

M0015/03A

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
Département Génie Chimique
Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

Thèse de Magister

Présenté par

FETITA ABDERRAHMANE MEKHLOUF

Ingénieur d'état en Génie Chimique

Pour obtenir le titre de

MAGISTER EN GENIE CHIMIQUE

**Contribution à l'Etude et la Modélisation de l'Extraction des
Aromatiques d'un Gazole de Hassi-Messaoud
Application à une Boue de Forage**

Soutenu publiquement le 13 Novembre 2003 devant le jury composé de :

Mr.R.KERBACHI	Professeur	ENP ALGER	Président
Mr.C.E.CHITOUR	Professeur	ENP ALGER	Rapporteur
Mr.T.AHME D ZAÏD	Maitre de conférence	ENP ALGER	Examinateur
Mr.E.BENYOUSSEF	Maitre de conférence	ENP ALGER	Examinateur
Mme.A.MEFTI	Maitre de conférence	ENP ALGER	Examinatrice

تهدف هذه الدراسة إلى محاولة التخفيض إلى أقصى حد ممكن من المركبات الهيدروكربونية العطرية ذات التأثير السلبي على الصعيدين البيئي والصحي، والمتواجدة بنسبة عالية في مازوت منطقة حاسي مسعود، علماً أن هذا المازوت موجه إلى الاستعمال المزدوج، كوقود للمركبات ذات محرك ديزل وكذا كمادة أساسية لتصنيع وحل حفر الآبار. لهذا الغرض قمنا بدراسة تحليلية شبيهة تاماً للمازوت المراد معالجته، كما تطرقنا إلى عمليتي التقطير ASTM و TBP من أجل تحديد كيفية توزع المركبات الهيدروكربونية العطرية في عينة الدراسة.

العملية المثبتة للتخفيض من هذه المركبات العطرية هي عملية الاستخلاص بواسطة عنصر مذيب والمتمثل في (NMP) *N-Méthylpyrrolidone*. أجريت التجارب المخبرية على منهج التجارب المصممة في جهاز نموذجي، مما سمح لنا بدراسة التأثير المترامن لشروط التجربة (درجة الحرارة ونسبة المذيب) على المتغيرات التالية: الكثافة، معامل الانكسار، معامل السيتان وكذا نسبة المركبات الهيدروكربونية العطرية. في هذه الدراسة أيضاً توصلنا إلى إيجاد المعادلات الخاصة بكل متغير والتي من خلالها نستطيع التحكم في نسبة المركبات الهيدروكربونية العطرية خاصةً وبعملية الاستخلاص بصفة عامة.

الكلمات المفتاحية: مازوت، الاستخلاص بواسطة عنصر مذيب، التجارب المصممة، المركبات الهيدروكربونية العطرية

Résumé

L'objectif principal de cette étude est d'essayer de réduire la proportion des composés aromatiques (à caractères polluant vis-à-vis de l'environnement) du gazole de Hassi-Messaoud utilisé comme huile de base dans la formulation de boues de forage et comme carburant dans les moteurs Diesel. Pour cela une caractérisation quasi-complète du gazole de HMD a été entreprise. Une distillation TBP a été effectuée afin d'étudier la répartition des composés aromatiques dans la coupe.

La réduction de la teneur en aromatique a été faite par une extraction liquide-liquide, le solvant choisi est le N-méthylpyrrolidone (NMP). Les expériences ont été conduites dans un appareil semi-pilote. Un plan d'expérience nous a permis d'étudier l'influence simultanée des conditions opératoires essentielles – température et taux de solvant – sur les différentes réponses : Densité, Indice de réfraction, Point d'Aniline, Indice de Cétane et le pourcentage en aromatiques.

Le logiciel Statistica® spécialement son module du plans d'expérience permet l'analyse du plan et l'élaboration des modèles décrivant les réponses obtenues. En plus les surfaces de réponses et les fonction de désirabilité nous a permis d'optimiser les condition opératoire conduisant à un meilleur résultats.

Mots Clés : Gazole, Extraction par solvant, Plan d'Expériences, Aromatiques.

Summary

The main purpose of this study is to try to reduce as much as possible the aromatic content of Hassi-Messaoud gasoil used both as Diesel oil and for the drilling fluids formulation. In this scope, a complete characterized of this gasoil has been achieved. A TBP distillation has been carried out, in order to search out the aromatics compounds distribution in the cut.

In order to reduce the aromatic content, liquid-liquid extraction has been used in which *N-méthylpyrrolidone* (NMP) is selected as solvent. The tests were run in a semi-pilot apparatus.

The Design of experiments has been made to study the influence of major operational conditions such as Temperature and solvent/gasoil ratio on differents properties or responses of the system. These are Density, Refraction index, Aniline Point, Cetan Index and the Aromatics percentage.

Statistica® software was used to carry out this response surface methodology which permitted to modelize the properties and find out the optimimal conditions for the aromatic extraction.

Key words: Gasoil, Solvent Extraction, Design of Experiments, Aromatics.

DEDICACE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique



A ma très chère grand-mère

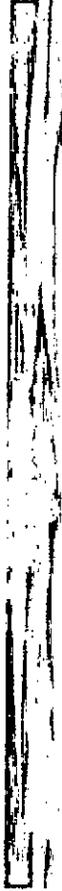
A mes parents,

A mes frères et sœurs,

A tous mes ami(e)s.

A ceux qui me sont chers.

A toutes ces personnes, et à celle que par mégarde j'aurai oublié, je dédie ce modeste travail.



REMERCIEMENTS



Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles au département génie chimique (ENP), sous la direction du professeur Chems Eddine CHITOUR.

Je tiens à exprimer tout d'abord, mes vifs remerciements à mon directeur de thèse, Monsieur le Professeur C.E.CHITOUR, pour m'avoir confié ce sujet et pour ses précieux conseils et orientations.

Je remercie Monsieur le professeur R. KERBACHI, pour l'honneur qu'il nous fait de présider ce jury et d'apporter ainsi sa contribution.

Mes sincères remerciements et ma profonde gratitude vont également à Mr. T. AHMED-ZAÏD, maître de conférence à l'ENP, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de participer à ce jury et pour sa disponibilité et son aide morale et matérielle.

A Monsieur E. BENYOUSSEF et Madame A. MEFTI, j'aimerais exprimer toute ma reconnaissance pour l'intérêt qu'ils portent à mon travail en acceptant d'en être les examinateurs.

Mes remerciements vont aussi à Messieurs : A. ALOUANI (Ex-DG du CRD de SONATRACH à Boumerdès), A. NACER (DG de l'IAP) et à Mesdames : SI-SALH (Chef de Département de Chimie Industrielle, IAP Boumerdès), FAGHOULI (Ex-Chef de Département raffinage IAP Boumerdès) pour leurs précieuses aides.

Mes remerciements s'adressent également aux personnels de la Division Opération & Exploration de Hassi Messaoud, qui m'ont ouvert leur porte, en particulier M.A. AROUSSI (chef de Département Analyse), M. M.MOKADAM (Chef de Département Roche et Réservoir) sans oublier M. M. ZERROUKI.

De même, je tiens à exprimer mes sincères remerciements aux personnels de la raffinerie de Hassi Messaoud, en particulier M. A.GUESSOUM et M. KRAMA, pour leur précieuse aide et leur soutien.

Je tiens également à remercier Mr. R. BOZETINE, chef de département Raffinage à l'IAP Dar-El-Beïda (Ex-CERHYD), qui a mis à ma disposition tout le matériel nécessaire à mes expériences, et m'a enrichi avec ses discussions et ses conseils judicieux.

Mes remerciements vont également à tout le personnel des départements raffinage et catalyse de l'IAP, en particulier Messieurs HADDAD, HADJ-SAÏD et BERRABAH.

Je tiens aussi à exprimer ma profonde reconnaissance à Mesdames : N. KHREFELLAH et HAMZA, Monsieur A. TEBBAL et Mademoiselle R. SKANDER du CRD-Boumerdès, pour leur aide inestimable à la finalisation de ce travail.

Je ne saurais remercier toutes les enseignantes du département de Génie Chimique qui ont su me transmettre le plaisir d'étudier, le goût de la recherche, en particulier Madame F. SOUABI et Monsieur A. SELATNIA.

Enfin, que toute personne ayant contribué de près ou de loin à la mise au point de ce travail, trouve ici ma profonde reconnaissance

LISTE DES TABLEAUX



N°	Titre	Page
I.1	Analyse typique des gazoles de différents procédés.....	6
I.2	Valeurs de limitation des émissions polluantes (Voitures).....	15
I.3	Les nouvelles Spécifications Européenne du Carburant Diesel.....	16
I.4	Spécifications écologiques relatives aux carburants commercialisés.....	17
I.5	Les Spécifications du Gazole pour le marché Algérien.....	17
II.1	Comparaison des propriétés des trois huiles de bases utilisées dans la boue de forage.....	24
II.2	les formulations de boue pour les trois systèmes avec les propriétés résultantes de ces boues.....	25
VI.1	Résultats de la distillation ASTM des trois coupes.....	59
VI.2	Propriétés physico-chimiques de kérosène et du gazole (brut).....	59
VI.3	Propriétés physico-chimiques du gazole (mélange).....	60
VI.4	Analyse SARA du gazole.....	62
VI.5	Analyse par n.d.PA et n.d.m du gazole.....	62
VI.6	Analyse U.V visible du gazole (mélange).....	63
VI.7	Comparaison des Propriétés physico-chimiques du gazole (mélange) avec les coupes mères.....	65
VI.8	La composition par famille du gazole (mélange)(Analyse CPG).....	66
VI.9	Caractéristiques des gazoles de trois raffineries.....	67
VI.10	Tableau comparatif des différentes gazoles.....	68
VII.1	Résultats de la distillation TBP du gazole (mélange).....	73
VII.2	Propriétés physico-chimiques des fractions obtenues par distillation TBP du gazole-mélange.....	74
VII.3	Composition des fractions recueillies de la TBP par ndPA.....	75
VII.4	Composition des fractions recueillies de la TBP par ndPm.....	75
VII.5	Dosage des aromatiques des fractions recueillies de la TBP par analyse UV-Visible.....	76
VIII.1	Résultats de la variation de la température en fonction du taux de solvant.....	81
VIII.2	Niveaux des facteurs utilisés pour notre système.....	85
VIII.3	Plan d'expérimentation à deux facteurs (Température et Taux de solvant).....	86
VIII.4	Volumes et poids de la charge, du solvant avant l'extraction, de l'extract et du raffinat.....	87
VIII.5	Réponses du plan d'expérimentation à deux facteurs (Température et Taux de solvant).....	88
VIII.6	Réponses du plan d'expérimentation à deux facteurs du raffinat.....	89
VIII.7	Matrice des effets pour le calcul des coefficients a_i et a_{ii}	91
VIII.8	Coefficients des paramètres du modèle (teneur en aromatiques).....	93
VIII.9	Estimations des effets (Teneur en aromatiques).....	93
VIII.10	Analyse des variances du modèle (Teneur en aromatiques).....	95
VIII.11	Analyse de variance et tests statistiques du modèle simplifié (Teneur en aromatiques).....	96
VIII.12	Valeurs des spécifications des fonctions de désirabilité.....	101
VIII.13	Réponses et désirabilité prévues pour des valeurs moyennes des facteurs.....	105
VIII.14	Réponses et désirabilité prévues pour les valeurs optimales des facteurs.....	105
AVIII.1	Caractéristiques physiques du NMP.....	Annexe III
AVIII.2	Coefficients d'activité et sélectivités.....	Annexe III
AV.1	Coefficients des paramètres du modèle (Densité).....	Annexe V
AV.2	Estimations des effets (Densité).....	Annexe V
AV.3	Analyse de variance et tests statistiques (Densité).....	Annexe V
AV.4	Coefficients des paramètres du modèle (Point d'aniline).....	Annexe V
AV.5	Estimations des effets (Point d'aniline).....	Annexe V
AV.6	Analyse de variance et tests statistiques (Point d'aniline).....	Annexe V
AV.7	Coefficients des paramètres du modèle (Indice de réfraction).....	Annexe V
AV.8	Estimations des effets (Indice de réfraction).....	Annexe V
AV.9	Analyse de variance et tests statistiques (Indice de réfraction).....	Annexe V
AV.10	Coefficients des paramètres du modèle (Indice de Cétane).....	Annexe V
AV.11	Estimations des effets (Indice de Cétane).....	Annexe V
AV.12	Analyse de variance et tests statistiques (Indice de Cétane).....	Annexe V
AVII.1	Drilling Base Oil Sample Analysis.....	Annexe VII
AVII.2	Drilling Base Oil Sample Exemples-PAH Analysis.....	Annexe VII
AVII.3	Distillation TBP du brut de la raffinerie de HMD « RAF/HMD ».....	Annexe VII

LISTE DES FIGURES



N°	Titre	Page
I.1	Implantation des procédés de raffinage intervenant dans la formulation du gasoil.....	6
I.2	Situation de quelques coupes moyennes en matière de teneurs en soufre et aromatiques.....	8
I.3	Evolution du l'Indice de Cétane en fonction de la composition du gazole.....	11
II.1	Viscosity vs Pressure of three oils Consistmer Data (Relative Viscosoty Units) at 78°C.....	27
II.2	Effective Viscosity vs Temperature of three oils (Ambiant Pressure).....	27
II.3	Mud Density vs Temperature (At constant Pressure).....	27
II.4	Mud Density vs Pressure (At constant Temperature).....	27
III.1	Sources et transformations des composés aromatiques dans l'environnement.....	33
III.2	Imprégnation d'un sol par des hydrocarbures.....	34
III.3	Structure chimique des BTEX.....	35
III.4	Structure des acides benzylfumarique (I) et benzylsuccinique(II).....	37
III.5	Dégradation microbienne des HPA.....	38
III.6	Structure du fluorène, du phénanthrène et de l'anthracène.....	39
IV.1	Schéma d'un étage théorique ou idéal.....	46
V.1	Corrélation - Sélectivité - Pouvoir solvant (Couple benzène -n-Hexane).....	55
V.2	Corrélation - sélectivité - Température.....	55
V.3	Corrélation - Pouvoir solvant vis-à-vis du benzène - Température.....	56
V.4	Corrélation - Pouvoir solvant vis-à-vis de l'Hexane - Température.....	56
V.5	Classification des solvants pour des températures allant de 60 à 100 °C.....	57
VI.1	Courbe de distillation ASTM du gasoil.....	61
VI.2	Analyse SARA du gasoil (mélange).....	62
VI.3	Analyse par n.d.PA du gasoil.....	63
VI.4	Courbe de distillation ASTM des trois coupes.....	64
VII.1	Courbe de distillation TBP + ASTM du Gazole (mélange).....	73
VII.2	Histogramme de la composition de chaque fraction obtenue par TBP.....	76
VII.3	Histogramme montrant la répartition de la composition des aromatiques dans la coupe gazole (mélange).....	77
VII.4	Histogramme montrant la répartition de la composition des aromatiques par types dans chaque fraction.....	77.
VII.5	Evolution de l'Indice de Réfraction pour chaque coupe.....	78
VII.6	Evolution du Point d'Aniline pour chaque coupe.....	78
VII.7	Evolution de la Densité pour chaque coupe.....	78
VIII.1	Mélangeur - Décanteur (agitation axiale).....	82
VIII.2	Courbe de la TCD.....	83
VIII.3	Plan composite pour l'étude de deux facteurs ($\alpha = 1,41421$).....	86
VIII.4	Modélisation des effets des conditions opératoires sur l'extraction par analyse de régression....	90
VIII.5	Diagramme de Pareto pour la teneur en aromatiques.....	94
VIII.6	Diagramme des résidus de la réponse teneur en aromatiques.....	97
VIII.7	Evolution des valeurs prévues en fonction des valeurs observés.....	97
VIII.8	Tracé du Contour d'aire et surface du modèle ajusté pour la teneur en aromatiques.....	98
VIII.9.1	Evolution de la teneur en aromatiques en fonction du Taux de solvant.....	99
VIII.9.2	Evolution de la teneur en aromatiques en fonction de la Température.....	100
VIII.10.a	Profils des valeurs prévues et désirabilité.....	103
VIII.10.b	Profils des valeurs prévues et désirabilité optimales.....	104
VIII.10.c	Contour de désirabilité pour la teneur en aromatiques.....	104
VIII.11.a	Profils des valeurs prévues et désirabilité pour la réponse globale.....	106
VIII.11.b	Profils des valeurs prévues et désirabilité optimales de la réponse globale.....	107
VIII.11.c	Contour de désirabilité pour la réponse globale.....	108
AI.1	Schéma da la spectrométrie dans l'ultraviolet.....	Annexe I
AI.2	Programme de température de CPG.....	Annexe I
AIV.1	Diagramme de Pareto pour les différentes Variables Dépendantes (seuil $\alpha = 0,15$).....	Annexe IV
AIV.2	Tracés des valeurs prévues du modèle en fonction des valeurs Observées pour les différentes Variables Dépendantes.....	Annexe IV
AIV.3	Tracés des Contours d'aire du modèle ajusté pour les différentes Variables Dépendantes.....	Annexe IV

PRICIPALES NOTATIONS



PM	<i>Particulate Matter</i>
FIA	<i>Fédération Internationale de l'Automobile</i>
BOP	<i>Blowout Preventor</i>
EU	<i>European Union</i>
EMA	<i>Engine Manufacturer's Associations</i>
WBM	<i>Water Based Mud</i>
OBM	<i>Oil Based Mud</i>
SBM	<i>Synthetic Based Mud</i>
HPA	<i>Hydrocarbures Poly-Aromatiques</i>
BTEX	<i>Benzène, Toluène, Ethy-benzène et Xylène</i>
HMD	<i>Hassi-Messaoud</i>
IFP	<i>Institut Française du Pétrole</i>
NMP	<i>N-Méthyl-Pyrrolidone</i>
$e'e$	<i>Somme carrés des écarts sous forme matriciel</i>
y	<i>Matrice des réponses (matrice $n, 1$)</i>
X	<i>Matrice d'effet (matrice n, p) ou p est le nombre des coefficients</i>
a	<i>Matrice des coefficients (matrice $n, 1$)</i>
e	<i>Matrice des écarts (matrice $n, 1$).</i>
X^t	<i>Transposé de la matrice X</i>
\hat{y}	<i>Vecteur des réponses prédites ($n, 1$).</i>
\hat{y}'	<i>Transposé du vecteur des réponses prédites</i>
\bar{y}	<i>La moyenne des réponses mesurées.</i>
X^tX	<i>Matrice d'information</i>
Manq.ajust	<i>Manque d'ajustement (lack of fit)</i>
Err.püre	<i>Erreur pure</i>
SC	<i>La somme carré des écarts</i>
MC	<i>Moyens carrés des écarts = SC/dl</i>
dl	<i>Nombre de degré de liberté</i>
F	<i>Test de Fisher-Snedecor</i>
R^2	<i>Coefficient de corrélation multiple</i>
R^2 ajusté	<i>Coefficient de corrélation multiple ajusté</i>
K_D	<i>Coefficient de distribution</i>

SOMMAIRE



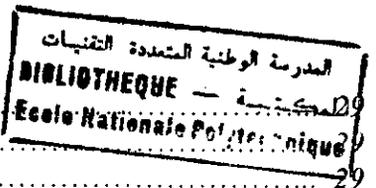
Introduction.....	1
-------------------	---

Chapitre I : Généralités sur la coupe gazole «Sources et Spécifications»

I Introduction.....	5
I.1. Différentes sources de Gazole	5
I.2. Caractéristiques physico-chimiques du gasoil.....	9
I.2.1 La densité.....	9
I.2.2 La volatilité.....	9
I.2.2.1 La courbe de distillation.....	9
I.2.2.2 Le point éclair.....	10
I.2.3 Viscosité.....	10
I.2.4 Indice de cétane	10
I.2.5 Point d'aniline	11
I.2.6 Indice de réfraction	11
I.2.7 Propriétés liées au stockage et à la distribution du gasoil.....	11
I.2.7.1 Le point éclair.....	12
I.2.7.2 La stabilité du gasoil.....	12
I.2.8 La teneur en soufre.....	12
I.2.9 Caractéristiques à froid.....	13
I.2.9.1 Point de trouble.....	13
I.2.9.1 Point d'écoulement.....	14
I.2.10 Température limite de filtrabilité.....	14
I.3. Les carburants et l'environnement.....	14
I.4. Evolution des normes d'environnement et des normes des carburants	15
I.5. Carburants propres - normes de qualité du gazole	15
I.6. Evolution des spécifications gazole	16
I.7. Conclusion	18

Chapitre II : Le Fluide de forages « L'eau de vie des puits »

II.1. Historique.....	20
II.2. Les différents types des Boues de forage.....	21
II.2.1 les boues de forage à base d'huile.....	21
II.2.2 les boues de forage à base d'eau.....	21
II.2.3 la boue synthétique.....	22
II.3 Fluide de forage à base d'huile : (les problèmes environnementaux liés à leur utilisation).....	22
II.3.1 Introduction.....	22
II.3.2 Formulation des boues de forage avec les trois types d'huiles.....	24
II.3.2.1 La composition du fluide de forage.....	24
II.3.3 Avantages et inconvénients des fluides de forage à base d'huile.....	26
II.3.4 Les Exigences d'Analyse de fluide de forage	28
II.3.4.1 Point d'éclair.	28
II.3.4.2 Point d'Aniline.....	28
II.3.5 Analyse chimique du fluide à base d'huile	28



II.4 Influence des fluides à base d'huile sur la santé des ouvriers..... 29

 II.4.1 L'exposition par inhalation..... 29

II.5 Le fluide de forage et les élastomères..... 29

 II.5.1 Dégradation des composantes d'élastomère (CAOUTCHOUC) dans les éléments critiques d'équipements de forage..... 29

 II.5.1.1 Identification de Risque..... 29

 II.5.1.2 Le point d'Aniline et l'état de service d'élastomère..... 30

 II.5.2 Choix d'élastomère..... 30

II.5.2 Conclusion..... 31

Chapitre III : Les Aromatiques
« Impact sur l'environnement »

III.1 Généralités 33

 III.1.1 Les pollutions par hydrocarbures..... 33

 III.1.2 La biodégradation des produits pétroliers..... 33

 III.1.3 Comportement des hydrocarbures en milieu poreux 33

III.2 Les Hydrocarbures Monoaromatiques : BTEX..... 35

 III.2.1 le benzène..... 36

 III.2.2 Le toluène..... 36

III.3 Les Hydrocarbures Polyaromatiques (HAP)..... 37

 III.3.1 Dégradation des PHA 38

 III.3.2 L'antracène, le fluorène et le phénanthrène..... 39

III.4 Les composés benzéniques substitués..... 39

 III.4.1 Composés polysubstitués..... 40

III.5 Conclusion..... 40

Chapitre IV : Extraction Liquide - Liquide
« Extraction des Aromatiques par solvant »

IV.1. Aspect théorique de l'extraction..... 42

IV.2. Aspect technologique de l'extraction..... 42

 IV.2.1 Critère d'efficacité 42

 IV.2.2 Critère de séparation des phases..... 42

 IV.2.3 Critère de récupération du solvant..... 42

 IV.2.4 Autre facteurs..... 43

IV.3. Le système d'extraction liquide - liquide..... 43

 IV.3.1 Variables externes..... 43

 IV.3.1 Choix du solvant..... 43

 IV.3.2 Choix de l'extracteur 43

 IV.3.3 Nature de la charge..... 44

 IV.3.4 Efficacité de l'extraction..... 44

 IV.3.1 Variables internes..... 44

 IV.3.1 Taux de solvant..... 44

 IV.3.2 Température de l'extraction 44

 IV.3.3 Gradient de température..... 45

 IV.3.4 Débit de charge de l'extracteur..... 45

 IV.3.4 Pureté du solvant..... 45

IV.4 Méthodes d'extraction liquide-liquide 46

 IV.4.1 Notion d'étage réel et d'étage théorique..... 46

 IV.4.2 Notion d'efficacité d'un étage 46

 IV.4.3 Extraction à contacts multiples..... 47

 IV.4.4 Extraction à contre courant en continu à plusieurs étages 47



IV.5 Aspect expérimental de l'extraction liquide-liquide.....	47
IV.5.1 Introduction.....	47
IV.5.2 Processus de l'extraction.....	47
IV.5.3 Définitions.....	48
IV.6 Principes de base de l'extraction liquide-liquide.....	48
IV.6.1 Différentes types de forces mise en jeu.....	48
IV.7 Conclusion.....	49

Chapitre V: Les Solvants d'extraction
« Choix du solvant pour la désaromatisation »

V.1 Propriétés des solvants	51
V.2 Sélectivité d'un solvant.....	51
V.3 Pouvoir solvant	52
V.4 Sélection de solvants d'extraction liquide – liquide.....	53
V.4.1 Critères de base	53
V.5 Propriétés physiques des solvants.....	53
V.5.1 Critères de séparation	55
V.6 Classification des solvants vis-à-vis des aromatiques de la charge huileuse.....	55
V.7 Conclusion.....	57

Chapitre VI : Caractérisation du gazole de HMD
« Etude analytique »

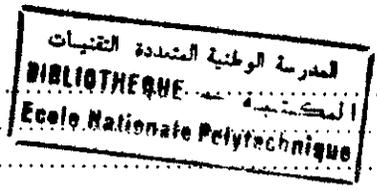
VI.1. La charge à étudier.....	59
VI.2 Caractérisation de la charge.....	60
VI.2.1 Détermination des propriétés physico-chimiques de la charge.....	60
VI.2.2 La distillation ASTM de la charge.....	61
VI.2.2 La composition chimique du gazole (mélange).....	62
VI.3 Comparaison du gazole (mélange) avec le gazole-brut	64
VI.4 Les spécifications du carburant diesel et la place du gazole-mélange.....	65
VI.5 Les spécifications du gazole utilisé en boue de forage et la place du gazole-mélange...	66
VI.6 Comparaison du gazole (mélange) avec d'autres gazoles Algériens.....	67
VI.7 Conclusion.....	69

Chapitre VII : Etude de la répartition des Aromatiques dans le gazole
« Etude analytique »

VII.1. Introduction.....	71
VII.2. La distillation T.B.P (True Boiling Point) du gazole(mélange).....	72
VII.3. Calcul des propriétés physico-chimiques de chaque fraction.....	74
VII.4. Détermination de la composition des fractions obtenues.....	75
VII.4.1 Méthode n.d.PA.....	75
VII.4.2 Méthode n.d.m.....	75
VII.5. Dosage des aromatiques par ultra-violet	75
VII.6. Conclusion.....	79

Chapitre VIII : La désaromatisation du Gazole de HMD
« Extraction des Aromatiques par NMP »

VIII.1. Extraction à simple contact	81
VIII.1.1 Description de l'installation d'extraction.....	81
VIII.1.2 Tracé des courbes de température critique de dissolution (T.C.D).....	81



VIII.2	Expérimentation et premières analyses des données	84
VIII.2.1	Plan d'expériences	85
VIII.2.2	Déroulement de l'expérience	87
VIII.2.3	Première analyse des données	88
VIII.2.4	Détermination de la composition chimique des raffinats par la méthode n.d.PA	89
VIII.3	Analyse du plan d'expérience	90
VIII.3.1	<i>Résultat d'analyse du plan composite centré par le Logiciel STATISTICA</i>	90
VIII.4	Modélisation des effets des conditions opératoires sur l'extraction des aromatiques	90
VIII.4.1	Postulat des fonctions linéaires avec toutes interactions	90
VIII.4.2	Calcul des coefficients a_i	91
VIII.4.3	Analyse des fonctions et impact des facteurs	92
VIII.4.4	Estimation de Paramètres et Coefficients	93
VIII.4.5	Les effets simples et les effets d'interaction	93
VIII.5	Modélisation de la teneur en aromatiques	94
VIII.5.1	Evaluation des modèles	94
VIII.5.1.1	Analyse des variances ANOVA	94
VIII.5.1.2	Tests statistiques	95
VIII.5.2	Simplification du modèle	96
VIII.5.3	Analyse des résidus Teneur en aromatiques	96
VIII.5.4	Conclusion du modèle	97
VIII.5.5	Représentation graphiques des résultats	98
VIII.5.6	Prévision de la teneur en aromatiques à partir du modèle	99
VIII.6	Modélisation des différentes réponses étudiées	100
VIII.6.1	Modélisation de la Densité	100
VIII.6.2	Modélisation de Point d'Aniline	100
VIII.6.3	Modélisation de l'Indice de réfraction	100
VIII.6.4	Modélisation de Indice de Cétane	100
VIII.7	Optimisation des réponses	101
VIII.7.1	Exposition du problème d'optimisation	101
VIII.7.2	Profil de réponse/Désirabilité	101
VIII.7.2.1	Spécification des fonctions de désirabilité	102
VIII.7.2.2	Profil des réponses prévues et désirabilité de réponse	102
VIII.7.3	Optimisation de la teneur en Aromatiques	102
VIII.7.4	Optimisation de l'ensemble des réponses	105
VIII.8	Conclusion	108
	Conclusion Générale	110
	Annexes	
	Bibliographie	

INTRODUCTION GENERALE

« La recherche est une école où l'on apprend l'importance du dialogue, de la confrontation des idées, du respect d'autrui. (...) La démarche scientifique n'est pas seulement porteuse d'espoir pour la compréhension du monde qui nous entoure. pour la solution des problèmes d'énergie, de santé. d'environnement auxquels nous sommes confrontés. Elle apporte aussi à ceux qui la pratiquent un enrichissement intellectuel et moral. »

Claude Cohen-Tannouji,
prix Nobel de physique,
1997.

Les spécifications des produits pétroliers en général et du Gazole, en particulier sont presque toujours un compromis entre les besoins de qualité exigés par l'utilisateur ; le moindre prix et les contraintes.

Dans le passé, les limites d'émissions des véhicules ont été fixées sur la base des technologies disponibles. Pour poursuivre les efforts d'amélioration de la qualité de l'air, les commissions internationales se sont engagées dans une nouvelle approche. De nouvelles normes d'émissions associées à une série de mesures techniques et non techniques agissant sur les émissions devront permettre de satisfaire des objectifs de qualité environnementale de la façon la plus efficace pour la collectivité.

Le carburant diesel ou gazole a été aussi utilisé comme huile de base pour les fluides de forage pendant plusieurs années en raison de sa disponibilité, de ses propriétés physiques, de son coût raisonnable et de sa fiabilité prouvée. En dépit de ses caractéristiques, cependant, le carburant diesel a certaines caractéristiques défavorables notamment : 1) toxicité vis-à-vis des organismes marins et d'eau douce et 2) entraînant un éclat brun de pollution sur la surface de l'eau.

Les avantages associés à l'utilisation de la boue à l'huile dans des cas de forages difficiles, d'une part et les soucis environnementaux liés à leur utilisation, d'une autre part, représentent un conflit qui doit être résolu, par un compromis entre les différentes contraintes.

Un intérêt considérable a été montré par l'industrie dans l'identification d'une huile de base facilement biodégradable, non toxique et contenant peu ou zéro aromatique.

Un système de boue de ce type est susceptible d'attirer des restrictions moins graves et pourrait rester totalement loin du contrôle législatif aux systèmes de lavage des cuttings très coûteux et aux personnels spécialisés.

Ces huiles de bases ont les avantages suivantes:

1. Elles sont aisément biodégradables en conditions aérobies et anaérobies;
2. Elles sont pratiquement inodores et complètement exemptes d'hydrocarbures aromatiques.
3. Elles montrent un point d'inflammabilité élevé;
4. Elles n'entrent pas en fluorescence sous la lumière UV et donc ne masqueront pas des expositions de pétrole brut au cours d'examen de déblais;
5. Elles n'endommagent pas les composants en caoutchouc;
6. Elles produisent des résultats d'essai particulièrement bons de point de vue toxicité avec un faible impact sur l'environnement comparé à celui des boues à base d'huile minérales de basse toxicité.

Le déversement de substances à caractère polluant telles que les boues de forages à haute teneur en aromatiques dans l'environnement peut perturber le fonctionnement des écosystèmes et menacer la santé humaine. On sait que les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) sont reconnus depuis quelques années comme appartenant à une famille de composés considérés comme polluants prioritaires à cause de leurs propriétés mutagènes et cancérigènes.

Afin d'identifier et de hiérarchiser les sites pollués et de mettre en oeuvre leur réhabilitation, il est nécessaire de disposer de valeurs de référence relatives à la qualité de l'environnement.

Suite à une initiative suggérée par le Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles en collaboration avec le laboratoire d'analyse à SONATRACH Division exploration HMD pour contribuer à la résolution du problème que pose le gazole toxique sur l'environnement, nous avons proposé dans cette thèse l'étude d'un Gazole (Diesel) commercial provenant de la raffinerie de HMD en visant la désaromatation de ce dernier par un procédé d'extraction par solvant.

L'extraction des aromatiques d'une coupe pétrolière est pratiquée, soit pour valoriser la coupe elle-même, soit pour valoriser les aromatiques qu'elle renferme.

Dans le premier cas, la désaromatation a pour but la production d'un *raffinat* de qualité améliorée, par exemple un kérosène de meilleur point de fumée, un gazole d'indice de cétane plus élevé ou une huile de meilleur indice de viscosité. Les aromatiques séparés n'ont pas d'application pétrochimique particulière; et leur pureté n'est pas visée dans l'extraction.

Les procédés de désaromatation sont déjà anciens. Ils ont pour précurseur le procédé *Edeleanu* (1907), basé sur l'utilisation d'anhydride sulfureux liquide comme solvant. D'autres solvants, tels que le *phénol* et le *furfural*, plus faciles d'emploi, ont progressivement supplanté l'anhydride sulfureux.

Dans le deuxième cas, c'est-à-dire la valorisation des aromatiques contenus dans une coupe pétrolière, l'extraction a pour but principal la production d'aromatiques purs. Elle concerne essentiellement le benzène, le toluène, les xylènes isomères et l'éthylbenzène (les BTX).

L'extraction des BTX s'est développée à partir des années 1950. A cette époque en effet, la demande croissante en benzène et xylène, matière premières pour la synthèse de polyamides et de polystères tirés jusque-là des essences de distillation de houille, suscite un retour croissant aux aromatiques d'origine pétrolière. Pour purifier ces aromatiques qui se trouvent en mélange avec des paraffines et des naphthènes, la distillation est impuissante, du fait de la proximité des températures d'ébullition des constituants et la présence d'azéotropes. C'est l'*extraction par solvant* qui s'avère être la technique de séparation la mieux adaptée et la plus économique.

On voit donc apparaître progressivement des procédés nouveaux avec des solvants plus efficaces que les solvants de simple désaromatisation, tels que le diéthylène puis le tétraéthylène-glycol, le sulfolane, la N-méthylpyrrolidone, le diméthylsulfoxyde, la N-formylmorpholine.

On fait généralement appel à l'extraction par solvant lorsque la distillation seule ne peut offrir une solution économiquement satisfaisante, notamment dans les cas d'azéotropie ou de trop faibles différences entre les volatilités des constituants du mélange. D'autre part, du fait de la relation étroite qui existe entre solubilité et nature chimique, *l'extraction par solvant est particulièrement bien adaptée à la séparation de constituants par familles chimiques.*

Dans le domaine du pétrole, elle est appliquée de longue date et à très grande échelle pour la désaromatisation des gazoles (qui fait l'objet de notre étude) et des huiles lubrifiantes, le désasphaltage des coupes lourdes et l'extraction des aromatiques BTX. Les grandes industries telles que l'hydrométallurgie, le nucléaire et la chimie organique y ont largement recours.

Notre travail consiste à caractériser un gazole commercial de HMD et à contribuer à la désaromatisation de ce dernier par la méthode d'extraction liquide-liquide en utilisant le NMP comme solvant. Sachant que ce gazole est utilisé à la fois dans l'industrie automobile ainsi que dans la formulation des boues de forages, les paramètres de l'extraction ont été optimisés.

Cette thèse comprend huit chapitres :

Le *premier chapitre* donne un ensemble de définitions et les différentes propriétés caractérisant la coupe pétrolière Gazole, ainsi que la qualité en termes de caractéristiques vis-à-vis de l'environnement et les spécifications auxquelles doit répondre un carburant Diesel.

Le *deuxième chapitre* est dédié à l'étude d'impact des boues de forage formulées à base de gazole de haute teneur en aromatique, sur l'environnement ainsi que l'influence des composés aromatiques sur la rhéologie de la boue.

Le *troisième chapitre* est une présentation détaillée des différents types d'aromatiques (mono et poly) et leurs impact sur l'environnement et sur la santé humaine.

Le *quatrième chapitre* est consacré à une étude bibliographique de l'extraction liquide-liquide des aromatiques dans l'industrie pétrolière, et les paramètres qui entrent en jeu.

Le *cinquième chapitre* est dédié au choix des solvants industriels appropriés à l'extraction des aromatiques.

Le *sixième chapitre* est réservé pour une étude analytique du gazole de HMD et le calcul de quelques propriétés physico-chimiques qui caractérisent cette coupe d'hydrocarbure en les comparant avec les spécifications.

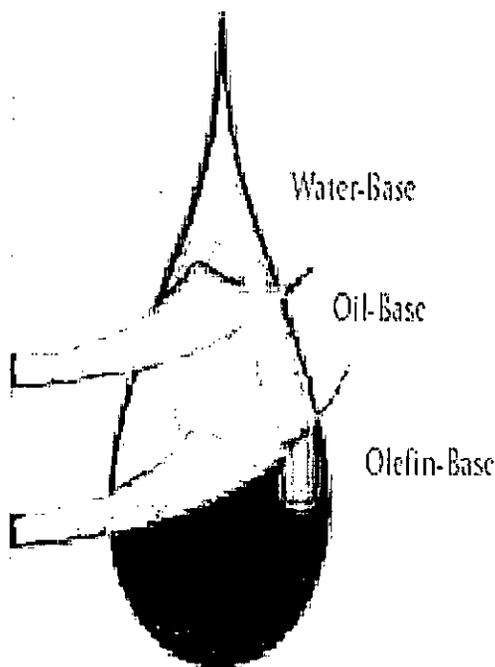
Le *septième chapitre* traite de l'étude sur la répartition des composés aromatiques dans l'intervalle de distillation de la coupe Gazole. Pour cela la coupe a été fractionnée en plusieurs coupes par une distillation TBP. Les fractions obtenues ont été analysées par les deux méthodes empiriques (n.d.PA et n.d.m).

Le *huitième chapitre* présente notre base de données expérimentale, support de cette étude, obtenue lors d'essais expérimentaux conduits dans le cadre d'un plan d'expérience permettant d'étudier l'influence simultanée des conditions opératoires – température et taux de solvant – sur l'extraction des aromatiques en générale, et la qualité du produit obtenu.

Dans ce chapitre une modélisation des différentes propriétés du produit obtenu lors de l'extraction sous l'influence des conditions opératoires. Nous décrivons la méthodologie de modélisation employée et les différentes étapes d'élaboration du modèle. Ensuite nous discutons les performances du modèle en termes de prédiction. Enfin, une optimisation des conditions opératoires pour répondre aux profils cibles.

Généralités sur la coupe gazole

«Sources et Spécifications»



La production d'une quantité croissante de gazole, et de carburant diesel, respectant des spécifications du plus en plus sévères, représente un objectif ambitieux.

Les nouvelles spécifications, celles déjà appliquées et celles annoncées, visent à généraliser un carburant diesel permettant une utilisation économique des véhicules à moteur diesel ainsi que l'amélioration de la qualité des coupes gazoles permettant leur utilisation comme huile de base pour la formulation des boues de forage tout en respectant l'environnement.

I Introduction

Le gazole issu de la distillation du pétrole brut est la fraction lourde qui correspond globalement à la coupe des hydrocarbures ayant entre 14 et 25 atomes de Carbone (Whithier, 1972).

Sous l'appellation **gazole moteur**, il faut entendre un combustible susceptible d'être utilisé dans un moteur Diesel rapide tels que ceux dont sont équipés certaines voitures ainsi que les camions et les cars (WHITHIER, 1972).

Nous faisons une distinction entre gazole et gazole moteur.

Nous appelons gazole un produit de distillation directe, intermédiaire entre le kérosène et le résidu atmosphérique (produit le plus lourd de la distillation atmosphérique). Deux produits, de caractéristiques similaires, sont obtenus à partir du gazole de distillation et des bases semblables fabriquées dans les unités de conversion. Il s'agit du gazole moteur (diesel oil) et du fuel domestique (heating oil – gazole de chauffage) (FAVENNEC, 1998).

Le gazole routier est destiné à l'alimentation des moteurs diesel équipant des voitures particulières et des véhicules utilitaires, depuis la camionnette légère jusqu'au poids lourd de 38 tonnes en charge. Une telle diversité des usages peut compliquer la recherche de critères de qualité pertinents ; mais dans chaque situation, ce sera le type d'application le plus exigeant, très souvent, en l'occurrence, la voiture particulière, qui déterminera les spécifications du carburant (WAUQUIER, 1998).

On notera également que d'autres types de moteurs diesel non routiers – bateaux de pêche, engins de travaux publics, tracteurs agriculture, gros navires...- utilisent des carburants distincts du gazole (diesel marine, fuel domestique, fuel lourd..)

Certaines caractéristiques imposées ou recommandées pour ces produits tiennent compte du fait qu'ils sont destinés à subir une combustion de type diesel.

Il existe enfin une catégorie de moteurs diesel, de grande taille et de forte puissance, servant à la traction ferroviaire, à la propulsion de gros navires ou à la production d'électricité. Ces machines s'alimentent préférentiellement en carburant plus lourds et moins élaborés que le gazole (GUIBET, 1997).

I.1 Différentes sources de Gazole

Pendant de longues années, la production de carburant diesel était assurée essentiellement par **simple distillation atmosphérique** du pétrole brut. La coupe 180-360°C fournissait alors un produit dont les caractéristiques étaient généralement conformes aux spécifications. Le seul ajustement consistait à opérer une désulfuration légère, dans le cas où l'on traitait un brut riche en soufre.

Diverses opérations unitaires pratiquées dans les raffineries génèrent des coupes constituant le « POOL » gazole. Ces coupes incluent les gazoles de la distillation atmosphérique, du craquage catalytique, de la viscoréduction, de la cokéfaction retardée, de la cokéfaction fluide et de l'hydrocraquage (HEINRICH et Coll, 1994).

Aujourd'hui, la situation s'est profondément modifiée avec le développement des opérations de **conversion des produits lourds** qui produisent toutes des coupes moyennes. Celles-ci sont intégrées dans le pool gazole, mais doivent subir préalablement des hydrodésulfurations et des hydrotraitements (GUIBET, 1997).

La figure I.1 montre un schéma de l'implantation des différents procédés conduisant à l'obtention de coupes gazoles (GUIBET, 1997).

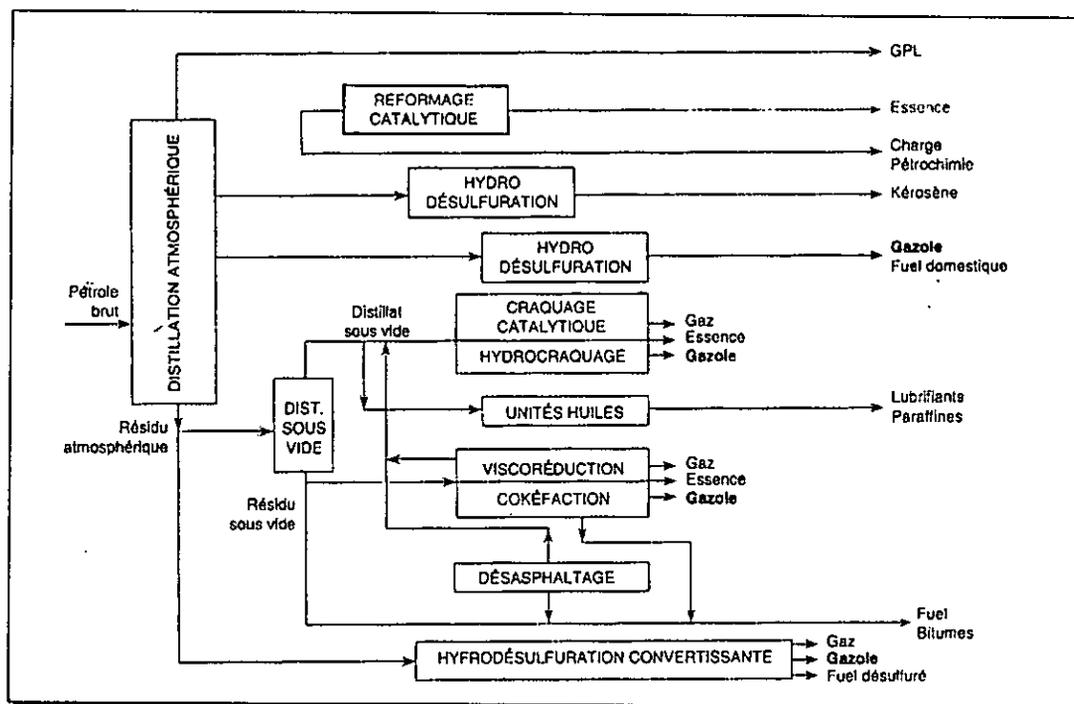


Figure I.1 : Implantation des procédés de raffinage intervenant dans la formulation du gazole (GUIBET, 1997).

Le tableau I.1 montre quelques caractéristiques physico-chimiques des principaux effluents de raffineries susceptibles d'intervenir dans la constitution du pool gazole (GUIBET, 1997).

Tableau I.1 : Analyse typique des gazoles de différents procédés (GUIBET, 1997)

	DDA	LCO	HCQ	VR	COK.R	CLF
Densité (Kg/m ³)	845	942	820	860	857	936
Teneur en soufre (% poids)	1.2	2.76	0.002	2.7	0.45	3.8
Teneur en azote (% poids)	0.03	0.063	0.0005	0.06	0.04	0.1
Nombre de cétane	55	21	60	40	40	27
Indice de brome (g/100g)	0.5	15	0	20	17	28
Paraffines (% vol)	34	14	40	22	30	4
Naphtènes (% vol)	41	9	55	38	35	31
Aromatiques (% vol)	25	77	5	40	35	65
50 % ASTM D 86 dit. (°C)	293	276	302	280	256	308
95 % ASTM D 86 dit. (°C)	353	347	360	345	338	360

DDA : Distillat de distillations atmosphériques

LCO : Light-Cycle Oil ex FCC

HCQ : Hydrocraquage

VR : Viscoréduction

COK.R : Cokéfaction retardée

CLF : Cokéfaction fluide

Les propriétés des gazoles de distillation directe (straight run) dépendent à la fois de **la nature du pétrole brut** et de **l'intervalle de distillation** choisi.

Ainsi, les bruts paraffiniques fournissent des coupes d'indice de cétane satisfaisant mais de caractéristiques à froid médiocres; l'inverse sera observé avec des bruts naphthéniques ou aromatiques. La demande croissante en gazole pourrait inciter le raffineur à augmenter le point final de distillation, mais il en résulterait une détérioration du point de trouble. Ainsi, on admet généralement qu'un gain de rendement sur brut de 0,5% en masse peut entraîner une élévation du point de trouble de 1°C. Le compromis entre quantité et qualité apparaît donc ici particulièrement difficile à établir.

La coupe gazole provenant du craquage catalytique, appelée Light Cycle Oil (LCO), se caractérise par un indice de cétane très faible (de l'ordre de 20), de fortes teneurs en aromatiques, en soufre et en azote, ce qui conduit à limiter très fortement son introduction dans le pool gazole (5 à 10% maximum) (WAUQUIER, 1994).

L'hydrotraitement du LCO permet d'élever son indice de cétane jusqu'au voisinage de 40, mais cette technique est très consommatrice d'hydrogène, pour un résultat somme toute médiocre, les aromatiques étant transformés en naphtènes, encore difficilement auto-inflammables. C'est pourquoi le LCO est dirigé préférentiellement vers le pool fuel domestique (FOD).

Les gazoles de viscoréduction et de cokéfaction présentent des indices de cétane meilleurs que le LCO mais ils sont très instables et doivent recevoir un traitement à l'hydrogène avant utilisation.

L'hydrocraquage fournit une coupe gazole de très bonne qualité, en ce qui concerne à la fois l'indice de cétane, le comportement à froid, la stabilité et la teneur en soufre. Cependant, ce type de base n'est disponible qu'en quantités limitées, car le procédé reste encore peu développé, en raison essentiellement de son coût élevé.

Enfin, d'autres procédés nouveaux peuvent fournir des bases utilisables pour le pool gazole. L'oligomérisation des oléfines légères, suivie d'une hydrogénation, fournit des produits d'indice de cétane compris entre 40 et 50, sans soufre ni aromatiques. Quant à la synthèse Fischer-Tropch, elle conduit, après hydroisomérisation, à des composés totalement paraffiniques d'indice de cétane très élevé (65 à 75), avec de bonnes caractéristiques à froid lorsque le rapport iso/n-paraffines est optimisé (WAUQUIER, 1994).

La comparaison des valeurs des différentes propriétés et compositions avec les niveaux de qualité (qui seront examinés ultérieurement) permet de mesurer l'importance des transformations à opérer pour raffiner chacun de ces gazoles.

La figure I.2 donne une représentation schématique de l'écart qu'il faut combler si l'on prend en compte uniquement la teneur en soufre et en aromatiques.

Les procédés d'hydrotraitement offrent une large gamme de solutions permettant d'améliorer la qualité des gazole, quelles que soient leur origine et leurs propriétés (HEINRICH et Coll. 1994).

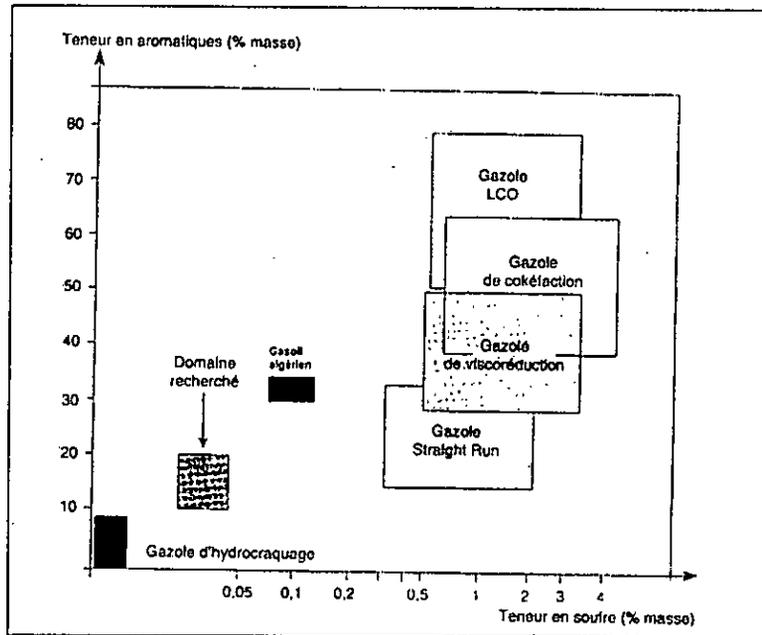


Figure I.2 : Situation de quelques coupes moyennes en matière de teneurs en soufre et aromatiques (CRD, 2000)

☞ Le gazole est une coupe pétrolière qui se caractérise par un certain nombre de propriétés physico-chimiques (ce qui le fait différencier par rapport aux autres coupes très proches) qui ont été définies par les raffineurs afin de satisfaire les besoins du marché en Carburant Diesel à haute performance. Parmi ces propriétés nous citons :

- Intervalle de distillation ;
- la densité ;
- l'Indice de cétane ;
- Point d'Aniline ;
- Teneur en Soufre ;
- Teneur en total aromatique, polyaromatiques ;
- Point d'Eclair ;
- Viscosité ;
- Point d'écoulement, ...etc.

I.2 Caractéristiques physico-chimiques du gazole

Par ordre d'importance, les qualités suivantes sont requises pour le gazole : propreté (**Carbone Conradson, sédiments, eau, soufre**) ; combustion (**indice de cétane**) ; fluidité (**viscosité et point de congélation**) et volatilité (**distillation, point d'éclair**) (Whithier, 1972).

I.2.1 La densité

La densité est un paramètre physique, sans dimension, spécifique à chaque produit. C'est un critère très simple qui ne peut définir, à lui seul, un produit pétrolier, mais qui permet de faire une approche dans la caractérisation (elle conditionne uniquement le pouvoir calorifique au litre) (Whithier, 1972). La densité des hydrocarbures est liée à leur rapport H/C (donc à leur caractère chimique) alors que leur point d'ébullition est lié à leur nombre d'atomes de carbone.

La plage de variation de la masse volumique des gazoles s'étend dans l'ensemble du monde, entre 0,811 et 0,857 kg/dm³.

Un gazole routier distribué en Europe, doit présenter une masse volumique comprise entre 0,820 et 0,860 kg/dm³ (norme EN 590) ; aux Etats-Unis, il n'existe pas de spécifications officielles relatives à la masse volumique.

Les paramètres agissant sur la masse volumique sont essentiellement les caractéristiques du pétrole brut d'origine, la largeur de la coupe choisie pour la fraction gazole et la concentration des composants issus du craquage catalytique (Guibet, 1997).

La fixation d'une valeur minimale de la densité se justifie par le souci d'obtenir une puissance maximale suffisante pour le moteur, au moyen de la pompe d'injection dont le réglage de débit s'effectue en volume ; plus la densité du gazole est élevée, plus la quantité d'énergie délivrée à pleine charge est importante (Guibet, 1998).

Par ailleurs, on impose une limite maximale à la densité, afin de réduire les **émissions de certains polluants**, et d'éviter la formation de fumées noires, à pleine charge.

I.2.2 La volatilité

I.2.2.1 La courbe de distillation

La courbe de distillation du carburant influe directement sur le déroulement de la combustion ; elle est établie suivant le mode opératoire (ASTM D86).

Notons que le point initial et le point final ne font pas l'objet de spécifications, car leur détermination n'est généralement pas très précise, donc seules les fractions lourdes du gazole sont touchées (Whithier, 1972).

La norme européenne (EN 590) fixe trois critères, relatifs aux valeurs des fractions distillées à température donnée.

- Moins de 65% distillés à 250°C ;
- Plus de 85% distillés à 350°C ;

- Plus de 95% distillés à 370°C.

Le gazole a un point initial qui se situe aux environs de 220°C et ainsi, contient donc approximativement une gamme d'hydrocarbures comprise entre C₁₄ et C₂₀.

Le point 50% de la courbe de distillation ASTM est représentatif des propriétés moyennes : volatilité, viscosité, point de congélation. Le point 85% inférieur à 350°C limite la teneur en produit lourds.

Un allègement du gazole par incorporation de fractions légères du type naphta ou kérosène, ne présente pas d'inconvénient direct en matière de performance du moteur. Cette technique est parfois utilisée pour améliorer les caractéristiques à froid (Guibet, 1997).

L'influence du point final de distillation ou de la température de distillation à 95% (T95) n'est pas démontrée d'une manière claire. On observe cependant une tendance à réduire le point final et le point 95% de distillation afin d'améliorer la viscosité et les propriétés de tenue au froid (Heinrich et Coll, 1994).

1.2.2.2 Le point éclair

Le point éclair c'est la température minimale à laquelle les produits d'une substance s'enflamment momentanément, après volatilisation et en présence d'une flamme. Le point d'éclair est légèrement inférieur à la température d'inflammation. Il caractérise la teneur en produits volatils et permet de connaître la limite supérieure de la température de chauffe, sans danger d'un produit.

1.2.3 La Viscosité

Elle exprime la fluidité ou la résistance interne à l'écoulement d'un liquide qui est due aux frottements intermoléculaires. La viscosité conditionne l'écoulement et la finesse de la pulvérisation dont dépendra la qualité de la combustion (Wuithier, 1972).

Pendant très longtemps, les spécifications officielles n'ont fixé qu'une viscosité cinématique maximale (9,5mm²/s) à la température de 20°C. Désormais, la norme européenne EN 590, ainsi que la spécification américaine ASTM D975-94, définissent une plage de viscosité possible, non plus à 20°C, mais à 40°C (ce qui semble plus représentatif du fonctionnement d'une pompe d'injection). En Europe, la viscosité du gazole à 40°C doit donc être comprise entre 2,0 et 4,5mm²/s ; aux Etats-Unis, la plage admise s'étend de 1,3 à 2,4mm²/s pour les gazoles alimentant les voitures de tourisme et de 1,9 à 4,1mm²/s pour les autres (GUIBET, 1997).

1.2.4 L'Indice de cétane

L'indice de cétane montre l'aptitude d'un combustible à s'enflammer. Un gazole a indice de cétane égal à « X » s'il présente, dans le moteur standard un délai d'allumage (temps entre l'injection du carburant dans le cylindre et son auto-inflammation) équivalent à celui d'un mélange de « X » parties en volume de cétane (C₁₆H₃₄) qui donne une excellence combustion (indice 100) et « 100 - X » parties d'alpha-méthyl-naphtalène, H.C. aromatique et bicyclique ayant un délai d'allumage très élevé (indice 0).

Dans un moteur Diesel, l'air est très fortement comprimé avant l'injection du gazole. Cette compression provoque une élévation de température telle que le gazole s'enflamme spontanément au moment de son injection.

Un bon gazole, doit de préférence, être constitué de molécules de type paraffines linéaires et contenir des quantités limitées d'aromatiques (figure I.3) (FAVENNEC, 1998).

L'indice de cétane peut être amélioré par des additifs. Cependant, il y a eu peu de variation des indices de cétane minimum requis.

Une élévation de la spécification est néanmoins possible. Un tel relèvement permettrait indirectement de réduire certaines émissions polluantes du gazole moteur (FAVENNEC, 1998).

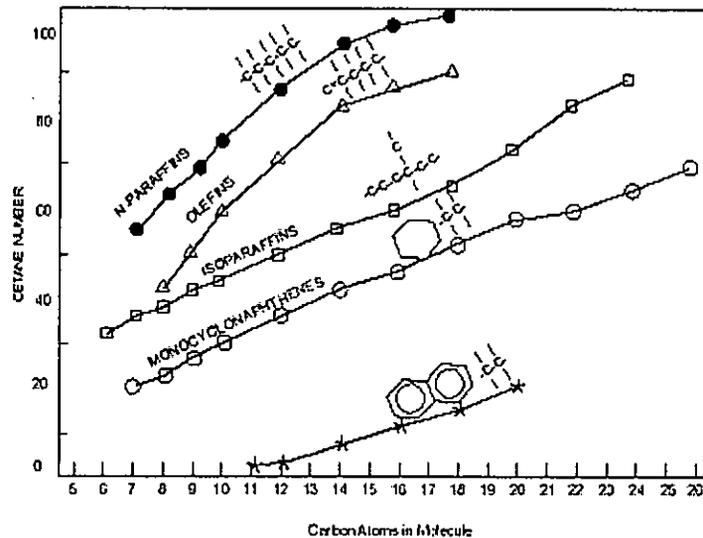


Figure I.3 : Evolution de l'Indice de Cétane en fonction de la composition du gazole (SUCHANEK, 1990)

La mesure normalisée de l'indice de cétane s'effectue sur un **moteur CFR** à chambre de combustion de type diesel (GUIBET, 1998).

1.2.5 Le point d'aniline

Le point d'aniline est la température la plus basse à laquelle deux volumes égaux d'aniline et de produit à analyser sont complètement miscibles. La miscibilité se manifestera par l'apparition d'un trouble net.

On peut se faire une idée de la paraffinicité d'un gazole avant de mesurer son indice de cétane en évaluant en quelques minutes au laboratoire, le **point d'aniline**.

La température de miscibilité du gazole avec l'aniline est d'autant plus élevée qu'il est paraffinique.

1.2.6 L'Indice de réfraction

Il exprime la capacité d'un produit à imposer un changement de direction à la lumière qui le traverse. Pour les hydrocarbures, l'indice de réfraction est d'autant plus petit que la teneur relative en hydrogène est plus élevée.

1.2.7 Propriétés liées au stockage et à la distribution du gazole

D'autres critères de qualité du gazole, liés à la sécurité de sa manutention et à sa stabilité au cours du temps, doivent également être respectés.

1.2.7.1 Le point éclair

Le point d'éclair constitue un critère de sécurité lors des opérations de stockage et de distribution.

La distribution des différents types de carburants obéit à des règles strictes de sécurité, en raffinerie, dans les dépôts et les stations de service. Pour classer, de ce point de vue, les différents produits, on utilise le concept **Point Éclair** ou **Flash Point**.

D'après la réglementation EN 590, les gazoles européens doivent présenter des points éclair supérieurs à 55°C. Aux Etats-Unis, la valeur minimale autorisée s'élève à 38°C pour les gazoles alimentant les voitures de tourisme, et à 52°C pour ceux destinés aux véhicules industriels (ASTM D975). La réglementation californienne est plus sévère ; elle indique, en effet, un seuil minimal de 55°C.

1.2.7.2 La stabilité du gazole

Entre sa sortie de la raffinerie et sa combustion dans le moteur, le gazole subit un certain nombre d'opérations de stockage et de transport.

On entend par le terme générique de **stabilité**, la faculté que doit posséder le gazole, de se maintenir dans le même état de composition et de caractéristiques au cours du temps.

L'évolution du gazole au cours du temps est le résultat de diverses réactions chimiques intervenant au sein du produit et conduisant à la formation de gommes et de sédiments.

Les **gommes** proviennent de réactions d'oxydation et de polymérisation ; elles se développent lentement, en quelques semaines ou même plusieurs mois. Les précurseurs de formations de gommes sont principalement les **mono** et **dioléfines** présentes à l'état de trace dans le gazole. Elles affectent surtout la stabilité en début de stockage. Les structures aromatiques complexes peuvent générer des gommes, mais seulement dans des conditions plus sévères de durée et de température (GUIBET, 1997).

1.2.8 La teneur en soufre

La limite maximale a régulièrement été abaissée depuis quelques années en Europe et aux Etats Unis. Elle se situe actuellement à 0.05% aux Etats Unis, en Europe et dans quelques autres pays.

Cette valeur devrait devenir la norme pour la majorité des pays asiatiques. Cette évolution structurelle devrait se poursuivre puisqu'une norme européenne à 650ppm (soit 0.065%) semble désormais inévitable.

Cette forte diminution est justifiée par la volonté de réduire les émissions de SO₂, mais également les émissions de sulfates (qui constituent une fraction des particules émises par la combustion des moteurs diesel) et surtout par la nécessité d'équiper les moteurs diesel d'un

pot catalytique pour diminuer les émissions de monoxydes de carbone (CO) et d'hydrocarbures imbrûlés.

En effet, les composés sulfurés ou acides contenus dans le gazole provoquent la corrosion des moyens de stockage et de transport. La combustion du soufre donne de l'anhydride sulfureux qui, en présence d'eau, se transforme en acide sulfurique.

La réduction de la teneur en soufre est également coûteuse. Le passage en Europe au gazole de 0.05% maximum de soufre a entraîné un remodelage de la plupart des unités d'hydrodésulfuration de gazole (FAVENNEC, 1998).

1.2.9 Caractéristiques à froid

Les caractéristiques du gazole à basse température, conditionnent d'avantage sa **mise en œuvre** que son comportement en matière de combustion.

La composition d'un gazole dépend du pétrole brut d'origine et du mode de formulation, mais il contient généralement un spectre très étendu - de C₁₀ à C₃₅- d'**hydrocarbures paraffiniques**, principalement linéaires qui restent difficilement en solution à des températures inférieures à 0°C (GUIBET, 1997).

Lorsque le gazole est refroidi, des cristaux de paraffines apparaissent et affectent la limpidité du liquide, pour un seuil de température appelé **point de trouble**. A température plus basse, les cristaux augmentent de taille, s'organisent en réseaux qui emprisonnent le liquide et l'empêchent de s'écouler : on atteint alors le **point d'écoulement**.

Plusieurs procédures normalisées sont utilisées pour apprécier le comportement à froid du gazole. Elle conduisent à définir respectivement le point de trouble, le point d'écoulement et la température limite de filtrabilité (GUIBET, 1997).

1.2.9.1 Point de trouble

Le Point de trouble est désigné parfois par les sigles PT ou CP (Cloud Point en anglais).

A travers le monde, le point de trouble varie généralement de 0 à -15°C dans les pays tempérés ; il s'élève à 14°C, dans certains pays chauds (Brésil), et descend jusqu'à -40°C, en Scandinavie, par exemple (GUIBET, 1997).

Sur le plan thermodynamique, le point de trouble constitue la manifestation extérieure du phénomène de **germination** et de **crystallisation** commençante. Le gazole peut être considéré, en effet, comme une solution dans laquelle les hydrocarbures paraffiniques sont maintenus à l'état liquide.

Lorsque la température baisse et atteint la température dite de cristallisation commençante, les paraffines apparaissent à l'état solide dans le mélange.

Ce phénomène s'accompagne d'un faible dégagement de chaleur qui peut être mis à profit dans une technique particulière non normalisée : l'**analyse calorifique différentielle** ou ACD. Celle-ci permet de détecter et d'étudier avec une grande précision les processus de cristallisation des paraffines dans les gazoles. Notons, néanmoins, que la température de

crystallisation commençante est souvent inférieure à la température du point de trouble (GUIBET, 1997).

1.2.9.2 Le Point d'écoulement

Le **Point d'Écoulement**, appelé encore PE, ou PP (Pour Point en anglais) est la température la plus basse à laquelle le gazole est encore susceptible de couler. Il varie selon les pays de +4°C (Inde) à -39°C (Suède). Il se situe cependant, la plupart du temps, entre -18 et -30°C (GUIBET, 1997).

1.2.9.3 Température limite de filtrabilité

Les points de trouble et d'écoulement reflètent deux situations extrêmes relatives à la cristallisation des paraffines, mais ni l'un ni l'autre ne sont liés directement aux incidents susceptibles de survenir en service réel. Pour pallier cette carence, un autre test normalisé (EN116), destiné à apprécier le risque de colmatage des filtres, existe actuellement en Europe ; il conduit à définir la Température Limite de Filtrabilité (TLF) ou Cold Filter Plugging Point (CFPP).

La température limite de filtrabilité est soumise aux spécifications européennes, EN 590, aussi bien pour les gazoles distribués dans les pays à climat tempéré, que pour ceux consommés dans les zones arctiques.

Sa plage de variation est relativement étendue : en Europe, elle se situe, en hiver, entre -10 et -30°C. Notons que les TLF les plus basses d'Europe sont observées en Allemagne et dans les pays scandinaves (GUIBET, 1997).

1.3 Les carburants et l'environnement

La préoccupation environnementaliste est née d'un triple constat :

- la population de la terre croît,
- l'activité humaine croît,
- la production de déchets croît, au point de mettre en péril notre santé et notre milieu.

Les nouvelles normes de carburant modifient les produits essentiellement à partir de cette préoccupation environnementaliste, soit pour son influence directe (lutte contre les effets néfastes sur l'environnement du carburant lui-même, volatilité par exemple), soit indirecte (interaction carburant/véhicule, qui aboutit à des effets néfastes dans la combustion, présence de certains composés par exemple) (3w.gp34.gadzarts.org).

Dans un moteur à essence ou diesel, la combustion n'est jamais parfaite. Le moteur émet donc des sous-produits de la combustion appelés polluants. Ce phénomène a tendance à s'aggraver lorsque le moteur est encrassé.

Les particules ont aujourd'hui un effet cancérigène prouvé et sont rendues largement responsables des problèmes de respiration et de salissure des bâtiments en ville.

Une réglementation européenne fixe pour le CO, les HC, les NOx et les PM (diesel), les limites admissibles à l'échappement à des véhicules. Les différentes étapes de sévèrisation

des normes d'émissions au cours des années passées et à venir, ont entraîné des évolutions importantes pour les moteurs et le recours à des systèmes de post-traitement de plus en plus perfectionnés (3w.autovalley.com).

1.4 Evolution des normes d'environnement et des normes des carburants

Des évolutions sont prévues pour le moteur diesel : catalyseur d'oxydation, contrôle électronique, recirculation des gaz d'échappement. "piège à particules". etc... Pourtant, il est peu probable, dans l'état actuel des recherches, que les moteurs diesels arrivent rapidement à satisfaire aux normes antipollution en matière de d'oxydes d'azote. Même catalysé, le diesel restera toujours plus polluant que l'essence, ce qui le condamnera à terme : ses qualités ne doivent pas masquer ses graves défauts (www.amisdela terre.org).

L'émission d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) est un peu supérieure dans le cas de l'essence à basse vitesse (10 à 50 Km/h) mais nettement supérieure pour le diesel à 90 Km/h. Les démarrages à froid sont nettement plus émetteurs de pollution HC et HAP aussi bien dans le cas de l'essence que dans le cas du diesel, les véhicules à essence étant plus sensibles à la température que les moteurs diesel (www.amisdela terre.org).

1.5 Carburants propres - normes de qualité du gazole

Pour atteindre les objectifs de qualité de l'air, il ne suffit pas de se reposer uniquement sur les technologies automobiles de pointe. L'utilisation de carburants plus propres peut contribuer de manière importante à améliorer la qualité des gaz d'échappement de tous les véhicules, qu'ils soient neufs ou anciens. Des réductions de soufre et de poly-aromatiques dans les carburants diesels, sont nécessaires (www.fia.com).

Une réduction considérable du contenu en soufre de l'essence et du gazole est particulièrement importante. Cela aidera à réduire les émissions et à améliorer l'efficacité de technologies cruciales de réduction de la pollution. Des niveaux de soufre élevés, notamment pour les moteurs à essence, réduisent l'efficacité des catalyseurs, en retardant leur température de réaction et en réduisant la longévité. Au Japon la limite est déjà de 100 ppm, et en Californie le contenu en soufre a été réduit au-dessous de 100ppm.

La FIA estime que les valeurs limites des gaz d'échappement pour les diesels ne sont pas suffisamment strictes. En décembre 1995, la Commission a diffusé un avant-projet de limites qui étaient bien inférieures à la fois pour l'oxyde d'azote (NOx) et les HC + Nox (www.fia.com).

Tableau I.2 : Valeurs de limitation des émissions polluantes (Voitures)[66]

	2000	2005	2000	2005
CO	0.64	0.50	0.64	0.50
HC+NOx	0.56	0.30	0.50	0.30
Nox	0.50	0.25	0.37	0.25
PM	0.05	0.025	0.05	0.025
	Proposition de la Commission Européenne		FIA	

I.6 Evolution récentes des spécifications gazole

❖ Les spécifications et la qualité du carburants diesel

Les spécifications des produits sont généralement liées à leur usage. Traditionnellement, elles concernent des propriétés spécifiques : Indice de cétane..., ainsi que des propriétés physico-chimiques : densité, courbe de distillation, viscosité...

La tendance actuelle concernant les spécifications du carburant diesel est déterminé essentiellement par deux raisons techniques majeures :

1. La performance des moteurs (consommation, conduite) ;
2. Le niveau des émissions à l'échappement du moteur qui affectent la qualité de l'air.

L'établissement des spécifications consiste à rechercher, pour chacune de ces propriétés physiques, le domaine de variation acceptable, à l'intérieur duquel il est relativement aisé d'optimiser la combustion sur moteur diesel (GUIBET, 1997).

Afin de répondre à des exigences pour la protection de l'environnement, les spécifications mondiales des carburants ont vu des changements moyens ces dernières années.

La proposition qui a été présentée à l'origine par le Parlement européen, et la charte mondiale de carburant publiée en janvier 1999 par les associations des fabricants de moteur (EMA) (Engine Manufacturers' Associations) des Etats-Unis, du Japon et de l'Europe pourraient fournir une certaine indication de ce que seront les caractéristiques pour ces propriétés au future (*Tableau I.3*) (www.ripp-sinopec.com).

En dehors de l'Europe également on propose de nouvelles caractéristiques montrant les mêmes tendances: une densité plus faible, une teneur en soufre inférieur, un nombre de cétane plus élevé et des teneur en composés aromatiques faibles *Tableau I.4*.

Tableau I.3 : Les nouvelles spécifications du carburant Diesel

		EU Adoptée 2000	EU Proposée 2005	Euro. Parl. Proposée 2005	EMA Charter	
					Classe 2	Classe 3
Densité à 15°C, kg/m ³	Max.	845	845	825	820-850	820-850
Soufre, ppm	Max.	350	50	50	300	30
Nombre de Cétane	Min.	51	51	58	53	55
Aromatiques, vol%	Max.	--	--	--	25	15
HPA Totales	Max.	11	11	1	5	2
Point 95% (ASTM), °C	Max.	360	360	340	355	350

Tableau I.4: Spécifications écologiques relatives aux carburants commercialisés à utiliser pour les véhicules et mécanismes mobiles non routiers (1er janvier 2000).

Paramètre	Unité	Limites		FIA	Méthode d'Essai
		Mini.	Maxi.		
Nombre de Cétane		51	-		ISO 5163
Densité 15 C°	kg/m3	-	845		ISO 3675
Point 95% :	C°	-	350		ISO 3405
Teneur en Soufre	ppm	-	350	100	ISO 8754

Quant aux spécifications Algérienne, le *Tableau I.5* résume l'ensemble des caractéristiques de gazole destiné au marché local, et celles de gazole produit par la raffinerie de Skikda qui est destiné à l'exportation.

Tableau I.5 : Spécifications du Gazole pour le marché Algérien

		Gazole (Marché Algérien)		Gazole Export R. SKIKDA
		Max	Min	
Densité à 15°C, kg/m3	Max	810 - 860		825
Teneur en soufre, % poids	Max	0,15		0,032
Indice de Cétane	Min	48		52
Point d'éclaire (°C)	Min	55		64
Point de trouble (°C)	--	--		- 19
Viscosité à 100 °F (CST)	--	--		2,5
Point d'écoulement (°C) :				
Hiver	Max	- 12		--
Été		- 7		--
Aromatiques, vol%	Max	--		--
HPA Totales	Max	--		--
Distil.ASTM.D86:				
Point 65% de Dist ASTM, °C	Min.	250		271
Point 90% de Dist.ASTM, °C	Min	350		-
PF, °C	Max	390		308

❖ La teneur en soufre

Il est impératif que la teneur en soufre des carburants continue de diminuer de manière significative. A terme, nous devons obtenir des teneurs en soufre inférieures à 10 ppm, tant dans l'essence que dans le gazole.

La FIA est favorable à une réduction du contenu du soufre à 100 ppm maximum pour l'essence et le gazole en l'an 2000, suivie d'autres réductions d'ici l'an 2005.

Il faudra prochainement, dans l'ensemble de l'espace européen, des carburants, aussi bien l'essence que le gazole, à très faible teneur en soufre, tout du moins pour certaines motorisations et pour certaines technologies de traitement des gaz résiduels. C'est un vrai défi auquel les industries automobiles et pétrolières doivent faire face.

La teneur en soufre du gazole est également divisée par dix à l'horizon 2005, pour atteindre un niveau comparable à celui de l'essence et pour les mêmes raisons.

En Europe; depuis l'année 2000 la teneur maximale en soufre autorisée en Diesel a été limitée à 350 ppm (poids), et elle sera limitée en 2005 à 50 ppm (poids). En plus de la teneur en soufre, pour améliorer les caractéristiques de combustion et diminuer les émissions d'échappement, d'autres spécifications telles que, la densité, Indice de cétane, le totale aromatique et polyaromatiques...etc., seront également limitées (tableau I.3).

❖ Le niveau de cétane et la teneur des aromatiques dans le gazole

Les autres attentes des constructeurs automobiles sur la qualité des carburants ne devront pas être pour autant laissées de côté. En effet, il ne faudrait surtout pas que l'amélioration de la teneur en soufre de l'essence et du gazole se traduise par une détérioration des mêmes carburants sur d'autres indicateurs ou paramètres essentiels. En particulier, nous restons très attachés à un niveau de cétane élevé dans le gazole.

Le cétane est certes considéré comme étant essentiel pour assurer le démarrage à froid et la limitation du bruit et des vibrations des moteurs diesels. Mais indépendamment de cette fonction classique, le cétane est très directement lié aux émissions d'hydrocarbures pendant la phase froide du fonctionnement des moteurs diesels ainsi qu'à la formation d'une fraction organique des particules émises par les moteurs diesels. Même si cela représente une difficulté pour les pétroliers, l'abaissement du taux de soufre ne doit pas entraîner celui du taux de cétane.

De même, nous tenons beaucoup à ce que soient contrôlées les teneurs en aromatiques du gazole. Les aromatiques facilitent en effet la formation des particules et sont des précurseurs de HAP dans les produits de combustion.

I.7 Conclusion

❖ Des normes carburants de plus en plus sévères

En résumé, il est probable que dans les prochaines années des contraintes sévères soient imposées au gazole moteur.

- Abaissement de la masse volumique maximum ;
- Modifications restrictives de la queue de distillation ;
- Forte réduction de la teneur en soufre (50 mg/kg au lieu de 350) ;
- Réduction de la teneur en hydrocarbures aromatiques, en particulier les polyaromatiques ;
- Augmentation de l'indice de cétane minimum.

Globalement, **le gazole nouvelles normes** est moins dense et comporte moins de composés **aromatiques**. Certaines spécifications ne sont pas encore précisées pour 2010 : leur niveau dépendra des décisions prises après le programme Auto Oil II.

Le Fluide de forage

"L'eau de vie" du puits

*L*es fluides de forage sont toujours appelés boue, mais les ingénieurs n'ont plus recours à l'eau et l'argile. A présent, ils préparent des composés et des mélanges satisfaisant aux besoins spécifiques des différentes conditions de forage. Les fluides de forage modernes constituent réellement l'élément vital du puits. Sans ces fluides, les puits profonds actuels n'existeraient pas. (www.slb.com).

Parmi les nombreux composants combinés pour formuler la plupart des fluides de forage à base d'huile, **le carburant diesel** est le composant par excellence, ce dernier a un intérêt exceptionnel vu :

- (1) Son effet toxique connu sur les organismes marines ou terrestres ;
- (2) le carburant diesel crée un éclat de pollution sur la surface de l'eau ;
- (3) Son effet nocif et agressif pour certaines pièces de caoutchouc.

II.1 Historique

Dans le passé, les gens faisaient des forages pour trouver de l'eau, pas du pétrole. En fait, ils étaient vraiment ennuyés lorsqu'ils trouvaient accidentellement du pétrole car celui-ci pollue l'eau ! Les premiers puits ont été creusés pour rechercher de l'eau potable, pouvant être utilisée pour le lavage et l'irrigation, et pour rechercher de la saumure, dont on extrayait le sel. Ce n'est qu'au 19^{ème} siècle que les forages d'exploration pétrolière se sont développés pour répondre aux besoins croissants en produits pétroliers, nés de l'industrialisation.

On retrouve des traces des premiers forages de puits en Chine, trois siècles avant Jésus Christ. La technique utilisée (forage au câble) consistait à lâcher un outil de forage en métal qui s'enfonçait dans le sol par son propre poids et à extraire la roche réduite en poudre à l'aide d'un conteneur cylindrique. Les Chinois étaient relativement en avance en la matière et ont été les premiers à utiliser des fluides.

Le fluide utilisé à cette époque était l'eau. En assouplissant la roche, elle permettait une pénétration plus facile et facilitait le retrait des débris de roche pulvérisés appelés déblais. (Il est important de retirer les déblais du puits au fur et à mesure du forage afin que le trépan puisse creuser plus profondément.)

En 1833, un ingénieur français nommé Flauville examinait une opération de forage au câble au cours de laquelle les appareils de forage s'enfonçaient dans l'eau. Il réalisa que l'eau, en jaillissant, permettait d'extraire très facilement les déblais hors du puits. Dès lors, le principe d'utilisation d'un fluide en mouvement pour évacuer *les déblais du puits* était établi. Il conçut un système dans lequel l'eau est pompée par une barre de fleuret et achemine les déblais jusqu'à la surface, dans l'espace compris la barre de fleuret et la paroi du trou.

De nos jours, le forage rotary est le procédé le plus utilisé pour la recherche du pétrole, car il permet d'obtenir les meilleures vitesses d'avancement, et surtout d'atteindre des profondeurs extrêmement élevées.

Son principe consiste à briser la roche par l'effet combiné de la rotation, et de l'application d'une force sur l'outil de forage, ce dernier comporte des dents en métal dur (Tungstène) ou diamantées, les débris rocheux sont continuellement évacués par un courant de la boue (SIDOROV, 1965).

Comme les puits sont de plus en plus profonds, les fluides de forage ont pris de l'importance, en répondant à un grand nombre de besoins et en résolvant des problèmes très différents d'un endroit à un autre.

□ Principaux rôles des fluides de forage

- *Nettoyage du trou*
- *Le maintien des déblais en suspension.*
- *Refroidissement et lubrification de l'outil et du train de la sonde*
- *Prévenir le cavage et resserrement des parois du puits*
- *Ne pas causer des dommages à la production et ne pas gêner les interprétations géologiques et électriques*
- *S'opposer aux venues d'eau, de gaz ou d'huile...*

L'industrie du pétrole a vu une augmentation significative de l'utilisation des fluides de forage à base d'huile. La plus grande utilisation de ces systèmes de *boue à émulsion inverse* ont été produites en raison de leurs avantages prouvés par rapport aux *fluides de forage à base d'eau* dans plusieurs cas difficiles de forage (www.slb.com).

II.2 Les différents types des boues de forage

Le fluide de forage est connu comme un des facteurs majeurs pour le succès du forage. La vitesse d'avancement, le rendement, la sécurité et le prix de revient du forage sont étroitement liés aux types et aux qualités du fluide de forage utilisé. Ils sont composés de différentes combinaisons de solides (additifs chimiques), liquides et gaz et sont classés selon la constitution de la phase continue (National Energy Board, 2002)(DAVIES et Coll,1992).

La boue de forage est injectée dans un puits de pétrole ou de gaz pour nettoyer le trou et en conditionner la paroi, lubrifier le trépan et équilibrer la pression exercée par la formation traversée.

Il existe trois principaux types de fluides de forage : *la boue à base d'eau* (BBE (WBM)), *la boue à base d'huile* (BBH (OBM)) (BELL and Al, 1998)(BURKE and Al,1995)(LAJOIE, 1999) et *la boue synthétique* (SBM)(FRIEDHEIM, 1997).

II.2.1 les boues de forage à base d'eau

Ce sont des fluides dont la phase continue est l'eau, éventuellement chargée en électrolytes (NaCl). Ces fluides constituent le type de boue le plus utilisé dans le domaine du forage. Ils se présentent essentiellement comme suit :

- Les boues à base d'eau douce dont la salinité en NaCl ne dépasse pas 10g/l, et qui sont principalement constituées par une suspension colloïdale d'argile à des concentration qui varient généralement de 3 à 10% selon la quantité de bentonite et les caractéristiques de la boue désirée.
- Les boues à base d'eau salée dont la salinité en NaCl peut être comprise entre quelques dizaines de g/(eau de mer par exemple), et la saturation (320g/l).

Ces boues sont apparues par auto – saturation des boues à base d'eau douce lors de la traversée de formation salifères. Elles permettent d'éviter le cavage de ces dernières grâce à la saturation de la phase liquide, et elles inhibent partiellement le gonflement des argiles forées.

Ces fluides sont moins chers et moins polluants que les fluides à base d'huile mais ils ont l'inconvénient de ne pas résister aux températures supérieures à 140°C, par dégradation des polymères qui les composent. Des électrolytes sont également additionnés. Leur nature et leur concentration sont choisies en fonction des caractéristiques de la formation (activité de l'eau des formations argileuses, dissolution des formations salines).

II.2.2 les boues de forage à base d'huile

Les opérations de l'exploitation et de recherche pétrolières montrent que, pour permettre une meilleure exploration des horizons productifs, il convenait de remplacer les boues à base d'eau par ceux à base d'huile.

Les boues à base d'huile sont réparties en deux catégories :

- Les boues à émulsion directe (boues à l'huile) du type huile dans l'eau dont la phase continue est une huile (pétrole brut, fuel, **gazole**...etc) et la phase dispersée (discontinue) et de l'eau dont la proportion peut atteindre 5% et plus en volume :
- Les boues à émulsion inverse du type eau dans l'huile dont la phase continue est de l'eau dont la proportion peut atteindre 50% et plus en volume, et la phase dispersée est une huile.

La recherche d'une boue de forage répondant aux réglementations internationales de point de vue toxicité et biodégradabilité a conduit les chercheurs à formuler une boue de forage à base de produits synthétiques (Polyalphaoléfine (PAO), ester...). *Depuis quelques années, les boues à base de produits synthétiques ont supplanté les boues à base d'huile.*

II.2.3 la boue synthétique

La « boue de forage à base de produits synthétiques » est un fluide de forage dont la phase continue est composée d'un ou de plusieurs fluides produits par la réaction d'une charge fraîche chimique purifiée spécifique et non par des procédés de séparation physique, tels que le fractionnement, la distillation, ou par des réactions chimiques simples comme le craquage et l'hydrocraquage.

Les fluides synthétiques renferment généralement une concentration totale *d'hydrocarbures aromatiques polycycliques* inférieure à 10 mg/kg (souvent beaucoup moins); relativement peu toxique pour le milieu marin et biodégradable.

II.3 Fluide de forage à base d'huile (les problèmes environnementaux liés à leur utilisation) (www.psc.ca)

II.3.1 Introduction

Pendant les opérations de forage les ouvriers et les équipements sont en contact direct avec le fluide lui-même et avec les composants aéroportés du fluide. Les fluides à base d'huiles présentent un certain nombre de risques d'hygiène et de sûreté, qui doivent être contrôlés.

Ces systèmes de forage sont conçus pour manipuler le fluide de formation qui se produit à partir du puits pendant qu'il est foré.

L'exposition des ouvriers aux fluides peut durer longtemps durant certaines parties de l'opération. *Les joints en caoutchouc* dans les BOP's et tout autre équipement sont sujets à la dégradation par le contact du liquide. D'une manière plus significative, *les propriétés des fluides peuvent être considérablement influencées par les fluides de formation produits*. Dans la plupart des cas, les fluides produits seront beaucoup plus volatils que les huiles de bases utilisées pour la boue de forage. Ils contiendront probablement plus de BTEX et d'autres composants aromatiques.

Les propriétés des fluides récupérés à la fin des opérations de forage devraient être mesurées de sorte que des précautions appropriées puissent être prises pendant la manipulation, le stockage, et la réutilisation.

Les boues d'huile sont favorisées par rapport aux boues à l'eau pour différentes raisons (BOYED and Al, 1985):

- Leur excellente stabilité thermique en forant les puits profonds et à hautes températures;
- Caractéristiques lubrifiantes qui facilitent la déviation du puits de forage ;
- La capacité de forer profondément, dans les eaux sensibles, actif schiste.

Le souci primaire quant à l'usage des systèmes de boues à base de Gazole conventionnel, réside dans leurs incidences défavorables sur l'environnement. Cela est particulièrement vrai en forant dans des endroits écologiquement sensibles, tels qu'en mer, ou près du rivage.

Les règlements environnementaux tels que la section 311 de l'acte propre de l'eau des États-Unis EPA (Environmental Protection Agency) ont forcé l'utilisation des *systèmes de lavage de cuttings très coûteux*, et des équipements spéciaux remettant les huiles de cuttings. Dans la plupart des cas où conventionnels, des systèmes de boue à base de diesel sont employés, les déblais forage doivent être rassemblés et transportés pour la décharge/stockage appropriée (BOYED and Al, 1985).

Le besoin d'un remplacement du diesel, c'est-à-dire. un fluide de base sans danger pour l'environnement, exigerait une huile qui ne crée pas une décoloration sur la surface de l'eau et montre une toxicité basse ou nulle vis-à-vis organismes. L'huile doit également être compatible avec des additifs de boue à base d'huile du marché et être capable de produire une boue à émulsion inverse stable avec les propriétés égales ou supérieures à celles des systèmes de boue de carburant diesel (www.psc.ca).

Dans la recherche d'une huile performante, montrant des améliorations de viscosité (c.-à-d. basse viscosité) supérieure à celle des huiles minérales commerciales. De plus, pour maintenir les avantages environnementaux de basse toxicité de ces huiles minérales, on est conduit à chercher une huile qui a notamment les propriétés suivantes (BOYED and Al, 1984):

1. Avoir une basse viscosité ;
2. Présente une basse toxicité vis-à-vis des organismes marins (employant des méthodes d'essai approuvées par EPA);
3. Avoir un faible contenu en aromatique (spécialement à faible polarité et polyaromatiques), non-fluorescent ;
4. Avoir un point d'aniline > 160°F (71°C) et un point d'inflammabilité > 150°F (65°C);
5. Etre chimiquement compatible avec les additifs de boue à base d'huile de marché ;
6. Etre disponible et avec des prix raisonnables.

Une huile ayant ces propriétés a été mise en œuvre (synthétisée). Cette huile à faible viscosité et à faible teneur en aromatique s'est avérée meilleure que la plupart des autres huiles minérale, parce qu'elle se compose de :

- 99% cycliques et paraffines branchés avec un nombre de carbone moyen de 13.
- Elle contient moins de 1% de normale paraffine et moins de 0,1% de composés aromatiques.
- Sa viscosité est de 2,2 centistokes à la température ambiante comparée à 3,8 centistokes pour le carburant diesel et à 7,4 centistokes pour une huile minérale commerciale.

Le *tableau II.1* montre les propriétés physico-chimiques et les caractéristiques des trois huiles de base utilisées dans la formulation des boues de forage.

Tableau II.1 comparaison des propriétés des trois huiles de bases utilisées dans la boue de forage (BOYED and Al, 1984).

Propriété	Gazole de faible % Aromatiques	Gazole (Diesel)	Huile minérale commerciale
Densité	0.804	0.855	0.843
Viscosité (cëntistokes) :			
A 86 °F (20°C)	2.20	3.87	7.42
A 104°F (40°C)	1.68	2.65	4.46
Point d'éclaire (°F)	160 (71°C)	195 (91°C)	270 (132°C)
Point initial (°F)	368 (187°C)	362 (183°C)	518 (270°C)
Point d'aniline (°F)	174 (79°C)	151 (66°C)	176 (80°C)
Couleur	Claire	Marron	Claire
Tension superficielle (dynes/cm)	29.4	32.0	27.4
Tension interfaciale (Saumure -Huile) (dynes/cm)	34.2	18.1	5.0
% aromatique.	<0.1	30-50	4-20
Fluorescence	Néant	Elevée	Faible

L'influence des deux facteurs importants (Température et Pression) sur les trois types d'huile (tableau ci-dessus) a été étudiée et les résultats sont présentés comme suit :

- La variation de la viscosité de l'huile en fonction de la pression (à la température ambiante) montre seulement une petite augmentation pour l'huile à basse teneur en aromatiques, alors que le carburant diesel et l'huile minérale commerciale montrent une augmentation significative de viscosité avec l'augmentation de la pression comme il est montré sur la *figure II.1*.
- La variation de la viscosité en fonction de la température pour les trois huiles est présentée sur la *figure II.2*. On peut remarquer que la viscosité de l'huile à basse teneur en aromatiques ne diminue que légèrement avec l'augmentation de la température, alors que la viscosité de carburant diesel montre un déclin modéré, tandis que celle de l'huile minérale une forte baisse lorsque la température croît.

II.3.2 Formulation des boues de forage avec les trois types d'huiles

II.3.2.1 La composition du fluide de forage

Les fluides à base d'huile sont des émulsions inverses dont la phase continue est une huile de base et la phase dispersée de l'eau (BALASTRE, 1999).

L'huile de base est habituellement présente 60% à 90% de toute la composition liquide de la boue et c'est le contribuant principal à la chimie et aux propriétés globales du fluide.

Chaque fluide de forage contient de très nombreux additifs (annexe VII), leur utilisation diffèrent d'une application à une autre.

La première étape pour évaluer les risques est d'identifier la composition et les propriétés du fluide étant employé. Une grande variété de fluides de forage à base d'huile peut être bien utilisée selon les conditions de chaque puits, des composants incluent une huile de base, de divers produits additifs sont ajoutés pour arriver aux propriétés physiques et chimiques désirés de la boue, les solides de forage, et probablement la barytine ou d'autres solides utilisés en tant que matières de charge.

La volatilité totale et les substances aromatiques spécifiques d'huiles de bases sont les facteurs principaux affectant la santé et les risques en matière de sécurité.

La plupart des fluides de forage à base d'huile contenant un agent tensioactif organique pour assurer toutes les surfaces sont fortement des huiles humides.

De l'argile Organophilique (bentonite préparé par amine) est employé pour augmenter la viscosité. D'autres produits polymères peuvent également être employés pour ajuster la viscosité.

La boue de forage à émulsion inverse contient une phase interne de l'eau de saumure conçue pour déshydrater les formations de schiste à faible salinité par rapport à l'eau. Un sel soluble peut être employé pour maintenir une concentration indiquée en saumure. Des agents tensioactifs organiques additionnels sont utilisés pour assurer que l'eau de saumure est tenue comme phase interne de l'émulsion. La chaux est souvent employée pour aider les agents émulsionnants.

Beaucoup de types d'huiles de bases ont été utilisés et qui s'étendent de distillats commerciaux de pétroles, diesel et divers bruts produits, aux huiles minérales. Les propriétés et la composition chimique spécifique de ces huiles dépendent des pétroles bruts originaux et du processus de raffinage employés pour les produire.

Les boues qui ont été préparées avec une huile à basse viscosité et à faible teneur en aromatiques maintiennent une bonne stabilité, sont insensibles aux contaminants habituels (NaCl, argile), sauf sous les contaminations les plus extrêmes, elles ont de faible réactivité vis-à-vis des argiles (BOYED, 1984).

Le *tableau II.2* montre les formulations comparables de boues pour les trois systèmes avec les propriétés résultantes.

Le système de boue à l'huile à basse teneur en aromatique exige 2 ou 3 fois plus de gel que les 2 autres systèmes de boue afin de satisfaire les propriétés rhéologiques (annexe VII) comparables pour un rapport donné huile/eau.

Tableau II.2 : les formulations et les propriétés résultantes de boues pour les trois systèmes avec de ces boues (BOYED, 1984).

	Diesel Mud	Low-aromatic oil Mud	Mineral oil Mud
Diesel oil bbl	0.59	-	-
Low-aromatic oil	-	0.69	-
Mineral oil	-	-	0.59
Emulsifier (ppb)	9	9	9
Lime (ppb)	3.5	3.5	3.5
30% CaCl ₂ Brine	0.13	0.13	0.13
Organophelic clay	4.5	9.5	5.0
Barite (ppb)	395	405	400
Propriété de la boue (à 120°F/49°C)			
Viscosité plastique (cP)	22	22	30
Yield Point (lbs /100ft ²)	9	8	8
Gel strengths (lbs /100ft ²)	5/6	4/5	4/5
Mud weight (ppg)	15.0	15.0	15.0
Oil/water Ratio	83/17	84/16	83/17

Rq : unité de concentration : 1 (ppg)(lbm/gal) = 42 (ppb)(lbm/bbl) = 119,8264 (Kg/m³)

La *figure II.3* montre l'effet de l'augmentation de la température sur la densité de boue à deux pressions constantes (*1000 psi* et *10,000 psi*). On peut remarquer que le poids de la boue diminue avec l'augmentation de la température pour chaque cas. Cela est due aux propriétés d'expansion des boues d'huile.

La *figure II.4* montre les changements de la densité de boue avec l'augmentation de la pression à deux températures constantes (*150°F (65,6°C)* et *250°F (121,1°C)*). Ici nous voyons une légère augmentation de la densité de boue avec l'augmentation de la pression à la température constante, montrant **le caractère de compressibilité des boues**.

Ces études montrent aussi les propriétés rhéologiques (la viscosité plastique (PV) et les valeurs de Yield Point (YP)) des trois systèmes de boue d'huile dans des conditions variables de la température et de pression. Il est noté que les propriétés rhéologiques du système à basse teneur en aromatique sont stables.

Donc la boue à l'huile de basse teneur en aromatique offre un véritable avantage par rapport aux deux autres systèmes de boue, en augmentant l'exactitude des prévisions de propriété rhéologique du fond de puits (downhole) (et des calculs de perte de pression) employant les mesures extérieures.

II.3.3 Avantages et inconvénients des fluides de forage à base d'huile

Etant donné que les boues à base d'huile, bien qu'elles constituent un fluide de forage efficace, peuvent être **toxiques pour la santé humaine, les plantes et les animaux**, leur utilisation est strictement contrôlée. Pour cela, les déblais doivent être lavés sur la plate-forme avant leur rejet, afin d'éliminer l'huile. Ce procédé de nettoyage **prend du temps et de l'argent et s'est avéré être un facteur de limitation de la vitesse de forage**.

Dans les puits les plus récents, on utilise une combinaison de boues à base d'eau et de boues à base d'huile. La boue à base d'eau est utilisée au début du processus de forage. Elle est ensuite substituée par la boue à base d'huile au fur et à mesure que le puits devient profond. A partir d'une certaine profondeur, la boue à base d'eau offre des performances limitées en termes de pouvoir lubrifiant et de stabilisation du trou du puits.

❖ Déchets solides de forage

Les déchets solides de forage sont des particules qui sont produites au cours d'une opération de forage dans une formation géologique profonde et ramenées à la surface avec la boue de forage.

Les déblais de forage provenant des boues à base d'eau **sont moins nocifs pour l'environnement** et sont normalement évacués dans la mer. Les systèmes à base d'eau ne sont pas toujours aussi efficaces que les fluides à base d'huile et les fluides synthétiques, en particulier pour résoudre les problèmes liés à ces puits particuliers.

A l'avenir, les lois gouvernementales devraient autoriser l'évacuation des déblais à l'aide de la boue synthétique et la boue à base de huile à faible teneur en aromatiques, qui présentent des performances similaires à celles de la boue à base d'huile, mais respecte mieux l'environnement. Bien que le coût initial de ce fluide représente environ le double de celui de la boue à base d'huile, son utilisation permettra un gain de temps et des économies d'argent considérables grâce à la suppression de la phase de nettoyage.

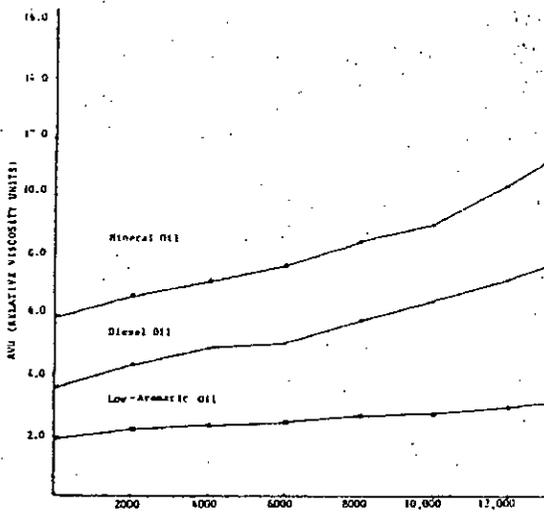


Figure II.1 : Viscosity vs Pressure of three oils
Consistmer Data (Relative Viscosity Units) at 78°C

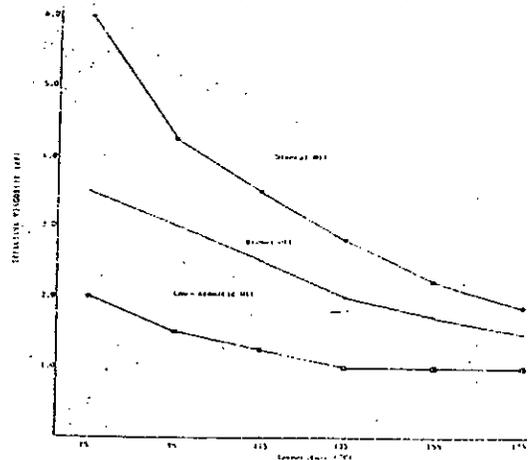


Figure II.2 : Effective Viscosity vs Temperature of
three oils (Ambiant Pressure)

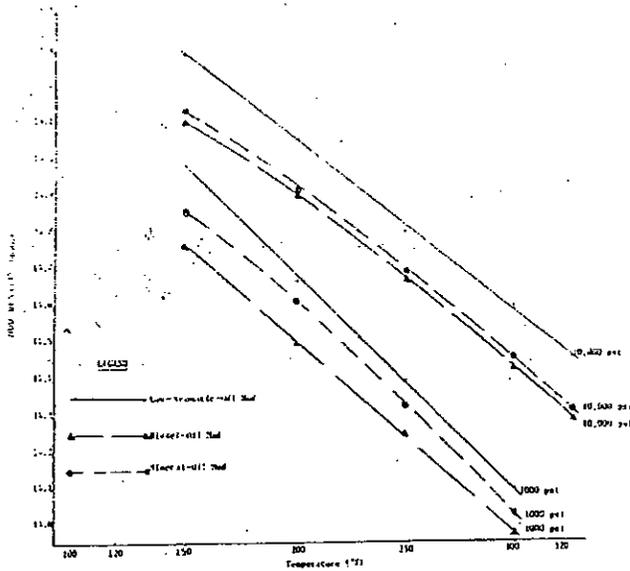


Figure II.3 : Mud Density vs Temperature
(At constant Pressure)

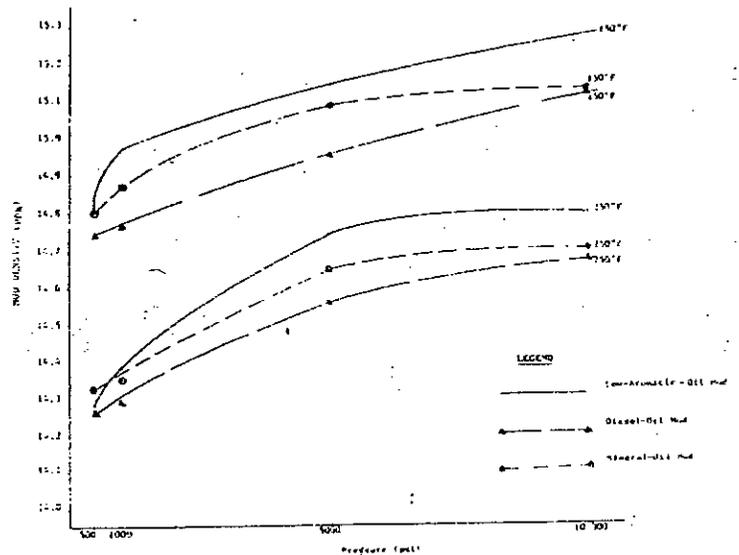


Figure II.4 : Mud Density vs Pressure
(At constant Temperature)

II.3.4 Les exigences d'analyse de fluide de forage

Avant de commencer n'importe quelle opération de forage avec la boue à base d'huile, les fluides à employer doivent être évalués en se basant sur la mesure de quelques propriétés telles que : le point d'éclair, le point d'aniline, et une analyse chromatographique en phase gazeuse des composants d'hydrocarbures jusqu'à C30 (généralement connu sous le nom de chromatographie gazeuse C30+).

Ces propriétés ont été utilisées pour aider à comparer les risques sanitaires résultant du forage à diverses huiles de bases. L'information de MSDS (Measurements and safety Data Sheet) pour les huiles de bases peut ne pas inclure une partie de cette information. En tant qu'une référence, les tableaux 1 et 2 (Annexe VIII) donnent des résultats d'analyse des échantillons de plusieurs huiles de base utilisées au Canada occidental s'étendant du diesel à l'huile minérale.

La contamination du fluide original et du changement de ses propriétés peut se produire par l'introduction des fluides de formation ou par le mélange accidentel à d'autres fluides pendant le stockage et le transfert.

II.3.4.1 Point d'éclair

Le point d'inflammabilité, selon la méthode ASTM D-93 du Pensky-Martens, doit être au moins de 10°C plus haut que la température de ligne d'écoulement prévue par maximum du fluide de forage dans tout le forage du puits.

Le règlement G1-99-01 de Saskatchewan exige que quand un fluide est employé avec un point d'éclair au-dessous de 61°C un système de circulation totalement fermé doit être utilisé. Par conséquent, un point d'éclair de 61°C est recommandé.

II.3.4.2 Point d'Aniline

Un point d'aniline au-dessus de 65°C est recommandé pour les fluides de forage à base d'huile utilisés dans des opérations de forage conventionnelles. Le point d'aniline est défini comme la plus basse température à laquelle l'aniline (un dérivé aromatique d'amine/benzène) reste miscible dans une quantité indiquée d'un produit pétrolier (méthode ASTM D611).

Les huiles à haut pourcentage en aromatique présentent une valeur de point d'aniline plus basse au contraire des huiles paraffiniques qui ont un point d'aniline plus élevé. Le point d'aniline fournit donc une indication de la teneur en aromatique de l'huile. Plus le point d'aniline d'huile est faible, plus il contient d'aromatiques.

Ces mesures et ces valeurs ont été choisies pour deux raisons :

1. les fluides à base d'huile de haut pourcentage en aromatique (faible point d'aniline) conduit habituellement à une dégradation des composants d'élastomère par rapport aux fluides de teneur en aromatique faible.
2. Les différents composants aromatiques représentent aussi une source de nocivité importante pour la santé.

Par conséquent des fluides avec des points d'aniline plus élevés sont préférés pour l'usage.

II.3.5 Analyse chimique du fluide de forage à base d'huile

La fraction massique du *benzène* dans les fluides de forage ne doit pas excéder 0,01%. Il est recommandé aussi que le toluène, l'éthyle benzène les xylènes totaux chacun doit être inférieur à 0,1% (en masse), aussi que pour le triméthyl benzène ne devraient pas excéder

0,30%. Les principaux produits chimiques dans les huiles hydrocarbonés volatils représentant un danger pour la santé sont le groupe de BTEX et le triméthyl benzène. Ceux-ci et d'autres composants peuvent être mesurés par une analyse de CG C30+ ou ASTM D2887m/5307m.

L'analyse de chromatographie C30+ peut également fournir une bonne indication de volatilité globale en contrôlant la quantité des hydrocarbures légers. Par exemple, les fluides à une fraction massique totale au-dessous de C10 moins de 1,0% et à 0,02% au-dessous de C7 peuvent généralement être corrélés avec des valeurs acceptables de point d'inflammabilité. Il est important de noter que différents composés au-dessus de la gamme C10 ne peuvent pas être spécifiquement identifiés avec cette analyse. Ceci inclut les hydrocarbures polyaromatiques (PHA), dont certains ont plusieurs effets néfastes sur la santé. Le naphthalène, le plus petit PHA, a une limite d'exposition professionnelle.

Des PHA plus lourds comprenant le benzoanthracène, le chrysène, le benzo-un-pyrène, et benzo-b-floranthène sont soupçonnés d'être carcinogènes. La mesure de ces composants exige l'analyse de spectroscopie de masse telle qu'EPA3545, 8270, et l'analyse 3611B.

La quantité maximum de n'importe quel composé classé comme carcinogènes en ces huiles était de 0,0023% en masses.

II.4 Influence des fluides à base d'huile sur la santé des ouvriers

Les ouvriers peuvent être exposés aux fluides de forage par le contact direct de la peau ou par l'inhalation des composants volatils. Les composants aéroportés peuvent se présenter comme vapeurs ou comme nuage de gouttelettes d'huile fines pulvérisées. Les divers effets sur la santé peuvent résulter de chaque type d'exposition.

II.4.1 L'exposition par inhalation

Les composants des fluides de forage à base d'huile peuvent devenir aéroportés par la vaporisation des extrémités et de l'atomisation plus légères provoquées par agitation mécanique. L'impact des hydrocarbures aéroportés devrait être évalué et contrôlé à trois niveaux comprenant les expositions chimiques spécifiques, la vapeur totale d'hydrocarbure (THC), et le brouillard d'huile.

L'inhalation de la vapeur excessive d'hydrocarbure peut causer le vertige, la somnolence, les maux de tête ou la nausée, et peut également avoir comme conséquence l'irritation et l'inflammation du système respiratoire. Les composants aromatiques légers causeront généralement des effets plus sérieux et un certain nombre de composés ont des limites d'exposition professionnelle (OEL).

II.5 Le fluide de forage et les élastomères

II.5.1 Dégradation des composants d'élastomère (CAOUTCHOUC) dans les éléments critiques d'équipements de forage

II.5.1.1 Identification de risque

Il est bien connu que les produits en caoutchouc synthétique et normal soient plus susceptibles à la dégradation par les fluides à base d'huile avec un contenu aromatique plus élevé. Cette dégradation implique le *ramollissement*, le *gonflement* et le *changement permanent des propriétés mécaniques* du produit en caoutchouc (*tension*, *élongation*). L'échec potentiel des produits en caoutchouc utilisés dans les composants critiques d'équipement tels que des BOP's (Blow-Out Prevention)(Prévention des éruptions), par exemple, cela peut créer

des risques sérieux de maîtrise des puits pour le personnel sur place lors du forage et causer des dommages significatifs aux équipements (3w.psc.ca).

II.5.1.2 Le point d'Aniline et l'état de service d'élastomère

Comme il a été indiqué précédemment dans la détermination de point d'aniline fournit à une indication utile de la teneur en aromatique relative aux fluides à base de huile, et donc, une indication de la susceptibilité des matériaux d'élastomère à la dégradation résultant du contact ces fluides. Par conséquent, comme premier choix, ***un fluide de point d'aniline au-dessus de 65°C est recommandé pour des opérations de forage basées sur des huiles conventionnelles.***

Il est important d'identifier que le contenu aromatique relatif (point d'aniline) n'est pas la cause déterminante unique de la détérioration d'élastomère. D'autres constituants liquides spécifiques dans certaines conditions de service peuvent effectuer la dégradation d'élastomère indépendamment de si le point liquide d'aniline est $> 60^{\circ}\text{C}$. Les fluides avec un point d'aniline légèrement inférieur à 60°C peuvent également être acceptables si des composants appropriés d'élastomère sont choisis et correctement maintenus. En fait, ce cas a été bien contrôlée avec les fluides de forage à base du *Gazole* (diesel) pendant un certain nombre d'années.

Cependant, le choix des fluides qui ont un point d'aniline le plus élevé possible avec un contenu aromatique le plus bas possible généralement amélioreront la performance d'élastomère et réduiront en même temps les risques liés à la santé.

Comme il est précédemment discuté, n'importe quel fluide de forage à base d'huile dont le contenu aromatique est faible (point élevé d'aniline) peut être contaminé par les fluides de formations qui peuvent contenir dans certains cas un pourcentage élevé en composés aromatiques. Ces composants peuvent avoir un effet nocif sur les élastomères de BOP bien plus que le fluide de forage original. Par conséquent les caractéristiques des fluides de formation rencontrées dans le puits doivent être considérées comme un type de fluide de forage lors du choix des élastomères.

II.5.1.3 Choix d'élastomère

Les caoutchoucs normaux (NR) ne sont pas recommandés pour l'usage avec les fluides de forage à base d'huile.

Des composés d'élastomère ont été développés pour fournir la performance acceptable dans la plupart des applications et les fabricant fournissent des recommandations pour des différents états de service de ces élastomères. L'API a des directives pour examiner la performance des produits spécifiques d'élastomère avec des fluides spécifiques (bulletin API J6 et API TR 6J1).

En général, les formulations du caoutchouc de nitriles, (NBR), ont prouvé qu'ils sont acceptables pour la plupart des boues à base d'huile dans des environnements de service à basse teneur en H_2S et sont généralement utilisés dans les emballeurs, les éléments de BOP et les redresseurs de moteur de boue.

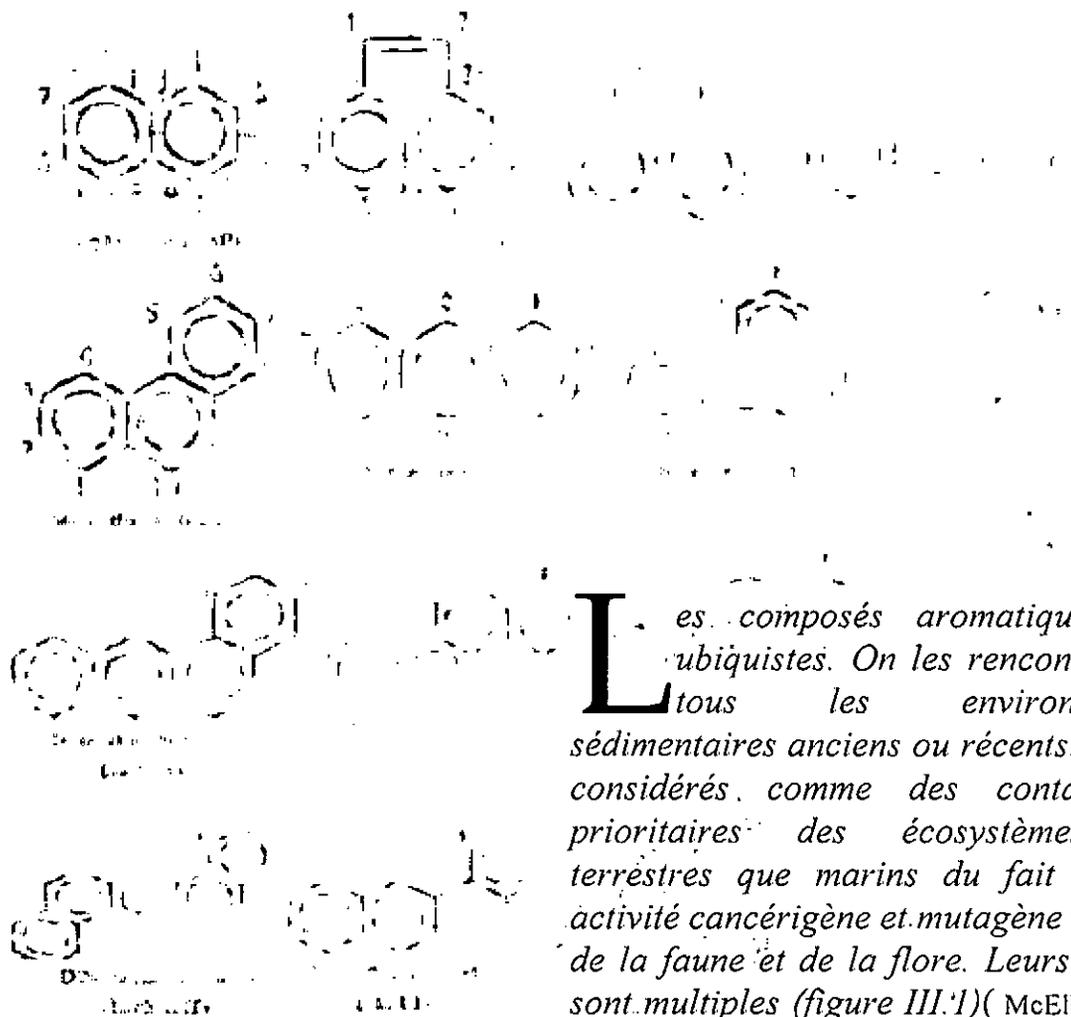
Les nitrilés fortement saturés (nitriles hydrogénés) (HNBR) fournissent une résistance améliorée à la dégradation vis-à-vis des fluides à base d'huile dans des environnements de concentration plus élevés en H_2S .

II.6 Conclusion

- En se basant sur les études de laboratoires, les études de toxicité, et les tests sur site, les huiles à basse viscosité et à basse teneur en aromatiques ont montré leurs aptitude à être utilisée comme huile de base dans la formulation des boues de forages.
- Les systèmes de boues à base d'huile à faible viscosité et à faible teneur en aromatiques montre une amélioration considérable de la qualité de l'environnement en les comparant avec celle utilisée à base de Diesel.
- Le coût élevé d'une huile à faible teneur en aromatiques comparée au Diesel, est normalement compensé par un faible coût de traitement de boue.
- Le système de boue à base d'huile à faible teneur en aromatiques présente des propriétés stables (Rhéologie, filtration et stabilité d'émulsion) sous les larges variations des conditions opératoires.
- Comparé aux boues à base de Diesel, les boues à base d'huile à faible teneur en aromatiques quant à leurs utilisation ne présente pas un danger pour la santé des personnels et la phase de nettoyage est très facile.

Les Aromatiques

« Impact sur l'environnement »



Les composés aromatiques sont ubiquistes. On les rencontre dans tous les environnements sédimentaires anciens ou récents. Ils sont considérés comme des contaminants prioritaires des écosystèmes tant terrestres que marins du fait de leur activité cancérigène et mutagène vis-à-vis de la faune et de la flore. Leurs sources sont multiples (figure III.1) (McEIROY and Al, 1989).

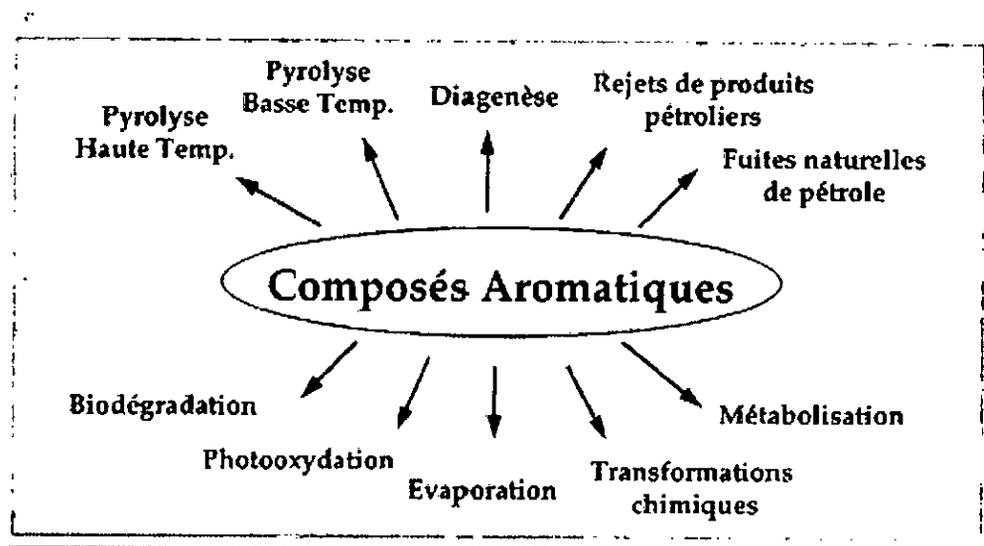


Figure III.1. : Sources et transformations des composés aromatiques dans l'environnement (DGPE, 1992)

III.1 Généralités

III.1.1 Les pollutions par hydrocarbures

Parmi les produits mis en cause, les carburants et les fiouls de chauffage se rencontrent le plus fréquemment car ils représentent les plus gros volumes de produits organiques utilisés.

Les produits pétroliers sont composés de *paraffines (normales et iso)*, *naphthènes*, *aromatiques et oléfines*. Les fiouls lourds, les bitumes renferment en plus, des résines et des asphaltènes.

Il faut encore noter que la composition des produits pétroliers continue d'évoluer, en particulier celle des *essences et des gazoles*. Ces changements sont réalisés afin de pouvoir répondre, d'une part, aux nouvelles réglementations visant à *améliorer la qualité* des émissions des moteurs et, d'autre part, aux exigences de qualité imposées par les nouvelles motorisations. Les compositions varient d'un produit pétrolier à l'autre.

III.1.2 La biodégradation des produits pétroliers

Dans de bonnes conditions environnementales (pH, t, teneur en eau des sols) et en absence de limitations concernant les éléments nutritifs minéraux et les accepteurs d'électrons tels que l'oxygène ou autres, la plupart des hydrocarbures sont partiellement ou totalement métabolisés par des micro-organismes présents dans les sols (bactéries, levures, champignons).

III.1.3 Comportement des hydrocarbures en milieu poreux

Les hydrocarbures, d'une façon générale, sont peu solubles dans l'eau, les composés monoaromatiques (benzène, toluène, éthylbenzène, xylènes) étant parmi les moins hydrophobes; la solubilité du benzène pur dans l'eau est de l'ordre de 1800 mg/L. Lorsqu'une essence est en contact avec une phase aqueuse, la teneur en hydrocarbures solubilisés, variable selon *la proportion d'aromatiques* et la présence ou non de composés oxygénés comme les éthers-carburants (méthyl-tertiobutyléther ou éthyl-tertiobutyléther), est comprise

entre 70 et 200 mg/L. Celle-ci n'est plus que de 3 à 6 mg/L lorsqu'un gazole contamine de l'eau.

Un autre paramètre important caractérise le potentiel d'un composé à s'adsorber sur le sol, se traduisant alors par une diminution de sa mobilité dans le milieu poreux : c'est le coefficient de partage K_{ow} d'un produit entre une phase organique représentée par l'octanol et la phase aqueuse.

Les hydrocarbures qui ont des K_{ow} supérieurs à 100 sont des produits susceptibles de s'adsorber sur le sol et d'être fixés dans les matières lipidiques des organismes vivants.

Avant d'analyser le comportement d'une pollution pétrolière dans les sols, il convient de définir les deux zones principales du sous-sol, en présence d'un aquifère :

- une zone non saturée dans laquelle de l'eau et de l'air sont présents simultanément dans les pores de la matrice solide ;
- une zone saturée dans laquelle les pores sont complètement remplis d'eau.

Au contact des deux zones se développe, sur une hauteur variable, une frange capillaire.

En pénétrant dans les sols, les produits pétroliers se déplacent vers le bas sous l'influence de la pesanteur. Les hydrocarbures, plus légers que l'eau, se répartissent dans le sol sous forme d'une phase huileuse, mais aussi à l'état dissous dans l'eau d'infiltration à travers la zone insaturée et dans l'aquifère (**il s'agit principalement des aromatiques**) et dans la phase gazeuse, pour les plus légers. En fonction du volume déversé, de sa nature, du contexte hydrogéologique du site, le produit pétrolier, en tant que phase liquide, peut rester piégé au-dessus de la nappe ou l'atteindre plus ou moins rapidement. La phase huileuse peut être mobile au niveau de la frange capillaire ou se trouver piégée à l'état résiduel, soit dans la zone saturée, soit dans la zone insaturée (Figure III.2).

Pour suivre l'extension d'une contamination accidentelle d'une nappe phréatique, il est indispensable de disposer d'un réseau de puits et de piézomètres.

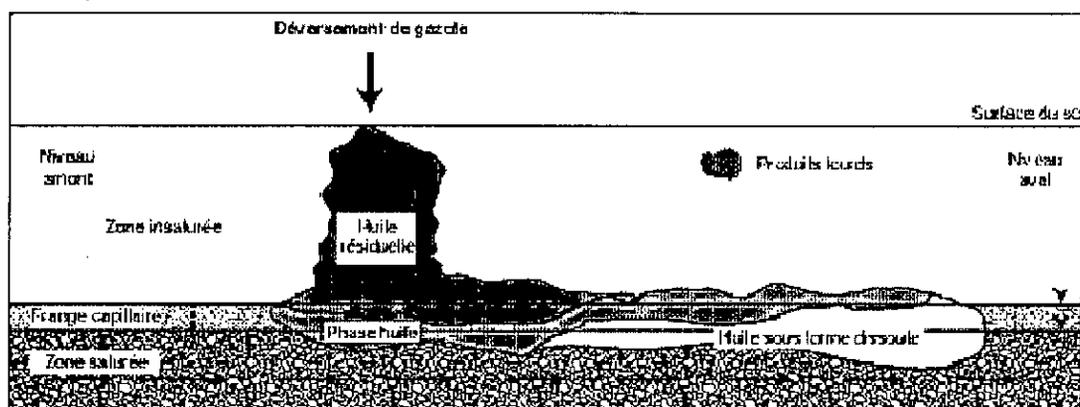


Figure III.2 : Imprégnation d'un sol par des hydrocarbures(BABUT et Al, 1995)

La biodégradabilité des composés aromatiques diminue dans l'ordre suivant (du plus facilement dégradé au moins facilement):

Monocycliques > hétérocycliques et HPA à faible poids moléculaire > HPA à fort poids moléculaire > PCP. Ces différentes familles de polluants sont présentées dans cet ordre.

III.2 Les Hydrocarbures Monoaromatiques : BTEX

Le terme de BTEX ou BTX est fréquemment employé pour caractériser le mélange des composés: benzène, toluène, éthylbenzène et xylène qui possèdent des structures chimiques proches mais qui diffèrent par leur chaîne latérale (Figure III.3). Dans la littérature, rares sont les travaux qui n'étudient qu'un seul de ces composés, qui sont aussi souvent présents dans les sols sous forme de mélange.

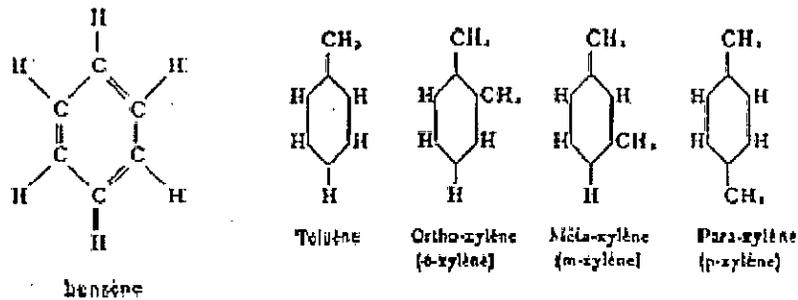


Figure III.3 : Structure chimique des BTEX

Les BTEX sont très solubles par rapport aux autres hydrocarbures et sont très mobiles dans les sols. A titre d'exemple, les valeurs limites pour l'eau potable aux USA sont de 5 µg L⁻¹ pour le benzène, en raison de son pouvoir cancérigène, 2 mg L⁻¹ pour le toluène et 10 mg L⁻¹ pour le xylène (BABUT et AL, 1995).

Dans tous les cas, les BTEX sont biodégradables tant en conditions aérobies qu'anaérobies en conditions de laboratoire. Lorsque les concentrations en oxygène sont suffisantes, le taux de dégradation est cependant plus important, la vitesse plus rapide et la biodégradation se produit sans temps d'adaptation.

De nombreuses bactéries, par exemple des genres *Pseudomonas*, *Arthrobacter* et des champignons comme *Phanerochaete chrysosporium*, champignon de pourriture blanche qui dégrade la lignine, peuvent dégrader chacun de ces contaminants qu'ils soient isolés ou mélangés. Dans un milieu où ces composés sont présents, les microorganismes s'attaquent préférentiellement aux chaînes les plus périphériques c'est-à-dire les plus simples. C'est ainsi que le groupement di-méthyl du xylène, le groupement éthyl de l'éthylbenzène et le groupement méthyl du toluène sont facilement dégradés.

Le comportement des BTEX dans l'environnement dépend fortement des interactions entre substrats. La présence d'un BTEX peut ainsi stimuler la dégradation d'un autre BTEX en induisant les enzymes nécessaires à son catabolisme. En revanche un BTEX peut inhiber la dégradation d'un autre par des phénomènes de toxicité, de répression catabolique, d'inhibition compétitive pour les enzymes ou encore de compétition pour les donneurs d'électrons. **C'est pourquoi malgré leur biodégradabilité au laboratoire, les BTEX peuvent persister dans le sol pendant des périodes longues et représenter un risque de contamination des eaux.**

III.2.1 le benzène

Le benzène est un solvant possédant une action originale et très importante sur la moelle hématopoïétique. Le benzène est le plus volatil et le plus léger d'une lignée d'hydrocarbures aromatiques (cycliques) obtenue à partir du charbon ou du pétrole. Son métabolisme hépatique est particulier (ses métabolites urinaires sont les phénols), ce qui explique sa toxicité particulière ; il est le seul à posséder une réelle et importante toxicité hématopoïétique. Ses homologues supérieurs, appelés hydrocarbures benzéniques (à ne pas confondre avec benzène) tels que toluène, xylènes, éthyl benzène, vinyl benzène (ou styrène) et autres en sont dépourvus.

A l'heure actuelle on qualifie d'aromatiques les composés possédant une stabilisation exceptionnelle du fait d'un système plan, cyclique et qui contiennent un nombre d'électrons particulier (www.faidherbe.org).

L'action toxique porte sur les trois lignées : diminution des leucocytes (leucopénie et surtout neutropénie), des plaquettes, des globules rouges. Puis, aplasie médullaire globale. Enfin, le benzène est à long terme un facteur favorisant l'apparition de leucémies, et de syndromes myéloprolifératifs (indemnisables) et peut être aussi de lymphomes malins.

En aérobiose et en milieu nutritif liquide, le benzène (25 mg L⁻¹) est dégradé complètement à 30 °C (durée de l'incubation non clairement précisée) par *Pseudomonas putida* en culture pure et par un consortium de microorganismes, mais cette dégradation est ralentie voire inhibée par la présence de p-xylène et de toluène.

Bien que les BTEX aient des structures chimiques similaires, certains microorganismes peuvent donc métaboliser certains d'entre eux mais pas d'autres. Dans ce cas, la présence du mélange de ces composés peut favoriser les phénomènes de cométabolisme. En revanche d'autres microorganismes ont la capacité de dégrader par exemple benzène, toluène et p-xylène (BABUT et Al, 1995).

III.2.2 Le toluène

Le toluène est facilement dégradé en conditions aérobies et anaérobies dans des effluents liquides en bioréacteurs. En conditions aérobies, plus de 90% du composé est biodégradé par *Pseudomonas putida*, avec un taux de dégradation de 0,35 g L⁻¹ h⁻¹ pour un taux de transfert de 0,37 g L⁻¹ h⁻¹ (BABUT et Al, 1995).

Toujours en conditions de laboratoire en milieu liquide, les études montrent que le taux de dégradation du toluène par *Phanerochaete chrysosporium* en 5 jours varie de 80 à 30 % pour des concentrations de toluène initiales croissantes de 0,25 à 20 mg L⁻¹ à 37 °C, tandis que le taux de biodégradation augmente de 31 à 71% quand la température diminue de 37 à 25 °C.

Ces résultats montrent bien les difficultés d'extrapolation des expériences de laboratoire en conditions simplifiées à la biodégradation dans un sol et encore davantage in situ.

Bien que le pourcentage de toluène minéralisé atteigne 80% (concentration initiale et taux de dégradation non mentionnés), la formation de métabolites tels que l'acide benzylfumarique et l'acide benzylsuccinique (Figure III.4) peut cependant représenter 10% du carbone du toluène.

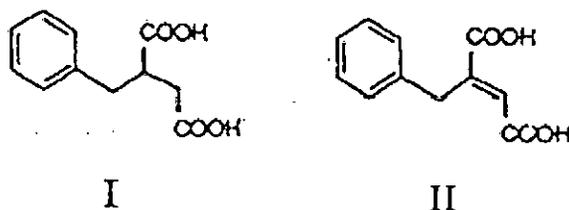


Figure III.4 : Structure des acides benzylfumarique (I) et benzylsuccinique(II)

Ces métabolites peuvent inhiber la dégradation des polluants. Dans la chaîne des métabolites du toluène se trouvent également les crésols (ou le méthylbenzoate), des phénylacétates, des hydroxybenzoates. L'accumulation de sulfures issus de la réduction des sulfates semble aussi inhiber la biodégradation du toluène (BABUT et Al, 1995).

En présence de substrats carbonés plus facilement dégradables, tels que lactate, glucose ou extrait de levure, la biodégradation du toluène et du xylène cesse jusqu'à consommation complète de ces substrats, ce qui peut avoir des conséquences importantes pour leur biodégradation dans les sols.

Ces résultats peuvent facilement être transposés au xylène et à l'éthylbenzène.

III.3 Les Hydrocarbures Polyaromatiques (HAP)

Il est établi que les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont essentiellement d'origine pyrolytique. Néanmoins, à côté de cette source majoritaire, les HAP sont également introduits dans l'environnement par contamination à partir de produits pétroliers (origine pétrogénique). Ils peuvent également dériver de la transformation de précurseurs naturels comme les triterpènes, pigments, stéroïdes... (origine diagénétique ou biogénique), composés présents dans les organismes vivants.

Du fait de leur caractère généralement hydrophobe, les contaminants organiques, et dans notre cas plus précisément les HAP, tendent à s'adsorber sur des parois solides, à s'associer avec des particules en suspension dans l'eau et à sédimenter.

Que ce soit sous forme soluble ou particulaire, les HAP peuvent être absorbés par les organismes biologiques par voie respiratoire ou digestive et traverser les membranes phospholipidiques. Ces substances sont étrangères aux cycles vitaux de l'organisme et sont désignées sous le terme général de xénobiotiques. Après absorption, un xénobiotique peut interagir avec des molécules endogènes et entraîner des perturbations des fonctions cellulaires, être accumulé et/ou être métabolisé selon sa structure chimique et les capacités métaboliques de l'animal contaminé.

L'étude de la distribution des HAP dans les différents compartiments de l'environnement, outre l'intérêt toxicologique évident, peut permettre d'identifier les différentes sources de matière organique (anthropique ou biogénique) et de caractériser les processus de transformation qu'elle a subis dans l'environnement sédimentaire (figure III.1). De nombreux problèmes subsistent quant à l'application de ces concepts.

III.3.1 Dégradation des HPA

La dégradation des hydrocarbures polyaromatiques et non substitués dépend de l'aptitude des enzymes secrétées par les microorganismes à incorporer des molécules d'oxygène à l'intérieur des noyaux aromatiques. Plusieurs d'entre elles sont souvent nécessaires, donc parfois plusieurs types de microorganismes, pour dégrader un milieu contaminé par des HPA.

Les enzymes mises en jeu sont des **oxygénases** qui catalysent les réactions de fixation des molécules d'oxygène à l'intérieur de la structure des polluants. Deux groupes peuvent être distingués :

- les monooxygénases, généralement produites par les champignons, qui incorporent un seul atome d'oxygène à l'intérieur de la structure moléculaire oxydant ainsi la molécule. Les champignons de pourriture blanche (*Phanerochaete chrysosporium*) synthétisent une enzyme capable de dégrader la lignine extracellulaire (enzyme lignase ou LIP). Une manganèse peroxydase (MnP) est également capable de dégrader des HPA à forts poids moléculaires et/ou fortement insolubles.
- les dioxygénases, produites par les bactéries, qui incorporent deux atomes d'oxygène à l'intérieur de la structure pour former ainsi des dioxéthanes.

L'oxydation qui s'en suit formera des produits dihydroxylés. L'action de ces bactéries a été relativement bien étudiée pour tous les types de PHA.

Le mode de dégradation des HPA par des microorganismes peut être résumé par la figure III.5.

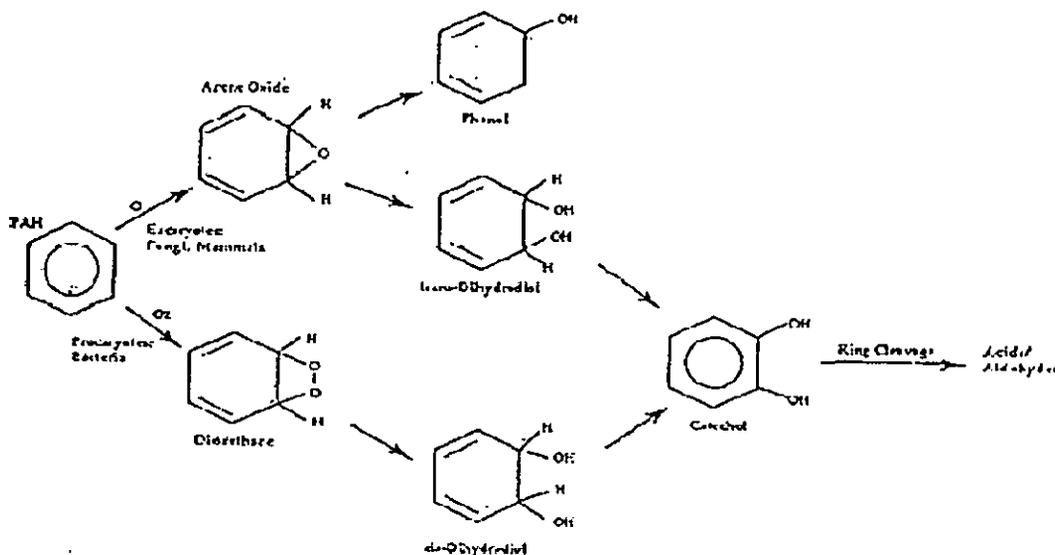


Figure III.5 : Dégradation microbienne des HPA.

Tous ces mécanismes se produisent en condition **aérobie**. La dégradation en condition anaérobie a fait l'objet de nombreuses études récentes. En général, ce n'est pas le taux de dégradation qui varie mais plutôt sa durée car la période d'acclimatation est en général longue.

La dégradation des HPA à fort poids moléculaire les plus récalcitrants est moins significative, et le temps de demi-vie est supérieur à 100-200 jours.

III.3.2 l'anthracène, le fluorène et le phénanthrène

Ces trois composés présentent des structures assez proches (Figure III.8).

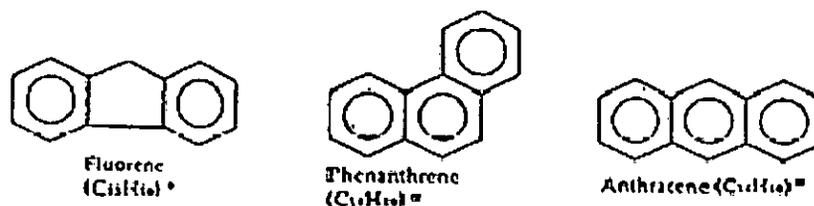


Figure III.6 : Structure du fluorène, du phénanthrène et de l'anthracène.

La plupart des travaux publiés dans la littérature concernent l'isolement de souches bactériennes ou fongiques capables de dégrader ces composés et l'étude de cette biodégradation au laboratoire, le plus souvent en milieu liquide, où l'hydrocarbure est apporté comme seule source de carbone.

Peu de travaux concernent les sols et encore moins la biodégradation *in situ*

Parmi les microorganismes efficaces sont cités les actinomycètes du genre *Mycobacterium*, *Rhodococcus* et *Gordona*, les champignons *Cunninghamella elegans*, les champignons qui dégradent la lignine comme *Phanerochaete chrysosporium*, *Bjerkandera adusta*, *Trametes versicolor*.

Pour certaines des souches étudiées et certains de ces HPA, la biodégradation fait appel à des mécanismes de cométabolisme. Ainsi *Mycobacterium* sp. Dégrade le phénanthrène en l'utilisant comme source de carbone et d'énergie, mais la biodégradation du fluorène nécessite la présence de peptone et d'extrait de levure, ou d'autres HPA comme le phénanthrène, le fluoranthène ou le pyrène.

Ainsi selon ces mêmes auteurs, aucun micro-organisme n'est capable de dégrader le chrysène et le benzo(a)anthracène, ni des composés plus complexes, en les utilisant comme seule source de carbone et d'énergie.

La faible solubilité des HPA et leur forte adsorption dans les sols contribue à rendre la biodégradation in situ inefficace sur des périodes suffisamment courtes et en particulier dans certains types de sols (ex. sols argileux) et dans certaines conditions limitantes de température.

III.4 Les composés benzéniques substitués

Les substitutions électrophiles et/ou nucléophiles sur le noyau benzénique rendent les molécules plus ou moins récalcitrantes vis à vis de la biodégradation.

Le nombre de substitutions, le type de substituant et leur position (ortho, méta ou para) influent sur les propriétés physico-chimiques des molécules organiques (solubilité, volatilité, densité, toxicité) et donc sur leur biodégradabilité.

III.4.1 Composés polysubstitués

Lorsque des substitutions chlorées apparaissent dans la molécule, la durée de dégradation de cette dernière augmente considérablement passant de quelques jours à plusieurs années quelles que soient les conditions de respiration (anaérobie ou aérobie) ou le milieu dans lequel le composé se trouve (sol ou nappe). Un nombre de substitutions important n'implique pas cependant une vitesse de dégradation plus lente. Par exemple, les trichlorophénols sont plus lentement dégradés que les tétra ou pentachlorophénols. Par contre, dans le cas des chlorobenzènes le temps de dégradation augmente avec le nombre de chlores présents sur la molécule.

Dans le cas de ce type de pollution les méthodes de biodégradation semblent donc parfois inadaptées, toutefois des études de biodégradabilité au cas par cas doivent d'être effectuées.

III.5 Conclusion

Toxicologie et microbiologie

Il est important d'approfondir la connaissance des sources elles-mêmes, ainsi que d'étudier les mécanismes de dispersion, de transport et de transformation des composés aromatiques car de nombreux phénomènes biotiques et abiotiques influent sur leurs distributions, phénomènes qu'il devient indispensable de mieux caractériser.

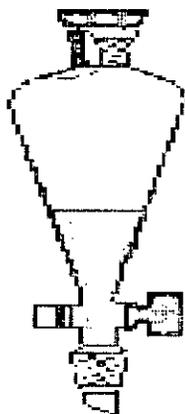
Si certains, comme l'effet de la température ont été relativement bien définis, d'autres comme l'action des micro-organismes ou comme les activités de métabolisation demeurent pratiquement méconnus.

Parmi toutes les transformations que peuvent subir les composés aromatiques dans l'environnement, les dégradations par les micro-organismes sont non négligeables.

Réputés très stables, ces composés sont néanmoins sensibles au phénomène de biodégradation. Les micro-organismes capables de dégrader les hydrocarbures sont présents dans tous les milieux et d'une grande diversité. Les conditions de dégradation bactérienne des hydrocarbures saturés et des aromatiques simples (un noyau aromatique) ont été largement étudiées. En revanche en ce qui concerne les hydrocarbures aromatiques à cycles condensés les travaux sont beaucoup plus limités. La biodégradation des HAP dans les sédiments est un processus naturel lent qui s'explique par de nombreux facteurs limitants, parmi lesquels l'hydrophobicité de ces composés et leur adsorption et rétention dans les sédiments.

Nous avons vu aussi dans le chapitre de boue de forage, l'influence de ces aromatiques surtout, les polyaromatiques dans la performance de la boue de forage formulée à base de gazole à haut teneur en aromatiques et surtout sur l'hygiène et la sécurité de l'environnement et sur la santé des employeurs en particulier, d'où la nécessité d'une réduction sérieuse.

Extraction Liquide – Liquide



ampoule

L'extraction liquide-liquide est une technique de séparation qui met à profit les différences de solubilité des constituants d'une charge liquide homogène dans un solvant approprié. L'adjonction à la charge d'un solvant partiellement miscible provoque l'apparition d'une seconde phase liquide vers laquelle transfèrent sélectivement les constituants les plus solubles. La séparation des phases par décantation, suivie de l'élimination du solvant qu'elles contiennent, donne deux fractions dont les compositions dépendent des paramètres de l'extraction.

IV.1 Aspect théorique de l'extraction :

Le développement récent de la pétrochimie, et plus particulièrement de la séparation ou de la purification des aromatiques légers : Benzène, Toluène et xylène, a permis de tester de nombreux solvants sélectifs.

Ce mode de séparation est basé sur la distribution différente des hydrocarbures entre deux phases immiscibles (WUITHIER, 1972)(NELSON, 1985)(TRYBAL, 1963). Il consiste à additionner à un mélange homogène liquide, appelé charge, et dont on veut extraire un ou plusieurs constituants (solutés), un autre liquide ou solvant. Cette opération se réalise en deux étapes :

1. Mise en contact de la charge et du solvant par brassage de ces deux liquides, permettant ainsi le transfert du soluté ;
2. Séparation des deux phases obtenues après décantation :
 - La phase riche en solvant ou extrait contenant les composants à éliminer.
 - La phase pauvre en solvant ou raffinat est riche en diluant.

La distribution de divers constituants de la charge résulte de la propriété de certains solvants polaires d'être :

- Capables d'interactions fortes avec les composés polarisables que sont les aromatiques, et permettant ainsi de les dissoudre,
- Peu miscible avec le diluant, constitué par les hydrocarbures saturés, composés apolaires.

Afin de pouvoir estimer l'efficacité d'un agent de séparation à effectuer une telle opération, l'on définit deux propriétés du solvant :

- *la sélectivité,*
- *le pouvoir solvant.*

IV.2 Aspect technologique de l'extraction

La distribution d'un soluté entre le solvant et le diluant ayant été caractérisée par la sélectivité et le pouvoir solvant, les principaux autres critères du choix d'un solvant sont la séparation des phases en équilibre et à la récupération du solvant (WUITHIER, 1972)(NORMAND, 1956)(TRYBAL, 1963)(COEURE et Al).

IV.2.1 Critère d'efficacité

Viscosité : la viscosité du solvant est un facteur affectant l'efficacité des extracteurs ; le mélange est d'autant plus difficile à se faire que la viscosité des milieux traités est grande.

IV.2.2 Critère de séparation des phases

Densité : le solvant doit présenter une densité aussi différente que possible de celle de la charge afin que l'écoulement à contre-courant et la décantation puissent s'opérer facilement.

IV.2.3 Critère de récupération du solvant

Dans le cas d'une récupération du solvant par distillation, et de façon, d'une part, à éviter notamment la formation d'azéotropes, et d'autre part, à permettre une régénération économique, la différence des points d'ébullition de la charge et du solvant doit être aussi

grand que possible. Le solvant doit, de même, présenter une grande stabilité thermique afin d'éviter toute décomposition en cas de surchauffe.

IV.2.4 Autre facteurs

Le solvant doit être chimiquement stable dans les conditions où se déroule l'extraction, peu coûteux et d'un approvisionnement facile.

Pour répondre à un grand nombre de ces facteurs, dont à la fois la qualité des produits obtenus et le rendement ainsi que le bon fonctionnement des extracteurs, l'on cherchera d'abord à expérimenter des solvants qui soient déjà fabriqués à l'échelle industrielle.

IV.3 Le système d'extraction liquide - liquide

IV.3.1 Variables externes

IV.3.1.1 Choix du solvant

Les caractéristiques essentielles d'un bon solvant d'extraction sont sa *sélectivité* et son *pouvoir solvant*.

La sélectivité : correspond à l'affinité préférentielle du solvant pour tel ou tel corps, de sorte qu'il pourra extraire préférentiellement ce composé du mélange d'hydrocarbures constituant la charge de l'unité d'extraction.

Le pouvoir solvant : s'exprime par la quantité d'huile de matière première qui peut se dissoudre par unité de volume ou de poids de solvant.

Un *bon solvant d'extraction des aromatiques* doit donc avoir une sélectivité élevée pour les molécules aromatiques et un bon pouvoir solvant, afin de réaliser une extraction avec un faible volume de solvant.

Outre ces deux caractéristiques essentielles, les points suivants entrent également en ligne de compte dans le choix du solvant :

- Une température d'extraction approuvée pour un bon transfert de masse ;
- Une récupération facile, si possible par un flash ;
- Une faible tension de vapeur pour éviter un équipement haute pression ;
- Pas d'émulsion pour une séparation rapide des phases huile et solvant ;
- Une stabilité bonne, pour éviter la dégradation thermique et/ou chimique ;
- Une adaptabilité pour un large éventail de charges ;
- Disponibilité à un coût raisonnable ;
- Non corrosif pour les métaux conventionnels de construction ;
- Non toxique pour l'environnement et la sécurité.

IV.3.1.2 Choix de l'extracteur

D'une façon générale, tout transfert de matière d'une phase à une autre est directement fonction du contact réalisé entre les phases.

Dans l'extraction liquide-liquide, tout extracteur utilisé a pour but principale de :

- Mélanger intimement les liquides en contact (charge et solvant) ;
- Séparer les phases obtenues (extrait et raffinat).

Il existe différents types de colonnes d'extraction. Compte tenu de leur principe de fonctionnement, des contraintes technologiques de construction et du coût. Ces appareils ont

des performances plus ou moins bonnes qui sont caractérisées par le nombre d'étages théoriques d'extraction.

Les extracteurs les plus fréquemment utilisés dans l'industrie sont les suivants :

- Mixeur/décanteur ;
- Tour à garnissage ;
- Colonne à plateaux perforés ;
- Contacteur à disques rotatifs (R.D.C);
- Extracteur centrifuge.

IV.3.1.3 Nature de la charge

La nature de la charge a une importance prépondérante sur les résultats de l'extraction. En règle générale, pour des charges de type distillat, plus la charge est visqueuse et de forte densité, plus l'extraction sera difficile. Cela s'explique notamment par le fait que les charges visqueuses contiennent plus de molécules cyclique complexes que les coupes de faible viscosité.

IV.3.1.4 Efficacité de l'extraction

A condition d'extraction identique (taux de solvant et température), *l'efficacité* est directement liée au nombre d'étages théoriques de la colonne d'extraction.

Sur certains types de brut et pour des coupes lourdes, il se peut que l'extraction ne soit pas possible. Par conséquent, il est extrêmement important d'éviter l'encrassement de la colonne, qui se traduit par une diminution du nombre d'étages théoriques.

IV.3.2 Variables internes

IV.3.2.1 Taux de solvant

Le taux de solvant se définit en % volume du solvant. Plus on augmente le taux de solvant pour une charge de qualité donnée, plus on augmente l'avancement de l'extraction, ce qui se traduit par :

- Une augmentation de l'indice de viscosité, due à une diminution des molécules naphthalènes et aromatiques dans le raffinat ;
- Une diminution du rendement en raffinat ;
- Une augmentation de l'aromaticité de l'extrait (qui se mesure par le point d'aniline).

En pratique, il est souvent intéressant de minimiser le taux de solvant, compte tenu de coût énergétique associé à sa récupération. Il faut cependant savoir qu'il existe un *taux minimum de solvant* en dessous duquel il ne faut pas opérer, quelle que soit la sévérité des autres variables opératoires.

IV.3.2.2 Température de l'extraction

La température du procédé est choisi de telle manière qu'elle permette l'existence d'un système hétérogène (DADZIE, 1993).

La température choisie dépend de la température critique de dissolution ou de miscibilité (TCD ou TCM). A un taux de solvant donné, un accroissement de la température aboutira à la dissolution de quelques composés à haut indice de viscosité dans le mélange d'extrait, abaissant ainsi le rendement du raffinat paraffineux. Toutefois, l'amélioration de la qualité du

raffinat ne sera pas aussi élevée que dans le cas d'emploi d'un taux de solvant plus élevé, mais à une température plus basse.

L'emploi de température plus élevée peut être justifié dans le seul cas où il est nécessaire d'améliorer le pouvoir dissolvant du solvant ou le taux de décantation du mélange solvant-charge.

Il faut noter que plus la TCD ou TCM est faible et plus la température d'opération est faible.

La température ainsi choisie, doit être, entre autres, celle qui donne l'équilibre optimal entre la qualité et le rendement du produit raffiné.

Le degré de raffinage souhaité en produit raffiné dépend non seulement de la température optimale et du taux de solvant optimal mais aussi de la méthode d'extraction employée (un étage, multi-étages, contre-courant avec ou sans reflux).

L'augmentation de la température d'extraction, augmente la solubilité des molécules aromatiques dans le solvant. Cependant, l'augmentation de la température a une action moins sélective que le solvant, ce qui se traduit par l'obtention d'un rendement raffinat plus faible à indice de viscosité égal.

IV.3.2.3 Gradient de température

Le gradient de température entre fond et sommet d'extracteur permet en général d'augmenter notablement l'efficacité d'une colonne de hauteur donnée et c'est l'expérience qui indiquera quel est le gradient à employer selon la nature de la charge et le taux de solvant.

La règle de base est la suivante :

- Une température élevée en tête de colonne permet d'éliminer les composants à faible viscosité du raffinat.
- Une basse température en fond de tour permet de relarguer de l'extrait des composants à viscosité correcte.

Les températures d'extraction varient beaucoup en fonction des bruts, de la viscosité de la charge traitée et de la qualité désirée. Une optimisation doit être effectuée pour déterminer le profil de température dans la colonne.

IV.3.2.4 Débit de charge de l'extracteur

Le débit de charge intervient dans les résultats de l'extraction par son impact sur la vitesse des fluides à l'intérieur de la colonne, elle même modifiant la taille des gouttelettes solvant/produit en contact. Cette action est très faible dans la zone normale de fonctionnement de l'extracteur et croît exponentiellement lorsque le débit est, soit extrêmement faible, soit supérieur à la capacité de la colonne.

Lorsque le débit de charge est trop faible, le contact entre charge et solvant n'est pas suffisant pour assurer une bonne extraction. Inversement, un débit de charge trop fort conduira à la formation de gouttelettes trop fines aboutissant à l'obtention d'une phase continue dans l'extracteur (absence d'interface). On parle alors d'engorgement de l'extracteur.

IV.3.2.5 Pureté du solvant

Le solvant peut être contaminé principalement par deux composants :

- L'eau provenant de la charge (traces) et de la vapeur de rectification employée dans le procédé de récupération.

- Les fractions huileuses, résultant souvent d'entraînement mécaniques dans les tours de séparation solvant/raffinat ou extrait.

Même en quantité très faible, ces contaminants dégradent de façon sensiblement la qualité de l'extraction.

IV.4 Méthodes d'extraction liquide-liquide

La séparation des constituants d'une charge, par extraction liquide-liquide, peut être effectuée de plusieurs manières dépendant principalement de la nature du solvant et de l'appareillage employé. La classification que nous donnons ici, concerne les systèmes à un seul solvant, y compris tous ceux qui se composent ou qui peuvent être réduits à l'équivalent de trois constituants : les deux à séparer et le solvant. (BELAADI, 1977)

On a alors les systèmes à contacts successifs : sont utilisés les dispositifs où le solvant et la charge intimement mis en contact, permettant d'atteindre l'équilibre, puis séparés. L'opération peut être répétée avec différents taux de travail ou de marche, selon qu'il s'agisse du laboratoire ou d'une unité industrielle.

Puis les systèmes à contact continu, comprenant des dispositifs où solvant et mélange à séparer sont en contact de façon continue pendant toute l'opération. Dans ce cas, généralement l'équilibre n'est pas atteint. (TRYBAL, 1963)

IV.4.1 Notion d'étage réel et d'étage théorique

Un étage et un dispositif ou série de dispositifs, dans lequel la charge et le solvant sont mélangés intimement formant ainsi deux phases liquides immiscibles.

Un étage théorique ou idéal, est un étage où le contact entre les phases est suffisamment intime et maintenu suffisamment longtemps, que la distribution d'équilibre est établie ; c'est-à-dire de telle sorte que l'extrait et le raffinat soient en équilibre parfait. La figure ci-dessous en donne un exemple schématique. (BELAADI, 1977)

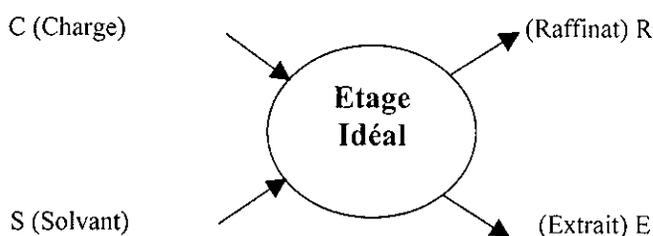


Figure IV.1 : Schéma d'un étage théorique ou idéal

IV.4.2 Notion d'efficacité d'un étage

L'étage théorique produit deux effluents, l'extrait E et le raffinat R en équilibre. Cependant, si l'agitation est inadéquate ou si le contact entre solvant et charge n'a pas été maintenu suffisamment, les deux effluents ne seront pas en équilibre. Alors l'efficacité de l'étage n'est pas de 100%.

En fait, quand le solvant est additionné à la charge, l'un se disperse dans l'autre et il est raisonnable de supposer qu'à l'interface des deux liquides, les concentrations atteignent

très rapidement les valeurs saturées ; et que la majeure partie de C et S doit finalement atteindre l'équilibre des valeurs en R et E respectivement. Ce n'est que lorsque les compositions R et E sont réalisées que l'étage est considéré comme idéal. (WUITHIER, 1972)

IV.4.3 Extraction à contacts multiples

Cette opération consiste à traiter le raffinat obtenu à l'étage précédent avec une quantité de solvant avec une quantité de solvant frais.

La pureté en soluté dans ce cas est meilleure que dans l'extraction à un étage.

La méthode d'extraction multiple en comparaison avec la méthode de l'extraction simple permet d'obtenir un produit raffiné d'une haute qualité. Théoriquement, plus grand est le nombre de portions de solvant, plus forte est l'action du raffinage.

La quantité de solvant pour chaque portion doit être supérieure à celle qui se dissout complètement dans le produit à raffiner aux températures données.

IV.4.4 Extraction à contre courant en continu à plusieurs étage sans et avec reflux

La phase raffinat est soutirée au dernier étage et la phase extrait du premier étage. A chaque étage, la charge est traitée par la phase solvant venant de l'étage précédent au lieu de l'être par solvant pur comme dans l'extraction étage par étage.

Dans ce cas, il se produit alors un échange constant des corps dissous de deux courants croisés. On obtient alors un rendement et qualité plus élevés en produit raffiné avec une quantité plus faible de solvant par rapport à l'extraction étage par étage.

L'extraction à contre-courant avec reflux donne un raffinat de haut degré de pureté un grand rendement que tous les autres procédés cités.

IV.5 Aspect expérimental de l'extraction liquide-liquide

IV.5.1 Introduction

Les méthodes par extraction sont parmi les plus utilisées en analyse immédiate (ensemble des procédés mécaniques et physiques permettant de séparer les divers corps purs formant un mélange). Elles permettent de réaliser le transfert d'un soluté initialement contenu dans une phase liquide, vers une phase non miscible au premier milieu.

Le principe est fondé sur la distribution du soluté entre les deux phases, en fonction de son affinité pour chacune d'elles. Souvent, la technique d'extraction permet d'effectuer aussi une préconcentration (ou enrichissement) étape indispensable lorsque la méthode de détection du ou des composés séparés n'est pas suffisamment sensible.

IV.5.2 Processus de l'extraction

L'extraction liquide-liquide est réalisée par le contact intime du solvant avec la solution dans des appareils destinés à mélanger les deux phases (ampoules, colonnes, mélangeurs). La séparation des phases s'obtient par décantation gravimétrique ou centrifuge.

Le passage du soluté dans le solvant aboutit théoriquement à un équilibre dans la composition des phases. L'obtention de cet équilibre est liée à la vitesse de diffusion du soluté d'une phase à l'autre.

Les vitesses d'extraction sont d'autant plus grandes que les différences de concentration en soluté des deux phases en contact sont grandes, et que la surface d'échange entre les deux

phases est grande. L'agitation du milieu a pour effet d'augmenter la surface de contact entre les phases et de favoriser la diffusion du soluté au sein de chaque phase.

La séparation ou décantation comprend la coalescence des fines gouttelettes de la phase dispersée en grosses gouttes, le regroupement de ces gouttes et leur rassemblement en une phase continue distincte de l'autre. Les émulsions stables, c'est à dire qui ne présentent pas de phénomène de coalescence sont à proscrire.

La décantation sera d'autant plus rapide que l'on utilisera des liquides ayant des tensions superficielles élevées, ne donnant pas des gouttes trop petites (ordre du mm), dans une phase continue de faible viscosité. Des masses volumiques suffisamment éloignées favorisent l'opération.

IV.5.3 Définitions

La solubilité d'un corps pur dans un solvant peut être prévue assez aisément à l'aide d'une règle simple :

Deux composés de polarités similaires sont solubles entre eux, alors qu'un composé non polaire est insoluble dans un solvant polaire (et vice versa).

Cependant la réalité n'est pas aussi simple. Un composé peut, suivant sa structure, présenter une solubilité partielle à la fois dans un solvant polaire et dans un solvant non polaire. Un exemple typique est celui des détergents, longues molécules organiques dont la "tête" polaire est hydrophile et la "queue" non polaire est lipophile.

En utilisant cette propriété, peut être développée la **technique d'extraction** :

IV.6 Principes de base de l'extraction liquide-liquide

- Un solvant dissout bien un composé qui lui ressemble.

« Like dissolves like »

« Qui se ressemble s'assemble »

- Les solvants polaires et dissociants tels que l'eau dissolvent les composés ioniques et/ou polaires hydrophiles (H₂O).
- Les molécules apolaires présentent souvent un $K_D > 10$ entre un solvant hydrophobe et l'eau.
- Les solvants apolaires et peu dissociants dissolvent les molécules et les composés hydrophobes (solvants chlorés ou des hydrocarbures).

IV.6.1 Différentes types de forces mise en jeu

Les forces de cohésion entre les molécules de solvants et les molécules d'hydrocarbures varient en fonction de la température. Pour qu'un corps se dissolve dans un solvant, il faut qu'il y ait une attraction entre les molécules du corps à dissoudre et le solvant (DADZIE, 1993).

L'attraction entre les molécules s'effectue à l'aide des forces de Van Der Waals et les liaisons électrostatiques de l'hydrogène.

Les forces de Van Der Waals sont d'origine suivantes :

- L'interaction des dipôles induits naissant dans les molécules non polaires sous l'effet du champ des forces des molécules à grand moment dipolaire (Debye effect) ; la

valeur du dipôle induit dépend de la force du champ et de la polarisabilité de la molécule neutre,

- L'interaction d'orientation des dipôles durs (Kizomz effect) prédominant dans les molécules à grand moment dipolaire ; l'énergie de cette interaction est inversement proportionnelle à la température,
- L'interaction quanto-mécanique des électrons oscillants (forces de dispersion de London) ; ces forces d'interaction intermoléculaire sont les plus universelles et se manifestent lors de l'attraction de n'importe quelles molécules indépendamment de leur polarité ou de leur aptitude à la polarisation.

Puisque les fractions du pétrole renferment essentiellement les hydrocarbures non polaires, l'extraction sélective de la partie indésirable du pétrole ne doit possible qu'au cas où l'apparition de l'effet de Debye sous l'action du champ électrique des molécules du solvant polaire se manifeste. Plus la valeur de la polarisation moléculaire est grande pour un composé, et plus celui-ci subit facilement l'action du champ électrique du solvant.

Les liaisons électrostatiques d'hydrogène se manifeste entre l'hydrogène et un atome électronégatif (N, O, F) :

$N-H \dots N$; $O \dots H-O$; $F-H \dots F$.

IV.7 Conclusion

L'extraction par solvant des aromatiques est un cas un peu spécial assez complexe à cause de la composition de la charge qui rend difficile l'application de la théorie sur les ternaires.

En effet, en approximant notre système par un ternaire nous assimilons des mélanges à des constituants uniques en considérant comme *soluté* tout ce qui est *aromatique* et comme *diluant* tout ce qui ne l'est pas. D'où la sélection d'un solvant pour cette séparation comprendra principalement une étude de la solubilité et de la sélectivité entre les aromatiques et non aromatiques.

En fait, on se limitera à ce qu'il soit suffisamment polaire pour dissoudre les premiers et pouvoir encore maintenir deux phases liquides, même si la teneur en aromatiques est élevée ; et peu miscible avec les paraffines et les naphthènes, qui représentent la plus grande proportion des seconds.

D'autre part le solvant devra, non pas répondre seulement aux caractéristiques citées au paragraphe choix du solvant, mais y répondre dans les conditions réelles d'emploi, et notamment de température dont les effets sur le pouvoir solvant, la sélectivité et la zone de miscibilité sont importants et souvent antagonistes.

Comme il est certain qu'aucun agent d'extraction ne présente toutes ces qualités réunies, et encore moins rapportées à ses conditions réelles d'utilisation, industriellement on essaie de palier aux imperfections ou aux insuffisances du solvant, en intervenant sur les conditions de mise en œuvre telles que l'augmentation du taux de solvant, le recyclage d'une partie du raffinat, le lavage en retour « Back wash » ou encore ce qui est très fréquent le rajout d'un composant d'appoint tel que l'eau.

Les Solvants d'extraction

« Choix du solvant pour la désaromatisation »

Les solvants des procédés industriels sont, soit des **glycols** : les di, tri, et tétra-éthylèneglycols (en abrégé DEG, TEG, et TETRA respectivement), soit des **amides** : la N-méthylpyrrolidone (NMP), la N-formylmorpholine (NFM), soit des **dérivés oxygénés** de molécules soufrées comme le diméthylsulfoxyde (DMSO) ou la tétraméthylènesulfone (sulfolane). Ils possèdent évidemment les propriétés générales des solvants industriels : stabilité thermique et chimique, faible toxicité et corrosivité, large disponibilité et coût modéré. Ils se sont imposés parmi de nombreuses autres solvants proposés parce que l'ensemble de leurs propriétés physiques et solvantes, dans des conditions de mise en œuvre bien définies et optimisées pour chacun d'eux, offraient les meilleurs compromis pour l'extraction des aromatiques.

V.1 Propriétés des solvants

L'action des solvants est principalement due à leurs facilités de migration dans le support, d'évaporation et bien entendu de dissolution des solutés (leur pouvoir solvant). La migration est en rapport entre autres facteurs avec la viscosité et la tension superficielle.

L'évaporation dépend de la tension de vapeur saturante et de la chaleur latente de vaporisation. La dissolution d'un soluté est possible si l'enthalpie libre de dissolution à la température considérée est négative; elle conduit soit à des solutions vraies, soit à des dispersions colloïdales constituées de micelles.

La dissolution dépend des interactions spécifiques entre molécules de solvant et de soluté. Les attractions et répulsions électriques entre les ions sont mesurées par la constante diélectrique du solvant, entre les molécules dipolaires, par le moment dipolaire. Les actions entre molécules polaires et non polaires (polarisabilité) sont liées à l'indice de réfraction.

Les solvants dissociant ont une très forte constante diélectrique: N-méthylformamide, formamide, eau. Parmi les solvants possédant un très fort moment dipolaire, citons le carbonate de propylène, le nitrobenzène, le formamide. Sont particulièrement polarisables le bromobenzène, le sulfure de carbone, le nitrobenzène.

Les forces de dispersion permettent d'expliquer la cohésion entre les molécules non polaires telles que celles des Hydrocarbures aromatiques. Enfin, les liaisons hydrogène entre molécules de solvants tels que l'eau ou l'alcool rendent compte des diverses anomalies que présentent ces solvants.

V.2 Sélectivité d'un solvant

La sélectivité, premier critère de caractérisation du solvant, traduit la facilité que possède ce dernier à dissoudre un constituant du mélange homogène préférentiellement à un autre.

Elle est définie comme le rapport du coefficient de partage (ou distribution) d'un hydrocarbure aromatique m_A à celui d'un hydrocarbure saturé m_B :

$$\beta = \frac{m_A}{m_B}$$

avec

$$m_A = \frac{X_{AE}}{X_{AR}} = \frac{\text{fraction.en.phase.extrait.de.l'hydrocarb.aromat.}}{\text{fraction.en.phase.raffinat.de.l'hydrocarb.aromat}}$$

$$m_B = \frac{X_{BE}}{X_{BR}} = \frac{\text{fraction.en.phase.extrait.de.l'hydrocarb.saturé.}}{\text{fraction.en.phase.raffinat.de.l'hydrocarb.saturé}}$$

$$\beta = \frac{X_{AE}/X_{AR}}{X_{BE}/X_{BR}} = \left(\frac{X_{AE}}{X_{BE}}\right) \left(\frac{X_{BR}}{X_{AR}}\right) = \left(\frac{\gamma_B}{\gamma_A}\right)_E \left(\frac{\gamma_A}{\lambda_B}\right)_R$$

γ_B : Coefficient d'activité de l'hydrocarbure saturé.

γ_A : Coefficient d'activité de l'hydrocarbure aromatique.

(E)= phase extrait.

(R)= phase raffinat.

Pour de nombreux auteurs (BELL et Coll, 1998) (BOUCHEZ et Coll, 1996) (BOURGOYNE and Al, 1991), les facteurs influençant la sélectivité d'un solvant seraient de deux types :

- effets physiques,
- effets chimiques.

Les effets physiques résulteraient des interactions dues aux forces physiques de dispersion, d'orientation entre deux dipôles, d'induction entre un dipôle permanent et un dipôle induit ainsi que des effets de taille et de forme des molécules.

Les effets chimiques correspondraient aux déviations à l'idéalité dues à la création de nouvelles espèces chimiques lors de la mise en solution. Ces espèces chimiques résulteraient :

- soit d'association conduisant à des complexes hydrocarbure aromatique - solvant polaire,
- soit de la solvation,
- ou encore de la combinaison de ces deux phénomènes.

La complexation (hydrocarbure insaturé – solvant polaire) mettrait en jeu un mécanisme acide - base au sens de LWIS : les hydrocarbures aromatiques cédant plus ou moins leurs électrons π aux solvants porteurs de groupements électrophiles.

La sélectivité, qu'on désire aussi élevée que possible, dépendrait donc :

- du point de vue physique :
 - de l'énergie de vaporisation du solvant, résultant des contributions des forces de dispersion et des forces d'orientation, qui doit être grande ;
 - du volume du solvant, qui doit être petit ;
 - de la différence de taille des molécules hydrocarbures – solvant ;
- du point de vue chimique :
 - de l'aptitude du solvant à former avec le solvant des complexes plus ou moins stables.

De façon à pouvoir comparer la sélectivité des solvants, on considère généralement le cas limite où l'extrait est constitué d'hydrocarbures infiniment dilués par le solvant.

La sélectivité est alors définie par rapport du coefficient d'activité à dilution infinie dans le solvant de l'hydrocarbure saturé à celui de l'hydrocarbure aromatique :

$$\beta^\infty = \frac{\gamma_B^\infty}{\gamma_A^\infty}$$

V.3 Pouvoir solvant

Pour caractériser le pouvoir solvant ou la capacité, on retient généralement le coefficient de distribution de l'hydrocarbure aromatique :

$$K = m_A = \frac{\text{fraction.en.poids.de.l'aromatique.dans.l'extrait.E} : X_{AE}}{\text{fraction.en.poids.de.l'aromatique.dans.le.raffinat.R} : X_{AR}}$$

A dilution infinie, il est d'usage d'exprimer le pouvoir solvant par l'inverse du coefficient d'activité de l'aromatique :

$$K^{\infty} = \frac{1}{\gamma_A^{\infty}}$$

Cette caractéristique détermine la quantité du solvant à mettre en œuvre et, par suite, conditionne le dimensionnement de l'unité.

V.4 Sélection de solvants d'extraction liquide - liquide

Pour sélectionner des solvants sélectifs, l'hypothèse retenue est que le même principe régit le processus de transfert entre deux phases, des hydrocarbures aromatiques d'une part et des hydrocarbures paraffiniques et naphthéniques d'autre part, qui a lieu dans l'opération de traitement des charges huileuses et celui qui est mis en œuvre dans la séparation benzène n-hexane.

L'étude comparative, basée sur la méthode proposée par C.H. DEAL et E.L. DERR, (1964) porte sur vingt-huit solvants, dont les données de coefficients d'activité à dilution infinie sont disponibles dans la littérature, et tient compte des critères explicités précédemment :

- ❖ critères de base : sélectivité et pouvoir solvant à dilution infinie vis-à-vis du couple d'hydrocarbures benzène - n-hexane,
- ❖ critères de séparation,
- ❖ critères de récupération,

V.4.1 Critères de base

Dans le tableau AIII.2 (Annexe III) sont rassemblées les données des coefficients d'activité à dilution infinie des hydrocarbures benzène et n-hexane dans divers solvants, déterminés par chromatographie gaz-liquide.

Ces coefficients d'activité sont obtenus en mesurant le temps de rétention des solutés, sur une colonne de chromatographie où le solvant considéré constitue la phase stationnaire (DEAL and AL, 1964) (VERNIER, 1976) (WEIMER, 1971) (PROKIC et Coll, 1970).

La connaissance des γ_A^{∞} et γ_B^{∞} permet de calculer les sélectivités ainsi que les pouvoirs solvants et constitue une première classification qualitative de solvants. Il y a lieu de remarquer que les données de coefficients d'activité selon DEAL & ELDER sont, pour certaines, nettement différentes de celles proposées par VERNIER (VERNIER, 1967).

De l'examen de ces données, le furfurool étant pris comme solvant de référence, il ressort que :

➤ Du point de vue sélectivité

- Seuls le phénole, le nitrobenzène, l'acétonitrile, le propanonitrile, le tétrahydrofurfurool-alcol et le méthylcellosolve sont moins sélectifs que le furfurool, et ce aux trois températures d'étude.

- L'aniline, le nitrométhane et l'éthylènediamine sont moins sélectifs que le furfurool, uniquement à haute température, contrairement à l'hydroxypropionitrile et le diméthylsulfolane, qui le sont moins à faible température.

➤ Du point de vue pouvoir solvant vis-à-vis de benzène :

- L'éthylène-glycol, le diéthylène glycol, le triéthylène glycol, la sulfolaniline, l'oxydipropionitrile, l'hydroxypropionitrile et l'éthylènediamine ont un pouvoir solvant vis-à-vis du benzène très faible.

- Le D.M.S.O, le nitrométhane, le propylène carbonate l'iminodipropionitrile et le méthycellosolve ont un pouvoir solvant légèrement plus faible que celui du furfurool.
- Le phénol et l'éthylène carbonate ont un pouvoir solvant plus faible que celui du furfurool seulement à faible température.

L'on remarque aussi que selon les données de ces auteurs, le pouvoir solvant du sulfolane diminue lorsque la température augmente.

➤ Du point de vue pouvoir solvant vis-à-vis de l'hexane

- La N.M.P, le diméthylsulfolane, le nitrobenzène et le propionitrile ont un très grand pouvoir solvant par rapport à celui du furfurool.
- Par contre, l'éthylène glycol, le diéthylène glycol, le triéthylène glycol, la sulfilanylamine, le 2-dulfolène, l'oxydopropionitrile, et l'hydroxypropionitrile ont un très faible pouvoir solvant.

➤ Relations sélectivité –pouvoir solvant vis-à-vis du benzène

Sur la figure V.1, l'on a porté la sélectivité S^{∞} en fonction du pouvoir solvant vis-à-vis du benzène. Il en ressort que les sélectivité les plu élevées sont obtenues avec les solvants à faible pouvoir solvant.

➤ Relations sélectivité –température et pouvoir solvant–température

L'on remarque que la sélectivité décroît lorsque la température augmente, contrairement au pouvoir solvant qui croît généralement avec la température (figure V.2 à V.4).

VI.5 Propriétés physiques des solvants

Dans le tableau V.2 sont rassemblées les principales propriétés physique des solvants (MELLAN, 1957)(MARSDEN et Coll, 1963).On examinera dans ce paragraphe les critères de séparation des phases et de récupération du solvant pour une charge huileuse.

V.5.1 Critères de séparation

Comme les charges huileuses ont une densité allant de 0.870 à 0.900, l'on note que :

- la diméthylformamide, le méthycellosolve, le 1-3 dicyanobutane, présentent un faible écart de densité ;
- l'acétonitrile et le propionitrile sont très peu adaptés au type de séparation envisagé.

D'autre part, le tétraéthylène glycol, le triéthylène glycol, le diéthylène glycol, l'éthylène glycol, le sulfolane et l'oxydipropionitrile ont une viscosité relativement élevée.

V.6 Classification des solvants vis-à-vis les aromatiques de la charge huileuse

Comme il y a lieu de retenir, dans le cas particulier de l'extraction d'aromatiques des charges huileuses, les solvants qui présentent notamment :

- une plus grande sélectivité que le furfurool,
- un pouvoir solvant vis-à-vis des hydrocarbures aromatiques voisin de celui du furfurool,
- une bonne stabilité chimique,

On aurait, pour des températures d'extraction allant de 60 à 100°C, la classification présentée figure V.5

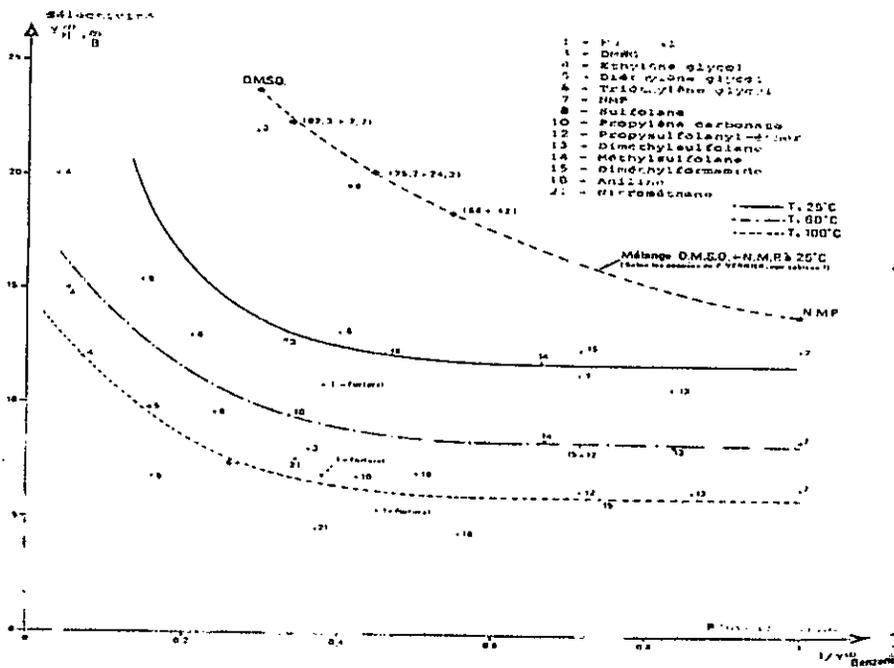


Figure V.1 : Corrélation – Sélectivité - Pouvoir solvant (Couple benzène –n-Hexane)

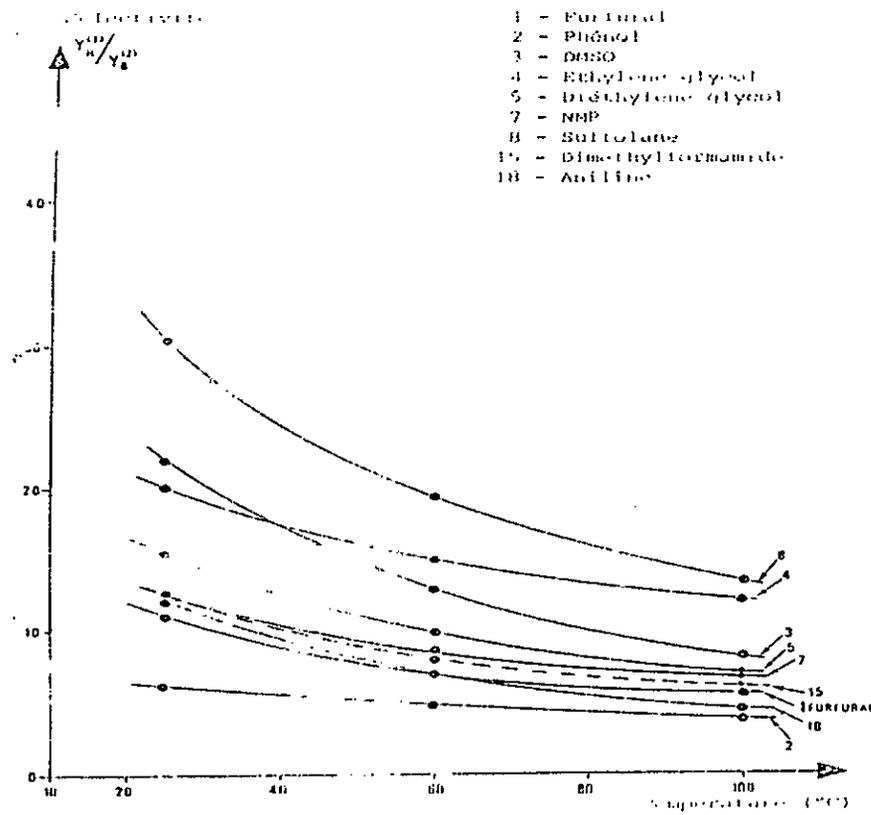


Figure V.2 : Corrélation – sélectivité - Température

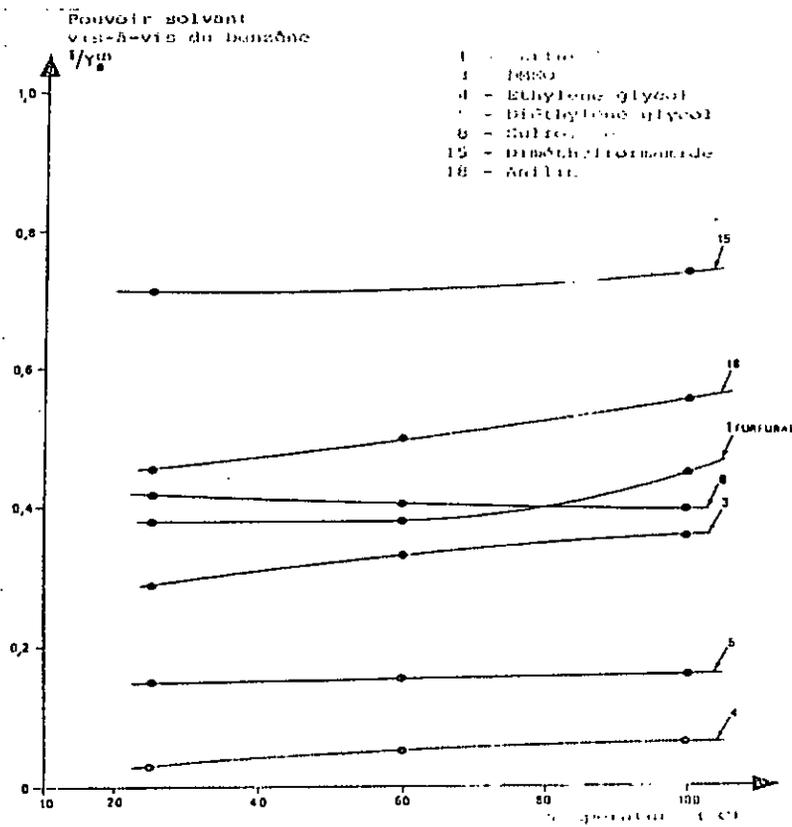


Figure V.3 : Corrélation – Pouvoir solvant vis-à-vis du benzène - Température

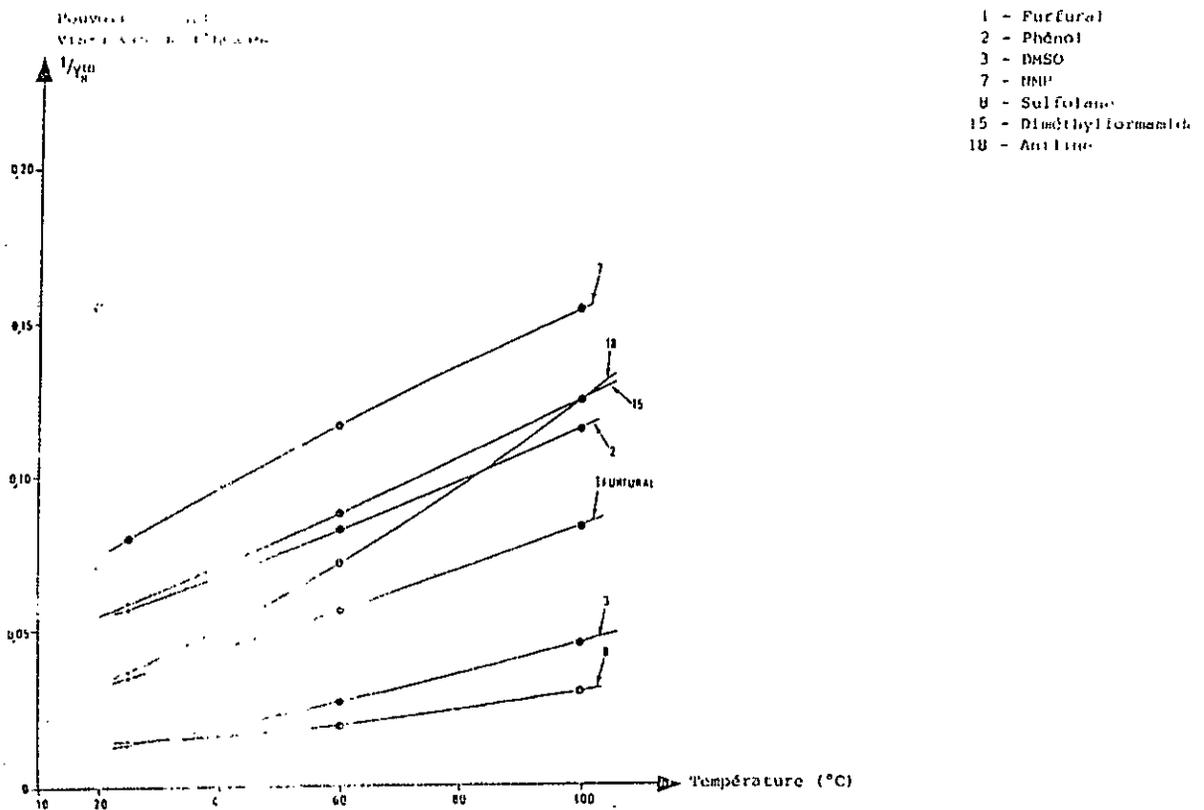


Figure V.4 : Corrélation – Pouvoir solvant vis-à-vis de l'Hexane - Température

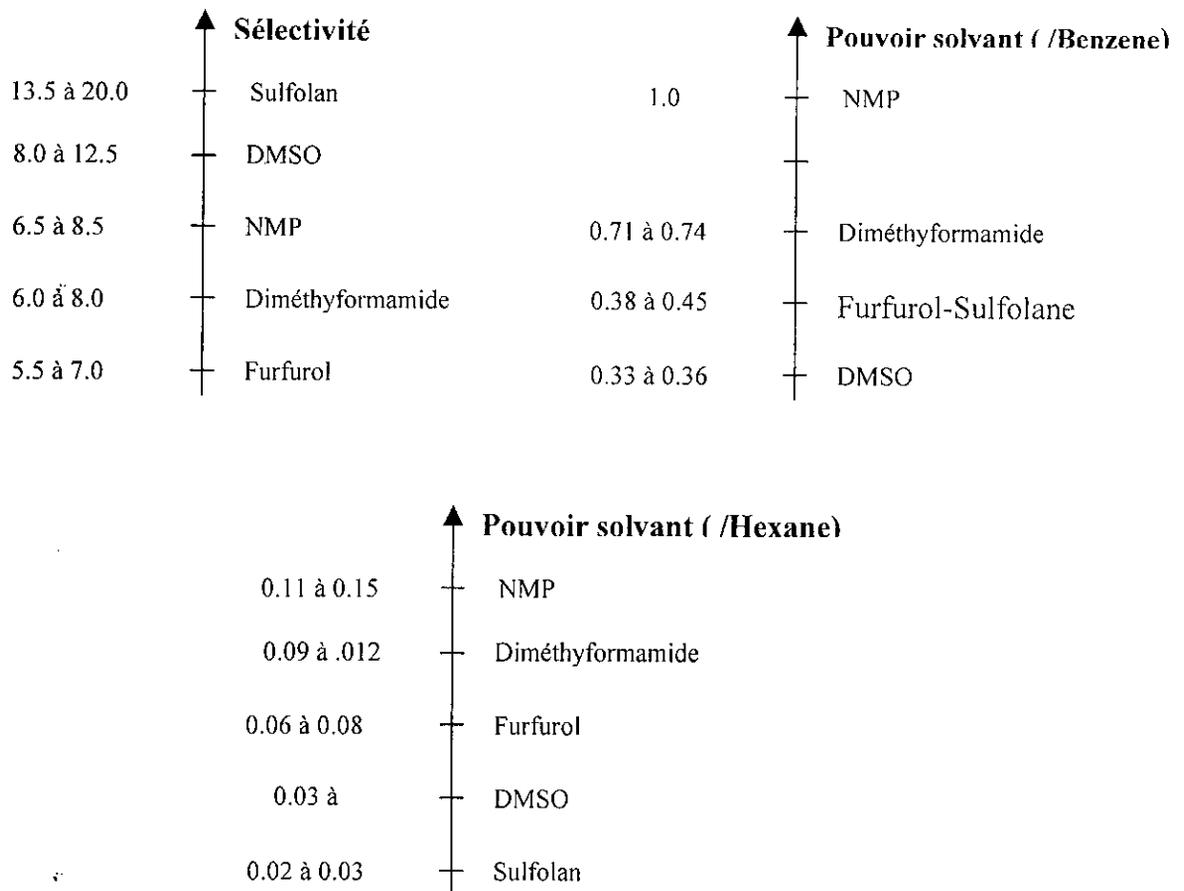


Figure V.5 Classification des solvants pour des températures allant de 60 à 100 °C

V.7 Conclusion

D'après les études entreprises par l'Institut Française du Pétrole (IFP) sur les différents solvants pouvant intervenir dans l'extraction des aromatiques des coupes huileuses, nous avons choisi la *N-méthylpyrrolidone* (NMP) dans notre étude, vu son pouvoir solvant et sa sélectivité vis-à-vis des composés aromatiques et sa disponibilité.

Caractérisation du gazole de HMD

« Etude analytique »

La caractérisation de cette coupe pétrolière vise à définir leurs propriétés à l'usage, et ce par le biais de mesures conventionnelles normalisées, aussi bien reliées que possible (et en tous cas, faisant l'objet d'un large usage consensus) aux propriétés d'usage réelles.

Une étude comparative du gazole en termes de caractéristiques par rapport aux spécifications a été effectuée afin de mettre en place le gazole de Hassi-Messaoud utilisé à la fois comme carburant diesel et comme huile de base dans la formulation des boues de forage.

VI.1 La charge à étudier

La charge d'hydrocarbure qui fait l'objet de notre étude est un Gazole provenant du pétrole brut de la raffinerie de Hassi-Messaoud dont la distillation TBP est donnée dans le tableau.AIII.3 (Annexe VII) :

Le gazole proprement dit est un mélange avec des débits étudiés des deux coupes qui sont : le Kérosène (avec un débit de 10.25 m³/h) et le gazole (*brut*) soutirés directement de la colonne de distillation (Topping) (avec un débit de 40 m³/h), les analyses de ces deux coupes sont données dans les tableaux suivants :

Tableau VI.1 Résultats de la distillation ASTM des trois coupes.

Distillation ASTM			
Fraction %	Kérosène	Gazole	Gazole (mélange)
	T(C°)	T(C°)	T(C°)
P.I	149	180	157
5	163	215	183
10	169	223	205
20	174	249	223
30	180	258	239
40	-	270	-
50	188	281	269
60	-	297	-
70	196	315	306
80	202	339	330
90	209	369	366
95	215	399	396
P.F	222	>400	>400

Tableau VI.2 Propriétés physico-chimiques de kérosène et du gazole (brut).

Propriétés physico-chimiques	Kérosène	Gazole brut
Densité à 15 °C	0.7908	0.8451
Couleur	+30	<3.5
Point éclair Luclair °C	46	76
Pt d'aniline °C	58.9	68.9
Indice de réfraction	1.4416	1.4737
Indice de cétane	-	50.4
Indice d'acidité (mg KOH/g)	0.0125	0.0267

NB : dans ce qui suit nous allons utiliser le terme gazole (mélange) pour désigner la charge sur la quelle notre étude est basée.

Pourquoi l'ajout du kérosène ?

L'ajout de kérosène au gazole (brut) dans la raffinerie de HMD est fait principalement pour les raisons suivantes :

1. La raffinerie de HMD produise une quantité importante de kérosène et ne possède pas suffisamment de bacs de stockage ce qui conduit à une saturation de ces derniers.
2. Abaissement du point initial, impliquant un recouvrement plus prononcé avec la coupe kérosène (cela améliore les caractéristiques à froid),
3. Ajustements de quelques propriétés physicochimiques dans le but de formuler un gazole (dans notre cas c'est le gazole (mélange)) qui réponde aux spécifications commerciales.

VI.2 Caractérisation de la charge

Afin de réduire sa teneur en aromatiques, La charge à traiter nécessite une caractérisation complète avant de procéder à l'extraction par solvant, pour cela nous avons pensé à :

- La détermination des propriétés physico-chimiques de la charge ;
- L'étude de la répartition des aromatiques dans la charge (voir Chapitre VII).

VI.2.1. Détermination des propriétés physico-chimiques de la charge

Pour étudier la charge gazole (mélange), nous avons réalisé quelques essais normalisés, ainsi qu'on a fait appel à des calculs et des lectures sur abaquages pour déterminer certaines propriétés physiques.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau VI.3 : Propriétés physico-chimiques du gazole (mélange)

Caractéristique	Norme	Résultat
Densité à 15°C	ASTM D 40 52	0,8356
°API	Calcul	37.8
Indice de réfraction à 20°C	ASTM 1218	1,46630
Viscosité cinématique (cSt) à		
• 37,8°C / 100°F	NF T60-100	3.46
• 50°C / 122 °F		2.73
• 70°C / 158°F		1.92
Point d'éclair (°C)	NF M07-019	56
Indice de Diesel	Calcul	60.1
Indice de cétane	Calcul	53.24
Point d'aniline (°C)	ASTM D 611	70.4
Point.d'écoulement (°C)	NF T60-105	-15
Couleur ASTM	NF T60-104	2
Indice d'acidité (mg KOH/g de gazole)	NF M07-049	0,0212
Poids moléculaire (g/mole)	Corrélation et abaque	210.6
Facteur de caractérisation K_{uop}	Corrélation et abaque	11,9
Teneur en soufre (% poids)	NF M07-053	0,1027
Température limite de filtrabilité (°C)	NF M07-042	-6°C
Carbone Conradson (%poids)	NFT60-116	0,1149
Point de congélation (°C)	Expérience	-23

VI.2.2 La distillation ASTM de la charge (ASTM D86)

La courbe de distillation représente l'évolution de la fraction distillée en volume, en fonction de la température à pression atmosphérique dans un appareillage normalisé.

La courbe de distillation ASTM du gazole (mélange) est présentée sur la figure VI.1 :

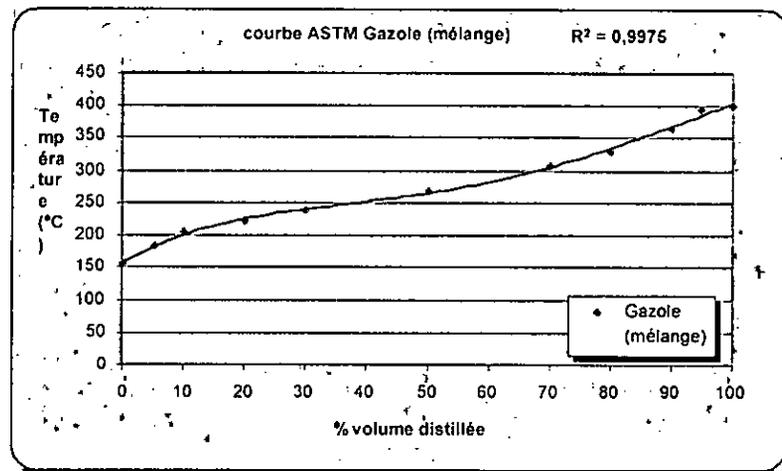


Figure VI.1 Courbe de distillation ASTM du gazole.

La courbe de lissage de cette dernière fournie l'équation suivante:

$$y = 3E-09 x^5 - 7E-06 x^4 + 0,0017 x^3 - 0,1343 x^2 + 5,4254 x + 158,54$$

y : Température (°C), x : % Volume distillée.

Avec un coefficient de détermination égale à $R^2 = 0.9975$.

Cette courbe nous permet de prévoir la quantité distillée en fonction de la température.

Même si la valeur du point final n'est pas spécifiée, elle ne peut pas, en pratique, excéder une certaine limite (d'autant que les normes fixent plus de 95% volume distillé à 370°C) sans provoquer une détérioration de caractéristiques particulièrement contraignantes comme la **tenue au froid** (GUIBET, 1997). Les valeurs mesurées sur les produits commerciaux se situent entre 160 et 180°C pour le point initial et entre 350 et 385°C pour le point final (WAUQUIER, 1994), qui montre que ce produit est conforme aux spécifications.

VI.2.3 La composition chimique du gazole (mélange)

La composition en carbones paraffinique, naphthénique et aromatique de la charge est déterminée par une analyse chromatographique S.A.R.A, par méthode empirique (méthode n.d.PA et n.d.m) et une analyse de spectroscopie UV visible.

❖ Analyse S.A.R.A. (Saturés, Aromatiques, Résines, Asphaltènes)

Afin de déterminer les différentes familles d'hydrocarbures composant le gazole (mélange) étudié, nous avons procédé à l'analyse SARA (*Annexe I*) dont les résultats sont regroupés dans le tableau VI.4.

Tableau VI. 4 analyse SARA du gazole (mélange)

Famille	% Poids
Saturés	62,0
Aromatiques	38,0
Résines	0,0
Asphaltènes	0,0

Les pourcentages des différentes familles sont représentés dans la figure suivante :

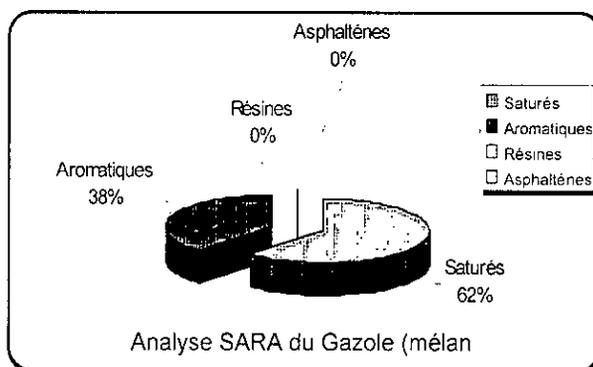


Figure VI.2 Analyse SARA du gazole (mélange).

Nous remarquons que la teneur en aromatiques est relativement élevée (concordance avec le point d'aniline qui est relativement bas), les structures polycycliques asphalténiques sont absente, chose confirmée par la valeur de la densité.

❖ La méthode n.d.PA

Les méthodes n.d.PA et n.d.m ont donné les résultats suivants:

Tableau VI.5 analyse par n.d.PA et n.d.m du gazole (mélange)

Méthode	%C _A	%C _P	%C _N
n.d.PA	16.1	61.9	22.0
n.d.m	19.9	68.4	11.7

La méthode n.d.PA est relativement plus proche de la méthode SARA, le pourcentage des saturés est à peu près le même, par contre cette méthode ne discrimine pas entre les cycles naphthénique et aromatiques.

Les pourcentages en carbone Aromatiques, Naphténiques et Paraffiniques sont représentés sous forme des secteurs dans la figure suivante :

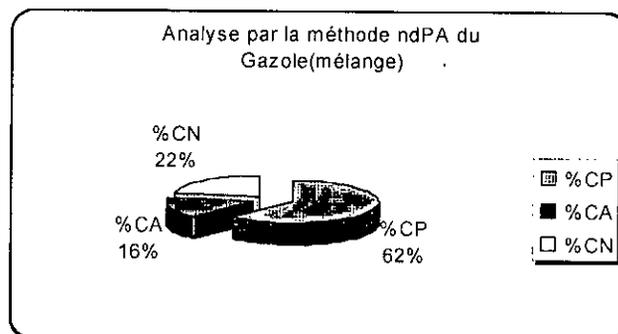


Figure VI.3 Analyse par n.d.PA du gazole (mélange).

❖ L'analyse U.V visible (Dosage des aromatiques par ultra-violet)

Pour différencier les familles aromatiques, à savoir les mono aromatiques, les di-aromatiques et les polyaromatiques nous avons eu recours à l'analyse par spectroscopie UV visible.

Les aromatiques (mono, di, poly) peuvent être dosés par spectroscopie de d'absorption en ultra-violet.

Cette méthode d'analyse tient compte du fait que, parmi les hydrocarbures, seuls les aromatiques donnent une absorption en ultra-violet avec un maximum d'absorption qui se déplace vers les grandes longueurs d'onde quand le nombre de noyaux condensés croit :

- ✓ Monoaromatiques : 197 nm,
- ✓ Diaromatiques : 230 nm,
- ✓ Tri et polyaromatiques : 260 nm.

Les résultats de l'analyse du gazole (mélange) sont résumés dans le *tableau VI.6*:

Tableau VI.6 Analyse U.V visible du gazole (mélange)

Composés	% poids
Monoaromatiques	18,0
Diaromatiques	8,1
Polyaromatiques	1,1
Total	27.2

☞ D'après les résultats de la composition chimique du gazole-mélange donnés par chacune des méthodes empiriques et analytiques, nous constatons un écart relativement élevé entre ces deux techniques. Cela est avéré logique vu le degré de fiabilité de chaque méthode et l'intervalle d'incertitude qu'on doit prendre en compte quand aux méthodes empiriques.

L'analyse UV donne 27,2 % en total aromatiques tandis que, l'analyse SARA donne 38%.

Notons qu'un écart de l'ordre de 10 % poids entre les pourcentages en poids des aromatiques donnés par la méthode SARA et celle donnés U.V visible.

Cependant la méthode SARA est relativement moins imprécise que l'UV visible car la méthode chromatographique est plus fiable.

VI.3 Comparaison du gazole (mélange) avec le gazole-brut

❖ Distillation ASTM

La figure suivante représente les courbes de distillation ASTM des trois coupes (Kérosène, Gazole-brut et Gazole-mélange).

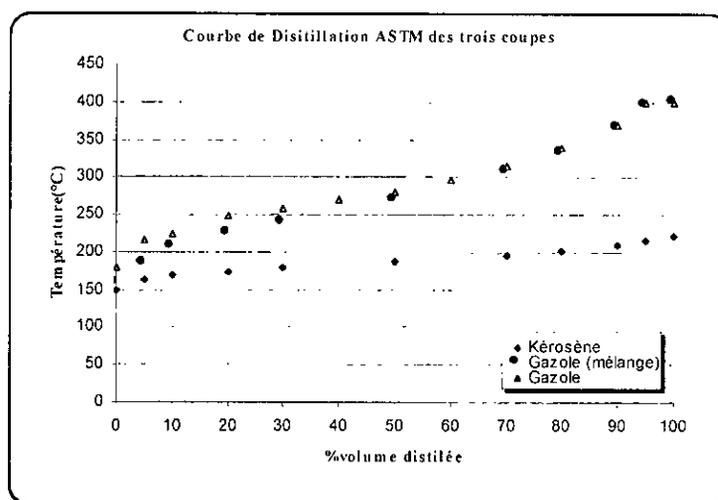


Figure VI.4 Courbe de distillation ASTM des trois coupes.

✎ D'après la figure VI.4, on peut remarquer qu'à partir du point initial jusqu'au point 50% la coupe gazole-mélange présente un écart relativement important, aussi qu'une chute du point initial de 23°C par rapport à celle du gazole-brut, cela implique un changement de composition chimique du gazole-mélange (voir tableau VI.7). Ce qui s'explique par la présence des fractions légères apportées par l'ajout du kérosène.

Cet essai, présente beaucoup d'imperfections relatives aux distillations précises que l'on peut réaliser. Les températures relevées ne correspondent pas au passage de vapeur pure au sommet du ballon. Toutefois, il est bien évident que selon la composition du gazole (mélange) les points initiaux et finaux de distillation seront différents ; de même les points intermédiaires peuvent être distribués d'une autre manière.

On peut donc dire que la courbe de distillation reflète en un certain sens la composition du produit et que la comparaison des courbes ASTM permet de tirer des conclusions sur la répartition des hydrocarbures dans les échantillons analysés.

❖ Propriétés physico-chimiques

Le tableau VI.7 nous permet d'apercevoir la différence des propriétés physico-chimiques des deux coupes gazoles (brut et mélange), une diminution remarquée sur la densité, le point éclair et l'indice de réfraction, ainsi qu'une légère augmentation sur le Point d'Aniline et celui de l'indice de cétane. Cette différence est évidemment provoquée par un

allègement du gazole-brut avec du kérosène qui agit directement sur les caractéristiques, donc sur la composition chimique du gazole-mélange.

Tableau VI.7 Comparaison des Propriétés physico-chimiques du gazole (mélange) avec les coupes mères

Propriétés physico-chimiques	Kérosène	Gazole brut	Gazole (mélange)
. Densité à 15 °C	0.7908	0.8451	0.8356
. Couleur	+30	<3.5	<3.5
. Point éclair Luchair °C	46	76	56
. Pt d'aniline °C	58.9	68.9	70.4
. Indice de réfraction	1.4416	1.4737	1,46630
. Indice de cétane	-	50.37	53.24
. Composition chimique (n.d.PA)			
% Aromatiques	15.2	19.9	16.1
% Naphténiques	28.4	18.9	22.0
% Paraffiniques	56.4	61.2	61.9

VI.4 Les spécifications du carburant diesel et la place du gazole-mélange

Comme nous l'avons signalé dans le *Chapitre I*, des directives importantes ont été élaborées sur le diesel moteur tel que le programme *Auto-Oil 1* (appliqué dans la communauté européenne en 1 Janvier 2000) mené par la Commission Européenne en collaboration avec les deux industries concernées (pétrole et automobile), les normes européennes de carburant (EN 228 pour l'essence et EN 590 pour le gazole) ont été révisées en conséquence.

Pour mettre en valeur la charge étudiée dans ce travail, nous avons comparé ses propriétés physico-chimiques (tableaux VI.3) par rapport à celles des spécifications (Tableau I.3 et I.4, Chapitre I) :

- **La densité** du gazole-mélange de HMD ne dépasse pas le seuil maximal proposé par UE ;
- Le gazole étudié représente une **teneur en soufre** assez élevée étant donné que les normes actuelles imposent une teneur en soufre limite de 350ppm et une teneur de 50ppm proposée pour l'année 2005 ;
- Un **indice de cétane** minimum varie de 51 à 58 a été proposé ce qui fait que la valeur calculé de gazole étudié nécessite une correction pour répondre aux spécifications;
- Le **point 95 %** de la distillation ASTM du gazole-mélange présente une valeur de 396°C (tableau VI.1) tandis que la valeur maximale recommandée est de 360°C. sachant que, ce point *limite la proportion en fraction lourdes* qui ne doit pas être trop élevé, car elle agit directement sur la dégradation de la pulvérisation en fines gouttelettes du gazole, lors de son injection dans la chambre de combustion, et ainsi elle nuit le déroulement optimal de la combustion [29];
- L'analyse de la composition chimique du gazole-mélange par les différentes méthodes (SARA, ndPA...) donne une **teneur en Aromatiques** de 38% ce qui montre un net écart par rapport aux spécifications qui recommandent une valeur varie entre 15 à 25 %. Cette teneur élevée est traduite par un point d'aniline relativement bas.
- En ce qui concerne le **pourcentage des HAP**. Le dosage de ces derniers par Ultra-Violet (tableau VI.6) donne une valeur (9.22%) proche de celle imposée par la

commission européenne, d'autre part elle est loin d'être valide par la FIA et l'EMA. (Sachant que la méthode UV-visble utilisé dans cette étude n'affirme pas le degré de précision voulu, pour analyser ces types de composés (HAP).

VI.5 Les spécifications du gazole utilisé en boue de forage et la place du gazole-mélange

Le souci primaire quand à l'utilisation des systèmes de boues à base de Gazole conventionnel, est leur potentiel pour des incidences défavorables sur l'environnement. Cela est particulièrement vrai en forant dans des endroits écologiquement sensibles. Ces incidences sont principalement dues aux fortes teneurs en aromatiques (Mono, di et tri-aromatiques) (voir *Chapitre II*) que contiennent les gazoles.

Le "gazole-mélange" que nous traitons ici présente cet inconvénient avec un pourcentage élevé en aromatiques de 38 % en masse (*Tableau VI.4*, analyse SARA). Cela permet de dire que ce gazole est très toxique vis-à-vis de l'environnement selon les directives.

☞ Quelle que soit l'évolution des connaissances dans les domaines de l'analyse chimique et des relations propriétés - structures, la caractérisations par la détermination de propriétés d'usage conventionnelles et d'autres grandeurs liées de manière empirique à ces propriétés d'usage demeureront obligatoirement importantes et incontournables, car seules légales au regard des spécifications.

Cependant, cette méthode conventionnelle présente un certains nombre de limitations. D'où le recours aux méthodes analytiques plus adaptés et plus précises permettant l'analyse qualitative et quantitative, telle que la Chromatographie en phase gazeuse couplée avec la spectroscopie de masse (CG - SM).

En effet, cette technique est très utilisée pour séparer les constituants présents dans les fractions légères de type essences (point d'ébullition < 200°C). quant aux coupes plus lourdes de type kérosène, gazole ou fuel, elle ne peuvent être que partiellement caractérisées au moyen de cette technique vue la complexité de leur composition.

Dans cette étude et à titre représentatif une analyse chromatographique (annexe I) sur le gazole (mélange) a été effectuée. Le résultat par famille tel qu'il est donné par le Logiciel Carburane est regroupé dans le tableau suivant :

Tableau VI.8 : La composition par famille du gazole (mélange)(Analyse CPG).

Famille	% poids
<i>n.paraffine</i>	20,36
<i>Iso.paraffine</i>	23,87
<i>Naphène</i>	19,55
<i>Aromatique</i>	12,85
<i>Hydrocarbures C15+</i>	23,37
<i>Inconnus</i>	0,00
<i>Somme totale</i>	100,00

VI.6 Comparaison du gazole (mélange) avec d'autres gazoles Algériens

Les raffineries édifiées au niveau national produisent des qualités de Gazoles différentes de point de vue coupe (marge de distillation) et de propriétés physico-chimiques.

Afin de situer notre coupe gazole (mélange) parmi ces panoplies de gazoles, on a essayé de comparer les caractéristiques de ce dernier par rapport à celles des trois coupes gazoles produites par les raffineries suivantes :

De *Bejaia* ; Raffinerie de *Skikda* et la raffinerie de *Rhoud Nouss*. Les caractéristiques de ces derniers sont présentées dans le tableau VI.9.

Tableau VI.9 Caractéristiques des gazoles de trois raffineries.

Gas-oil	Raffinerie de BEJAIA (Gazole lourd)	Raffinerie de SKIKDA (Gas-oil Leger)	Raffinerie de SKIKDA (Gas-oil Lourd)	Raffinerie de RHOUDE NOUSS (Gas-oil Leger)	Raffinerie de RHOUDE NOUSS (Gas-oil Lourd)
COUPES	250-320	250-360	250-400	235-250	250-320
°C					
°F	482-608	482-680	482-752	455-482	482-608
Rendement sur brut	7,79	20,32	26,16	3,43	9,90
%Pds					
%Vol	6,89	18,91	24,13	3,12	8,79
Position sur brut	89,56-97,35	53,69-74,01	53,69-79,85	82,27-85,70	85,70-95,60
%Pds					
%Vol	90,85-97,74	58,78-77,69	58,78-82,91	84,31-87,43	87,43-96,22
Densité à 15°C	0,8110	0,8545	0,8596	0,7930	0,8110
Densité API	42,91	34,0	33,0	46,94	42,98
Couleur ASTM	< 0,5	<0,5	< 1	<0,5	< 0,5
Point d'éclair lu chaire °C				95	120
Point d'clair P.M °C	125	134	136	89	112
Point de Trouble °C	-15	-6	0	-14	-12
Point d'écoulement °C	-24	-12	-9	-27	-21
Température limite de filtrabilité (T.L.F) °C	-19	-6	+2	<-25	-18
Viscosité cinématique cst					
à 20 °C	4,18	8,38	10,65	2,95	4,85
à 37,8 °C	3,01	-	-	2,08	3,29
à 50 °C	2,28	3,66	4,39	1,70	2,56
Point d'aniline °C	82,2	72,6	74,4	78,4	84,0
Indice de diesel	77,2	55,3	54,8	81,3	78,7
Indice de cétane	67,3	54,3	55,5	63,5	66,0
Soufre total mg/kg	35	1629	1798	2,0	9,1
Corrosion lame de cuivre :					
3 heures : à 50 °C	1 a	1 a	1 a	1 a	1 a
à 100 °C	1 a	1 a	1 a	1 a	1 a
Conradson sur résidu 10% %Pds	<0,005	0,005	0,006	<0,01	<0,01
Cendres %Pds	<0,005			<0,01	<0,01
Indice de réfraction	1,45040	1,476	1,479	1,44228	1,45028
Indice de neutralisation mg KOH / g	0,42	0,06	0,06	0,13	0,38
Pouvoir calorifique supérieur kcal/kg	11092	10832	10813	11268	11103
Poids moléculaire moyen	219,2	233,4	245,4	187,8	216,9
Facteur de caractérisation (kuop)	12,26	11,81	11,83	12,22	12,24
Composition par n.d.PA :					
% Aromatiques	1,2	10,3	10,5	3,9	0,4
% Naphténiques	32,1	32,8	31,5	28,8	31,5
% Paraffiniques	66,8	56,9	58,0	67,3	68,1

Source : IAP2002.

✎ Pour une comparaison plus aisée, nous représentons dans un même tableau les caractéristiques physico-chimiques les plus importantes pour le gazole (mélange) de Hassi-Messaoud et les gazoles des autres raffineries (tableau VI.10) :

Tableau VI.10 Tableau comparatif des différentes gazoles.

Gas-oil	Raffinerie de BEJAIA (Gazole lourd)	Raffinerie de SKIKDA (Gas-oil Léger)	Raffinerie de SKIKDA (Gas-oil Lourd)	Raffinerie de RHOURE NOUSS (Gas-oil Léger)	Raffinerie de RHOURE NOUSS (Gas-oil Lourd)	Raffinerie de Hassi-Messaoud Gazole (mélange)
COUPES	250-320	250-360	250-400	235-250	250-320	121-390
°C						
°F	482-608	482-680	482-752	455-482	482-608	250-734
Densité à 15°C	0,8110	0,8545	0,8596	0,7930	0,8110	0,8356
Point d'clair P.M	125	134	136	89	112	56
Point d'écoulement	-24	-12	-9	-27	-21	-15
Température limite de filtrabilité (T.L.F)	-19	-6	+2	<-25	-18	-6
Point d'aniline	82,2	72,6	74,4	78,4	84,0	70,4
Indice de cétane	67,3	54,3	55,5	63,5	66,0	53,2
Soufre total	35	1629	1798	2,0	9,1	1027
Indice de réfraction	1,45040	1,476	1,479	1,44228	1,45028	1,46630
Poids moléculaire moyen	219,2	233,4	245,4	187,8	216,9	210,6
Facteur de caractérisation (kuop)	12,26	11,81	11,83	12,22	12,24	11,90
Composition par n.d.PA :						
% Aromatiques	1,2	10,3	10,5	3,9	0,4	16,1
% Naphthéniques	32,1	32,8	31,5	28,8	31,5	22,9
% Paraffiniques	66,8	56,9	58,0	67,3	68,1	61,9

D'après ce tableau, nous remarquons que la coupe gazole (mélange), représente la coupe la plus large de point de vue intervalle de distillation, cela veut dire que, les autres coupes gazole sont distillées avec des points initiaux nettement supérieure et des points finaux inférieure à celui du gazole (mélange). Ce qui conduit sans doute d'avoir des caractéristiques physico-chimiques différentes.

Cette différence est notamment remarquable, quand on analyse les caractéristiques suivantes :

- La *densité* du gazole (mélange) a une valeur moyenne, par rapport aux autres gazoles (cela est valable pour le poids moléculaire). Nous remarquons que la densité des gazoles (léger et lourd) de la raffinerie de Skikda dépasse le seuil recommandé par les spécifications européenne.
- Le gazole (mélange) a la valeur du *point d'aniline* la plus faible parmi les gazoles des autres raffineries. Cette valeur est logiquement prouvée par une valeur relativement élevée de la teneur en aromatiques (16 %). Tandis que la teneur en aromatiques la plus faible et la plus recherchée est celle remarquée par le gazole (lourd) produit par la raffinerie de Rhourde Nouss (0.4 %).
- D'autre part, nous remarquons que la teneur en soufre du gazole (mélange) (1027 mg/Kg) est comparable à celle du gazole (léger et lourd) de la raffinerie de Skikda, mais elle est nettement élevée par rapport aux gazoles de la raffinerie de Bejaia (35 mg/Kg) et de Rhourde Nouss (2,0 mg/Kg (léger) et 9,1 mg/Kg (Lourd)).

Nous constatons d'après cette comparaison que, les caractéristiques physico-chimiques du gazole les plus recherchées de point de vue nouvelles spécification correspondent au gazole produit par la raffinerie de Rhourde Nous, vient par la suite celui de la raffinerie de Bejaia.

VI.7 Conclusion

D'une manière générale et d'après la comparaison des propriétés physico-chimiques du gazole étudié avec les spécifications commerciales, on peut dire que ce dernier (gazole - mélange de HMD) répond relativement aux spécifications des carburants du marché automobile Algérien. Alors que ce n'est pas le cas pour les nouvelles spécifications.

Les écarts importants dûs aux pourcentages des composés aromatiques élevés ainsi que la haute teneur en soufre, rend le gazole-mélange de HMD de faible qualité vis-à-vis l'aspect environnemental.

Donc on peut dire que, la qualité du gazole (mélange) produit par la raffinerie de HMD en général et les caractéristiques physico-chimiques de la coupe en particuliers, nécessitent un ajustement sévère de la part des raffineurs pour que ce gazole soit conforme aux exigences internationales des gazoles nouvelles normes.

Chapitre VII

Etude de la répartition des Aromatiques dans le gazole

« Etude analytique »

L Une des caractéristiques du gazole (diesel) qui peut avoir un effet néfaste sur les moteurs, particulièrement, à long terme, et surtout sur l'environnement est l'agressivité et la toxicité. Cette propriété est notamment contrôlée par la teneur en composés aromatiques.

Dans ce chapitre la répartition de ces composés le long de l'intervalle de distillation de la coupe Gazole a été étudiée et déterminée.

La distillation T.B.P de la coupe gazole-mélange a été effectuée dans le laboratoire du raffinage à l'IAP.

VII.1 Introduction

La détermination de la distribution des aromatiques le long de l'intervalle de distillation du Gazole est nécessaire pour la mise au point du procédé de traitement pour la réduction de cette teneur à un seuil acceptable, ces informations peuvent être obtenues par distillation ou par des analyses destinées à simuler le procédé de distillation. Ces techniques analytiques sont appelées « distillation simulée » (ALTGELT and Al, 1994).

La distillation est le procédé de séparation le plus important et le plus fondamentale dans les raffineries. La distillation occupe une place similaire dans les laboratoires de la chimie analytiques du pétrole. Elle permet la séparation des molécules en se basant principalement sur les différences des pressions de vapeur. *La pression de vapeur est inversement proportionnelle au poids moléculaire, à l'aromaticité et à la polarité.*

Les méthodes de la distillation se subdivisent dans les classes et sous classes suivantes (ALTGELT and Al, 1994) :

- La distillation dans les colonnes (à haute pression, à pression atmosphérique et sous vide).
- La distillation moléculaire (pression < 0.001 mmHg).
- La distillation simulée.

La distillation à haute pression est principalement utilisée dans les unités de séparation des distillats légers. Elle résulte en des températures de distillations très élevées et réduit le coût des réfrigérants et des condenseurs.

La distillation sous vide opéré sous une pression de 5 à 200 mmHg pour éviter la décomposition thermique des composés lourds du pétrole dans le rebouilleur.

La distillation moléculaire est réalisée sous un vide très poussé ($P < 0.001$ mmHg). L'échantillon passe rapidement sous la forme d'un film mince sur une surface chaude. Les molécules légères s'évaporent et sont condensées sur une surface froide localisée à 2 ou 3 cm de la surface de condensation. La combinaison du vide élevée, des distances faibles et du temps de résidence faible permettent d'attendre des températures d'ébullition élevées (700°C) sans provoquer la décomposition.

La distillation simulée consiste à déterminer la distribution du point d'ébullition d'un échantillon par des techniques autres que la distillation. Les techniques sont :

La chromatographie en phase gazeuse pour des échantillons bouillant jusqu'à 540 °C ; l'analyse gravimétrique thermique sous vide (VGTA) et la chromatographie en phase supercritique (SFC) pour les échantillons à haute point d'ébullition. Les avantages de ces techniques sont l'économie en temps d'analyse et en quantité de l'échantillon. De plus, la distillation simulée est plus précise et permet d'analyser des échantillons que la distillation, sous vide ne peut réaliser.

Le gazole formant un continuum d'espèces chimiques, ils est évidemment hors de question, étant donné la complexité de ce mélange, de les analyser globalement.

Dans notre cas nous avons fractionné la coupe gazole (mélange), utilisant une distillation TBP, les mesures de la densité, de l'indice de réfraction ont été effectuées sur les fractions obtenues.

VII.2 La distillation T.B.P (True Boiling Point) du gazole (mélange)

La distillation T.B.P. (ou bien la distillation préparative de laboratoire) permet de donner une image presque exacte de la composition d'une coupe pétrolière brut, par la mesure de la température d'ébullition des constituants qui le composent.

La distillation T.B.P fait l'objet de la méthode ASTM D 2892 et correspond à une technique de laboratoire, définie pour une colonne de 15 à 18 plateaux théoriques avec un taux de reflux de 5:1. (WAUQUIER, 1994)

Elle s'applique au pétroles bruts stabilisés (débutanisés) mais peut s'étendre à un mélange pétrolier quelconque sauf les gaz de pétroles liquéfiés, les naphthas très légers et les fractions ayant un point initial d'ébullition au dessus de 400°C.

La charge peut varier de 0,5 à 30 litres

Elle permet:

- De recueillir des gaz liquéfiés, des coupes de distillation et un résidu.
- La détermination des rendements des coupes à la fois en poids et en volume.
- Le tracé d'une courbe de distillation représentant la température en fonction soit du % poids soit du % volume recueilli.

L'appareillage permet la distillation soit à pression atmosphérique, soit sous pression réduite (dans cette étude, les pressions réduites atteintes sont 40 et 10 mm Hg). En effet, au-delà d'une température de 340°C dans le bouilleur, on assiste au début de craquage thermique du résidu. S'il on arrête alors la distillation, le résidu contenu dans le bouilleur constitue le résidu atmosphérique. Pour pouvoir continuer la distillation, celle-ci est alors conduite sous vide, ce qui permet de réduire la température dans le bouilleur.

La distillation est ainsi conduite jusqu'à un point d'ébullition correspondant, si l'opération était conduite à la pression atmosphérique, à 535°C environ. Le résidu dans le ballon constitue le résidu sous vide (RSV).

Le gazole étudié est décomposé en 10 coupes ayant un intervalle de distillation de 10% en volume.

Les différentes coupes obtenues sont recueillies et leurs températures de distillation initiale et finale sont notées, le poids, leur densité (à 20°C) et les autres caractéristiques physiques (Indice de réfraction à 20°C, point d'aniline) sont mesurés. Tous les résultats d'analyse sont représentés sous forme de courbes permettant ainsi une exploitation aisée et rationnelle.

La charge utilisée dans cette étude a les propriétés suivantes :

<i>Poids de la charge (g)</i>	<i>2166,60</i>
<i>Densité à 20°C</i>	<i>0,8323</i>
<i>Densité à 15°C</i>	<i>0,8356</i>
<i>volume (ml)</i>	<i>2577,14</i>
<i>Indice de réfraction à 20°C</i>	<i>1,46630</i>

La colonne de distillation utilisée est une colonne de type Oldershaw à 30 plateaux réels perforés.

Les coupes issues de la distillation TBP dans le tableau VII.1 :

Tableau VII.1 Résultats de la distillation TBP du gazole (mélange)

N° de Coupe	Intervalle de température à pression atmosphérique (°C)	Poids (g)	Densité à 15°C	% poids	Position Poids de - à	% volume	Position volume de - à
1	121 - 184	210.70	0.7753	9.72	0.00 - 9.72	10.55	0.00 - 10.55
2	184 - 212	215.40	0.7974	9.94	9.72 - 19.67	10.48	10.55 - 19.72
3	212 - 234	218.80	0.8095	10.10	19.67 - 39.77	10.49	21.03 - 31.51
4	234 - 249	225.30	0.8295	10.40	29.77 - 40.16	10.54	31.51 - 42.05
5	249 - 275	224.00	0.8347	10.34	40.16 - 50.50	10.41	42.05 - 52.47
6	275 - 307	230.90	0.8455	10.66	50.50 - 61.16	10.60	52.47 - 63.06
7	307 - 322	222.60	0.8490	10.27	61.16 - 71.43	10.17	63.06 - 73.24
8	322 - 362	230.30	0.8668	10.63	71.43 - 82.06	10.31	73.24 - 83.55
9	362 - 390	183.10	0.8764	8.45	82.06 - 90.52	8.11	83.55 - 91.65
10	390 - +°C	194.30	0.8986	8.97	90.52 - 99.48	8.39	91.65 - 100.04

N.B:

Expansion volume : 0.04 %

Poids perdu : 11.20 g

La courbe de distillation TBP de la charge traitée est représentée dans la figure VII.1 :

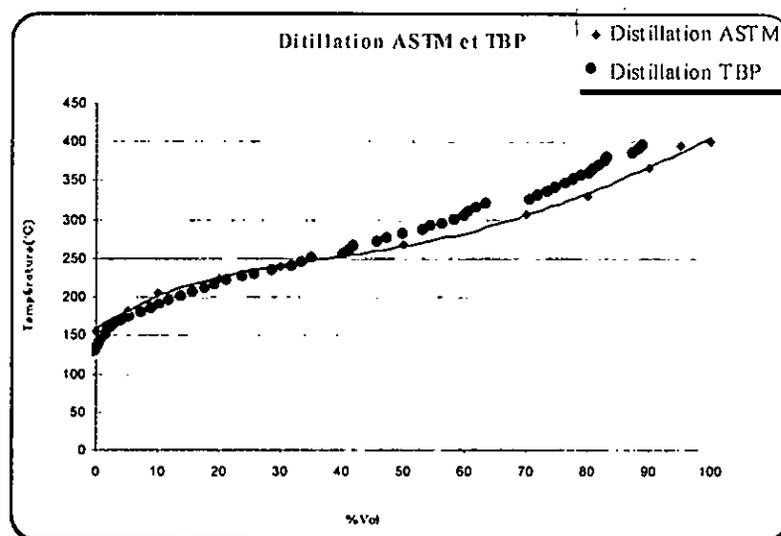


Figure VII.1 Courbe de distillation TBP + ASTM du Gazole (mélange).

Nous remarquons que les courbes de distillation TBP sont régulières et ont la même allure. Elles sont continues, ceci est dû à la complexité de la composition chimique du gazole.

Lorsque l'on se déplace vers les coupes lourdes (320°C et plus), les courbes deviennent régulières parce le nombre d'isomères devient très important et que leur température d'ébullition et leur densité ont des valeurs très voisines.

VII.3 Calcul des propriétés physico-chimiques de chaque fraction

Dans le but de repérer la place des aromatiques dans le gazole-mélange, une série d'analyses a été effectuées sur les fractions recueillies de la distillation TBP. Les propriétés physico-chimiques déterminées sont regroupées dans le tableau VII.2 :

Tableau VII.2 Propriétés physico-chimiques des fractions obtenues par distillation TBP du gazole-mélange.

N° de Coupe	Intervalle de température à pression atmosphérique (°C)	Densité à 20°C	Densité à 15°C	Indice de réfraction à 20°C	Point d'Aniline (°C)	Masse moléculaire	Couleur
1	121 – 184	0.7714	0.7753	1.43222	54.6	130,5	+13.6 ⁽¹⁾
2	184 – 212	0.7942	0.7974	1.44452	61	154,1	+11.7 ⁽¹⁾
3	212 – 234	0.8063	0.8095	1.45076	64	173,9	+12.7 ⁽¹⁾
4	234 – 249	0.8231	0.8295	1.46462	65	190,8	+4.8 ⁽¹⁾
5	249 – 275	0.8315	0.8347	1.46660	66.3	208	+8.8 ⁽¹⁾
6	275 – 307	0.8424	0.8455	1.47194	71.4	228,6	-0.3 ⁽¹⁾
7	307 – 322	0.8458	0.8490	1.47296	79	252,2	-5.7 ⁽¹⁾
8	322 – 362	0.8636	0.8668	1.48384	79.1	287,5	-13.8 ⁽¹⁾
9	362 – 390	0.8732	0.8764	1.48912	82	290.2	+1 ⁽²⁾
10	390 - +°C	0.8954	0.8986	1.50184	90	-	+8 ⁽²⁾

NB : pour la couleur :

(1) : couleur Sybolc.

(2) : couleur ASTM D 1500.

La courbe de distillation ASTM pour les différentes coupes est donnée dans la figure suivante :

Le calcul de ces propriétés physico-chimiques nous a permis de tracer les histogrammes (figure VII.5, 6, 7) montrant l'évolution de chacune de ces propriétés dans l'intervalle de distillation de la coupe gazole-mélange. Nous remarquons une allure croissante pour chaque propriétés (la Densité, Indice de réfraction et Point d'aniline), ceci est avéré logique vue l'intervalle de distillation de chaque fraction allant des fractions légères aux fractions lourdes.

VII.4 Détermination de la composition des fractions obtenues

Dans l'impossibilité matérielle de procéder à une analyse chromatographique, nous avons utilisé les méthodes empiriques.

La composition de chaque fraction obtenue par TBP a été alors calculée par les deux méthodes empiriques n.d.PA et n.d.m.

VII.4.1 Méthode n.d.PA

Tableau VII.3 Composition des fractions recueillies de la TBP par ndPA

N° de Coupe	Intervalle de température à pression atmosphérique (°C)	% C _A	% C _N	% C _P
1	121 – 184	14,3	31,8	54,0
2	184 – 212	14,3	28,6	57,1
3	212 – 234	14,2	27,6	58,3
4	234 – 249	17,2	24,1	58,6
5	249 – 275	18,1	22,8	59,2
6	275 – 307	16,9	21,2	62,00
7	307 – 322	13,9	18,9	67,2
8	322 – 362	16,8	16,7	66,5
9	362 – 390	16,9	15,1	68,0
10	390 - +°C	17,2	10,1	72,8

VII.4.2 Méthode n.d.m

Tableau VII.4 Composition des fractions recueillies de la TBP par ndPm

N° de Coupe	Intervalle de température à pression atmosphérique (°C)	% C _A	% C _N	% C _P
1	121 – 184	9,4	25,6	65
2	184 – 212	10,5	25,2	64,3
3	212 – 234	10,2	25,1	64,7
4	234 – 249	15,4	21,4	63,2
5	249 – 275	16,5	19,8	63,7
6	275 – 307	16,4	22,5	61,1
7	307 – 322	14,5	23,3	62,2
8	322 – 362	16,9	20,2	62,9
9	362 – 390	18,3	21,5	60,2
10	390 - +°C	-	-	-

VII.5 Dosage des aromatiques par ultra-violet

Par analyses UV visible, on a pu obtenir les pourcentages de mono, di et polyaromatiques qui représente la totalité des carbones aromatiques dans chaque fraction, les résultats d'analyses sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau VI.5 Dosage des aromatiques des fractions recueillies de la TBP par analyse UV-Visible

N° de Coupe	Intervalle de température à pression atmosphérique (°C)	% Mono-Aromatique	% Di-Aromatiques	% Poly-Aromatiques
1	121 – 184	17.10	1.31	0.00
2	184 – 212	12.23	1.32	0.00
3	212 – 234	11.64	3.39	0.21
4	234 – 249	13.46	9.50	0.51
5	249 – 275	10.74	10.23	0.65
6	275 – 307	14.08	12.79	1.07
7	307 – 322	14.05	8.62	1.65
8	322 – 362	15.46	8.32	5.30
9	362 – 390	-	-	-
10	390 - +°C	-	-	-

A fin de visualiser et de bien discerner la fraction (coupe) qui contient le pourcentage en aromatique le plus élevé et l'évolution de ce dernier le long de la coupe gazole nous avons fait appel à la représentation graphique sous forme d'histogrammes.

La figure VII.2 montre que la distribution des aromatiques dans la charge n'est pas uniforme. D'autre part une concentration remarquable des aromatiques dans les trois coupes 4,5 et 6 dont l'intervalle de distillation est de 234 à 307 C°. Cet intervalle est intéressant et peut être recommandé aux raffineurs comme étant la fraction la plus représentative du point de vue nocivité et qui nécessite par la suite une désaromatation au lieu d'avoir affaire avec le gazole brut (la charge complète).

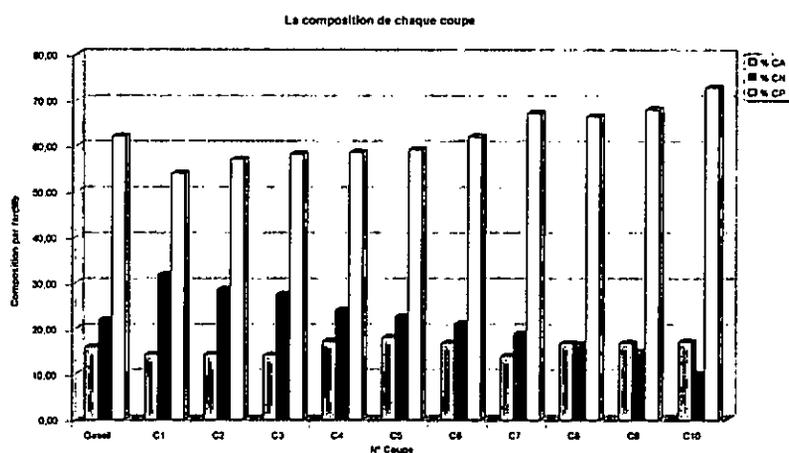


Figure VII.2 Histogramme de la composition de chaque fraction obtenue par TBP.

La figure VII.3 nous donne une idée sur la répartition des aromatiques par famille (Mono et Poly) dans chaque fraction recueillie de la TBP. Nous remarquerons que les Di-aromatiques ont leurs maximums dans la coupe 6, et sont concentrées dans les fractions 4, 5, 6, 7 et 8 (238 à 262 C°). Alors que les poly-aromatiques sont majoritaires dans les dernières coupes.

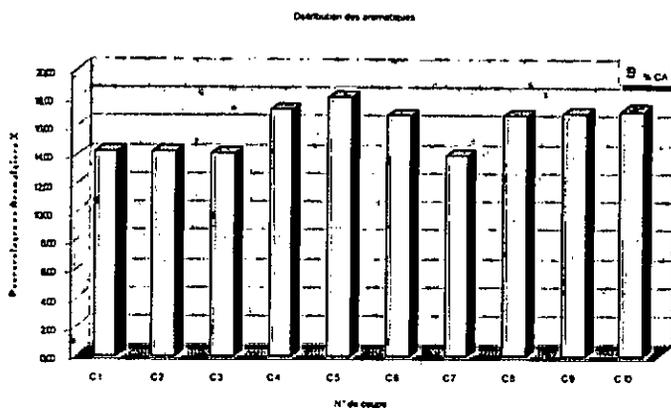


Figure VII.3 Histogramme montrant la répartition de la composition des aromatiques dans la coupe gazole (mélange).

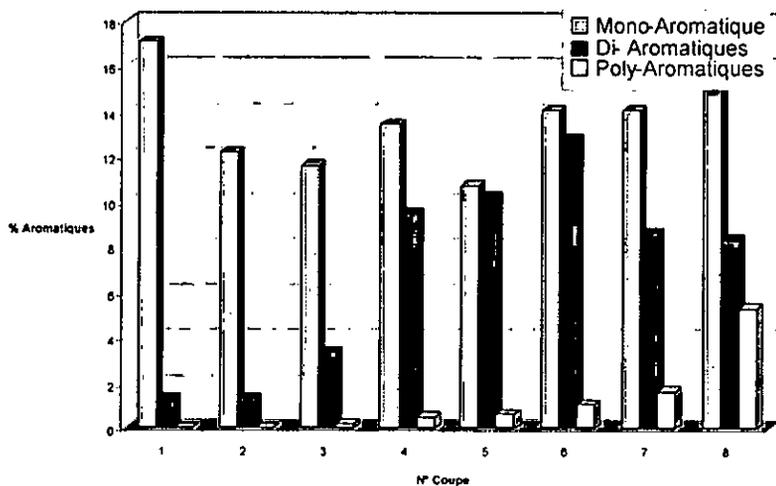


Figure VII.4 Histogramme montrant la répartition de la composition des aromatiques par types dans chaque fraction.

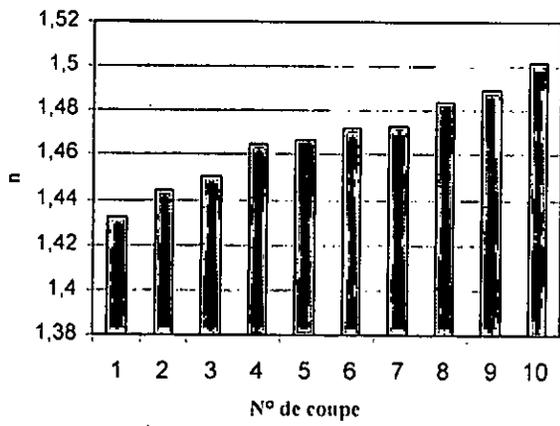


Figure VII.5 : Evolution de l'Indice de Réfraction pour chaque coupe

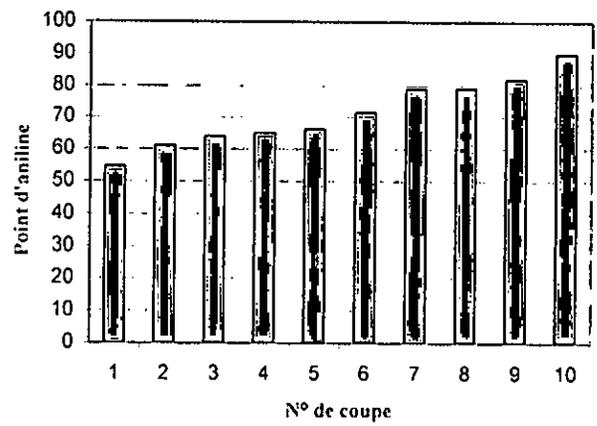


Figure VII.6 : Evolution du Point d'Aniline pour chaque coupe

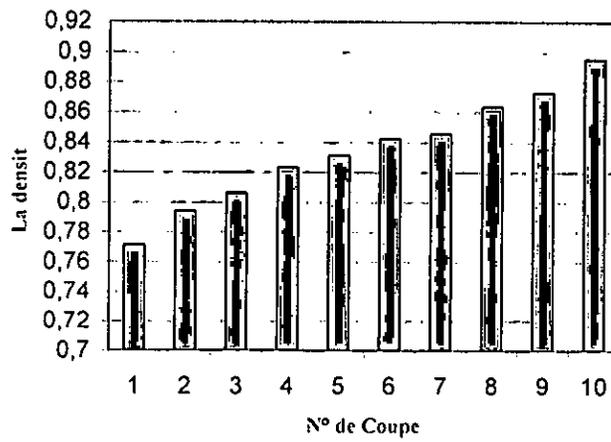


Figure VII.7 : Evolution de la Densité pour chaque coupe

VII.6 Conclusion

Dans cette partie d'étude nous avons pu apercevoir la distribution des composés aromatiques le long de la charge gazole-mélange et ce par un fractionnement de cette coupe en faisant appel à une distillation TBP.

Une analyse UV à été utilisée afin de déterminer le pourcentage des aromatiques par types (Mono, di et tri), pour chacune des fractions de 10% (en vol) obtenues par TBP. Cela nous a permis de focaliser les fractions cibles contenant la teneur en aromatiques (Mono + Poly) la plus élevée.

Comme conclusion sur la répartition de ces composés nocifs dans le gazole-mélange, on peut dire que les aromatiques ne suit pas une distribution uniforme.

Les fractions cibles peuvent être recommandés pour un éventuel traitement en vue d'extraire les composés nocifs, au lieu de se pencher sur la totalité de la coupe gazole-mélange.

Chapitre VIII

La désaromatisation du Gazole de HMD

« Extraction des Aromatiques par NMP »

Pour la réalisation de ce travail, nous disposons d'une base de données obtenue par des essais expérimentaux conduits dans le cadre d'un **plan d'expérience**. Ce plan permet d'étudier l'influence simultanée des conditions opératoires – température, taux de solvant – sur l'extraction des aromatiques en générale, et la réduction de la teneur en aromatiques dans le gazole.

Cette base de données a été réalisée dans une installation pilote dans le laboratoire du raffinage de **EX-CERHYD**.

Ce chapitre décrit notre base de données expérimentale, à travers une présentation des matériels et méthodes utilisées, complétée par une discussion des principaux résultats expérimentaux.

VIII.1 Extraction à simple contact

VIII.1.1 Description de l'installation d'extraction

A l'échelle laboratoire, les essais d'extraction ont été menés dans une installation travaillant en discontinue et qui comprenant :

- Un mélangeur-décanteur à mélange axiale en verre avec un cordon chauffant (figure VIII.1).

Ce mélangeur-décanteur permettant de traiter des quantités de produits relativement faible (250 ml).

- Un régulateur de température associé à une sonde de platine standardisée.
 - ✓ La charge utilisée est un *Gazole (mélange) de HMD* dont les caractéristiques sont données dans le tableau VII.3 (Chapitre VII) ;
 - ✓ Le solvant utilisé est le *N-méthyl-2-pyrrolidone* dont les caractéristiques sont données dans le tableau VIII.0 (*Annexe III*).

VIII.1.2 Tracé des courbes de température critique de dissolution (T.C.D)

Avant de commencer toute expérience sur l'extraction on doit d'abord tracer les courbes de T.C.D pour le solvant choisi.

La courbe délimitant la zone d'existence de deux phases liquides s'appelle la courbe de solubilité. Cette courbe présente souvent un maximum appelé *Température Critique de Dissolution* (T.C.D) et qui est une caractéristique du système binaire étudié.

L'expérience se déroule comme suit :

On mélange le gazole avec des quantités données du solvant, soit 10%, 20%, 30%,...en volume de solvant par rapport à la charge. Ces mélanges sont chauffés jusqu'à homogénéisation, puis refroidi jusqu'à la température d'apparition du trouble ou la phase huileuse se sépare.

La miscibilité a été notée comme la température à laquelle la turbidité du mélange a disparu et les deux phases deviennent complètement miscibles. Le chauffage est alors arrêté et une autre mesure faite quand, la solution laissée refroidir redevient trouble, indiquant le commencement de la séparation de phase.

La différence entre les deux mesures n'excèdent pas 1 °C.

On établie un graphique sur lequel on porte en abscisses le pourcentage de solvant utilisé par rapport au gazole et en ordonnées la température du mélange, on obtient le graphe représenté sur la *figure VIII.2*.

Tableau VIII.1: résultats de la variation de la température en fonction du taux de solvant.

Taux de solvant (%vol)	10	20	25	33.5	40	50	60	70	80	100
TCS (°C)	45	50	49	56	58.6	60.4	65	63.4	63.8	64

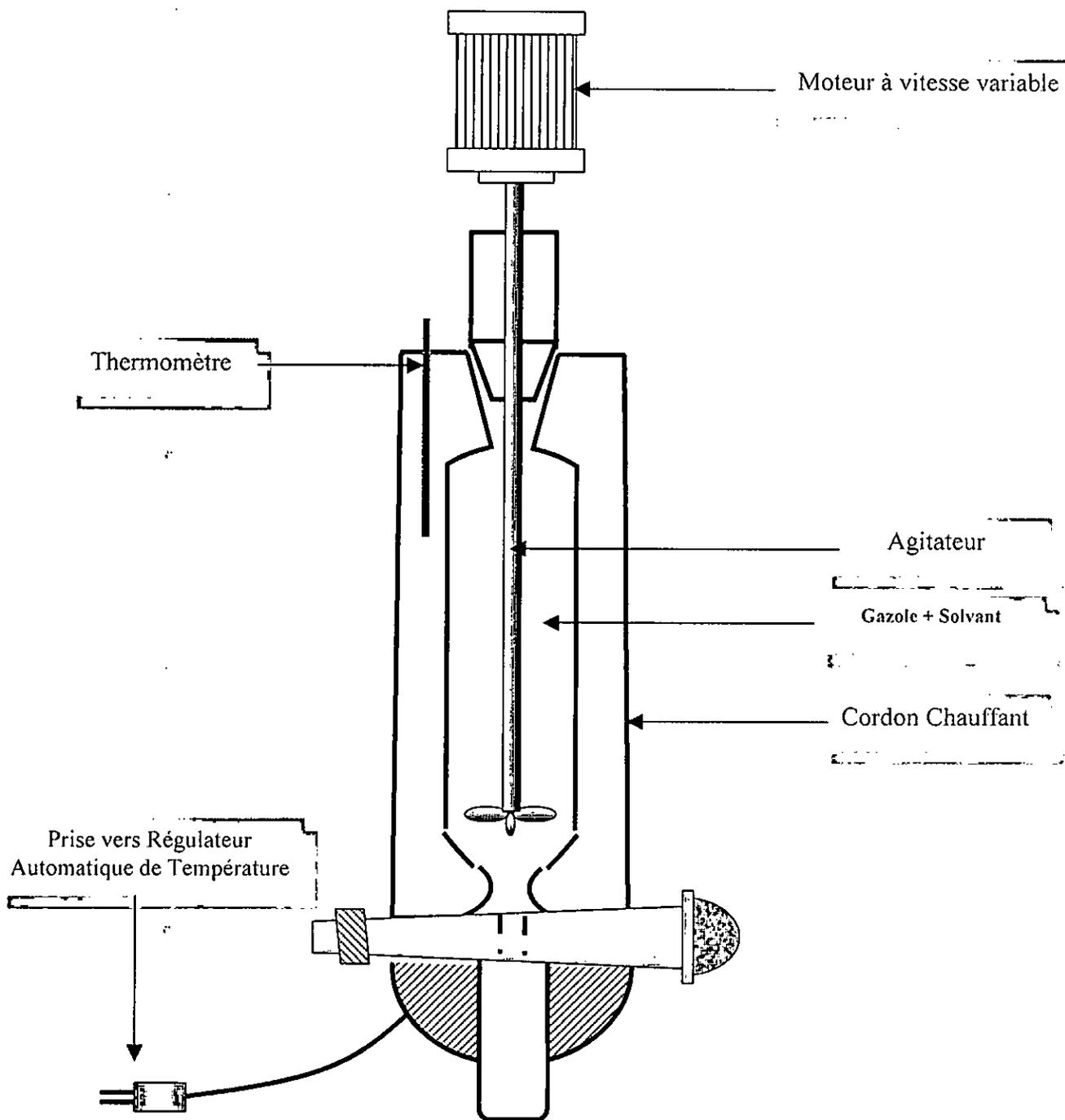


Figure VIII.1 Mélangeur – Décanteur
(agitation axiale)

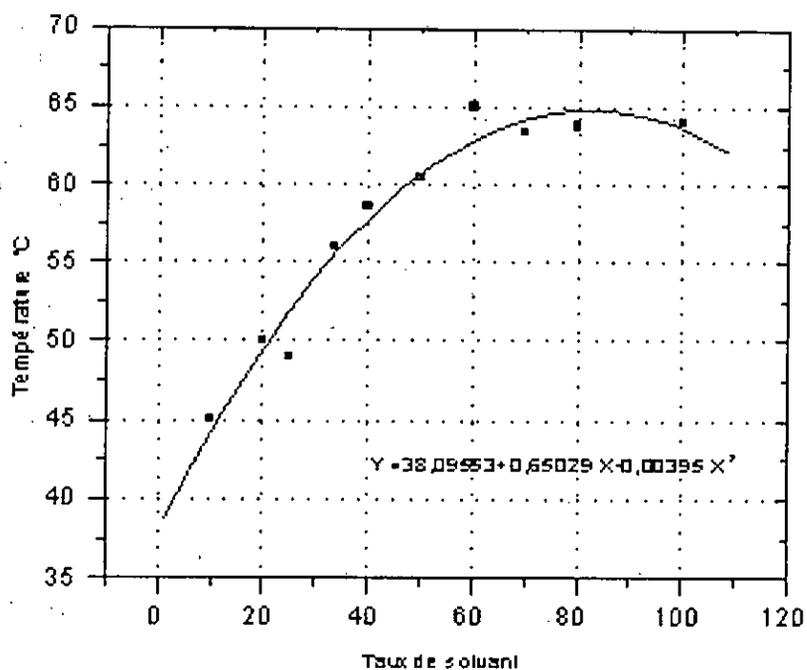


Figure VIII.2 : Courbe de la TCD

La température critique de dissolution a été prise comme étant la température la plus élevée sur la courbe de miscibilité Gazole - solvant.

VIII.2 Expérimentation et premières analyses des données

La plupart des problèmes de recherche expérimentale peuvent être rangés dans l'un des types suivants (PERRIN et Coll, 1995):

- La *recherche Exploratoire*,
- Le *Criblage des facteurs*,
- Les *études quantitatives des facteurs*,
- Les *études quantitatives des réponses*,
- L'*optimisation*.

La *recherche exploratoire* est utilisée quand l'expérimentateur ignore souvent presque tout du phénomène qu'il va étudier. Il conduit alors des expériences préliminaires destinées à cerner un ou plusieurs domaines expérimentaux, à s'assurer la maîtrise du phénomène, à choisir les grandeurs qui lui serviront ultérieurement de réponses et à contrôler la reproductibilité. Il existe pour cela des méthodes simple qui permettent de rationaliser un peu cette phase : *maillage, réseaux de Doehlert, répartition uniforme de points, méthode de Monte-Carlo*.

Le *criblage des facteurs* souvent située chronologiquement après la recherche exploratoire, cette phase consiste à rechercher de façon très grossière et très rapide quels sont, parmi un ensemble de facteurs potentiellement influents, ceux qui le sont effectivement dans un domaine fixé. Les matrices d'expériences utilisées sont les *matrices d'Hadamard*, les *matrices supersaturées* ou les techniques de *criblage par groupe, matrices orthogonales* et *matrices factorielles fractionnaires symétriques* et *asymétriques*.

Les *études quantitatives des facteurs* regroupent les problèmes de recherche expérimentale qui ont pour objectif l'établissement d'un modèle mathématique explicatif (théorique ou empirique), dont on cherchera à donner une signification physico-chimique et/ou mécanistique des coefficients. Les matrices d'expériences habituellement utilisées sont les *matrices factorielles*.

L'*optimisation* doit être distinguée de l'amélioration. Une optimisation consiste à trouver les conditions expérimentales correspondant à un optimum (Max ou Min) de la réponse étudiée. Elle doit permettre d'affirmer, avec un risque d'erreur raisonnable, qu'il n'existe pas d'autres conditions conduisant à une meilleure valeur de la réponse dans le domaine exploré. Bien que beaucoup de problèmes soient présentés comme des optimisations, ils devraient, sur le fond, être rattachés à l'objectif précédent. En effet, non seulement les résultats obtenus en cours d'optimisation n'ont pratiquement plus aucun intérêt une fois l'optimum atteint, mais l'expérimentateur n'a aucune autre information, en particulier au voisinage de l'extremum trouvé. Par exemple, il ne sait pas si d'autres conditions expérimentales pourraient donner un même optimum, plus économique.

Dans les *études quantitatives des réponses* l'expérimentateur cherche à avoir la possibilité de *prévoir en tout point intérieur au domaine expérimentale*, et si possible au voisinage de la valeur de la réponse sans être obligé d'effectuer l'expérience. Ce caractère prévisionnel est souvent recherché dans différentes circonstances par l'expérimentateur :

- Il cherche à remplacer des tableaux de résultats ou des abaques par un modèle mathématique,
- Il cherche à connaître le comportement du phénomène au voisinage d'un point de fonctionnement,
- Il cherche un optimum de plusieurs réponses simultanément, ou un compromis, etc.

Cependant les modèles les plus utilisés sont des polynômes et les matrices d'expériences correspondantes appartiennent à la démarche connue sous le nom de *méthodologie des surfaces de réponses*. Les matrices d'expériences les plus utilisées sont les *matrices composites* et les matrices de Doehlert.

Les plans composites sont des plans souvent utilisés car ils se prêtent bien au déroulement séquentiel d'une étude (BOX and AI, 1987)(DROESBEKE et Coll, 1997)(GOUPY, 1992).

Ce type de stratégie est également intéressant pour résoudre les problèmes de qualité qui concernent bien évidemment la précision, la qualité et la stabilité des réponses étudiées.

Notre étude consiste précisément à l'étude de l'extraction des aromatiques en général et la recherche d'un compromis entre une faible quantité de solvant et une teneur en aromatiques la plus faible possible, ainsi qu'à la recherche d'un optimum de plusieurs réponses simultanément conduisant à une meilleure qualité du gazole répondant aux spécifications environnementales, ce qui justifie l'utilisation de cette méthodologie des surfaces de réponses.

VIII.2.1 Plans d'expériences

Les plans pour surface de réponse constituent une méthodologie puissante, qui permet d'aller plus loin dans la modélisation des phénomènes que les plans factoriels, en fournissant à l'expérimentateur les lois de variation précises des paramètres de l'étude (GOUPY, 1995).

La construction des plans d'expériences est facilitée par l'utilisation de logiciels spécifiques. Parmi ces nombreux logiciels, *STATISTICA*[®] (Ver 5.5 2000) se révèle l'un des plus adaptés aussi bien pour la construction que pour l'interprétation des plans d'expériences.

Un plan d'expérimentation composite centré à deux facteurs et à trois niveaux a été retenu. Il permet de minimiser le nombre d'essais nécessaire pour mettre en évidence l'effet de la température et du taux de solvant et de quantifier les réponses. Les niveaux de ces facteurs correspondent à des valeurs normalement utilisées dans la pratique industrielle.

❖ Conditions opératoires

Les paramètres opératoires et les niveaux des différents facteurs sont présentés dans le tableau VIII.2.

Tableau VIII.2 : Niveaux des facteurs utilisés pour notre système

Facteur	Niveau inférieur	Niveau moyen	Niveau supérieur
Température (C°)	45	57.5	70
Taux de solvant (% vol.Solvant)	20	45	70

NB : les autres facteurs tels que la vitesse d'agitation et la durée d'expérience sont préalablement fixés d'après les données publiées dans la littérature ;

- ✓ Vitesse d'agitation : 550 à 600 Tour/min ;
- ✓ Temps d'extraction : 30 min.

L'application de ce plan se traduit par la réalisation de 4 essais aux points extrêmes et six essais aux points centraux et aux points axiaux.

Les conditions spécifiques de chaque essai sont présentées dans le Tableau VIII.3.

Tableau VIII.3: Plan d'expérimentation à deux facteurs (Température et Taux de solvant)

Test n°	Matrice d'expériences		Matrice de travail	
	T_n^*	TS_n^*	T(°C)	TS (%vol du solvant)
R1	-1	-1	45	20
R2	-1	+1	45	70
R3	+1	-1	70	20
R4	+1	+1	70	70
R5	-1.41421	0	39.8	45
R6	+1.41421	0	75.2	45
R7	0	-1.41421	57.5	9.6
R8	0	+1.41421	57.5	80.4
R9	0	0	57.5	45
R10	0	0	57.5	45

* L'indice n indique les valeurs normées.

Les quatre premières observations du plan (R1, R2, R3, R4) sont les points du plan factoriel 2x2 (points carrés ou points cube); les observations 5 à 8 sont appelées points étoile ou points axiaux, et enfin les observations 9 et 10 sont les points centraux (figure VIII.3). La fonction d'information de ce plan pour le modèle du second ordre (quadratique) est **isovariance par rotation (rotability)** (BOX and AI, 1987), c'est-à-dire qu'elle est formée des cercles constants autour de l'origine, ce critère d'optimalité est respecté si l'erreur de prédiction est la même pour des points situés à égale distance du centre du domaine d'étude..

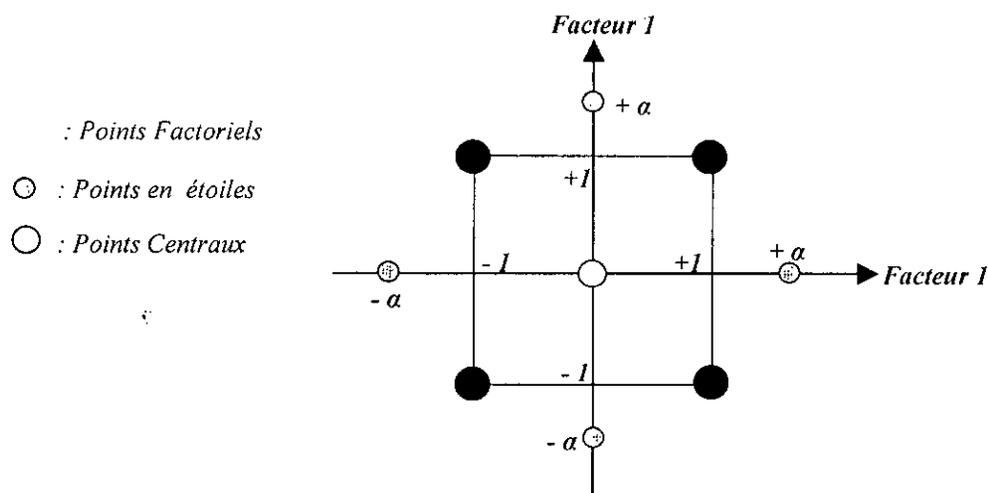


Figure VIII.3 : Plan composite pour l'étude de deux facteurs ($\alpha = 1,41421$)

α : la distance des points en étoile au centre du domaine. $\alpha = n_f^{1/4}$. Ou n_f est le nombre d'essais du plan factoriel (dans notre cas $n_f = 4$).

☞ Le choix de l'emplacement des points en étoile est lié à des considérations expérimentales et à des conditions théoriques basées sur les critères d'optimalité (GOUPY, 1995).

les points centraux sont importants et ils ont plusieurs rôles :

- Ils servent à tester la validité du modèle du premier degré ;
- Ils servent à s'assurer qu'il n'y a pas de glissement (stabilité) entre les deux séries d'essais ;
- Ils permettent d'obtenir une estimation de l'erreur expérimentale ;
- Ils diminuent l'erreur de prédiction près du point central.

VIII.2.2 Déroulement de l'expérience

❖ Mode opératoire

La charge, gazole (mélange) plus le solvant, est préalablement chauffée avant son introduction dans le mélangeur - décanteur.

On détermine le volume et le poids exact du gazole et du solvant avec des rapports gazole/solvant bien définis (combinaisons du plan d'expériences Tableau VIII.3) et puis on fait couler le mélange dans le réacteur. La charge et le solvant mis en contact sont alors mélangés et brassés pendant une demi-heure.

La température est maintenue constante pendant l'agitation. A la fin de cette opération, les deux phases en équilibre sont séparées.

Une fois que les deux phases sont bien séparées. On soutire séparément les deux phases dans deux béchers et on détermine le volume et le poids de chaque phase. Les résultats sont donnés dans le *tableau VIII.4*.

Tableau VIII.4: volumes et poids de la charge, du solvant avant l'extraction, de l'extrait et du raffinat.

Test n°	Poids (g) Charge	Poids (g) Solvant	Vol (ml) Charge	Vol (ml) Solvant	Phases	Volume(ml)	Poids(g)
R1	33.28	8.21	40	8.00	Extrait	4.7	4.71
					Raffinat	43.0	36.21
R2	20.80	18.06	25	17.5	Extrait	20.2	20.28
					Raffinat	22.0	18.28
R3	45.61	11.43	55	11.00	Extrait	8.0	8.06
					Raffinat	57.6	48.40
R4	20.80	18.05	25	17.50	Extrait	20.1	20.40
					Raffinat	22.4	18.53
R5	33.28	18.61	40	18.00	Extrait	19.8	19.84
					Raffinat	37.6	31.46
R6	33.28	18.58	40	18.00	Extrait	19.5	19.51
					Raffinat	38.2	31.97
R7	49.88	6.00	60	5.79	Extrait	-	0.58
					Raffinat	65.0	54.93
R8	24.97	24.88	30	24.10	Extrait	28.0	28.09
					Raffinat	26	21.62
R9	33.29	18.58	40	18.00	Extrait	18.6	18.68
					Raffinat	39.0	32.64
R10	33.28	18.57	40	18.00	Extrait	17.2	17.24
					Raffinat	40.7	34.10

D'après le tableau VIII.3, on peut remarquer que dans tous les essais (R2, R4, R5, R6, R8, R9 et R10) le volume et le poids des phases raffinats résultant de l'opération d'extraction ont des valeurs nettement inférieures à celles de la charge (Gazole-mélange) et par conséquent des valeurs supérieures à celles du solvant pour les phases Extraits. Ce qui explique dans un premier temps la migration de quelques composés de la charge vers le solvant.

Par contre les volumes des raffinats des essais R1, R3 et R7 marquent une augmentation par rapport au volume de la charge, on peut expliquer cela par la faible quantité de solvant utilisé et qui s'est partiellement solubilisée dans la charge.

VIII.2.3 Première analyse des données

L'ensemble des 10 essais du plan d'expérience, dont les résultats constituent notre base de données expérimentale, nous permet d'étudier l'évolution des variables de l'extraction sous l'influence des différentes conditions opératoires.

Les réponses ou les variables dépendantes de l'extraction qu'on veut étudier sont :

- La densité (d) ;
- L'indice de réfraction (n) ;
- Le point d'aniline (PA) ;
- L'indice de cétane (IC) ;
- la teneur en aromatiques (TA) ;

Les résultats expérimentaux donnent l'évolution des réponses (*Densité, Indice de réfraction, point d'aniline*) des raffinats et des extraits en fonction des conditions opératoires (facteurs). Le tableau VIII.5 regroupe les mesures de ces derniers.

Tableau VIII.5: Réponses du Plan d'expérimentation à deux facteurs (Température et Taux de solvant)

Test n°	Phases	d(20°C)	n (20°C)	Point d'Aniline °C
R1	Extrait	1.0021	1.48785	-
	Raffinat	0.8438	1.48531	79.4
R2	Extrait	1.0040	1.47914	38.0
	Raffinat	0.8310	1.47787	82.8
R3	Extrait	1.0070	1.48690	41.6
	Raffinat	0.8402	1.46317	80.6
R4	Extrait	1.0149	1.47876	25.0
	Raffinat	0.8272	1.45846	83.4
R5	Extrait	1.0021	1.48203	38.4
	Raffinat	0.8385	1.46041	84.4
R6	Extrait	1.0004	1.48185	45.0
	Raffinat	0.8368	1.46036	84.8
R7	Extrait	-	-	-
	Raffinat	0.8451	1.46810	77.8
R8	Extrait	1.0031	1.47715	34.2
	Raffinat	0.8314	1.45760	83.8
R9	Extrait	1.0042	1.48191	32.8
	Raffinat	0.8369	1.45994	82.8
R10	Extrait	1.0021	1.48189	45.0
	Raffinat	0.8378	1.45961	83.4

VIII.2.4 Détermination de la composition chimique des raffinats par la méthode n.d.PA

La composition des raffinats obtenus lors de l'extraction par NMP du Gazole-mélange pour les différents essais du plan d'expériences a été calculée par la méthode empirique n.d.PA (Annexe II). Les résultats sont présentés dans le tableau VIII.6 suivant :

Tableau VIII.6: Réponses du Plan d'expérimentation à deux facteurs du raffinat.

Raffinat							
Test n°	n (20°C)	d (20°C)	PA (°C)	I.Cétane	TA (% C _A)	% C _N	% C _P
R1	1.48531	0.8438	79.4	55,58	27,6	-2,4	74,8
R2	1.47787	0.8310	82.8	60,55	24,8	-3,0	78,2
R3	1.46317	0.8402	80.6	57,06	5,9	28,9	65,2
R4	1.45846	0.8272	83.4	61,87	6,2	24,1	69,7
R5	1.46041	0.8385	84.4	59,33	2,6	30,0	67,4
R6	1.46036	0.8368	84.8	59,98	3,3	28,5	68,3
R7	1.46810	0.8451	77.8	54,51	9,6	26,5	63,9
R8	1.45760	0.8314	83.8	60,94	3,2	28,8	68,0
R9	1.45994	0.8369	82.8	58,98	3,4	30,2	66,5
R10	1.45961	0.8378	83.4	59,03	2,5	31,2	66,4

A titre comparatif nous représentons quelques propriétés du gazole-mélange dans le tableau suivant :

Gazole (mélange)							
Charge	n (20°C)	d(20°C)	PA (°C)	I. Cétane	% C _A	% C _N	% C _P
Gazole	1,46630	0,8323	70.4	53.24	16.1	22.0	61.9

La première lecture des valeurs expérimentales de la teneur en aromatiques des raffinats montre qu'une zone plus intéressante du domaine expérimental a été atteinte, avec des teneurs nettement inférieures à celle de la charge initiale. Ce qui permet de dire que l'extraction des aromatiques par NMP a conduit à un changement de composition des fractions raffinats et des extraits.

Les deux premiers essais montrent des teneurs élevés en aromatiques. Une valeur négative, n'est pas erratique dans le cas d'une méthode empirique (n.d.pA). On remarque qu'en règle générale, l'indice de réfraction croît avec la teneur en aromatiques comme d'ailleurs la densité. Par contre, le point d'aniline décroît. L'essai R7 présente une singularité, il y a augmentation de la teneur en aromatiques, alors que la tendance est à la décroissance.

Extrait			
Test n°	d(20°C)	n (20°C)	Point d'Aniline °C
R1	1.0021	1.48785	-
R2	1.0040	1.47914	38,0
R3	1.0070	1.48690	41,6
R4	1.0149	1.47876	25,0
R5	1.0021	1.48203	38,4
R6	1.0004	1.48185	45,0
R7	-	-	-
R8	1.0031	1.47715	34,2
R9	1.0042	1.48191	32,8
R10	1.0021	1.48189	45,0

VIII.3 Analyse du plan d'expériences

Dans un souci de clarté dans la présentation, on se propose, d'étudier et de modéliser en détail l'une des variables dépendantes (c'est le cas de la teneur en aromatiques). Ensuite, on donne directement les modèles finaux établis pour les autres variables dépendantes (Densité, Indice de réfraction, Indice de cétane et Point d'aniline).

VIII.3.1 Résultats d'analyse du plan composite centré par le Logiciel STATISTICA

Les résultats du plan composite centré ont été analysés par le Logiciel *STATISTICA*[®]. Cette analyse a pour but de déterminer les effets simples de chaque paramètre, les interactions entre eux, l'élaboration du modèle décrivant le comportement du système étudié ainsi que l'optimisation des facteurs qui conduit à une qualité désirable des raffinats.

VIII.4 Modélisation des effets des conditions opératoires sur l'extraction des aromatiques

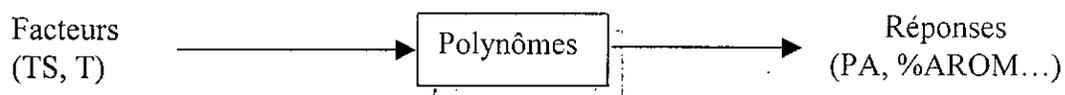


Figure VIII.4 Modélisation des effets des conditions opératoires sur l'extraction par analyse de régression

VIII.4.1 Postulat des fonctions linéaires avec toutes interactions

La méthode consiste à exprimer la relation existante entre chacune des réponses et les facteurs étudiés par des fonctions polynomiales, généralement de degré 1 ou 2 au plus.

Le type de fonction est postulé par le plan d'expérience choisi. Dans notre cas, des fonctions comportant des termes linéaires et quadratiques et toutes les interactions ont été retenues :

$$Y = a_0 + a_1 T_n + a_2 TS_n + a_{12} T_n \cdot TS_n + a_{11} T_n^2 + a_{22} TS_n^2 + e$$

Dans cette équation, Y représente la réponse expérimentale sur laquelle l'influence des conditions opératoires est étudiée. Les coefficients a_i quantifient l'influence au premier ordre du facteur i , les coefficients a_{ij} quantifient les effets d'interaction au premier ordre entre les facteurs¹, a_0 est le coefficient représentant la moyenne des réponses Y et e est le résidu.

¹ Le terme d'interaction traduit le fait que l'effet individuel d'un facteur est fonction du niveau de l'autre facteur.

T_n et TS_n représentent des valeurs normalisées entre -1 et 1, associées aux deux facteurs étudiés. La normalisation des facteurs est effectuée d'après les formules suivantes :

$$T_n = \frac{2T - (T_{MAX} + T_{MIN})}{(T_{MAX} - T_{MIN})} \quad TS_n = \frac{2TS - (TS_{MAX} + TS_{MIN})}{(TS_{MAX} - TS_{MIN})}$$

Où les deux valeurs min et max correspondent aux deux niveaux de variation de ces facteurs.

Cette transformation permet :

(1) d'interpréter les estimations d'effet de manière standard (c'est-à-dire, comme les différences entre les paramétrages inférieur et supérieur des facteurs respectifs, et (2) rend les estimations d'effet (et les coefficients) comparables en taille pour différents facteurs.

Grâce à la normalisation des facteurs, l'importance relative d'un facteur et/ou d'une interaction est mesurée par la valeur absolue des coefficients a_i et a_{ij} respectivement : plus grande est la valeur absolue d'un coefficient au sein d'un modèle, plus forte est l'influence de l'effet correspondant. Le signe de a_i traduit le sens de l'influence : positif si $a_i > 0$, négatif si $a_i < 0$.

VIII.4.2 Calcul des coefficients a_i et a_{ij}

Les coefficients a_i et a_{ij} sont calculés pour chaque paramètre du modèle (réponse) à partir des valeurs identifiées pour chacun des 10 essais du plan. Ces coefficients sont calculés par la méthode de la *régression multilinéaire* à partir de la matrice des effets qui comporte, en plus de la matrice d'expériences, les termes d'interaction et l'évaluation de la moyenne générale (Tableau VIII.7). Le signe des termes d'interaction est le produit des signes des facteurs correspondants.

Tableau VIII.7 : Matrice des effets pour le calcul des coefficients a_i et a_{ij} .

T_n	TS_n	$T_n TS_n$	I	T_n^2	TS_n^2	Y
-	-	+	+	+	+	Y1
-	+	-	+	+	+	Y2
+	-	-	+	+	+	Y3
+	+	+	+	+	+	Y4
$-\alpha$	0	0	+	α^2	0	Y5
$+\alpha$	0	0	+	α^2	0	Y6
0	$-\alpha$	0	+	0	α^2	Y7
0	$+\alpha$	0	+	0	α^2	Y8
0	0	0	+	0	0	Y9
0	0	0	+	0	0	Y10
Matrice d'expérience (X)						Matrice des réponses (y)
Matrice des effets						

Grâce à la construction parfaite orthogonal² du plan, les coefficients a_i et a_{ij} respectivement ne sont pas corrélés, ce qui permet une évaluation indépendante des effets individuels et des interactions.

² : L'orthogonalité c'est la propriété qui fait que pour un niveau fixé de tout facteurs de plan chaque autre facteur apparaît un nombre égal de fois à chacun de ces niveaux possible. Le grand intérêt de l'orthogonalité est qu'elle permet d'analyser l'influence d'un facteur en annulant l'impact de tous les autres.

Le calcul des coefficients du modèle conduit à la résolution du système d'équations représenté sous forme condensé suivant :

$$y = X a + e$$

y : matrice des réponses (matrice $n, 1$) ou n est le nombre d'essais expérimentaux.

X : matrice d'effet (matrice n, p) ou p est le nombre des coefficients.

a : matrice des coefficients (matrice $n, 1$).

e : matrice des écarts (matrice $n, 1$).

La résolution de ce système d'équations conduit à trouver un ensemble de p coefficients minimisant la somme carrés des écarts ($e'e$). C'est l'hypothèse des *moindres carrés*.

Alors pour trouver les coefficients, il suffit de résoudre le système suivant de $p + n$ équation à $p + n$ inconnues :

$$\begin{cases} y = Xa + e \\ \frac{\partial e'e}{\partial a} = 0 \end{cases}$$

la solution est :

$$\hat{a} = (X'X)^{-1} X'y$$

l'accent circonflexe qui est au-dessus de a montre qu'il s'agit du jeu des coefficients obtenu en faisant l'hypothèse des moindres carrés. Le jeu des coefficient ainsi obtenu est utilisé pour écrire le modèle mathématique. Ce modèle permet de calculer les réponses dans tout le domaine d'étude :

$$\hat{y} = X\hat{a}$$

☞ Ces réponses prédites sont très utiles pour faire des *prévisions*, tracer des *diagramme d'isoréponses*, chercher des *optimums* ou des *valeurs bien précises*.

VIII.4.3 Analyse des fonctions et impact des facteurs

L'interprétation des coefficients a_i consiste à classer ceux qui sont significatifs suivant leur contribution à la variabilité observée de la réponse.

L'examen des coefficients donne l'importance relative des effets ainsi que leur sens de variation.

Dans le cadre des fonctions linéaires par rapport aux paramètres, dont les variables indépendantes (les facteurs) sont normalisées, l'importance de chaque coefficient est indiquée par sa valeur absolue (TOMASSONE et Coll, 1992).

Pour les coefficients ayant une faible valeur absolue, il est possible que les variations déterminées par ces coefficients sur la réponse soient dans la limite de la variabilité naturelles de la réponse, générée par l'erreur expérimentale. Dans ce cas le coefficient, et donc l'effet qu'il quantifie, sont considérés non-significatifs et par conséquent, peuvent être éliminés de la fonction.

La variabilité de la réponse n'est quantifiable en toute rigueur que par des répétitions d'une ou plusieurs combinaisons (SCHIMMERLING et Coll, 1998).

VIII.4.4 Estimation de Paramètres et Coefficients du modèle de la teneur en aromatiques

Les estimations des coefficients pour l'équation de prévision linéaire, pour les valeurs des facteurs recodifiés sont représentées dans le tableaux suivant :

Tableau VIII.8 : Coefficients des paramètres du modèle (teneur en aromatiques)

	Coeff.	Err-Type Coeff.	Lim.Conf -95%	Lim.Conf 95%
1L * 2L	2,41860	0,82339	-1,12416	5,96136
(2) TS (L)	-2,24860	0,47538	-4,29401	-0,20319
TS (Q)	1,89310	0,46029	-0,08737	3,87356
Moy/Ord.Orig	2,92500	0,67229	0,03235	5,81765
(1) T (L)	0,51393	0,41169	-1,25745	2,28531
T (Q)	0,15560	0,46029	-1,82487	2,13606

❖ Modèle de la teneur en aromatiques

Le modèle de prédiction de la teneur en aromatiques le raffinat est donné par la relation suivante :

$$TA_{prév} = 2,93 + 0,51 \cdot T + 0,16 \cdot T^2 - 2,25 \cdot TS + 1,89 \cdot TS^2 + 2,42 \cdot T \cdot TS$$

$TA_{prév}$: représente les valeurs prévues de la teneur en aromatiques.

Les estimations des effets et l'écart type des coefficients du modèle sont données dans le tableau suivant :

Tableau VIII.9 : Estimations des effets (Teneur en aromatiques)

	Effet	Err-Type	t(2)	p	Lim.Conf -95%	Lim.Conf 95%
1L * 2L	4,83720	1,64678	2,93737	0,09899	-2,24832	11,92271
(2) TS (L)	-4,49720	0,95077	-4,73007	0,04191	-8,58802	-0,40638
TS (Q)	3,78619	0,92058	4,11284	0,05434	-0,17473	7,74711
Moy/Ord.Orig	2,92500	0,67229	4,35077	0,04898	0,03235	5,81765
(1) T (L)	1,02786	0,82339	1,24833	0,33823	-2,51490	4,57062
T (Q)	0,31119	0,92058	0,33804	0,76752	-3,64973	4,27211

L'impact ou les effets des coefficients du modèle de prévision sur les réponses sont traités dans le paragraphe suivant.

VIII.4.5 Les effets simples et les effets d'interaction

Les effets des paramètres peuvent être vérifiés graphiquement à l'aide du digramme de PARETO, donnant la représentation des effets standardisés (les effets divisés par leurs erreurs-types). Ces derniers sont significatifs s'ils dépassent la valeur représentée par le trait vertical (qui indique le seuil minimum des effets statistiquement significatifs) avec un risque d'erreur de 15%. Nous rappelons que l'effet standardisé est exprimé par l'effet observé à l'écart type estimé de l'effet. Rappelons aussi que le diagramme de Pareto représente l'histogramme des effets classés par ordre croissant selon leur taille absolue.

Les effets simples des paramètres représentent le passage d'un paramètre de son niveau bas à son niveau haut, l'autre paramètre étant au niveau zéro (central).

La représentation *des effets d'interaction* permet d'illustrer l'influence d'un paramètre sur un autre lorsque ce dernier est à son niveau inférieur puis à son niveau supérieur.

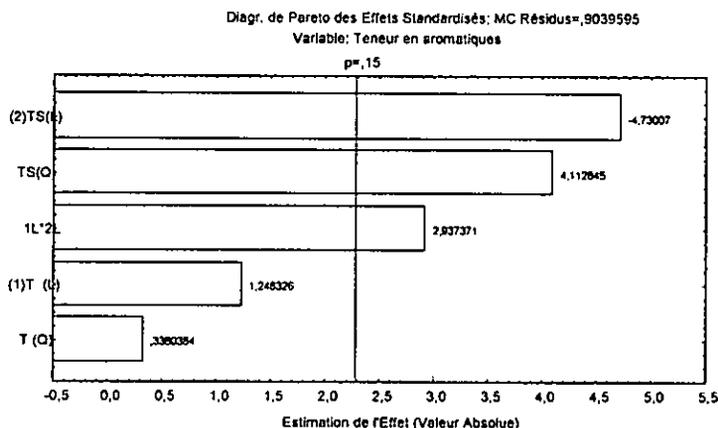


Figure VIII.5 : Diagramme de Pareto pour la teneur en aromatiques

Au seuil de signification de 15 % ($\alpha=0,15$), seul le taux de solvant par ses deux termes (linéaire L et quadratique Q) ainsi que, le terme d'interaction ont un effet significatif sur la teneur en aromatiques, comme le montre le diagramme de Pareto (figure VIII.5). On peut conclure dans un premier temps que la teneur en aromatiques varie sensiblement avec le taux de solvant.

Le diagramme de Pareto pour chaque réponse étudiée est représenté dans la figure AIV.1 (a, b, c et d) (Annexe IV).

VIII.5 Modélisation de la teneur en aromatiques

Les valeurs ainsi calculées des coefficients de régression utilisés dans le calcul des valeurs prévues pour les variables aux différentes combinaisons des niveaux de variables indépendantes correspondant à chaque paramètres du modèle sont données dans l'Annexe V. Les modèles représente les valeurs prévues des réponses, tandis que \mathbf{x} et \mathbf{y} représentent les valeurs des facteurs originaux (respectivement de Température et Taux de solvant).

VIII.5.1 Evaluation des modèles

L'évaluation de la qualité du modèle mathématiques postulé permet de savoir si ce modèle résume bien les résultats des essais du plan d'expériences. On peut juger de cette qualité à l'aide d'outils statistiques.

VIII.5.1.1 Analyse des variances ANOVA

La qualité globale de la modélisation est en générale contrôlée par une analyse de variance (*analysis of variances* ANOVA) (DRAPER and AI, 1981). Une méthode qui a été publiée pour la première fois par (Adrien-Marie Legendre en 1805).

Cette analyse est destinée à comparer trois grandeurs : l'erreur expérimentale, l'erreur d'ajustement et l'erreur globale (résidus). L'analyse des variances permet de savoir si l'erreur d'ajustement est supérieure ou égale à l'erreur expérimentale.

La qualité du modèle sera d'autant meilleure que l'erreur d'ajustement sera petite. On vise une erreur d'ajustement de l'ordre de grandeur de l'erreur expérimentale.

Le tableau suivant résume l'ANOVA pour le modèle courant.

Tableau VIII.10 : Analyse des variances du modèle (Teneur en aromatiques)

Fact	SC	DI	MC	F	P
(1) T (L)	1,40866	1	1,40866	3,12168	3,00647
(2) TS (L)	20,22480	1	20,22480	44,81950	0,094395
T (Q)	0,10330	1	0,10330	0,22891	0,715905
TS(Q)	15,29092	1	15,29092	33,88569	0,108306
1L*2L	7,79950	1	7,79950	17,28421	0,150274
Manq.ajust	1,35667	1	1,35667	3,00647	0,333037
Err.Pure	0,45125	1	0,45125		
SC Tot	42,96740	7			
Résidus		2 dl		0,90396	

La variance des résidus est égale à la somme des carrés des écarts des résidus divisée par nombre de degré de liberté. Dans le cas de la variable dépendante, Teneur en aromatiques nous remarquons une valeur de 0,90396 avec 2 dl.

On vérifie que la somme des carrés des écarts des résidus est égale à la somme des carrés des écarts d'ajustement (lack of fit) augmentée de la somme des carrés des écarts expérimentaux (pure error). $1,80792 = 1,35667$ (lack of fit) + $0,45125$ (pure error).

VIII.5.1.2. Tests statistiques

Ces tests utilisent les résultats de l'analyse des variances. Ils permettent de calculer, sous certaines hypothèses, deux statistiques très répondues :

- **Le test F de Fisher** : c'est la probabilité que la variance d'ajustement soit négligeable devant la variance expérimentale. On vise un F de Fisher le plus faible possible, ce qui correspond à une forte probabilité que le modèle soit bien ajusté.

La méthode la plus utilisée pour faire la comparaison les deux somme carrés moyens est la méthode du **F de Fisher**. Elle suppose que les erreurs sur les réponses mesurées soient distribuées selon une loi de Laplace-Gauss.

La variance des écarts d'ajustement peut être considérée comme nulle devant la variance des écarts expérimentaux si le rapport F est faible.

La somme des carrés des écarts d'ajustement est un peu élevée par rapport à la somme des carrés des écarts expérimentaux. Cela veut dire qu'il y a un lack of fit. Le modèle utilisé dans ce cas n'est pas assez bon.

Le tableau donne la valeur du rapport F de Fisher-Snedecor :

$$F = \frac{1.35667/1}{0.45125/1} = 3.00647 \text{ avec } p = 0.333037$$

cette valeur de 3.00647 signifie qu'il y a une probabilité de 33.3% pour que la variance d'ajustement soit négligeable devant la variance de l'erreur expérimentale.

□ Evaluation globale de l'ajustement du modèle :

Pour évaluer le degré d'explication du modèle par rapport aux réponses mesurées, on établit le rapport R^2 .

Dans le cas du modèle de la teneur en aromatiques, R^2 égale à 0,95792.

Il faut noter que, le rapport R^2 n'est pas une garantie absolue de la qualité d'un modèle. Tout dépend du nombre de résultats et du modèle choisi. Pour cette raison certains auteurs ont introduit le R^2 ajusté (voir *Annexe VI*) (GOUPY, 1992).

VIII.5.2 Simplification du modèle

D'après l'analyse de qualité du modèle, on remarque qu'il y a un terme qui représente l'effet le plus faible de ce modèle, en plus, la somme carré des écart de ce facteur à une valeur inférieur à l'écart type. Il s'agit du terme quadratique de la température (T(Q)) qui devrait être éliminer.

Dans notre étude nous avons utilisé la méthode de régression « pas à pas » ou Stepwise en anglais (ENSPM, 1990), elle est qualifiée de descendante ou Backward.

En partant du modèle complet et en retirant le terme T(Q). Ensuite on analyse le nouveaux modèle :

$$TA_{prév} = 3,09 + 0,53.T - 2,25.TS + 1,82.TS^2 + 2,42.T.TS$$

L'analyse de variance et les tests statistiques sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau VIII.11 : Analyse de variance et tests statistiques du modèle simplifié.

Fact	Somme des Carrés	dl	Carrés moyens	F	P
Manque d'ajustement	1,45996	2	0,72998	1,61769	0,485908
Erreur Pure	0,45125	1	0,45125		
Résidus	1,91121	3	0,63707		
R^2	0,95552				
R^2 ajusté	0,89621				

La somme des carrés des écarts d'ajustement est de même ordre de grandeur que la somme des carrés des écarts expérimentaux. Cela veut dire qu'il n'y a pas un lack of fit.

VIII.5.3 Analyse des résidus Teneur en aromatiques

Un résidu est la différence entre la réponse mesurée et la réponse calculée en un point expérimental. L'analyse des résidus consiste à comparer les résidus en fonction des réponses prédites ou en fonction d'autres grandeurs. On peut ainsi détecter des relations entre les résidus et la grandeur portée en abscisses. On doit arriver à des diagrammes ne laissant aucune relation ou tendance entre les grandeurs étudiées. On porte la valeur des résidus en fonction des réponses prédites de la teneur en aromatiques (*figure VIII.6*).

Rien d'anormal n'apparaît sur ce graphique. La dispersion des résidus ne présente pas de tendance particulière.

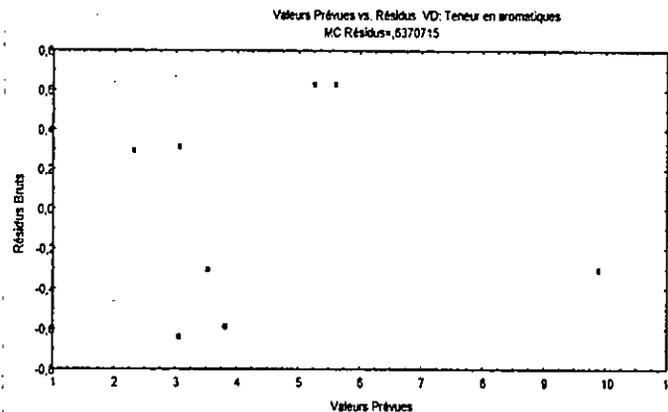


Figure VIII.6 : Diagramme des résidus de la réponse teneur en aromatiques

VIII.5.4 Conclusion du modèle

Pour les expériences effectuées, en comparant les valeurs de chacune des réponses observées (expérimentales) et celles calculées (prévues) grâce aux modèles établis ci-dessus on obtient les graphes reportés dans la figure VIII.7 et qui représentent un nuage de points des valeurs prévues (étant donné le modèle courant) en fonction des valeurs observées pour la variable dépendante.

Nous remarquons que les valeurs mesurées et celles calculées sont tout à fait comparables et cela est vérifié pour toutes les réponses.

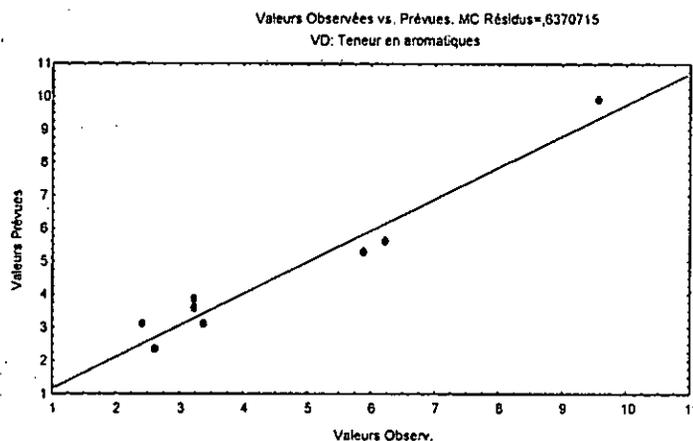


Figure VIII.7 : Evolution des valeurs prévues en fonction des valeurs observés

D'autre part, les tests statistiques montrent que les modèles établis pour chacune des réponses expliquent bien les résultats expérimentaux. Donc on peut conclure que tous les modèles sont valides et vont pouvoir être utilisés pour faire des prévisions dans le domaine d'étude.

VIII.5.5 Représentation graphiques des résultats

Pour synthétiser les résultats du plan composite centré nous avons fait appel aux surfaces de réponse ou de contours de réponse. Ces courbes sont obtenues à partir de la modélisation mathématique.

❖ Surface de réponse et Contours

Le contour qui représente les valeurs de la teneur en aromatiques prédite, par le modèle est donné dans la figure VIII.8. On constate que l'objectif d'une faible teneur en aromatiques peut être atteint dans le domaine d'étude, précisément dans la région supérieure gauche du graphe, alors cette région est marquée par des niveaux élevés quand au taux de solvant (au dessus de la moyenne 45% Vol.Sol) et des valeurs moyennes pour la température.

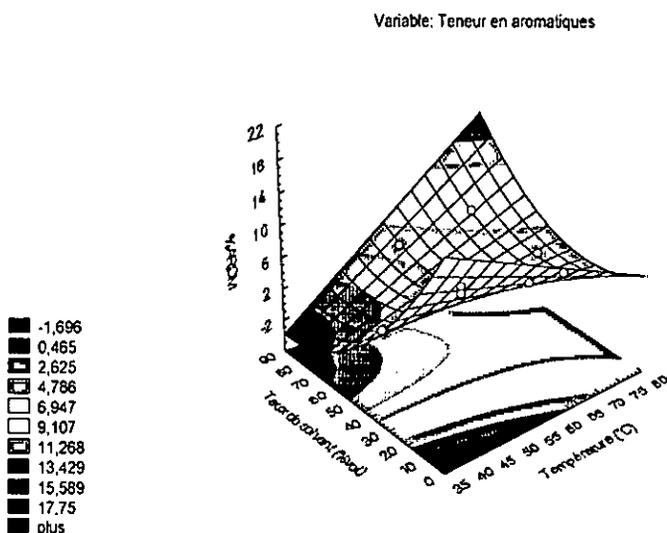
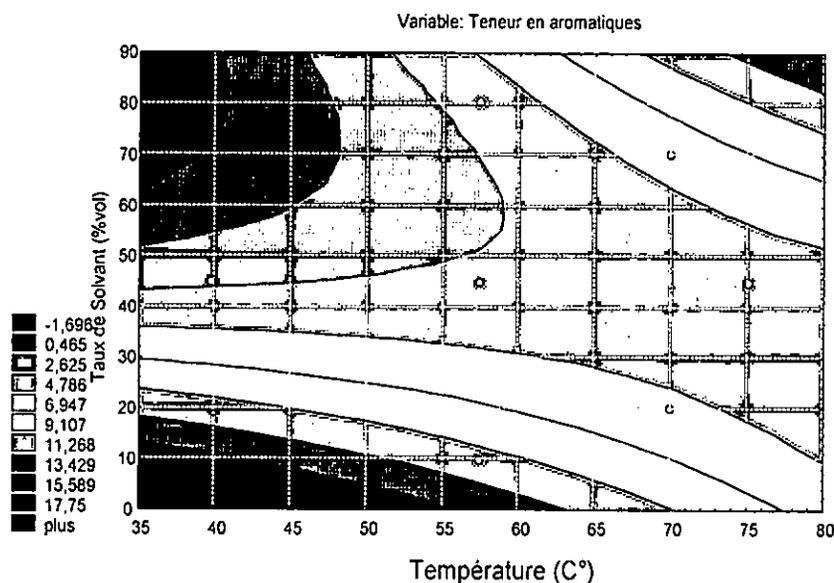


Figure VIII.8: Tracé du Contour d'aire et surface du modèle ajusté pour la teneur en aromatiques

D'après la figure VIII.8 (surface de réponse), on constate que la teneur en aromatiques varie peu avec la température. C'est-à-dire que des variations de température même relativement importantes ne contribuent pas de façon significative à la réduction de la teneur en aromatiques.

En revanche une petite variation du taux de solvant diminuera la teneur en aromatiques de manière significative.

La représentation des **courbes isoréponse** pour chacune des réponses étudiées a été schématisée dans la figure AIV.3 (Annexe IV). Une courbe isoréponse représente une coupe de sa surface de réponse à un niveau donné. Ces courbes servent à déterminer graphiquement la zone de meilleur compromis entre une réponse désirée et un faible taux de solvant.

VIII.5.6 Prévoir les valeurs de la teneur en aromatiques à partir du modèle

Le modèle élaboré précédemment permet de calculer les valeurs prévues pour la teneur en aromatiques, basées sur des valeurs personnalisées pour les deux facteurs (Température et Taux de solvant). Les valeurs des facteurs sont spécifiées en termes de métriques du facteur original.

Ces valeurs nous a permis de tracer l'évolution de la teneur en aromatiques en fonction de chaque facteur pris seul (Figure VIII.9.1 et VIII.9.2).

➤ 1^{er} cas : La Température constante

Lorsqu'on maintient la température constante et on fait varier le taux de solvant on obtient le graphe suivant donnant l'évolution de la teneur en aromatiques prédites en fonction du taux de solvant (Figure VIII.9.1).

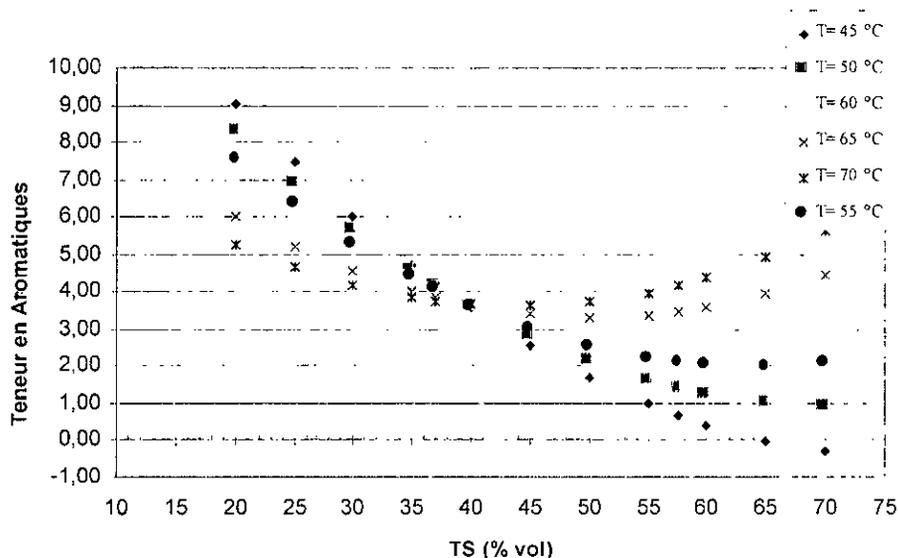


Figure VIII.9.1 : Evolution de la teneur en aromatiques en fonction du Taux de solvant

D'après ce graphe on remarque que, la teneur en aromatiques diminue d'une manière relativement significative au fur et à mesure que l'ajout du taux de solvant, cela est valable pour toutes valeurs données de température jusqu'à un Taux de Solvant égal à 40% , au delà de cette valeur, on remarque une faible variation de la teneur en aromatiques (diminution de TA (si T = 45...50°C), puis, stabilisation (si T=50...60°C) et enfin une légère augmentation (si T= 60..70°C).

On constate donc que l'ajout du taux de solvant ne conduit pas toujours à une réduction de la teneur en aromatiques.

D'autre part, on remarque que la valeur de 40 % du taux de solvant donne des teneurs presque égaux en aromatiques ($TA=3,6\%$) quelque soit la température de l'extraction.

➤ 2^{ème} cas : Le Taux de Solvant constant

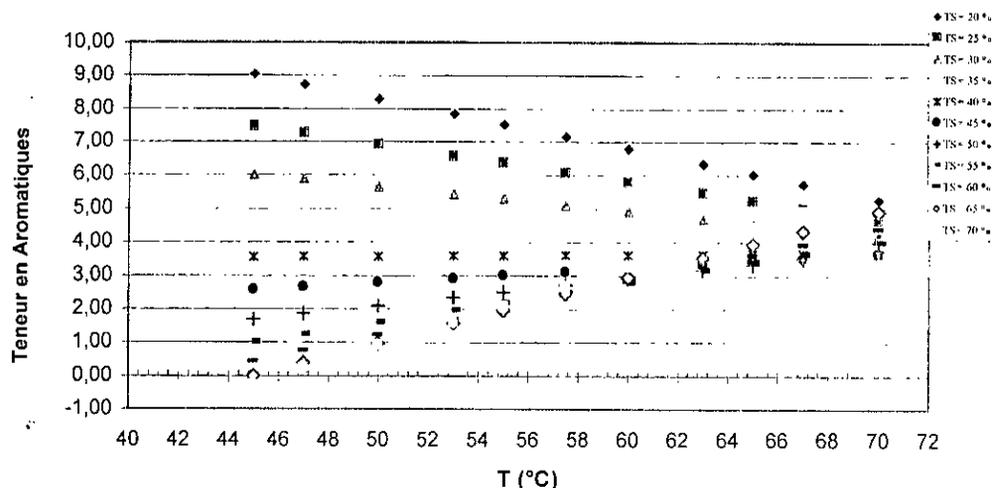


Figure VIII.7.2 : Evolution de la teneur en aromatiques en fonction de la Température

VIII.6 Modélisation des différentes réponses étudiées

Pour la modélisation des autres réponses traitées dans cette étude, nous avons suivi les mêmes démarches que pour la teneur en aromatiques. Les modèles élaborés pour chacune des réponses sont présentés ci-dessous.

Les estimations des effets et les coefficients des paramètres de chaque modèle, ainsi que, l'analyse de variance et les tests statistiques sont donnés dans l'Annexe V.

VIII.6.1 Modélisation de la Densité

Le modèle de prédiction de la densité est :

$$Densité_{prév} = 0,8371 - 0,0015 \cdot T - 0,0048 \cdot TS - 0,0017 \cdot T \cdot TS$$

VIII.6.2 Modélisation de PA

Le modèle de prédiction du point d'aniline est :

$$PA_{prév} = 83,10 + 0,63 \cdot T^2 + 2,12 \cdot TS - 1,27 \cdot TS^2 - 0,72 \cdot T \cdot TS$$

VIII.6.3 Modélisation de l'Indice de réfraction

Le modèle de prédiction de l'indice de réfraction est :

$$n_{prév} = 1,4600 - 0,0002 \cdot T - 0,0037 \cdot TS + 0,0013 \cdot TS^2 + 0,014 \cdot T \cdot TS$$

VIII.6.4 Modélisation de l'Indice de Cétane

Le modèle de prédiction de l'indice de cétane est :

$$IC_{prév} = 59,01 + 0,37 \cdot T + 0,39 \cdot T^2 + 2,32 \cdot TS - 0,57 \cdot TS^2$$

VIII.7 Optimisation des réponses

Un problème typique dans le développement d'un produit est de trouver un ensemble de conditions, ou niveaux des variables d'entrée, qui donne le produit le plus désirable en termes de caractéristiques, ou réponses des variables de sortie.

Les procédures utilisées pour résoudre ce problème nécessitent en général deux étapes :

- (1) Prévission des réponses des variables Y (dépendantes), en traçant les réponses observées utilisant une équation basée sur les niveaux des variables X (indépendantes) ;
- (2) Trouver les niveaux des variables X qui produisent simultanément les réponses prévues les plus désirables des variables Y.

Dans ce sens, *Statistica*[®] permet d'étudier les valeurs prévues des variables dépendantes aux différents niveaux des variables indépendantes, à travers les fonctions de désirabilité pour les variables dépendantes, et rechercher les niveaux des variables indépendantes qui produisent les réponses les plus désirables des variables dépendantes.

VIII.7.1 Exposition du problème

L'objectif en termes de désaromatisation ou de réduction de la teneur en Aromatiques est de produire un gazole répondant aux spécifications environnementales. La qualité du gazole destiné au marché du carburant Diesel ainsi que celle de l'industrie des boues de forage est définie parmi d'autres propriétés par la teneur en composés aromatiques jugés responsable de l'effet néfaste sur l'environnement (écotoxicité) (Chapitre I, II et III).

Dans notre cas, il y a 4 variables importantes qui exercent des incidences directes aussi bien sur le fonctionnement des moteurs que sur la qualité d'environnement. Y : la Densité, Point d'Aniline, Teneur en Aromatiques et l'Indice de Cétane. Les caractéristiques du gazole désiré en termes de variables de réponse dépendent des conditions opératoires, les variables X : Température et Taux de solvant. Le problème est donc de trouver les niveaux des facteurs qui produisent la composition du gazole la plus désirable en termes de propriétés mesurées. Pour cela, nous avons divisé l'étude de l'optimisation en deux objectifs :

1. Une optimisation des conditions opératoires conduisant à un raffinat à faible teneur en aromatiques, et ceci en vue de l'utiliser comme huile de base dans la formulation de boue de forage. Donc *seule la teneur en aromatiques* est prise en considération (*paragraphe VIII.7.3*)
2. Une optimisation des conditions opératoires conduisant à un raffinat de qualité (gazole optimal tenant en compte des contraintes environnementales) supérieur en termes des quatre propriétés : Densité, Indice de Cétane, Point d'Aniline et teneur en aromatiques (*réponses globales*), et cela en cas d'utilisation du gazole comme carburant pour moteurs diesel (*paragraphe VIII.7.4*)

VIII.7.2 Profil de réponse/Désirabilité

Différentes variables dépendantes peuvent avoir différentes types de relations entre les résultats de la variable et la désirabilité des résultats.

La relation entre les réponses prévues sur une variable dépendante et la désirabilité des réponses est appelée fonction de désirabilité.

Derringer et Suich (1980) ont développé une procédure pour spécifier la relation entre les réponses prévues d'une variable dépendante et la désirabilité des réponses, une procédure qui donne plus de trois points "d'inflexion" dans une fonction (DERRINGER and Al, 1980).

VIII.7.2.1 Spécification des fonctions de désirabilité.

Parce ce que nous voulons établir le profil aussi bien des réponses prévues des variables dépendantes que la désirabilité de réponse globale, la première étape est de spécifier la fonction de désirabilité pour chaque variable dépendante. Ces spécifications déterminent les valeurs de la fonction de désirabilité (de 0.0 pour non désirable à 1.0 pour très désirable) correspondant aux valeurs prévues de la variable dépendante.

Les spécifications (niveaux de désirabilité) (Voir Chapitre I) pour les quatre variables dépendantes sont données dans le tableau suivant :

Tableau VIII.12 : Valeurs des spécifications des fonctions de désirabilité.

VD	Val. Inf.	Val. Méd	Val. Sup	Dés. Inf	Dés. Méd	Dés. Sup
Densité	0,820	0,830	0,850	1,0	0,5	0,0
PA (C°)	70	77,5	85	0,0	0,5	1,0
% AROM	2	4	6	1,0	0,5	0,0
IC	51	58	65	0,0	0,5	1,0

VIII.7.2.2 Profil des réponses prévues et désirabilité de réponse

Un graphique de fonction de désirabilité pour chaque profil de variable dépendante est inclus sur le graphique composé de profils de prévisions.

Une série de graphiques, un pour chaque variable indépendante, donnant le profil de désirabilité de réponse général de la variable dépendante aux différents niveaux de chaque variable indépendante, maintenant constants les niveaux des autres variables indépendantes à leurs valeurs courantes, est aussi inclus dans le graphique composé de profils de prévisions.

Cela nous permet de voir en un coup d'œil comment les changements des niveaux de chaque variable de prévision n'influencent pas seulement les réponses de chaque variable dépendante, mais aussi la désirabilité générale des réponses.

Cette caractéristique est spécialement utile pour déterminer sur chaque variable indépendante comment la désirabilité d'ensemble de réponse change rapidement quand le niveau de variable de prévision évolue, et logiquement, nous permettant de faire la distinction entre des éléments "inertes" et "actifs".

VIII.7.3 Optimisation de la teneur en Aromatiques

□ Pour des valeurs moyennes des facteurs

La valeur de désirabilité obtenue (figure VIII.10.a) est de 0,76875 indique que les valeurs moyennes des facteurs donne une teneur en aromatiques désirable de (2,9). Cette valeur est proche de la valeur désirable fixée dans le tableau de spécifications (2,0). On peut remarquer aussi d'après le profil de réponse qu'un niveau de TS supérieure à sa moyenne pourrait conduire à un raffinât plus désirable, ce qui est par ailleurs prévisible.

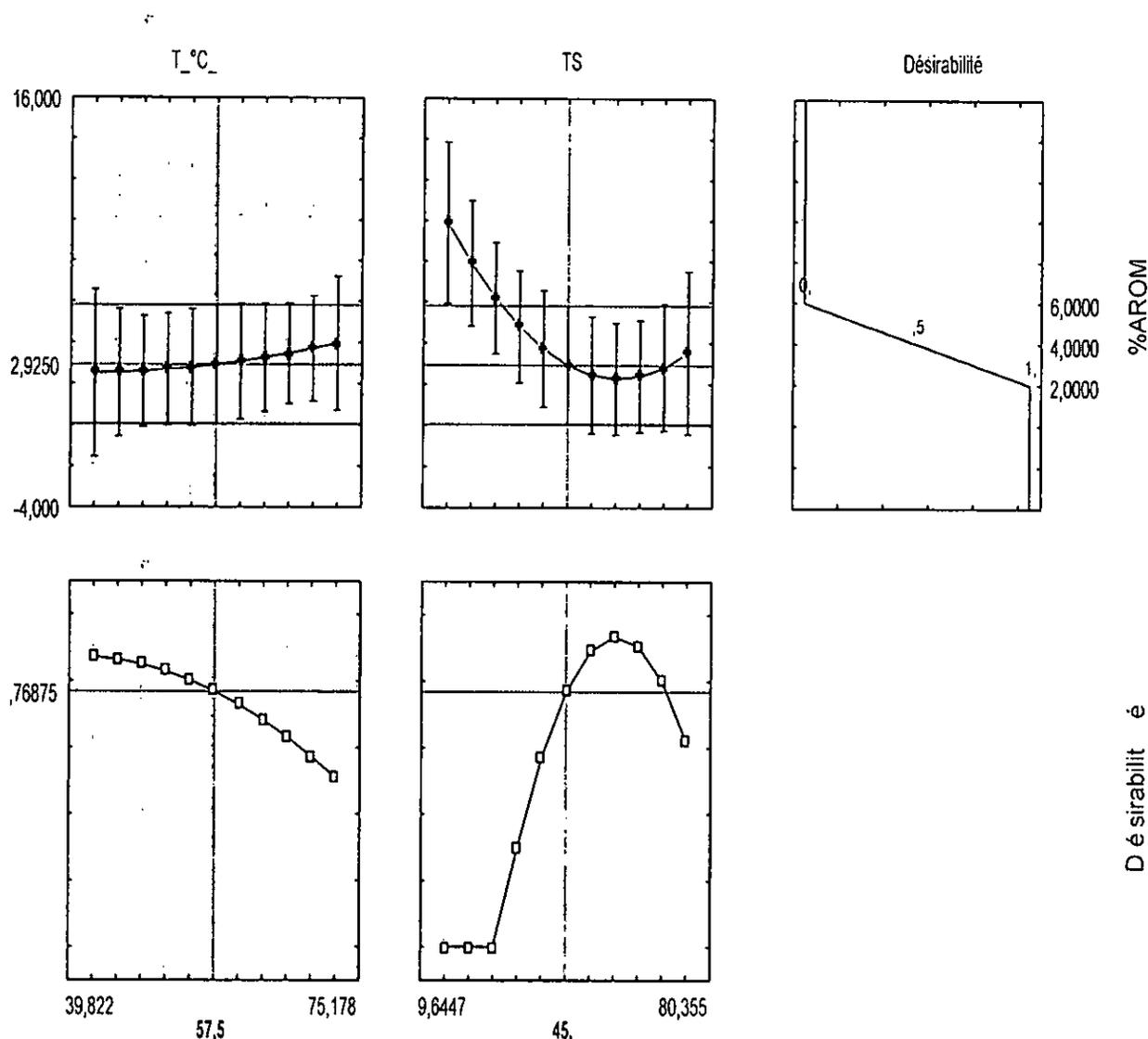


Figure VIII.10.a : profils des valeurs prévues et désirabilité

□ Conditions optimales

La figure VIII.10.b présente le profil de réponse (Teneur en Aromatiques) optimal obtenu par la technique d'optimisation (méthode SIMPLEX), montre une désirabilité optimale égale à 1,0 c'est-à-dire une teneur en aromatiques de 1,9 %. Les valeurs optimales de la température et du Taux de solvant dans ce cas sont respectivement 55 C° et 70 %.

Le profil de désirabilité de la teneur en aromatiques est représentée par le tracé de contour (Figure VIII.10.c). Ce dernier montre les niveaux de désirabilité de la teneur en aromatiques visualisés par différentes régions définies du plan pour les paires de variables indépendantes, où chaque région du plan représente une combinaison différente des deux variables.

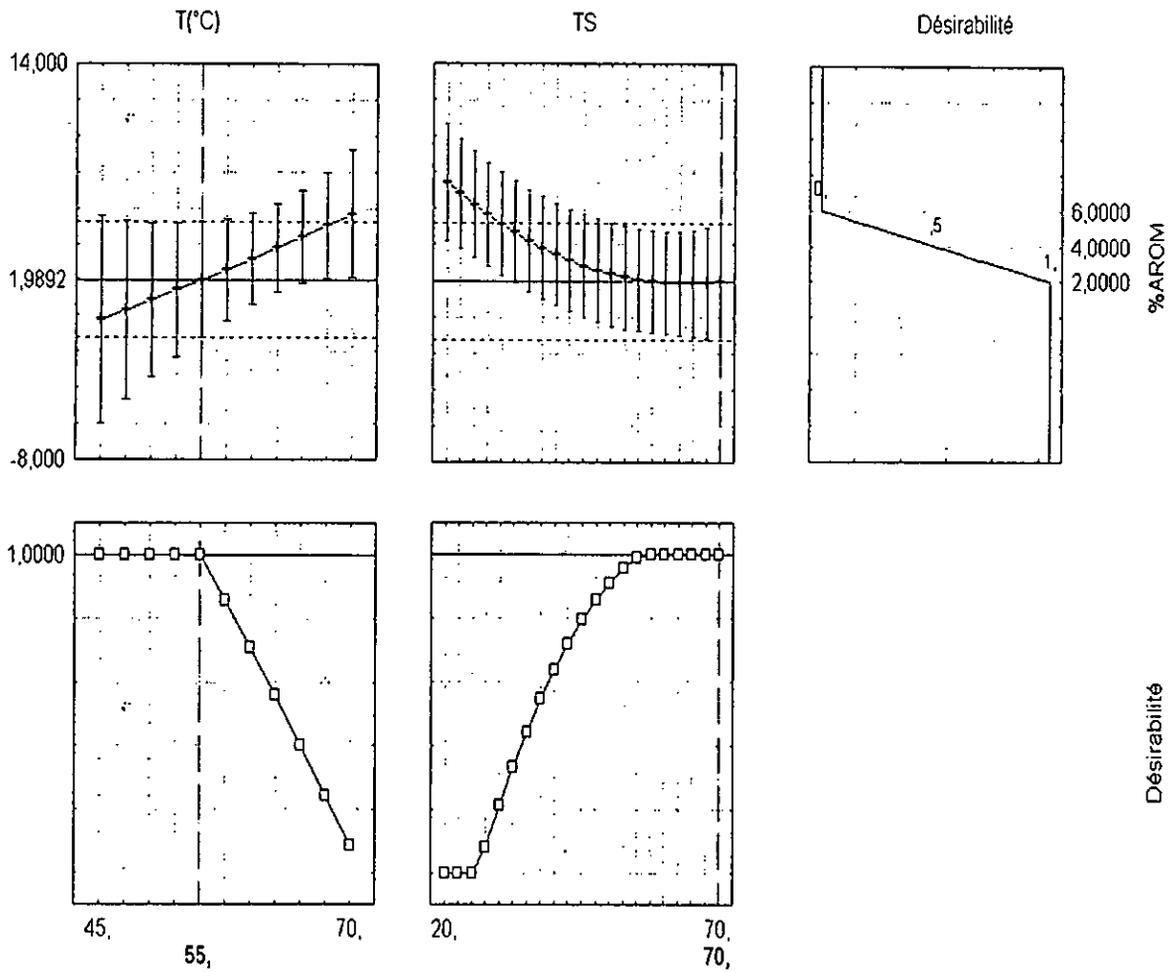


Figure VIII.10.b : profils des valeurs prévues et désirabilité optimales

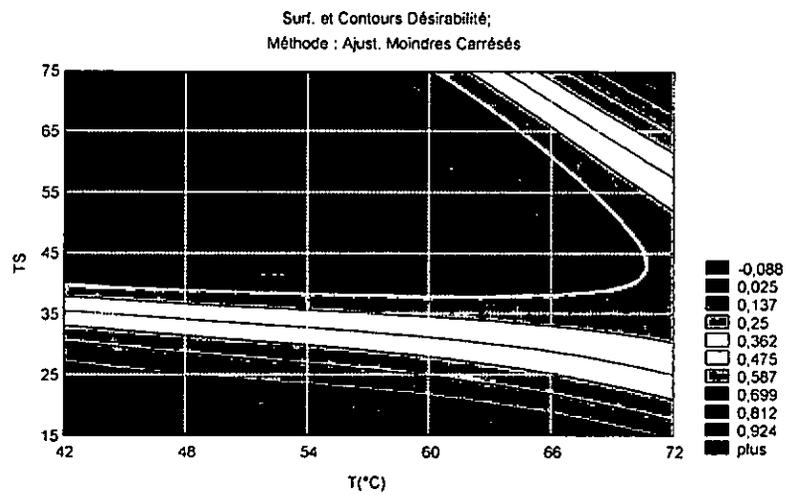


Figure VIII.10.c : Contour de désirabilité pour la teneur en aromatiques

VIII.7.4 Optimisation de l'ensemble des réponses

□ Pour des valeurs moyennes des facteurs

La valeur de désirabilité globale de 0.4749 montrée par les profils de désirabilité (figure VIII.11.a) indique que les valeurs moyennes des facteurs ne donnent pas des caractéristiques très désirables, conduisant à une qualité meilleure de raffinat, mais approche de la désirabilité intermédiaire.

Tableau VIII.13 : Réponses et désirabilité prévues pour des valeurs moyennes des facteurs.

Niveau : T(C°)		Niveau : TS	
57,5		45	
Réponses	Prévues	I.Confiance -95%	I.Confiance +95%
Densité	0,83735	0,829381	0,845319
PA	83,1	81,07274	85,12726
%AROM	2,925	0,032351	5,817649
IC	59	57,82965	60,18035
Désirabilité prévue = 0,474902			

□ Conditions optimales

Les résultats affichés dans le graphique composé des profils de réponse (Figure VIII.11.b) montre que la désirabilité s'améliore en sélectionnant les facteurs aux niveaux autres que leurs moyennes. La valeur de désirabilité globale est égale à 0.687429 avec les réglages de niveau de T de 55 °C et de TS de 69,9. Ces deux dernières valeurs représentent les valeurs optimales des facteurs.

Tableau VIII.14 : Réponses et désirabilité prévues pour les valeurs optimales des facteurs.

Niveau : T(C°)		Niveau : TS	
55,04772		69,99853	
Réponses	Prévues	I.Confiance -95%	I.Confiance +95%
Densité	0,833111	0,824232	0,841989
PA	84,14501	81,88716	86,40486
%AROM	2,000112	-1,22298	5,223206
IC	60,62391	59,31430	61,93353
Désirabilité prévue = 0,687429			

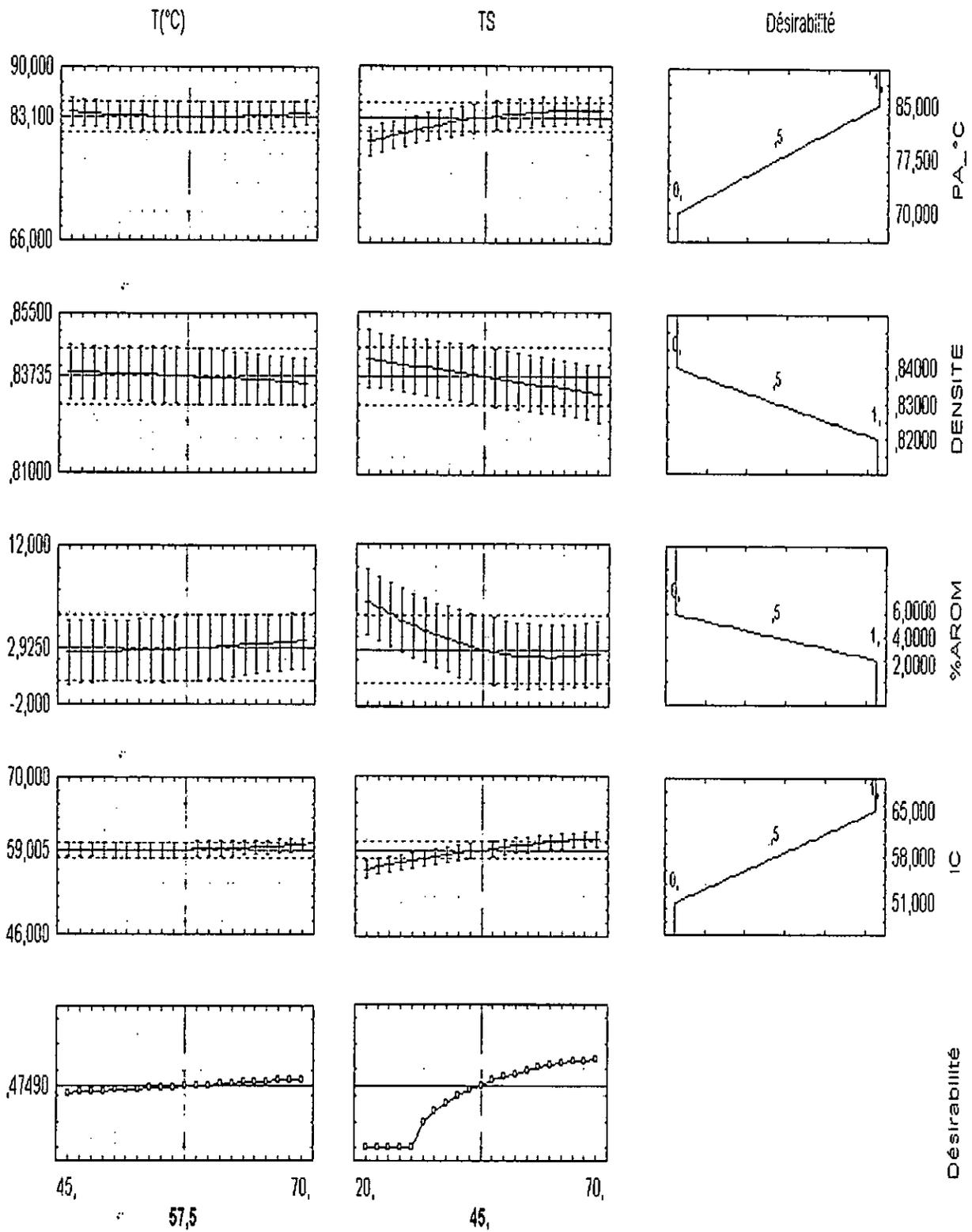


Figure VIII.11.a : profils des valeurs prévues et désirabilité pour la réponse globale

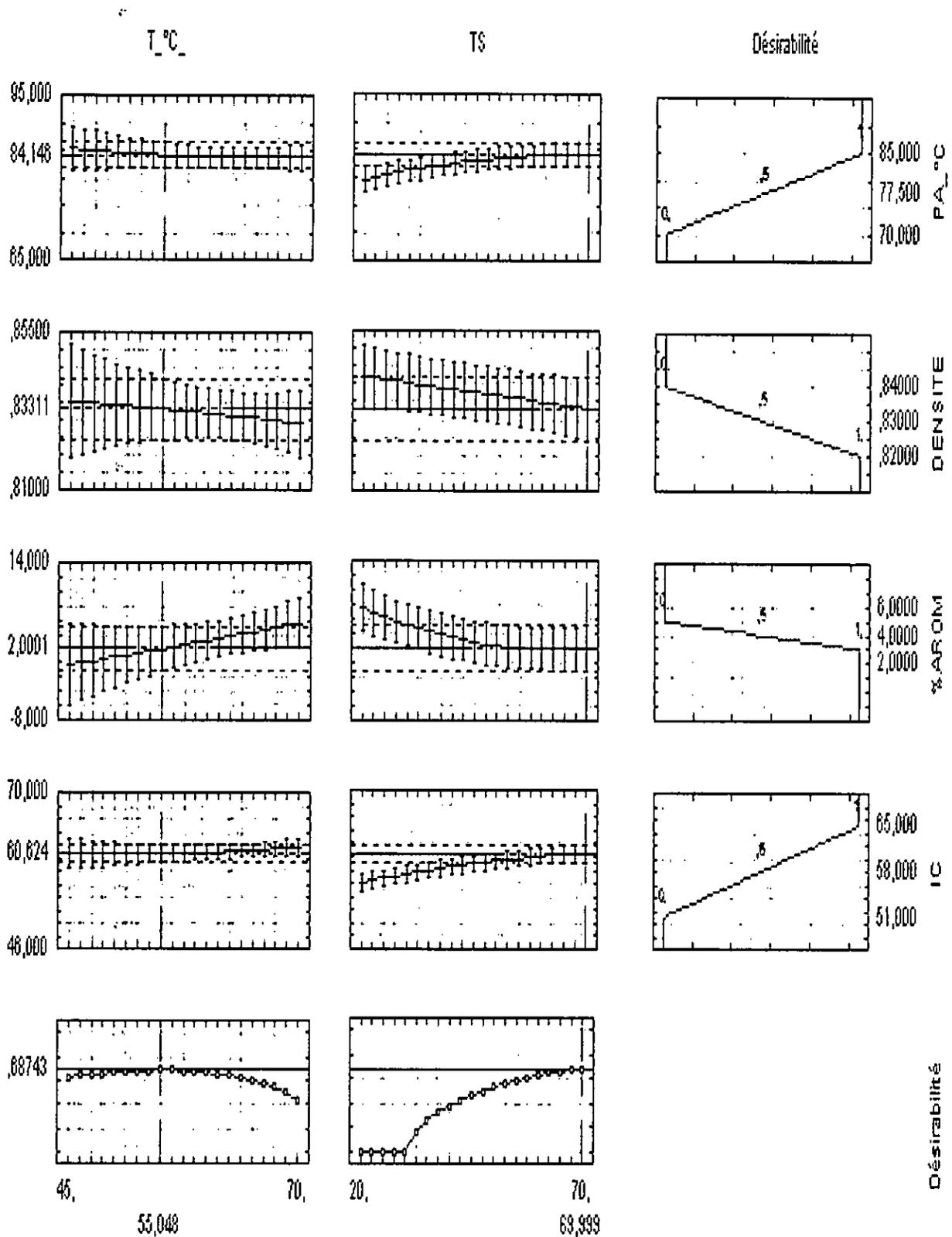


Figure VIII.11.b : profils des valeurs prévues et désirabilité optimales de la réponse globale

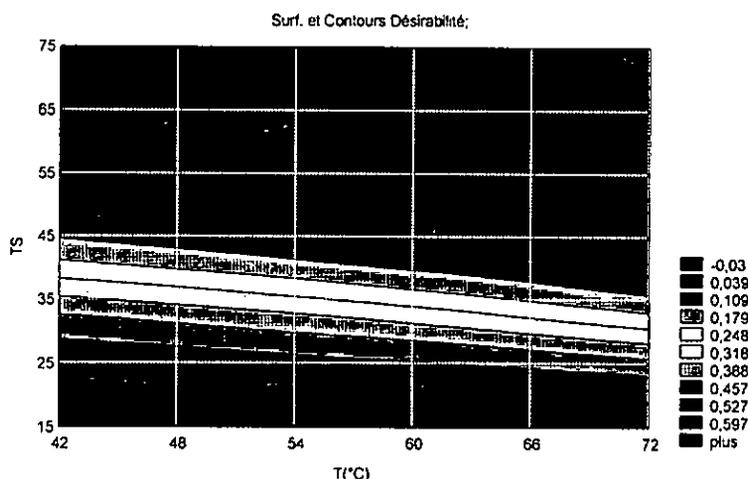


Figure 11.c : Contour de désirabilité pour la réponse globale

✍ La qualité des raffinats peut être améliorée si l'on choisit correctement les conditions opératoires d'extraction. Une désirabilité supérieure dans ce cas peut être atteinte. Les deux cas d'optimisations amènent presque à des valeurs indépendantes optimales égales ($T=55\text{ C}^\circ$ et $TS=69.9\%$). Ces valeurs conduisent certes à une qualité de raffinat optimale mais, d'autre côté, elles représentent un inconvénient quant à la quantité élevée de solvant utilisée, ce qui n'est pas souhaitable dans les procédés d'extraction de point de vue économique.

VIII.8 Conclusion

L'étude de l'extraction des aromatiques par solvant (NMP), par la stratégie des plans d'expériences, illustre la démarche séquentielle permettant d'établir les modèles mathématiques servant à prédire chacune des réponses étudiées à l'intérieur du domaine d'étude, avec un minimum d'essais.

Les modèles rendent compte de l'influence des conditions opératoires sur l'évolution des propriétés des raffinats, dans un domaine de fonctionnement couvrant les conditions industrielles classiques. Ils ont été identifiés avec une bonne précision sur des données expérimentales obtenues sur un pilote de laboratoire et issues d'un plan d'expériences.

La qualité des modèles élaborés, a été appréciée et évaluée par le recours à l'analyse de la variance et aux tests statistiques.

Ces modèles donnent une idée générale sur la forme de la surface de réponse et nous a permis de déceler les zones du domaine d'étude qui sont intéressantes.

Un outil performant d'optimisation des conditions opératoires a été développé pour répondre à un profil cible. Les deux profils recherchés dans cette étude sont :

1. Une teneur en aromatiques la plus faible possible, et ceci en vue d'utiliser le gazole désaromatisé comme huile de base dans la formulation des boues de forages.
2. Un ensemble de propriétés (Densité, Point d'Aniline, Indice de Cétane et Teneur en Aromatiques) permettant l'obtention d'une qualité de gazole amélioré en vue de l'utiliser comme carburant dans les moteurs Diesel.

Les résultats obtenus nous ont permis de confirmer l'aptitude du solvant utilisé (NMP) à extraire une partie des composés aromatiques du gazole, cela est montré par l'augmentation notable du Point d'Aniline, mais nous remarquons que ce dernier a un faible pouvoir solvant du fait qu'il contient des trace d'eau empêchant les composé aromatiques de s'associer avec le solvant.

D'autre part nous avons pu obtenir une désirabilité de faible teneur en aromatiques de l'ordre de 2 % (n.d.PA) dans le cadre du plan composite centré.

CONCLUSION GENERALE

« si je me trompe, je suis. Car certes celui
qui n'est pas, ne peut pas se tromper ; et
j'existe par le fait même que je me
trompe »

Saint Augustin.

Conclusion générale

Convaincus de la nécessité vitale de préserver l'environnement, la prévention dans ces cas est en fait essentiellement technique. Mais il ne s'agit pas seulement de préserver la qualité de l'air, pour laquelle le transport est complètement concerné, mais aussi de préserver notre milieu de vie. Cette étude que nous avons menée et qui s'inscrit dans le cadre des activités du *Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles*, constitue sans nul doute, une contribution au vaste programme de l'amélioration de la qualité du gazole qui présente un souci primaire aussi bien aux industries automobiles que l'industrie des boues de forage.

Ce travail a porté sur l'étude d'une coupe gazole produite à la raffinerie de Hassi-Messaoud et la réduction des composés aromatiques qu'elle contient. L'objectif a été de proposer une méthodologie permettant d'extraire à une teneur donnée de ces composés considérés nocifs à la fois pour l'environnement (écosystème) et la santé humaine, et pour certaines pièces de caoutchouc constituant les joints des équipements critiques de contrôle d'éruption dans les installations de forage.

La qualité du gazole est définie par certaines caractéristiques qui font l'objet d'un large consensus entre l'industrie automobile et les organismes internationale de protection de l'environnement d'ou la parution des nouvelles spécifications de plus en plus sévères pour ce produit. Parmi ces caractéristiques on cite notamment, la teneur en aromatiques. Ces composés ont un effet négatif sur la stabilité de la rhéologie de la boue de forage à base de gazole dans les conditions sévères de pression et de température de puits et sur la résistance des joints de caoutchouc des BOP's, alors qu'une teneur élevée est défavorable.

Dans cette étude nous avons pu analyser et caractériser le gazole – mélange de Hassi-messaoud. La caractéristique importante, à savoir la composition chimique de la coupe a été déterminé à la fois par des méthodes expérimentales et des méthodes empiriques. La différence des résultats obtenus par ces méthodes est dus principalement aux limites des méthodes empiriques.

Les caractéristiques physico-chimiques du gazole a été comparées à celles des spécifications. Cette comparaison nous a permis de conclure que le gazole produit au niveau de la raffinerie de HMD ne répond pas à certaines spécifications européennes, notamment, en ce qui concerne la teneur en soufre qui dépasse 50 ppm, la teneur en aromatiques (mono et Poly) élevée > 15 % et une T95 % > 360 C°.

Le fractionnement de la coupe gazole par la distillation TBP en fractions de 10% en volume, nous a permis d'étudier la répartition des composés aromatiques dans la coupe et ceci par la détermination de la composition chimique de chaque fraction par les méthodes empiriques. Une distribution non uniforme le long de l'intervalle de distillation a été mise en évidence.

Une concentration relativement élevée de ces composés a été observée dans l'intervalle de distillation 234 à 307 C°.

La désaromatisation du gazole a été réalisée à l'échelle laboratoire par un procédé d'*extraction liquide-liquide* en utilisation le *N-méthylpyrrolidone* comme solvant d'extraction vue son affinité vis-à-vis les composés aromatiques. La stratégie des plans d'expériences, spécialement le *plan composite centré à deux facteurs* a été utilisée. Cette stratégie expérimentale nous a permis au moyen du logiciel *Statistica®* d'analyser simultanément l'effet des *conditions opératoire* (Taux de solvant et Température) sur les *réponses* (*Teneur en aromatiques, la Densité, Point d'aniline et Indice de cétane*) de l'extraction et l'élaboration des modèles permettant de décrire l'évolution des propriétés d'extraction. Ceci afin de prédire la sensibilité des composés aromatiques aux variations des conditions opératoires, dans un domaine de fonctionnement couvrant les conditions industrielles classique.

Lors de cette étude, nous avons mis au point une méthode d'analyse et d'optimisation des conditions opératoires par rapport aux réponses de l'extraction, défini en termes de profils cibles. Nous avons abouti ainsi à un outil proposant une solution optimale, orientée vers la pratique industrielle.

Ces étapes successive de l'étude nous a permis d'aboutir à une réduction notable de la teneur en aromatiques de l'ordre de 2 %.

En fin, ce travail offre des perspectives de recherche intéressantes. Il est naturellement perfectible aussi bien en expériences qu'en modélisation. Il serait judicieux de poursuivre les mesures dans cette voie et de l'élargir à d'autres coupes gazoles produites dans les différentes raffineries du pays. De plus, l'étude des paramètres d'extraction et l'utilisation d'autres solvants pur ou mélange de solvants s'avère être nécessaire afin de sélectionner le meilleur solvant conduisant à un meilleur compromis. Cet investissement peut être consenti devant l'apport économique attendu.

□ La Méthode d'Analyse S.A.R.A

Cette technique est pratiquée sur un appareil spécifique (IATROSCANMIGS) (TLC/FID), dans cet appareil les plaques en verres sont remplacées par de chromarodes recouvertes par une couche mince de gel de silice SiO_2 qui a été activée à 110°C pendant plusieurs heures (minimum 12 heures).

La détection se fait grâce à un détecteur à ionisation de flamme (FID), l'extrait de la matière organique ou l'huile sont solubilisés dans un solvant de dichlorométhane.

Pour avoir une meilleure séparation des différentes fractions (hydrocarbures Saturés, Aromatiques, Résines et Asphaltènes), on doit suivre les étapes suivantes :

- Saturation des tiges dans une cuvette contenant un mélange de 35% d'acide sulfurique (l'acide sulfurique concentré est un agent d'hydratation efficace, il fixe l'humidité des composés) et 65% d'eau distillée pendant 10 minutes.
- Elution des hydrocarbures saturés dans une cuvette contenant 50ml de n-hexane, on laisse migrer jusqu'à une hauteur de 9 cm pendant 15 minutes.
- Les hydrocarbures aromatiques sont élués ensuite dans une cuvette contenant 50ml d'un mélange de 20% n-hexane et 80% toluène, on laisse migrer jusqu'à une hauteur de 5 cm pendant 10 minutes.
- Les résines sont éluées ensuite dans une cuvette contenant 50 ml d'un mélange de 95% de dichlorométhane et 5% de méthanol, on laisse les composés migrer jusqu'à une hauteur de 2,5 cm pendant 10 minutes.

Remarque :

Après chaque élution, on évapore le solvant éluant dans le four et on sature le support des tiges dans la chambre d'humidité puis le support des tiges est transféré dans l'appareil où les différentes fractions sont brûlées et détectées à l'aide d'un détecteur à ionisation de flamme FID

On obtient finalement un chromatogramme après un traitement par un logiciel informatique BOREAL qui permet l'intégration des pics et l'obtention des % massiques des familles d'hydrocarbures S.A.R.A (Saturés, Aromatiques, Résines, Asphaltènes).

□ La méthode d'Analyse UV-visible

Utilisation de la spectrométrie dans l'ultraviolet pour la répartition en familles d'hydrocarbures.

Un spectromètre est constitué d'une source continue émettant dans l'ultraviolet, généralement une lampe à deutérium. Ce rayonnement polychromatique est analysé par un monochromateur (prisme, réseau). La rotation de ce dernier fait défiler les longueurs d'onde sur l'échantillon puis, après passage des fentes destinées à jouer sur la résolution, le rayonnement atteint le détecteur (cellule de sulfure de plomb par exemple).

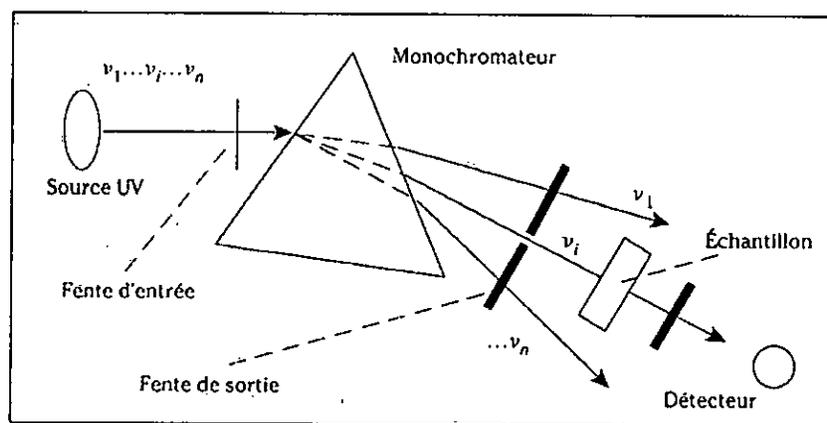


Figure A1.1 : Schéma de la spectrométrie dans l'ultraviolet.

Les molécules rencontrées dans les produits pétroliers et donnant lieu à absorption dans l'U.V. sont avant tout les hydrocarbures aromatiques et à un degré moindre les dioléfines conjuguées et les oléfines. Les hydrocarbures saturés, alcanes ou naphènes, ne donnent aucun signal aux longueurs d'ondes supérieures à 180nm. Cette particularité, qui peut sembler restrictive, est en fait un avantage car la connaissance de la teneur en hydrocarbures aromatiques est très souvent recherchée au cours du raffinage.

L'intérêt de l'absorption U.V. tient également au fait que pour les hydrocarbures aromatiques, la condensation des noyaux provoque un déplacement de l'absorption vers les grandes longueurs d'onde, ainsi que des variations importantes des coefficients de sensibilité (appelés coefficient d'extinction ou absorptivité).

Cette caractéristique est utilisée pour doser les hydrocarbures aromatiques dans une coupe gasoil. C'est ainsi que Burdett (1955) a développé une méthode donnant les concentrations en mono, di et polyaromatiques dans les gasoils à partir des absorbances mesurées à 190, 230 et 260nm (La connaissance de la masse moléculaire moyenne dans le même temps permet de passer des % molaires au % poids).

La spécificité de l'absorption U.V. pour certaines structures, alliée à la grande sensibilité de la méthode, permet le dosage de traces (de l'ordre de la ppm) de molécules absorbantes dans un milieu à l'U.V. (benzène dans du cyclohexane par exemple).

□ Analyse Chromatographique

La chromatographie en phase gazeuse est une méthode physico-chimique de séparation. Elle utilise comme l'indique son nom, une phase mobile gazeuse qui est l'hélium. Ce gaz vecteur est injecté à une pression de 22,8 Psi.

Les échanges ont lieu entre ce gaz et un solide immobile qui n'a le plus souvent qu'autre rôle que de servir de support à un liquide qui l'imprègne et constitue la véritable phase fixe ou bien la phase stationnaire.

Le chromatographe utilisé est de type HP-6890, il est composé d'un injecteur automatique, d'un détecteur à ionisation de flamme FID et d'un four permettant d'effectuer les analyses en isotherme ou en programmation de température et d'une colonne capillaire en silice fondue se présentant comme un tube de faible section enroulé sur lui même, de 50 m de longueur et 0.32

mm de diamètre intérieur, elle renferme une phase stationnaire de type HP-5 (méthylphénylsilicone 5% de phényl) dont l'épaisseur du film est de 0.25 micromètre.

Une programmation de température est utilisée pour permettre une meilleure séparation :

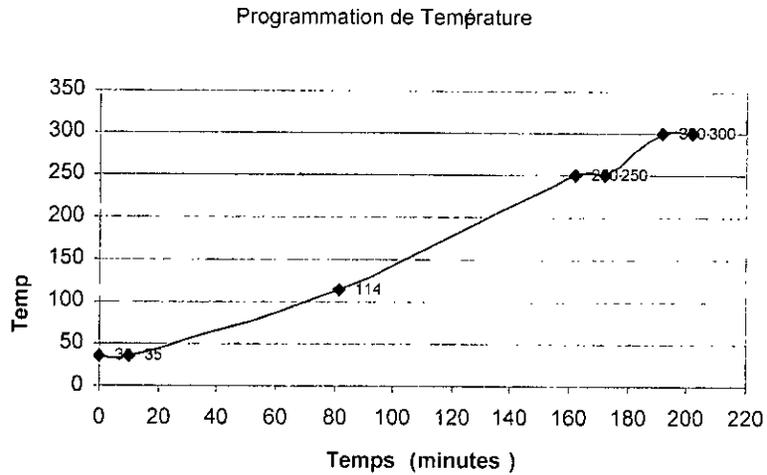


Figure A1.2 : Programme de température de CPG

Enfin, un logiciel est utilisé permettant l'intégration des pics donnés par le chromatogramme et donnant ainsi les résultats de %pourcentages en poids des constituants des mélanges à analyser.

□ Les méthodes empiriques pour le calcul de la composition chimique d'une fraction pétrolière :

1. Méthode n.d.PA

Cette méthode est basée sur la mesure de l'indice de réfraction à 20°C n_{20} , de la densité à la même température d_{20} et du point d'aniline P.A en °C. Le calcul de la composition se fait en utilisant les formules suivantes (CHITOUR, 1999) :

$$\begin{aligned} \%C_A &= 1039,4 n_{20} - 470,4 d_{20} - 0,315 P.A - 1094,3 \\ \%C_N &= -1573,3 n_{20} - 840,15 d_{20} - 0,4619 P.A + 1662,2 \\ \%C_P &= 100 - (\%C_A + \%C_N) \end{aligned}$$

2. Méthode n.d.M à 20°C

Cette méthode empirique a été proposée en 1954. Pour déterminer la composition d'un groupe structural d'un produit pétrolier, il est nécessaire de connaître son indice de réfraction n (à 0,0001), sa densité d (à 0,0001) et sa masse moléculaire M (à 3%) et éventuellement le pourcentage en soufre quand ($\%S > 0,02$) (CHITOUR, 1999).

La méthode nécessite les calculs suivants :

$$V = 2,51 * (n - 1,4750) - (d - 0,8510)$$

$$W = (d - 0,8510) - 1,11 * (n - 1,4750)$$

V > 0	$\%C_A = 430V + 3660/M$
	$R_A = 0,44 + 0,055MV$
V < 0	$\%C_A = 670V + 3660/M$
	$R_A = 0,44 + 0,080MV$
W > 0	$\%C_R = 820W - 3S + 10000/M$
	$R_T = 1,33 + 0,146M(W - 0,005S)$
W < 0	$\%C_R = 1440W - 3S + 10600/M$
	$R_T = 1,33 + 0,180M(W - 0,005S)$

$$\%C_N = \%C_R - \%C_A$$

$$\%C_p = 100 - \%C_R$$

$$R_N = R_T - R_A$$

$\%C_A$: pourcent poids de carbone aromatique

$\%C_N$: pourcent poids de carbone naphténiq

$\%C_P$: pourcent poids de carbone paraffinique

$\%C_R$: pourcent poids de carbone en cycles

R_A : nombre de cycles aromatiques dans une molécule moyenne.

R_N : nombre de cycles naphténiq

R_T : nombre de cycles total dans une molécule moyenne.

S : pourcent poids de soufre

N-Méthyl-2-pyrrolidone

❖ Caractéristiques du Solvant

□ Utilisation

- Intermédiaire de synthèse.
- Solvant d'extraction dans l'industrie pétrolière.
- Solvant de nombreux polymères.
- Fabrication de vernis, peintures, décapants, etc.

□ Propriétés physiques

La *N*-méthyl-2-pyrrolidone se présente sous la forme d'un liquide incolore hygroscopique, ayant une légère odeur d'amine. Elle est complètement miscible avec l'eau et la plupart des solvants organiques tels que alcools, cétones, oxyde de diéthyle, acétate d'éthyle, *hydrocarbures aromatiques*. Elle est modérément soluble dans les hydrocarbures aliphatiques et dissout un grand nombre de composés minéraux ou organiques.

Ses principales caractéristiques physiques sont les suivantes :

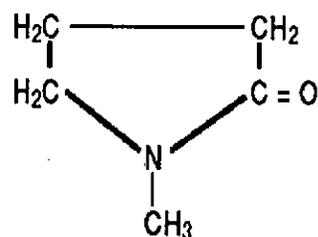


Tableau VIII.0: Caractéristiques physiques du NMP.

Masse molaire	99,15
Point de fusion	- 23,5 °C
Point d'ébullition	203 °C à la pression atmosphérique
Densité (D25)	1,028
Densité de vapeur (air = 1)	
Tensions de vapeur :	
à 4 °C	0,133 kPa
à 80 °C	1,27 kPa
à 150 °C	2 kPa
Point d'éclair	91 °C
Limites d'explosivité en volume % dans l'air :	
limite inférieure :	1,3
limite supérieure :	9,5
Température d'auto-inflammation	270 °C

□ Propriétés chimiques

La *N*-méthyl-2-pyrrolidone est stable jusqu'à 315 °C sous atmosphère inerte. A partir de 200 °C, elle se jaune sans toutefois qu'une modification du produit soit détectable analytiquement.

Exposée à l'air, la *N*-méthyl-2-pyrrolidone s'oxyde lentement avec formation d'hydroperoxydes. La lumière accélère la réaction.

La décomposition thermique de la *N*-méthyl-2-pyrrolidone conduit à la formation de gaz toxiques, notamment des oxydes d'azote et de l'oxyde de carbone.

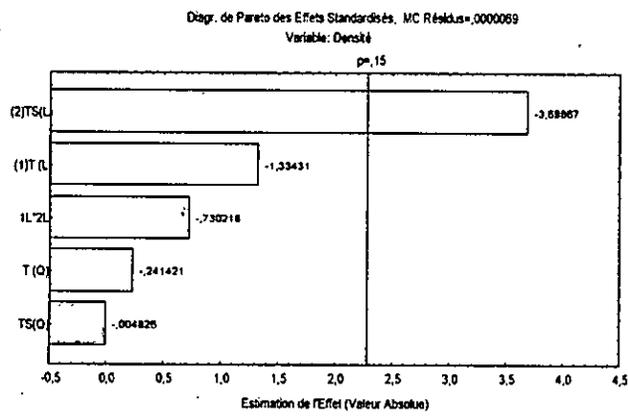
Les solutions aqueuses de *N*-méthyl-2-pyrrolidone sont neutres ou légèrement basiques. Elles sont très stables. Les acides et les bases fortes hydrolysent la *N*-méthyl-2-pyrrolidone en acide 4-méthylaminobutyrique.

La *N*-méthyl-2-pyrrolidone n'attaque pas les métaux usuels mais dissout ou ramollit de nombreux caoutchoucs ou matières plastiques.

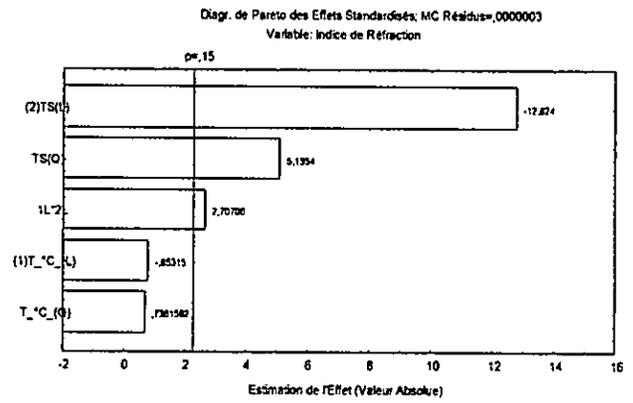
□ Méthodes de détection et de détermination dans l'air

Prélèvement sur support poreux suivi d'une analyse par l'une des méthodes suivantes :

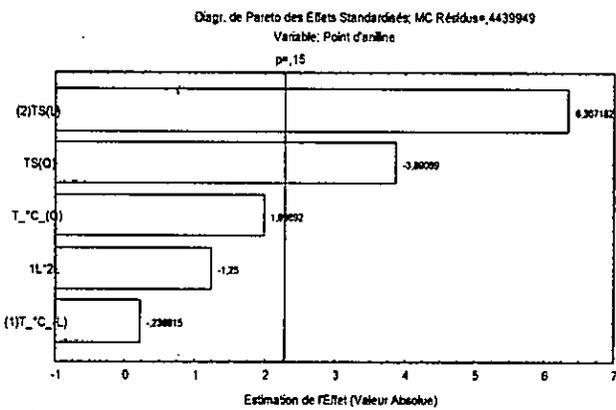
- Chromatographie en phase gazeuse.
- Chromatographie en phase liquide à haute performance.
- Spectrophotométrie UV.



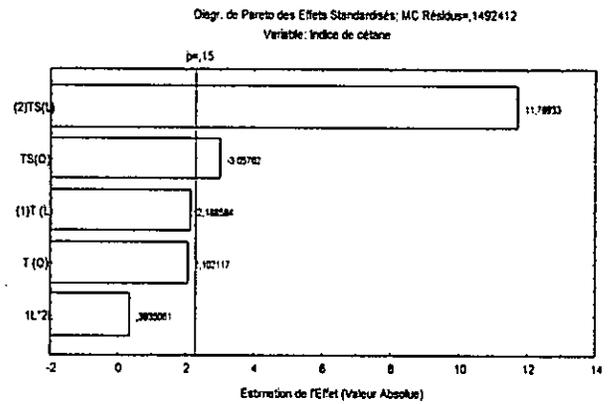
(a). la Densité.



(b). Indice de Réfraction.

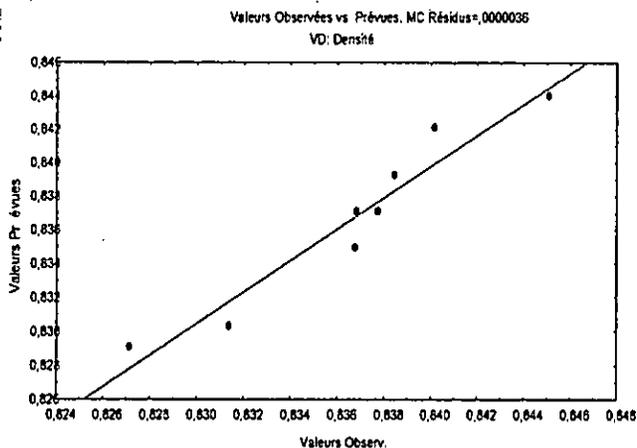


(c). Point d'Aniline.

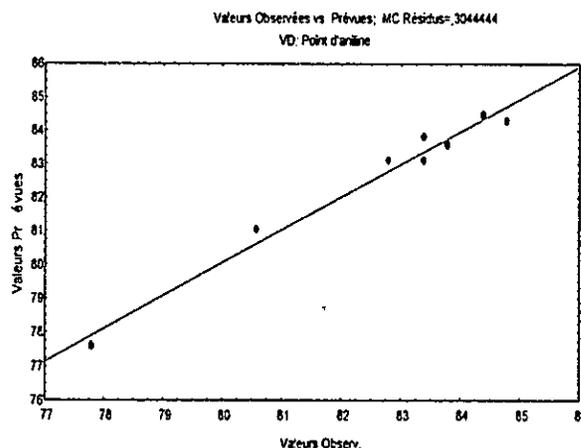


(d). Indice de Cétane.

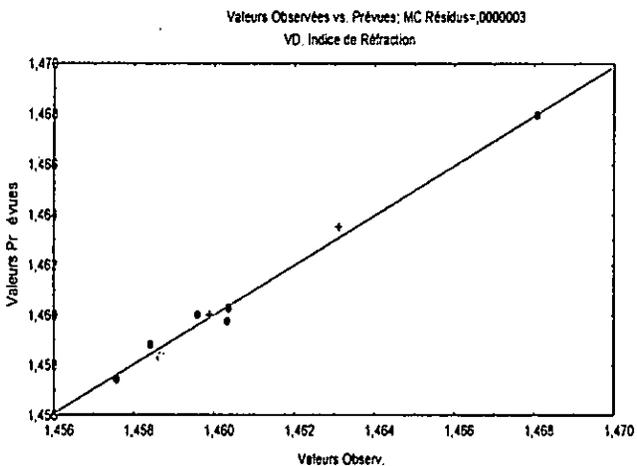
Figure AIV.1 : Diagramme de Pareto pour les différentes Variables Dépendantes (seuil $\alpha = 0,15$)



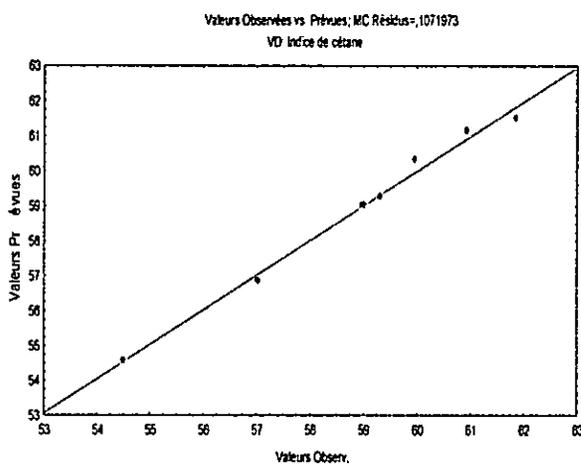
(a). la Densité.



(b). Point d'Aniline.

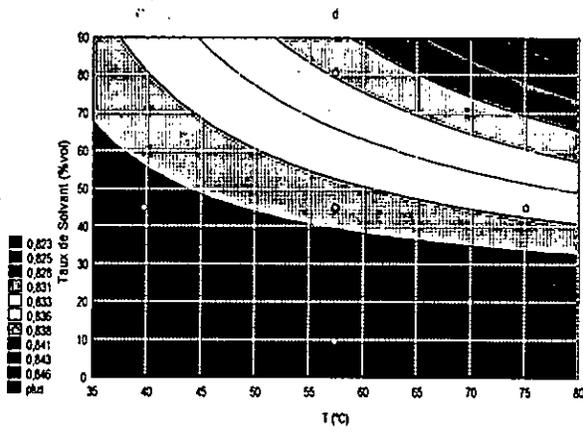


(c). Indice de Réfraction.

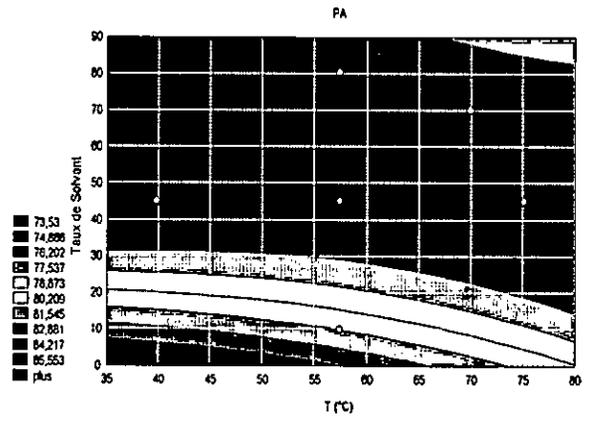


(d). Indice de Cétane.

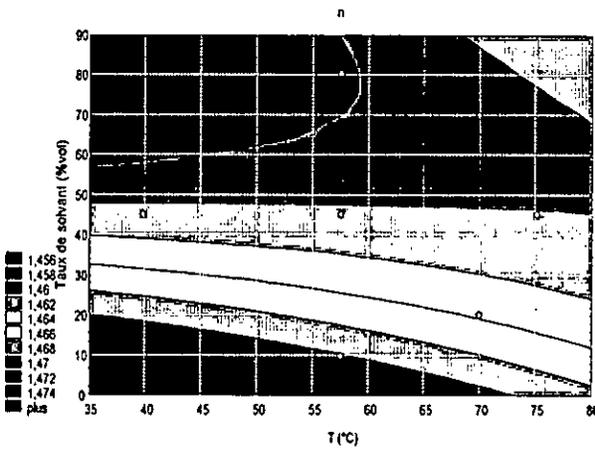
Figure AIV.2: Tracés des valeurs prévues du modèle en fonction des valeurs Observées pour les différentes Variables Dépendantes



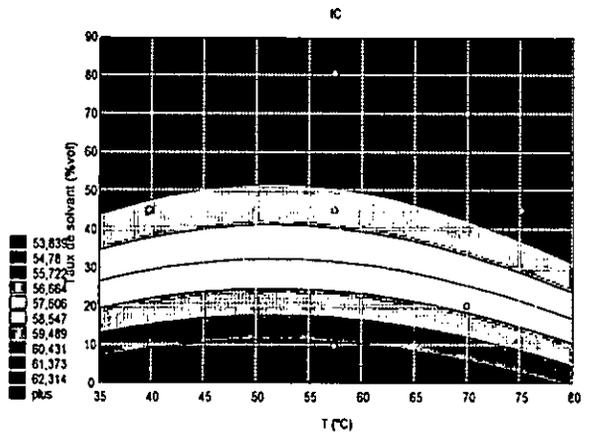
(a). la Densité.



(b). Point d'Aniline



(c). Indice de Réfraction



(d). Indice de Cétane

Figure AIV.3: Tracés des Contours d'aire du modèle ajusté pour les différentes Variables Dépendantes

- Les résultats statistiques de la modélisation mathématiques
 - Densité :

Tableau AV.1 : Coefficients des paramètres du modèle (Densité)

	Coeff.	Err-Type Coeff.	Lim.Conf -95%	Lim.Conf 95%
Moy/Ord.Orig	0,83712	0,00070	0,83519	0,83906
(2) TS (L)	-0,00484	0,00094	-0,00746	-0,00223
1L * 2L	-0,00166	0,00163	-0,00619	0,00288
(1) TS (L)	-0,00154	0,00080	-0,00377	0,00069

Tableau AV.2 : Estimations des effets (Densité)

	Effet	Err-Type	T(2)	P	Lim.Conf -95%	Lim.Conf 95%
Moy/Ord.Orig	0,83712	0,00070	1202,24780	0,00000	0,83519	0,83906
(2) TS (L)	-0,00969	0,00189	-5,13759	0,00660	-0,01492	-0,00445
1L * 2L	-0,00331	0,00327	-1,01430	0,36780	-0,01238	0,00576
(1) TS (L)	-0,00308	0,00161	-1,91746	0,12764	-0,00755	0,00138

Tableau AV.3 : Analyse de variance et tests statistiques (Densité)

Fact	Somme des Carrés	dl	Carrés moyens	F	P
Manque d'ajustement	0,000014	3	0,000005	11,3718	0,213839
Erreur Pure	0,00000	1	0,00000		
Résidus	0,000014	4	0,00004		
R ²	0,93084				
R ² ajusté	0,87897				

- Point d'Aniline :

Tableau AV.4 : Coefficients des paramètres du modèle (Point d'aniline)

	Coeff.	Err-Type Coeff.	Lim.Conf -95%	Lim.Conf 95%
Moy/Ord.Orig	83,10000	0,39016	81,85835	84,34165
T (Q)	0,63333	0,26414	-0,20727	1,47394
(2) TS (L)	2,12132	0,27588	1,24334	2,99930
TS (Q)	-1,26667	0,26414	-2,10727	-0,42606
1L * 2L	-0,72132	0,47784	-2,24203	0,79939

Tableau AV.5 : Estimations des effets (Point d'aniline)

	Effet	Err-Type	T(2)	P	Lim.Conf -95%	Lim.Conf 95%
Moy/Ord.Orig	83,10000	0,39016	212,99136	0,00000	81,85835	84,34165
T (Q)	1,26667	0,52827	2,39774	0,09607	-0,41454	2,94787
(2) TS (L)	4,24264	0,55176	7,68922	0,00457	2,48668	5,99860
TS (Q)	-2,53333	0,52827	-4,79549	0,01725	-4,21454	-0,85213
1L * 2L	-1,44264	0,95568	-1,50954	0,22831	-4,48406	1,59877

Tableau AV.6 : Analyse de variance et tests statistiques (Point d'aniline)

Fact	Somme des Carrés	dl	Carrés moyens	F	P
Manque d'ajustement	0,73333	2	0,36667	2,0370	0,44394
Erreur Pure	0,18000	1	0,18000		
Résidus	0,91333	3	0,30444		
R ²	0,97589				
R ² ajusté	0,94373				

1. Les additifs de la boue de forage à base d'huile

Les éléments constitutifs d'une boue à l'huile sont :

- **Agents viscosifiants** : Ces agents sont utilisés pour contrôler la viscosité et la filtration de la boue, comme : l'acide naphthénique, argile organophile et silicate de soude.
- **Agents émulsifiants et stabilisants** : Ces produits sont utilisés pour favoriser la formation et la stabilité d'une émulsion eau/huile.
- **Agents fluidifiants** : Ces agents sont utilisés pour réduire la viscosité de la boue (acide gras à longue chaîne, bases azotées à longs radicaux).
- **Agents neutralisants** : Les agents les plus employés dans ce but sont la chaux, ainsi que le sel qui joue aussi un rôle très important, car l'eau salée s'émulsionne mieux que l'eau douce.
- **Agents alourdissant** : Le forage des puits nécessite une certaine pression pour avancer à travers les terrains, les agents alourdissant sont ajoutés au fluide de forage à cet effet. Parmi les agents les plus utilisés :
 - La barytine.
 - Le carbonate de calcium.
 - La dolomie.
- **Agents réducteurs de filtrat** : Ces produits sont utilisés pour réduire la phase continue de la boue lors du phénomène de filtration. Les polymères sont largement utilisées en tant que produits réducteurs de filtrats pour les boues à base d'eau et de nature asphaltique et ligneux pour les boues à base d'huile.

2. Caractéristiques des boues de forage

2.1 Caractéristiques rhéologiques

➤ Définition de la rhéologie

Elle étudie les déformations, et l'écoulement de la matière sous l'effet d'une contrainte. Une force appliquée à un corps lui fait subir une déformation, qui se traduit par l'écoulement du fluide.

La rhéologie intervient dans les opérations de forage sur :

1. Les pertes de charges.
2. La tenue des parois du puits.
3. L'avancement d'outil au cours du forage.
4. La remontée des déblais, et le nettoyage du puits.

L'étude de la rhéologie d'une boue de forage est caractérisée par les paramètres suivants :

□ Viscosités

Les viscosités doivent être ajustées pour aider à soutenir la paroi, éviter les éboulements, les pertes de boues, le gonflement des argiles, et tenir en suspension les déblais. La viscosité est mesurée à l'aide de viscosimètre de Fann, qui permet de déterminer le rhéogramme du fluide de forage, c'est à dire la loi d'écoulement qui est représentée par la fonction $t = f(\gamma)$

t : la tension de cisaillement

γ : taux de cisaillement

Le principe de viscosimètre est le suivant : c'est un appareil à cylindres coaxiaux où l'échantillon de boue à mesurer remplit l'annulaire entre les deux cylindres. Le cylindre extérieur (rotor) peut tourner aux vitesses de : 3, 6, 100, 200, 300, 600 tr/mn. Pour chaque vitesse on lit le couple transmis par le fluide sur le cylindre intérieur (stator). Ces six points de mesure permettent de tracer le rhéogramme.

• Viscosité apparente (Va)

C'est la viscosité dynamique qu'aurait le fluide non-newtonien s'il était considéré comme newtonien dans les mêmes conditions d'écoulement. Elle est déterminée par la formule suivante :

$$V_a = L_{600} / 2$$

- **Viscosité plastique (VP)**

C'est une résistance à l'écoulement, elle est provoquée par les frottements inter particules, elle est liée à :

- La concentration des solides.
- La viscosité de la phase liquide.
- La taille et la forme des solides.

La viscosité plastique est déterminée par la formule suivante :

$$V_p = L_{600} - L_{300}$$

- **Gel 0 et Gel 10**

- **Définition du gel (Résistance du gel)**

C'est la contrainte minimale qui provoque le début d'écoulement d'un fluide plastique, elle est appréciée au viscosimètre Fann par la tension de cisaillement correspondant à une rotation très lente du rotor à une vitesse de 3tr/min.

- **Gel 0** : Représente la résistance du gel aussitôt après agitation de la boue.
- **Gel 10** : Représente la résistance du gel après une agitation et un repos de la boue de 10 mn.

Il faut que le gel soit suffisant pour tenir en suspension les déblais, empêcher leur décantation, et le coincement des tiges qui pourraient en résulter en cas d'arrêt de circulation.

- **Yield value (YV) ou le seuil d'écoulement**

Elle est due surtout aux interactions physiques ou, chimiques existantes entre les particules en suspension. Un traitement chimique approprié, en agissant sur les charges des particules, peut avoir un effet extrêmement sensible sur la Yield Value.

La Yield Value est proportionnelle au carré de la teneur en solides, et inversement à la taille des particules.

Elle est calculée par la relation suivante : $YV = (V_a - V_p) \times 2$

- **Thixotropie**

C'est un phénomène réversible et non instantané apparaissant dans certaines suspensions colloïdales, ces suspensions se présentent, au repos, sous forme de gel qui se liquéfie par agitation et sont de nouveau régénérés par repos.

2.2 Caractéristiques physiques

- **La densité**

C'est le rapport de la masse volumique d'un corps sur la masse volumique d'un autre corps de référence où la référence est l'eau pour les liquides et l'air pour les gaz.

La masse volumique est le rapport de la masse d'une substance sur son volume, elle s'exprime en g/cm^3 ou kg/l .

- **La filtration**

La filtration du fluide de forage se produit sous l'effet de la pression différentielle lorsque le fluide se trouve en contact d'une paroi poreuse et perméable.

La pression différentielle est la différence de pression du fluide forage et la formation traversée.

On note que le filtrat API est la quantité du liquide en ml recueillie en 30 min sous une pression de 100 psi ($7 kg/cm^2$).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ALTGELT, K.H. BODUZYNSKI, M.M.**, « Composition and analysis of heavy petroleum fraction », Marcel Dekker, 1994.
- ANDERSON, CAMBIO, PRAUSNITZ, A.I.Ch.E.Journ**, 8-66-1962.
- BABUT, M., et PIGNET, C.**, « Réflexions sur la faisabilité de traitements biologiques de sols pollués au cours d'activités industrielles », Etude commanditée par l'agence de l'Eau Rhin Meuse, (1995).
- BALASTRE, M.**, « Adsorption de Polyelectrolytes dispersants: stabilisation des fluides de forage », Thèse de doctorat de l'université de FRANCHE-COMTE (France), 1999.
- BAUMARD P., BUDZINSKI H. et GARRIGUES P.**, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, sous presse (1997).
- BELAADI, S.**, « Extraction par solvant de la coupe aromatique (BTX) à partir d'une charge de platforming de la raffinerie d'Alger », PFE. ENP, (1977).
- BELL, N., CRIPPS, S.J., JACOBSEN, T.G., KJEILEN, G. and PICHEN G.B.**, Review of drill cuttings piles in the North Sea. Cordah and Rogaland Research Report for the ODCP. 90 pp., (1998).
- BOUCHEZ M, D.BLANCHET, HAESLER F et VANDECASTEELE J P.**, « Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques dans l'Environnement, Première partie, Propriétés, Origines, Devenir », Revue de l'Institut Français du Pétrole, Vol. 51, N°3, Mai-Juin (1996).
- BOURGOYNE Jr A T, MILLHEIM K.K., CHENEVERT M.E. et YOUNG Jr F.S.**, « Applied drilling engineering », SPE Textbook series, vol.2, Society of Petroleum Engineers, Richardson, TX, (1991).
- BOX, G.E.P., DRAPER, N.R.**, « Empirical Model-Building and Response Surface », John Wiley and Sons, New-York, 669 pages, 1987.
- BOYED A., WHITFILL D.L., CARTER T.S., ALLAMON J.P.**, « Low – viscosity base fluid for low – toxicity oil mud systems », 5th offshore South East Asia, 21-24 February 1984 Singapore. Conoco Inc, USA.
- BOYED A., WHITFILL D.L., CARTER T.S., ALLAMON J.P.**, « New base oil used in low – toxicity oil muds », SPE 12119, January, 1985.
- BUDZINSKI H., BAUMARD P., PAPINEAU A., WISE S. et GARRIGUES P.**, *PAC Journal*, 10, 225-232 (1996).
- BUDZINSKI H., PAPINEAU A., BAUMARD P. et GARRIGUES P. C. R.**, *Acad. Sci. Paris*, t. 321, série IIb, 69-76, (1995).
- BURKE, C.J. and VEIL, J.A.**, « Potential environmental benefits from regulatory regulations of sythetic drilling muds ». Argonne National Laboratory: Argonne, Illinois, USA. pp. 1-27, (1995).
- CHAVVEL, A. LEFEBVRE, G and CASTEX, L.**, « Procédés de pétrochimies caractéristiques techniques et économiques » Tome 1 Ed Technip, (1985).
- CHITOUR C E.**, « Raffinage, tome1, les propriétés physiques des hydrocarbures et des fractions pétrolières », Editions de l'Office des Publications Universitaires, (1999).
- CHITOUR C E.**, « Raffinage, tome3, les propriétés thermiques », Editions de l'Office des Publications Universitaires, (1999).
- COEURE, M. PILERLAS, R. FRIGNENT, G.**, « Extraction liquide-liquide », Technique de l'Ingénieur J.2550- J.2552- J.2554- J.2556- J.2558.

- DADZIE KWABENA ARKOH.**, « Etude comparative entre le Furfural et le N-méthylpyrrolidone (N.M.P) possibilité de substitution du Furfural par une fraction de condensât du gaz naturel de Hassi R'mel », PFE. INHC, (1993).
- DAVIES, J. M and KINGSTON, P.F.**, « Sources of environmental disturbance associated with offshore oil and gas developments ». pp. 417-440. In: W. J. Cairns (ed.). *North Sea Oil and the Environment - Developing Oil and Gas Resources, Environmental Impacts and Responses*. Elseviers Science Publishers Ltd: Essex, UK. (1992).
- DEAL, C.H., DEER, J.**, « Ind.Eng.Chem.Proc.Des and Devt », 3, 393, Oct (1964).
- DERRINGER, J.E., SUICH, R.**, « Simultaneous optimization of several response variables », *Journal of Quality Technology*, 12, 214-219, (1980).
- DGPE (Direction générale de la protection de l'environnement)**, Méthode d'essai biologique : essai de toxicité aiguë de sédiments chez des amphipodes marins ou estuariens, n° de rapport, SPE 1/RM/26, Environnement Canada, décembre 1992.
- DRAPER N., SCHMITT H.**, « Applied Regression Analysis », John Wiley and Sons, New York, 708 pages, (1981).
- DROESBEKE J.J, SAPORTA G.**, « Plan d'expériences. Applications à l'entreprise », Editions Technip, 509 pages, (1997).
- DUBOIS I.**, « Relation structure par rapport aux propriétés d'amidons modifiées. Application à la formulation de fluides de forage non polluants », Thèse de doctorat de l'UNIVERSITE de ROUEN (France), (1999).
- ENSPM (Ecole Nationale Supérieure du Pétrole et des Moteurs)**, Formation Industrie, Composition et propriétés des carburants automobiles, (1990).
- FAVENNEC J P.**, « Raffinage du pétrole : Exploitation et gestion de la raffinerie », Publication de l'Institut Français du Pétrole., Edition Technip, 1998.
- FRIEDHEIM J.**, (1997). Second-generation synthetic drilling fluids. SPE Distinguished Author Series, *Journal of Petroleum Technology*.
- GOUPY J.**, « Plans d'expériences », Technique de l'ingénieur, Traité Analyse Chimique et Caractérisation, P230, p. 1-20, 1992.
- GOUPY J.**, « Plans d'expérience pour surface de réponse », Ed. DUNOD, 1995.
- GUIBET J C.**, « Carburants et moteurs Technologies- Energie- Environnement, tome I », Publications de l'Institut Français du Pétrole, Editions Technip, 1997.
- GUIBET J.-C.**, « carburants liquides », Techniques de l'ingénieur, traité génie énergétique, BE 8545, (1998).
- GUIBET J.-C.**, « les Carburants », Encyclopédie Universalis, version 6, rubrique science, (2001).
- HARRIS G.**, « Toxicity results of five drilling muds and three base oils using benthic, *amphipod survival, infaunal bivalve survival, echinoid fertilization and Microtox* » Harris Industrial Testing Service Ltd., Mt. Uniacke, Nova Scotia, Canada. B0N 1Z0. For:Sable Offshore Energy Inc. juillet 1998. 11 pages. (rapport non publié), (1998).
- HEINRICH G, KASZTELAN S et KERDRAON L** (Institut Français du Pétrole), « Raffinage des gazoles : Désulfuration profonde et réduction des aromatiques par hydrotraitement », *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, Vol.49, N°5, Septembre - Octobre (1994).
- KHIRANI, S**, « *Etude Analytique d'un Gasoil* », PFE, GCH, ENP, 2002.

- KJEILEN G., AABEL J.P., and CRIPPS S.J.**, (1996). Disposal of oil-based drilling muds and cuttings: a pre-study. RF-Rogaland Research Report for the OLF. Rogaland Research, Stavanger, Norway. 25 pp.
- LAJOIE P.**, Centre de santé publique de la région de Québec, POLLUANTS VEGETALES Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), 1999.
- LOPEZ-AVILA V., YOUNG R. et BECHERT W. F.**, *Anal. Chem.*, 66, 1097 (1994)
- MARSDEN, C., MANN, S.**, « Solvents guide », 2^e Ed. Londres – Cleaver Hume Pres Ltd, (1963).
- McEIROY A., FARRINGTON J. et TEAL J. DANS.**, « Metabolism of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment », Ed. U. Varanasi, CRC Press, Inc, Boca Raton, Floride, USA, (1989).
- MELLAN, I.**, « Handbook of solvents – Pure hydrocarbon », Vol.1 New York–Reinhold Pub. Cor. (1957).
- National Energy Board** « Lignes Directrices sur le traitement des déchets Extracôtiers », Ebauche – janvier 2002 Office national de l'énergie, Canada-Newfoundland, Offshore Petroleum Board, Office Canada – Terre-Neuve, des hydrocarbures extracôtiers, Canada-Nova Scotia, Offshore Petroleum Board, Office Canada – Nouvelle-Ecosse des hydrocarbures extracôtiers.
- NELSON, W.L.**, « Petroleum refinery Engineering », Mc Graw-Hill, (1958).
- NORMAND, X.**, « Leçon sommaire sur l'industrie du raffinage du pétrole », Tome II Ed. Technip, 1956.
- PARE J. et BELANGER J.**, *Trends Anal. Chem.*, 13, 176 (1994) Smith F. et Arsenault E. *Talanta*, 43, 1207-1268 (1996).
- PERRIN, R et SCHARFF, J. P.**, « Chimie Industrielle », Ed Masson Paris, (1995).
- PRAUSNITZ, ANDERSON.**, *A.I.Ch.E.Journ.* 7-96, (1960).
- Procedure for Field Testing Oil Based Drilling Muds**, API Recommended Practice RP 13 B-2, Appendix B, American Petroleum Institute, (version modifiée ou mise à jour), (1991).
- PROKIC, R., SARVNAC, V. and RENON, H.**, *Rev. Inst.Franç.Pétrole* Vol.XXV, n^o3, mars 1970 – p. 327-334.
- RENON, PRAUSNITZ.**, *Chem.Eng.Science* 22-299, (1967).
- SCHIMMERLING, P., SISSON, J. C., ZAIDI, A.**, « Pratique des plans d'expériences », Lavoisier, Technique & Documentation, (1998).
- Service de la protection de l'environnement, région de l'Atlantique**, Laboratory Procedure for Determining the Acute Lethality of the Water Soluble fraction of Mineral oil to Rainbow Trout, Environment Canada, juin (1985).
- SIDOROV, N** « Forage et exploitation des puits de pétrole et de gaz », Edition Mir, Moscou.1965.
- SUCHANEK, A.J.**, « *Reduction of Aromatics in Diesel Fuel* », Annual Meeting, NPRA, March 25-27, 1990.
- TOMASSONE, R., AUDRAN, S., LESQUOY de TURCHEIM, E., MILLER, C.**, « La régression. Nouveaux regards sur une ancienne méthode statistique », 2^e édition, Inra et Masson, Paris, 1992.

TRYBAL, E.R., « Liquid extraction », 2e Ed, Mc Graw-Hill, (1963).

VERNIER, P., « application de la chromatographie gaz-liquide à l'étude thermodynamique de la sélectivité des mélanges de solvants », Thèse, Univ. Californ. Berkeley, déc. (1967).

WAUQUIER J P., « Raffinage pétrole : Produits pétroliers, Schémas de fabrication », Publications de l'Institut Français du Pétrole, Edition Technip, 1994.

WAUQUIER, J.P., « Le raffinage de pétrole « Procédés de séparations ».Ed Technip, (1998).

WEIMER, R.F., Thèse, Univ. Cl. Bernard, Lyon Sept, (1971).

WUTHIER, P., « Le pétrole, Raffinage et Génie Chimique », tome1, Edition Technip, (1972).

3w.amisdelaterre.org/pages/documentation/page2.html « ETUDES ET DOCUMENTS - Novembre 1995 QUELS CARBURANTS POUR L'AUTOMOBILE ? ».

3w.autovalley.com/entretenir/elf/carburants03.php3.

3w.faidherbe.org/site/cours/dupuis/accueil.htm.

3w.fia.com/tourisme/enviro-f/cleanf.htm, « Environnement- Voitures Propres et Carburants Propres pour le XXIe Siècle ».

3w.gp34.gadzarts.org/Conf-M-Orivel.htm, « Evolution des spécifications de carburant ».

3w.psc.ca/manuals/irpvol_14/sec_14.1/sec_14.1_tble_contents.html (IRP Volume 14 - Non-Water Based Drilling And Completions Fluids).

3w.ripp-sinöpec.com/english/index07-new-no3.htm.

3w.slb.com/seed/fr/watch/mud/char.htm.

تهدف هذه الدراسة إلى محاولة التخفيض إلى أقصى حد ممكن من المركبات الهيدروكربونية العطرية ذات التأثير السلبى على الصعيدين البيئي و الصحى , و المتواجدة بنسبة عالية في مازوت منطقة حاسي مسعود, علما أن هذا المازوت موجه إلى الاستعمال المزدوج, كوقود للمركبات ذات محرك ديزل و كذا كمادة أساسية لتصنيع وحل حفر الآبار. لهذا الغرض قمنا بدراسة تحليلية شبه تامة للمازوت المراد معالجته, كما تطرقنا إلى عمليتي التقطير ASTM و TBP من أجل تحديد كيفية توزع المركبات الهيدروكربونية العطرية في عينة الدراسة.

العملية المشبعة للتخفيض من هذه المركبات العطرية هي عملية الاستخلاص بواسطة عنصر مذيب والتمثل في (NMP) *N-Méthylpyrrolidone*. أجريت التجارب المخبرية على منهج التجارب المصممة في جهاز نموذجي, مما سمح لنا بدراسة التأثير المتزامن لشروط التجربة (درجة الحرارة ونسبة المذيب) على المتغيرات التالية: الكثافة, معامل الانكسار, معامل السينان وكذا نسبة المركبات الهيدروكربونية العطرية. في هذه الدراسة أيضا توصلنا إلى إيجاد المعادلات الخاصة بكل متغير والتي من خلالها نستطيع التحكم في نسبة المركبات الهيدروكربونية العطرية خاصة وبعملية الاستخلاص بصفة عامة.

الكلمات المفتاحية: مازوت, الاستخلاص بواسطة عنصر مذيب, التجارب المصممة, المركبات الهيدروكربونية العطرية

Résumé

L'objectif principal de cette étude est d'essayer de réduire la proportion des composés aromatiques (à caractères polluant vis-à-vis de l'environnement) du gazole de Hassi-Messaoud utilisé comme huile de base dans la formulation de boues de forage et comme carburant dans les moteurs Diesel. Pour cela une caractérisation quasi-complète du gazole de HMD a été entreprise. Une distillation TBP a été effectuée afin d'étudier la répartition des composés aromatiques dans la coupe.

La réduction de la teneur en aromatique a été faite par une extraction liquide-liquide, le solvant choisi est le N-méthylpyrrolidone (NMP). Les expériences ont été conduites dans un appareil semi-pilote. Un plan d'expérience nous a permis d'étudier l'influence simultanée des conditions opératoires essentielles – température et taux de solvant – sur les différentes réponses : Densité, Indice de réfraction, Point d'Aniline, Indice de Cétane et le pourcentage en aromatiques.

Le logiciel Statistica® spécialement son module du plans d'expérience permet l'analyse du plan et l'élaboration des modèles décrivant les réponses obtenues. En plus les surfaces de réponses et les fonction de désirabilité nous a permis d'optimiser les condition opératoire conduisant à un meilleur résultats.

Mots Clés : Gazole, Extraction par solvant, Plan d'Expériences, Aromatiques.

Summary

The main purpose of this study is to try to reduce as much as possible the aromatic content of Hassi-Messaoud gasoil used both as Diesel oil and for the drilling fluids formulation. In this scope, a complete characterized of this gasoil has been achieved. A TBP distillation has been carried out, in order to search cut the aromatics compounds distribution in the cut.

In order to reduce the aromatic content, liquid-liquid extraction has been used in which *N-méthylpyrrolidone* (NMP) is selected as solvent. The tests were run in a semi-pilot apparatus.

The Design of experiments has been made to study the influence of major operational conditions such as Temperature and solvent/gasoil ratio on differents properties or responses of the system. These are Density, Refraction index, Aniline Point, Cetan Index and the Aromatics percentage.

Statistica® software was used to carry out this response surface methodology which permitted to modelize the properties and find out the optimimal conditions for the aromatic extraction.

Key words: Gasoil, Solvent Extraction, Design of Experiments, Aromatics.