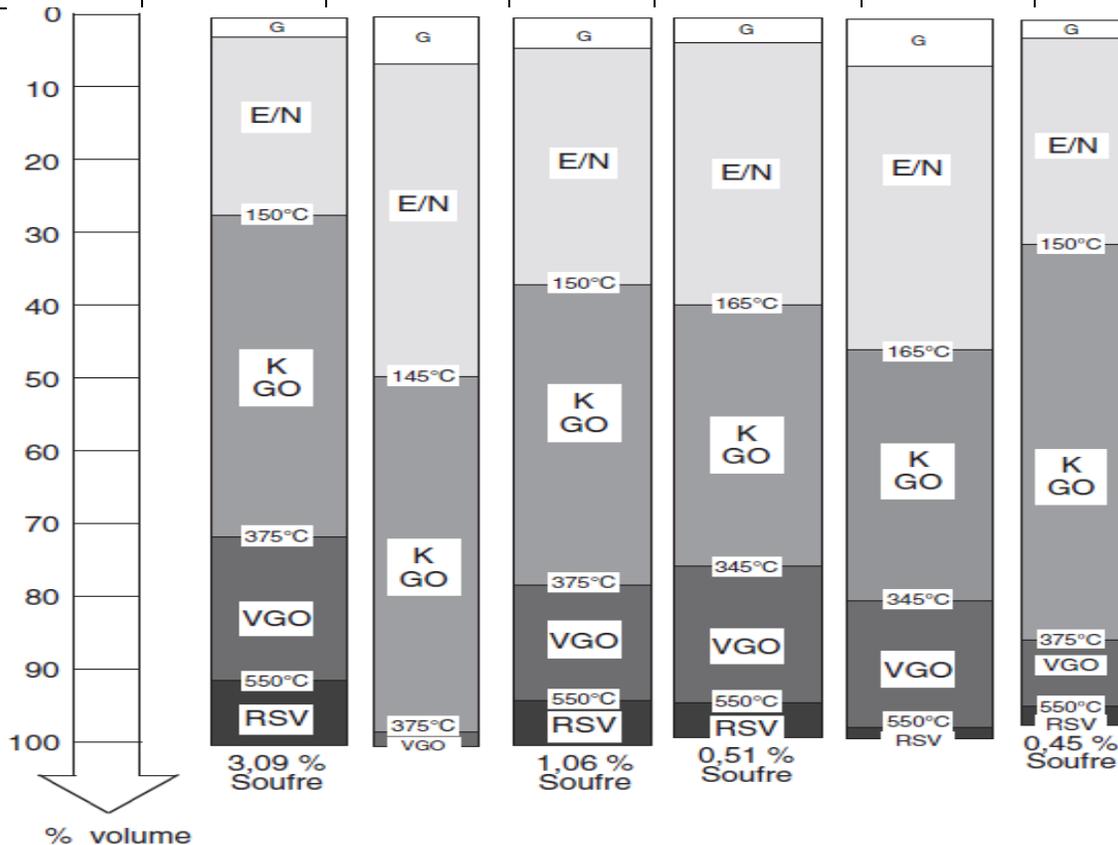


Figure 5 : Rendements en différentes fractions pétrolières des quelques pétroles légers¹⁸.

Nous constatons que le pétrole du North field condensate de Qatar a des rendements très élevés en fractions légères (gaz, essences, kérosène) et ne contient que des très faibles pourcentages en fractions lourdes.

CHAPITRE III
GENERALITES SUR LES LOIS DE
PROBABILITE

III.1. Généralités

Dans des domaines très différents comme le domaine scientifique, sociologique ou médical, on s'intéresse à de nombreux phénomènes dans lesquels apparaît l'effet du hasard. Ces phénomènes sont caractérisés par le fait que les résultats des observations varient d'une expérience à l'autre.

Une expérience est appelée « aléatoire » s'il est impossible de prévoir à l'avance son résultat et si, répétée dans des conditions identiques, elle peut donner des résultats différents¹⁹.

La simulation informatique de variables aléatoires, aussi complexes soient-elles, repose sur la simulation de variables aléatoires indépendantes très simples, auxquelles sont appliquées des transformations adéquates. La variable aléatoire de base est celle de loi uniforme sur entre 0 et 1²⁰.

III.2. Loi de probabilité continue

Les variables dites « continues » prennent généralement toutes les valeurs d'un intervalle donné, borné ou non, de l'ensemble des nombres réels. L'ensemble des valeurs possibles est dit « domaine de variation »²¹.

III.2.1. Loi uniforme

Une variable aléatoire X suit une loi uniforme sur $[a, b]$, si X admet pour densité la fonction f définie par²² :

$$f: x \rightarrow \begin{cases} \frac{1}{b-a} & \text{si } x \in [a, b] \\ 0 & \text{sinon.} \end{cases} \quad (6)$$

III.2.2. Loi normale ou loi de Gauss

Une variable aléatoire réelle X suit une loi normale d'espérance μ et d'écart type, si cette variable aléatoire réelle X admet pour densité de probabilité la fonction $p(x)$ définie, pour tout nombre réel x , par²³ :

$$p(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2} \quad (7)$$

Une telle variable aléatoire est alors dite variable gaussienne.

La loi normale est sans doute la plus utile des lois de probabilités théoriques. En effet, elle permet de modéliser beaucoup de distributions statistiques observées et de décrire nombre de phénomènes aléatoires. Elle est aussi très souvent mise à contribution au sein de tests statistiques pour évaluer la fiabilité de certains résultats²¹.

III.2.3. Loi normale centrée réduite

Une loi normale centrée réduite est une loi normale d'espérance nulle et d'écart-type 1²¹.

III.2.4. Loi Log-normale

Une variable aléatoire X suit une loi log-normale de paramètres m (espérances) et σ (écart-type) si la variable $Y=\ln(X)$ suit une loi normale de paramètre m et σ .

La modélisation par la loi log-normale est bien adaptée aux variables strictement positives, suivant une distribution asymétrique avec un allongement vers les valeurs élevées²¹.

III.2.5. Loi exponentielle

On dit que X suit une loi exponentielle de paramètre $\lambda > 0$; notée $\varepsilon(\lambda)$, si la loi de X a pour densité¹⁹.

$$f_X(x) = \begin{cases} \lambda \exp(-\lambda x) & \text{si } x \geq 0 \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (8)$$

La loi exponentielle est utilisée en fiabilité. Le paramètre λ représente le taux moyen de défaillance alors que son inverse, c'est « le temps moyen de bon fonctionnement ».

III.2.6. Loi béta

La loi béta est caractérisée par deux paramètres de forme α et β . Sa fonction de densité de probabilité est comme suit²¹ :

$$f(x, \alpha, \beta) = \frac{\Gamma(\alpha+\beta)}{\Gamma(\alpha)\Gamma(\beta)} x^{\alpha-1} (1-x)^{\beta-1} \quad (9)$$

Tel que $\alpha > 0$ et $\beta > 0$ et $0 \leq x \leq 1$

III.2.7. Loi de Weibull

On dit qu'une variable aléatoire X suit la loi de Weibull de paramètres (α, β) (ou $\alpha, \beta \in R_+^*$) si elle admet pour densité de probabilité la fonction²¹ :

$$f(x, \alpha, \beta) = \frac{\alpha}{\beta^\alpha} x^{\alpha-1} e^{-\left(\frac{x}{\beta}\right)^\alpha} \quad (10)$$

Il n'y a pas « une » loi de Weibull, mais toute une famille de lois, correspondant à diverses valeurs de α et β . Parmi celles-ci, on distingue la loi exponentielle (avec $\alpha = 1$ et $\beta = 1/\lambda$) ou la loi de Rayleigh (avec $\alpha = 2$). Lorsque α est compris entre 1,5 et 2 ou 3 et 3,6, on obtient une loi log-normale²¹.

La loi de Weibull est un cas particulier de la loi Gamma.

III.2.8. Loi de khi-deux

Une variable aléatoire réelle Y suit une loi du khi-deux à ν degrés de liberté, si elle admet pour densité de probabilité la fonction²¹ :

$$f_\nu(y) = \frac{1}{2^{\frac{\nu}{2}} \Gamma(\frac{\nu}{2})} y^{\frac{\nu}{2}-1} e^{-y/2} \quad (11)$$

Tel que : $\nu \geq 1$ pour tout y positif.

Γ est la fonction gamma d'Euler.

Cette loi est mise à contribution à travers deux tests : le test d'ajustement du Khi-deux (une variable suit ou non une loi normale) et le test d'indépendance (indépendance entre deux variables).

III.2.9. Loi Gamma

En 1755, Euler publie un traité de calcul différentiel et intégral où l'on rencontre les fonctions dites aujourd'hui eulériennes. Parmi elles, la plus connue est sans doute l'intégrale eulérienne de seconde espèce, appelée fonction Gamma²¹.

La fonction Gamma est définie par l'intégrale suivante ²⁴:

$$\Gamma(a) = \int_0^{\infty} e^{-t} t^{a-1} dt \text{ tel que } a > 0 \quad (12)$$

Une variable aléatoire X suit une loi Gamma de paramètres α et β (strictement positifs), si sa fonction de densité de probabilité peut se mettre sous la forme²¹ :

$$f(x) = \frac{\beta^\alpha}{\Gamma(a)} x^{\alpha-1} e^{-\beta x} \text{ pour tout } x > 0 \quad (13)$$

A partir de cette équation et en attribuant aux paramètres α et β des valeurs particulières, on obtient des formes spécifiques de la fonction ²¹:

- ✓ En positionnant $\alpha = 1$, la fonction n'est autre que la densité de probabilité d'une distribution exponentielle de paramètre $\lambda = \frac{1}{\beta}$
- ✓ Lorsque $\alpha = \frac{n}{2}$ (avec n entier) et $\beta = 2$, la fonction représente la distribution du Khi-deux à n degrés de liberté.

La distribution gamma est populaire en partie grâce à sa flexibilité, en effet elle admet un décalage de forme qui peut prendre une variété de formes, de l'exponentielle à la normale. Cette souplesse est due au fait que la distribution de gamma possède deux paramètres.

La loi Gamma est une loi de probabilité dont la portée est très vaste. En effet, une grande diversité de phénomènes réels peut être approchée par une fonction Gamma. Son domaine de prédilection est une distribution à valeurs positives, fortement asymétrique, et dotée d'une queue de distribution à décroissance rapide²¹.

En pratique, elle est souvent utilisée dans le domaine des assurances, pour décrire les phénomènes de durée de vie ou évaluer le temps écoulé entre deux sinistres, ou encore dans les applications phylogénétiques ²¹.

La fonction Excel GAMMA.DIST renvoie la probabilité d'une variable aléatoire suivant une loi gamma ²⁵.

Syntaxe de la fonction gamma sous Excel²⁵

GAMMA.DIST(x ; alpha ; beta ; cumulative), tel que :

1. X : la variable aléatoire où nous voulons évaluer la distribution
2. Alpha : un paramètre de la distribution
3. Beta : un paramètre de la distribution, si $\beta=1$ la fonction retourne la valeur de la loi gamma standard
4. Cumulative : Une valeur logique qui détermine la forme de la fonction ; si elle est TRUE elle retourne la distribution cumulative, si elle est FALSE elle retourne une densité de probabilité.

PARTIE EXPERIMENTALE

I. Présentation des résultats expérimentaux

a) Les propriétés du pétrole étudié

Nom : Cossack

Origine : Australia.

°API = 49.0

% soufre= 0.034 %pds

b) Composition de pétrole en hydrocarbures légers

La composition du pétrole en hydrocarbures légers est représentée par le tableau suivant :

Tableau 8 : Composition du pétrole en des hydrocarbures légers.

Hydrocarbures existant	Composition (%pds)
Méthane	0.00
Ethane	0.02
Propane	0.57
Isobutane	0.65
n-Butane	2.34
Isopentane	2.05
n-pentane	2.78
Cyclopentane	0.21
C ₆ paraffines	5.17
C ₆ naphtènes	2.98
Benzène	0.05

c) Les rendements en différents coupes pétrolières

Le tableau 9 représente les rendements en différents coupes pétrolières

Tableau 9 : Rendements en différents coupes pétrolières.

Coupe	%pds	% vol
Gaz jusqu'à C4	3,66	5,05
Essence 149°C	35,12	38,30
Kérosène 149 - 232°C	20,41	20,17
Gasoil 232 - 369°C	24,97	22,84
Vacuum Gas Oil 369°C - 550°C	13,52	11,82
Residue 550°C	2,32	1,82

Les résultats (d'après les données de BP) présentés ci-dessous montrent que le brut Cossack présente une faible densité traduite par un degré API élevé. Sa teneur en soufre est très faible. La

composition du gaz est prédominante par la présence de paraffines en C6 avec un degré moindre le butane et le pentane.

Son rendement en essence est relativement élevé. Les rendements en gasoil et kérosène sont pratiquement équivalents. Celui du résidu est très faible.

d) Distillation TBP du pétrole Cossack (voir l'annexe 1)

La distillation TBP est traduite par des courbes appelées courbes TBP. Ces dernières sont tracées en mettant en œuvre les températures en fonction des pourcentages volumiques et pondéraux distillés pour des intervalles de températures bien définies (voir figure 6).

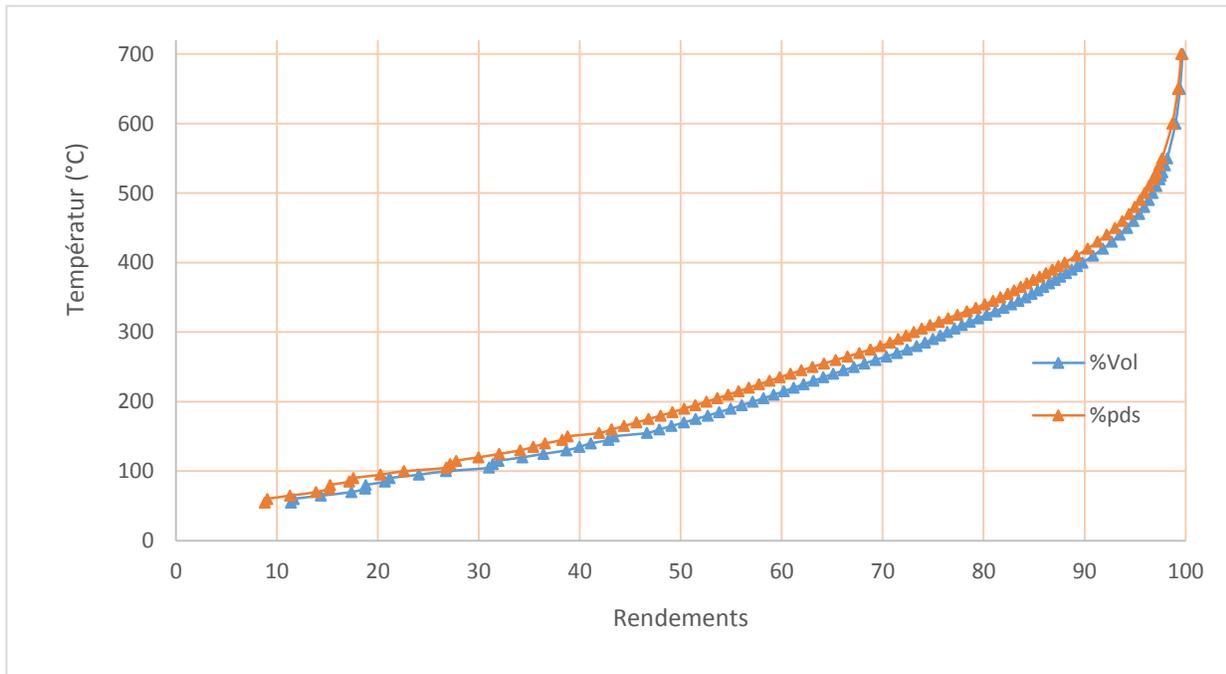


Figure 6 : Courbes TBP du pétrole Cossack

D'après le graphique nous pouvons dire que la courbe TBP exprimée en % volumique et la courbe TBP exprimée en % massique sont pratiquement confondues et permettent d'extraire les mêmes informations.

Pour la suite de ce travail Nous utiliserons les TBP exprimées en % volumiques.

II. Classification du pétrole brut par des méthodes classiques

Trois méthodes de classification disponibles (chimique, industrielle, économique) dans la littérature ont été utilisées pour classer les différents pétroles bruts étudiés, nous avons procédé à la classification de notre pétrole en utilisant ces méthodes.

II.1. Classification chimique

II.1.1. Classification selon le facteur K_{uop}

Cette méthode est basée sur le calcul de K_{uop} de chaque pétrole. Ce facteur a été calculé par l'équation 5.

$$K = \frac{\sqrt[3]{T}}{d} \quad (14)$$

T et d représentent respectivement la température moyenne d'ébullition (°R) et la densité.

T_{eb} : pour les hydrocarbures et les fractions pétrolières la température d'ébullition égale à la température moyenne pondérée⁷.

$$T_v = \frac{T_{20} + T_{50} + T_{80}}{3} \quad (15)$$

Tableau 10 : Classification selon le facteur K_{uop}

Brut	T_{20}	T_{50}	T_{80}	k_{uop}	Classification du pétrole selon le k_{uop}
Cossack	638.6	793.4	1070.6	12.00	Mixte

II.1.2. Classification selon l'indice de corrélation CI

Cette méthode est basée sur le calcul du facteur de corrélation en utilisant la densité « d » et la température d'ébullition du pétrole.

CI est calculé à partir de l'équation 4 :

$$CI = 473.7d - 456.8 + \frac{48.640}{t_{eb}} \quad (16)$$

Tableau 11 : Classification selon CI

Brut	CI	Classification du pétrole selon le CI
Cossack	19.43	Paraffinique

D'après les tableaux 10 et 11, la classification reste différente selon le K_{uop} le brut est de tendance mixte alors que selon le CI le brut est paraffinique.

II.2. Classification industrielle (selon °API du pétrole brut)

Cette méthode nous permet de classer les pétroles en termes de propriétés physiques à partir de leurs °API.

Tableau 12 : Classification selon °API

Brut	°API	Classification du pétrole selon le °API
Cossack	49.0	Léger

II.3. Classification économique (selon la teneur en soufre)

%soufre = 0,034 < 0.5%pds

Cette classification montre que c'est un brut peu soufré.

III. Application et Validation de la méthode de classification : Gamma.

III.1. Rappels sur les résultats trouvés dans le Projet de Fin d'Etude⁸ sur la classification selon la méthode Gamma

Au cadre de PFE nous avons utilisé une banque des données de 26 pétroles avec la gamme de densité varie de 0.7760 à 0.9395.

D'abord ; Nous avons tiré une classification des pétroles basée sur le calcul des températures t_{20} , t_{50} , t_{80} d'après les tracés de TBP, comme le montre le tableau suivant :

Tableau 13 : Classification selon les températures $t_{20\%}$, $t_{50\%}$, $t_{80\%}$.⁸

Brut	$t_{20\%}$ (°C)	$t_{50\%}$ (°C)	$t_{80\%}$ (°C)
Les légers	$t_{20\%} < 100$	$t_{50\%} < 210$	$t_{80\%} < 400$
Les moyennes	$100 \leq t_{20\%} < 130$	$210 \leq t_{50\%} < 300$	$400 \leq t_{80\%} < 500$
Les lourds	$t_{20\%} \geq 130$	$t_{50\%} \geq 300$	$t_{80\%} \geq 500$

Ensuite, nous avons construit un diagramme $\beta = f(\alpha)$ qui est constitué de deux bornes : supérieure, inférieure (voir figure 7).

La construction, nous avons choisi :

- Le brut le plus léger des lourds pour construire la borne supérieure.
- Le brut le plus lourd des légers pour construire la borne inférieure.

La procédure suivie est la suivante :

1. Pour la borne supérieure nous avons fixé un α constant et fait varier le paramètre, et en comparant les deux graphes, on cherche le β_{min} pour que la distribution gamma confondue à notre TBP.
2. Nous avons ensuite augmenté notre paramètre α d'un pas de 0,1, ce pas est choisi en raison de son influence négligeable sur le RMSE et R^2 .
3. Pour la borne inférieure nous avons suivi la même thématique sauf que l'on va chercher le β_{max} pour que la distribution gamma soit confondue avec celle de TBP.

$$\text{Tel que : } RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_{exp} - y_{pred})^2}{n}} \quad (17)$$

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_{exp} - y_{pred})^2}{\sum_{i=1}^n (y_{exp} - \hat{y}_{exp})^2} \quad (18)$$

Avec :

y_{exp} : Rendement cumulée de la TBP/100

y_{pred} : Valeur prédite de la distribution gamma.

\hat{y}_{exp} : Rendement cumulée moyenne de la TBP.

n : Le nombre de points expérimentaux.

La figure suivante donne le diagramme construit par la méthode de distribution GAMMA

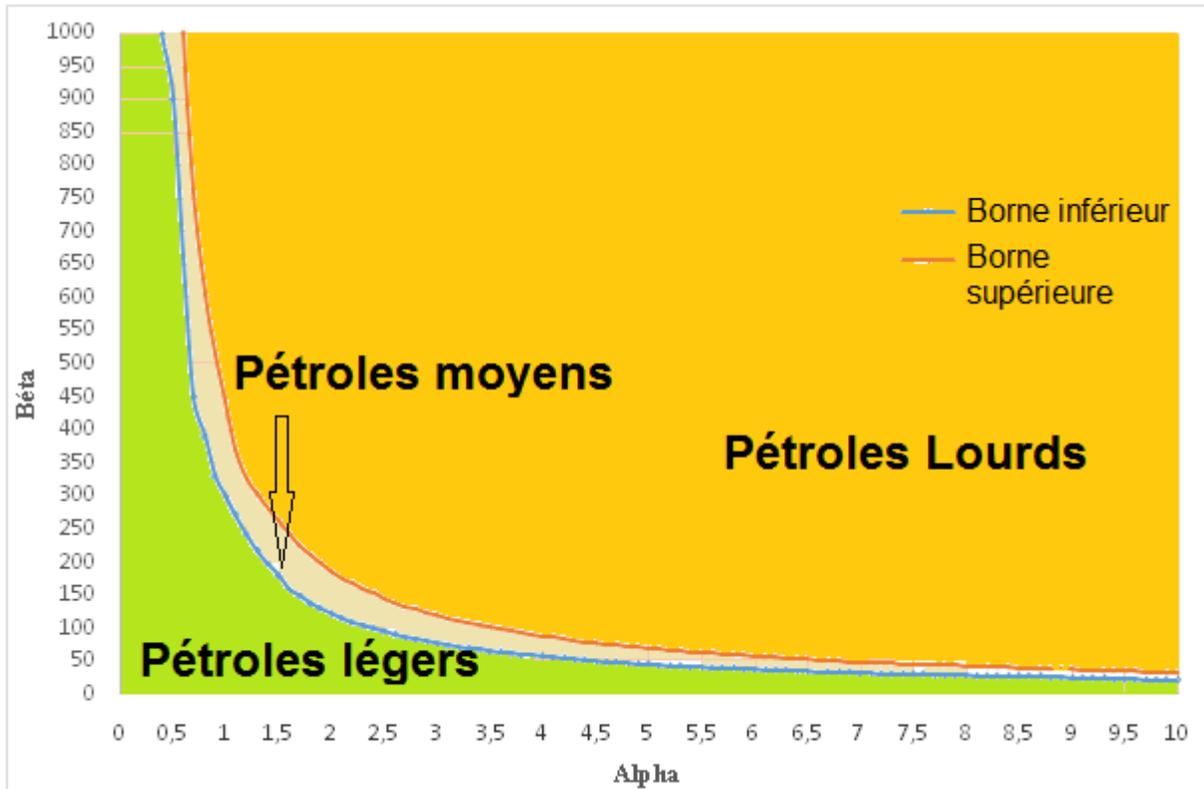


Figure 7 : Diagramme de classification selon la méthode Gamma⁸.

Nous avons remarqué qu’il existe une zone de tendance telle que $\alpha \in [1-5]$ et $\beta \in [50-300]$

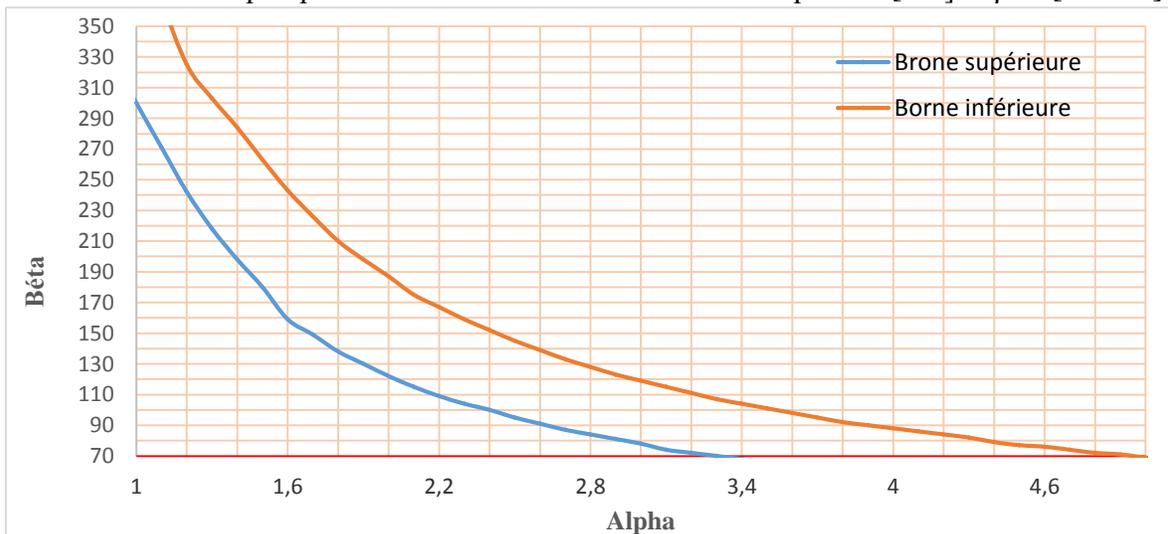


Figure 8 : Zoom sur la zone de tendance du diagramme de classification selon la méthode Gamma⁸.

III.2. Application pour le pétrole Cossack

a) Classification selon la TBP

Nous calculons les températures moyennes pondérées t_{20} , t_{50} , t_{80} , de notre pétrole

Tableau 14 : Calcul des températures t_{20} , t_{50} , t_{80} .

t_{20}	t_{50}	t_{80}
82<100	168<210	322<400

Conclusion : D'après la classification selon la nouvelle méthode proposée basée sur la distillation TBP le pétrole Cossack est un pétrole léger.

b) Validation de la classification selon le diagramme $\beta = f(\alpha)$.

Nous calculons le couple (α, β) du pétrole pour que RMSE minimale et R^2 maximale (voir l'annexe 2).

Les calculs sont résumés dans le tableau 15.

Tableau 15 : Calculs des paramètres de Gamma de pétrole Cossack

<i>Alpha</i>	<i>Béta</i>	<i>RMES</i>	<i>R²</i>
2	104	0.0159	0.9961

Nous remarquons que le couple (α, β) appartient à la zone de tendance de diagramme de classification $\beta = f(\alpha)$.

La figure suivante représente la classification de Brut Cossack selon le diagramme de $\beta = f(\alpha)$

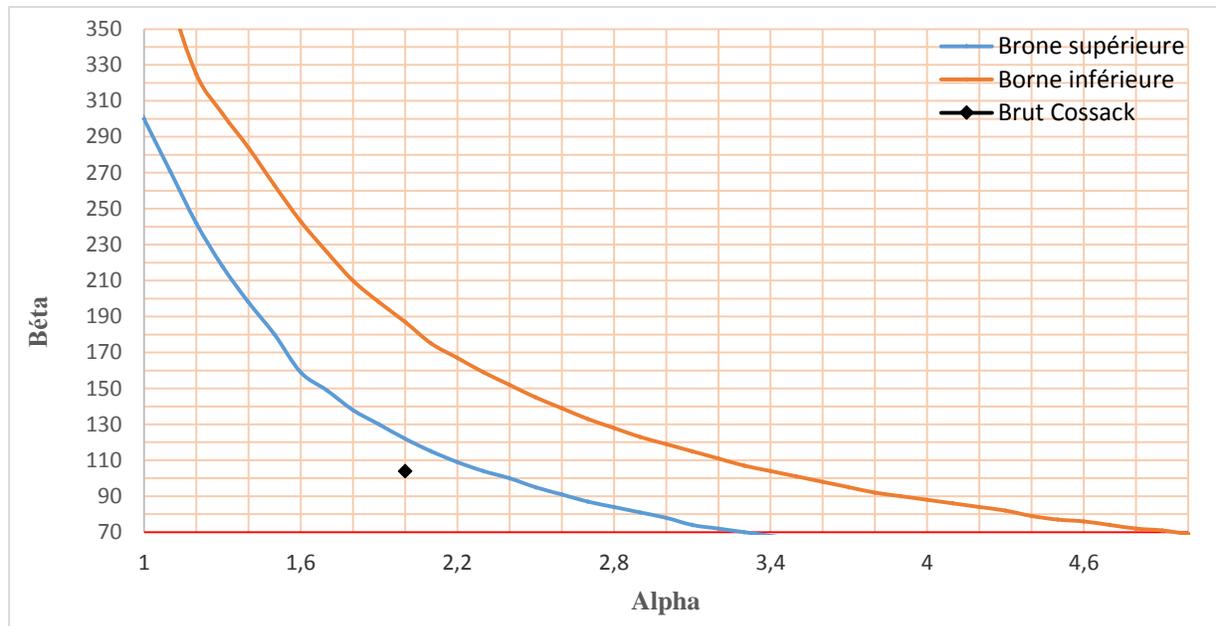


Figure 9 : Classification de Cossack par le diagramme bêta=f(alpha)

Les zones définies sur le diagramme tracées à partir des courbes TBP confirment bien que cette délimitation est correctement faite. Et qu'à l'aide de la distribution GAMMA nous obtiendrons les bonnes classifications.

Le pétrole Cossack est de classe légère selon la classification Gamma.

La classification Gamma confirme la classification selon la TBP.

Conclusion

Le but recherché dans cette étude a bien été atteint, le travail de base réalisé par la mise en œuvre d'un diagramme permettant de classer un pétrole brut a été validé en traitant le brut Cossack. Les zones de classification des pétroles légers, moyens et lourds sont bien délimitées. Chose qui a été vérifiée avec le brut Cossack choisi.

Il est recommandé de vérifier les autres zones avec des bruts moyens et lourds.

Références bibliographiques

- [1] C.E. CHITOUR, Raffinage : Les propriétés physiques des hydrocarbures et des fractions Pétrolières, Edition OPU, Tome 1, 1999.
- [2] X. NORMAND et A.TREIL, L'industrie du raffinage du pétrole : leçons sommaires Tome 1, Edition Technip, 2000.
- [3] E. TOCQUE et C. TRAVERS, Pétrole, Technique d'Ingénieur, 2010.
- [4] I. HALLIGEN : Les métiers du pétrole et du gaz, Puplication faite par TOTAL ; ONISEP (2007).
- [5] W. A.Gruse. R.Donald, Chemical Technology of Petroleum, Mc Graw-Hill Book Company INC, 1960.
- [6] C.E CHITOUR, Raffinage : Les propriétés thermiques, Edition OPU, Tome 3, 1999.
- [7] P. WUITHIER, Le pétrole : Raffinage et génie chimique. Tome 1. Edition Technip, 1972.
- [8] A.CHETTIBI et A. BENDELLALI, Projet de Fin d'Etude, Modélisation de la propriété TBP des pétroles Bruts de classes légère, moyenne et lourde, Ecole nationale polytechnique. Alger, 2015.
- [9] L. C PEREIRA D'Oliveira, Développement d'une méthodologie de modélisation cinétique de procédés de raffinage traitant des charges Lourdes, Other. Ecole normale supérieure de Lyon - ENS LYON, 2013.
- [10] J-P.WAUQUIER, Pétrole brut, produits pétroliers, schémas de fabrication, Edition Technip 1994.
- [11] Site web: <http://www.energy.gov>, American Petroleum Institute, 1916.
- [12] J. G.SPEIGHT, The Chemistry and Technology of Petroleum, Fifth edition, CRC Press Taylor & Francis Group, 2014.
- [13] G.LEFEBVRE, Chimie des hydrocarbures, Edition Technip, 1978.
- [14] Site web: <http://www.eia.gov>, The US Energy Information Administration, 2013.
- [15] Document : Principe de raffinage, ENSPM Formation Industrie - IFP Training, 2005.
- [16] Document : Fractionnement initial des pétroles bruts, ENSPM Formation Industrie - IFP Training, 2005.

- [17] Document : Reformage catalytique-isomérisation, ENSPM Formation Industrie - IFP Training, 2005.
- [18] Document : Composition de quelques pétroles bruts, condensats stabilisés et gaz naturels, ENSPM Formation Industrie - IFP Training, 2005.
- [19] Document : Raffineries de pétrole et de gaz, Commission Européenne, 2003.
- [20] WikiStat, Introduction à la description et l'inférence statistiques élémentaires, Chapitre 4, 2014.
- [21] E.Gobet, Méthodes de Monte-Carlo et processus stochastiques, Ecole Polytechnique, Chapitre1, 2013.
- [22] N.BARBARY, Excel 2010 expert, Fonctions, simulations, bases de données, EYROLLES, Chapitre 14, 2011.
- [23] F.DELACROIX, FIAAS Mathématiques, Ecole des Mines de Douai,Chapitre 14, 2011.
- [24] P.DUSART, Cours de statistique différentielles, Université de Limoges, 2015.
- [25] R.M.DUDLEY, Real analysis and probability, Cambridge University press, Chapitre 9, 2002.
- [26] Support office, Help d'Excel, 2013.

ANNEXES

Annexe 01 : Distillation TBP de pétrole Cossack

T(°C)	% Vol	% pds									
55	11,4	8,8	205	58,2	53,6	260	69,3	65,4	350	84,1	81,7
60	11,7	9,0	210	59,2	54,7	265	70,4	66,5	355	84,8	82,4
65	14,3	11,3	215	60,2	55,7	270	71,4	67,7	360	85,4	83,0
70	17,4	13,9	220	61,2	56,7	275	72,4	68,8	365	85,9	83,7
75	18,7	15,2	225	62,2	57,8	280	73,4	69,8	370	86,5	84,3
80	18,8	15,3	230	63,1	58,8	285	74,2	70,7	375	87,0	84,9
85	20,7	17,1	235	64,1	59,8	290	75,0	71,5	380	87,6	85,6
90	21,2	17,6	240	65,1	60,9	295	75,7	72,3	385	88,2	86,2
95	24,1	20,2	245	66,1	61,9	300	76,4	73,1	390	88,7	86,8
100	26,8	22,6	250	67,1	63,0	305	77,1	73,9	395	89,3	87,4
105	31,0	26,8	255	68,2	64,2	310	77,9	74,7	400	89,8	88,0
110	31,4	27,2	260	69,3	65,4	315	78,6	75,6	410	90,8	89,2
115	32,0	27,8	265	70,4	66,5	260	69,3	65,4	420	91,8	90,3
120	34,3	30,0	270	71,4	67,7	265	70,4	66,5	430	92,7	91,3
125	36,4	32,0	275	72,4	68,8	270	71,4	67,7	440	93,5	92,2
130	38,7	34,1	280	73,4	69,8	275	72,4	68,8	450	94,2	93,0
135	40,0	35,4	285	74,2	70,7	280	73,4	69,8	460	94,8	93,7
140	41,1	36,6	290	75,0	71,5	285	74,2	70,7	470	95,4	94,4
145	42,8	38,3	295	75,7	72,3	290	75,0	71,5	480	95,9	95,0
150	43,4	38,8	300	76,4	73,1	295	75,7	72,3	490	96,4	95,5
155	46,6	41,9	305	77,1	73,9	300	76,4	73,1	500	96,7	96,0
160	47,9	43,1	310	77,9	74,7	305	77,1	73,9	510	97,1	96,4
165	49,1	44,4	315	78,6	75,6	310	77,9	74,7	520	97,4	96,8
170	50,3	45,6	320	79,5	76,5	315	78,6	75,6	525	97,6	96,9
175	51,5	46,8	325	80,3	77,4	320	79,5	76,5	530	97,7	97,1
180	52,7	48,0	330	81,1	78,3	325	80,3	77,4	540	98,0	97,4
185	53,8	49,2	245	66,1	61,9	330	81,1	78,3	550	98,2	97,7
190	54,9	50,3	250	67,1	63,0	335	82,0	79,2	600	99,0	98,7
195	56,1	51,5	255	68,2	64,2	340	82,7	80,1	650	99,4	99,3
200	57,1	52,6	260	69,3	65,4	345	83,5	80,9	700	99,7	99,6

Annexe 02 : Calcul de RMES et R^2 , de pétrole Cossack (pour $\alpha=2$, $\beta=104$) ;

T (°C)	y_{exp}	$y_{pred}(\alpha = 1,6 \text{ et } \beta = 146)$	$(y_{exp} - y_{pred})^2$	$(y_{exp} - \hat{y}_{exp})^2$
55	0,1139	0,099	0,0002	0,3057
60	0,1167	0,114	0,0000	0,3026
65	0,1434	0,130	0,0002	0,2740
70	0,1736	0,147	0,0007	0,2433
75	0,1872	0,163	0,0006	0,2300
80	0,1880	0,180	0,0001	0,2293
85	0,2070	0,197	0,0001	0,2114
90	0,2115	0,215	0,0000	0,2073
95	0,2407	0,232	0,0001	0,1816
100	0,2675	0,250	0,0003	0,1595
105	0,3099	0,268	0,0018	0,1274
110	0,3139	0,285	0,0008	0,1246
115	0,3196	0,303	0,0003	0,1206
120	0,3432	0,321	0,0005	0,1047
125	0,3639	0,338	0,0007	0,0918
130	0,3865	0,355	0,0010	0,0786
135	0,3996	0,372	0,0007	0,0714
140	0,4108	0,389	0,0005	0,0655
145	0,4284	0,406	0,0005	0,0568
150	0,4335	0,423	0,0001	0,0544
155	0,4664	0,439	0,0008	0,0402
160	0,4786	0,455	0,0006	0,0354
165	0,4908	0,471	0,0004	0,0310
170	0,5029	0,486	0,0003	0,0269
175	0,5148	0,501	0,0002	0,0231
180	0,5266	0,516	0,0001	0,0197
185	0,5381	0,531	0,0001	0,0166
190	0,5494	0,545	0,0000	0,0138
195	0,5605	0,559	0,0000	0,0113
200	0,5713	0,573	0,0000	0,0091
205	0,5818	0,586	0,0000	0,0072
210	0,5920	0,599	0,0001	0,0056
215	0,6020	0,612	0,0001	0,0042
220	0,6119	0,624	0,0002	0,0030
225	0,6216	0,636	0,0002	0,0020
230	0,6313	0,648	0,0003	0,0013
235	0,6411	0,660	0,0003	0,0007
240	0,6509	0,671	0,0004	0,0003
245	0,6610	0,682	0,0004	0,0000
250	0,6714	0,692	0,0004	0,0000
255	0,6820	0,703	0,0004	0,0002
260	0,6928	0,713	0,0004	0,0007
265	0,7036	0,722	0,0004	0,0014
270	0,7142	0,732	0,0003	0,0022
275	0,7243	0,741	0,0003	0,0033
280	0,7335	0,750	0,0003	0,0044

285	0,7419	0,759	0,0003	0,0056
290	0,7496	0,767	0,0003	0,0069
295	0,7568	0,775	0,0003	0,0081
300	0,7638	0,783	0,0004	0,0094
305	0,7710	0,791	0,0004	0,0109
310	0,7785	0,798	0,0004	0,0125
315	0,7864	0,805	0,0004	0,0143
320	0,7946	0,812	0,0003	0,0163
325	0,8030	0,819	0,0002	0,0185
330	0,8114	0,825	0,0002	0,0209
335	0,8196	0,832	0,0001	0,0233
340	0,8274	0,838	0,0001	0,0258
345	0,8347	0,843	0,0001	0,0282
350	0,8414	0,849	0,0001	0,0305
355	0,8476	0,855	0,0001	0,0327
360	0,8535	0,860	0,0000	0,0348
365	0,8592	0,865	0,0000	0,0370
370	0,8648	0,870	0,0000	0,0392
375	0,8704	0,875	0,0000	0,0414
380	0,8760	0,880	0,0000	0,0438
385	0,8815	0,884	0,0000	0,0461
390	0,8871	0,888	0,0000	0,0485
395	0,8926	0,892	0,0000	0,0510
400	0,8980	0,896	0,0000	0,0534
410	0,9084	0,904	0,0000	0,0584
420	0,9181	0,911	0,0000	0,0631
430	0,9269	0,918	0,0001	0,0676
440	0,9349	0,924	0,0001	0,0719
450	0,9421	0,930	0,0002	0,0758
460	0,9484	0,935	0,0002	0,0793
470	0,9540	0,940	0,0002	0,0825
480	0,9590	0,944	0,0002	0,0854
490	0,9635	0,949	0,0002	0,0880
500	0,9674	0,953	0,0002	0,0903
510	0,9710	0,956	0,0002	0,0925
520	0,9742	0,960	0,0002	0,0945
525	0,9756	0,961	0,0002	0,0953
530	0,9770	0,963	0,0002	0,0962
540	0,9795	0,966	0,0002	0,0978
550	0,9818	0,968	0,0002	0,0992
600	0,9899	0,979	0,0001	0,1044
650	0,9944	0,986	0,0001	0,1073
700	0,9969	0,991	0,0000	0,1089
La somme			0,0225	5,8217
RMES			0,0159108	
R²			0,99612987	