

10/93

وزارة التربية الوطنية  
MINISTRE DE L'EDUCATION NATIONALE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT GENIE CHIMIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

# PROJET DE FIN D'ETUDES

## SUJET

Etude analytique  
d'un nouveau pétrole brut algérien  
de Hassi R'Mel

- 1 - Distillation du pétrole brut
- 2 - Estimation des propriétés  
physiques  
par des méthodes de calcul

Proposé par :

Etudié par :

Dirigé par

Pr- S.E.CHITOUR

Melles

Lamia GOUAL  
Nachida SKANDER

Pr- S.E.CHITOUR

PROMOTION Juillet 1993

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التربية الوطنية  
MINISTRE DE L'EDUCATION NATIONALE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT GENIE CHIMIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
المكتبة — BIBLIOTHEQUE  
Ecole Nationale Polytechnique

# PROJET DE FIN D'ETUDES

## SUJET

Etude analytique  
d'un nouveau pétrole brut algérien  
de Hassi R'Mel

- 1 - Distillation du pétrole brut
- 2 - Estimation des propriétés  
physiques  
par des méthodes de calcul

Proposé par :

Etudié par :

Dirigé par

Pr- S.E.CHITOUR

Melles

Lamia GOUAL  
Nachida SKANDER

Pr- S.E.CHITOUR

PROMOTION Juillet 1983

## DEDICACES

A nos très chers parents,

A nos frères et sœurs,

A nos familles,

A tous nos ami(e)s.

## REMERCIEMENTS

Ce projet a été réalisé au département de Génie Chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique, dans le cadre des travaux du laboratoire de valorisation des énergies fossiles, sous la direction de Monsieur le Professeur S.E.CHITOUR, dont les orientations et la bienveillante attention nous ont été d'un soutien essentiel; qu'il en soit vivement remercié.

Nos remerciements vont aussi à Monsieur le Professeur R.BELLABES pour l'honneur qu'il nous fait de présider le jury; ainsi qu'à Monsieur le Professeur GUERMOUCHE, Monsieur BELHAOUES, et Madame KITOUS qui ont accepté de participer à la critique de ce travail en siégeant dans ce jury.

Nous tenons également à remercier Madame ABBAS TURKI, Madame MEFTI et Monsieur AHMED ZAID pour leur aide et leurs conseils.

Nous exprimons également notre gratitude à l'équipe du centre de recherche et développement de Boumèrdes .

Notre reconnaissance, aussi, à messieurs les Professeurs SEBIH et GUERMOUCHE qui nous ont permis d'effectuer des analyses de chromatographie au sein du laboratoire de la faculté centrale.

Nous remercions enfin tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

## RESUME

Ce travail consiste en l'étude analytique d'un nouveau pétrole brut algérien provenant de la région de Hassi-R'mel. Cette étude comporte principalement deux parties:

- Distillation atmosphérique et sous vide de ce pétrole brut.
- Estimation des principales propriétés physiques ainsi que la composition de quelques fractions pétrolières par des méthodes numériques et graphiques puis, par chromatographie en phase gazeuse.

## ABSTRACT

This work consists on the analytical study of a new algerian crude oil coming from the south area of Hassi-R'mel. This study work consists on two principal parts:

- Atmospheric and vaccum distillation of this crude-oil;
- Estimation of the main physical properties and the petroleum fractions composition by numerical, graphie methods and by gas-chromatography.

### ملخص

يتمثل موضوع عملنا في دراسة تحليلية لبتترول خام جديد صادر من المنطقة الجنوبية لحاسي رمل. ويشمل هذا العمل على جزئين رئيسيين:  
- تقطير جوي و تفريغ لهذا البترول الخام;  
- تقييم أهم الخصائص الفيزيائية و تركيب بعض الكسور البترولية باستخدام طرق رقمية و شطية ثم عن طريق الكروماتوغرافية.

## SOMMAIRE

### INTRODUCTION

#### A- PARTIE THEORIQUE

##### I- LE PETROLE DANS LE MONDE

- 1- Réserves et productions
- 2- Origine et développement du raffinage

##### II- ORIGINE, PROSPECTION ET PRODUCTION DU PETROLE BRUT

- 1- Origine
- 2- Prospection
- 3- Production
- 4- Premières opérations effectuées sur le pétrole brut
  - 4-1- Stabilisation
  - 4-2- Dessalage
  - 4-3- Stockage, pompage et transport du pétrole brut

##### III- ESSAIS PRELIMINAIRES SUR LE PETROLE BRUT

- 1- Importance de l'échantillonnage
- 2- Essais effectués sur le pétrole brut
- 3- Distillation du pétrole brut
  - 3-1- But
  - 3-2- Distillation ASTM
  - 3-3- Vaporisation progressive simple VPS
  - 3-4- Distillation T.B.P
- 4- Représentation graphique de l'analyse
  - 4-1- Courbes de propriétés instantanées
  - 4-2- Courbes de propriétés rendements

4-3- Courbes isopropriétés

**IV- NATURE DES HYDROCARBURES PRESENTS DANS LE PETROLE BRUT**

1- Les différentes familles

1-1- Les paraffines

1-2- Les naphènes

1-3- Les aromatiques

1-4- Les hétéroatomes

2- Classification des pétroles bruts

**V- DETERMINATION DE LA COMPOSITION DES FRACTIONS PETROLIERES PAR TECHNIQUES D'ANALYSE**

1- Chromatographie en phase gazeuse

2- Chromatographie en phase liquide

3- Spectrométrie de masse - Couplage avec la chromatographie en phase gazeuse

4- Spectroscopies infra-rouge et ultraviolette

5- Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire

**VI- ANALYSE DES PRODUITS PETROLIERS ISSUS DE LA DISTILLATION T.B.P DU PETROLE**

1- Les gaz liquéfiés

2- Les essences

3- Les essences spéciales

4- Le pétrole lampant

5- Les carburéacteurs

6- Le Gas-oil

7- Les fuel-oils

8- Les huiles lubrifiantes

9- Les graisses lubrifiantes

10- Paraffines-Cire et gels de pétrole

11- Les bitumes

## VII- PROPRIETES PHYSIQUES DU PETROLE BRUT ET DES FRACTIONS PETROLIERES

### 1- Propriétés physiques fondamentales

- 1-1- La température d'ébullition
- 1-2- La densité
- 1-3- L'indice de réfraction
- 1-4- La masse molaire
- 1-5- La tension superficielle
- 1-6- La viscosité
- 1-7- La tension de vapeur
- 1-8- La capacité calorifique et la chaleur spécifique
- 1-9- L'enthalpie liquide et l'enthalpie vapeur
- 1-10- La chaleur de vaporisation
- 1-11- La conductivité thermique
- 1-12- Le pouvoir calorifique inférieur et supérieur-Chaleur de combustion
- 1-13- Les propriétés critiques
- 1-14- La viscosité critique
- 1-15- Le facteur de compressibilité critique
- 1-16- Le coefficient d'expansion
- 1-17- Le volume molaire

### 2- Propriétés physiques spécifiques des pétroles bruts et des fractions pétrolières correspondant à des normes

- 2-1- Le point éclair
- 2-2- Le point de trouble
- 2-3- Le point d'écoulement
- 2-4- Le point d'aniline
- 2-5- La teneur en eau et sédiments
- 2-6- La teneur en cendres
- 2-7- La teneur en soufre
- 2-8- La teneur en sels et chlorures
- 2-9- Le résidu de carbone conradson

## VIII- CORRELATIONS SUR LES GRANDEURS SPECIFIQUES

- 1- Facteur de caractérisation Kuop
- 2- Indice de corrélation C.I
- 3- Refractivity intercept Ri
- 4- Facteur de caractérisation I
- 5- Indice de corrélation BMCI
- 6- Viscosity gravity constant VGC
- 7- Viscosity gravity fonction VGF
- 8- Viscosity index IV
- 9- Nombre d'octane N.O
- 10- Indice de cétane I.C
- 11- Kauri-butanol number KBN

## IX- CALCUL DE LA COMPOSITION DU PETROLE ET DE SES FRACTIONS

- 1- Méthode n.d.M
- 2- Méthode n.d.PA
- 3- Méthode de RIAZI-DAUBERT 1
- 4- Méthode de RIAZI-DAUBERT 2
- 5- Méthode de DERMOUNE-CHITOUR
- 6- Méthode de BERRAH-CHITOUR
- 7- Méthode de EL HADI-CHITOUR

## X- MISE EN OEUVRE D'UN PETROLE BRUT

- 1- Introduction
- 2- Les procédés de transformation moléculaire
- 3- Utilisation de méthodes mathématiques d'optimisation

## B- PARTIE EXPERIMENTALE ET CALCUL

### INTRODUCTION

- 1- Caractéristiques physico-chimiques du pétrole brut HRS 162
- 2- Distillation ASTM du pétrole brut

**3- Distillation TBP du pétrole brut**

3-1- Distillation atmosphérique

3-2- Distillation sous-vide

3-3- Analyse des gaz

**4- Etude des propriétés physiques des fractions pétrolières légères issues de la distillation TBP du pétrole**

4-1- Analyse par chromatographie en phase gazeuse

4-2- Calcul de quelques propriétés physiques

**5- Etude des propriétés physiques des fractions pétrolières moyennes et lourdes**

5-1- Partie expérimentale

5-1-1- Détermination expérimentale de quelques propriétés physiques

5-1-2- Analyse par chromatographie en phase gazeuse

5-2- Calcul de quelques propriétés physiques

**CONCLUSION GENERALE**

**BIBLIOGRAPHIE**

## INDEX

### PARTIE THEORIQUE

Tableau n°1	densité de forage en Algérie
Tableau n°2	Résultats de l'analyse de quelques pétroles bruts
Tableau n°3	Classification de SACCHANNEN
Tableau n°4	Spécifications des produits pétroliers
Tableau n°5	Méthode n.d.M
Tableau n°6	Résultats de l'étude économique

### PARTIE EXPERIMENTALE ET CALCUL

Tableau n°1	Résultats des essais effectués sur le pétrole brut HRS162
Tableau n°2	Distillation ASTM du pétrole brut HRS162
Tableau n°3	Distillation atmosphérique du pétrole brut HRS162
Tableau n°4	Distillation sous vide à 100 mmHg du pétrole brut HRS162
Tableau n°5	Distillation sous vide à 5 mmHg du pétrole brut HRS162
Tableau n°6	Résultats de l'analyse des gaz
Tableau n°7	Résultats de l'analyse de la fraction n°1
Tableau n°8	Résultats de l'analyse de la fraction n°2
Tableau n°9	Résultats de l'analyse de la fraction n°3
Tableau n°10	Résultats de l'analyse de la fraction n°4
Tableau n°11	Résultats de l'analyse de la fraction n°5
Tableau n°12	Résultats de l'analyse de la fraction n°6
Tableau n°13	Résultats de l'analyse de la fraction n°7
Tableau n°14	Résultats de l'analyse de la fraction n°8
Tableau n°15	Composition globale des fractions pétrolières légères
Tableau n°16	Calcul des propriétés physiques des fractions pétrolières légères
Tableau n°17	Propriétés physiques de quelques fractions pétrolières moyennes et lourdes

Tableau n°18	Résultats de l'analyse de la fraction n°9
Tableau n°19	Résultats de l'analyse de la fraction n°25
Tableau n°20	Résultats de l'analyse de la fraction n°46
Tableau n°21	Résultats de l'analyse de la fraction n°55
Tableau n°22	Calcul de la composition des fractions moyennes et lourdes par différentes méthodes
Tableau n°23	Calcul de la masse molaire des fractions par différentes méthodes
Tableau n°24	Calcul du volume molaire des fractions par différentes méthodes
Tableau n°25	Calcul de la pression critique des fractions par différentes méthodes
Tableau n°26	Calcul de la température critique des fractions par différentes méthodes
Tableau n°27	Calcul du volume critique des fractions par différentes méthodes
Tableau n°28	Calcul de la tension superficielle des fractions par différentes méthodes
Tableau n°29	Calcul de la tension de vapeur par les abaques de "Cox-chart"
Tableau n°30	Calcul de la capacité calorifique des fractions par différentes méthodes
Tableau N°31	Calcul de la chaleur latente de vaporisation des fractions par différentes méthodes
Tableau n°32	Calcul du pouvoir calorifique inférieur et supérieur des fractions

INDEX

- Figure n°1 Réserves pétrolières mondiales et par pays
- Figure n°2 Productions pétrolières mondiales et par pays
- Figure n°3 Capacités de raffinage en 1990
- Figure n°4 Principaux types de pièges
- Figure n°5 Méthodes de prospection
- Figure n°6 Schéma de sondage Rotary
- Figure n°7 Appareil de distillation ASTM
- Figure n°8 Equipement de vaporisation flash continu S.V
- Figure n°9 Appareil de distillation RBP
- Figure n°10 Courbes TBP de quelques pétroles dans le monde
- Figure n°11 Courbes de propriétés instantanées et rendements
- Figure n°12 Domaine d'existence des gaz-oils sur Aramco
- Figure n°13 Courbe TBP d'un pétrole brut
- Figure n°14 Variation de la température d'ébullition avec le nombre de carbone
- Figure n°15 Nomogrammes des propriétés des paraffines légères
- Figure n°16 Nomogrammes des propriétés des naphtènes légers
- Figure n°17 Nomogrammes des propriétés des aromatiques légers
- Figure n°18 Nomogrammes des propriétés des paraffines moyennes
- Figure n°19 Nomogrammes des propriétés des naphtènes moyens
- Figure n°20 Nomogrammes des propriétés des aromatiques moyens
- Figure n°21 Nomogrammes des propriétés des paraffines lourdes
- Figure n°22 Nomogrammes des propriétés des naphtènes lourds
- Figure n°23 Nomogrammes des propriétés des aromatiques lourds
- Figure n°24 Température d'ébullition moyenne des coupes pétrolières
- Figure n°25 Variations de la densité avec la température d'ébullition
- Figure n°26 Variation de la densité des hydrocarbures liquides avec la température
- Figure n°27 Variation de l'indice de réfraction avec la densité

- Figure n°28 Variation de la masse molaire avec la température d'ébullition
- Figure n°29 Courbes isopropriétés du diagramme Kuop des coupes pétrolières liquides
- Figure n°30 Variation de la tension superficielle avec la température d'ébullition
- Figure n°31 Viscosité cinématique des hydrocarbures liquides
- Figure n°32 Corrélation viscosité-T<sub>max</sub>-Kuop des coupes pétrolières
- Figure n°33 Tension de vapeur des hydrocarbures paraffiniques (Cox-chart 1)
- Figure n°34 Tension de vapeur des hydrocarbures naphéniques (Cox-chart 2)
- Figure n°35 Tension de vapeur des hydrocarbures aromatiques (Cox-chart 3)
- Figure n°36 Capacité calorifique des hydrocarbures gazeux et de quelques gaz sous pression atmosphérique
- Figure n°37 Capacité calorifique des hydrocarbures et des fractions pétrolières liquides
- Figure n°38 Capacité calorifique des fractions pétrolières gazeuses sous 0-1 atm
- Figure n°39 Enthalpie des fractions pétrolières
- Figure n°40 Enthalpies liquide et vapeur
- Figure n°41 Variation de la chaleur latente de vaporisation avec la température d'ébullition
- Figure n°42 Conductivité thermique des hydrocarbures liquides
- Figure n°43 Pouvoir calorifique supérieur des combustibles liquides
- Figure n°44 Chaleur de combustion des fractions pétrolières
- Figure n°45 Variation de la température critique en fonction de la température d'ébullition
- Figure n°46 Variation de la pression critique avec la température d'ébullition
- Figure n°46' Variation du volume critique avec la température d'ébullition
- figure n°47 Domaine d'équilibre liquide-vapeur d'un mélange pétrolier

- Figure n°48 température et pression pseudo-critiques des fractions pétrolières
- Figure n°49 pression critique vraie des fractions pétrolières
- figure n°50 Viscosité réduite des hydrocarbures
- Figure n°51 Coefficient d'expansion des liquides en fonction des coordonnées réduites
- figure n°52 Variation du volume molaire avec la température d'ébullition
- figure n°53 Variation du point d'an line en fonction de la température d'ébullition
- Figure n°54 Définition de l'indice de viscosité des huiles
- Figure n°55 Schéma de fonctionnement du moteur CFR
- Figure n°56 Courbe expérimentale de cooréspondance entre indice de cétane et indice Diesel
- Figure n°57 Variation du KBN avec la température d'ébullition et le Kuop
- Figure n°58 schéma de raffinage du pétrole Arabian light
- figure n°59 Cooking retardé du pétrole Arabian heavy
- Figure n°60 Flexicooking du pétrole Arabian heavy
- Figure n°61 Traitement de l'asphalte résiduel
- Figure n°62 Hydrotraitement du résidu du pétrole Arabian heavy
- Figure n°63 Hydrocracking atmosphérique et fluid-cooking catalytique du résidu du pétrole Arabian heavy
- figure n°64 Hydrotraitement atmosphérique et cooking retardé du résidu du pétrole Arabian heavy

PARTIE EXPERIMENTALE ET CALCUL

- Figure n°1 Courbe de distillation ASTM  
Figure n°2 Courbe de distillation TBP  
Figure n°3 Chromatogramme des gaz  
Figure n°4 Comparaison des courbes TBP de quelques pétroles avec celle du brut HRS162  
figure n°5 Variation des pentes moyennes des courbes TBP de leur rendement en essence  
Figure n°6 Chromatogramme de la fraction n°1  
Figure n°7 Chromatogramme de la fraction n°2  
Figure n°8 Chromatogramme de la fraction n°3  
Figure n°9 Chromatogramme de la fraction n°4  
Figure n°10 Chromatogramme de la fraction n°5  
Figure n°11 Chromatogramme de la fraction n°6  
Figure n°12 Chromatogramme de la fraction n°7  
Figure n°13 Chromatogramme de la fraction n°8  
figure n°14 distribution de quelques hydrocarbures dans les fractions pétrolières légères  
figure n°15 Evolution des principales propriétés des fractions pétrolières légères  
Figure n°16 Evolution des principales propriétés des fractions pétrolières moyennes et lourdes  
Figure n°17 Chromatogramme de la fraction n°9  
Figure n°18 Chromatogramme de la fraction n°25  
Figure n°19 Chromatogramme de la fraction n°46  
Figure n°20 Chromatogramme de la fraction n°55

PARTIE

THEORIQUE

## INTRODUCTION

Il est de première importance pour un raffineur qui utilise un nouveau pétrole brut de connaître ses propriétés physiques et chimiques, qui diffèrent d'un brut à un autre. Ces dernières, une fois acquises, permettent d'évaluer la nature du pétrole ainsi que les différents schémas de raffinage possibles.

Notre travail consiste à étudier un nouveau pétrole brut algérien provenant de la région sud de Hassi-R'mel (HRS 162), connue surtout pour sa production de gaz.

Pour cela, il nous a semblé utile de présenter la science du pétrole, d'abord en parlant des réserves et des productions, ensuite d'expliquer son origine ainsi que les différentes étapes qui régissent son exploration et son exploitation, et enfin d'aborder les principales analyses permettant d'accéder aux propriétés physiques et chimiques du brut et de ses fractions pétrolières ainsi qu'à leur composition chimique.

Dans la partie expérimentale, nous avons d'abord effectué une analyse préliminaire du brut HRS 162 afin de déterminer ses principales propriétés soit directement par expérience, soit encore par calcul. Ensuite, nous avons procédé à la distillation TBP du brut qui a permis de recueillir une cinquantaine de fractions pétrolières et, par un ensemble de méthodes expérimentales et numériques, nous avons tenté de caractériser ces fractions pétrolières, d'approcher leur composition et de comparer les résultats obtenus pour une dizaine de propriétés physiques par différentes méthodes avec celles obtenues à partir de la chromatographie en phase gazeuse et par d'autres méthodes corrélatives.

## I-LE PETROLE DANS LE MONDE:

### 1-Réerves et productions:

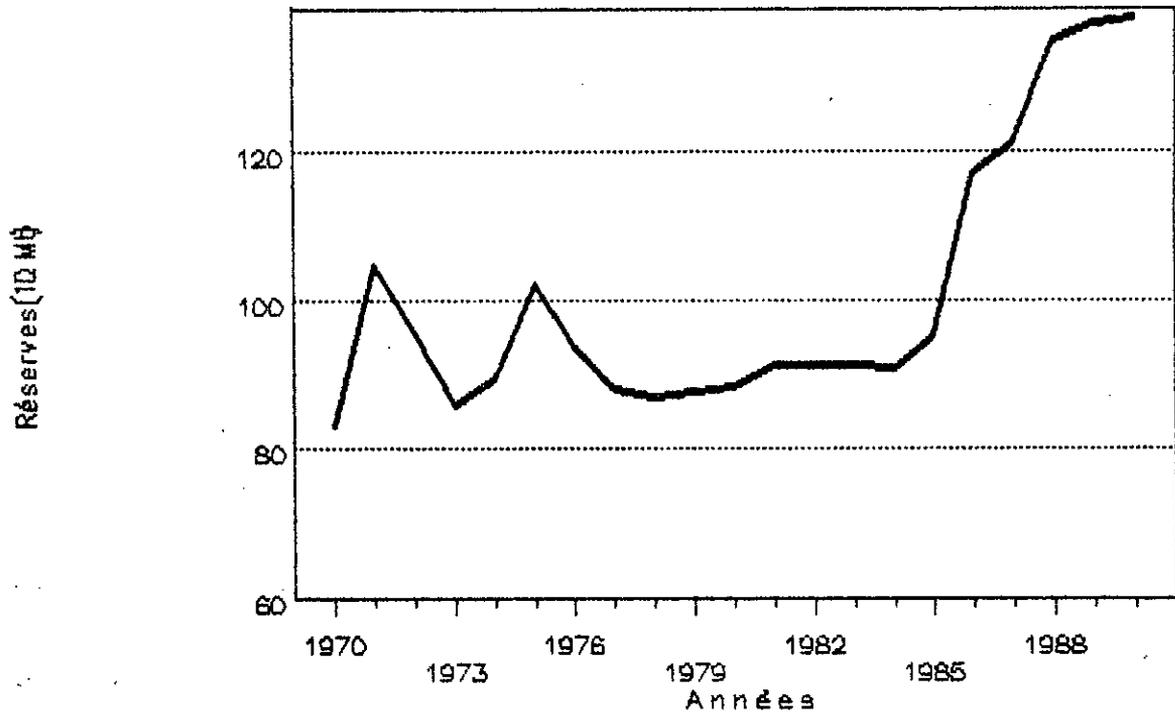
Le pétrole brut, utilisé de façon intensive dans le monde moderne comme source d'énergie et comme base pétrochimique, a largement contribué à l'essor économique des pays industrialisés; surtout à partir des années cinquante, remplaçant de façon exclusive le charbon, dans pratiquement tous les domaines.

Avant 1973, il apparaissait comme une source énergétique abondante et bon marché. Depuis, la crise de l'énergie a montré qu'il s'agissait en réalité, d'une source épuisable, aux ressources limitées, et néanmoins indispensable. Vingt ans plus tard, après quelques timides économies de consommation, le pétrole continue toujours avec le gaz naturel à alimenter 60% du bilan énergétique de la planète, surtout avec la politique délibérée des pays industrialisés d'imposer un prix de vente extrêmement bas au pétrole (moins de 10\$), et qui n'arrive pas en dollars constants à rattraper les 5\$ de 1974, en terme de pouvoir d'achat. L'évolution des réserves mondiales prouvées du pétrole, ainsi que la distribution des réserves de quelques pays producteurs de pétrole sont représentées sur la figure 1.

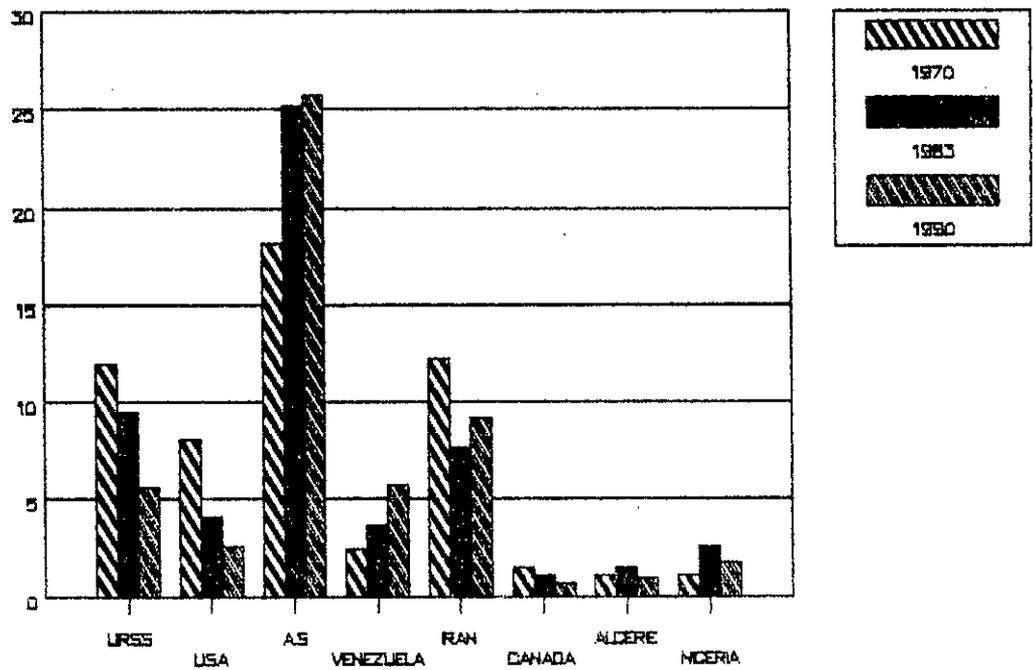
Les réserves prouvées désignent, à une date donnée, les quantités d'hydrocarbures liquides et/ou gazeux que les informations géologiques ou techniques permettent d'estimer avec une certitude raisonnable comme étant susceptibles d'être produites dans les conditions techniques, économiques et politiques du moment [1].

La production mondiale de pétrole brut qui débuta semble-t-il en 1859 avec la découverte du colonel DRAKE à Titusville (Pennsylvanie, USA), bien que d'autres sources parlent de l'exploitation du pétrole bien avant en Chine, a pratiquement doublé tous les dix ans pour atteindre en 1974 le chiffre de 2850 millions de tonnes avant de connaître une évolution plus irrégulière comme le montre la figure 2.

# Réserves mondiales de pétrole brut



## Réserves pétrolières par pays



- FIGURE 1 -

Parallèlement, le nombre de pays producteurs s'est élevé d'une douzaine à plus de quatre vingts. L'industrie pétrolière s'est rapidement développée par la création de puissantes sociétés du type capitaliste, fortement concentrées et intégrées, se groupant pour contrôler le marché; c'est notamment le cas des sept soeurs appelées les majors et, à un degré moindre, les sociétés telles que Shell, Agip, Mobil, Panocéan, texaco, Elf-Aquitaine, Standard oil of California, Exxon, British petroleum, etc...

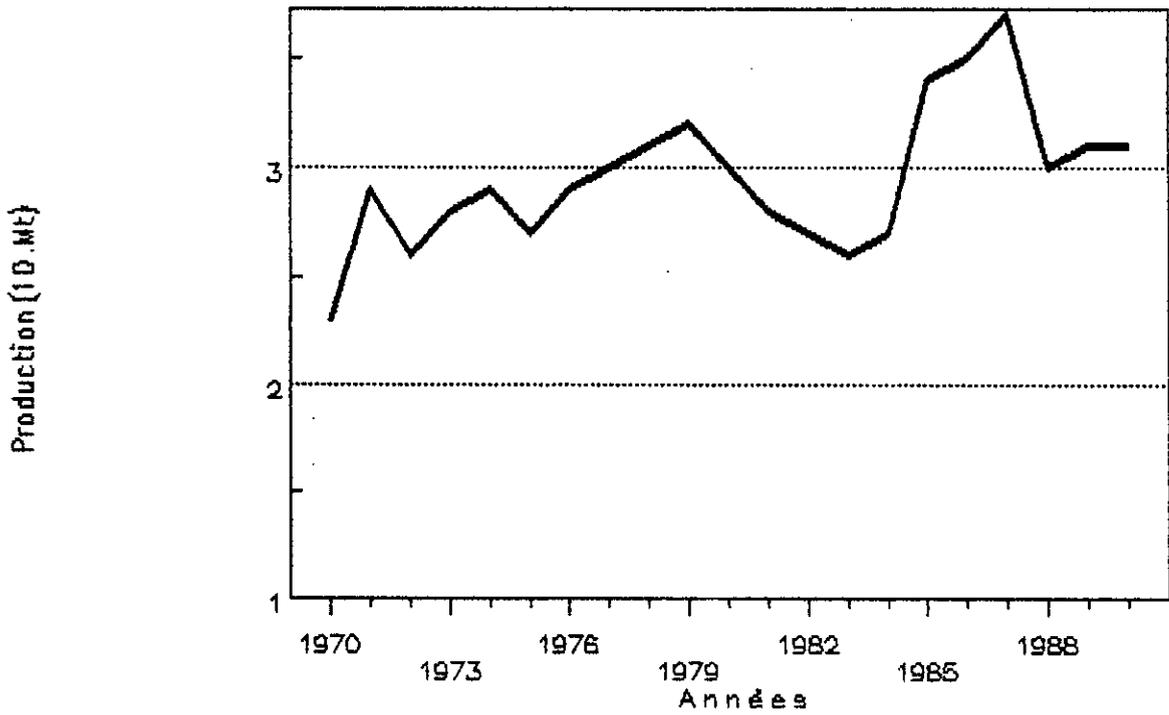
Si le nombre de pays producteurs s'est fortement accru, la majeure partie de la production provient d'un petit nombre d'entre-eux. C'est ainsi que les pays de la communauté des états indépendants, les Etats-Unis et l'Arabie Saoudite assurent à eux seuls presque la moitié de la production mondiale.

#### **Le pétrole en Algérie:**

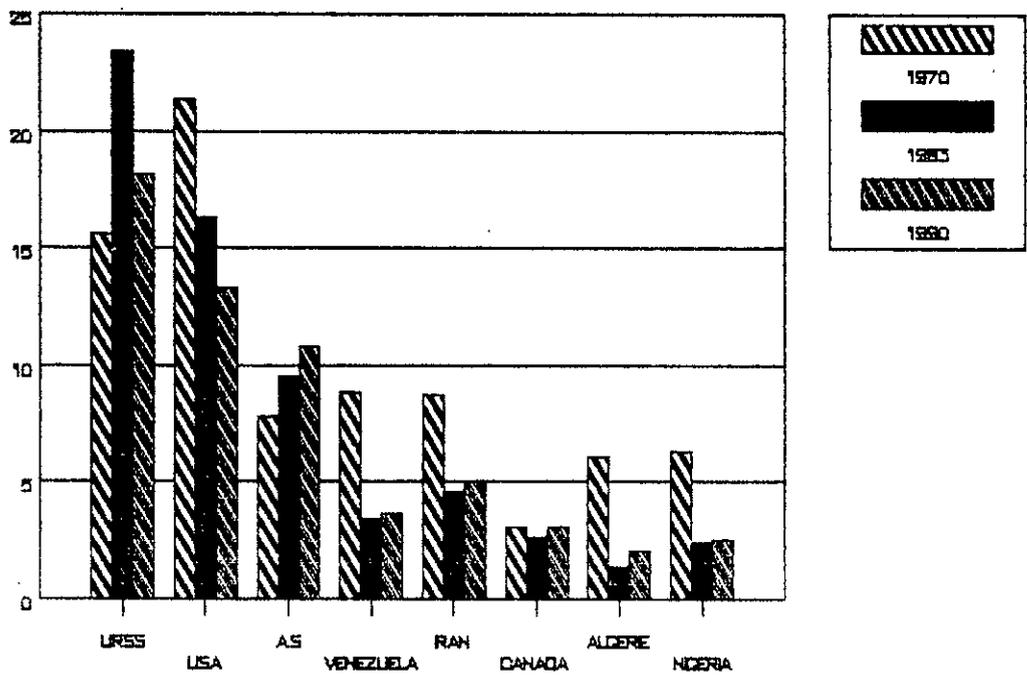
L'accroissement de l'effort de recherche et de développement dans le domaine des hydrocarbures est devenu, ces dernières années, l'un des soucis majeurs de l'Algérie.

Au terme de quarante années de recherche, les réserves pétrolières prouvées récupérables ont été évaluées en 1990 à 1260 millions de tonnes, et réparties sur neuf provinces très inégalement exploitées; la plus grande partie de la production d'hydrocarbures provenant de deux d'entre elles: le bassin triasique (Hassi-Messaoud et Hassi-R'mel) et le bassin d'Illizi.(tableau 1)

# Production mondiale de pétrole brut



## EVOLUTION DE LA PRODUCTION PAR PAYS



- FIGURE 2 -

Bassins	Superficie (km <sup>2</sup> )	Densité de forage d'exploration (10000km <sup>2</sup> )
Triasique	150000	9
Illizi	117000	23
Grand Erg Oriental	140000	10
Ghadamès/Ahnet/ Mounydir	136000	4
Grand Erg occidental/ Timimoun	132000	>5
Reggane	136000	2
Bechar-Tindouf	316000	<2
Sud Hoggar	70000	0
Nord Algérie	345000	<5
Offshore	30000	0

**TABEAU 1- DENSITE DE FORAGE EN ALGERIE**

La densité de forage en Algérie est l'une des plus faibles des pays producteurs. A titre de comparaison, la densité de forage d'exploitation atteint 1 forage par Km<sup>2</sup> aux Etats-Unis, soit 1000 fois plus qu'en Algérie.

Face à la crise actuelle, l'Algérie devra déployer des efforts considérables durant les prochaines années pour explorer ses immenses bassins pétroliers afin de renouveler les réserves actuelles, dont la durée moyenne de vie est de quarante ans. C'est ainsi qu'une nouvelle politique est née, encourageant l'intervention de compagnies pétrolières internationales auprès de la SONATRACH (société nationale de transport et de commercialisation des hydrocarbures).

La production algérienne de pétrole qui débuta en 1956 par le forage du premier puits dans la région d'Edjeleh (In-Amenas), a connu une étape stationnaire (26 millions de tonnes en 1964 et 1965), les moyens de transport étant saturés. Elle a repris sa progression en 1966 et a connu une évolution irrégulière tout au long de ces dernières années pour atteindre en 1990 le chiffre de 58.3 millions de tonnes, soit un rapport réserves-production de 22.5% [2]. Il est à signaler enfin qu'une tentative offshore a été abandonnée.

## 2-Origin et développement du raffinage:

Le raffinage est l'ensemble des opérations et procédés industriels mis en oeuvre pour traiter et transformer, au moindre coût, le pétrole brut en produits finis.

Les principaux procédés de raffinage sont la séparation (ex:distillation), l'épuration (ex:désulfuration) et la synthèse (ex:cracking et reforming).

La première distillation de pétrole brut fut réalisée dès le 18<sup>ème</sup> siècle en Russie et en Alsace, bien que le premier forage industriel ne soit entrepris que dans la seconde moitié du 19<sup>ème</sup> siècle [1].

Les grandes étapes du développement technique du raffinage sont les suivantes:

-1860-1885: période du pétrole lampant. Les autres produits de la distillation étant pratiquement inutilisés;

-1885-1900: substitution progressive des huiles de pétrole aux huiles végétales comme lubrifiants industriels et domestiques;

-1900-1914: période de l'essence, avec l'essor de l'automobile qui exige la découverte et l'exploitation de nouveaux gisements pétroliers;

-1914-1925: mise au point de la distillation continue, du cracking thermique et l'utilisation de fuels;

-1925-1935: période des huiles lubrifiantes, développement de la distillation sous-vide et mise en oeuvre du reforming et des traitements aux solvants qui améliorent la qualité des produits;

1935-1941: développement des procédés de polymérisation, de déshydrogénation et alkylation à partir des gaz de cracking, introduction du procédé Houdry dans le cracking catalytique et emploi d'additifs pour lubrifiants;

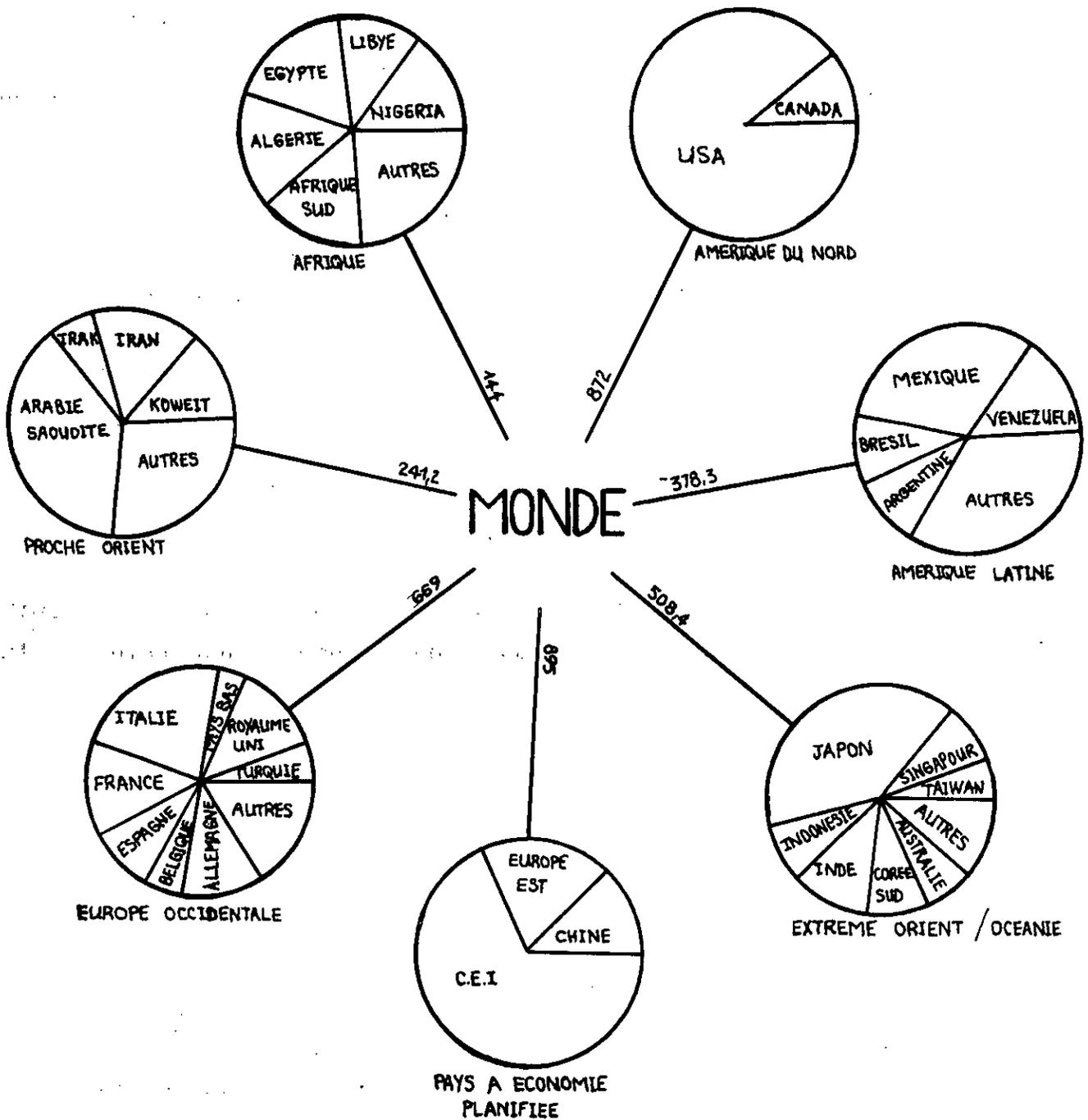


FIGURE 3. CAPACITES DE RAFFINAGE EN 1990  
(MILLIONS DE TONNES PAR AN)

-1941-1947: large utilisation du procédé Houdry, thermofluid hydroforming et cracking, ainsi que la désulfuration catalytique des essences;

-À partir de 1947: développement des techniques modernes de raffinage et de pétrochimie grâce à la mise au point des procédés catalytiques (cracking, reforming, désulfuration) et du vapocracking.

De nos jours, le marché américain est de plus en plus demandeur de coupes légères ou moyennes au détriment des coupes lourdes. En ce qui concerne l'Europe et le Japon, la tendance est sensiblement différente. Il en résulte un déséquilibre croissant entre l'offre et la demande des différentes catégories de produits finis, qui ne peut être réduit que par le développement des procédés de conversion. L'adaptation indispensable de l'outil de raffinage exige, de la part de l'industrie pétrolière, des investissements considérables [3]. La figure 3 donne la répartition de la capacité de raffinage dans le monde en 1990.

## II-ORIGINE, PROSPECTION ET PRODUCTION DU PETROLE BRUT:

### **1-Origine du pétrole brut:**

Le problème de l'origine du pétrole, bien que très étudié, n'est pas encore parfaitement résolu. Différentes théories ont été émises à ce sujet. Parmi elles, la théorie de l'origine minérale du pétrole, proposée par Sabatier et Moissan et qui supposent que l'eau, en pénétrant par les fissures dans les profondeurs de la terre, entre en réaction avec les carbures de fer. Les vapeurs d'hydrocarbures ainsi formées, remontent par les mêmes fissures vers les parties supérieures de l'écorce terrestre où elles se concentrent pour former des accumulations de pétrole [4].

De nos jours, on opte plutôt pour la théorie organique, étant donné que les hypothèses minérales s'avèrent en contradiction avec les données géologiques ainsi qu'avec la composition du pétrole.

L'origine organique stipule que le pétrole s'est formé entre l'ère primaire et la fin de l'ère tertiaire, soit il y a entre 600 millions et 2 millions d'années, sous les mers, par dégradation bactérienne de la matière organique (Phytoplancton et Zooplancton), présents dans l'eau. Du point de vue quantitatif, le Phytoplancton dégradé (essentiellement des algues, diatomées et dinoflagellés, et des petits végétaux appelés coccolithophoridés), constitue la plus grande part du produit. La formation du pétrole exige que Phytoplancton et Zooplancton soient piégés dans une couche de roche imperméable (marne ou argile) constituant la roche mère. Là, à l'abri de l'oxygène, à des pressions et températures déterminées, les bactéries anaérobies, déjà présentes dans la roche mère, transforment les deux planctons en une boue épaisse. Au fur et à mesure de la sédimentation, cette boue descend de plus en plus bas. La pression et la température allant aussi croissant, elle change chimiquement et se transforme en un résidu solide, le kérogène. Celui-ci est la matière première du pétrole, du gaz naturel et des schistes bitumineux. Cependant, le kérogène est instable. Le poids croissant des

sédiments augmentant encore, et sous l'action continuelle de la température et de la pression, le kérogène continue à se transformer chimiquement et, notamment perd de l'hydrogène et élimine des groupements oxygénés. Ainsi se forment, par scission des molécules d'hydrocarbures plus légères, qui constituent le pétrole.

Le pétrole ne reste pas généralement prisonnier de la roche mère, il est expulsé sous l'effet de la pression exercée par les couches de terrains. L'huile étant plus légère, elle remonte progressivement à la surface de la terre où elle s'évapore ou s'oxyde pour donner naissance à des sables bitumineux. Une grande partie des réserves du monde entier a ainsi "disparu" en pure perte [5]. Mais fort heureusement, dans certains cas particuliers, la migration du pétrole est freinée par un obstacle naturel. Cette remontée a pu en effet être arrêtée par une roche poreuse et perméable (grés ou calcaire), surmontée d'une autre parfaitement imperméable. La première, appelée roche réservoir ou encore roche magasin, s'imbibe d'huile comme une "éponge", alors que la seconde, formant couvercle, retient le liquide prisonnier et l'empêche ainsi de s'échapper vers les couches supérieures et d'accéder à l'air libre. Cette structure est appelée "piège" et elle peut se présenter sous des formes diverses. (figure 4)

Les pièges les plus courants sont constitués de dômes anticlinaux, de dômes de sel ou de failles, qui permettent d'amener un terrain imperméable en face de la roche magasin. Ces pièges engendrés par des dislocations sont dits du type structural. Il existe cependant un deuxième type de pièges, moins répandu que le premier, dit stratigraphique et qui résulte de la variation de la nature de la roche réservoir qui, devenant ainsi imperméable, est responsable de l'accumulation [6].

Dans les gisements, le pétrole "surnage" très souvent, une couche d'eau salée et est surmonté d'une couche d'hydrocarbures gazeux.

## 2-La prospection:

La prospection a pour but la recherche de gisements et comporte principalement deux phases: une première constituée par les études géologiques et géophysiques, qui doivent permettre de déceler les pièges géologiques; une seconde, comprenant un ou plusieurs forages d'exploration, qui aideront à conclure sur la présence ou non d'hydrocarbures.

La prospection pétrolière commence par l'examen des données géologiques. Grâce à une étude de surface du sol, on peut en effet dresser une première esquisse de la configuration du sous-sol, en extrapolant aux couches souterraines ce qui est immédiatement visible. Pour cela, on utilise les techniques d'observation aérienne pour réaliser des photographies. Le traitement des images permet ainsi de faire apparaître des structures géologiques intéressantes pour les prospecteurs. Mais les données ainsi recueillies ne sont pas suffisantes. Aussi précises soient-elles, elles ne concernent que les quelques premiers centimètres de la croûte terrestre et les extrapolations aux couches profondes sont souvent erronées. Une faille ou un plissement peuvent très bien n'affecter qu'une faible épaisseur du sous-sol et ne pas avoir de prolongements dans le sous-sol. La géologie ne donne donc qu'une idée approximative et souvent fautive du lieu où peut être situé le pétrole. Cette technique est cependant nécessaire.

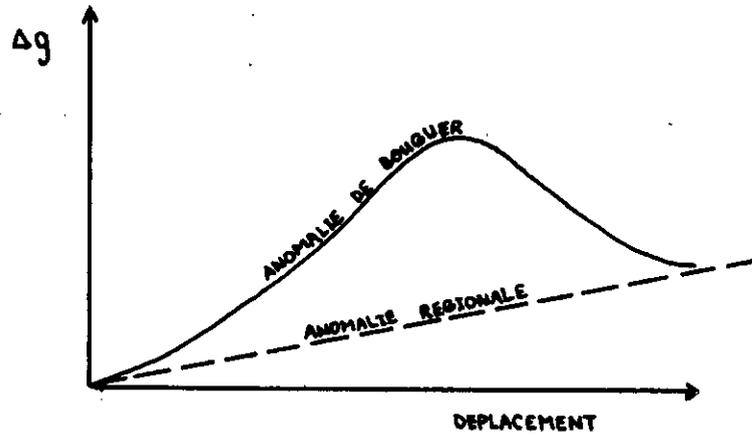
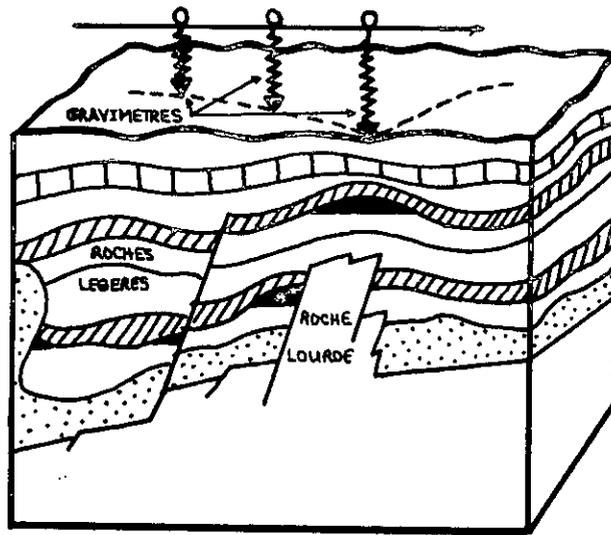
La géophysique apporte quelques renseignements complémentaires. En interprétant la valeur de certaines grandeurs physiques mesurées à la surface du sol, les géophysiciens établissent une sorte de photographie souterraine de la succession des différentes couches du sous-sol. Ils utilisent pour cela principalement trois méthodes devenues aujourd'hui classiques:

### a) La magnétométrie:

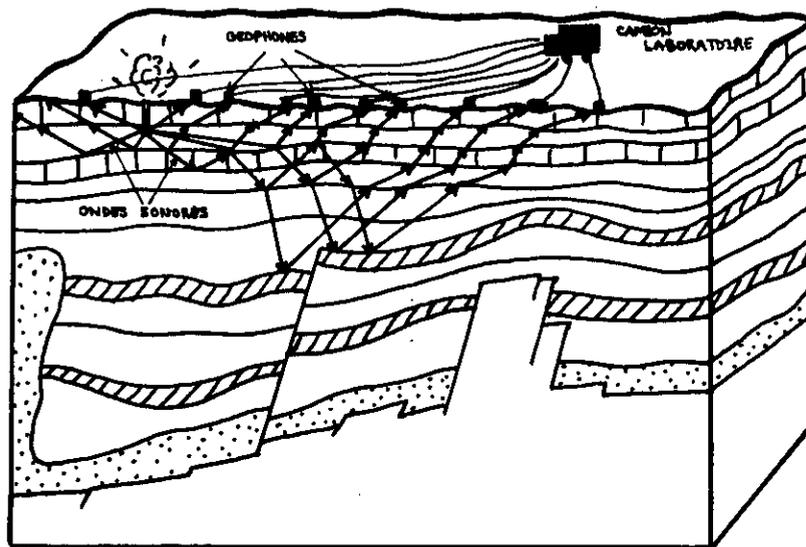
Cette méthode est fondée sur la mesure systématique, en des points de station régulièrement répartis sur la zone à

étudier, des variations du champ magnétique terrestre et en déduit la forme du bassin sédimentaire. Le champ magnétique terrestre est en effet perturbé par la présence de certaines roches dans le sous-sol. Les roches sédimentaires dans lesquelles se forme et se concentre le pétrole, sont pratiquement dépourvues de magnétisme. Mais au fond de tout bassin sédimentaire, se trouve ce que l'on appelle le "socle", c'est à dire des roches métamorphiques ou éruptives, dont la susceptibilité magnétique est très grande. Pour les prospecteurs, le socle représente le fond du gigantesque chaudron dans lequel a mijoté le pétrole au cours des siècles. Connaître sa position et sa forme donne quelques indications intéressantes. Par exemple, si le socle est très haut, s'il affleure au niveau du sol, cela veut dire que le bassin sédimentaire n'est pas assez profond pour contenir du pétrole. En effet, les zones privilégiées, relativement rares, où toutes les conditions nécessaires à la lente maturation du pétrole ont été réunies, sont situées à des profondeurs allant de 700 à 6000 mètres. En revanche, si le socle est accidenté, c'est un signe favorable pour le prospecteur, chaque "bosse" pouvant être surmontée d'un dôme anticlinal, piège à pétrole idéal.

Ainsi, en étudiant les variations du champ magnétique à la surface de la terre, on peut déterminer grossièrement la position et la forme du socle enfoui sous les sédiments. Plus le socle est proche du niveau du sol et plus le champ magnétique est intense à la surface de la terre. Deux types d'appareils permettent de détecter avec une très bonne précision l'intensité du champ magnétique: le magnétomètre à résonance magnétique nucléaire, dans lequel les variations du champ magnétique sont déduites des mouvements des noyaux d'hydrogène, et le magnétomètre à vapeur de césium, dans lequel on mesure les niveaux d'énergie des atomes lorsqu'ils réagissent au champ magnétique. En fonction des résultats magnétométriques, une compagnie pétrolière décidera de poursuivre ses recherches ou de les suspendre [7].

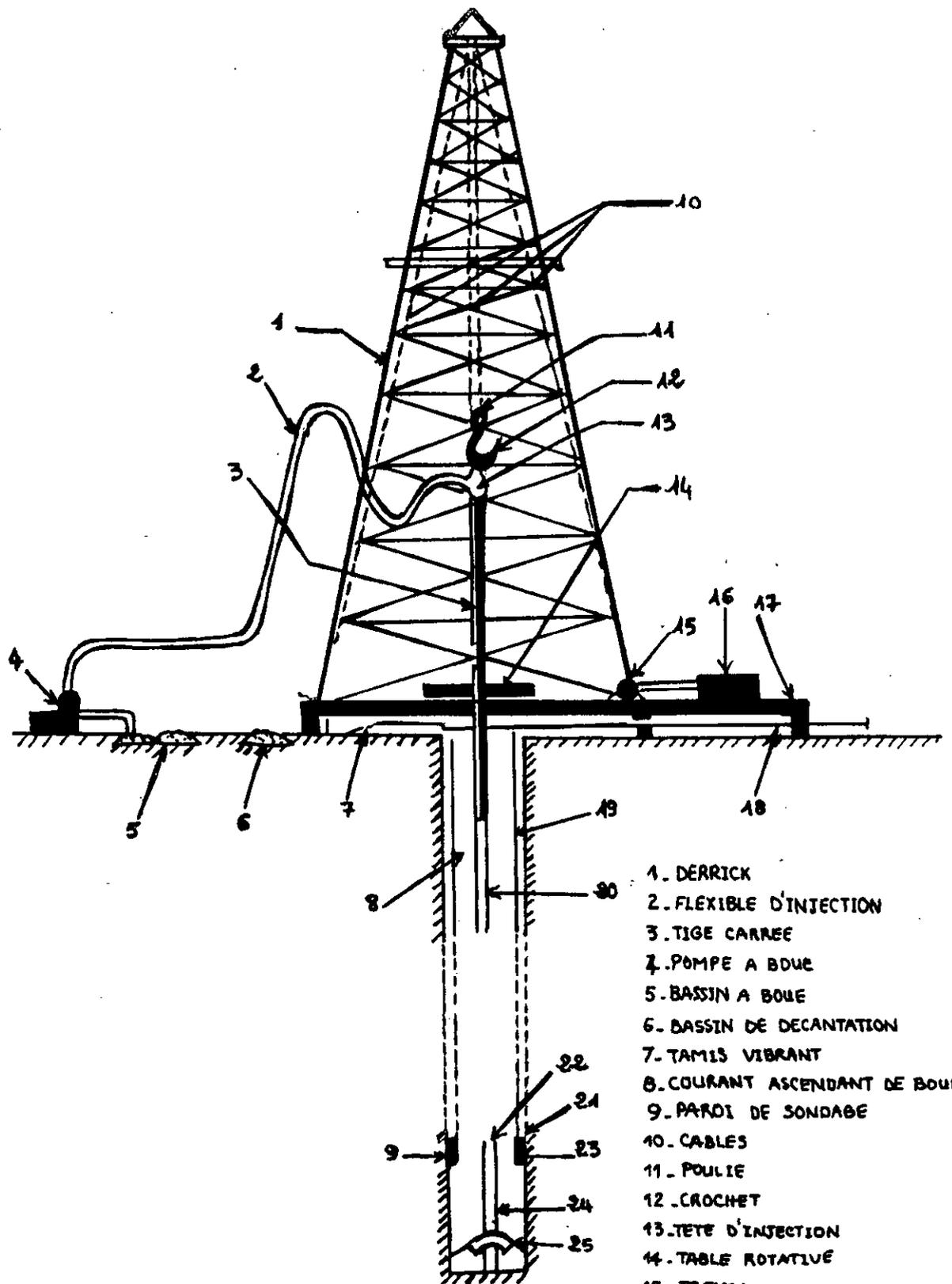


## GRAVIMETRIE



## SISMIQUE

FIGURE 5. METHODES DE PROSPECTION .



- 1. DERRICK
- 2. FLEXIBLE D'INJECTION
- 3. TIGE CARREE
- 4. POMPE A BOUE
- 5. BASSIN A BOUE
- 6. BASSIN DE DECANTATION
- 7. TAMIS VIBRANT
- 8. COURANT ASCENDANT DE BOUE
- 9. PARDI DE SONDAGE
- 10. CABLES
- 11. POULIE
- 12. CROCHET
- 13. TETE D'INJECTION
- 14. TABLE ROTATIVE
- 15. TREULL
- 16. MOTEURS
- 17. PLANCHER
- 18. OBTURATEUR DE SECURITE
- 19. COLONNES DE TUBAGE
- 20. TRAINS DE TIGES
- 21. CIMENT
- 22. COURANT DESCENDANT DE BOU
- 23. CIMENT
- 24. TRAIN DE TIGES
- 25. TREPAN

FIGURE 6. SCHEMA D'UN SONDAGE ROTARY.

**b) La gravimétrie:**

Elle consiste à relever des anomalies dans le champ de pesanteur terrestre et déduire la forme des roches sédimentaires. En effet, la pesanteur est sensiblement affectée par la densité des roches présentes dans le sous-sol à l'endroit de la mesure. La gravimétrie permet de déceler certaines structures fines du sous-sol. Un anticlinal rapprochant de la surface des roches plus profondes, donc plus anciennes, signalera discrètement sa présence par une valeur plus élevée de la pesanteur, autrement dit une "anomalie lourde". En revanche, un dôme de sel ayant une densité plus faible que les roches avoisinantes se manifestera par une "anomalie légère". Les géophysiciens peuvent ainsi repérer les zones où se cachent dans le sous-sol des éventuels pièges à pétrole. Ces variations sont représentées sur des cartes en courbes d'isoanomalies dites cartes d'anomalies de Bouguer. La pesanteur se mesure avec une précision exceptionnelle (au millionième près) grâce à un instrument appelé gravimètre: balance à torsion ou pendule (figure 5).

En confrontant les mesures gravimétriques avec les mesures magnétométriques, on peut se faire une idée plus précise du sous-sol [7].

**c) La sismique:**

Il est fait recours à la sismique en dernier lieu, lorsque la magnétométrie et la gravimétrie ont apporté des indices positifs. Cette méthode donne des indications beaucoup plus précises sur l'allure des formations souterraines. Ce n'est plus une méthode où l'on se contente d'enregistrer un phénomène naturel et d'en déduire les grands traits structuraux du sous-sol, mais une première intervention directe sur le terrain. Elle nécessite le déplacement de grosses équipes et de matériels relativement lourds. A ce titre, elle engloutit 95% du budget de la recherche en géophysique d'une compagnie pétrolière.

La méthode sismique mesure les temps de parcours à travers les couches de terrains d'une onde d'ébranlement provoquée par l'explosion d'une charge disposée à la surface du sol ou à faible profondeur. Ainsi, l'onde sonore, provoquée par l'explosion, se réfléchit et se réfracte selon la nature des roches qu'elle rencontre ou qu'elle traverse, tout comme se réfléchit ou se réfracte un rayon lumineux envoyé sur un miroir ou à travers du verre. L'onde réfléchie par la roche "miroir" et l'onde réfractée à travers les couches sédimentaires sont recueillies par des sismographes placés en surface. Ceux-ci transforment les ondes reçues en impulsions électriques qui sont renvoyées dans un camion laboratoire. L'étude des graphiques qui résultent de ces réflexions et réfractions permet de déterminer la profondeur et l'inclinaison du miroir ainsi que la nature des couches du sous-sol [1], [8].(figure 5)

#### **Le forage:**

Le forage consiste à réaliser un puits de diamètre décroissant jusqu'aux couches supposées pétrolifères.

Les profondeurs de forage peuvent dépasser 17000 mètres, mais se situent plus fréquemment entre 1500 et 3500 mètres. Les puits sont le plus souvent forés par la rotation d'un outil de type fraise de dentiste: Procédé Rotary (figure 6). Un appareil de rotary comprend trois parties principales:

1) L'appareil de rotation qui comprend:

a-Le système de transmission, la table de rotation, des tiges carrées et un train de tiges creuses pour laisser passer le fluide d'injection;

b-Les moteurs;

c-L'outil d'attaque ou trépan qui broie la roche.

2) Un appareil de levage: il est formé par l'ensemble du treuil et du derrick, qui permet la manoeuvre des tiges et des tubages.

3) Un circuit de circulation de la boue de forage, composée d'eau, dans laquelle sont mises en suspension des argiles spéciales ou bentonites, ainsi que différents produits chimiques. Ce fluide est injecté par des pompes dans l'intérieur des tiges, remonte par l'espace annulaire entre les tiges et le terrain, passe dans un circuit (tamis vibrants et bacs à décantation) où il abandonne les éléments très fins de roches broyées dits déblais ou cuttings qu'il a remontés, et est repris en circuit fermé par les pompes. La boue de forage, outre son rôle principal, qui est d'évacuer les déblais de terrain qui seront étudiés par le géologue, a différents rôles secondaires:

- Elle lubrifie les tiges et le trépan;
- sa fluidité, réglée et contrôlée en permanence, permet notamment d'éviter l'éruption brutale du puits;
- Maintenir les parois du puits en déposant sur elles une fine pellicule d'argile colloïdale résultant d'une certaine filtration à travers les parois; c'est ce qu'on appelle le "cake" de la boue.

Enfin, une série de vannes spéciales est prévue pour permettre de fermer hermétiquement le trou, en cas d'éruption inopinée [9].

La vitesse de rotation de l'outil peut varier de 30 à 50 tours par minute, et sa vitesse de pénétration dans la roche de quelques centimètres à plusieurs mètres par heure, selon la dureté des couches traversées.

L'examen des déblais n'est pas toujours suffisant pour avoir une idée très exacte des possibilités qu'ont les formations rencontrées de constituer des roches magasins; c'est pourquoi lors du forage, on procède sur le puits à des tests ou diagraphies, destinés à vérifier qu'il y a bien du pétrole, et dans le cas particulier d'une couche pétrolifère, déterminer la porosité et la perméabilité des roches, deux paramètres fondamentaux sur l'importance et la production des gisements [1]. Ces analyses sont effectuées sur des carottes extraites de la paroi du forage et basées essentiellement sur la détection de marqueurs biologiques (porphyrines), présents à la fois dans le pétrole et dans la roche mère.

Ces porphyrines, fossiles moléculaires des chlorophylles actuelles, ont concouru il y a des millions d'années à la formation du pétrole en restant néanmoins pratiquement intacts au cours du temps. L'isolement donc de ces marqueurs biologiques, fût-ce en infimes quantités, grâce aux nouvelles méthodes d'analyse, à savoir la chromatographie liquide à haute performance, indiquera la présence du pétrole à proximité. L'avantage de ces opérations est qu'elles permettent d'éviter le forage de plusieurs puits de prospection à des milliers de mètres de profondeur [5].

Ainsi, on se rend à l'évidence que seul le forage peut donner la certitude absolue, toutes les techniques décrites ne donnent que des probabilités plus ou moins importantes, ce qui fait dire que l'industrie du pétrole demande finance, compétence et patience.

### 3-La production:

Lorsque le forage met en évidence la présence d'un gisement, on procède à l'exploitation en renforçant le puits par la mise en place d'un tubage servant à le cimenter, puis en y introduisant une colonne étroite de 6 à 10 centimètres de diamètre par laquelle s'écoulera le pétrole.

Si le gisement se révèle commercialement exploitable: bonne porosité et bonne perméabilité, de nombreux autres puits, appelés puits de développement, devront être forés afin de drainer une quantité maximale d'hydrocarbures. le nombre de ces puits peut varier, suivant la taille du gisement, d'une dizaine à plusieurs centaines.

Après la pose en tête de puits d'un "arbre de Noël", ensemble des équipements de contrôle et de réglage du débit d'extraction, la mise en production à proprement parler peut commencer [1].

Sous la pression notamment de la nappe d'eau sous-jacente, le pétrole est poussé vers la surface ( $1\text{Kg/cm}^2$  pour 10m, soit  $300\text{Kg/cm}^2$  pour un forage de 3000m Hassi-Messaoud). Toutefois, ce processus de pompage naturel ne livre que 10% environ des réserves d'un gisement. Lorsque la pression devient

insuffisante, des techniques de récupération sont mises en oeuvre. On injecte alors de l'eau par un puits secondaire. Cette opération se poursuit tant que la teneur en eau du mélange ainsi récupéré ne dépasse pas un pourcentage déterminé. A ce stade, il faut stimuler la roche réservoir pour faciliter l'écoulement des liquides qu'elle retient dans ses pores et qui ne trouvent pas de canaux suffisamment larges ou nombreux pour s'évacuer. Pour cela, deux méthodes de récupération sont utilisées: la dissolution partielle de la roche par l'injection de grosses quantités d'acide chlorhydrique, ou la fracturation de la roche par l'envoi d'un fluide chargé d'agents de soutènement ayant pour rôle de développer une fracture et de la maintenir ouverte. Afin d'améliorer encore le rendement des puits, on met en oeuvre plusieurs procédés complémentaires: le vapor-lift, qui consiste à injecter de la vapeur d'eau à 200°C pour diminuer la viscosité des huiles lourdes et faciliter leur remontée à travers la roche poreuse; le gas-lift qui utilise le gaz carbonique, l'azote, le butane ou le méthane pour chasser le pétrole de ses réduits; le water-lift, qui déloge les molécules d'huile piégées dans la roche réservoir avec de l'eau chargée d'additifs chimiques. Grâce à ces différentes techniques, on arrive à récupérer une grande partie du contenu d'un gisement. Pour les techniques classiques de récupération (primaire et secondaire), le taux de récupération est autour de 30 à 35%, cela veut dire que pour 3 tonnes de pétrole existant dans le gisement, seule une tonne est récupérée; la récupération tertiaire permet d'atteindre plus de 50%.

De nos jours, il existe une nouvelle technique de forage, consistant à forer des puits horizontaux qui agissent comme un véritable drain. Ils récupèrent ainsi par leurs multiples orifices une bien plus grande quantité d'huile que l'ouverture unique d'un puits vertical. Ce type de puits est foré en utilisant des tiges possédant une petite possibilité de flexion, soit 1.5° d'angle par 10 m de longueur, qui est généralement celle de chacun des tubes. Ainsi, pour imprimer une courbure de 90° à ces éléments, on est obligé de leur faire faire un important détour; le développement de l'arc de

cercle mesurant 600 m. Un forage horizontal coûte une fois et demi plus cher qu'un forage vertical, mais son potentiel de production est toutefois supérieur. De plus, cette technique a l'avantage de permettre d'aller chercher le pétrole qui existe à la verticale de lieux où il n'est guère possible de forer [10].

#### 4-Premières opérations effectuées sur le pétrole brut:

##### 4-1-Stabilisation du pétrole brut:

La stabilisation du pétrole brut s'effectue sur le champ pétrolier par le retrait des gaz dissous (dégazage). Du fait de la pression élevée régnant dans les poches des roches contenant le pétrole, une quantité importante d'hydrocarbures légers ( $C_1$  à  $C_6$ ) est dissoute dans le pétrole. Les techniques classiques utilisées sur le chantier font intervenir la séparation spontanée par gravité et le chauffage. Ainsi, par une détente progressive et un chauffage de masse jusqu'à  $40^\circ\text{C}$ , on retire de grandes quantités de gaz (15 à 25% en poids). Ce gaz peut être utilisé pour la réinjection, brûlé aux torches ou encore utilisé comme gaz de chauffage [9],[12].

##### 4-2-Dessalage du pétrole brut:

Cette opération consiste à séparer l'eau salée du pétrole brut qui est formée essentiellement de chlorures de sodium, de magnésium et de calcium. Ces sels, par hydrolyse, donnent lieu à la production d'acide chlorhydrique pendant la distillation et peuvent provoquer ainsi la corrosion des colonnes. De plus, la déposition du chlorure de sodium dans les tubes des échangeurs et les fours tubulaires crée de même une corrosion par piqûres, facilitée par la température du pétrole à la sortie du gisement ( $1^\circ\text{C}$  tous les 30 m, soit  $100^\circ\text{C}$  pour 3000 m).

Dans une première opération, l'eau décante dans des bacs de stockage et il est ensuite souvent nécessaire de casser les émulsions eau-pétrole par des procédés thermiques (chauffage),

électrostatiques (application d'un champ électrique) ou chimique (utilisation de sels d'ammonium).

Les raffineries modernes exigent une teneur en eau inférieure à 0.2% et une teneur en chlorures inférieure à 0.02% (9), (10).

4-3-Stockage, transport et pompage du pétrole brut:

La production de pétrole brut en tonnages très importants nécessite de prévoir d'énormes capacités de stockage.

Des réservoirs conformes à des spécifications sont conçus pour chaque nature de brut et ne se différencient essentiellement que par leur pression de service. Tout réservoir supporte d'une part, la pression hydrostatique créée par le liquide contenu et, d'autre part, la pression de la phase gazeuse survenant au-dessus du liquide. Les caractéristiques prises en compte pour le choix d'un type de réservoir sont le point éclair du brut et sa teneur en soufre.

On distingue généralement trois types de réservoirs de stockage de pétrole brut et de ses sous-produits:

a- Réservoirs à toit flottant: qui ont pour but de réduire les pertes par évaporation des pétroles légers en réduisant au maximum leur phase gazeuse. Ces réservoirs sont aussi utilisés pour les essences.

b- Réservoirs dite "à haute pression": ces réservoirs ne sont pas normalisés. Munis de soupapes de sécurité, ils comportent plusieurs types selon leur capacité et se présentent sous forme cylindrique ou sphérique. Ils servent principalement au stockage des gaz (les gaz de pétrole liquéfiés propane et butane).

c- Réservoirs dite "à moyenne pression": ces réservoirs sont cylindriques et normalisés. Ils possèdent généralement des soupapes et comportent un fond plat et un toit fixe. Ils sont utilisés pour stocker les gazolins, les huiles et les produits qui peuvent atteindre des dimensions importantes (jusqu'à 30 m de diamètre et 10 à 15 m de hauteur).

L'éloignement des zones productives et des grands centres de consommation nécessite la mise en place d'infrastructures et de moyens de transport spécifiques à l'industrie pétrolière: pipelines et navires pétroliers (ou tankers). Les pipelines sont des canalisations constituées d'une succession de tubes soudés, de diamètre pouvant varier de 20 à 120 cm et dans lesquelles transite, sous des pressions relativement élevées le pétrole. Leurs débits sont fonction de leurs caractéristiques techniques, de la qualité du brut transporté, du nombre et de la puissance des stations de pompage situées le long de la conduite. Ces stations sont essentiellement des relais de puissance qui élèvent, chaque fois qu'il est nécessaire, le niveau d'énergie du brut transporté afin d'assurer sa propulsion jusqu'à destination. Malgré le grand développement des pipelines, l'instrument des transports massifs à grande distance reste, partout où des trajets maritimes sont possibles, le navire pétrolier dont le prix de revient pour les forts tonnages demeure le plus bas de tous les moyens de transport. Depuis 1886, date de mise en service du premier bateau-citerne Suédois d'une capacité de 2500 tonnes, la flotte pétrolière mondiale a connu de nombreuses transformations. En 1981, le pétrole brut faisant l'objet d'un transport par mer représentait en tonnage, toutes les marchandises confondues, près de 40% du trafic maritime.

La flotte pétrolière est à l'heure actuelle majoritairement composée de gros navires de construction récente (500000 tdw), jouissant d'une automatisation de plus en plus grande des commandes et manoeuvres, et exigeant de la part des grands ports qui les reçoivent un équipement spécialisé, notamment un grand tirant d'eau supérieur à 20 m [1],[8].

### III-ESSAIS PRELIMINAIRES SUR LE PETROLE:

#### **1-Importance de l'échantillonnage:**

L'échantillonnage consiste à prélever une petite quantité représentative de pétrole brut, afin d'en faire l'analyse.

Dans le cas des pétroles légers, des propriétés telles que densité, tension de vapeur et pourcentage en  $H_2S$  sont affectées par la proportion d'hydrocarbures légers contenus dans le brut. Leur connaissance nécessite par conséquent des méthodes d'échantillonnage adéquates afin d'éviter les pertes éventuelles en composants volatils. celles-ci doivent s'effectuer sous pression et à basse température.

En ce qui concerne les pétroles paraffiniques et à l'état solide, un chauffage judicieux est nécessaire afin de dissoudre les paraffines et une agitation permet d'homogénéiser le brut [13].

Les méthodes d'échantillonnage sont régies par des normes telles que la norme française NF M07-001 et la norme américaine ASTM D270-55J.

#### **2-Essais effectués sur le pétrole brut:**

Les essais préliminaires effectués sur le pétrole brut sont des données de base qui permettent d'évaluer la nature et les différents schémas de raffinage possibles. L'appareillage et le mode opératoire de ces essais sont normalisés de sorte que les résultats sont aisément reproductibles et comparables.

##### **a) la densité:**

Quoique n'étant pas le seul critère de qualité d'un pétrole brut, la densité reste néanmoins la caractéristique la plus employée pour suivre la marche des unités. Elle présente également l'intérêt de connaître le degré de stabilisation du pétrole et les pertes accidentelles en produits légers dues aux conditions de prélèvement, de transport et de stockage [14].

Cette propriété est fréquemment utilisée pour classer, d'une manière approximative, les pétroles bruts en pétroles légers ( $0.77 \leq d \leq 0.84$ ), pétroles moyens ( $0.84 \leq d \leq 0.89$ ) et pétroles lourds ( $d \geq 0.89$ ) [15].

Sa détermination expérimentale est régie par des normes différentes selon les pays, mais reposant toutes sur le même principe. Il s'agit à titre d'exemple des normes AFNOR NF T60-101, NF T66-007, ASTM D1298 et IP160.

#### b) la viscosité:

En dehors de l'appréciation qualitative du pétrole, la viscosité est un paramètre important à connaître dans de nombreux procédés industriels qui mettent en jeu des écoulements de fluides ou de transfert de quantité de mouvement. Ainsi, la connaissance de la viscosité du pétrole brut, à différentes températures, est utile pour le calcul des débits à travers les pipe-lines et dans les échangeurs, ainsi que pour le choix des pompes [14],[16].

Les normes utilisées pour sa détermination expérimentale sont: les normes AFNOR NF T60-100, ASTM D445 et ASTM D88.

#### c) Teneur en soufre:

Les pétroles bruts contiennent des dérivés soufrés dont le pourcentage peut varier dans une très large gamme, depuis des traces jusqu'à plus de 7% en masse, et se concentrent généralement dans les fractions lourdes du pétrole. C'est un paramètre important de la détermination du prix du pétrole.

La teneur en soufre du brut est une des caractéristiques les plus importantes pour le raffineur car elle permet d'éviter les risques de corrosion des installations et d'empoisonnement au niveau des catalyseurs utilisés au cours des traitements chimiques du brut [11],[15].

Il existe de nombreux tests normalisés permettant d'estimer la teneur en soufre des pétroles bruts, parmi lesquelles nous citons:

-La méthode à la bombe qui fait appel aux normes AFNOR NF T60-109, ASTM D129 et IP 61.

-La méthode à la lampe qui fait appel aux normes AFNOR NF M07-005 et ASTM D1266.

**d)le point d'écoulement:**

Le point d'écoulement d'un pétrole brut est une caractéristique importante à connaître car il nous renseigne sur les limites de températures à respecter lors du pompage de celui-ci, particulièrement en hiver [14].

Les normes utilisées pour son évaluation expérimentale sont les normes AFNOR NF T60-105, ASTM D97-47 et IP 76/70.

**e)Le point éclair:**

Le point éclair caractérise la teneur en produits volatils et permet de connaître à quelle température le brut pourra être chauffé sans danger. Il définit ainsi, les limites d'explosivité et les températures d'auto-inflammabilité [14].

Pour sa détermination expérimentale, on utilise l'une des normes suivantes: AFNOR NF T60-118, ASTM D92 et IP 36/67 en vase ouvert; NF M07-011, ASTM D93 et IP 170/59 en vase fermé.

**f)La tension de vapeur:**

La connaissance de la tension de vapeur d'un pétrole brut permet d'évaluer les pertes au stockage et de connaître les conditions de sécurité à observer lors de son transport. De plus, elle permet d'avoir des renseignements sur la quantité de produits légers, notamment les essences [14],[15].

Les normes utilisées pour sa détermination sont les normes AFNOR NF M07-007, ASTM D323 et IP 69-63.

**g)Teneur en eau et sédiments:**

On attache une grande importance à la présence d'eau et de sédiments dans les pétroles bruts à cause des problèmes qu'ils

engendrent dans les installations de raffinage: les problèmes liés à la corrosion des équipements et au bouchage des tubes des fours et des échangeurs suite à des dépôts [15].

les normes utilisées pour son évaluation sont les normes AFNOR NF M07-020, ASTM D96 et IP 75.

#### h) Résidu de carbone conradson:

le résidu de carbone conradson nous renseigne sur la tendance à former du coke ou des dépôts charbonneux au cours d'une combustion incomplète du pétrole brut ou par suite de présence d'un fort pourcentage de produits lourds [6]. Un carbone conradson élevé fera penser à un pétrole contenant beaucoup de produits lourds (fuel et résidu) et pas assez de légers.

L'essai de détermination du résidu conradson est présenté dans les normes AFNOR NF T60-11-, ASTM D189 et IP 13.

#### i) teneur en sels:

la présence dans les pétroles bruts de sels provient dans la plupart des cas du contact de ces derniers avec l'eau salée du gisement ou encore avec l'eau de mer lors des transports par Tanker (pétrolier). La connaissance de cette teneur permet d'éviter la corrosion des installations et empêche la formation de dépôts et d'acides [15],[16].

Les normes utilisées dans cette analyse sont les normes AFNOR NF M07-023, ASTM D526 et IP 77-66T.

#### j) L'acidité:

L'acidité des pétroles bruts est déterminée afin de prévoir les problèmes de corrosion qui peuvent être engendrés dans les pipes ou les réservoirs de stockage.

Son évaluation expérimentale est basée sur les normes suivantes: normes AFNOR NF T60-112, ASTM D974-64 et IP 182/63.

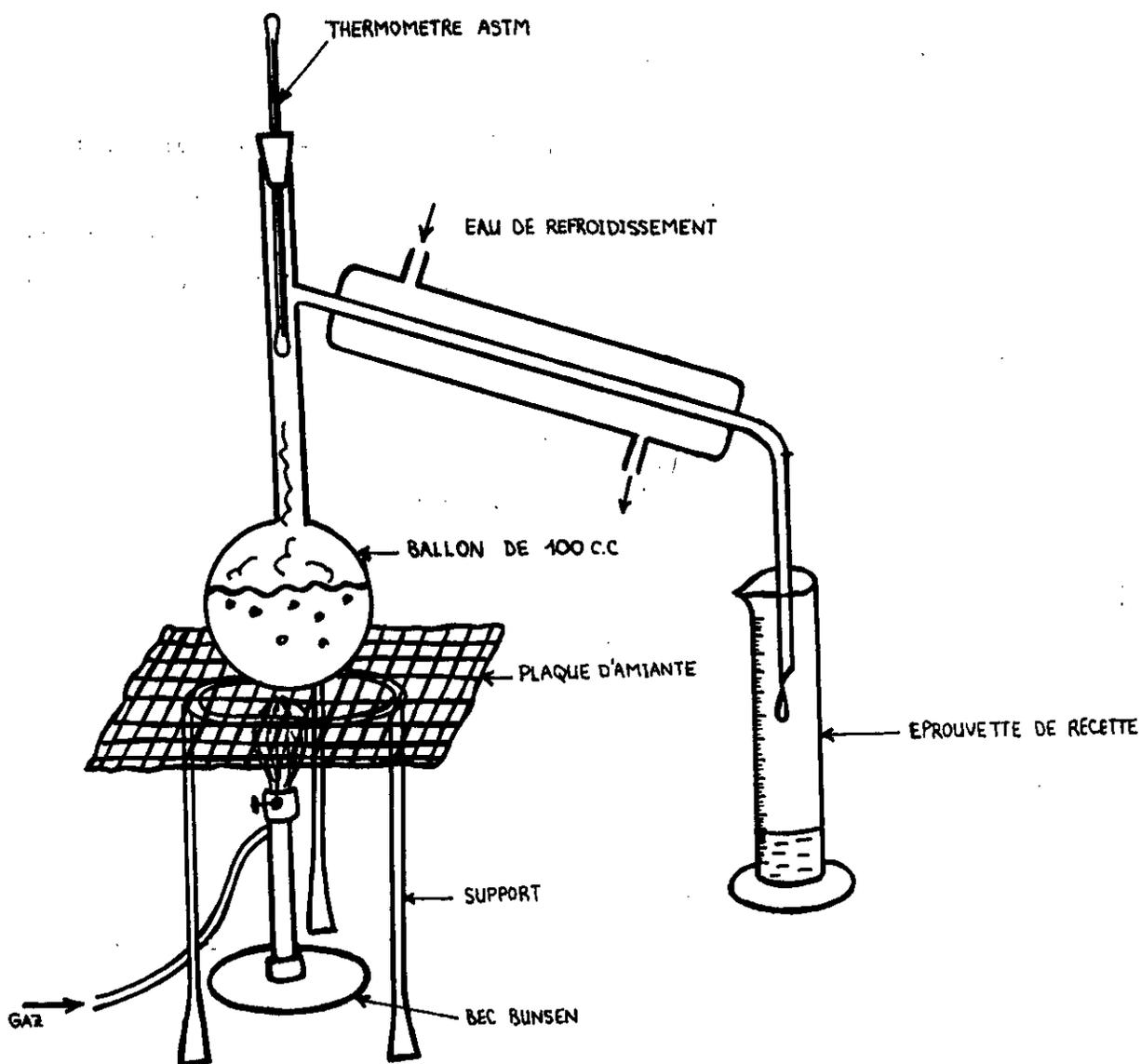


FIGURE 7. APPAREIL DE DISTILLATION ASTM

### 3-Distillation du pétrole brut:

#### 3-1-But:

La distillation est certainement la technique de fractionnement la plus utilisée dans les laboratoires d'analyse. Elle permet de fractionner les hydrocarbures d'après leur volatilité. Les rendements des fractions pétrolières obtenues dépendent essentiellement de la nature et de l'origine de chaque pétrole brut.

#### 3-2-Distillation ASTM:

La distillation ASTM permet de prévoir le comportement global du brut lorsqu'il est soumis à une distillation fractionnée. Elle est moins sélective que cette dernière mais présente l'avantage d'être plus rapide.

L'appareillage consiste en un ballon de 100 cc que l'on chauffe dans des conditions normalisées. Les vapeurs formées sont condensées dans un tube baignant dans de la glace puis recueillies dans une éprouvette graduée (figure 7).

Les températures initiale, finale ainsi que celles correspondant à la distillation de 5, 10, 20, ... cc sont notées. L'analyse est faite selon la norme AFNOR NF M07-002 et la norme ASTM D2287 [11], [16].

#### 3-3-Vaporisation progressive simple VPS:

Lorsqu'on chauffe un pétrole brut à une température suffisante pour le vaporiser partiellement, on peut noter les valeurs du pourcentage vaporisé en fonction de la température et traduire graphiquement ces résultats sous forme d'une courbe de "flash" du brut. Cette courbe qui donne le rendement volumétrique en vapeur en fonction de la température pourrait être appelée courbe de vaporisation au même titre que l'on parle de courbe de distillation [14].

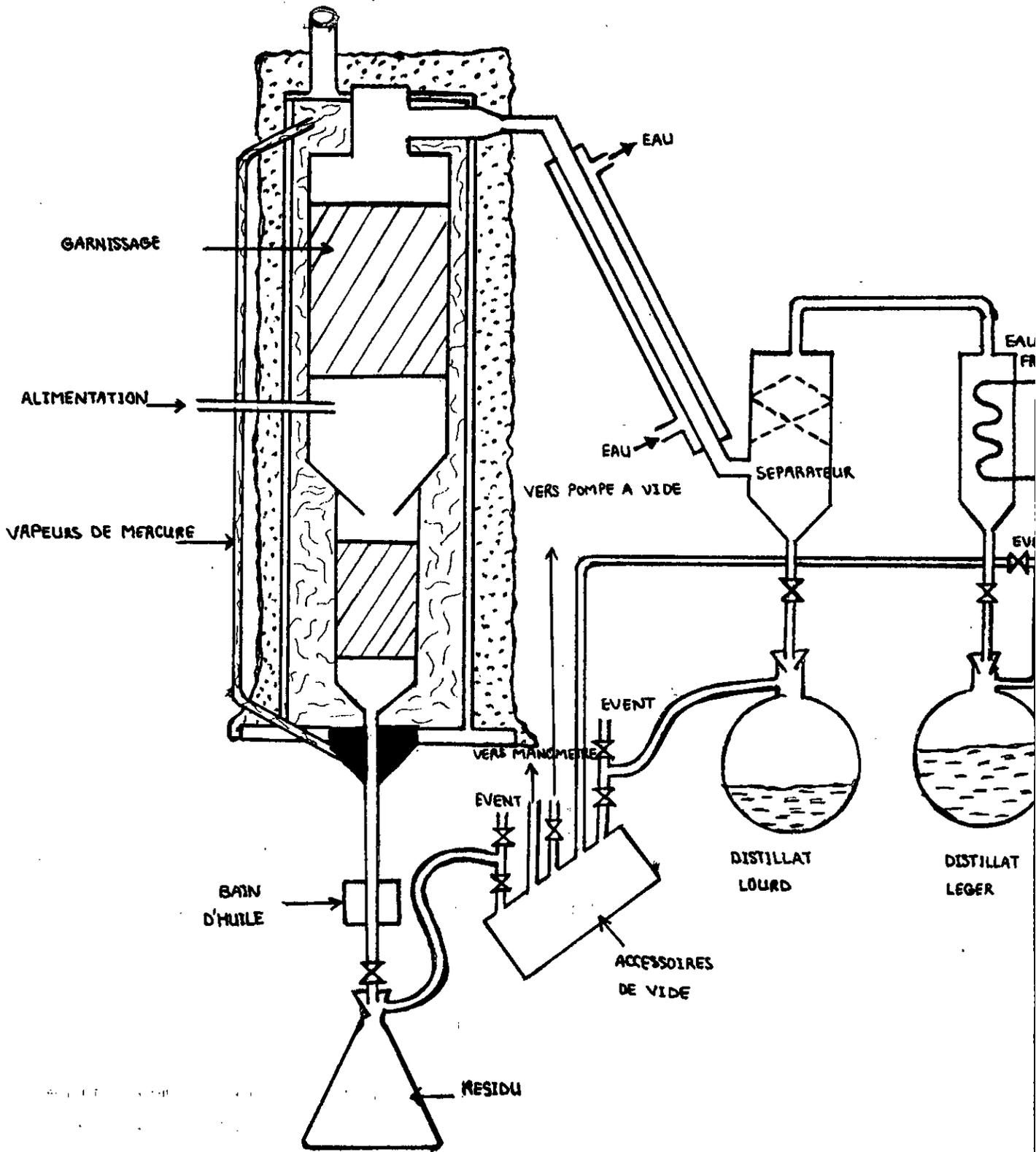


FIGURE 8. EQUIPEMENT DE VAPORISATION FLASH CONTINUE SOUS VIDE .

Plusieurs types d'appareils ont été conçus à cette fin, parmi lesquels, nous retenons le vaporisateur de flash continu et sous vide (figure 8).

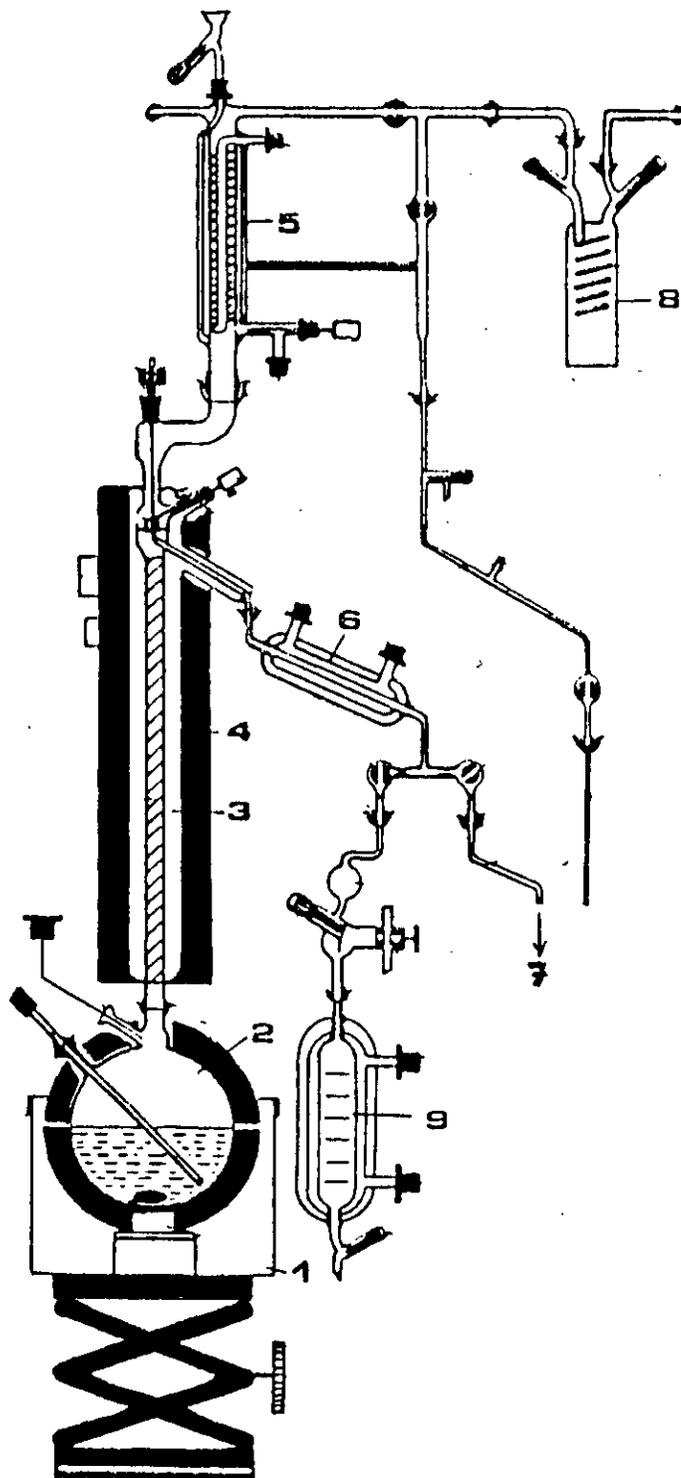
Le vaporisateur de l'installation est un équipement qui fonctionne en continu. L'alimentation, chauffée électriquement, entre dans la colonne où elle subit une vaporisation flash. Cette dernière est chauffée par la condensation des vapeurs de mercure recyclées. L'installation, opérant à hautes températures jusqu'à 700°F et à de basses pressions, généralement à 7 mmHg, doit être étanche et posséder une capacité comprise entre 1 et 4 gallons/h. Le but de cette opération est de vaporiser le maximum de brut. On utilise généralement des bruts lourds dont on veut extraire le maximum de fuel-oil. Cependant, ce fractionnement est loin d'être parfait du fait de l'absence de reflux qui améliorerait la séparation et empêcherait l'entraînement des composés lourds dans le distillat [3].

#### 3-4-Distillation T.B.P (true boiling point):

Il s'agit d'une distillation discontinue qui permet la séparation des constituants d'un mélange en tête de colonne en fonction de leur températures d'ébullition.

Les vapeurs issues de la vaporisation d'un échantillon de pétrole passent dans la colonne où elles rencontrent le liquide servant de reflux, s'enrichissant à son contact en produits légers, et abandonnent les produits plus lourds qui se condensent et redescendent dans la colonne. Les vapeurs ainsi enrichies en produits légers, passent dans la tête de colonne où elles sont condensées; une partie du liquide obtenu est soutirée et constitue le distillat, l'autre partie retourne à la colonne et constitue le reflux. (figure 9)

Les fractions pétrolières sont recueillies alors régulièrement tous les 4 à 5°C de température. En notant le volume (ou poids) de chacune d'elles, on arrive à tracer la courbe T.B.P du brut qui consiste à porter sur un graphique la température de fin de coupe en fonction du pourcentage distillé cumulé.



1. BAIN CHAUFFANT A CHEMISE ISOLANTE
2. ALAMBIC DE 6 LITRES
3. COLONNE A GARNISSAGE
4. CHEMISE CHAUFFANTE DE COMPENSATION
5. CONDENSEUR PRINCIPAL A TRIPLE CHEMISE
6. REFRIGERANT DE DISTILLATION A TRIPLE CHEMISE
7. VERS COLLECTEUR AUTOMATIQUE DE FRACTIONS
8. REFRIGERANT DE GAZ
9. RECIPIENT DE DISTILLATION A TRIPLE CHEMISE

FIGURE 9. APPAREIL DE DISTILLATION TBP.

Cette distillation est d'abord effectuée sous pression atmosphérique jusqu'à ce que la température dans le ballon atteigne une limite correspondant au début de cracking du résidu. On a alors recours à une distillation sous vide. Si le résidu obtenu est relativement important, on procède alors à une autre distillation, cette fois-ci sous un vide poussé [14],[15],[17],[18].

Quelques distillations de différents pétrole bruts sont portées sur le tableau 2. L'examen de ce tableau montre que les pétroles lourds donnent peu de fractions légères de type essence (point final inférieur à 200°C), seul le pétrole brut de Hassi-Messaoud donne un rendement de 40%. Le pétrole Quiriquire du Venezuela donne le taux le plus faible: 3%. Inversement, le pétrole Algérien donne peu de produits lourds. Les formes des courbes de distillation T.B.P, représentées sur la figure 10, sont caractéristiques. Plus la pente est élevée, plus le pétrole est lourd et moins il donne de fractions légères.

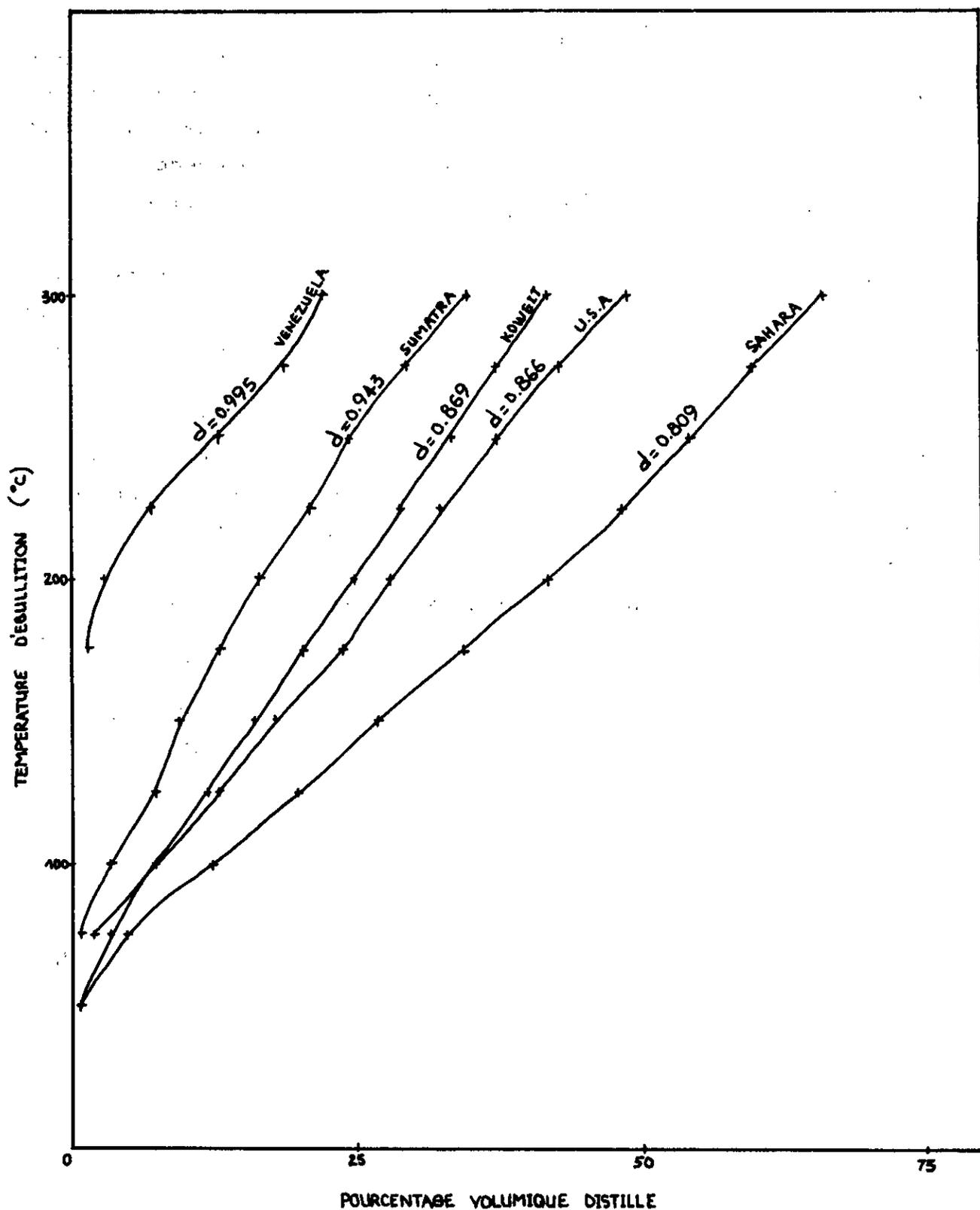


FIGURE 10. COURBES TBP DE QUELQUES PETROLES  
DANS LE MONDE.

Caractéristiques	Amérique du nord Texas ouest U S A	Amérique du sud QUIRIQUIRE VENEZUELA	Afrique du nord HASSI MESSAOUD SAHARA	Moyen orient BURGAN KOWEIT	Extrême orient MINAS SUMATRA
Specific gravity à 60°F	0.866	0.955	0.809	0.8685	0.9425
Distillation:					
Point initial°C	55	162	40	44	60.5
Pourcentage volumique à					
50°C(122°F)	-	-	1.0	1.0	-
75°C(167°F)	2.0	-	5.0	3.5	1.0
100°C(212°F)	7.5	-	12.5	7.5	3.5
125°C(257°F)	13.0	-	20.0	12.0	7.5
150°C(302°F)	18.0	-	27.0	16.0	9.5
175°C(347°F)	23.5	1.5	34.5	20.5	13.0
200°C(392°F)	28.0	3.0	42.0	25.0	16.5
225°C(437°F)	32.5	7.0	48.5	29.0	21.0
250°C(482°F)	37.5	13.0	54.5	33.5	24.5
275°C(527°F)	43.0	18.5	60.0	37.5	29.5
300°C(572°F)	49.0	22.0	66.0	42.0	35.0
distillat total%	49.6	22.6	67.1	43.5	36.0
residu%	50.4	77.4	32.9	55.5	63.5
pertes%	-	-	-	1.0	0.5
Specific gravity à 60°F du distillat	0.7890	0.8665	0.764	0.762	0.773
Specific gravity à 60°F du résidu	0.941	0.981	0.904	0.955	0.890
Teneur en soufre (%poids)	1.78	1.27	0.13	2.50	0.10
Asphaltenes (%poids)	0.58	1.3	0.08	0.80	0.12
Résidu de carbone conradson (%poids)	3.15	4.9	0.9	5.4	2.7
Teneur en paraffines (%poids)	5.7	< 0.5	3.3	5.4	32.0
Point d'écoulement(°F)	-15	-5	< - 30	-20	95
Viscosité cinématique à 70°F (cst)	10.72	415	2.75	16.5	

Viscosité cinématique à 100°F (cst)	-	124	2.09	9.0	7.66
Teneur en sels (Lb/1000bbl)	138	13.5	8.5	4.0	nulle
Teneur en eau (%poids)	1.8	0.7	nulle	nulle	nulle
Teneur en eau et sédiments (%volumique)	-	-	-	< 0.2	-
Teneur en vanadium (ppm)	11	31	< 1	28	< 1
Analyse des gaz (%poids)					
Ethane	0.03	-	0.05	0.07	0.03
propane	0.25	-	0.59	0.55	0.31
i-butane	0.18	nulle	0.27	0.27	0.20
n-butane	0.76	nulle	1.85	1.09	0.55
i-pentane	0.78	-	0.96	0.82	0.51
n-pentane	0.89	-	2.35	1.40	0.60

**Tableau 2- RESULTATS DE L'ANALYSE DE QUELQUES  
PETROLES BRUTS [13]**

Les différentes fractions obtenues, environ une soixantaine, sont recueillies et analysées d'abord par l'application de normes d'analyses appropriées, et ensuite de plus en plus souvent par des méthodes physiques d'analyses élaborées telles que la chromatographie en phase gazeuse ou en phase liquide, couplées à la spectrométrie de masse: GC/MS ou HPLC/MS, indépendamment des méthodes spectroscopiques telles que l'infra rouge (IR), l'ultraviolet (UV) et la RMN du  $^{13}\text{C}$ .

#### 4- Représentation graphique de l'analyse:

L'exploitation des résultats issus de l'analyse du pétrole brut et de ses fractions sous forme de graphiques, assure la continuité des propriétés et permet une utilisation plus rationnelle.

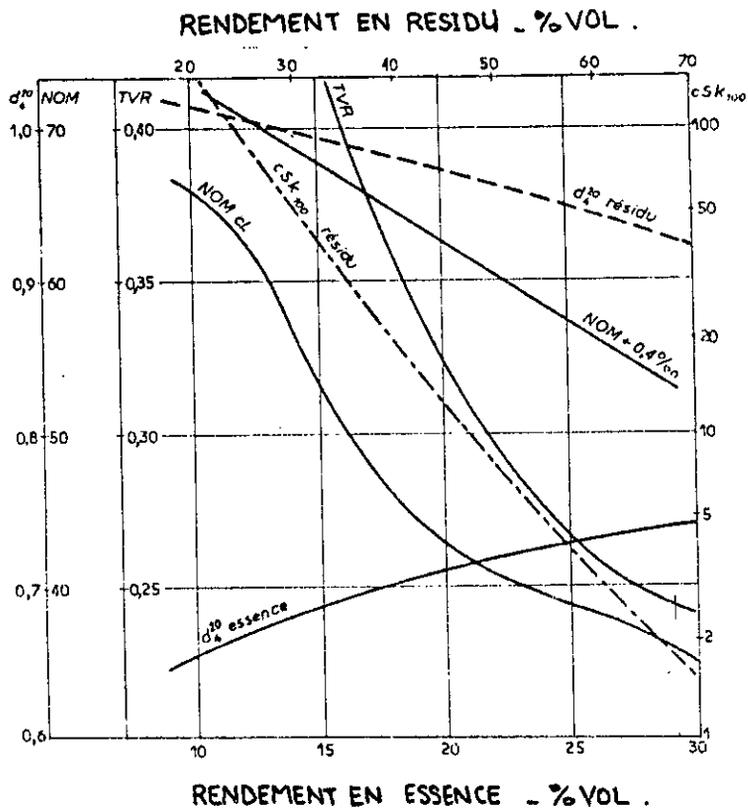
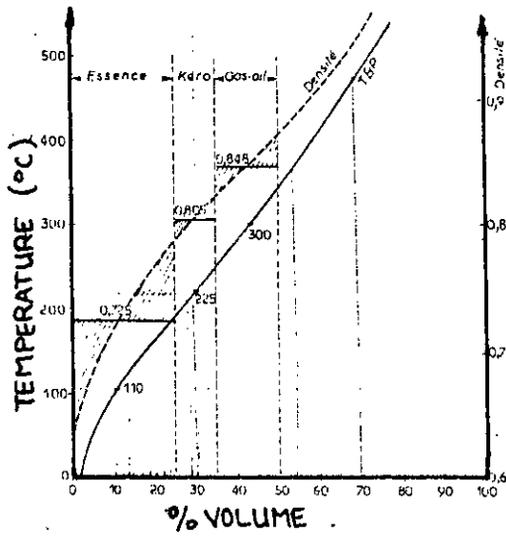


FIGURE 11. COURBES DES PROPRIETES INSTANTANEEES ET RENDEMENTS D'APRES WUITHIER .

On distingue trois types principaux de représentations:

**4-1-Courbe de propriétés instantanées:**

Elle consiste à porter les propriétés des fractions élémentaires dans leur ordre de passage en distillation en fonction de leur pourcentage volumique distillé. Les courbes des propriétés additives telles que densité, point d'aniline et pourcentage en soufre, permettent d'estimer les propriétés correspondantes à des fractions beaucoup plus larges en utilisant la méthode de balancement des aires [9]. (figure 11)

**4-2-Courbe des propriétés rendements (yields%curves):**

Cette représentation est essentiellement utilisée pour les produits extrêmes: essence et résidu. Elle s'avère particulièrement intéressante dans le cas des propriétés non additives pour lesquelles on ne peut déduire les propriétés des coupes larges à partir des courbes de propriétés instantanées. Pour la tracer, on détermine expérimentalement les propriétés de différents mélanges de petites fractions successives, ayant même point initial (pour les essences) ou un même point final (pour les résidus). En portant ces propriétés en fonction du rendement volumique de chaque mélange, on obtient ce qu'on appelle une courbe de propriétés rendements [3], [14]. (figure 11)

**4-3-Courbes iso-propriétés (iso curves):**

Utilisée pour les fractions intermédiaires telles que kérosène et gas-oil, cette courbe consiste à relier des fractions possédant une même propriété sur une représentation carrée. On l'obtient en repérant le début de coupe ou point initial de distillation en abscisse et la fin de coupe ou point final en ordonnée. Ainsi, toute fraction intermédiaire sera représentée par un point situé au dessus de la première bissectrice du carré. On peut ainsi tracer un réseau de courbes isopropriétés qui permettra de choisir des coupes

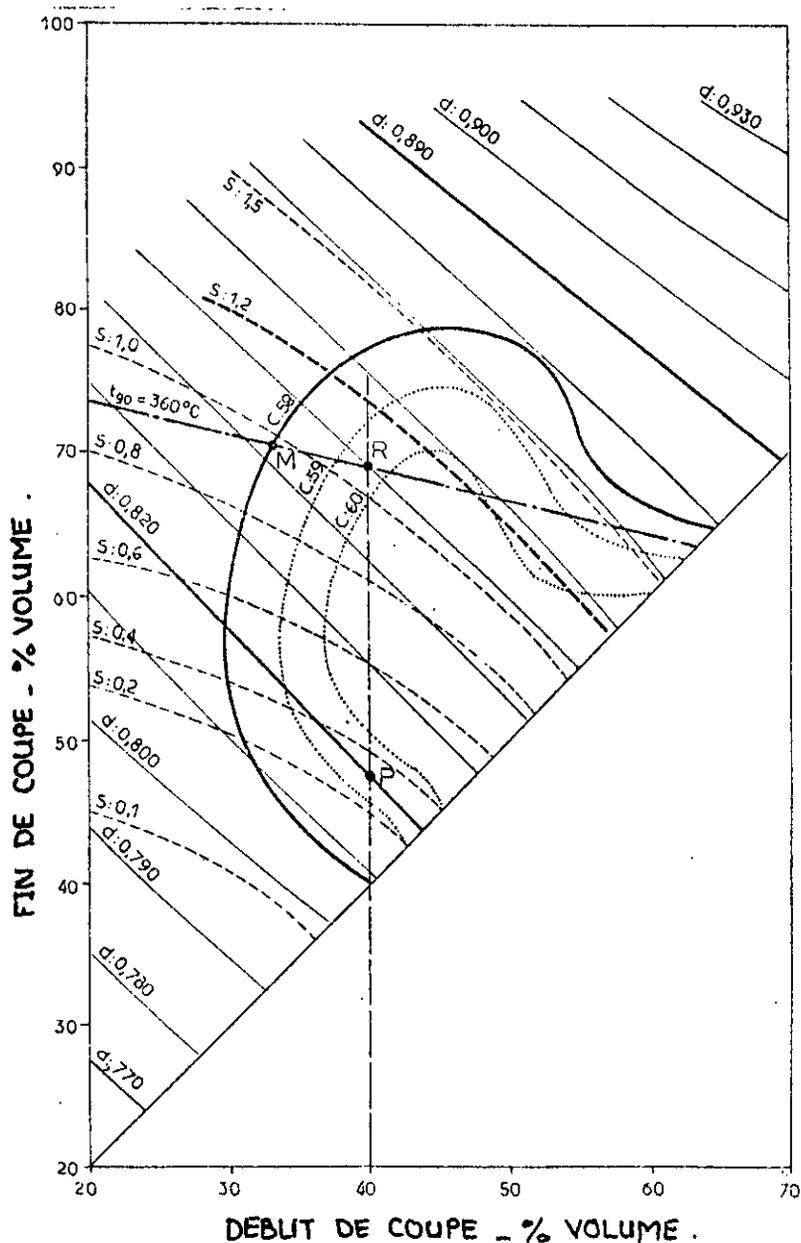


FIGURE 12. DOMAINE D'EXISTENCE DES GAS-OILS SUR ARAMCO D'APRES WUITHIER

SPECIFICATIONS:  $0.820 < d < 0.890$  ;  $S < 1.2\%$  ; CETANE  $\geq 58$  ;  
 POINT 90% ASTM  $\leq 360^{\circ}\text{C}$  .

intermédiaires répondant à une spécification donnée [14].(figure 12)

#### IV- NATURE DES HYDROCARBURES PRESENTS DANS LE PETROLE BRUT:

##### 1- Les différentes familles chimiques:

On classe généralement en trois groupes les hydrocarbures présents dans le pétrole:paraffiniques, naphthéniques et aromatiques. Chaque groupe peut lui même se subdiviser en classes d'après le nombre de cycles dans la molécule, le nombre d'atomes dans le cycle ou le degré de ramification des chaînes paraffiniques. Il existe également dans le pétrole brut, des hydrocarbures mixtes, combinaisons des trois familles précédentes, et dont les propriétés sont fonction de l'importance relative de chacune d'elles. Ils assurent la continuité des propriétés entre les cycles et les chaînes. En plus du carbone et de l'hydrogène, un certain nombre d'hydrocarbures présents dans les pétroles bruts renferment d'autres éléments chimiques considérés comme impuretés, il s'agit principalement du soufre mais aussi de l'azote, de l'oxygène et de certains métaux comme le nickel et le vanadium.

Les pétroles bruts sont aussi accompagnés d'impuretés provenant du gisement ou du transport, il s'agit des sédiments (sable, débris divers, rouille, eau et sels minéraux).

##### 1-1- Hydrocarbures paraffiniques:

Les hydrocarbures paraffiniques sont des hydrocarbures saturés de formule générale  $C_nH_{2n+2}$ , que l'on subdivise en deux groupes:les paraffines normales et les isoparaffines.

Les paraffines normales sont des hydrocarbures à chaîne droite unique alors que les isoparaffines sont des hydrocarbures saturés et ramifiés, qui présentent un groupe méthyle sur le deuxième atome de carbone. Le nombre d'isomères possibles des paraffines croît avec leur masse moléculaire. Les isoparaffines de même poids moléculaire ont des propriétés

physiques et chimiques très voisines et, par suite de leur grand nombre, leur séparation et leur identification est un problème difficile [14],[19].

Un pourcentage élevé en paraffine influe sur la viscosité et sa variation avec la température, ainsi que sur le point d'écoulement et le point d'aniline qui sont élevés.

### 1-2- Hydrocarbures naphténiques:

Les hydrocarbures naphténiques sont des hydrocarbures saturés comportant un ou plusieurs cycles de formule générale  $C_nH_{2n+2-2R_N}$ ,  $R_N$  étant le nombre de cycles naphténiques. Le nombre de cycles dans la molécule permet de classer les hydrocarbures en trois classes: monocycliques, bicycliques et tricycliques. Il est généralement admis que les dérivés saturés monocycliques les plus abondants dans le pétrole sont ceux du cyclopentane et du cyclohexane. Quant aux naphtènes bicycliques, on distingue d'après la façon dont les cycles sont disposés, des naphtènes bicycliques à cycles condensés du type décaline, à cycles conjugués du type dicyclohexyl et à cycles isolés. De même, pour les naphtènes tricycliques, il existe des naphtènes à cycles condensés et d'autres à cycles conjugués. Ces hydrocarbures sont les plus fréquents dans le pétrole. Ils présentent des propriétés moyennes qui les rapprochent des paraffines selon l'importance relative de la chaîne par rapport au cycle [9],[19].

### 1-3- Hydrocarbures aromatiques:

Les hydrocarbures aromatiques, homologues du benzène, sont classés en deux types: les hydrocarbures aromatiques qui ne comportent que des cycles aromatiques et des chaînes latérales paraffiniques, et des hydrocarbures naphténoaromatiques qui comportent, en plus des cycles naphténiques.

Les hydrocarbures aromatiques purs qui se répartissent eux aussi en aromatiques mononucléaires, généralement abondants dans les coupes naphta, en aromatiques trinucéaires, présents quant à eux dans les distillats moyens et enfin en aromatiques

polynucléaires que l'on trouve dans les coupes lourdes. De la même manière que les naphthènes, les aromatiques possèdent des propriétés moyennes qui les rapprochent de celles des paraffines, selon l'importance relative de la chaîne par rapport au cycle [9],[19].

#### 1-4-Composés hétéroatomiques:

A côté des hydrocarbures précédents, sont présents en faibles quantités des produits oxygénés, sulfurés et nitrés, qui jouent un rôle important dans les opérations de mise en oeuvre, car le but des opérations de raffinage est très souvent d'éliminer ces produits gênants, soit pour leurs propriétés chimiques, soit pour leur odeur.

##### \* Composés sulfurés:

En plus de la possibilité d'existence du soufre à l'état libre, il intervient sous forme de molécules plus ou moins complexes dans la composition des pétroles bruts. Il s'agit essentiellement du sulfure d'hydrogène, mercaptans, sulfures, disulfures, polysulfures et thiophènes [9].

##### \* Composés azotés:

Il existe dans le pétrole deux groupes de produits azotés: les composés basiques et les composés non basiques couramment appelés neutres. Les premiers composés azotés qui ont été étudiés sont les composés basiques. Ce sont les plus connus et bon nombre d'entre eux ont été identifiés individuellement. Il s'agit principalement de la pyridine et de ses dérivés, la quinoline et l'isoquinoline. Les produits neutres sont encore assez mal connus, cependant, on a pu établir la présence de produits de type pyrrole, ses dérivés, ses benzols supérieurs tels que: indole, carbazole, benzocarbazole et dibenzocarbazole.

L'une des particularités de ces composés réside dans le fait que le doublet électronique de l'azote participe avec les électrons  $\pi$  des doubles liaisons carbone-carbone à l'aromaticité du noyau, d'où leur caractère non basique [20].

**\* Composés oxygénés:**

Les composés oxygénés présents dans le pétrole sont généralement des acides carboxyliques, phénols, crésols avec de faibles quantités d'espèces non acides telles que les esters, les acides, les cétones et le benzofurane [9].

**\* Composés métalliques:**

La présence d'éléments métalliques dans les pétroles bruts constitue une source de problème dans les procédés de raffinage. En effet, en plus du fait qu'ils sont corrosifs, ils provoquent l'empoisonnement des catalyseurs de cracking. Ces éléments se concentrent essentiellement dans les fractions lourdes du pétrole, les plus fréquents étant le fer, le zinc, le vanadium, le nickel, le cobalt, le cuivre, le chrome et le sodium [21].

**2- Classification des pétroles:**

L'énorme variation de la composition chimique, aussi bien dans la nature que dans la diversité des composants, rend très difficile une classification unique. Au point de vue d'une classification basée sur la proportion relative des hydrocarbures paraffiniques, naphthéniques et aromatiques, on utilise la dénomination suivante: un pétrole brut est à base paraffinique ou à base naphthénique suivant la prédominance de l'une ou l'autre classe dans les fractions légères. On ne parle pas de pétrole à base aromatique car les hydrocarbures appartenant à cette famille n'ont jamais constitué la majeure partie des fractions légères. En revanche, on emploie la dénomination à base asphaltique lorsque les fractions lourdes contiennent des produits semblables aux asphaltes naturels.

Ces produits étant des hydrocarbures aromatiques et naphténiques polycycliques et embranchés de courtes chaînes latérales paraffiniques [6].

SACCHANNEN donne les compositions suivantes pour des pétroles bruts typiques des trois séries principales:

Nature des hydrocarbures	Brut paraffinique	Brut naphténique	Brut asphaltique
Paraffines	40	12	5
Naphtènes	48	75	15
Aromatiques	10	10	20
Asphaltènes (polycycliques)	2	3	60

TABLEAU 3- CLASSIFICATION DE SACCHANNEN

Cependant, l'imprécision de cette classification augmente au fur et à mesure que le poids moléculaire augmente. Il paraît donc important de mettre sur les pétroles bruts une autre étiquette que celle de leur classe. A cette fin, différents facteurs ont été proposés faisant intervenir des relations plus ou moins complexes, mais permettant toutefois de classer les pétroles bruts en groupes bien définis chimiquement. C'est le cas notamment du facteur de caractérisation Kuop que nous verrons ultérieurement [6].

## V- DETERMINATION DE LA COMPOSITION DES FRACTIONS PETROLIERES PAR LES DIFFERENTES TECHNIQUES D'ANALYSE:

### 1- La chromatographie en phase gazeuse (CPG):

La chromatographie en phase gazeuse est une méthode analytique consistant à séparer en vue de leur identification, et éventuellement de leur dosage, les constituants d'un mélange grâce à la migration différentielle de ces constituants au travers de systèmes formés par deux ou plusieurs phases qui leur manifestent des affinités préférentielles. En CPG, pour séparer les constituants d'un mélange de gaz ou de liquides volatiles, on en réalise la dilution dans un gaz tel que l'hydrogène, l'hélium, l'azote, etc., qui sert de gaz vecteur. Ce mélange gazeux appelé phase mobile est envoyé sur une colonne qui peut-être analytique (2 à 3 m de long) ou capillaire (50 à 100 mètres de long). Les colonnes analytiques sont remplies d'un matériau qui constitue la phase fixe ou stationnaire qui peut-être un solide adsorbant ou encore un liquide peu volatil fixé sur un support solide inerte. Quant aux colonnes capillaires, la phase stationnaire imprègne les parois de celles ci. Chaque constituant sera alors élué par le gaz vecteur et il s'établit en chaque point de la colonne un équilibre entre la fraction du soluté retenu par la phase fixe et celle qui subsiste dans la phase mobile. On appelle coefficient de partage  $K$  le rapport entre la masse de vapeur du soluté par unité de volume contenu dans la phase fixe et celle contenue dans la phase mobile. Le temps mis par les corps à traverser les colonnes est appelé temps de rétention et ne dépend que de la valeur de  $K$  qui est une caractéristique du couple soluté/phase mobile. Ainsi, des solutés différents présentant des coefficients de partage différents, introduits ensemble dans un mélange en tête de colonne chromatographique, vont en sortir à des instants différents et se trouveront par ce fait plus ou moins séparés, de telle sorte qu'un détecteur convenable (catharomètre ou surtout détecteur à ionisation de flamme), placé à la sortie, permet

après étalonnage, leur identification et leur dosage quantitatif.

Cette méthode présente l'avantage d'être rapide, souple, cependant elle possède des limites dans le cas des substances peu volatiles, des substances sensibles à une élévation même modérée de la température, et enfin des substances ionisées qui sont généralement très peu volatiles.

Il est à signaler enfin, qu'un pétrole brut peut contenir jusqu'à 1500 hydrocarbures [1],[11].

## 2- La chromatographie en phase liquide HPLC:

La chromatographie en phase liquide est une méthode de séparation qui utilise un liquide (solvant) comme phase mobile. Cette technique sur colonne, bien que très ancienne, a été relativement peu utilisée jusqu'à ces dernières années, depuis la réalisation de colonnes très efficaces utilisant de hautes pressions pour pomper le solvant éluant à travers la colonne et donnant ainsi des vitesses d'éluion comparables à celles de la chromatographie en phase gazeuse. On parle dans ce cas de chromatographie liquide "à grande vitesse", "sous haute pression" ou encore "à haute performance" (HPLC).

Pour la détection des hydrocarbures, on a recours à l'utilisation de détecteurs: réfractomètre différentiel (emploi universel) et détecteur UV-visible (permettant la détection de composés ayant une ou plusieurs doubles liaisons).

En chromatographie en phase liquide, quatre mécanismes différents peuvent expliquer le phénomène de séparation, donc de rétention:

- Adsorption de solutés sur une phase stationnaire absorbante: on parle dans ce cas de chromatographie d'adsorption liquide-solide.

- "Dissolution" des solutés dans une phase stationnaire liquide: c'est la chromatographie de partage liquide-liquide.

- Fixation des solutés sur des sites ioniques de la phase stationnaire: c'est la chromatographie d'échange d'ions.

- Filtration de solutés selon leur grosseur sur une phase stationnaire poreuse: c'est la chromatographie par perméation de gel.

Dans la majorité des cas, la séparation fait intervenir simultanément, au moins deux des mécanismes cités précédemment [22],[23].

### 3-Spectrométrie de masse- Couplage avec la chromatographie en phase gazeuse (CG/SM):

Le principe de la spectrométrie de masse consiste à bombarder à l'aide d'un faisceau d'électrons, une molécule à l'état gazeux pour produire une série de fragments enregistrables et caractéristiques de la molécule initiale.

Les fragments sous forme d'ions positifs sont d'abord extraits du courant gazeux au moyen d'une électrode d'accélération, chargée négativement, puis soumis à un champ magnétique courbe qui les sépare selon le rapport de leur masse sur leur charge :  $m/e$ .

Les spectres de masse obtenus donnent ainsi la mesure des intensités des fragments ioniques et de leur masse moléculaire réelle.

Cette technique est particulièrement intéressante dans le cas d'hydrocarbures lourds, recouvrant la gamme des masses moléculaires allant de 200 à 700. Cependant, l'analyse des fractions pétrolières par spectrométrie de masse est très délicate, l'identification est souvent rendue impossible par la superposition des différents constituants en particulier ceux dont la masse moléculaire est élevée. Une solution élégante consiste à associer directement un spectromètre de masse à un chromatographe en phase gazeuse qui constitue l'instrument de séparation. Le spectromètre de masse ainsi branché en série à la sortie du capillaire constitue un outil analytique très performant notamment par l'utilisation des spectres étalons mémorisés, l'appareil procédant lui-même à l'identification [18],[24].

#### 4-Spectroscopies infra-rouge(IR) et ultra-violette(UV):

Lorsqu'une radiation IR rencontre une molécule, on observe pour certaines longueurs d'ondes, une absorption sélective de la lumière correspondant aux fréquences de vibration, caractéristiques des différentes liaisons.

On distingue deux sortes de vibrations: celles de valence et celles de déformation. À chaque groupe d'atomes susceptibles d'entrer en vibration ou en rotation (selon la fréquence qui le caractérise) correspond une bande d'absorption à une longueur d'onde déterminée.

L'interprétation d'un spectre IR consiste à attribuer à chaque bande d'absorption la présence d'un groupement structural particulier dans la molécule. Les données fournies par les spectres IR, bien que fort utiles, ne sont pas toujours suffisantes pour permettre une détermination correcte et complète de la structure des molécules étudiées. Néanmoins, cette technique appliquée au pétrole brut et à ses fractions, permet de déterminer leurs natures en donnant la répartition des hydrocarbures paraffiniques et aromatiques.

L'aire  $S_1$  de la bande à  $1610 \text{ cm}^{-1}$  traduisant les vibrations des liaisons C=C du noyau aromatique, nous renseigne sur la teneur en composés insaturés. Quant aux paraffines, leur teneur est exprimée par l'aire  $S_2$  de la bande  $720 \text{ cm}^{-1}$  caractéristique des vibrations de la liaison C-C dans les chaînes longues. Le rapport  $a = S_1/S_2$  sert d'indice d'aromaticité du pétrole.

Parallèlement à l'IR, l'absorption de la lumière UV induit des transitions électroniques entre les états d'énergie stables et les états excités .

La spectroscopie UV ne permet d'identifier et de doser que les hydrocarbures polyéniques et aromatiques qui sont les seuls hydrocarbures à donner des spectres d'absorption dans l'ultra-violet moyen:  $200-400 \text{ nm}$  [22],[25].

## 5-Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire RMN:

Tous les noyaux possèdent une charge et une masse. Ceux qui possèdent, soit un nombre de masse impair, soit un nombre atomique impair, possèdent également un spin, c'est à dire présentent un moment angulaire. Par exemple  $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$  et  $^{17}\text{O}$  possèdent un spin, alors que  $^{12}\text{C}$  et  $^{16}\text{O}$  n'en ont pas. Tout noyau possédant un spin peut-être étudié par RMN. La RMN est la méthode spectroscopique qui absorbe les transitions des molécules entre des niveaux d'énergie dont la séparation dépend du champ magnétique auquel est soumis l'échantillon.

Elle s'est développée d'une manière extrêmement rapide depuis l'utilisation de la transformée de Fourier, qui permet l'enregistrement de spectres du  $^{13}\text{C}$  en abondance naturelle. Depuis quelques années, le champ d'application de cette technique s'est élargi au domaine des hydrocarbures pour l'analyse des bruts et des produits pétroliers.

L'enregistrement d'un spectre  $^{13}\text{C}$  d'un brut permet d'obtenir très rapidement le rapport aliphatique sur aromatique de ce brut et présente l'avantage de distinguer entre les atomes de carbone dans les ramifications saturées des aromatiques [17], [26].

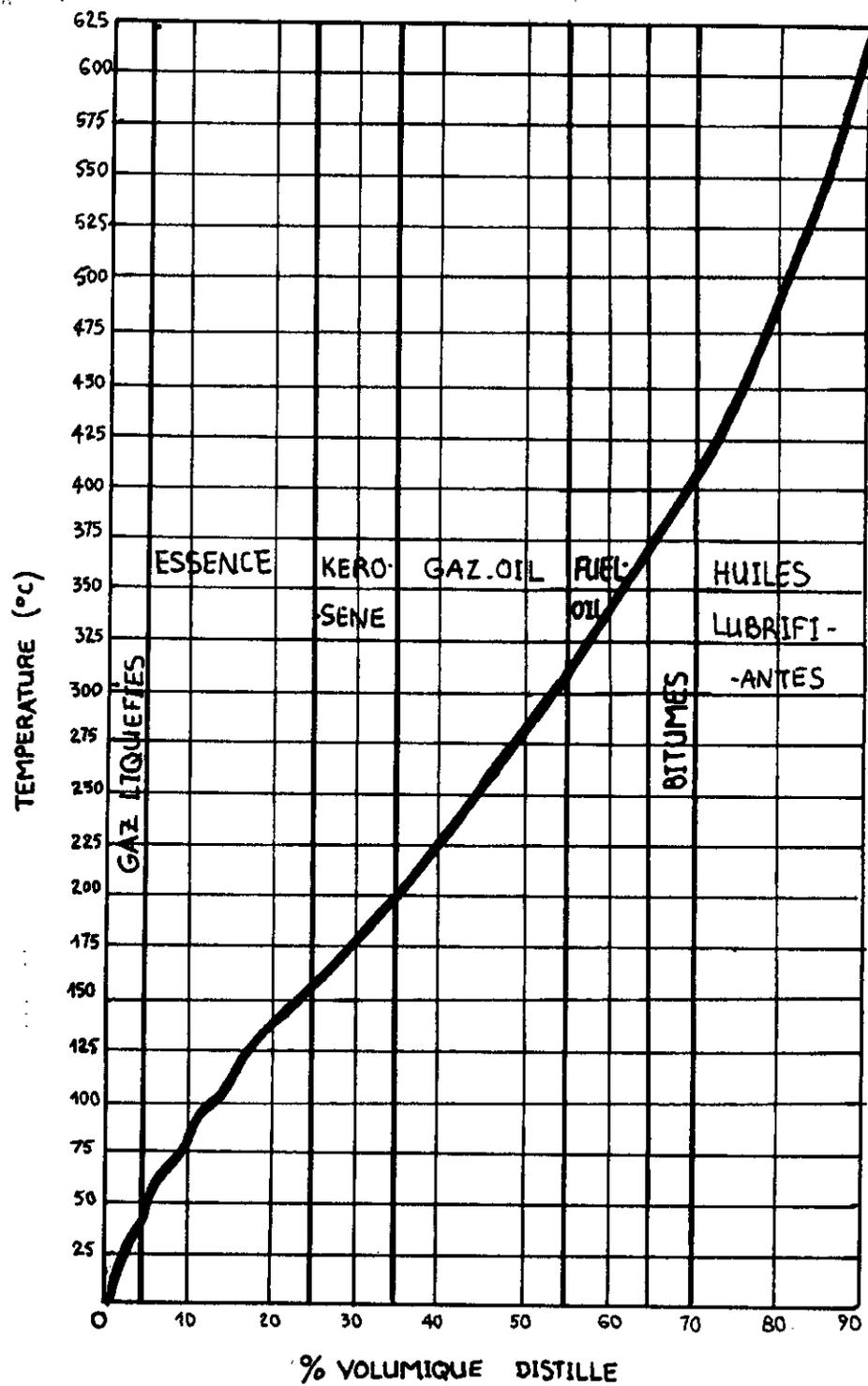


FIGURE 13. COURBE TBP D'UN PETROLE BRUT.

## VI- ANALYSE DES PRODUITS PETROLIERS ISSUES DE LA DISTILLATION DU PETROLE BRUT:

Le marché est demandeur d'un certain nombre de produits pétroliers aux caractéristiques précises : gaz liquéfié, essences, kérosène, gas-oils, fuel-oils, graisses, etc... Initialement, les coupes pétrolières issues de la distillation du pétrole brut n'ont pas dès le départ toutes les propriétés requises, l'essentiel est que les propriétés les plus importantes soient respectées. Pour celles qui ne le sont pas, on arrive, par des traitements ultérieurs à les rectifier.

La courbe de distillation TBP classique est donnée sur la (figure 13). Globalement, on recueille une douzaine de produits pétroliers à grande importance commerciale.

### **1-Gaz liquéfiés:**

Sous cette appellation, on trouve le propane commercial, le butane commercial et un mélange des deux vendu sous le nom de "bupro". Le propane commercial est constitué principalement de propane et de propène alors que le butane commercial est composé essentiellement de butane et de butylènes.

Les spécifications des gaz liquéfiés ont pour but de limiter leur teneur en fractions trop légères et trop lourdes. En effet, pour des raisons de sécurité, ces gaz possèdent une tension de vapeur limitée à 50°C, température correspondant au maximum que peut atteindre une bouteille de gaz exposée au soleil. De même que la teneur en éléments lourds ne doit pas excéder une certaine valeur fixée par les spécifications afin de ne pas laisser dans la bouteille une quantité appréciable et inutilisable de résidu. La limitation en composés sulfurés corrosifs et malodorants tend quant à elle à prévenir l'attaque des récipients métalliques contenant les gaz liquéfiés. La teneur en eau est également limitée, en particulier pour le propane, en effet si le gaz contient des gouttelettes d'eau en suspension, celles-ci se transforment en glace lors de l'évaporation du propane qui a tendance à se refroidir en se dilatant [6],[9],[14].

Produit pétrolier	Caractéristique	valeur de la propriété Spécifications douanières moyennes	normes utilisées
Gaz Liquéfiés (GPL)	Densité à 15°C	Propane: $\geq 0,502$ kg/l Butane : $\geq 0,559$ kg/l	NF M41-008 ASTM D1657-64
	Tension de vapeur à 50°C	Propane: $\leq 19,3$ bars Butane : $\leq 7,5$ bars	NF M41-010 ASTM D1267-67
	Evaporation	Propane: Résidu $\leq$ à 2%vol Butane : Point final d'ébullition $\leq 1^\circ\text{C}$	NF M41-012 ASTM D1837-64
	Teneur en soufre	Propane: $\leq 0,005\%$ poids	NF M41-011
	Teneur en composés sulfurés	Butane: absence de réaction à l'essai au plombite de sodium dit "doctor test special".	NF M41-006
	Teneur en eau	Propane : Essai au bromure de cobalt négatif. Butane : absence d'eau séparable par décantation	NF M41-004
ESSENCES	Densité à 15°C	Essence auto: $\leq 0,765$ kg/l Supercarburant: $\leq 0,770$ kg/l	NF T60-101 ASTM D1298-67
	Distillation(%vol)  Ecart point 5%- point 90%. Point final Résidu	* 10% ou plus à 70°C * 50% ou plus à 140°C * 95% ou plus à 195°C > 60°C  $\leq 205^\circ\text{C}$ Essence auto: < 2,5% vol Supercarburant: < 3% vol	NFT60-101 IP123-68
	Tension de vapeur à 37,8°C.	$\leq 0,8$ bars du 15/10 au 30/04 $\leq 0,6$ bars du 1/05 au 14/10	NF M07-007 ASTM D323-58 IP 69-63
	Teneur en soufre	Essence auto: $\leq 0,20\%$ poids Supercarburant: $\leq 0,15$ poids	NFT60-109 NFM07-005 ASTMD129 ASTMD1266 IP61
	Teneur en gommes actuelles	$\leq 10$ mg/10 000	NF M07-004 ASTM 381-64
	Indice d'octane	Essence auto: 89 $\leq$ NO $\leq$ 92 Supercarburant: 97 $\leq$ NO $\leq$ 99	NF M07-026
	Teneur en plomb	$\leq 0,64$ g/l	NF M07-014 ASTM D2547-67

## 2- Les essences:

Le distillat de pétrole raffiné dont l'intervalle de distillation se situe entre 40 et 220°C est appelé essence et a sensiblement les caractéristiques distillatoires du carburant pour automobile. Ce dernier est de deux types: carburant ordinaire et supercarburant, qui se distinguent par des indices d'octane différents, plus élevé pour le second.

Leur fabrication fait intervenir un grand nombre de constituants selon des proportions et des qualités variables, notamment avec la structure du raffinage et la qualité des pétroles bruts traités. En moyenne, on trouve dans l'essence ordinaire et le supercarburant:

- De l'essence légère de première distillation;
- De l'essence de craquage et de vapocraquage, contenant en majorité des molécules insaturées (oléfiniques et aromatiques);
- De l'essence de reforming qui entre pour plus de la moitié dans la composition du supercarburant.
- Du butane, qui donne au carburant la pression de vapeur désirée;
- Des additifs antidétonants (plomb tétraéthyle), des inhibiteurs de gommes et des colorants pour différencier entre les deux qualités de carburant [1].

Les carburants sont soumis à des spécifications réglementaires caractéristiques de leur aptitude à la carburation, fixant notamment la tension de vapeur, la courbe de distillation, le nombre d'octane et la teneur en soufre et en gommes.

La tension de vapeur de l'essence possède une limite supérieure, plus élevée en hiver qu'en été, qui permet d'éviter une vaporisation anticipée sous l'effet de la chaleur rayonnée par le moteur. Les spécifications de distillation fixent des limites supérieures de température pour des points caractéristiques de pourcentages distillés de la courbe de distillation ASTM de l'essence. Ainsi, le point 10% placé

WHITE SPIRIT	Distillation: -Point initial -Point final -Résidu -Pertes	135°c 205°c 1,5% maximum 1% maximum	NF M07-002 IP 123-68	
	Point éclair	30°c minimum	NF M07-011 ASTM D56 IP 170	
	Teneur en soufre	0,04% maximum	NF T60-109 NF M07-005 ASTM D129 ASTM D1266	
	Doctor test	Négatif	NF M41-006	
Pétrole Lampant	Distillation:	Moins de 90% à 210°c 65% ou plus à 250°c 80% ou plus à 285°c	NF M07-002 IP 123-68	
	Teneur en soufre	≤ 0,13 % poids	NF T60-109 NF M07-005 ASTM D129 ASTM D1266 IP 61	
	Acidité totale	≤ 3 mg de KOH/100cm <sup>3</sup>	NF T60-112 ASTM D974-64	
	Point éclair	≥ 38°c	NF M07-011 ASTM D56 IP 170	
	Point de fumée	≥ 21°c	NF M07-028	
Carbu-réacteurs	Densité à 15°c	TR0: 0,739 ≤ d ≤ 0,825 TR4: 0,750 ≤ d ≤ 0,802	NF T60-101 ASTM D1298-67	
	Distillation: - Point 10% - Point 20% - point 90% - Point final - Résidu - Pertes	TR0 - ≤200°c ≤254°c ≤300°c ≤2% ≤1,5%	TR4 ≤121°c ≤143°c ≤243°c ≤288°c ≤2% ≤1,5%	NF M07--002 IP 123-68
	Tension de vapeur Reid	- 140 ≤ TVR ≤ 210g/cm <sup>2</sup>	NF M07-007 ASTM D323-58 IP 69-63	
	Point éclair	≥ 40°c	NF M07-011 ASTM D56 IP 170	

avant 70°C caractérise la teneur minimale en fractions légères qui assure le démarrage du moteur en période de froid. De même que le point 50% avant 140°C commande dans une large mesure le fonctionnement normal du moteur et en particulier les accélérations qui dépendent d'une vaporisation correcte de l'ensemble du carburant. Enfin, le point final de la courbe de distillation maintenu au dessous de 190°C, permet d'éviter la mauvaise vaporisation et combustion incomplète des hydrocarbures lourds, conduisant à une dilution rapide de l'huile du carter et à la formation de dépôts. L'indice d'octane, qui mesure le pouvoir indétonant des carburants doit être compris entre 89 et 92 pour l'essence ordinaire et entre 97 et 99 pour le supercarburant. En dehors de ces qualités primordiales, le carburant auto ne doit pas contenir de composés sulfurés malodorants ni de produits acides susceptibles de corroder les réservoirs et les moteurs. La teneur en gommes est également limitée afin d'éviter la formation de dépôts très gênants au point chaud de la tubulure d'admission et sur les tiges des soupapes d'admission qui peuvent alors se bloquer [6],[9],[14].

### 3- Les essences spéciales:

Les essences spéciales sont obtenues par redistillation ou rectification d'une coupe d'essence directe, suivie d'une désulfuration. Dans la gamme d'hydrocarbures  $C_4$  à  $C_{10}$ , le raffineur produit toute une série d'essences spéciales utilisées essentiellement comme solvants. Leurs caractéristiques sont adaptées à un usage industriel ou domestique particulier par des limites de distillation très serrées et par la nature des hydrocarbures qui les composent. Elles sont classées de "A" à "H" d'après leurs caractéristiques de distillation [6],[9].

### 4- Le pétrole lampant:

Cette coupe distille immédiatement après l'essence, comprenant essentiellement les hydrocarbures allant du  $C_{10}$  au

	Teneur en soufre	≤ 0,2% poids	NF T60-109 NF M07-005 ASTM D129 ASTM D1266 IP 61
	Gommes potentielles	≤ 8mg/100cc    ≤ 10mg/100cc	
	Point de congélation	≥ -40°C            ≥ -60°C	NF T 60-105 ASTM D 97-66 ASTM D2500-66
	Mercaptans	≤ 0,005% poids    ≤ 0,005% poids	NF M07-022 ASTM D1219-61
	Aromatiques	≤ 20%vol            ≤ 25%vol	NF M07-018 ASTM D875-64
	Pouvoir calori- fique inférieur	10150kcal/kg    10 220kcal/kg	NF M07-030 ASTM D240-64
	Densité à 15°C	0,810 ≤ d ≤ 0,890 kg/l	NF T60-101 ASTM D1298-67
	Distillation: à 250°C à 350°C	≤ 65% ≥ 85%	NF M07-002 IP 123-68
Gaz-oil	Viscosité à 20°C	≤ 3,5cst	NF T 60-100 ASTM D445-65 IP 71/66
	Teneur en soufre	≤ 0,9% poids	NF T60-109 NF M07-005 ASTM D129 ASTM D1266
	Teneur en eau	≤ 0,9% poids	NF T60-113 ASTM D 91-62
	Teneur en sédiments	Nulle	NF M07-010 IP 53/66
	Teneur en cendres	Traces non dosables	NF M07-037 ASTM D 482-63 IP 4/65
	Indice de cétane	≥ 50	NF M07-035
	Acidité minérale	nulle	NF T60-112 ASTM D974-64

C<sub>14</sub>. Son utilisation pour l'éclairage et le chauffage est en voie de disparition. En revanche, il sert toujours dans les chemins de fer pour la signalisation locale ou de secours. Il est alors soumis à des spécifications quant à la limitation de sa teneur en paraffines cristallisables à -15°C afin de garantir la montée de l'huile dans la mèche en hiver, ainsi que celle des aromatiques susceptibles d'encrasser la mèche [9],[14].

#### 5- Les carburéacteurs:

Il s'agit encore d'un mélange d'hydrocarbures intermédiaire, par ses propriétés physiques, entre l'essence et le gas-oil. Destinés à alimenter les moteurs à réaction ou turbine à gaz d'aviation, les carburéacteurs sont de deux types: le TR0, utilisé dans l'aviation civile et le TR4 dit "large coupe", utilisé dans l'aviation militaire et contenant plus de légers que le premier. Leur utilisation à haute altitude impose des spécifications sévères assurant un maximum de garantie. Ils doivent en effet posséder un point de congélation très bas, être exempts d'eau en suspension, leur teneur en aromatiques faible afin de limiter les dépôts de carbone et enfin leur tension de vapeur doit être comprise entre deux limites: une limite supérieure qui permet d'éviter la formation de bouchons de vapeur et le désamorçage des pompes en particulier à haute altitude où la pression est faible, et une limite inférieure correspondant à la présence d'une quantité suffisante de légers pour l'allumage du réacteur au sol ou son réallumage en altitude [6],[9],[14].

#### 6- Le gas-oil:

Le gas-oil est un produit jaune clair, légèrement visqueux et distillant habituellement entre 190°C et 360°C. Utilisé par excellence comme combustible dans les moteurs Diesel rapides, il est soumis à des contraintes de fabrication qui lui sont spécifiques. Sa densité ne doit pas trop s'écarter d'une valeur moyenne fixée à 0,850. Cette caractéristique qui n'est

	Point éclair	$55 \leq T \leq 120^{\circ}\text{C}$	NF T60-103 NF T 60-118 NF M07-019 ASTM D93;IP34
	Point d'écoulement	$\leq -10^{\circ}\text{C}$ du 1/10 au 31/03 $\leq -7^{\circ}\text{C}$ du 1/04 au 30/09	NF T60-105 ASTM D97-66 ASTM D2500-66
Fuel-oil domestique	Viscosité à 20°C	$\leq 9,5$ cst	NF T60-100 ASTM D445-65 IP 71/66
	Teneur en soufre	$\leq 0,55\%$ poids	NF T60-109 NF M07-005 ASTM D129 ASTM D1266 IP61
	Distillation	$\leq 65\%$ à 25°C	NF M07-002
	Point éclair	$55 \leq T \leq 140$	NF T60-103 NF T60-118 NF M07-019 ASTM D92 ASTM D93 IP 34
	Teneur en eau et en sédiments	$\leq 0,10\%$ poids	NF M07-020 IP 75-64
	Point d'écoulement	$\leq -3^{\circ}\text{C}$ du 1/04 au 30/09 $\leq -6^{\circ}\text{C}$ du 1/10 au 31/03	NF T60-105 ASTM D97-66 ASTM D2500-66
	Résidu Conradson sur résidu 10%	$\leq 0,50\%$	NF T60-116 ASTM D189-65
	Indice de cétane	$\geq 40$	NF M07-035
Huiles moteur	Température d'inflammabilité	$\geq 200^{\circ}\text{C}$	
	Viscosité à 50°C	5 à 6° Engler en hiver 10 à 15° Engler en été	NF T60-100 ASTM D445-65 IP 71/66
	Volatilité	Faible	
	Point de congélation	Bas	NF T60-105 ASTM D97-66 ASTM D2500-66
	Teneur en produits acides	Traces	NF T60-112 ASTM D974-64

pas un élément déterminant, conditionne le pouvoir calorifique au litre. Avec une densité trop éloignée de la valeur moyenne, on risque un mauvais fonctionnement du moteur, soit par manque de calories, soit par suite d'une combustion incomplète. Son point final d'ébullition ne doit pas être trop élevé afin de limiter sa teneur en produits lourds susceptibles de se décomposer lors de la combustion pour laisser un dépôt charbonneux.

La viscosité qui conditionne l'écoulement et la finesse de la pulvérisation, ne doit en aucun cas excéder la valeur limite fixée. Le point d'écoulement, qui dérive directement de la valeur du point final et de la teneur en paraffines cristallisables, est fixé bas, en particulier dans les pays nordiques.

La limitation de la teneur en soufre et en cendres a pour but de prévenir les risques de corrosion des chemises et éviter les dépôts solides. La teneur en eau est également fixée à des traces non dosables du fait qu'elle contient généralement, soit dissoutes, soit en suspension, des matières organiques pouvant donner des cendres.

Enfin, la qualité d'un gas-oil est exprimée par son indice de cétane. Les spécifications imposent un indice de cétane supérieure à 50 [6],[9],[14].

#### 7- Les fuel-oils:

Un fuel-oil est un gas-oil dont le point final de distillation est plus élevé que celui d'un gas-oil normal. C'est un liquide brun foncé ou noir, plus ou moins visqueux, servant de combustible pour le chauffage, les chaudières à vapeur de centrales ou de navires, les locomotives à vapeur et les fours industriels. A ce résidu de la distillation du pétrole brut, on incorpore divers sous-produits du raffinage, résidus de craquage et de reformage, gas-oils, asphaltes, pour obtenir la viscosité désirée, qui est le paramètre de base choisi pour la classification. Ainsi, les quatre catégories de fuel-oils livrées sur le marché sont: le fuel-oil domestique, le fuel-oil léger, le fuel-oil lourd n°1

	Résidu de carbone conradson	Faible	NF T60-116 ASTM D189-65
Bitumes	Température de figeage	≥ 30°C	NF T60-128 ASTM D 938-60 IP 76-64
	Densité à 70°C	≥ 0,942	NF T66-007
	Pénétrabilité à l'aiguille à 25°C	< 400	NF T66-004 ASTM D3 IP 49-56

**TABLÉAU 4 - SPECIFICATIONS DES PRODUITS PETROLIERS.**

et le fuel-oil n°2, ainsi que les fuels américains de 1 à 9. Le fuel domestique est un produit analogue au gas-oil moteur, dont il se différencie que par l'indice de cétane (égal ou supérieur à 40). Comme il ne supporte pas de taxe routière, il est coloré en rouge pour éviter la fraude fiscale. Il est utilisé dans les installations de chauffage domestique ou installations industrielles de faible puissance [1].

Les spécifications des fuels précisent toujours la teneur en eau et sédiments qui sont susceptibles de boucher les filtres protégeant les orifices des brûleurs ou des buses d'injections. Les autres spécifications concernent le point éclair qui doit être supérieur à une limite fixée en vue d'assurer une sécurité au cours des manutentions, et la limitation de la teneur en soufre pour chaque type de fuel-oil [9].

#### **8- Les huiles lubrifiantes:**

La gamme des produits rentrant sous cette rubrique présente une telle diversité que l'étude devra être limitée aux types principaux dont la caractéristique essentielle est la viscosité qui gouverne la fonction de lubrification.

##### **a) Les huiles moteurs:**

Ces huiles doivent répondre à certaines spécifications afin d'assurer ces diverses fonctions: lubrification, élimination des calories et nettoyage du moteur grâce à une circulation active favorisée par une grande fluidité. La viscosité est la caractéristique mesurable la plus importante. A la température d'emploi, elle doit être suffisante pour résister aux pressions des surfaces en contact, mais pas trop élevée pour éviter les résistances passives qui peuvent conduire à des échauffements dangereux et une consommation accrue d'énergie.

[14]

**b) Les huiles industrielles:**

Elles sont utilisées pour la lubrification des paliers des arbres tournants, des broches de filature des machines et turbines à vapeur, des turbines à gaz ou à eau, des compresseurs, des machines outils, etc... On les emploie également dans la coupe et l'usinage des métaux pour le refroidissement de l'outil. [14]

**c) Les huiles isolantes:**

Elles assurent l'isolation de certains matériels: transformateurs, inductances, condensateurs, câbles et disjoncteurs. Ces huiles présentent l'avantage d'une rigidité diélectrique élevée et peuvent également servir comme fluide de refroidissement des appareils [14].

**9- Les graisses lubrifiantes:**

Les graisses sont des lubrifiants semi-solides, obtenus par le mélange intime d'un savon et d'une huile lubrifiante raffinée, dont le type et la proportion varient suivant la consistance désirée. L'emploi des graisses est préféré à celui d'une huile dans le cas de lubrifications exposées aux intempéries et aux poussières, lubrifications d'engrenages, roulements ou pivots grossiers.

On distingue quatre sortes de graisses: les graisses résistant à l'eau et aux températures jusqu'à 85°C, les graisses solubles dans l'eau mais résistant aux températures élevées de 150°C à 200°C, les graisses tous emplois élaborées pour l'aviation et enfin les graisses utilisables à hautes pressions et à des températures pouvant aller jusqu'à 200°C [9],[14].

**10- Les paraffines-cires et gels de pétrole:**

Les paraffines sont obtenues par le déparaffinage des huiles lubrifiantes possédant un point de congélation élevé. Selon

qu'on les extrait de distillats légers ou lourds, on obtient la paraffine ou le pétrolatum.

La paraffine, blanchie par traitement à l'acide sulfurique, est utilisée pour la fabrication des allumettes, des bougies, des cierges, du papier paraffiné, du cirage, etc... Le pétrolatum est quant à lui utilisé pour la fabrication des cires diverses et de la vaseline. Les cires sont généralement accompagnées d'un peu d'huile, d'où leur couleur un peu plus jaune que les paraffines. Elles sont utilisées pour l'imperméabilisation des emballages et l'isolement électrique des objets. Le gel de pétrole est obtenu par décoloration du pétrolatum et est souvent utilisé en pharmacie [14].

#### 11- Bitumes:

Les bitumes sont les fractions les plus lourdes du pétrole brut, obtenues soit par distillation sous-vide très poussée, soit encore par désasphaltage au propane d'un résidu sous-vide. Les bitumes sont surtout utilisées pour les travaux publics et le bâtiment: revêtement des routes, étanchéité, imperméabilisation et isolation. Leurs caractéristiques essentielles sont le point de ramollissement sous l'effet de la chaleur et la dureté mesurée à l'essai de pénétration. Ils conditionnent la qualité du bitume routier à utiliser en fonction du climat [1].

## VII-PROPRIETES PHYSIQUES DU PETROLE BRUT ET DES FRACTIONS PETROLIERES:

### 1-Propriétés physiques fondamentales:

#### 1-1-La température d'ébullition:

##### a)le corps pur:

L'ébullition est la vaporisation rapide d'un liquide qui se produit à une température bien déterminée;c'est la température d'ébullition sous une pression constante [24].

Les températures normales des corps purs sont disponibles et tabulées.

A l'intérieur d'une même famille, cette propriété augmente avec la masse molaire et, à nombre de carbone égal, elle croit des paraffines aux aromatiques (figure 14).

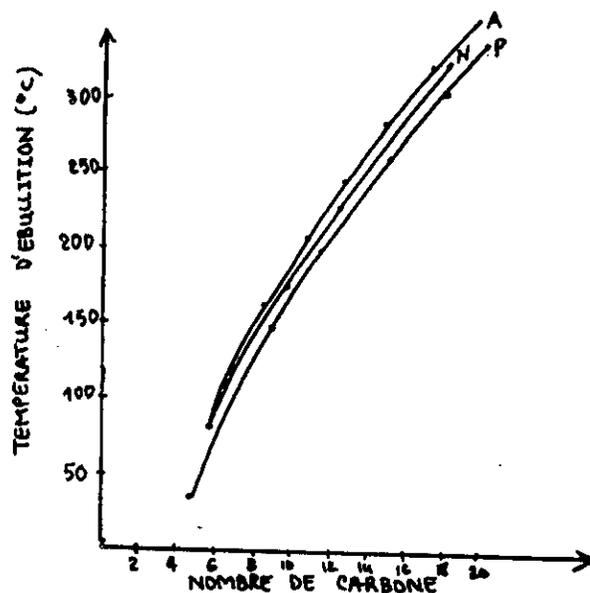


Figure 14 - Variation de la température d'ébullition avec le nombre de carbone.

De nombreuses équations empiriques ont été proposées pour estimer les températures d'ébullition des corps purs. Parmi elles, nous citons:

\* Equation de SUGDEN:[27]

$$T_{eb} = \frac{637 (R_D)^{1.47} + B}{(P)} \quad (1)$$

où  $(R_D)$  et  $(P)$  sont des contributions de groupes respectivement de la réfraction molaire et du parachor, et  $B$  une constante qui dépend de la famille chimique du composé.

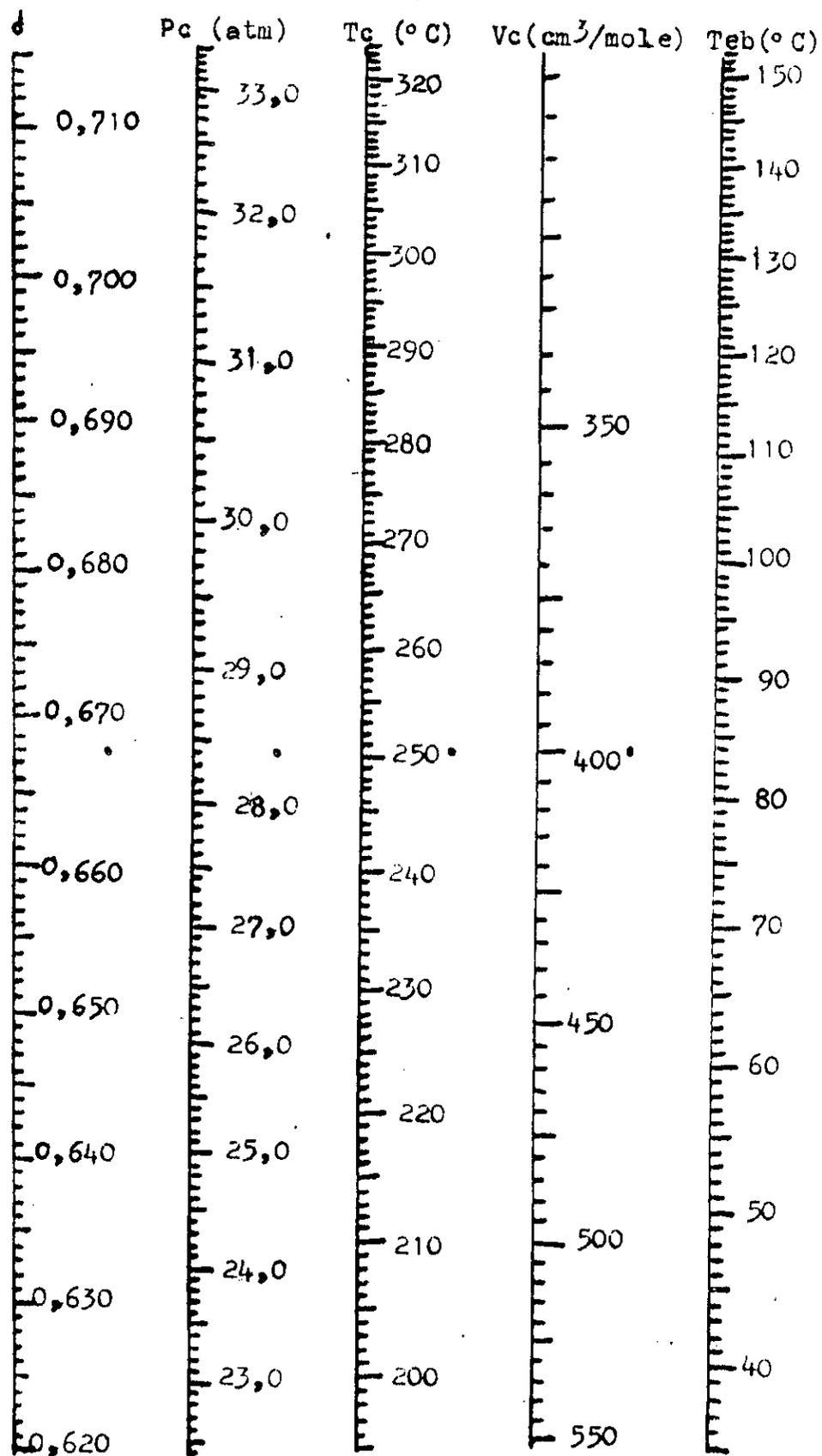


FIGURE 15 NOMOGRAMME DES PROPRIETES  
DES PARAFFINES LEGERES D'APRES KITOUS

\* Equation de STIEL et THODOS:[27]

STIEL et THODOS ont proposé quant à eux une équation permettant d'estimer la température d'ébullition des hydrocarbures aliphatiques saturés connaissant leur nombre d'atomes de carbone.

$$T_{eb}(^{\circ}K) = 1209 - \frac{1163}{1 + 0.0742 n_c^{0.66}} \quad (2)$$

$n_c$  étant le nombre d'atomes de carbone.

\* Les températures d'ébullition des corps purs peuvent être lues sur des nomogrammes, connaissant une propriété [11],[24],[28].(figure 15...23)

b) Mélanges et fractions pétrolières:

La température d'ébullition d'un mélange n'a aucun sens puisque celui-ci distille dans un intervalle assez large de températures. On pourrait donc penser à prendre le point 50% de la courbe de distillation comme représentant la moyenne des températures d'ébullition des constituants. Mais, selon que l'on exprime les pourcentages distillés en poids, en volumes ou en moles, on obtient trois valeurs différentes de la température d'ébullition. On convient alors de définir une température moyenne pondérée ou température mean average ( $T_{mav}$ ), obtenue à partir de la courbe de distillation ASTM ou T.B.P par une méthode empirique faisant intervenir la pente de la courbe de distillation ainsi que quelques points particuliers de la courbe, y compris le point 50% de distillation. (figure 24)

Cette procédure ne se justifie que pour les coupes larges, et dans le cas d'un découpage fin, une dizaine de degrés, on prendra comme  $T_{mav}$  la moyenne arithmétique des températures

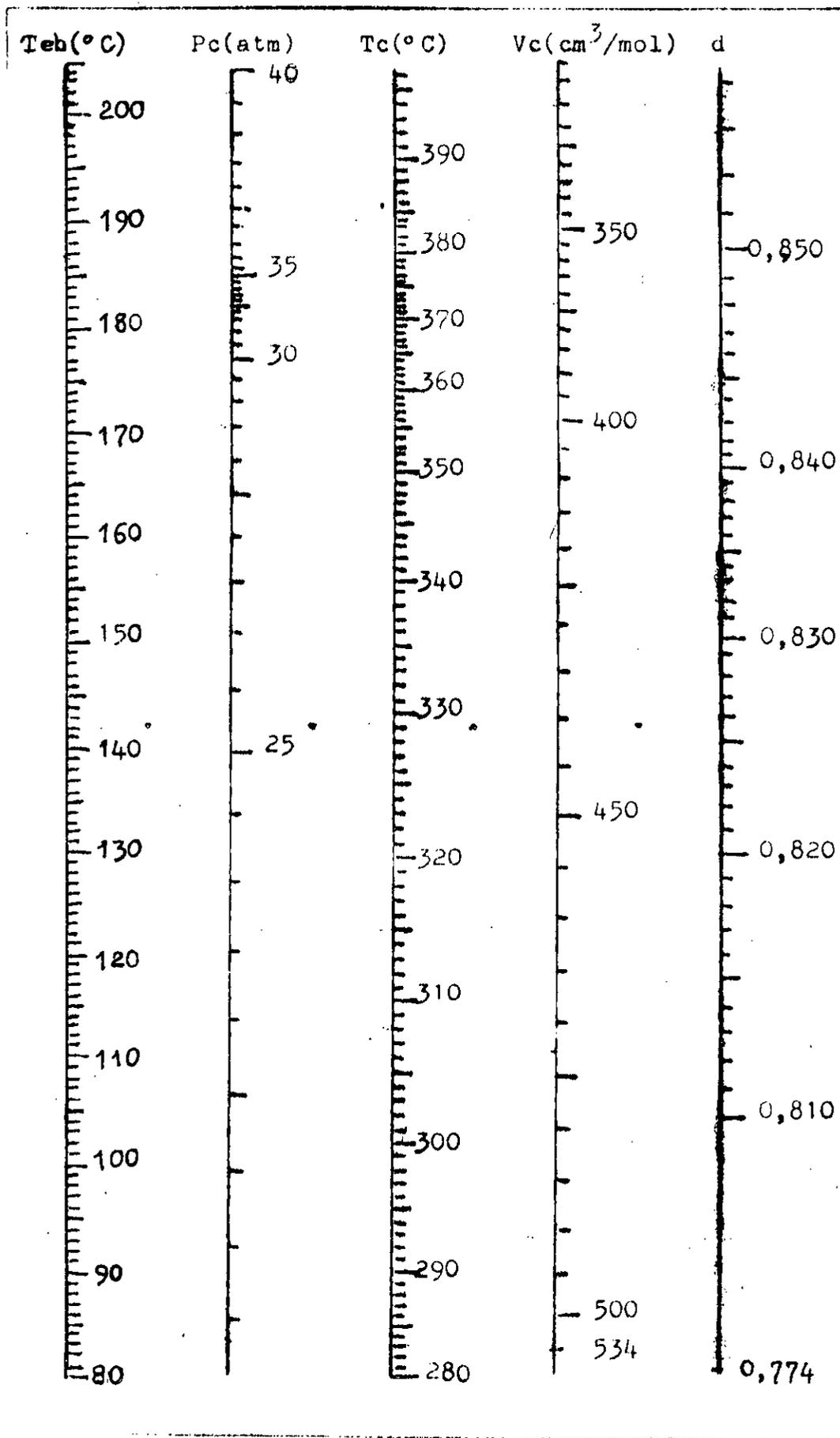


FIGURE 16. NOMOGRAMME DES PROPRIETES DES NAPHTENES LEGERS D'APRES KITOUS.

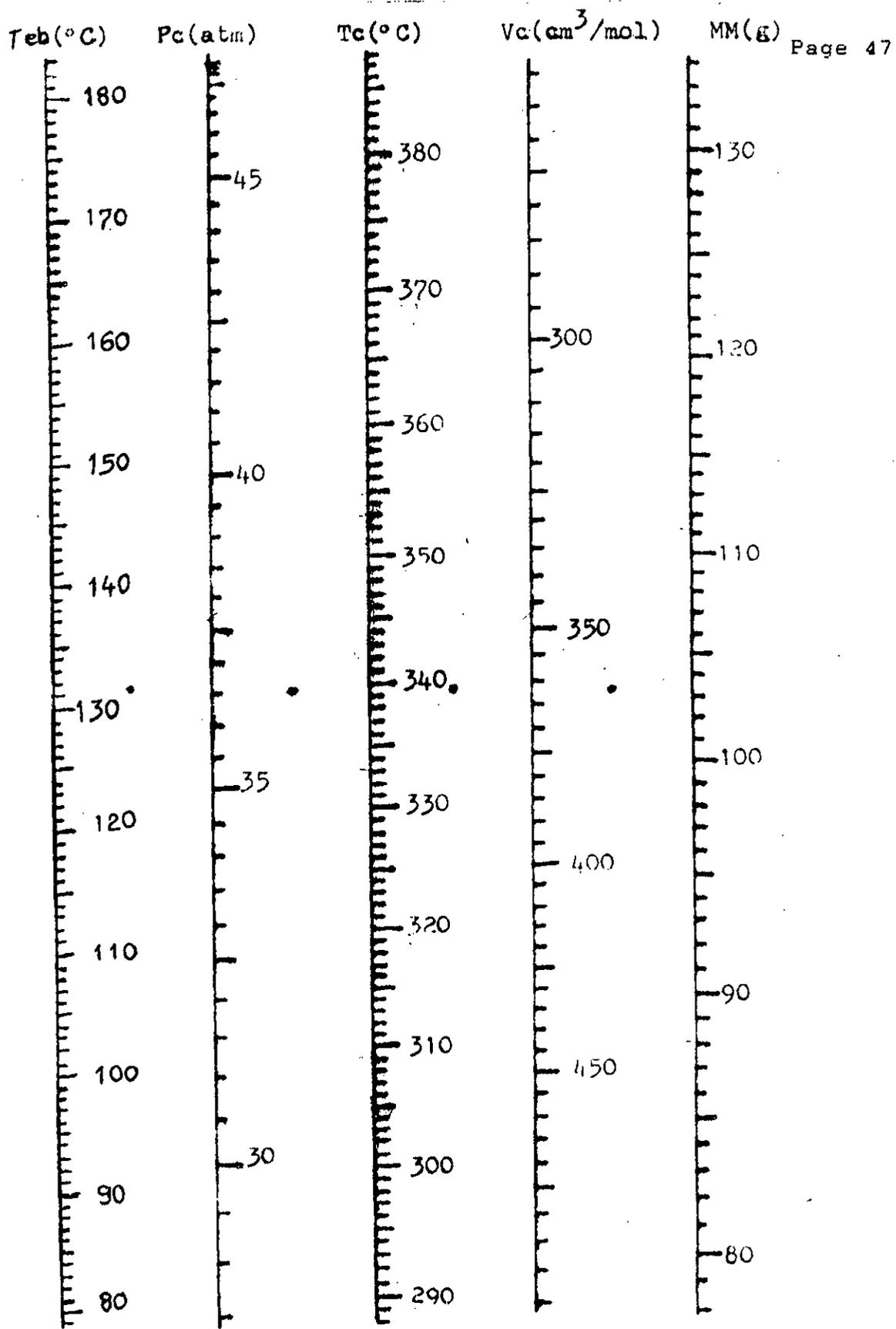


FIGURE 17. NOMOGRAMME DES PROPRIETES DES AROMATIQUES LEGERS D'APRES KITOUS

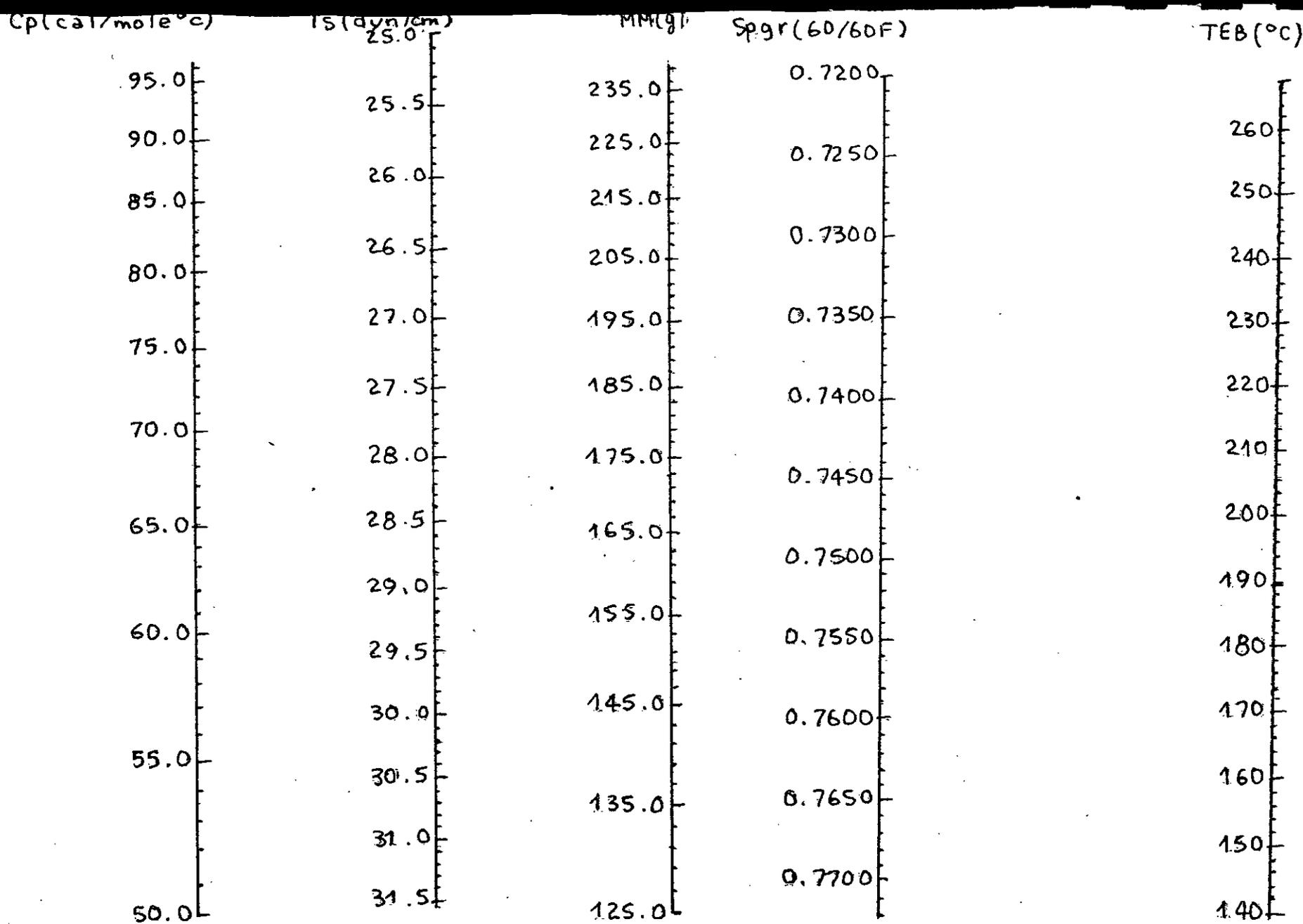


FIGURE 18. NOMOGRAMME DES PROPRIETES DES PARAFFINES MOYENNES D'APRES SMAIL.

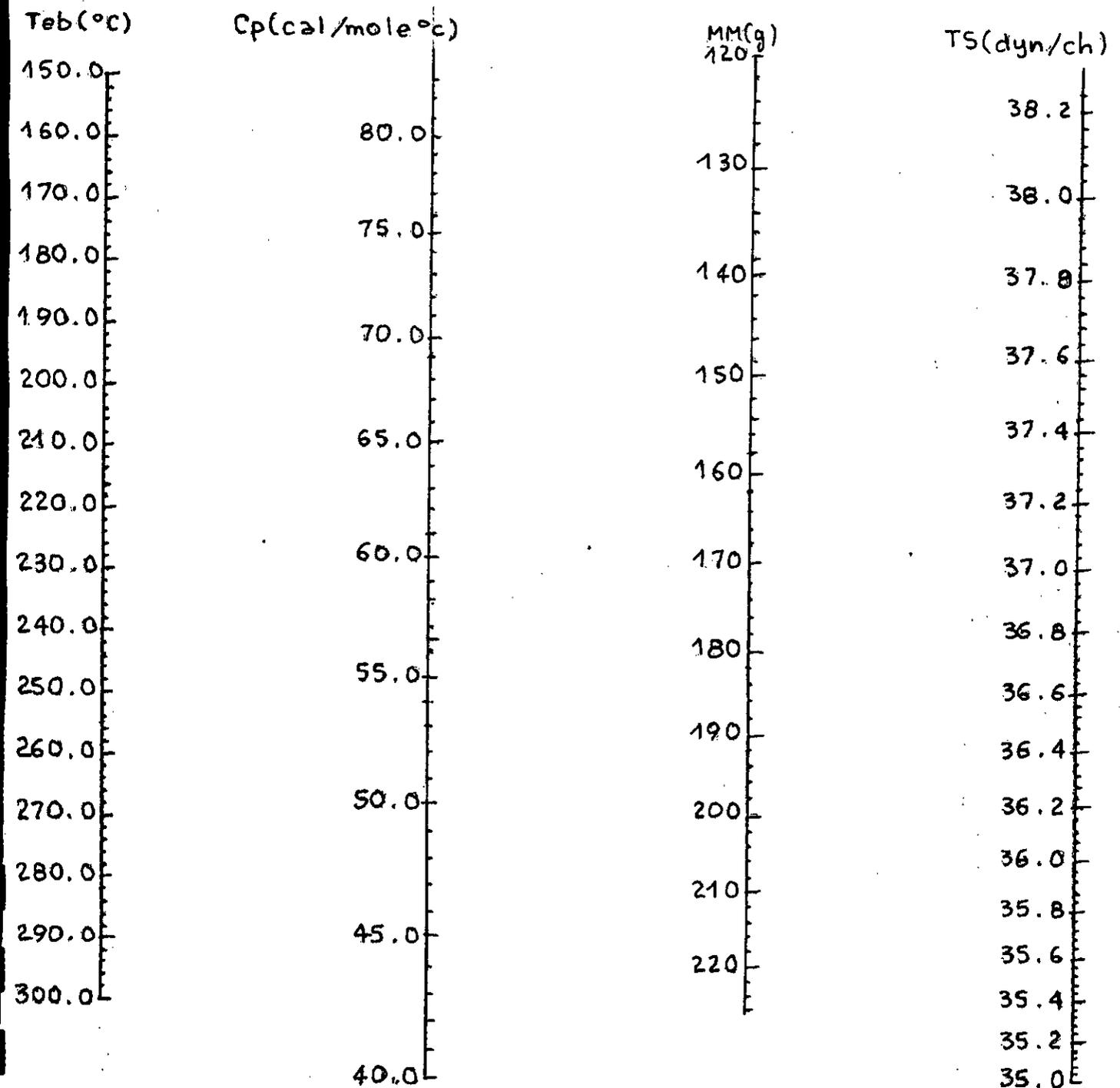


FIGURE 19 NOMOGRAMME DES PROPRIETES  
DES NAPHTENES MOYENS D'APRES SMAIL.

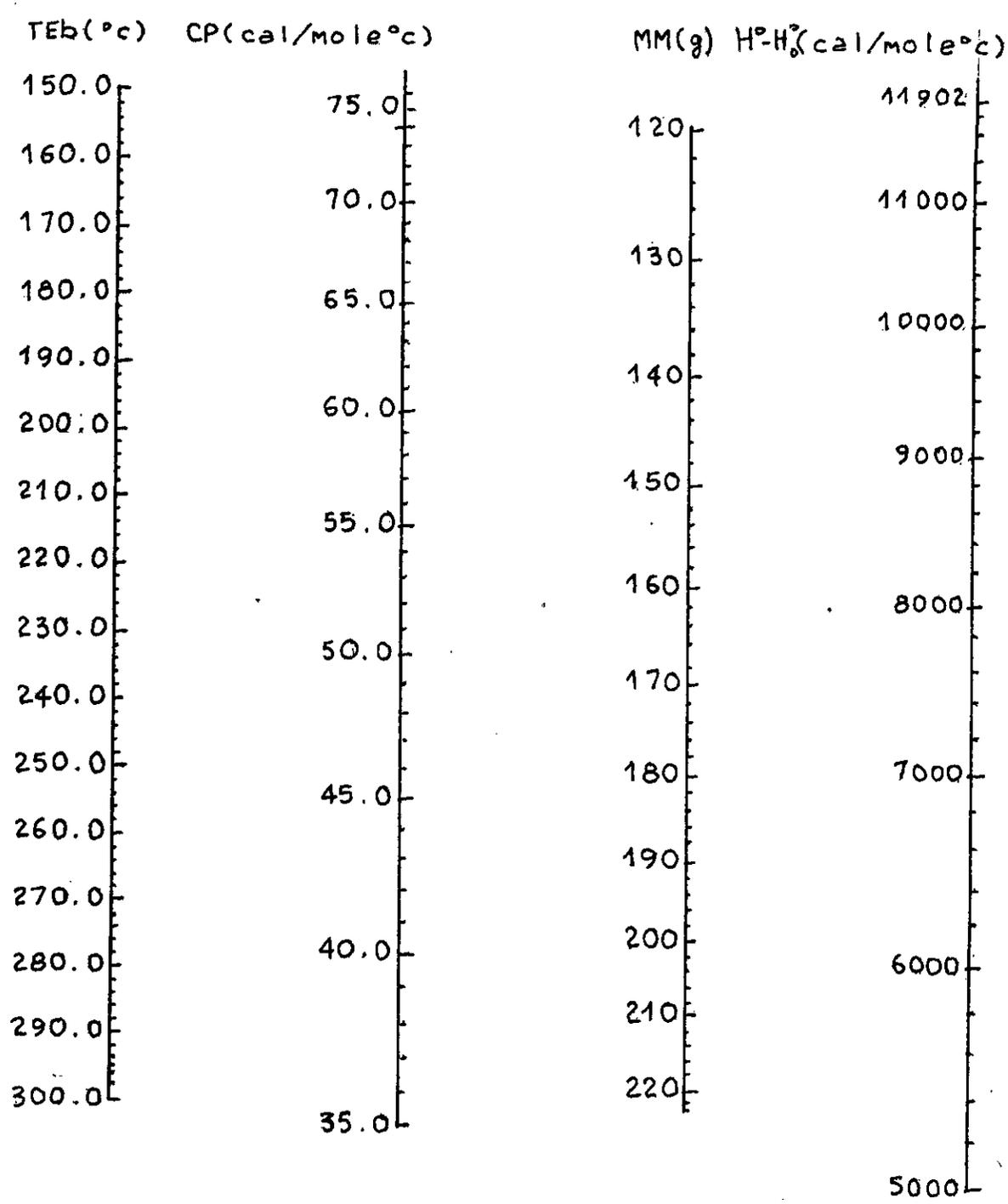


FIGURE 20 .NOMOGRAMME DES PROPRIETES DES AROMATIQUES MOYENS D'APRES SMAIL.

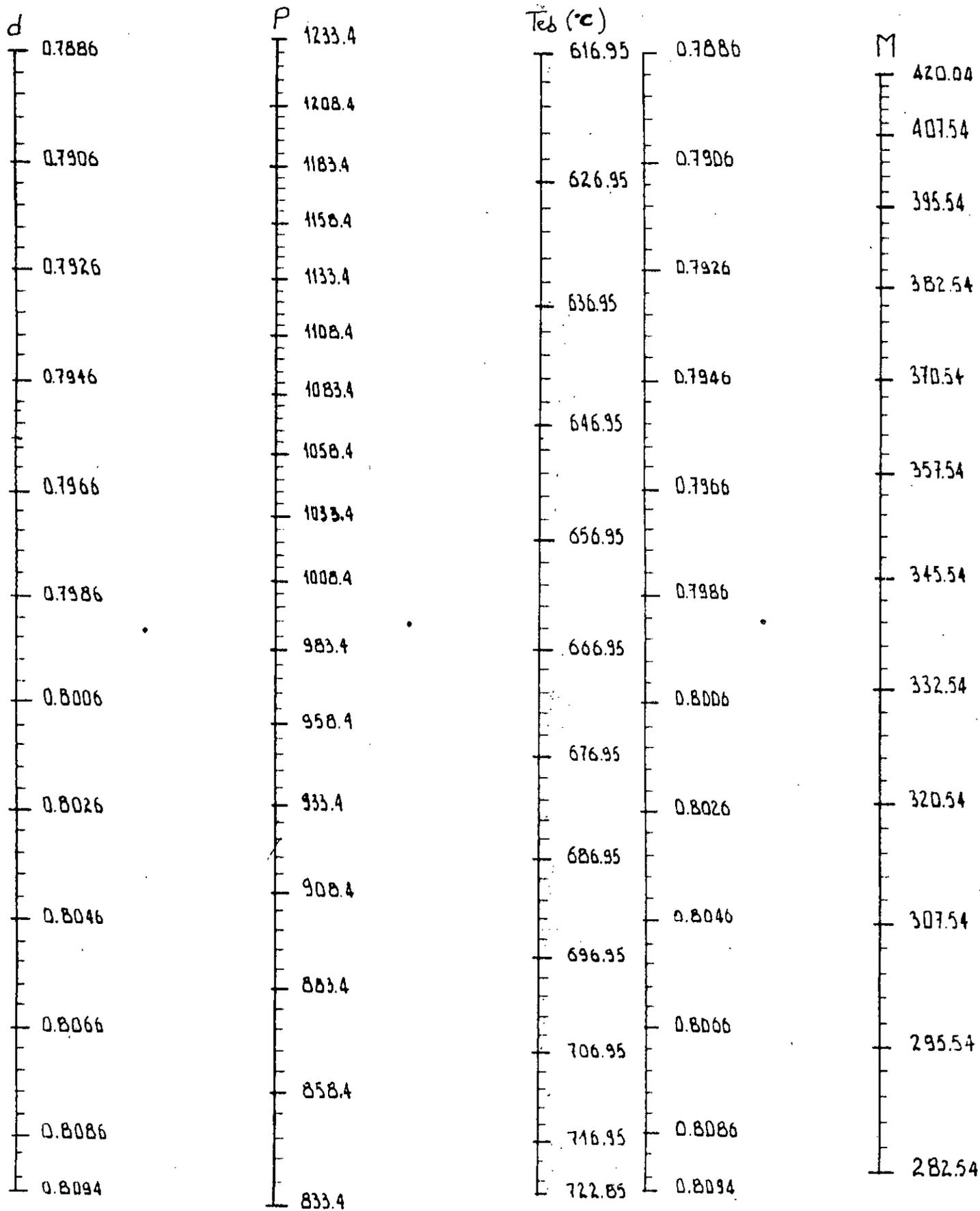


FIGURE 21 - NOMOGRAMME DES PROPRIETES  
DES PARAFFINES LOURDES D'APRES BOUDJELLALI

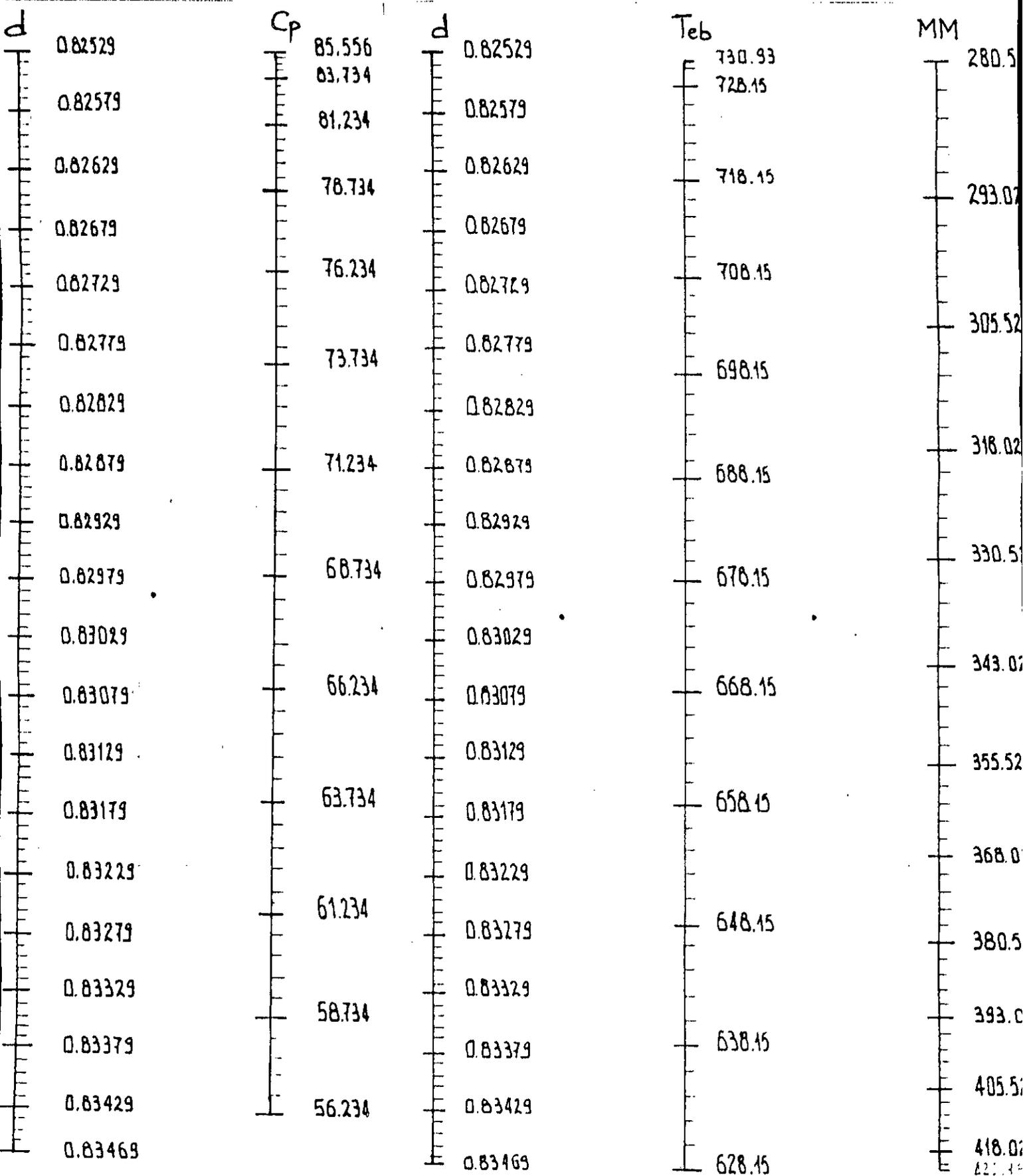


FIGURE 22. NOMOGRAMME DES PROPRIETES DES NAPHTENES LOURDS D'APRES BOUDJELLALI.

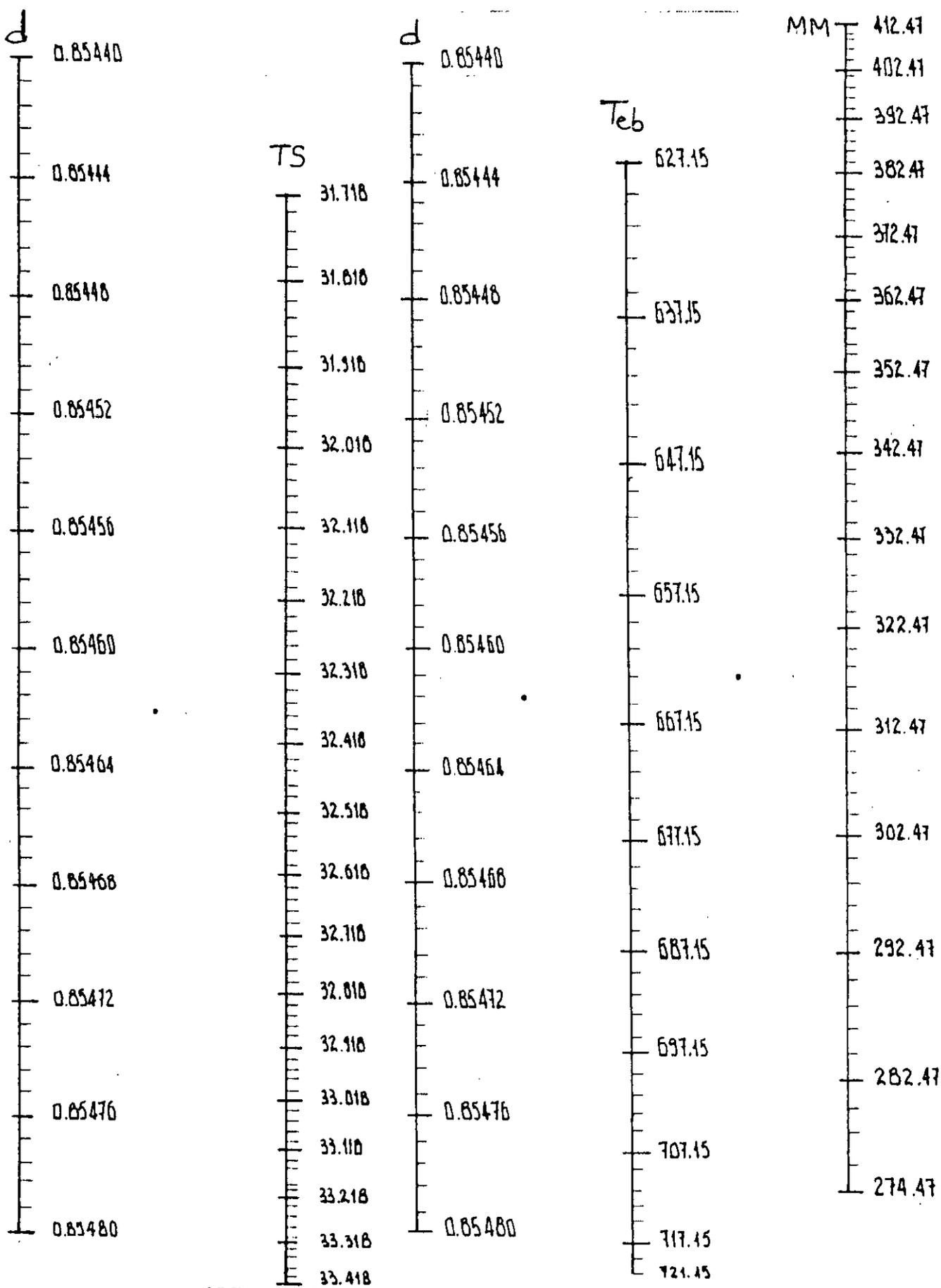
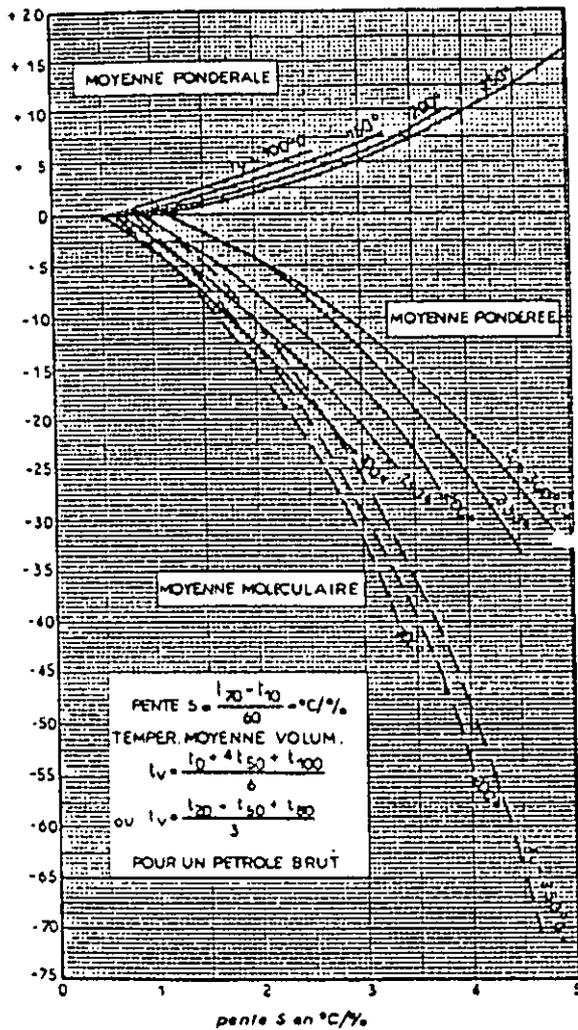
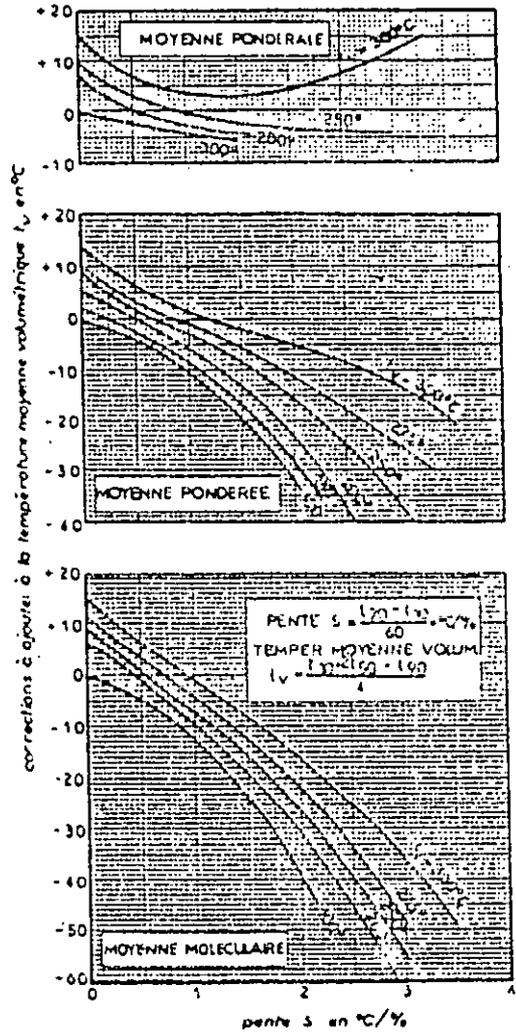


FIGURE 23 NOMOGRAMME DES PROPRIETES DES AROMATIQUES LOURDS D'APRES BOUDJELLALI



A partir de la T.B.P.



A partir de l'ASTM

La température "mean average" ;  $t_{\text{mav}}$   
correspond à la MOYENNE PONDEREE

FIGURE 24. TEMPERATURES MOYENNES  
D'EBULLITION DES COUPES PETROLIERES  
D'APRES WUITHIER.

initiales et finales T.B.P de chacune des coupes pétrolières:[24]

$$T_{\text{mav}} = \frac{T_i + T_f}{2} \quad (3)$$

1-2- La densité:

La densité, mesurée à la température  $t$ , est le rapport du poids d'un certain volume d'échantillon au poids du même volume d'eau pris à  $4^\circ\text{C}$ , elle est notée  $d_{4,t}$ . La densité standard se mesure à  $20^\circ\text{C}$  et on convient de la calculer par la formule suivante:

$$d_{4,20} = d_{4,t} \pm a(t-20) \quad (4)$$

où  $a$  est un coefficient dépendant de la densité du produit. Les Anglo-saxons utilisent, pour mesurer la densité, la specific gravity (SpGr) qu'ils définissent pour deux températures standards identiques, soit  $60^\circ\text{F}$ .

Quant à "l'Américain petroleum institute", celui-ci utilise la notion de degré API qu'il définit par:

$$^\circ\text{API} = \frac{141.5}{\text{SpGr } 60/60^\circ\text{F}} - 131.5 \quad (5)$$

Une détermination rapide de la densité d'une substance peut être effectuée en utilisant des aéromètres (NF T60-101, ASTM D1657 et ASTM D1298). Dans certains cas, l'utilisation des pycnomètres (NF T66-007, ASTM D1217 et ASTM D1480) permet d'avoir une meilleure précision et une bonne reproductibilité [14].



## a) Les corps purs:

La densité des corps purs varie avec la structure chimique et la masse moléculaire, elle croît des paraffines aux aromatiques et varie régulièrement avec la condensation en carbone (figure 25).

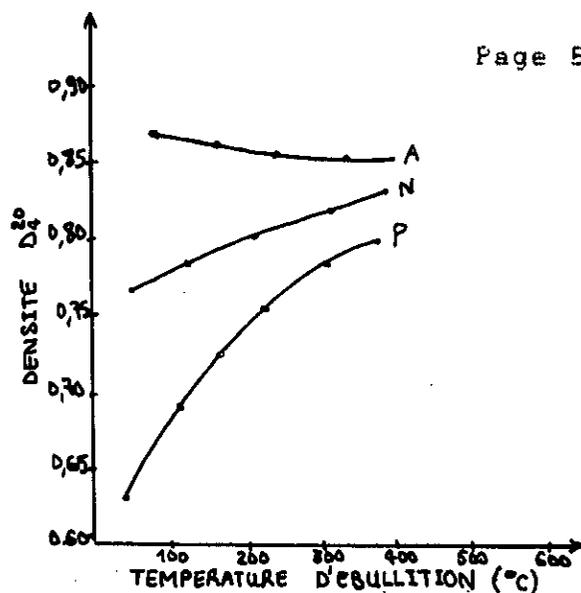


Figure 25 - Variation de la densité avec la température d'ébullition.

Pour la densité des corps purs, différentes méthodes sont mises à notre disposition:

\* Corrélation de Smittenberg: [19]

$$d_4^{20} = 0.8513 + \frac{k}{M + C} \quad (7)$$

où M est la masse molaire du corps, k et C des constantes dépendant de la nature de l'hydrocarbure.

\* L'abaque de la figure 26 permet de déterminer la température des corps purs à n'importe quelle température connaissant la specific gravity à 60°F [3]. La variation linéaire de la densité avec la température n'est qu'une approximation et n'est plus suivie lorsque la température du produit s'approche de sa température critique.

\* Des nomogrammes, construits pour les différentes familles d'hydrocarbures, permettent d'estimer rapidement la densité des corps purs connaissant une propriété (exemple: Teb) [11], [24], [28].

## b) le mélange de corps purs:

La densité est une propriété additive. Il est donc possible de la calculer pour n'importe quel mélange de corps purs, connaissant sa composition qualitative et quantitative, en

sommant la densité de chaque constituant:

$$d = \sum x_i d_i \quad (8)$$

où  $d_i$  est la densité du constituant  $i$  et  $x_i$  sa fraction molaire [24].

c) Fractions pétrolières:

\* Pour les fractions pétrolières, on peut utiliser la même relation d'additivité appliquée au mélange si on parvient à déterminer la composition qualitative et quantitative par chromatographie en phase gazeuse.

\* La connaissance de la composition de la fraction pétrolière en paraffines (P), naphtènes (N) et aromatiques (A), déterminée par l'une des méthodes empiriques, et la connaissance d'une seule propriété (exemple  $T_{mav}$ ) est suffisant pour estimer la densité d'une fraction en utilisant les nomogrammes des corps purs. On considère que la fraction pétrolière est d'abord une paraffine ensuite un naphtène puis un aromatique. La densité moyenne de la fraction est calculée en admettant l'additivité des densités des fractions, soit:

$$d = d_P \cdot X_P + d_N \cdot X_N + d_A \cdot X_A \quad (9)$$

\* L'abaque citée précédemment pour la détermination des densités des corps purs, permet aussi d'estimer les variations de densité des fractions pétrolières dans une large gamme de température.

1-3-L'indice de réfraction:

L'indice de réfraction, noté  $n$ , caractérise le changement de direction d'une onde passant d'un milieu à un autre. Il est égal au rapport entre le sinus de l'angle d'incidence et le sinus de l'angle de réfraction.

Cet indice, mesuré à une température  $T$ , est constant pour une

irradiation donnée et deux milieux bien définis. Sa détermination est faite généralement par rapport à la raie D jaune du sodium à 20°C (589.3 nm). On le note ainsi:  $n_D^{20}$ .

L'indice de réfraction varie avec la température. En effet, lorsque la température augmente, la densité diminue, par suite, le faisceau lumineux rencontre moins de molécules sur son trajet et l'indice est plus faible. L'effet de la température est donné par la relation suivante:

$$n_D^{20} = n_D^t - a(20 - t) \quad (10)$$

où  $a=0.0004$  [21].

L'essai de l'indice de réfraction fait l'objet de la norme ASTM D1218 (réfractomètre d'ABBE).

#### a) Les corps purs:

L'indice de réfraction des corps purs, disponible dans des tables, varie avec la nature chimique et la masse moléculaire des hydrocarbures. A nombre égal d'atomes de carbone, l'indice croît des paraffines aux aromatiques, les naphtènes et les oléfines ayant des valeurs intermédiaires. A l'intérieur d'une même famille, l'indice de réfraction varie régulièrement avec la masse molaire, il croît pour les hydrocarbures saturés et diminue pour les hydrocarbures aromatiques [19].

De plus, la variation de l'indice de réfraction avec la densité (figure 27), montre qu'il y a un point de convergence qui correspond à la densité et à l'indice de réfraction d'un corps pur hypothétique constitué de  $n$  groupements  $CH_2$ .

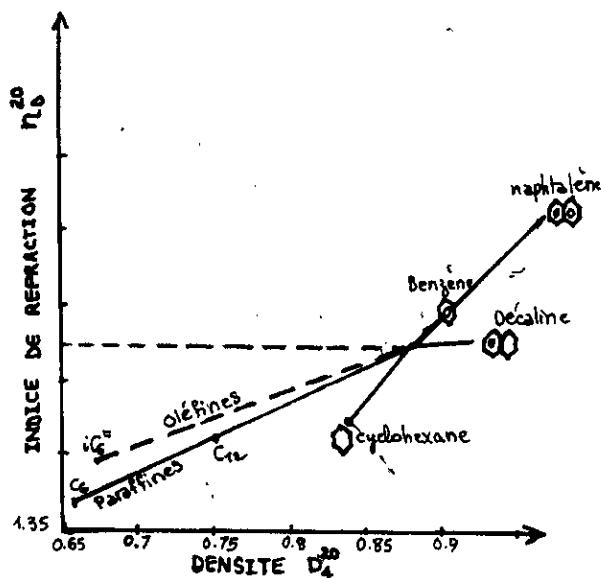


figure 27. Variation de l'indice de réfraction avec la densité.

Différentes formules empiriques ont été proposées pour estimer l'indice de réfraction des corps purs, parmi elles:

\* Equation de SMITTENBERG:[19]

$$n_D^{20} = 1.4752 + \frac{k}{M + C} \quad (11)$$

où M est la masse molaire du corps considéré, k et C deux constantes dépendant de la famille de l'hydrocarbure considéré.

\* Corrélation de LORENTZ-LORENZ:[29]

$$n_D^{20} = \left[ \frac{2 [R_D] + V}{V - [R_D]} \right]^{1/2} \quad (12)$$

où  $[R_D]$  est la réfraction molaire évaluée en sommant les contributions de groupes, et V le volume molaire.

\* Des corrélations traduites sous forme de nomogrammes donnent une bonne estimation de l'indice de réfraction des hydrocarbures [11],[24],[28].

b) Les mélanges de corps purs:

L'indice de réfraction est également une propriété additive:

$$n_D^{20} = \sum x_i \cdot n_{D_i}^{20} \quad (13)$$

où  $n_D^{20}$  est l'indice de réfraction du constituant i et  $x_i$  sa fraction molaire dans le mélange [30].

c) Fractions pétrolières:

\* La règle d'additivité précédente est applicable aux fractions pétrolières dont on connaît la composition qualitative et quantitative.

\* De la même manière que pour la densité, l'indice de réfraction d'une fraction pétrolière dont on connaît la composition en paraffines, naphthènes et aromatiques peut être estimé en utilisant des nomogrammes [11], [24], [28]:

$$n = n_P \cdot X_P + n_N \cdot X_N + n_A \cdot X_A \quad (14)$$

#### 1-4- La masse molaire:

La masse molaire d'une substance est définie comme étant la masse d'une mole de molécules de cette substance.

De point de vue analytique, on dispose de différentes méthodes, les plus utilisées sont la cryoscopie et l'ébullioscopie, basées toutes deux sur la loi de Raoult avec comme solvant le benzène, le toluène, le naphthalène, etc... [19].

Cependant la détermination de la masse molaire par ces techniques demande un certain temps, aussi certains auteurs ont-ils cherché à établir des relations ou des graphiques permettant de déterminer cette propriété à partir d'autres caractéristiques physiques plus faciles à mesurer.

##### a) les corps purs:

La détermination de la masse molaire d'un corps pur peut se faire par un simple calcul connaissant sa formule brut.

De plus, des nomogrammes relient cette propriété à d'autres telles que la densité, etc...

Les variations de cette propriété en fonction de la température d'ébullition, pour les différentes familles d'hydrocarbures sont données dans la figure 28.

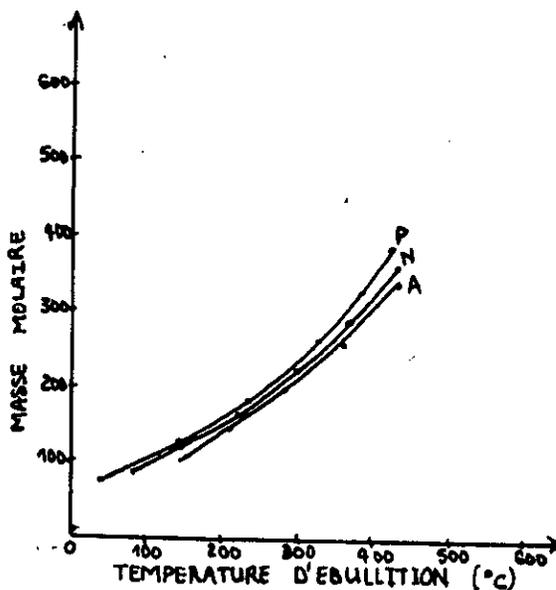


figure 28. Variation de la masse molaire avec la température d'ébullition.

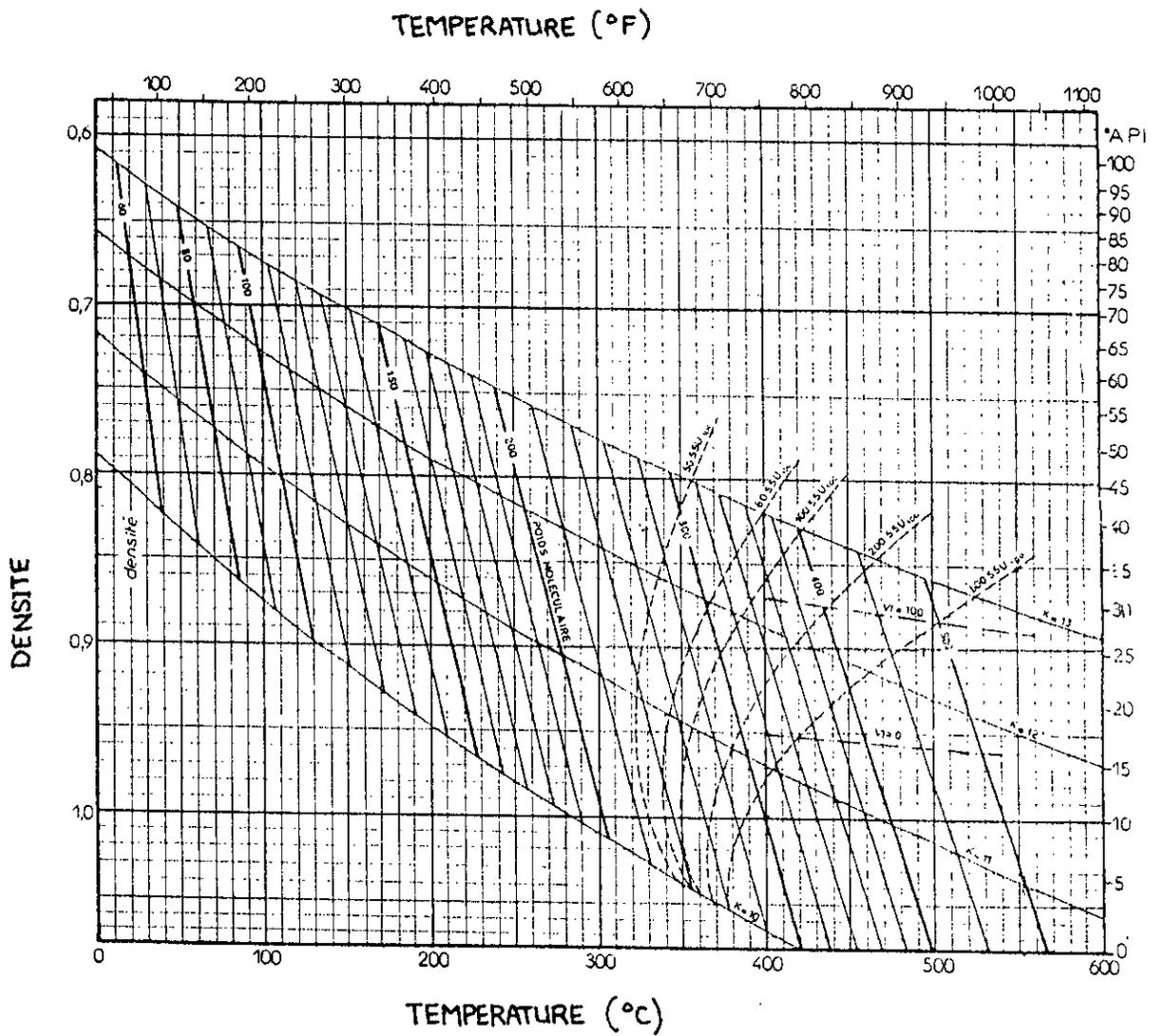


FIGURE 29. COURBE ISO-PROPRIETES DU DIAGRAMME DU FACTEUR DE CARACTERISATION D'APRES WUITHIER.

**b) Mélanges de corps purs:**

Pour un mélange de corps purs, de composition qualitative et quantitative connues, on utilise la loi d'additivité suivante:

$$M = \sum x_i \cdot M_i \quad (15)$$

où  $M_i$  est la masse molaire du constituant  $i$  de fraction molaire  $x_i$ .

**c) Fractions pétrolières:**

On peut estimer la masse molaire moyenne d'une fraction pétrolière moyennant l'une des méthodes suivantes:

\* A partir du diagramme Kuop:[30]

Ce diagramme (figure 29) donne la masse molaire moyenne des fractions pétrolières connaissant leur densité et leur température moyenne d'ébullition.

\* Formule de ROBERT:[30]

ROBERT a établi une relation linéaire entre la densité  $d$ , l'indice de réfraction  $n$  et le point d'aniline PA:

$$M = 1705.45 n_D^{20} + 792.43 d_4^{20} + 4.55 PA - 3287 \quad (16)$$

\* formule de HERSH:[30]

$$\log M = 0.001978 T_{eb} + 1.9394 + \log(2.15 - n_D^{20}) \quad (17)$$

\* formule de HUANG:[30]

$$M = 7.7776 \cdot 10^{-6} \cdot T_{eb}^{2.1197} \cdot I^{-2.0889} \cdot d_4^{20} \quad (18)$$

où  $I$  est le facteur de caractérisation de la fraction pétrolière.

\* Formule de RIAZI-DAUBERT:[31]

$$M = a \exp [b.Tb + c.SpGr + d.Tb.SpGr].Tb^e SpGr^f \quad (19)$$

où

$$a = 581.96$$

$$b = 5.43076.10^{-3}$$

$$c = -9.53384$$

$$d = 1.11056.10^{-3}$$

$$e = 0.97476$$

$$f = 6.51274$$

Tb est la température d'ébullition en °R

erreur = 2.1%

i \* Corrélation de GAOUER-CHITOUR [32]:

$$M = \frac{0.18434 \ln T_{mav} - 0.5004}{C \ln T_{mav} - d} \cdot MP \quad (20)$$

avec  $C = 0.9324 - 0.0624 Kuop$ ;

$d = 4.188 - 0.308 Kuop$ ;

et MP la masse molaire de la paraffine ayant la même température d'ébullition que la fraction pétrolière.

\* Si on parvient à déterminer la composition de la fraction par chromatographie en phase gazeuse, on peut utiliser la loi d'additivité des mélanges.

\* L'utilisation des nomogrammes reliant différentes propriétés des hydrocarbures paraît plus intéressante pour estimer des propriétés difficilement mesurables telles que la masse molaire que dans le cas de la densité et de l'indice de réfraction. En déterminant la composition de la fraction pétrolière en paraffines, naphthènes et aromatiques, on calcule la masse molaire de la fraction pétrolière en utilisant l'additivité des propriétés des fractions:[11],[24],[28].

$$M = M_P \cdot X_P + M_N \cdot X_N + M_A \cdot X_A \quad (21)$$

1-5- La tension superficielle:

La tension superficielle est définie comme étant le travail qu'il faut fournir à la surface d'un liquide pour vaincre les forces d'attraction qui attirent les molécules superficielles

vers l'intérieur, et augmenter sa surface d'une unité. Elle est notée (dynes/cm ou erg/cm) et s'exprime par :

$$TS = \left[ \frac{\delta G}{\delta S} \right]_{T,P} \quad (22)$$

où  $\delta G$  est l'énergie à fournir à l'unité de surface  $\delta S$  [11].

De nombreuses méthodes expérimentales existent pour sa détermination expérimentale, parmi lesquelles les méthodes des tubes capillaires et d'arrachement.

a) les corps purs :

Les variations de la tension superficielle pour les différentes familles en fonction de leur températures d'ébullition sont données sur la figure 30.

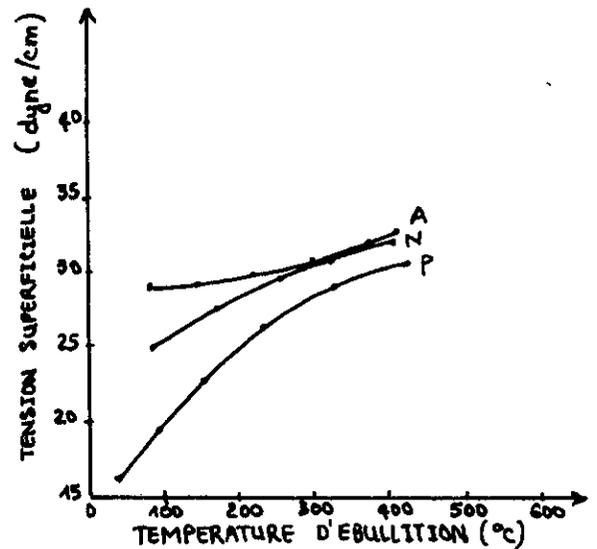


figure 30. Variation de la tension superficielle avec la température d'ébullition.

L'estimation des tensions superficielles des corps purs fait appel à des corrélations empiriques dont les plus importantes sont :

\* Corrélation de MACLEOD-SUGDEN:[33]

$$(TS)^{2/3} = [P] (\rho_L - \rho_V) \quad (23)$$

où  $[P]$  est le parachor caractérisant la contribution des groupes constituant la molécule,  $\rho_L$  la densité du liquide exprimée en  $g/cm^3$  et  $\rho_V$  la densité de la vapeur exprimée en  $g/cm^3$ .

\* Corrélation de GOLDHAMMER et GAMBILL:[30]

$$TS = ([P] \rho_{Lb})^4 \left[ \frac{(1 - Tr)}{(1 - Trb)} \right]^{1/4} \quad (24)$$

où  $\rho_{Lb}$  est la densité du liquide à la température d'ébullition normale  $T_b$ ,  $Tr_b$  la température d'ébullition réduite et  $T_c$  la température critique.

L'exposant n est compris entre 0.25 et 0.31.

\* relation de OTHMER:[30]

$$TS = TS_1 \left[ \frac{T_c - T}{T_c - T_1} \right]^n \quad (25)$$

où  $TS_1$  est la tension superficielle à la température  $T_1$ ;  
 $TS$  est la tension superficielle à la température  $T$ ;  
 et n un paramètre dépendant de la nature du liquide.

\* La loi des états correspondants:[30]

Les travaux de VAN DER WAALS en 1894, de BROCK, BIRD et MILLER ont permis d'établir la relation suivante:

$$\frac{TS}{P_c^{2/3} \cdot T_c^{1/3}} = Q (1 - Tr)^{11/9} \quad (26)$$

avec

$$Q = 0.1207 \left( 1 + \frac{Tr_b \ln P_c}{1 - Tr_b} \right) - 0.281 \quad (27)$$

$P_c$  : pression critique en atm  
 $T_c$  : température critique en °K

\* Les nomogrammes reliant la tension superficielle des hydrocarbures purs à d'autres propriétés donnent une bonne approximation de cette propriété [11],[24],[28].

b) Les mélanges de corps purs:

La tension superficielle d'un mélange liquide n'est pas une fonction simple des tensions superficielles des divers constituants, car dans un mélange, la composition à la surface n'est pas identique à celle existant au sein du liquide.

Pour estimer la tension superficielle d'un mélange, il est

fait appel à des corrélations empiriques:

\* Corrélation de MACLEOD-SUGDEN:[30]

$$TS^{1/4} = \Sigma [Pi] (\rho_{mL} xi - \rho_{mV} yi) \quad (31)$$

Avec [Pi] : parachor du constituant i

xi et yi : fractions molaires du constituant i dans  
la phase liquide et dans la phase vapeur

$\rho_{mL}$ : densité du mélange liquide en g mole/cm<sup>3</sup>

$\rho_{mV}$ : densité du mélange vapeur en g mole/cm<sup>3</sup>

A basse pression, le terme correspondant à la phase vapeur est négligeable et il est alors possible de simplifier l'équation.

\* Corrélation de MACLEOD-SUGDEN modifiée:[30]

$$TS^{1/4} = \rho_{Lm} \Sigma xi \cdot \frac{TSi^{1/4}}{\rho_{Li}} \quad (32)$$

où TS est la tension superficielle du mélange (dyne/cm);

TSi : la tension superficielle du constituant i (dyne/cm  
cm<sup>3</sup>);

$\rho_{Lm}$ : la densité du mélange liquide;

$\rho_{Li}$ : la densité du constituant i liquide.

\* Corrélation des états correspondants:[30]

En considérant  $P_{cm}$ ,  $T_{cm}$  et  $Q_m$ , il est possible d'estimer la tension superficielle d'un mélange en utilisant la corrélation des états correspondants donnée précédemment.

#### 1-6-La viscosité:

La viscosité est généralement définie comme caractérisant la résistance à l'écoulement d'un fluide. la viscosité est d'autant plus grande que la résistance à l'écoulement est élevée. On distingue deux types de viscosité:

- La viscosité dynamique  $\mu$ , appelée encore viscosité absolue traduit les interactions moléculaires au sein du fluide en mouvement. Elle s'exprime dans le système international

d'unités en Pa.s, remplaçant le poise (P) ou son sous-multiple le centipoise (cP).

- la viscosité cinématique  $\eta$ , utilisée surtout dans le cas des liquides, est définie comme le rapport de la viscosité dynamique  $\mu$  à la masse volumique du fluide mesurée à la même température. Elle s'exprime dans le système international d'unités en  $m^2/s$  et se substitue à l'ancienne unité: le Stokes (St) ou son sous-multiple le centistokes (cSt).

Les méthodes de mesure de la viscosité découlent directement de sa définition, puisqu'elles consistent le plus souvent à mesurer le temps d'écoulement d'une quantité donnée de fluide à travers un orifice (viscosimètres SAYBOLT : ASTM D88-56 et ENGLER : ASTM D1665-61) ou un tube capillaire (viscosimètres UBBELHODE ou CANNON-FENSKE: NF T60-100, ASTM D445-65 et IP 71/66) [34].

a) les corps purs:

Parmi les équations empiriques proposées pour estimer la viscosité des corps purs, nous citons:

\* Corrélation d'ANDRADE: [35]

$$\mu = A \exp\left(\frac{B}{C + T}\right) \quad (33)$$

où  $\mu$  est la viscosité du corps en centipoises à la température T ( $^{\circ}K$ ); A, B et C sont des constantes.

\* Méthode d'ORRICK et ERBAR: [36]

Cette méthode utilise la technique de contribution de groupes pour estimer les constantes A et B qui interviennent dans la relation de la viscosité. De plus, elle n'est applicable qu'à basses températures.

$$\ln(\mu / \rho \cdot M) = A + (B/T) \quad (34)$$

avec  $\mu$  : viscosité du liquide (cP);  
 $\rho$  : La densité du liquide à  $20^{\circ}C$  ( $g/cm^3$ )  
 M: masse molaire du liquide;  
 T: la température ( $^{\circ}K$ ).

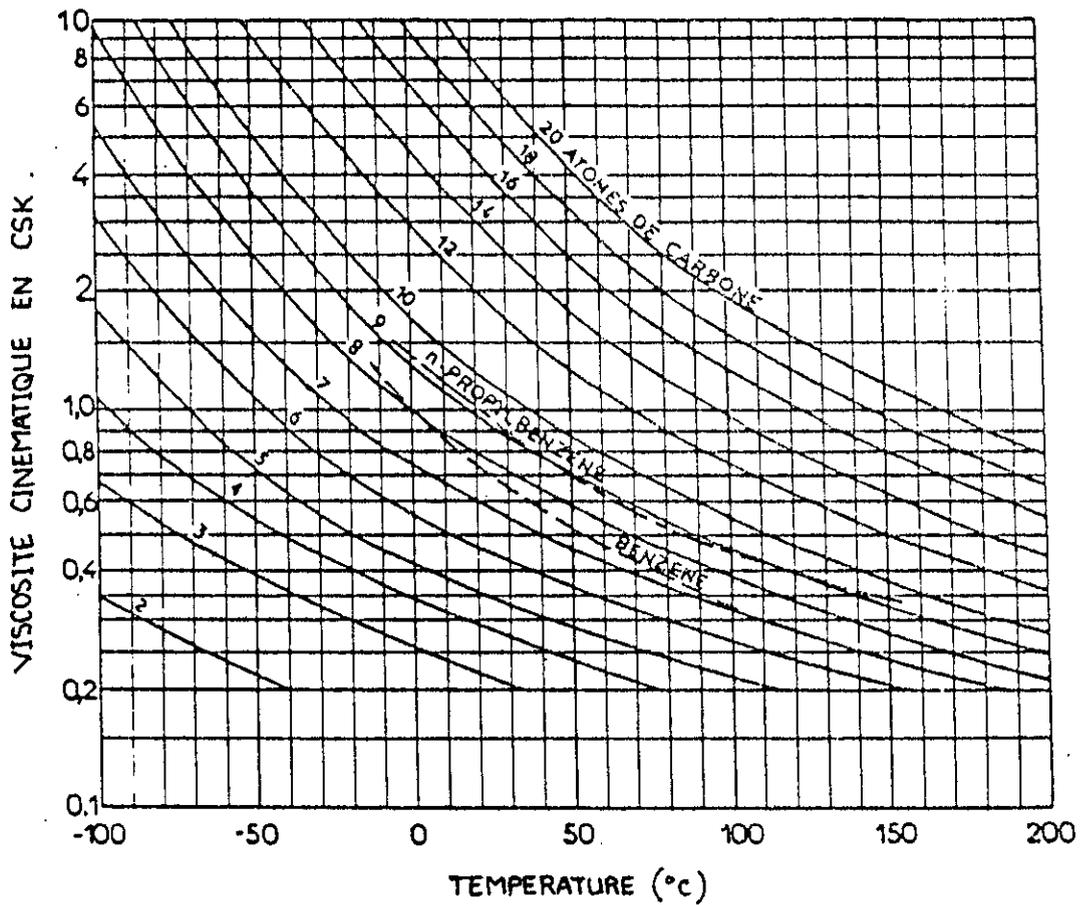


FIGURE 31. VISCOSITE CINEMATIQUE DES HYDROCARBURES LIQUIDES D'APRES WUITHIER.

\* Méthode de THOMAS:[37]

THOMAS suggère que les viscosités au dessus de la température normale d'ébullition des liquides peuvent être calculées en utilisant l'équation empirique suivante:

$$\log\left(8.569 \cdot \frac{\mu}{\sqrt{\rho}}\right) = \theta(1/Tr - 1) \quad (35)$$

où  $\rho$  est la densité du liquide en g/cm<sup>3</sup>, Tr la température réduite et  $\theta$  une constante de viscosité obtenue en additionnant les contributions individuelles des atomes des molécules du liquide.

Notons que cette méthode est non valable pour les alcools, les acides, les hétéroatomes, les amines et les aldéhydes.

\* La viscosité absolue des hydrocarbures purs est également donnée par les nomogrammes [11],[24],[28].

\* L'abaque de la figure 31, donne la viscosité cinématique des hydrocarbures liquides paraffiniques en fonction du nombre d'atomes de carbone, ainsi que celle de quelques hydrocarbures aromatiques [38].

b) Les mélanges de corps purs:

La viscosité est une propriété non additive; la base fluide a en effet une action prédominante qui donne au mélange une viscosité inférieure à celle obtenue par une pondération en volume.

Différentes méthodes ont été proposées pour estimer la viscosité d'un mélange de composition connue:

\* Equation d'ARRHENIUS: [35]

$$\log \mu = \sum x_i \log \mu_i \quad (36)$$

où  $\mu$  est la viscosité du mélange (cP);  
 $\mu_i$  est la viscosité du constituant  $i$  (cP);  
 $x_i$  est la fraction molaire du constituant  $i$  dans le mélange.

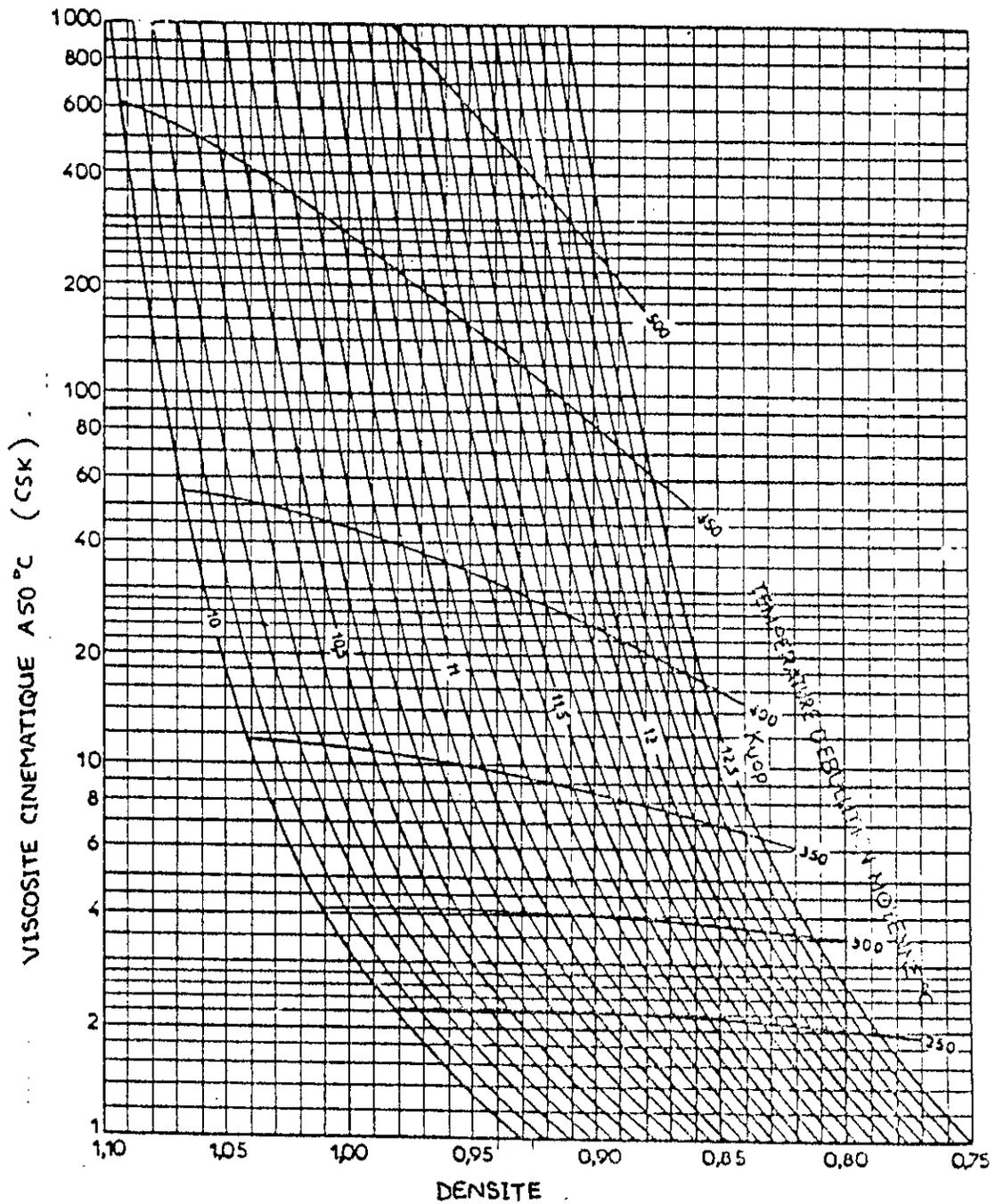


FIGURE 32. CORRELATION VISCOSITE -  $T_{max}$  -  $K_{uop}$  DES COUPES PETROLIERES LIQUIDES

\* Equation de KENDALL et MONROE:[35]

$$\mu_m = \left( \sum x_i \mu_i^{1/3} \right)^3 \quad (37)$$

c) Les fractions pétrolières:

\* HOUGEN et WATSON proposent une corrélation reliant:  $T_{mav}$ ,  $K_{uop}$ , densité et viscosité cinématique à 50°C des coupes pétrolières liquides, sous forme d'un diagramme. Notons cependant que cette corrélation est approximative et ne saurait remplacer le résultat d'une mesure de viscosité [38]. (figure 32)

\* En supposant l'additivité de la viscosité des fractions et connaissant la composition des fractions pétrolières en paraffines, naphthènes et aromatiques, on peut utiliser la relation suivante pour approcher la viscosité absolue des fractions pétrolières à l'aide des nomogrammes [11],[24],[28].

$$\mu = \mu_P \cdot X_P + \mu_N \cdot X_N + \mu_A \cdot X_A \quad (38)$$

1-7- La tension de vapeur:

La tension de vapeur est la pression au dessus du liquide en équilibre thermodynamique avec sa vapeur.

La tension de vapeur des coupes pétrolières légères est mesurée indirectement par l'essai de la tension de vapeur REID (T.V.R). La valeur de la T.V.R mesurée à 37.8°C, exprimée en pression relative, est due pour une part à l'air emprisonné initialement dans l'appareil et pour le reste aux fractions les plus volatiles de la coupe pétrolières qui sont vaporisées dans la bombe REID [34] (normes AFNOR NF M07-007 et ASTM D323).

a) Les corps purs:

La relation thermodynamique entre la tension de vapeur des corps purs et la température est donnée par l'équation de

CLAUSIUS-CLAPEYRON:[33]

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_v}{T(V_g - V_l)} \quad (39)$$

où  $\Delta H_v$  est la chaleur latente de vaporisation du corps,  $V_g$  le volume du gaz et  $V_l$  le volume du liquide.

En faisant les approximations suivantes:

-  $V_g \gg V_l$ ;

- Le gaz est parfait;

- et La chaleur de vaporisation constante dans l'intervalle de température considéré;

On intègre l'équation différentielle précédente et on obtient une relation donnant la tension de vapeur:

$$\ln P = \frac{-\Delta H_v}{RT} + \text{cte} \quad (40)$$

On supposera que la tension de vapeur ne varie pas avec la température si cet intervalle est faible (moins de 10°C).[33].

Les équations empiriques proposées pour estimer la tension de vapeur des corps purs sont de deux types:celles qui sont basées sur l'intégration de l'équation de CLAUSIUS-CLAPEYRON et celles qui sont basées sur la loi des états correspondants.

- Equations basées sur l'intégration de l'équation de CLAUSIUS-CLAPEYRON:

les plus importantes sont:

\* Equation d'ANTOINE:[33]

$$\ln P = A - \frac{B}{T + C} \quad (41)$$

avec P:tension de vapeur en mmHg;

T:température en °C;

A, B et C sont les coefficients d'ANTOINE, caractéristiques de chaque composé.

\* Equation de REIDEL:[33]

$$\ln P = A + \frac{B}{T} + C \ln T + DT^{\circ} \quad (42)$$

les constantes A, B, C et D sont tabulées et caractéristiques de chaque composé.

- Equations basées sur la loi des états correspondants:

\* a partir de l'équation de CLAPEYRON modifiée:[30]

En intégrant l'équation de CLAPEYRON entre la température d'ébullition normale et le point critique, on obtient l'équation suivante:

$$\ln P = h(1 - 1/Tr) \quad (43)$$

$$\text{où } h = Tr_b \cdot \frac{\ln P_c}{1 - Tr_b} \quad (44)$$

avec  $Tr_b$  la température d'ébullition normale réduite et  $Tr$  la température réduite.

\* Equation de PITZER:[30]

$$\ln P = f^{\circ}(Tr) + w f^1(Tr) \quad (45)$$

où  $f^{\circ}(Tr)$  et  $f^1(Tr)$  sont deux fonctions de la température réduite et  $w$  le facteur acentrique.

Mis à part les équations empiriques, d'autres méthodes peuvent être utilisées pour estimer la tension de vapeur des corps purs:

- A partir de la "Cox chart":

La détermination de la tension de vapeur d'un corps pur à partir d'abaque peut se faire en écrivant l'équation de

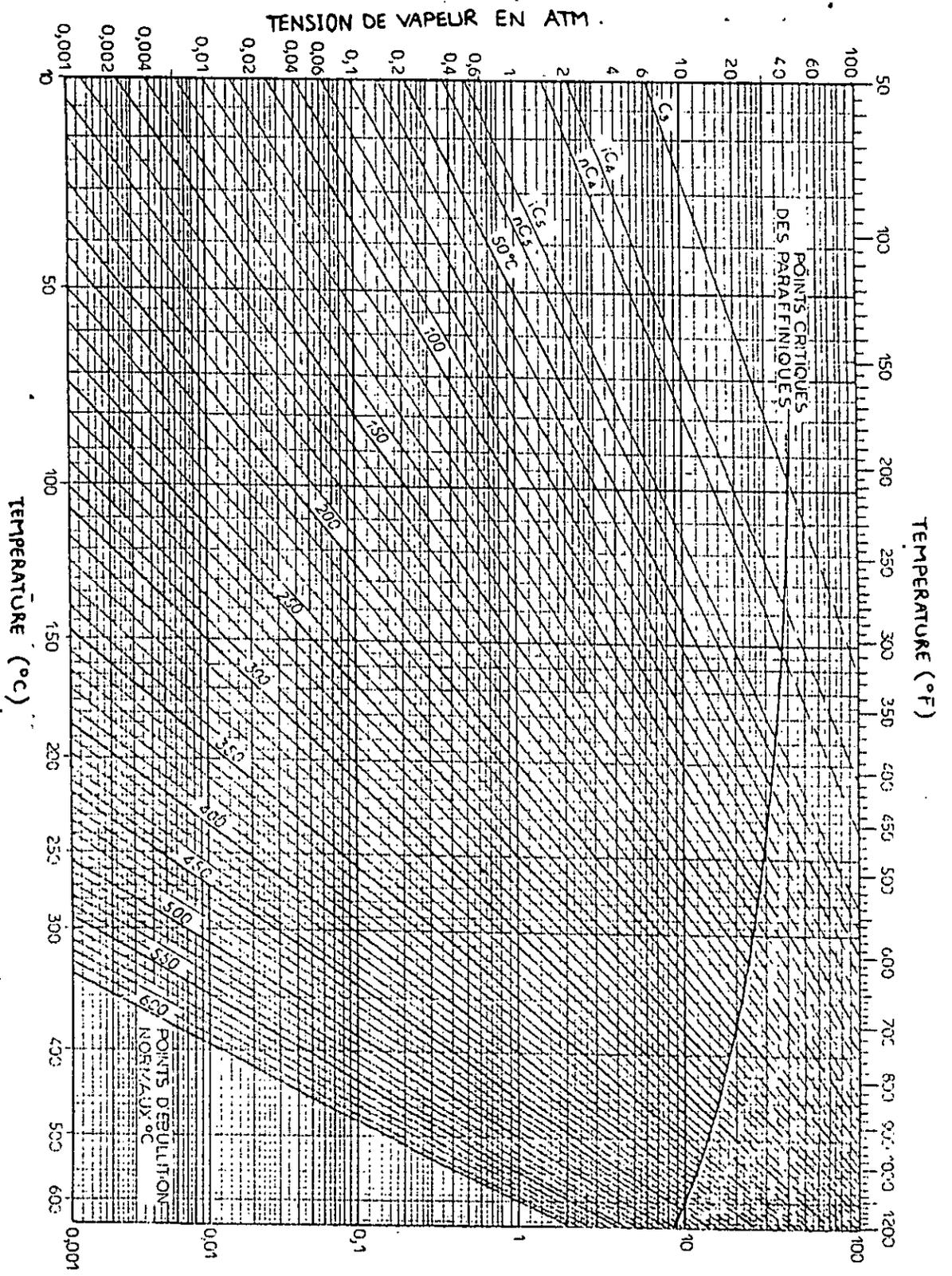


FIGURE 33. TENSION DE VAPEUR DES HYDROCARBURES PARAFFINIQUES (COX-CHART 1) D'APRES WUITHIER

CLAPEYRON pour le corps étudié et un corps de référence dont la tension de vapeur et l'enthalpie de vaporisation sont désignées par  $P'$  et  $\Delta H'$ , et par élimination de la température, on obtient la relation suivante:

$$d \ln P = \frac{\Delta H}{\Delta H'} \cdot d \ln P' \quad (46)$$

En supposant que le rapport des enthalpies reste constant, on intègre l'équation précédente et on obtient:

$$d \ln P = \frac{\Delta H}{\Delta H'} \cdot \ln P + C \quad (47)$$

On peut donc, connaissant la tension de vapeur d'un corps pur de référence, calculer celle du corps pur étudié. En convertissant l'échelle de  $\ln P'$  en températures, on obtient un diagramme constitué d'un faisceau de droites de pente  $\Delta H/\Delta H'$ , donnant la tension de vapeur des corps purs dans un large domaine de température. Cette représentation est appelée "cox chart" [39]. Les diagrammes des figures 33, 34 et 35 sont des "cox chart", tracés respectivement pour les corps de référence suivants: Hexane, cyclohexane et benzène.

#### b) Les mélanges de corps purs:

La tension de vapeur est une propriété additive. Cette additivité met en cause des molécules; par conséquent, il faut pondérer cette propriété en fonction des pourcentages molaires de chaque constituant, comme le prévoit la loi de RAOULT pour les solutions idéales:

$$P = \sum x_i P_i \quad (48)$$

où  $P_i$  est la tension de vapeur vraie du constituant  $i$  et  $x_i$  sa fraction molaire;

$P$ : la tension de vapeur vraie du mélange [9].

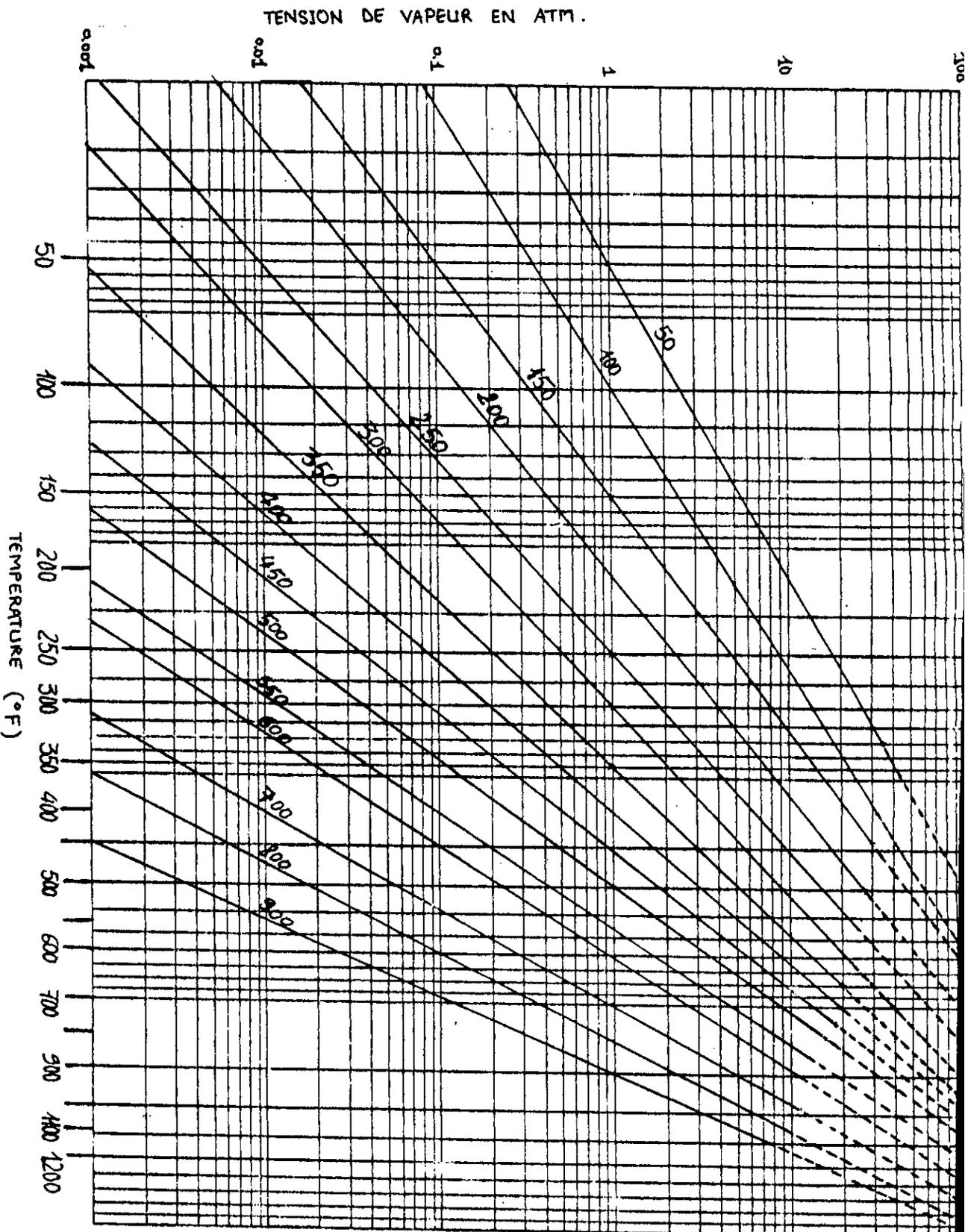


FIGURE 34. TENSION DE VAPEUR DES HYDROCARBURES  
 NAPHTENIQUES  
 (COX-CHART 2)

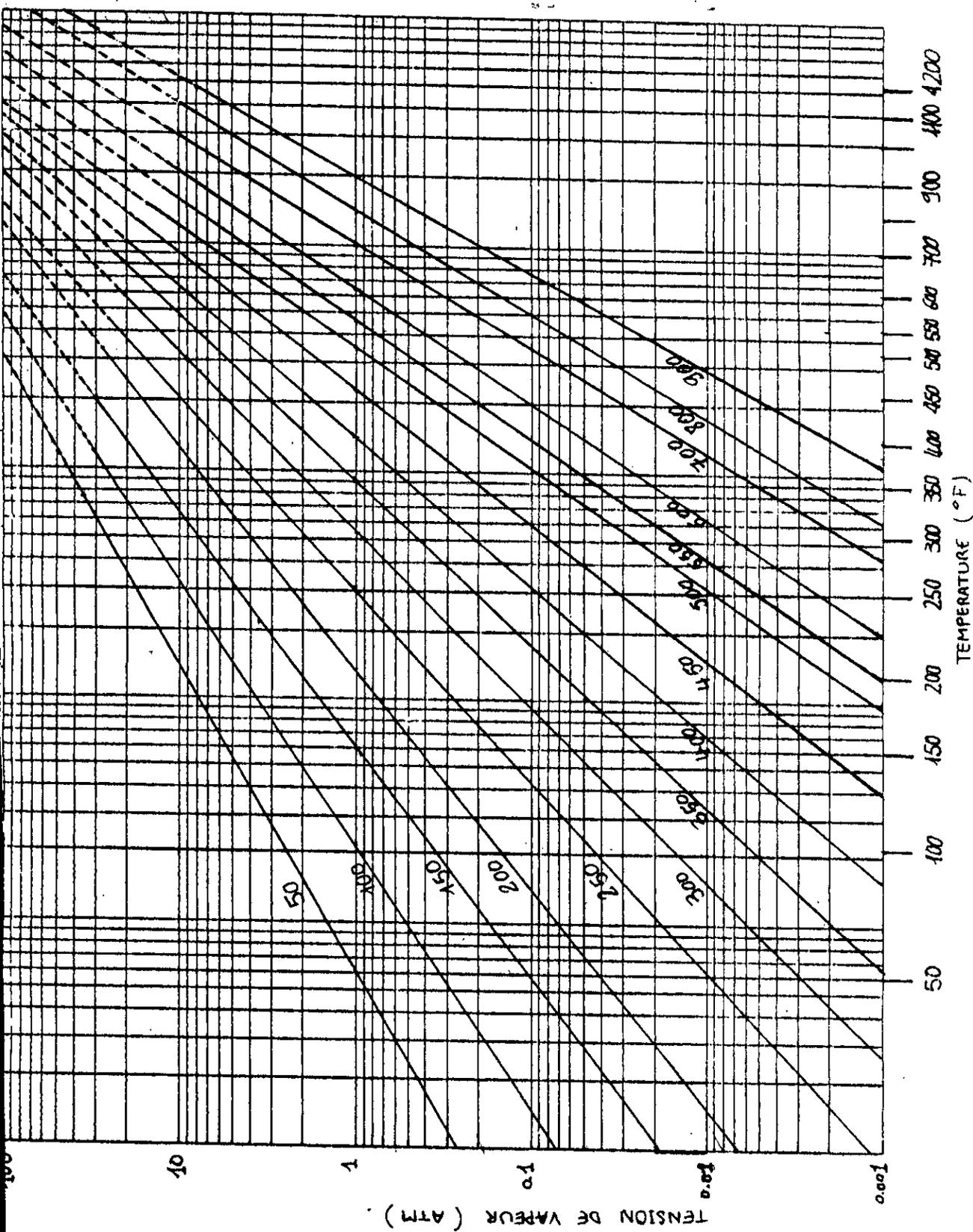


FIGURE 35. TENSION DE VAPEUR DES HYDROCARBURES AROMATIQUES (COX-CHART 3)

### c) Les fractions pétrolières:

\* La tension de vapeur d'une fraction pétrolière peut être estimée à partir de la "Cox chart", en substituant à la température d'ébullition la température mean average de la fraction .

\* Un abaque permet de connaître la tension de vapeur REID des fractions pétrolières à partir des points ASTM 5% et 20% distillés [14].

\* Pour les coupes essences, il existe un abaque reliant la tension de vapeur REID à la tension de vapeur vraie , en fonction des pentes de la courbe ASTM(15-5%) [14].

### 1-8- Capacité calorifique et chaleur spécifique:

La capacité calorifique est la quantité de chaleur qu'il faut fournir à un corps pour élever sa température de 1°C. Elle s'exprime en Kcal/°C ou Btu/°F

Pour une quantité de matière égale à une mole, on parle de capacité calorifique molaire et pour une quantité de matière égale à un gramme, on parle de capacité calorifique massique.

La chaleur spécifique d'une substance est le rapport entre la capacité calorifique de cette substance à d'une même masse d'eau. Elle est donc adimensionnelle.

D'une manière générale, on définit la capacité calorifique à pression constante  $C_p$  et à volume constant  $C_v$ :

$$C_p = \left[ \frac{\delta H}{\delta T} \right]_P \quad \text{et} \quad C_v = \left[ \frac{\delta U}{\delta T} \right]_V \quad (49)$$

où H est l'enthalpie, et U l'énergie interne.

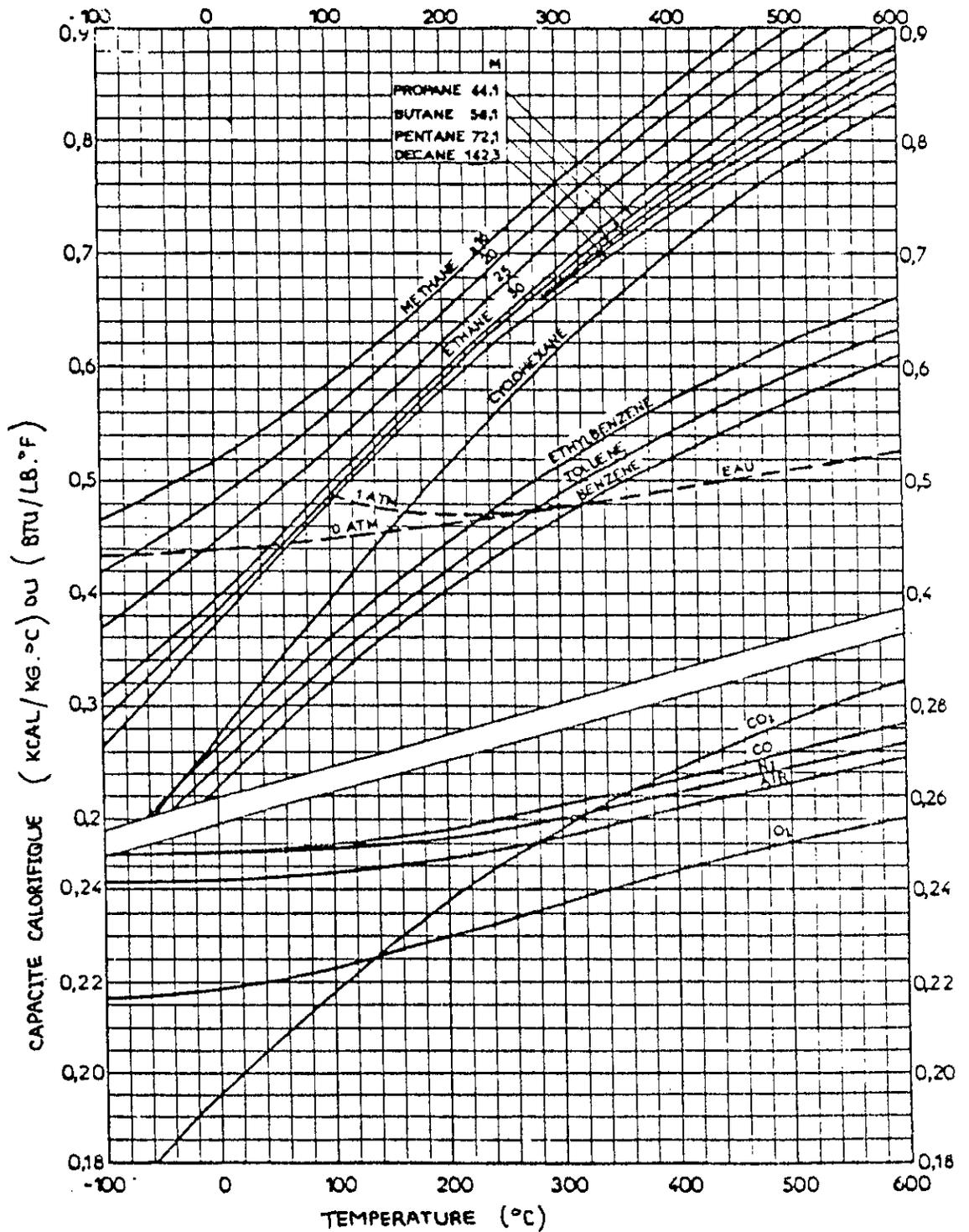


FIGURE 36 - CAPACITE CALORIFIQUE DES HYDROCARBURES GAZEUX ET DE QUELQUES GAZ SOUS PRESSION ATMOSPHERIQUE D'APRES WUITHIER.

a) Les corps purs:

- Capacité calorifique des gaz:

Pour un gaz parfait:

En dépit de la loi de JOULE, l'énergie interne d'un gaz parfait dépend uniquement de sa température. Il s'ensuit que:

$C_p = C_v + R$  avec  $C_v = 3/2 R$  pour un gaz monoatomique [31].

Pour un gaz réel:

\* Des équations empiriques ont été proposées pour estimer la capacité calorifique à pression constante des gaz réels. Pour des températures comprises entre 300 et 1500°K, la capacité calorifique de la plupart des gaz est représentée par une équation quadratique de la forme:

$$C_p = a + b T + c T^2 \quad (50)$$

où a, b et c sont des constantes dépendant de la nature du gaz.

\* Le diagramme de la figure 36, fournit à pression atmosphérique les capacités calorifiques de quelques hydrocarbures ainsi que certains gaz. Sous des pressions supérieures à 1atm, HOUGEN et WATSON ont établi en coordonnées pseudo-réduites, un faisceau de courbes qui permettent de corriger les capacités calorifiques molaires des gaz [14].

- Capacité calorifique des liquides:

Pour estimer la capacité calorifique des hydrocarbures liquides, on a recours aux méthodes suivantes:

\* L'abaque de la figure 37 permet d'estimer la capacité calorifique des hydrocarbures liquides, repérés par leur densité, en fonction de la température. On remarque que cette

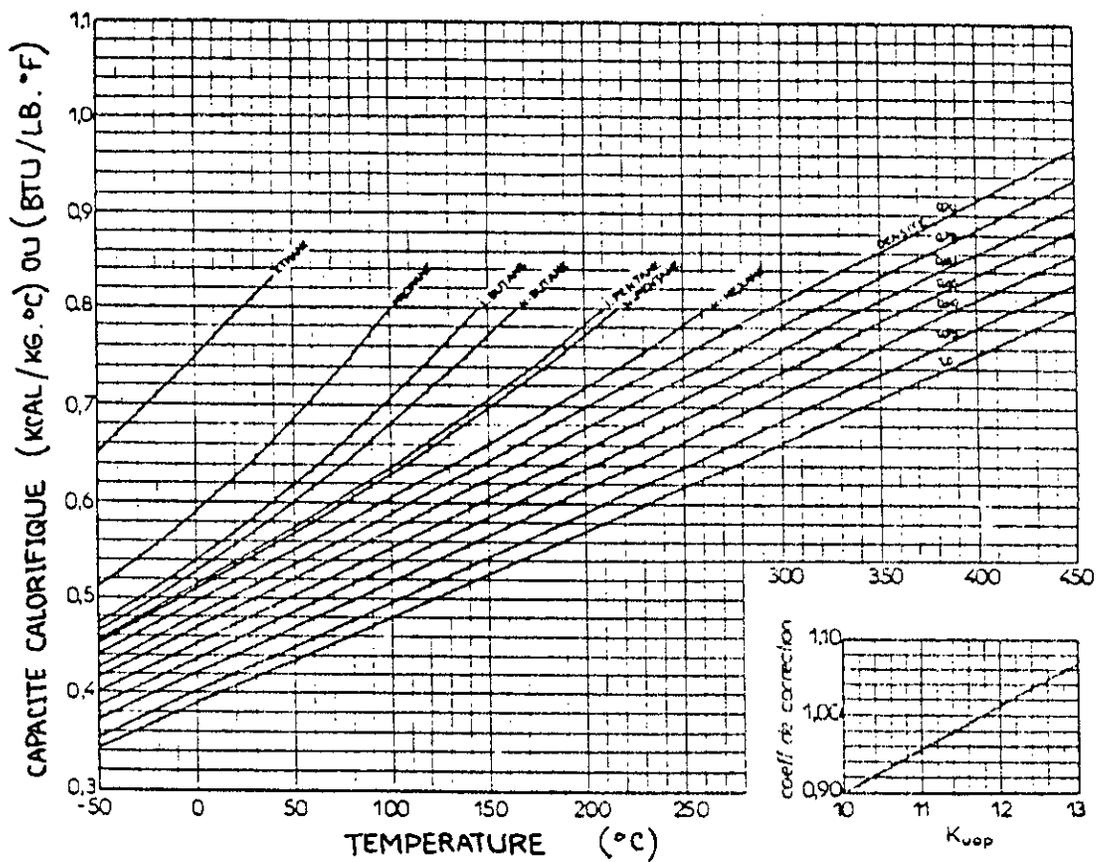


FIGURE 37. CAPACITE CALORIFIQUE DES HYDROCARBURES ET FRACTIONS PETROLIERES LIQUIDES D'APRES WUITHI

propriété varie pratiquement linéairement avec la température, sauf pour les hydrocarbures légers ( $C_6-$ ) [14].

\* Corrélation de MISSENARD:[33]

$$C_p = A + B T + C T^2 \quad (\text{cal/gmole.}^\circ\text{K}) \quad (51)$$

A, B et C sont des coefficients qui dépendent des groupements et de la température.

L'erreur excède rarement les 5%.

\* Corrélation de LAURIA-BENSON:[33]

$$C_p = A + B T + C T^2 + D T^3 \quad (\text{cal/gmole.}^\circ\text{K}) \quad (52)$$

Les constantes A, B, C et D sont données pour les divers groupements. Cette équation n'est cependant valable qu'au dessous du point d'ébullition.

Cette méthode est généralement précise à moins de 1 cal/gmole.°K.

b) Les mélanges de corps purs:

La capacité calorifique des mélanges gazeux ou liquides est estimée en utilisant la loi d'additivité suivante:

$$C_p = \sum x_i \cdot C_{pi} \quad (53)$$

où  $C_p$  est la capacité calorifique du mélange et  $C_{pi}$  celle du constituant  $i$ .

$C_{pi}$  est exprimée en cal/g.°K, si  $x_i$  est la fraction massique du constituant  $i$ ; et en cal/mole.°K, si  $x_i$  est la fraction molaire du constituant dans le mélange [30].

c) Fractions pétrolières:

- Fractions pétrolières à l'état gazeux:

\* La capacité calorifique des fractions à l'état de gaz peut être estimée moyennant l'équation empirique suivante:[29]

$$C_p = \frac{(4 - SpGr) (T - 670)}{6450} \quad (54)$$

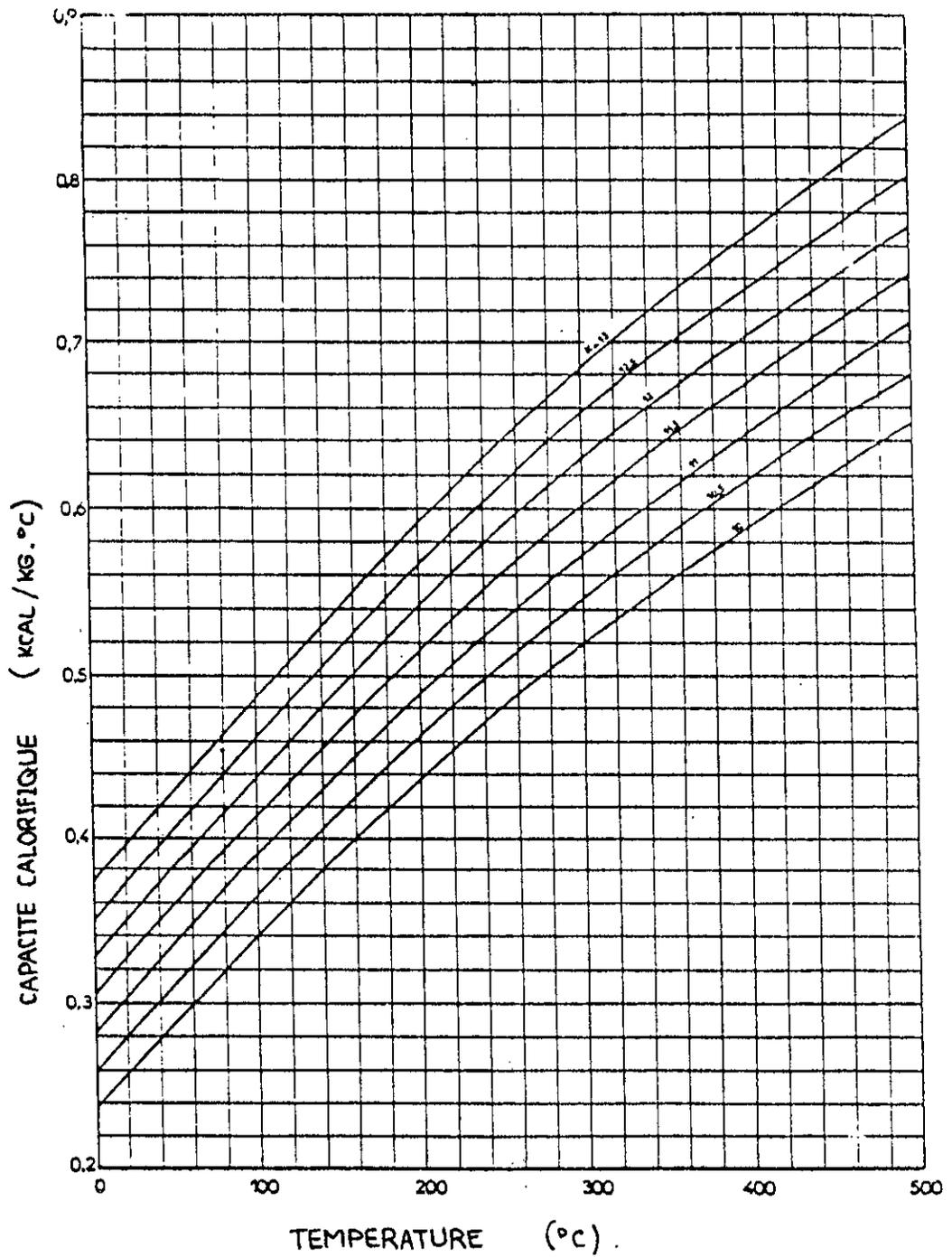


FIGURE 38. CAPACITE CALORIFIQUE DES FRACTIONS PETROLIERES GAZEUSES SOUS 0-1ATM. D'APRES WUITHIER.

où  $C_p$  est la capacité calorifique exprimée en Btu/Lb.mole, et la température  $T$  exprimée en °F.

L'écart moyen est de 2%.

\* Entre 0 et 1400°F, on peut utiliser l'équation suivante: [30]

$$C_p = (0.0450 \text{ Kuop} - 0.233) + (0.440 + 0.0177 \text{ Kuop}) 10^{-3} - 0.1530 10^{-6} T^2 \quad (55)$$

$C_p$  est donné en Btu/Lb °F et  $T$  en °F. L'erreur moyenne est de 5% pour des valeurs de températures comprises entre 400°F et 750°F.

Cette équation a été traduite sous la forme d'un abaque afin de faciliter son utilisation (figure 38).

- Fractions pétrolières à l'état liquide:

\* FALLON et WATSON ont proposé une équation empirique pour la capacité calorifique des fractions pétrolières liquides: [30]

$$C_p = [(0.355 + 0.128 10^{-2} \text{ API}) + (0.503 + 0.117 10^{-2} \text{ API}) 10^{-3} T] \times [0.05 \text{ Kuop} + 0.41] \quad (56)$$

$C_p$  est exprimé en Btu/Lb °F et  $T$  en °F.

\* On peut également utiliser le diagramme de la figure 37. Dans ce cas, la capacité calorifique de la fraction pétrolière dépend de la densité de la fraction et de sa nature chimique par l'intermédiaire du Kuop.

\* L'équation suivante permet de calculer la capacité calorifique des fractions pétrolières liquides avec une erreur de 5%: [29]

$$C_p = \frac{0.388 + 0.00045 T}{\text{SpGr}^{0.05}} \quad (57)$$

où  $C_p$  est donnée en Btu/Lb °F et la température  $T$  en °F.

Cette équation est valable uniquement dans les cas suivants:

$$32^{\circ}\text{F} < T < 400^{\circ}\text{F}$$

et  $0.75 < \text{SpGr} < 0.96$

#### 1-9-L'enthalpie vapeur et l'enthalpie liquide:

L'enthalpie d'une substance exprime la quantité totale de chaleur contenue dans cette substance, dont l'état thermodynamique doit être défini par une pression et une température.

Les variations d'enthalpies entre deux états différents sont recherchées, car elles fournissent la quantité de chaleur à éliminer ou à fournir. Cette enthalpie s'écrit à pression constante:

$$H = \int C_p dT + C \quad (58)$$

où est la chaleur de vaporisation [30].

##### a) Les corps purs:

Maxwell a établi des courbes d'enthalpie des principaux hydrocarbures légers paraffiniques, oléfiniques et aromatiques [38].

##### b) Les mélanges de corps purs:

Pour les mélanges de corps purs, les règles d'additivité sont les suivantes:

##### \* En phase liquide:

$$H_L(\text{Kcal/mol}) = \sum H_{iL}(\text{Kcal/mol}) \cdot x_i \quad (59)$$

avec  $H_L$  : enthalpie du mélange liquide;

$H_{iL}$  : enthalpie du constituant  $i$  liquide;

$x_i$  : fraction molaire du constituant  $i$ .

Cette relation est valable jusqu'au point critique tant que le mélange reste idéal, c'est à dire qu'il n'existe pas de chaleur de mixtion [30].



\* En phase vapeur:

- A basses pressions (0-1 atm), l'enthalpie du mélange est donnée par:

$$H_v(\text{Kcal/mol}) = \sum H_{iv}(\text{Kcal/mol}) \cdot Y_i \quad (60)$$

avec  $H_v$  : enthalpie du mélange vapeur;

$H_{iv}$  : enthalpie du constituant  $i$  à l'état vapeur;

$x_i$  : la fraction molaire du constituant  $i$  [30].

- A température constante, on peut utiliser une règle empirique donnant de bons résultats. Celle-ci stipule que la variation de l'enthalpie d'un mélange vapeur avec la pression est la même que celle d'un hydrocarbure pur ayant la même masse molaire que la fraction [30].

c) Fractions pétrolières:

Pour les fractions pétrolières, il existe des abaques donnant l'enthalpie liquide et vapeur de fractions pétrolières, classées d'une part en fonction de leur température mean average  $T_{mav}$  (de 250 à 800°F) et d'autre part en fonction de leur facteur de caractérisation  $Kuop$  (entre 11 et 12). Ces abaques sont données par MAXWELL [38]. Un exemple d'abaque est donné à la figure 39 pour le  $Kuop$  de 12 et une  $T_{mav}$  de 600°F.

Le diagramme de la figure 40 regroupe ces différents abaques. Les courbes d'enthalpie liquide et vapeur sont reproduites uniquement dans la zone de température nettement inférieures aux températures critiques et correspondent à un  $Kuop$  de 12. Des corrections auxiliaires sont apportées pour tenir compte de la valeur du  $Kuop$  différent de 12 ainsi que de la pression pour l'enthalpie vapeur [14].

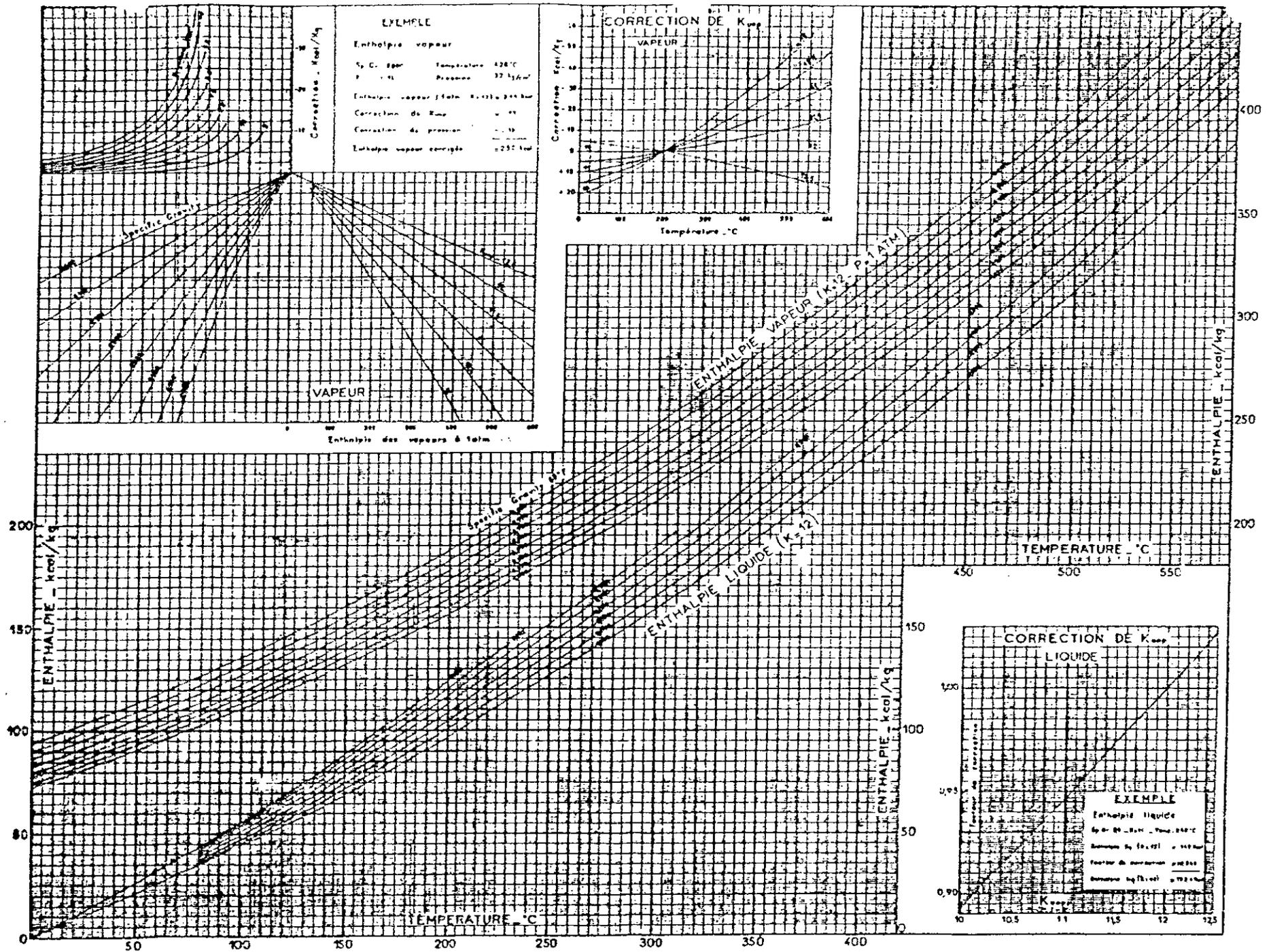


FIGURE 40. ENTHALPIES LIQUIDE ET VAPEUR D'APRES WUITHIER.

### 1-10- La chaleur latente de vaporisation:

La chaleur latente de vaporisation est la quantité de chaleur fournie à l'unité de poids d'une substance pour la transformer en vapeur à une température donnée; à la température d'ébullition on parle de chaleur de vaporisation normale. Elle s'exprime généralement en cal/Kg ou Btu/Lb [14].

#### a) les corps purs:

Les variations de la chaleur latente de vaporisation pour les différentes familles d'hydrocarbures en fonction de leur températures d'ébullition sont données dans la figure 41.

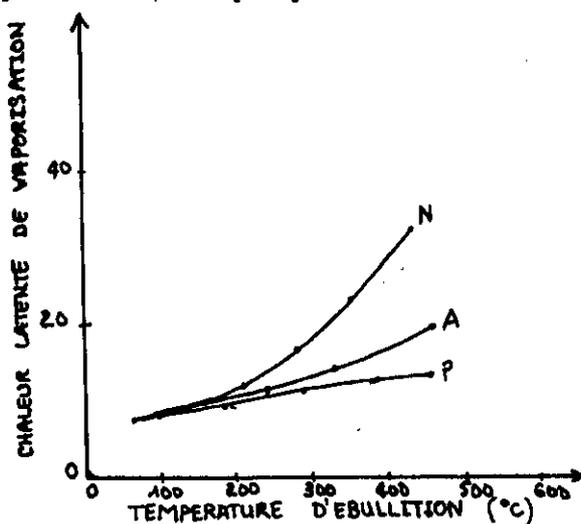


Figure 41. Variation de la chaleur latente de vaporisation avec la température d'ébullition

Pour estimer la chaleur latente de vaporisation des corps purs, on fait appel aux équations et aux méthodes suivantes:

#### \* Equation de CLAPEYRON:[33]

$$\Delta H_v = R T (-\ln P + cte) \quad (61)$$

#### \* A partir de la loi des états correspondants:[30]

$$\frac{d \ln(TV)_r}{d(1/Tr)} = \frac{-\Delta H_v}{R T_c} \cdot \frac{1}{Z} \quad (62)$$

où  $(\Delta H_v/RT_c)$  est l'enthalpie de vaporisation réduite;

$$(TV)_r = T_v/P_c;$$

Z : la variation du facteur de compressibilité.

#### \* Equation de PITZER:[33]

Elle fait intervenir le facteur acentrique défini par :

$$w = -\log(P^*/P_c) - 1 \quad (63)$$

où  $P^*$  est la tension de vapeur prise à la température réduite  $Tr$  de 0.7 et  $P_c$  la pression critique.

L'équation de PITZER est la suivante:

$$\frac{\Delta H_v}{R T_c} = 7.08 (1 - Tr)^{0.354} + 10.95 w (1 - Tr)^{0.454} \quad (64)$$

\* Corrélation de REIDEL:[33]

$$\Delta H_v = 1.095 R T_c \left( T_{br} \cdot \frac{\ln P_c - 1}{0.93 - T_{br}} \right) \quad (65)$$

L'erreur est inférieur à 2%.

\* Relation de WATSON-THEISSEN:[30]

Cette équation relie la chaleur latente de vaporisation à la température.

$$\Delta H_{v_2} = \Delta H_{v_1} \frac{1 - Tr_2}{1 - Tr_1}^{0.38} \quad (66)$$

\* Règle de TROUTON:[30]

$$\frac{\Delta H_v}{T_{eb}} = K \quad (67)$$

$K$  varie de 15 à 25 pour les liquides usuels. En général,  $K$  est pris égal à 21.

\* Corrélation de CHEN:[33]

$$\Delta H_v = \frac{3.978 \cdot R T_c T_{br} - 3.938 - 1.555 \ln P_c}{1.07 - T_{br}} \quad (68)$$

L'erreur est inférieur à 2%.

où  $T_{br}$  est la température d'ébullition normale réduite.

\* Méthode de MAXWELL:

MAXWELL a établi des diagrammes donnant les chaleurs latentes de vaporisation des hydrocarbures paraffiniques repérés par leur températures d'ébullition. Pour les hydrocarbures non paraffiniques, il propose d'utiliser la proportionnalité entre les chaleurs latentes de vaporisation de deux hydrocarbures à la même pression réduite et à la même température d'ébullition. Cela revient à dire que la chaleur molaire de vaporisation d'un composé non paraffinique est la même que celle d'une paraffine prise à la même température d'ébullition et à la même pression réduite [14].

\* Connaissant une seule propriété, par exemple la température d'ébullition, on peut utiliser les nomogrammes pour estimer la chaleur de vaporisation des hydrocarbures [11],[24],[28].

b) Les mélanges de corps purs:

Pour les mélanges de composition connue, on utilise l'additivité de cette propriété en pondérant les chaleurs latentes molaires des constituants en fonction des pourcentages molaires:

$$\Delta H_v = \sum x_i \Delta H_{vi} \quad (69)$$

où

$\Delta H_v$ : est la chaleur latente molaire du mélange;

$\Delta H_{vi}$ : est la chaleur latente molaire du constituant  $i$ ;

$x_i$ : est la fraction molaire du constituant  $i$  [30].

c) Fractions pétrolières:

\* Corrélation de RIAZI-DAUBERT:[31]

$$\Delta H_v = a T_b^b S_p G_r^c \quad (70)$$

où  $a = 8.20613$

$b = 1.114086$

$c = 9.77089 \cdot 10^{-3}$

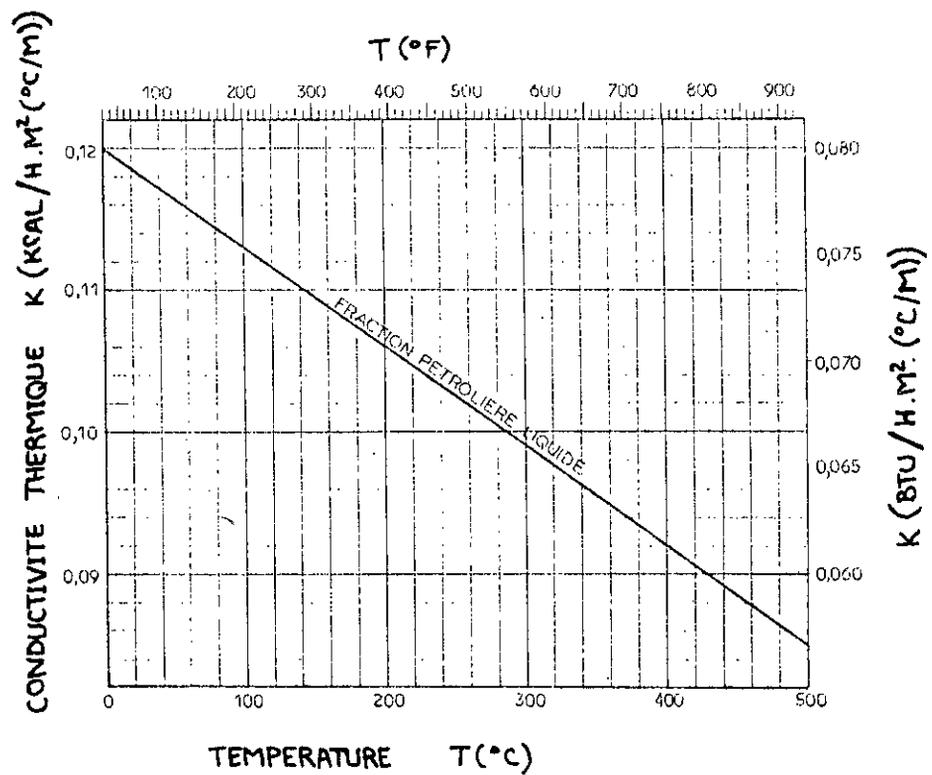


FIGURE 42. CONDUCTIVITE THERMIQUE DES HYDROCARBURES LIQUIDES D'APRES WUITHIER

$\Delta H_v$  est la chaleur de vaporisation exprimée en Btu/Lb mole et  $T_b$  est la température d'ébullition en °R.

L'erreur est de 1.6%.

\* On applique la méthode de MAXWELL citée précédemment, en assimilant la fraction pétrolière à une paraffine de température d'ébullition égale à la  $T_{mav}$  de la fraction et de même pression réduite. Cette dernière est calculée à partir de la pression pseudo-critique de la fraction [30].

\* Les abaques donnant l'enthalpie liquide et vapeur des fractions pétrolières peuvent être utilisés pour l'estimation des chaleurs de vaporisation.

\* Si on parvient à déterminer la composition d'une fraction pétrolière en paraffines, naphtènes et aromatiques, on peut utiliser les nomogrammes des corps purs pour estimer la chaleur de vaporisation de la fraction considérée: [11], [24], [28]

$$\Delta H_v = \Delta H_{vP} \cdot X_P + \Delta H_{vN} \cdot X_N + \Delta H_{vA} \cdot X_A \quad (71)$$

#### 1-11- La conductivité thermique:

La conductivité thermique, généralement évaluée en Kcal/h.m<sup>2</sup>, exprime le flux de chaleur dans un milieu homogène, rapporté à l'unité de temps, de surface perpendiculaire à la direction du flux et au gradient de température entre les faces d'entrée et de sortie [1].

La conductivité thermique des liquides est une fonction décroissante de la température.

Pour les hydrocarbures ou les fractions pétrolières liquides, l'abaque de la figure 42 permet d'estimer leur conductivité thermique à différentes températures [30].

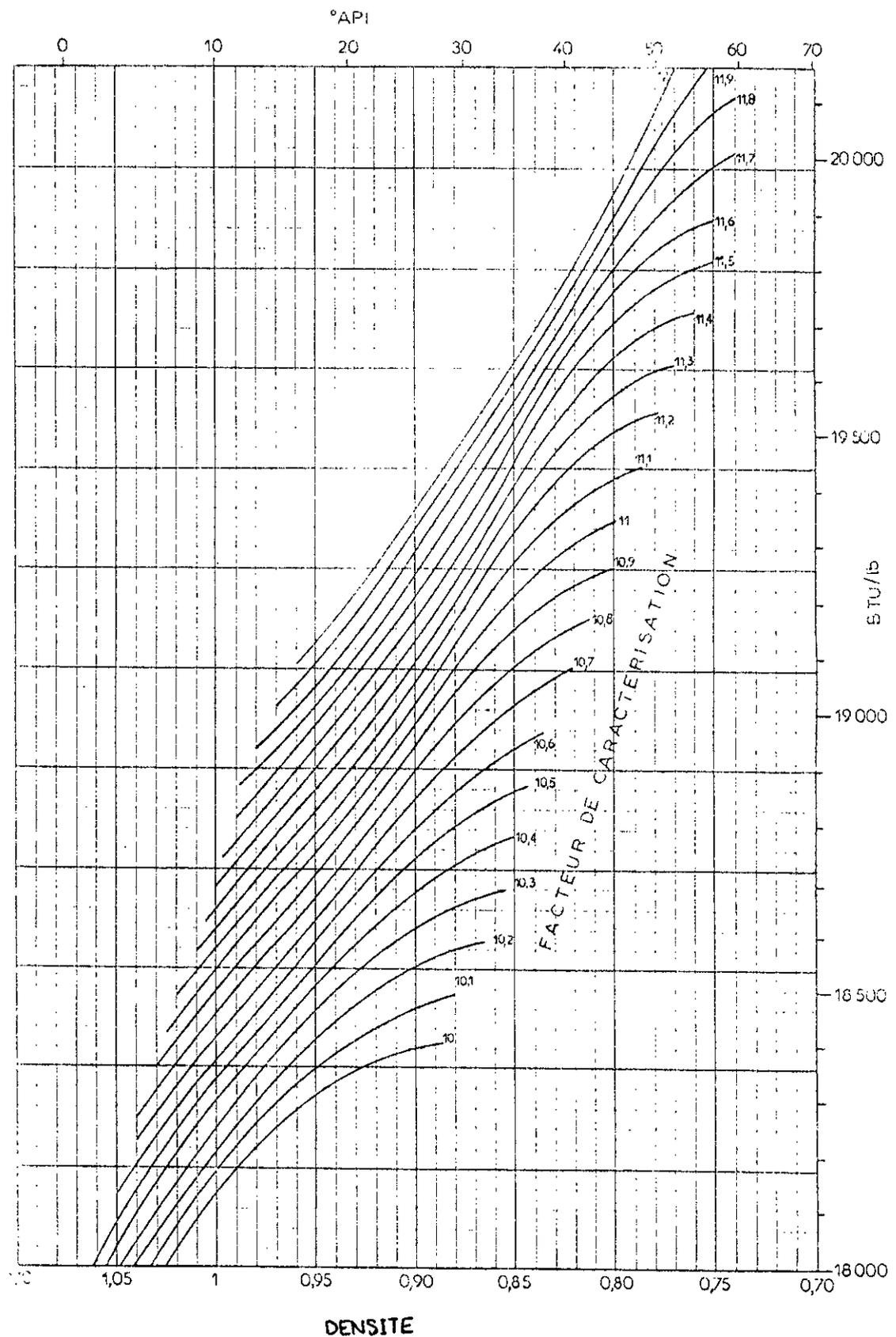


FIGURE 43. POUVOIR CALORIFIQUE SUPERIEUR DES COMBUSTIBLES LIQUIDES D'APRES WUITHIER.

1-12-Pouvoir calorifique inférieur et supérieur-Chaleur de combustion:

On appelle pouvoir calorifique d'une substance, la quantité de chaleur libérée en brûlant entièrement 1 Kg de ce corps et en ramenant la température des composés résiduels à une température dite de repère.

Le pouvoir calorifique est dit supérieur:PCS (mesuré au calorimètre), si l'on suppose ramenés à 25°C tous les produits de la combustion, la vapeur d'eau étant alors condensée.

Le pouvoir calorifique est dit inférieur:PCI, si l'on suppose refroidis jusqu'à 100°C les produits de la combustion sans condensation de la vapeur d'eau.

Le pouvoir calorifique supérieur peut être déterminé expérimentalement selon les normes AFNOR NF M07-030 et ASTM D240-64.

pour les combustibles gazeux, le calcul du PCI et PCS peut s'effectuer connaissant la masse molaire moyenne du mélange:[30]

\* Pour les fractions paraffiniques:

$$PCS = 0.5 M + 1.57 \text{ (th/m}^3\text{)} \quad (72)$$

$$PCI = 0.47 M + 1.03 \text{ (th/m}^3\text{)} \quad (73)$$

\* Pour les fractions oléfiniques:

$$PCS = 0.496 M + 1.10 \text{ (th/m}^3\text{)} \quad (74)$$

$$PCI = 0.463 M + 1.04 \text{ (th/m}^3\text{)} \quad (75)$$

Quant aux combustibles liquides, leur pouvoir calorifique, généralement exprimé en Kcal/Kg est fonction de la densité et du Kuop.

HOUGEN et WATSON proposent un abaque (figure 43), reliant le pouvoir calorifique supérieur des combustibles liquides à leur densité et leur Kuop.

PCI et PCS sont reliés par la formule suivante:

$$PCI = PCS - (6a + 54H) \text{ (cal)} \quad (76)$$

où a représente la teneur en eau du combustible en %poids;

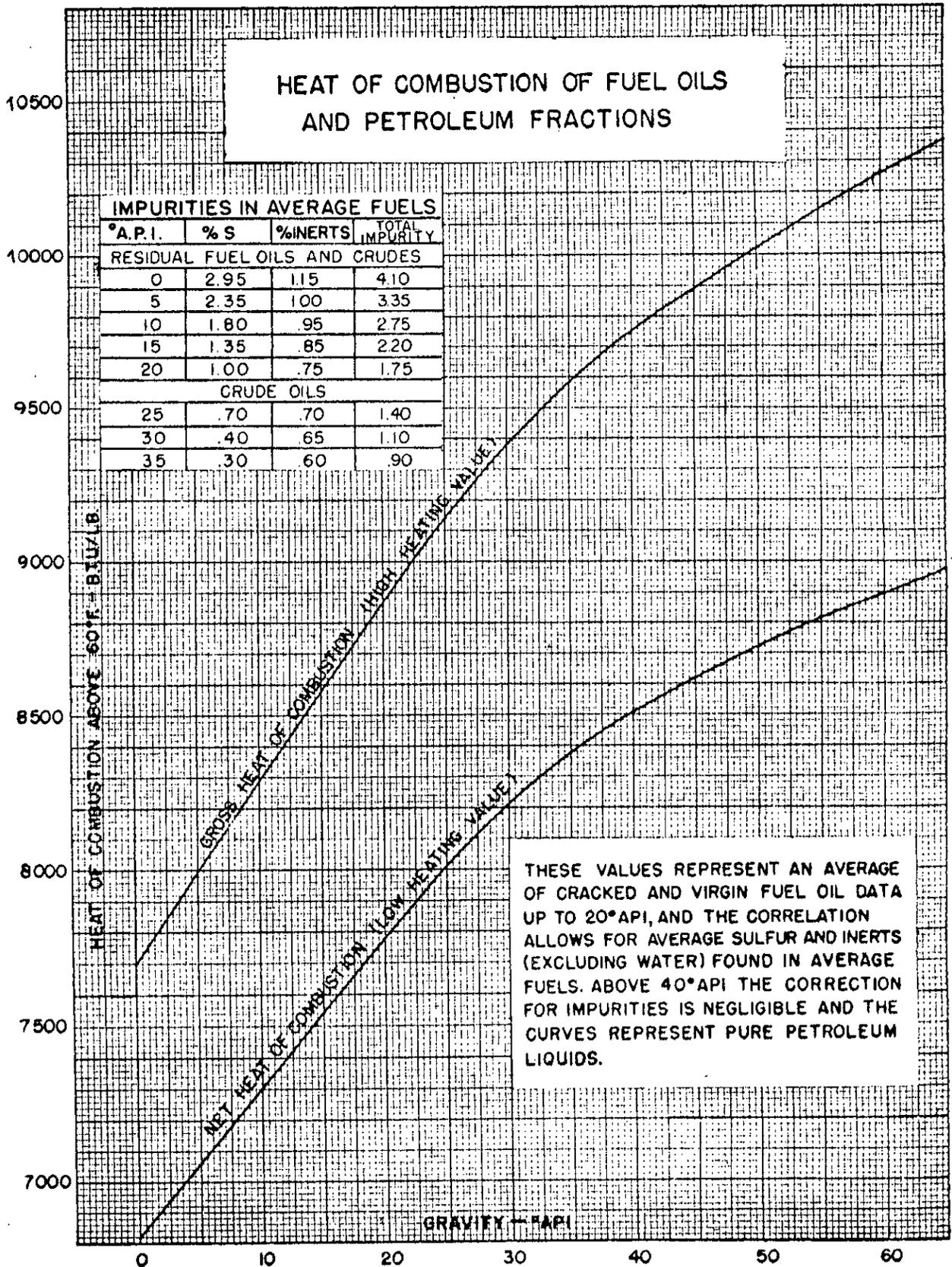


FIGURE 44. CHALEURS DE COMBUSTION DES  
FRACTIONS PETROLIERES D'APRES  
MAXWELL

et H représente la teneur en hydrogène du combustible en % poids.

Pour des raisons pratiques, les pouvoirs calorifiques sont des nombres positifs qui mesurent la chaleur dégagée au cours de la combustion. la chaleur de combustion d'une réaction est donc négative et s'exprime par:

$$\Delta H_c = - \text{Pouvoir calorifique [14].}$$

L'abaque de la figure 44 fournit les chaleurs de combustion des combustibles liquides.

### 1-13- Les propriétés critiques et pseudo critiques:

#### a) les corps purs:

Le point critique d'un corps pur définit la limite supérieur de la courbe de tension de vapeur, au delà de laquelle le changement de phase n'est plus observé. En ce point particulier, propre à chaque corps, la chaleur de vaporisation devient nulle.

Les propriétés critiques des corps purs sont définies et tabulées. Les figures 45 et 46 et 46' donnent les variations de la température, la pression et le volume critiques pour les différentes familles d'hydrocarbures repérés par leur températures d'ébullition.

Il existe cependant des équations empiriques permettant d'estimer les propriétés critiques des corps purs:

#### \* Méthode de LYDERSEN: [33]

$$T_c = T_{eb} [0.567 + \Delta T - (\Delta T)^2]^{-1} \quad (^\circ K) \quad (77)$$

$$P_c = M [0.34 + \Delta P]^{-2} \quad (\text{atm}) \quad (78)$$

$$V_c = 40 + \Delta V \quad (\text{cm}^3/\text{gmole}) \quad (79)$$

Les entités  $\Delta T$ ,  $\Delta P$  et  $\Delta V$  sont calculées par sommation des incréments relatifs à chaque groupement d'atomes.

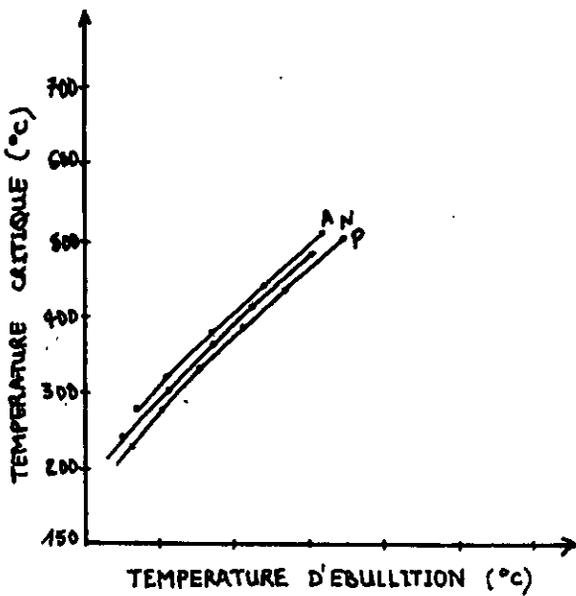


figure 45. Variation de la température critique avec la température d'ébullition.

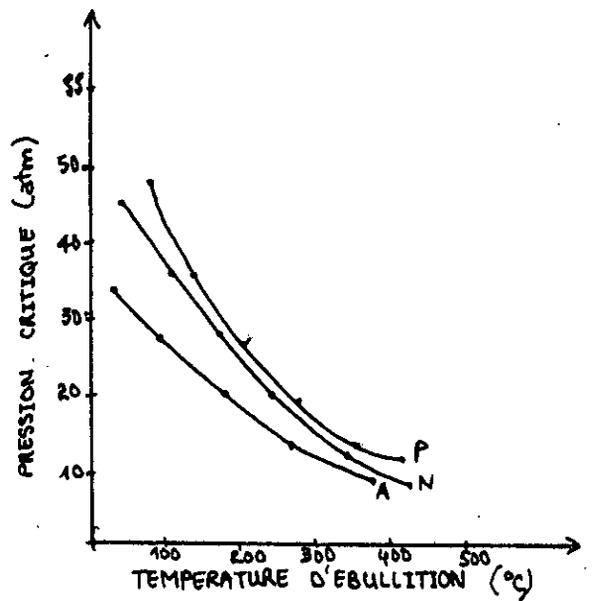


figure 46. Variation de la pression critique avec la température d'ébullition.

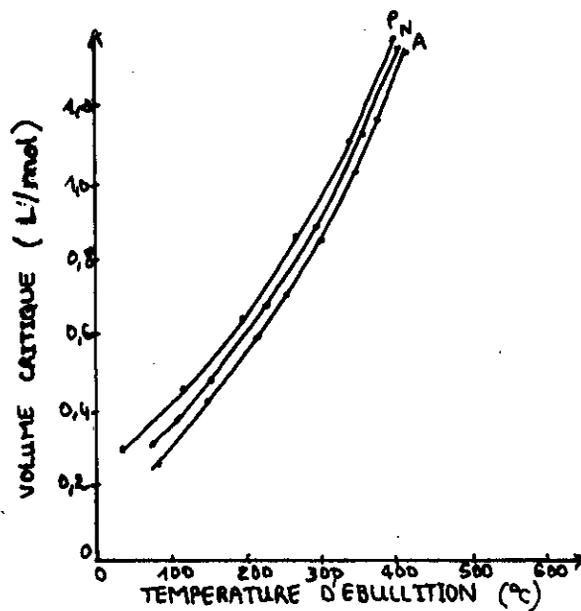


figure 46'. Variation du volume critique avec la température d'ébullition.

\* Equation de NOKAY:[33]

$$\log T_c = A + B \log SpGr + C \log T_{eb} \quad (80)$$

A, B et C sont des constantes dépendant de la famille d'hydrocarbures.

\* Equation de BOLOTIN:[40]

BOLOTIN propose une équation qui lie la température et la pression critiques des alcanes au nombre de carbone  $n_c$ .

$$\ln (959.98 - T_c) = 6.81536 - 0.211145 n_c^{2/3} \quad (81)$$

$$\text{et } \ln P_c = 2.01718 - 0.274281 n_c^{2/3} \quad (82)$$

avec  $n_c \geq 3$ .

\* Une autre méthode faisant intervenir les contributions de groupes a été proposée pour estimer la pression et la température critiques des corps purs:[29]

$$T_c = \frac{T_b}{(\sum \Delta T/100)} \quad (83)$$

$$\text{et } P_c = \frac{10^4 M}{(\sum \Delta P)^2} \quad (\text{en atm}) \quad (84)$$

où

$T_c$  est la température critique;

$P_c$  est la pression critique;

$T_b$  est la température d'ébullition;

$M$  est la masse molaire.

\* Equation de BENSON:[29]

BENSON propose une équation pour estimer le volume critique des corps purs:

$$V_c = V_b (0.422 \log P_c + 1.981) \quad (85)$$

où

$V_c$  est le volume critique;

$V_b$  est le volume molaire à la température d'ébullition.

$P_c$  est la pression critique.

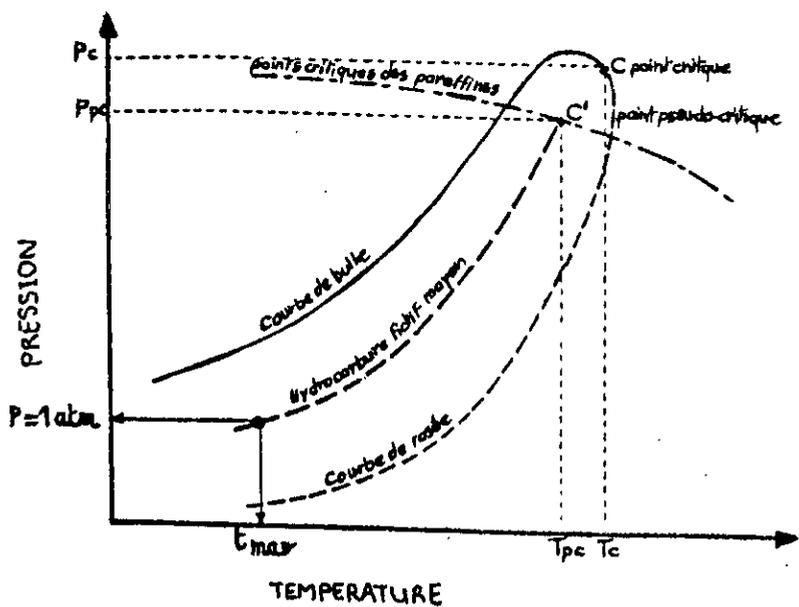


FIGURE 47. DOMAINE D'EQUILIBRE LIQUIDE - VAPEUR D'UN MELANGE PETROLIER.

les volumes sont donnés en  $\text{cm}^3/\text{gmole}$

\* Les propriétés critiques des corps purs sont également donnés sous forme de nomogrammes [11],[24],[28].

b) Les mélanges de corps purs:

L'étude des équilibres liquide-vapeur des mélanges d'hydrocarbures montre que ceux-ci admettent également un point critique vrai (C) correspondants à l'impossibilité d'un changement de phases (figure 47).

Ce mélange peut être représenté par un hydrocarbure pur fictif, caractérisé par sa température d'ébullition normale moyenne ( $T_{\text{mav}}$ ). Cet hydrocarbure pur fictif possède une courbe de tension de vapeur passant par le point de coordonnées ( $P = 1 \text{ atm}; T = T_{\text{mav}}$ ). Cette courbe de tension de vapeur est limitée par un point critique (C'), situé à l'intersection de la courbe de tension de vapeur et du lieu des points critiques des hydrocarbures paraffiniques. ce point critique (C') est appelé point pseudo-critique du mélange. Les coordonnées de ce point sont:

$T_{\text{pc}}$  : température pseudo-critique;

$P_{\text{pc}}$  : pression pseudo-critique.

Ces valeurs sont utilisées pour calculer les coordonnées pseudo-réduites permettant d'obtenir par corrélation les propriétés du mélange.

Pour les mélanges de corps purs, de composition connue, on pondère les coordonnées critiques vraies des hydrocarbures purs, selon la règle de KAY (pondération molaire).

$$T_{\text{pc}} = \sum x_i T_{\text{ci}} \quad (86)$$

$$P_{\text{pc}} = \sum x_i P_{\text{ci}} \quad (87)$$

avec  $P_{\text{ci}}$  et  $T_{\text{ci}}$  les pressions et températures critiques vraies des hydrocarbures, et  $x_i$  la fraction molaire du constituant  $i$  dans le mélange [34].

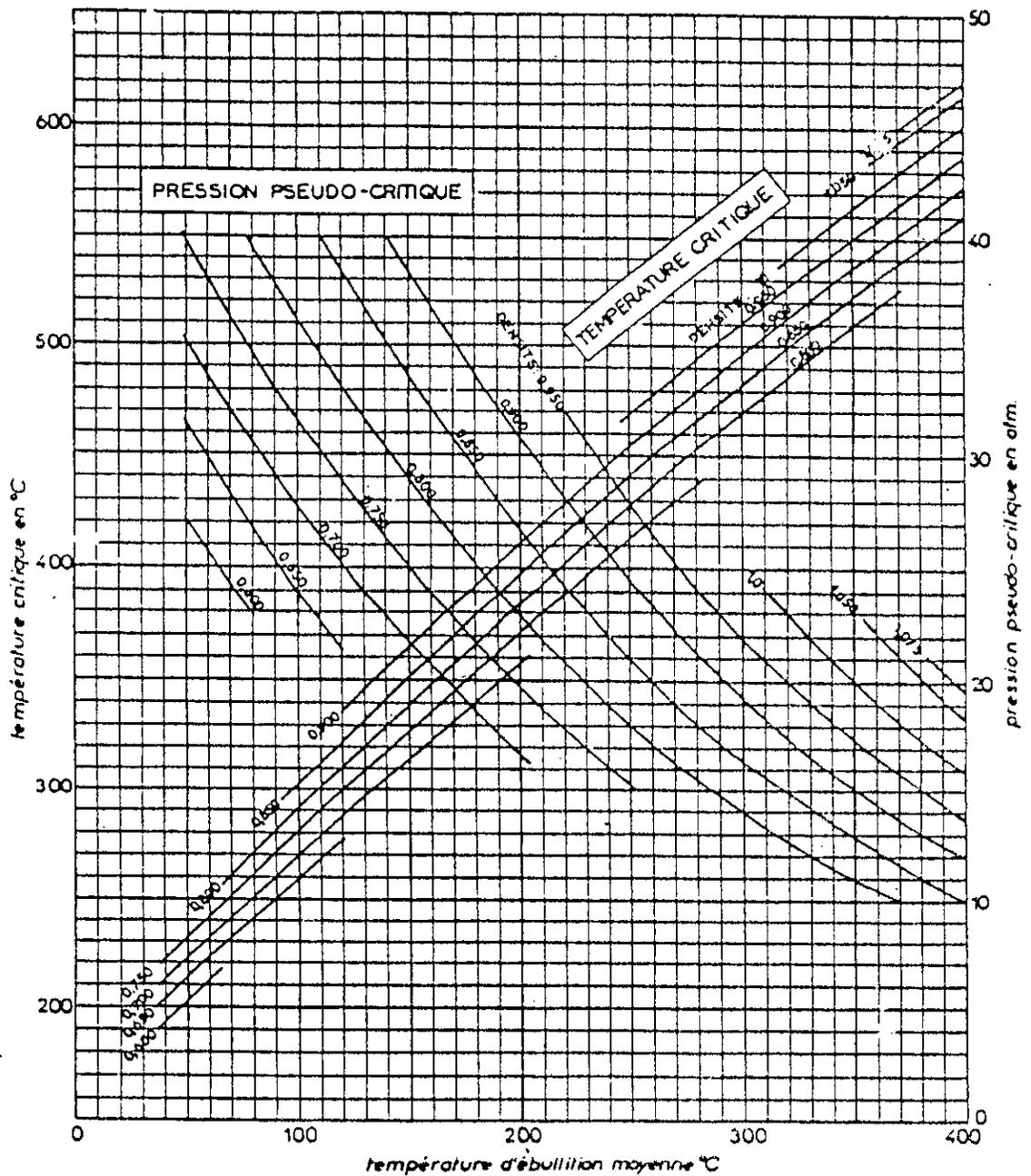


FIGURE 48. TEMPERATURE ET PRESSION PSEUDO-CRITIQUES DES FRACTIONS PETROLIERES D'APRES WUITHIER.

CHOIX DES TEMPERATURES D'EBULLITION MOYENNES :

- PRESSION PSEUDO-CRITIQUE : T.MAV .

- TEMPERATURE PSEUDO-CRITIQUE : T.MOYENNE MOLECULAIRE .

### c) Fractions pétrolières:

\* Pour les fractions pétrolières, on peut utiliser la corrélation de HOUGEN et WATSON, permettant d'obtenir les coordonnées pseudo-critiques des fractions pétrolières à partir des températures d'ébullition moyennes et de la densité de la coupe (figure 48). l'abaque de la figure 49 fournit quant à elle les pressions critiques vraies des fractions pétrolières.

\* Connaissant la composition de la fraction pétrolière en paraffines, naphthènes et aromatiques, on utilise l'additivité des propriétés critiques des fractions pour estimer les propriétés critique moyennes de la fraction considérée [11], [24],[28].

$$P_c = P_{cF} \cdot X_F + P_{cN} \cdot X_N + P_{cA} \cdot X_A \quad (88)$$

$$T_c = T_{cF} \cdot X_F + T_{cN} \cdot X_N + T_{cA} \cdot X_A \quad (89)$$

$$V_c = V_{cF} \cdot X_F + V_{cN} \cdot X_N + V_{cA} \cdot X_A \quad (90)$$

#### 1-14- La viscosité critique:

La notion de viscosité critique a été introduite afin de permettre l'estimation de la viscosité des vapeurs, connaissant leur pressions et températures réduites. Pour cela, UYEHARA et WATSON définissent la viscosité critique par:

$$\mu_c = 7.7 \frac{M^{1/2} P_c}{T_c^{1/6}} \quad (91)$$

où M: est la masse molaire;

T<sub>c</sub>: la température critique (°K);

P<sub>c</sub>: la pression critique (atm);

μ<sub>c</sub> : la viscosité critique (cP)

La viscosité réduite définie par le rapport de la viscosité dynamique à la viscosité critique établie à partir de la relation précédente, est corrélée à la pression et à la

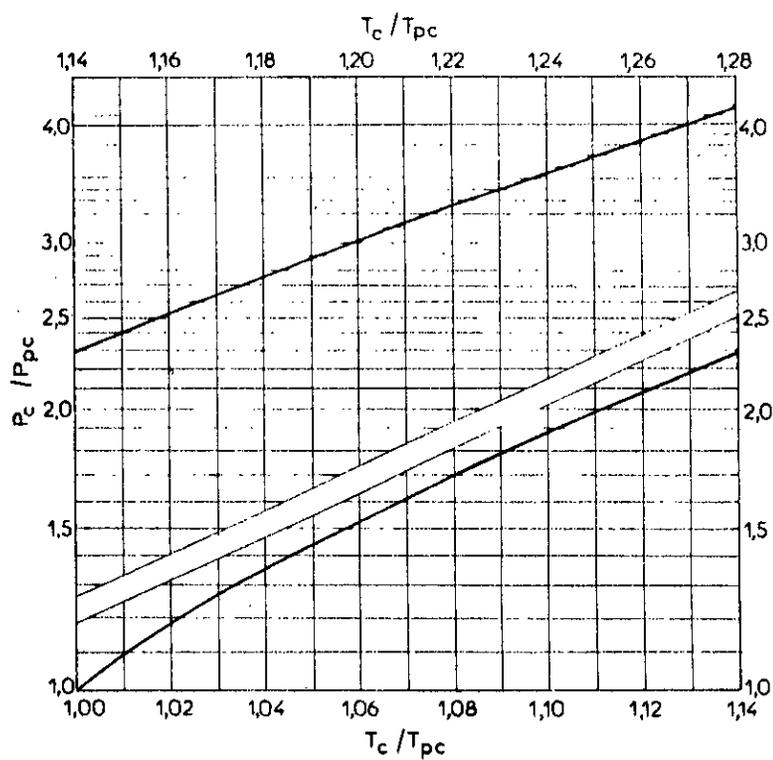


FIGURE 49. PRESSION CRITIQUE VRAIE DES FRACTIONS PETROLIERES D'APRES WUITHIER.

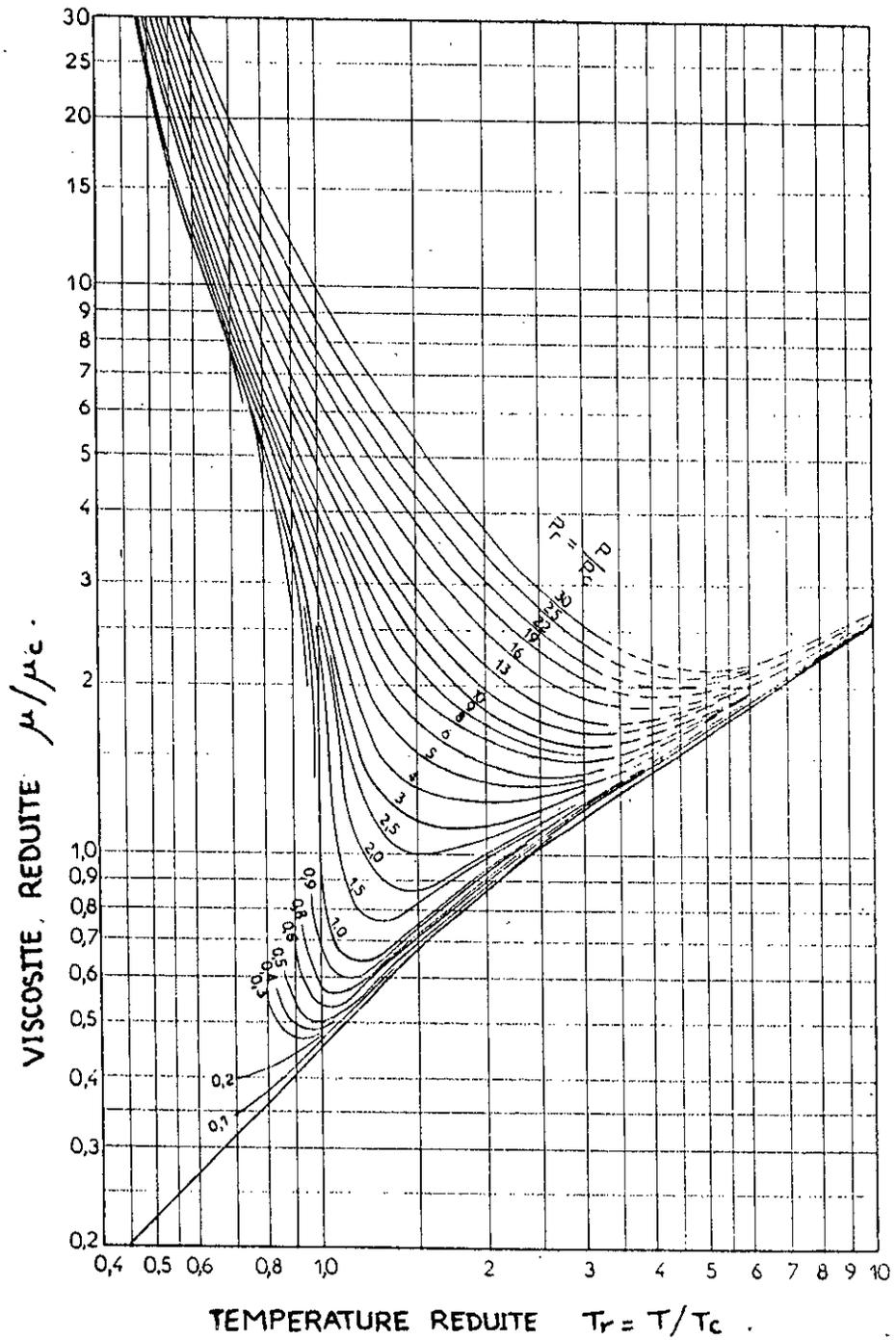


FIGURE 50. VISCOSITE REDUITE DES HYDROCARBURES.  
D'APRES NELSON

température réduites. cette corrélation est traduite sous la forme d'un diagramme (figure 50) [3],[14].

1-15- Le facteur de compressibilité critique:

a) Les corps purs:

Le facteur de compressibilité critique des corps purs , défini par:

$$Z_c = \frac{P_c V_c}{R T_c} \quad (92)$$

est généralement compris entre 0.23 et 0.30; les composés polaires ayant les plus faibles valeurs [33].

Parmi les équation empiriques proposées pour estimer le facteur de compressibilité critique des corps purs, nous citons:

\* Equation de LYDERSEN:[33]

$$Z_c = \frac{1}{3.43 + 0.0067 L_{vb}^2} \quad (93)$$

où  $L_{vb}$  représente la chaleur de vaporisation normale et est exprimée en Kcal/gmole.

\* Equation d'EDMISTER:[33]

Cette équation fait intervenir la pression et la température critiques:

$$Z_c = 0.371 - 0.0343 \frac{\log P_c}{(T_c/T_b) - 1} \quad (94)$$

$P_c$  est exprimé en atmosphères et les températures en °K.

b) Les mélanges de corps purs:

Le facteur de compressibilité critique des mélanges peut être estimé en utilisant la loi de KAY:

$$Z_c = \sum x_i Z_{ci} \quad (95)$$

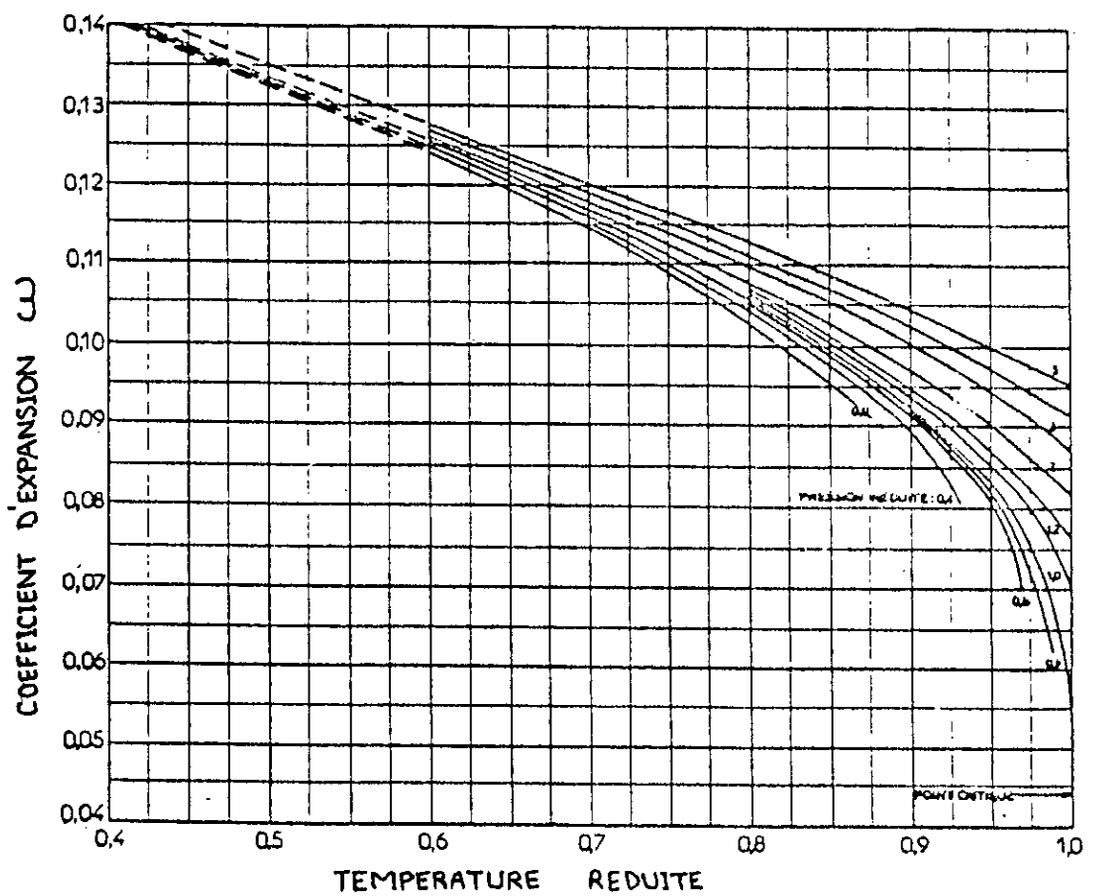


FIGURE 51. COEFFICIENT D'EXPANSION DES LIQUIDES EN FONCTION DES COORDONNEES REDUITES.

D'APRES NELSON

avec  $Z$  : la compressibilité critique du mélange;  
 $Z_{ci}$  : la compressibilité critique du constituant  $i$ ;  
 $x_i$  : la fraction molaire du constituant.[33]

#### 1-16- Coefficient d'expansion:

A température élevée, l'influence de la pression sur la densité des liquides peut ne plus devenir négligeable. On définit ainsi un coefficient d'expansion qui constitue la fraction de volume développée par un liquide lorsque sa température est augmentée d'un degré.

Ce coefficient d'expansion est défini de la façon suivante:

$$\frac{d_1}{w_1} = \frac{d}{w} \quad (96)$$

Ainsi, connaissant la densité  $d_1$  dans les conditions  $T_1$  et  $P_1$  qui définissent la valeur de  $w_1$ , on peut calculer la densité  $d$  dans d'autres conditions de température et de pression [30].

WATSON et GAMSON proposent un abaque qui donne le coefficient d'expansion des liquides en fonction des coordonnées pseudo-réduites [3]. (figure 51)

#### 1-17- Le volume molaire:

Le volume molaire d'une substance est le volume qu'occupe une mole de cette substance dans les conditions normales de température et de pression, soit:

$$VM = \frac{M}{d} \quad (97)$$

## a) Les corps purs:

Les variations de cette propriété pour les différentes familles d'hydrocarbures en fonction de leur températures d'ébullition sont données dans la figure 52.

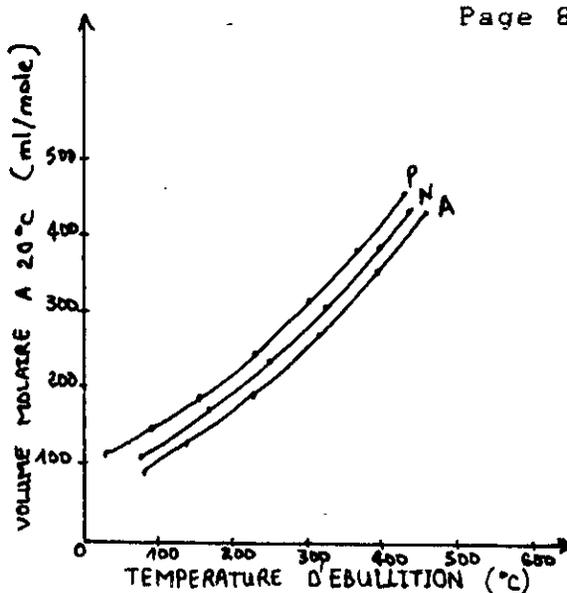


figure 52 - Variation du volume molaire avec la température d'ébullition.

Parmi les équations empiriques proposées pour estimer le volume molaire des corps purs, nous citons:

## \* Equation de TYN et CALCUS:[33]

$$VM = 0.255 V_c 1.048 \quad (\text{en cm}^3/\text{gmole}) \quad (98)$$

L'erreur maximale est de 3% quand le volume critique est connu avec précision.

## \* Corrélation de KURTZ et ALLBERT:[41]

-A 20°C et 1atm:

$$VM = 16.28 N_1 + 13.15 N_2 + 9.7 N_3 + 6.2 N_4 + 31.2 \quad (99)$$

-A 253°C et 1atm :

$$VM = 13.15 N_1 + 11.13 N_2 + 8.9 N_3 - 4.0 N_4 \quad (100)$$

où VM est le volume molaire exprimé en cm<sup>3</sup>/mole;

N<sub>1</sub> est le nombre d'atomes de carbone de la structure;

N<sub>2</sub> est le nombre d'atomes de carbone dans le cycle;

N<sub>3</sub> est le nombre d'atomes de carbone liés au cycle;

et N<sub>4</sub> est le nombre de double liaisons.

\* le volume molaire des corps purs est relié à d'autres propriétés physiques sous forme de nomogrammes[11],[24],[28].

b) Les mélanges de corps purs:

Le volume molaire est une propriété additive en moles:

$$VM = \sum x_i VM_i \quad (101)$$

c) Fractions pétrolières:

\* Il est possible de déduire le volume molaire approximatif d'une fraction pétrolière en se basant sur la loi des états correspondants. Connaissant la masse molaire d'une fraction pétrolière et son  $Kuop$ , on peut espérer en déduire une formule brut et appliquer l'additivité de la propriété [30].

\* De même, si on connaît la composition qualitative et quantitative de la fraction pétrolière, on peut utiliser la loi d'additivité des mélanges [30].

\* Cependant, la connaissance de la composition globale de la fraction pétrolière, c'est à dire la composition en paraffines, naphènes et aromatiques est suffisante pour estimer le volume molaire des fractions pétrolières moyennant les nomogrammes établis pour les corps purs et en appliquant la relation suivante:[11],[24],[28]

$$VM = VM_P \cdot X_P + VM_N \cdot X_N + VM_A \cdot X_A \quad (102)$$

**2- Propriétés physiques spécifiques du pétrole brut et de ses fractions pétrolières correspondant à des normes:**

2-1- Le point éclair:

Dans les conditions normales de température et de pression, certains produits pétroliers peuvent dégager à leur surface de petites quantités d'hydrocarbures légers susceptibles de s'enflammer en présence de flammes.

La température minimale à laquelle il faut porter l'échantillon liquide pour produire ce phénomène est appelée:point éclair [15].

La méthode expérimentale qui permet sa détermination consiste à chauffer dans un creuset ouvert ou fermé,à vitesse déterminée,un échantillon du produit jusqu'à ce qu'une petite quantité des vapeurs qu'il émet vienne exploser au contact d'une flamme de veilleuse [6].Cet essai est régi par plusieurs normes spécifiques à chaque nature de produit,en effet:

-Pour les solvants et les kérosènes,on utilise les normes:NF M07-011,ASTM D56 et IP 170.

-Pour les gaz oils,huiles et fuels,on utilise les normes:NF T60-103,NF T60-118,NF M07-019,ASTM D92,ASTM D93 et IP 34.

-Pour les bitumes fluxés,on utilise les normes:NF T66-009 et ASTM D93 [14].

## 2-2- Le point de trouble:

Le point de trouble d'un produit pétrolier est la température à laquelle les paraffines,cires ou autres matières commencent à se solidifier ou à se séparer de la solution lorsque ce produit est refroidi dans des conditions normalisées.

Ainsi,le refroidissement se faisant lentement et sans agitation,on note la température à laquelle apparait un louchissement ou voile laiteux dû à la formation de microcristaux:c'est le point de trouble [16].

## 2-3- Le point d'écoulement:

Le point d'écoulement est la plus basse température à laquelle coule encore le produit analysé lorsqu'il est refroidi,sans agitation,dans des conditions normalisées [17].

Il permet d'apprécier les limites de température à respecter dans la mise en oeuvre des produits,en particulier pour le pompage en hiver [14].

La mesure de cette caractéristique se fait selon les normes AFNOR NF T60-105 et ASTM D97-47.

#### 2-4- Le point d'aniline:

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

L'essai de sa détermination, régi par la norme ASTM D611-64, consiste à introduire deux volumes de 10 cm<sup>3</sup> chacun d'aniline et de produit dans un tube, que l'on agite mécaniquement. Le mélange est ensuite chauffé jusqu'à ce que les phases se résolvent en une seule, puis refroidi à une vitesse définie jusqu'à l'apparition d'un trouble net [19].

Le point d'aniline varie avec la nature chimique et le poids moléculaire des hydrocarbures.

Les hydrocarbures paraffiniques ont les points d'aniline les plus élevés alors que les hydrocarbures aromatiques ont les points d'aniline les plus bas.

A l'intérieur d'une même famille, le point d'aniline croît avec la masse moléculaire (figure 53).

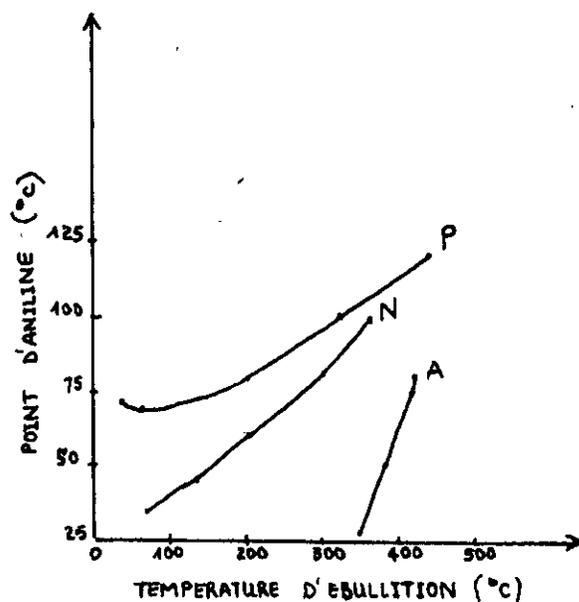


Figure 53 - Variation du point d'aniline avec la température d'ébullition.

#### 2-5- La teneur en eau et sédiments:

L'eau contenue dans le pétrole et ses fractions est plus ou moins chargée en sels, émulsionnée avec une grande quantité de sable, asphaltes, paraffines et de vase inorganique comprenant du quartz, des oxydes de fer et débris de roches sédimentaires [15].

La teneur en eau et sédiments se mesure par centrifugation du produit dilué dans du benzol. L'eau et les sédiments plus lourds que la prise d'essai, se rassemblent au fond d'une éprouvette graduée et s'évaluent par une seule lecture [6].

Les normes utilisées pour effectuer cet essai sont:

NF M07-020, ASTM D96 et IP 75.

#### 2-6- La teneur en cendres:

i Les cendres sont des sels et oxydes minéraux qui demeurent à l'état solide après combustion complète. Elles sont constituées principalement de silice, fer, calcium, sodium et vanadium, ce dernier représentant dans certains cas 50% des cendres totales.

L'essai de la détermination de la teneur en cendres s'effectue sur les produits lourds que l'on calcine dans un creuset en évitant l'inflammation des vapeurs. Le résidu charbonneux est ensuite incinéré avec une flamme très chaude pour brûler le carbone. Après refroidissement et dessiccation, il ne reste plus que des cendres [14]. Les normes utilisées pour cet essai sont: NF T60-111 et ASTM D482.

#### 2-7- La teneur en soufre:

Il s'agit de déterminer la teneur en dérivés soufrés: mercaptans, hydrogène sulfuré, sulfures, thiophènes, etc...

Sa détermination est prévue par les normes suivantes:

-NF M07-005, ASTM D1266 : méthode à la lampe;

-NF T60-109, ASTM D129 : méthode à la bombe;

-NF T60-108, ASTM D1551 : méthode du tube de quartz;

-NF M07-005, NF M41-006, ASTM D484 : doctor test;

-NF M07-015, ASTM D130 : corrosion à la lame de cuivre.

Les trois premiers essais permettent de doser le soufre total dans le produit et consiste à brûler ce dernier dans une lampe, bombe ou nacelle placée dans un tube de quartz, afin d'analyser les gaz de combustion par des solutions absorbantes sélectives.

Quant au doctor-test, il permet de doser uniquement l'hydrogène sulfuré et les mercaptans. On traite pour cela l'échantillon par une solution de plombite de soude et soufre qui oxyde les mercaptans en disulfures neutres, en prenant une coloration brun foncé lorsque la teneur en mercaptans dépasse la spécification. Si la solution conserve sa couleur jaune, on dit que le doctor-test est négatif.

L'essai à la lame de cuivre consiste quant à lui, à plonger une lame de cuivre rouge parfaitement polie dans l'échantillon pendant trois heures et à une température dépendant de sa nature. L'examen de cette lame conduit à attribuer une valeur de corrosivité [14].

#### 2-8- La teneur en sels et chlorures:

La teneur en sels et chlorures alcalins ou alcalino-terreux des pétroles bruts, est liée en majeure partie à la teneur en eau. On y trouve généralement du  $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$  et  $\text{CaCl}_2$ .

Leur présence en plus grande quantité provient du contact des bruts soit avec l'eau salée du gisement, soit avec l'eau de mer lors des transports [16].

L'essai de détermination de la teneur en chlorures et sels dans les pétroles bruts, se fait selon les normes AFNOR NF M07-023 et IP 71/66.

#### 2-9- Résidu de carbone conradson:

Il s'agit de déterminer la quantité de résidu résultant de la pyrolyse d'un produit pétrolier dans des conditions normalisées.

Il donne une indication sur l'importance du résidu de coke laissé par le produit pétrolier lors de sa combustion en vase clos.

L'appareil d'essai comprend essentiellement un petit creuset dans lequel on introduit 1 ou 2  $\text{cm}^3$  d'échantillon. Le creuset est introduit dans un autre plus grand et fermé par un couvercle. Le tout est chauffé énergiquement en vue d'une vaporisation très rapide du produit qui laisse au fond du

creuset une petite quantité de coke. On pèse celui-ci et le pourcentage de coke trouvé est l'indice Conradson [14].

Les normes qui régissent cet essai sont: normes AFNOR NF T60-116 et ASTM D189.

### VIII-CORRELATIONS SUR LES GRANDEURS PHYSIQUES SPECIFIQUES DE L'ETUDE DES PETROLES ET DES FRACTIONS PETROLIERES:

#### 1- Le facteur de caractérisation Kuop:

Le facteur de caractérisation Kuop a été établi par NELSON-WATSON et MURPHY de la société U.O.P, pour classer les bruts selon la prédominance d'une famille chimique. Il est défini par:

$$\text{Kuop} = \frac{T(^{\circ}\text{R})}{\text{SpGr}_{60/60^{\circ}\text{F}}} \quad (103)$$

En portant sur un diagramme les températures en fonction de la specific gravity, on remarque que les hydrocarbures d'une même famille s'alignent régulièrement suivant une courbe et que les hydrocarbures mixtes s'alignent quant à eux sur des courbes intermédiaires entre les courbes précédentes. Toutes les courbes convergent vers une limite de la SpGr égale à 0.856 et qui correspond à la densité du groupement  $(\text{CH}_2)_n$  qui intervient d'une manière prédominante dans les grosses molécules paraffiniques [30]. Les valeurs du Kuop varient de 13 pour les paraffines normales et iso à 10 pour les aromatiques purs.

#### 2- L'indice de corrélation CI:

L'indice de corrélation CI (US bureau of mines) fait appel à la relation suivante:

$$\text{CI} = 473.7 \text{ SpGr} - 456.8 + \frac{48640}{T(^{\circ}\text{K})} \quad (104)$$

Cette relation donne des courbes qui se superposent plus rigoureusement à celles des différentes familles d'hydrocarbures. La gamme de variation de CI est plus large que dans le cas du Kuop, la valeur 0 correspondant aux hydrocarbures paraffiniques et la valeur de 100 aux hydrocarbures aromatiques [15].

### 3- Refractivity intercept Ri:

Le refractivity intercept introduit par KURTZ et WARD est défini par la relation suivante:

$$R_i = n_D^{20} - \frac{d_4^{20}}{2} \quad (105)$$

D'après ces auteurs, Ri est une constante caractéristique pour un type déterminé d'hydrocarbures [30].

### 4- Le facteur de caractérisation I:

On définit I par:

$$I = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \quad (106)$$

Ce facteur augmente des paraffines aux aromatiques [30].

### 5- L'indice de corrélation BMCI:

Cet indice a été établi par le "US bureau of mines" pour les fractions légères:

$$BMCI = \frac{48640}{Teb(^{\circ}K)} + \frac{473.3}{SpGr} - 456.8 \quad (107)$$

Cet indice est égal à 0 pour les paraffines et 100 pour le benzène. Une faible valeur du BMCI indique donc une prédominance paraffinique, alors qu'une valeur élevée indique une prédominance des aromatiques [30].

### 6-Viscosity gravity constant VGC:

Le " viscosity gravity constant" a été établi par HILL et ses collaborateurs en 1928 et défini par:

$$\text{VGC} = \frac{10 \text{ SpGr} - 1.0752 \log(V_1 - 38)}{10 - \log(V_1 - 38)} \quad (108)$$

$$\text{VGC} = \frac{\text{SpGr} - 0.24 - 0.022 \log(V_2 - 35.5)}{0.755} \quad (109)$$

$V_1$  et  $V_2$  sont les viscosités en SSU à 100°F et 210°F respectivement. Cette relation est applicable uniquement aux huiles. La nature paraffinique donne un VGC de l'ordre de 0.8 alors que pour les aromatiques, il atteint la valeur de 1 [30].

### 7- Viscosity gravity function VGF:

Un nouveau facteur de caractérisation des fractions légères a été défini:

$$\text{VGF} = -1.816 + 3.484 \text{ SpGr} - 0.1156 \ln \nu_{100} \quad (110)$$

$$\text{VGF} = -1.948 + 3.533 \text{ SpGr} - 0.1616 \ln \nu_{210} \quad (111)$$

$\nu_{100}$  et  $\nu_{210}$  sont les viscosités cinématiques en cSt à 100°F et 210°F respectivement [30].

### 8- Indice de viscosité IV:

Pour les fractions lourdes servant de base à la fabrication d'huiles lubrifiantes, une corrélation est proposée et permet de classer les huiles selon leur nature chimique. Il est important que la viscosité d'une huile varie aussi peu que possible avec la température d'utilisation dans le moteur afin d'assurer les fonctions qui lui sont assignées à chaud et à froid. On définit ainsi l'indice de viscosité d'une huile, généralement compris entre 0 et 100, pour caractériser la constance relative de la viscosité avec la température. cet

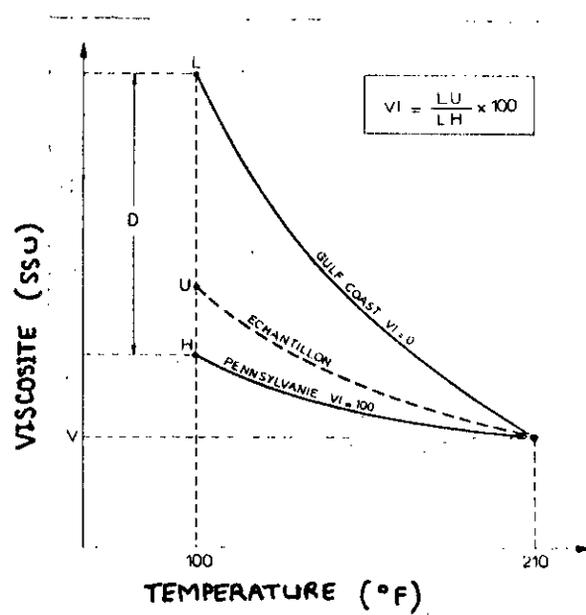


FIGURE 54. DEFINITION DE L'INDICE DE VISCOSITE DES HUILES D'APRES WUITHIER

indice est donné par la formule de DEAN et DAVIS qui utilisent deux huiles étalons:(figure 54)

-La famille d'huiles H de Pennsylvanie, à laquelle on affecte un indice de viscosité de 100.La nature paraffinique de ces huiles explique la faible variation de la viscosité avec la température.

- la famille d'huiles L, du Golf Coast,à laquelle on affecte un indice de viscosité nul. Les hydrocarbures naphténiques, prédominants dans ce type d'huiles, présentent l'inconvénient d'une rapide variation de leur viscosité avec la température.

L'indice de viscosité est donné par la formule suivante:

$$IV = \frac{L - U}{L - H} \times 100 \quad (112)$$

- où H : viscosité de l'huile de Pennsylvanie à 100°F;  
 L : viscosité de l'huile du Golf Coast à 100°F;  
 U : viscosité de l'huile analysée [30].

### 9- Le nombre d'octane:

Cette caractéristique s'applique essentiellement aux carburants qui alimentent les moteurs à allumage commandé. Il a pour but de classer les carburants en fonction de leur résistance à la détonation. En effet, dès que le mélange carburé est aspiré à l'intérieur de la chambre de combustion du moteur, l'étincelle d'une bougie déclenche une combustion qui se propage en ondes concentriques avec une vitesse d'avance du front de flamme de l'ordre de quelques mètres par seconde (figure 55). Ce front de flamme comprime dans son avance les fractions résiduelles du mélange air-essence et en outre élève la température localement et brutalement. Dans ces conditions de température et de pression élevées, on a pu mettre en évidence la formation de composés oxygénés instables, appelés peroxydes. Lorsque la concentration de ces derniers augmente dans la mélange résiduel, ils se décomposent brutalement provoquant ainsi une explosion ou détonation qui se traduit par un bruit de choc sur la culasse et la tête du piston, semblables à des coups de marteau (cliquetis ou knock).

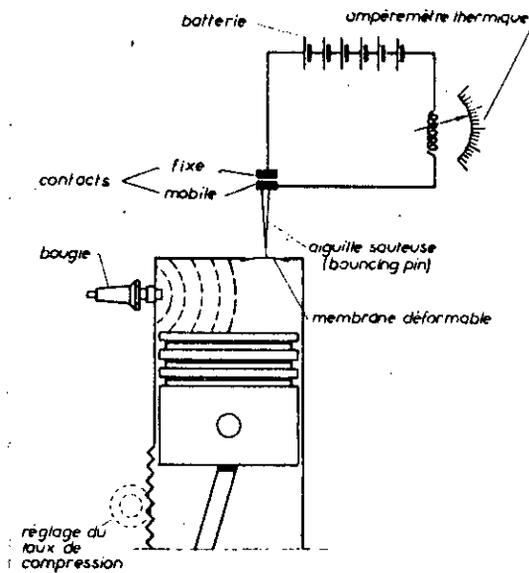


FIGURE 55. SCHEMA DE FONCTIONNEMENT  
DU MOTEUR CFR D'APRES WUITHIER .

Ce phénomène de détonation crée alors des vibrations et des effets anormaux sur les parties en mouvement et entraîne finalement une surchauffe du moteur qui met ce dernier hors service. Ce sont essentiellement les paraffines qui donnent naissance aux peroxydes et cette tendance augmente avec le poids moléculaire.

Une méthode a été mise au point afin de classer les carburants en fonction de leur qualité indétonante dans les moteurs à allumage commandé. D'où l'introduction de la notion de nombre d'octane qui est déterminée en comparant la tendance d'un carburant à la détonation avec celles de mélanges de référence de nombres d'octane connus. Les carburants de référence sont deux hydrocarbures purs, choisis pour leur comportement extrême au point de vue détonation: l'heptane normal, très détonant et affecté conventionnellement d'une valeur nulle pour le nombre d'octane; et un iso-octane, le triméthyl-2,2,4 pentane, réfractaire à la détonation et affecté d'un nombre d'octane de 100.

Ce nombre d'octane est mesuré dans un moteur d'essai appelé moteur CFR, mis au point par la coopérative "Fuel Research" en 1930, et qui permet de repérer la valeur du cliquetis grâce à une aiguille sauteuse placée sur une membrane transmettant les brusques variations de pression dans la chambre de combustion en régime de cliquetis (figure 55). Ainsi, on dira qu'un carburant a un indice d'octane égal à  $x$  si, dans un moteur CFR, il provoque un cliquetis équivalent à celui observé pour un mélange de  $x$  parties en volume d'iso-octane et  $(100 - x)$  parties d'heptane.

Pour les opérations classiques de traitement des pétroles bruts en raffinerie, il est impossible de produire économiquement des carburants ayant un indice d'octane élevé. L'addition en faible dose de composés organométalliques, tels que le plomb tétraéthyle ou le plomb tétraméthyle ou encore un mélange des deux composés, dont l'association "ethyl fluid" s'est assuré le monopole de fabrication, empêche la formation des peroxydes et par suite augmente le nombre d'octane. Cependant l'addition de ces agents antidétonants n'est sensible que pour des faibles pourcentages. Au delà

d'une certaine teneur, le nombre d'octane ne varie plus, ce qui définit la susceptibilité au plomb d'un carburant qui est fonction aussi bien de sa nature chimique que de sa teneur en soufre. La susceptibilité est d'autant meilleure que le nombre d'octane est bas, c'est à dire que la structure est paraffinique et que la teneur en soufre est faible.

La recherche d'essences toujours plus indétonants, c'est à dire qui permettent l'emploi de taux de compression et de suralimentation toujours plus élevés dans les moteurs, a permis l'obtention de nombres d'octane supérieurs à 100, utilisées pour des usages spécifiques notamment en compétition automobile.

L'indice d'octane d'une fraction légère ne peut se déduire des autres caractéristiques physiques; il faut le mesurer. par contre, il est possible de calculer le nombre d'octane d'un mélange de deux essences de base ayant des indices d'octane et des structures chimiques différentes en utilisant la relation suivante:

$$NO_{mél} = X.C.N + (1 - X).n \quad (113)$$

avec

N : le plus haut indice d'octane;

n : le plus bas indice d'octane;

X : la fraction volumique de la base à haut indice d'octane;

C : un facteur de correction du NO et caractéristique pour divers cas de mélanges [14],[30].

#### 10- Indice de cétane:

L'indice de cétane est au gas-oil oil ce que le nombre d'octane est à l'essence. C'est un critère de qualité de combustion du gas-oil oil dans le moteur Diesel.

Le cycle du moteur Diesel est différent de celui du moteur à essence par le fait qu'au cours du premier temps, il y a aspiration d'air seulement et non pas du mélange carburé. le second temps est caractérisé par la compression de l'air et l'injection progressive du combustible. ce dernier se réchauffe

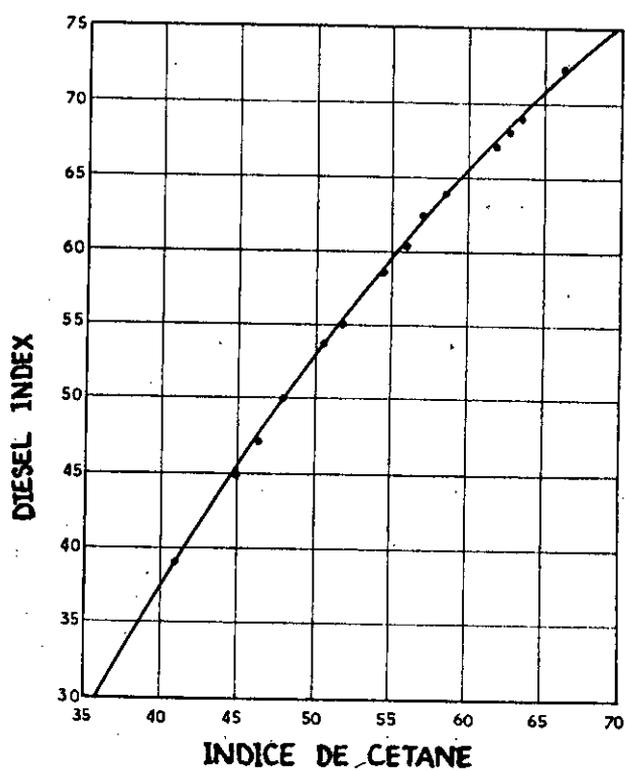


FIGURE 56. COURBE EXPERIMENTALE DE  
CORRESPONDANCE ENTRE INDICE DE CETANE  
ET L'INDICE DIESEL D'APRES WUITHIER

et lorsqu'il atteint sa température d'auto-inflammabilité, il s'enflamme spontanément. Au cours du troisième temps, s'effectue la détente suivie de l'échappement des gaz de combustion.

On a alors défini la notion de délai d'allumage qui mesure le temps écoulé entre le moment où la soupape de l'injecteur s'ouvre et fait pénétrer le combustible dans la chambre et celui où se produit le début de la combustion. Ce délai d'allumage est caractéristique des qualités du combustible puisqu'il tient compte à la fois de la température d'auto-inflammabilité et des propriétés thermiques du carburant ainsi que des conditions de transfert de chaleur inhérentes au moteur: turbulence.

Le délai d'allumage ne doit pas être très court pour éviter que le gas-oil s'enflamme devant l'injecteur qui chauffe et se cokéfie. Il ne doit pas être non plus trop long, car dans ces conditions, les gouttelettes de combustible traverseraient la chambre sans s'enflammer pour s'écraser ensuite sur les parois chaudes en y laissant des dépôts.

On définit alors le nombre de cétane d'un gas-oil comme étant égal à  $x$ , si dans le moteur standard, il a un délai d'allumage équivalent à celui d'un mélange de  $x$  parties en volume de cétane, affecté d'un indice 100 et de  $(100 - x)$  parties en volume d'alphaméthyl-naphtalène affecté d'un indice nul.

Le moteur standard est un moteur CFR particulier, tournant à un régime de 900 tr/min et permettant de mesurer le délai d'allumage en degrés de vilebrequin.

On a cherché une relation simple entre l'indice de cétane et la nature chimique du gas-oil en caractérisant ce dernier par deux propriétés facilement mesurables: la densité mesurée en °API et le point d'aniline exprimé en °F.

On définit ainsi l'indice Diesel par:

$$\text{Indice Diesel} = \frac{\text{P.A.d}}{100} \quad (114)$$

L'indice de cétane est relié à l'indice Diesel par une courbe expérimentale. Aux environs de 45, les deux valeurs coïncident

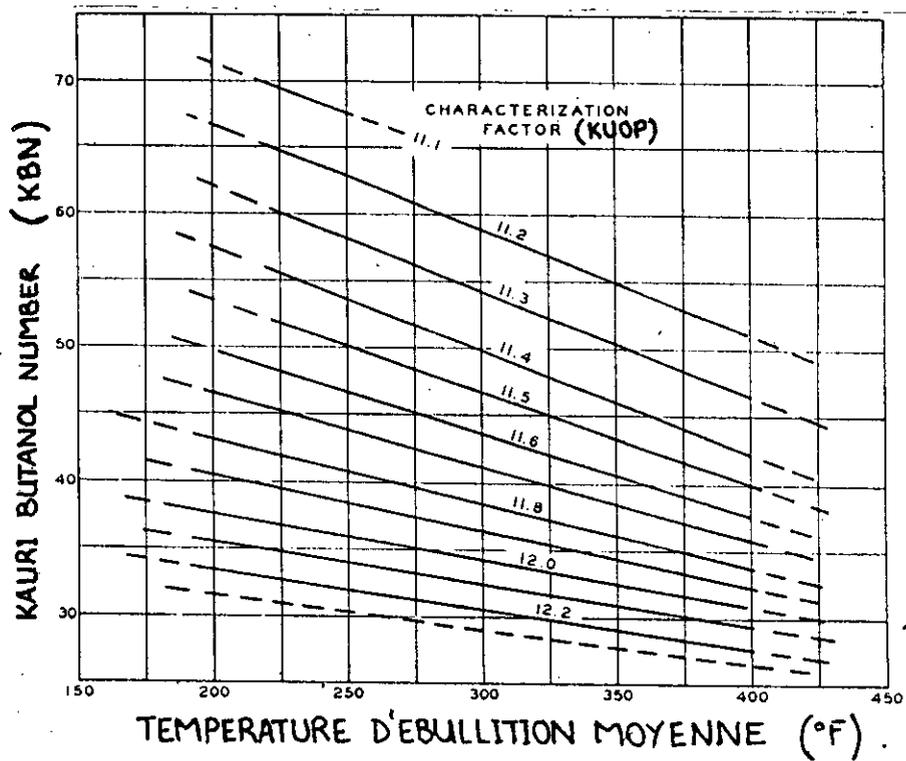


FIGURE 57. VARIATIONS DU KBN AVEC LA TEMPERATURE MOYENNE D'EBULLITION ET LE KUOP. D'APRES NELSON.

sensiblement, alors qu'au dessus, l'indice Diesel est le plus grand [14],[30].(figure 56)

#### 11- L'indice KBN (Kauri butanol number):

L'essai KBN consiste à évaluer les propriétés solvantes des solvants sur du kauri (résine). Il est régi par la norme ASTM D1133-61.

L'indice KBN d'un solvant traduit le volume en ml, à 25°C, de solvant nécessaire à produire un trouble net lorsque ce solvant est mélangé à 20g d'une solution standard de kauri dans de l'alcool butylique.

L'indice KBN est calculé en utilisant la relation suivante:

$$\text{KBN} = \frac{65 (C - B)}{A - B} + 40 \quad (115)$$

où

A : millilitres de toluène (étalon standard dont le KBN est supérieur à 60), utilisé pour titrer 20g de la solution de kauri-butanol;

B : millilitres de mélange heptane-toluène à 75% d'heptane, (étalon standard dont le KBN est inférieur à 60), utilisé pour titrer 20g de la solution de kauri-butanol;

C : millilitres de l'échantillon nécessaire pour titrer 20g de la solution de kauri-butanol [42].

Il existe en outre, des corrélations permettant d'accéder à cet indice, parmi lesquelles on cite celles suggérées par HARVEY et MILLS:

\* Pour KBN < 50:

$$\text{KBN} = 99.6 - 0.806 \text{ } ^\circ\text{API} - 0.177 \text{ PA} + 0.0755 (340 - T_{\text{mav}}) \quad (116)$$

\* Pour KBN > 50:

$$\text{KBN} = 117.7 - 1.06 \text{ } ^\circ\text{API} - 0.249 \text{ PA} + 0.10 (340 - T_{\text{mav}}) \quad (117)$$

où PA est le point d'aniline exprimé en °F et T<sub>mav</sub> la température d'ébullition moyenne exprimée en °F [3].

Il existe en plus un abaque donnant les valeurs de l'indice KBN en fonction de la  $T_{mav}$ , connaissant le  $Kuop$  de la fraction pétrolière (figure 57).

### IX-CALCUL DE LA COMPOSITION DU PETROLE BRUT ET DES FRACTIONS PETROLIERES:

Par suite du trop grand nombre d'individualités chimiques présentes dans le pétrole brut et ses fractions pétrolières, l'identification de chaque composé s'avère une tâche difficile, voire impossible. On se contente de connaître la composition globale en chacune des familles d'hydrocarbures moyennant des méthodes de calcul qui nécessitent seulement la connaissance d'un petit nombre de caractéristiques physiques, faciles à déterminer: indice de réfraction, densité, point d'aniline, etc...

#### 1- Méthode n.d.M:[14]

VAN NES et VAN WESTEN ont établi des relations entre l'indice de réfraction, la densité et le poids moléculaire qui permettent de déterminer les différents groupes structuraux d'une fraction pétrolière à poids moléculaire élevé (> 200). Cette méthode est résumée dans le tableau 5.

n ET d MESURÉS A 20°C		n ET d MESURÉS A 70°C	
$V = 2,51 (n - 1,4750) - (d - 0,8510)$ $W = (d - 0,8510) - 1,11 (n - 1,4750)$		$V = 2,42 (n - 1,4600) - (d - 0,8280)$ $W = (d - 0,8280) - 1,11 (n - 1,4600)$	
V > 0	$\% C_A = 430 V + \frac{3660}{M}$ $R_A = 0,44 + 0,055 MV$	V > 0	$\% C_A = 410 V + \frac{3660}{M}$ $R_A = 0,41 + 0,055 MV$
V < 0	$\% C_A = 670 V + \frac{3660}{M}$ $R_A = 0,44 + 0,080 MV$	V < 0	$\% C_A = 720 V + \frac{3660}{M}$ $R_A = 0,41 + 0,080 MV$
W > 0	$\% C_R = 820 W - 3 S + \frac{10600}{M}$ $R_T = 1,33 + 0,146 M (W - 0,005 S)$	W > 0	$\% C_R = 775 W - 3 S + \frac{11500}{M}$ $R_T = 1,55 + 0,146 M (W - 0,005 S)$
W < 0	$\% C_R = 1440 W - 3 S + \frac{10600}{M}$ $R_T = 1,33 + 0,180 M (W - 0,005 S)$	W < 0	$\% C_R = 1440 W - 3 S + \frac{12100}{M}$ $R_T = 1,55 + 0,180 M (W - 0,005 S)$
$\% C_N = \% C_R - \% C_A$ $\% C_P = 100 - \% C_R$		$R_N = R_T - R_A$	

TABLEAU 5- METHODE n.d;M

\* Pour les fractions légères (M < 200):

$$2- \text{Méthode n.d. PA:} [14] \begin{cases} X_D = 197.42 - 0.02855 n - 11.086 C/H \\ X_N = 100 - (X_D + X_A) \end{cases} \quad (117)$$

La détermination du poids moléculaire est souvent une opération longue et délicate. M. ROBERT a songé à l'éviter en proposant des relations linéaires pour déterminer les différents groupes structuraux à partir de l'indice de réfraction, de la densité et du point d'aniline:

$$\begin{cases} \%CA = 1039.4 n - 470.4 d - 0.315 PA - 1094.3 \\ \%CN = -1573.3 n + 840.15 d - 0.4619 PA + 1662.2 \\ \%CP = 100 - (\%CA + \%CN) \end{cases} \quad (118)$$

3- Méthode de RIAZI-DAUBERT 1: [30]

La composition des fractions pétrolières selon ces auteurs, peut être déterminée moyennant deux paramètres: Ri et VGF pour les fractions légères (M < 200), Ri et VGC pour les fractions visqueuses (200 < M < 500).

Corrélation de RIAZI-DAUBERT (119)

\* Pour les fractions légères (M < 200):

$$\begin{cases} X_D = -23.94 + 24.21 Ri - 1.092 VGF \\ X_N = 41.14 - 39.43 Ri + 0.627 VGF \\ X_A = -16.20 + 15.22 Ri + 0.465 VGF \end{cases} \quad (119)$$

\* Pour les fractions visqueuses (M > 200):

$$\begin{cases} X_D = -9 + 12.53 Ri - 4.228 VGC \\ X_N = 18.66 - 19.90 Ri + 2.973 VGC \\ X_A = -8.66 + 17.37 Ri + 1.255 VGC \end{cases} \quad (120)$$

4- Méthode de RIAZI-DAUBERT 2: [43]

\* Pour les fractions légères (M < 200):

$$\begin{cases} X_D = 257 - 287.7 SpGr + 2.876 C/H \\ X_N = 52.641 - 0.7494 X_D - 2.1811 m \\ X_A = 100 - (X_D + X_N) \end{cases} \quad (121)$$

\* Pour les fractions visqueuses (M > 200):

$$\begin{aligned}
 X_A^* &= 100 - (X_B^* + X_C^*) \\
 X_B^* &= 59.73 - 26.1745 R_1 + 8.8048 C/H \\
 X_C^* &= 198.45 + 0.7485 R_1 - 19.955 C/H
 \end{aligned}$$

(132)

avec

$$n = 1.4750 + m/M$$

B - Méthode de DERMOUNE-CHITOUR: [43]

DERMOUNE-CHITOUR proposent une corrélation valable dans un intervalle de température allant de 40 à 200°C environ:

$$\begin{aligned}
 A &= \frac{d_{10}^*}{M_{100}^*} \\
 B &= n^{0.2}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 X_A^* &= -6244.549 A + 2.884 \cdot 10^{-4} B + 1.4847 \\
 X_B^* &= 7793.582 A - 7.072 \cdot 10^{-4} B - 0.2373 \\
 X_C^* &= -1549.033 A + 4.219 \cdot 10^{-4} B - 0.4873
 \end{aligned}$$

(133)

C - Corrélation de BERRAH-CHITOUR: [25]

BERRAH-CHITOUR proposent deux corrélations pour déterminer la composition des fractions pétrolières:

$$\begin{aligned}
 A &= \frac{d_{10}^*}{(d_{10}^*)^{0.7}} \\
 B &= n^{0.2}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 X_A^* &= 8.376 \cdot 10^{-4} A + 2.0917 \cdot 10^{-6} B - 0.144 \\
 X_B^* &= -1.0245 \cdot 10^{-4} A - 2.8484 \cdot 10^{-4} B + 1.8721 \\
 X_C^* &= 1.9868 \cdot 10^{-4} A + 2.3363 \cdot 10^{-4} B - 0.2278
 \end{aligned}$$

(134)

$$\begin{aligned}
 A &= \frac{d_{10}^*}{T_{10}^*} \\
 B &= n^{0.2}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 X_A^* &= 3630.945 A + 3.18152 \cdot 10^{-4} B + 1.1908 \\
 X_B^* &= 4531.644 A - 8.2727 \cdot 10^{-4} B + 0.0444 \\
 X_C^* &= -200.688 A + 4.4872 \cdot 10^{-4} B - 0.2385
 \end{aligned}$$

(135)

**7- Corrélation EL HADI-CHITOUR:**

$$\begin{aligned}
 X_P &= -86.8711369 + 4.61399971 \text{ Kuop} - 1.3964181173 \text{ Tmav} \\
 &\quad + 2.253749477 \text{ M} \\
 X_N &= 208.765076 - 11.70721463 \text{ Kuop} + 0.544672513 \text{ Tmav} \quad (126) \\
 &\quad - 0.918713216 \text{ M} \\
 X_A &= 2.6257122 + 4.81195258 \text{ Kuop} + 0.805582197 \text{ Tmav} \\
 &\quad - 1.259497223 \text{ M}
 \end{aligned}$$

**X- MISE EN OEUVRE D'UN PETROLE BRUT:****1-Introduction:**

La mise en oeuvre d'un pétrole brut consiste à évaluer les rendements possibles, à partir d'opérations unitaires utilisées en raffinage (distillation, extraction) et procédés de transformations moléculaires, en produits commerciaux répondant à des spécifications, et en produits non finis destinés à subir des transformations ultérieures, pour améliorer soit une propriété, soit obtenir des quantités supplémentaires d'essences.

Le découpage du pétrole brut est basé essentiellement sur les courbes de propriétés rendements pour l'évaluation des rendements en produits extrêmes et les courbes isopropriétés pour les produits intermédiaires. On définit ainsi un domaine d'existence de chaque produit, conforme aux spécifications.

Lors de la mise en oeuvre d'un pétrole brut ou de plusieurs pétroles bruts, le programme de fabrication impose certaines fois des quantités déterminées de produits pétroliers, or il arrive très souvent, que la simple distillation initiale du brut ne permette pas de satisfaire, dans les proportions et les qualités requises par le marché, la demande quantitative et certaines fois qualitative de produits pétroliers. Il est alors nécessaire de procéder à des échanges de produits finis avec d'autres raffineries ou d'adjoindre aux procédés de raffinage classiques, des unités de conversion telles que: reforming

catalytique, cracking thermique et catalytique, visbreaking, fluid-cooking, etc...dont les principaux sont décrits brièvement dans le paragraphe suivant.

## 2- Les procédés de transformation moléculaires:

### 2-1- Le reforming catalytique:

Le but du reforming catalytique est de convertir les hydrocarbures saturés des essences lourdes en hydrocarbures ramifiés et aromatiques en vue d'obtenir une essence à haut indice d'octane.

Le produit obtenu après reforming n'est pas une essence proprement dite mais une base d'essence répondant aux spécifications [1],[9].

### 2-2- Le cracking:

C'est l'ensemble des procédés de conversion qui transforment, sous l'action de la température et éventuellement d'un catalyseur, les hydrocarbures lourds contenus dans une coupe pétrolière en hydrocarbures plus légers utilisés comme carburants ou gas-oil oils à partir de charges constituées de distillats sous vide, de résidus sous vide, de fuels lourds ou de distillats paraffineux.

Le cracking thermique est de moins en moins utilisé, on lui préfère en effet le cracking catalytique, plus sélectif. Notons enfin, que le cracking catalytique effectué en présence d'hydrogène (hydrocracking) ou de vapeur d'eau (steamcracking), a l'avantage d'augmenter l'activité catalytique, de travailler à plus basses températures, de manière plus sélective et diminue l'empoisonnement des catalyseurs [1],[9].

### 2-3- Le visbreaking:

Le visbreaking est un procédé utilisé industriellement pour craquer des résidus lourds issus généralement de la

distillation atmosphérique ou sous-vide de pétroles lourds, afin de diminuer leur viscosité et d'améliorer leur point d'écoulement. On effectue ainsi un craquage thermique en phase liquide, dans des conditions assez douces afin d'éviter la formation de coke [9].

#### 2-4- Le fluid-cocking:

Le fluid-cocking est un cracking thermique très sévère de résidus lourds en vue d'obtenir du coke qui possède plusieurs utilisations notamment la fabrication d'électrodes, de graphite artificiel, d'abrasifs, et comme réfractaire dans les fours à haute température.

Industriellement, les raffineries n'ont pas seulement à traiter un pétrole brut mais plusieurs pétroles bruts de différentes provenances.

De ce fait les mises en oeuvre des différents pétroles bruts seront complexes. Comme le but ultime de ces opérations est de couvrir les besoins avec un gain maximal, il est fait alors appel à des méthodes de recherche opérationnelles basées entre autre sur la programmation linéaire [10].

A titre d'exemple, nous citons ci-dessous deux travaux d'optimisation appliqués à l'industrie du raffinage du pétrole:

#### 3- Utilisation de méthodes mathématiques d'optimisation:

Quand une raffinerie doit traiter plusieurs pétroles bruts différents, le problème qui se pose est de déterminer la quantité de chacun des bruts à traiter pour réaliser le bénéfice total maximal en tenant compte des contraintes d'approvisionnement et de production de la raffinerie. Deux méthodes de résolution sont envisagées: la première dite du "tableau du simplexe", est une méthode simple mais longue et fastidieuse, contrairement à la seconde qui fait appel aux services d'un ordinateur. Ainsi, grâce à ces deux méthodes de programmation linéaire, la raffinerie peut répondre aux

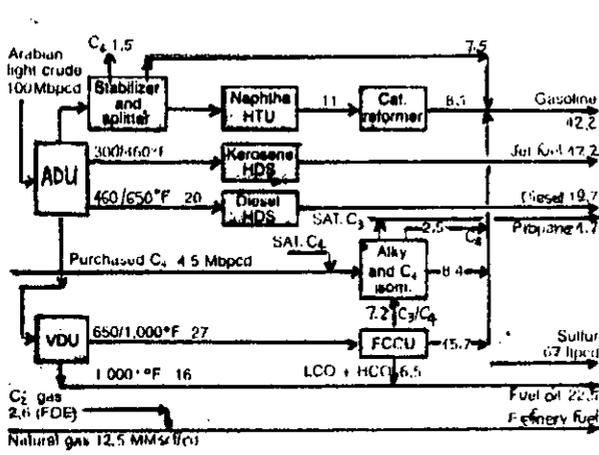


FIG 58 REFERENCE: SCHEMA DE RAFFINAGE DU PETROLE "ARABIAN LIGHT".

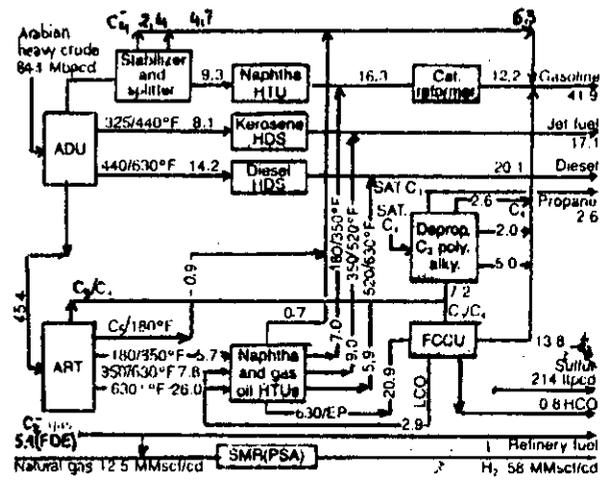


FIG 59 COKING RETARDE DU PETROLE "ARABIAN HEAVY".

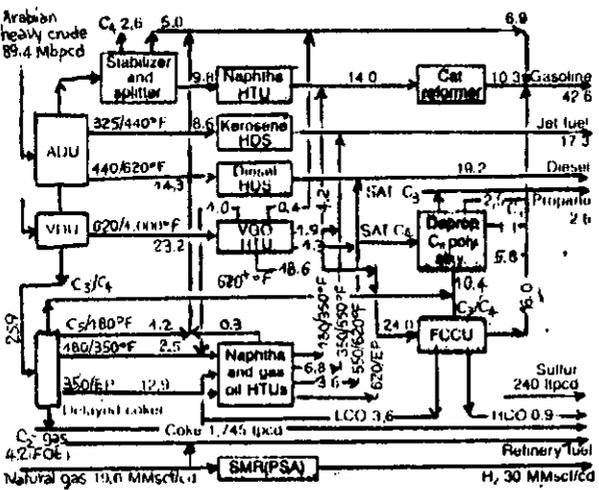


FIG 60 FLEXICOKING DU PETROLE "ARABIAN HEAVY".

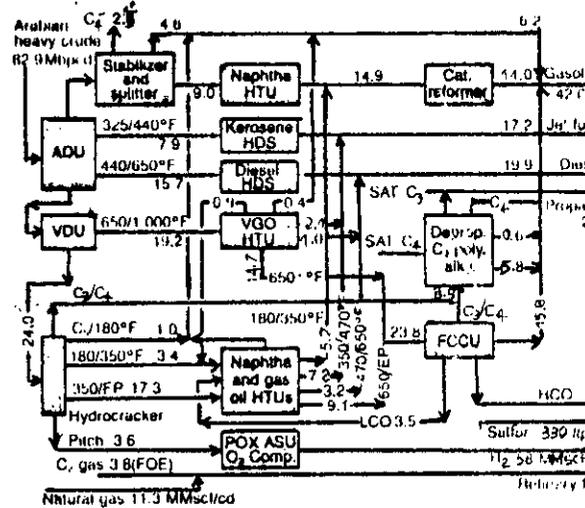


FIG 61 TRAITEMENT DE L'ASPHALTE RESIDUEL DU PETROLE "ARABIAN HEAVY".

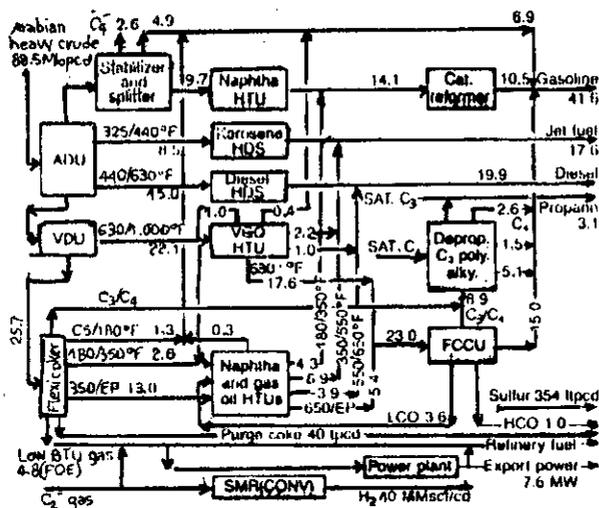


FIG 62. HYDROTRAITEMENT DU RESIDU DU PETROLE "ARABIAN HEAVY".

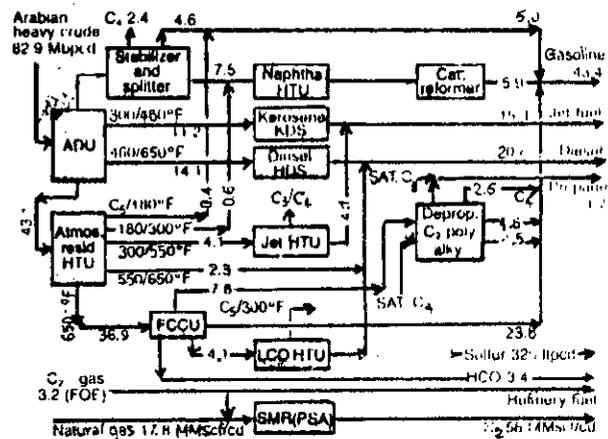


FIG 63 HYDROCRACKING ATMOSPHERIQUE ET FLUID-CRACKING CATALYTIQUE DU RESIDU DU PETROLE "ARABIAN HEAVY".

contraintes imposées (qualité et quantité), et ceci en proposant un schéma de raffinage.

L'exemple suivant décrit un schéma d'optimisation de la marche d'une raffinerie du moyen orient, basé sur l'utilisation de bruts lourds, de qualité moindre et dont l'emploi et la demande ont toujours été plus faibles que ceux des bruts légers. En effet, il s'est avéré très utiles de valoriser ces bruts jusqu'ici peu exploités, en envisageant plusieurs schémas de raffinage différents par leur traitement du résidu issu de la distillation sous-vide.

Un projet d'optimisation a été mis au point pour le traitement d'un brut lourd arabe (Arabian heavy crude). Pour cela, six cas de conversion ont été proposés, à partir d'une optimisation basée entre autre sur la programmation linéaire, en vue de convertir le résidu sous-vide du brut lourd en fuel répondant aux spécifications et constitué essentiellement d'un mélange d'essences, de carburateurs et de carburants pour moteurs diesel.

Basées sur les prix des bruts arabes, ces alternatives sont comparées selon le bénéfice réalisé dans chaque cas, et qui permet de rembourser les dépenses nécessaires à la réfection de la raffinerie durant une période de quatre années. Ce bénéfice est évalué en comparant les coûts nets de production annuelle de fuel dans chaque cas, avec le coût de production annuelle de la même quantité de fuel, cette fois-ci, issue d'un pétrole arabe léger (Arabian light crude) considéré comme référence. (figure 58)

Les six cas de conversion retenus après calcul, de l'Arabian heavy crude, sont les suivants:

- Cas A : Coking retardé ou delayed coking (figure 59);
- Cas B : Flexicoking (figure 60);
- Cas C : Traitement de l'asphalte résiduel (figure 61);
- Cas D : Hydrotraitement du résidu (figure 62);
- Cas E : Hydrocracking atmosphérique et fluid-cracking catalytique du résidu (figure 63);
- cas F : Hydrotraitement atmosphérique et coking retardé du résidu (figure 64).

L'étude économique est résumée dans le tableau 6:

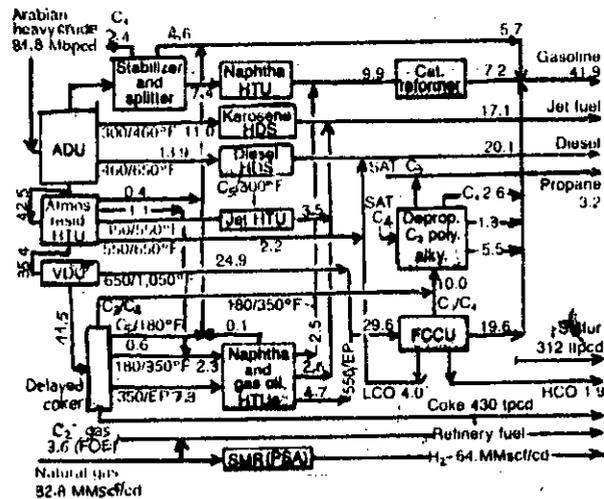


FIG 64. HYDROTRAITEMENT ATMOSPHERIQUE ET COKING RETARDE DU RESIDU DU PETROLE "ARABIAN HEAVY".

LEGENDE :

- ADU : Unité de distillation atmosphérique .
- VDU : Unité de distillation sous vide .
- HTU : Unité d'hydrotraitement .
- HDS : Hydrodésulfuration .
- FCCU : Unité de fluid. cracking catalytique .
- PSA : Absorption à pression variable .
- ART : Traitement de l'asphalte résiduel .
- POX : Oxydation partielle .

Brut	Pétrole "Arabian light" (référence)	Pétrole "Arabian heavy"					
		A	B	C	D	E	F
Charge (Mbpcd)	100	89.4	88.5	84.1	82.9	82.9	81.8
Coût total de l'opération (\$MM/an)	1196	1053	1033	1034	1037	996	1006
Bénéfice (\$MM/an)	-	143	163	162	159	200	190

TABLEAU 6- RESULTATS DE L'ETUDE ECONOMIQUE

L'exploitation de ces résultats montre que les cas E et F correspondant à l'association d'un hydrotraitement atmosphérique du résidu avec un fluid-cracking ou un coking retardé, sont les meilleures alternatives pour la conversion du résidu en fuel [45].

PARTIE

EXPERIMENTALE

ET CALCULI

## INTRODUCTION

Dans cette deuxième partie, nous avons effectué l'analyse d'un nouveau pétrole brut algérien provenant de la région sud de Hassi-R'mel et plus précisément du puits HRS 162.

Pour cela, nous avons procédé à une distillation atmosphérique puis à deux distillations sous-vide.

La détermination des propriétés physiques du pétrole ainsi que des fractions pétrolières recueillies s'est faite, d'une part moyennant des méthodes expérimentales disponibles, pour la plupart normalisées, d'autre part, en effectuant des calculs à l'aide de corrélations déjà établies, ou par des lectures sur abaques.

Nous avons ensuite essayé d'approcher la composition de ces fractions pétrolières en utilisant diverses méthodes de calcul.

Enfin, l'analyse par chromatographie en phase gazeuse de quelques fractions pétrolières, a donné une idée sur leur composition et a permis d'accéder aux différentes propriétés physiques, en vue d'une comparaison avec les résultats obtenus précédemment.

### 1- Caractéristiques physico-chimiques du pétrole HRS 162

Les propriétés physico-chimiques du pétrole brut HRS 162 sont obtenues en effectuant des analyses dont la majorité obéissent à des normes. Les résultats de ces analyses sont donnés dans le tableau 1.

N°	Caractéristiques	Résultats	Méthodes
1	Densité à 15°C °API	0.8465 35.7	Densimètre électronique DMA 601-PAAR
2	Viscosité cinématique (Cst) à 20°C à 37.8°C	68.13 8.74	Viscosité Cannon-Fenske (Norme AFNOR NBT60-100)
3	Teneur en eau et sédiments(%vol)	0.12	Norme AFNOR NF M07-020
4	Teneur en eau (%volume)	<0.1	Norme AFNOR NF M07-045
5	Teneur en soufre (%poids)	0.14	Spectromètre RX-Higher Analytical (ISOSPCK)
6	Résidu conradson (%poids)	3.02	Norme AFNOR NF T60-116
7	Teneur en chlorures (mg/l)	40.95	Dosage potentiométrique-DOSIMAT E575 METROHM-MERISAU
8	Acidité minérale (mgKOH/g de brut)	3.12	Normes AFNOR NF T60-112
9	Tension de vapeur Reid à 100°F PSI kg/cm²	3.6 0.25	Norme AFNOR NF M07-007
10	Point d'écoulement (°C)	+2.5	Norme AFNOR NF T60-105

**TABLEAU N°1 - RESULTATS DES ESSAIS SUR LE PETROLE BRUT HRS 162**

**Commentaires:**

D'après ces analyses préliminaires, on constate que le pétrole brute HRS 162 est un pétrole moyen ( $d_{40}^{20} = 0.8465$ ), à faible teneur en soufre, ce qui évite des opérations de désulfuration ultérieures. L'examen des valeurs de viscosité à 20°C et 37.8° C ainsi que la valeur du point d'écoulement du brut, mène à penser qu'il s'agit d'un pétrole à prédominance paraffinique. La vérification de cette hypothèse se fera ultérieurement lors de l'étude de la composition des fractions pétrolières.

Les chlorures dosés proviennent de l'eau salée qui accompagne toujours le pétrole, une faible valeur de la teneur en eau et sédiments évitera des opérations ultérieures de séparation.

**2- Distillation ASTM du pétrole brut : (Norme AFNOR NF M07-002)**

La distillation ASTM s'est faite dans un appareil normalisé (Automatic Standard distillation apparatus), en utilisant 100 cm<sup>3</sup> de pétrole brut. Les résultats de cette distillation sont donnés dans le tableau 2.

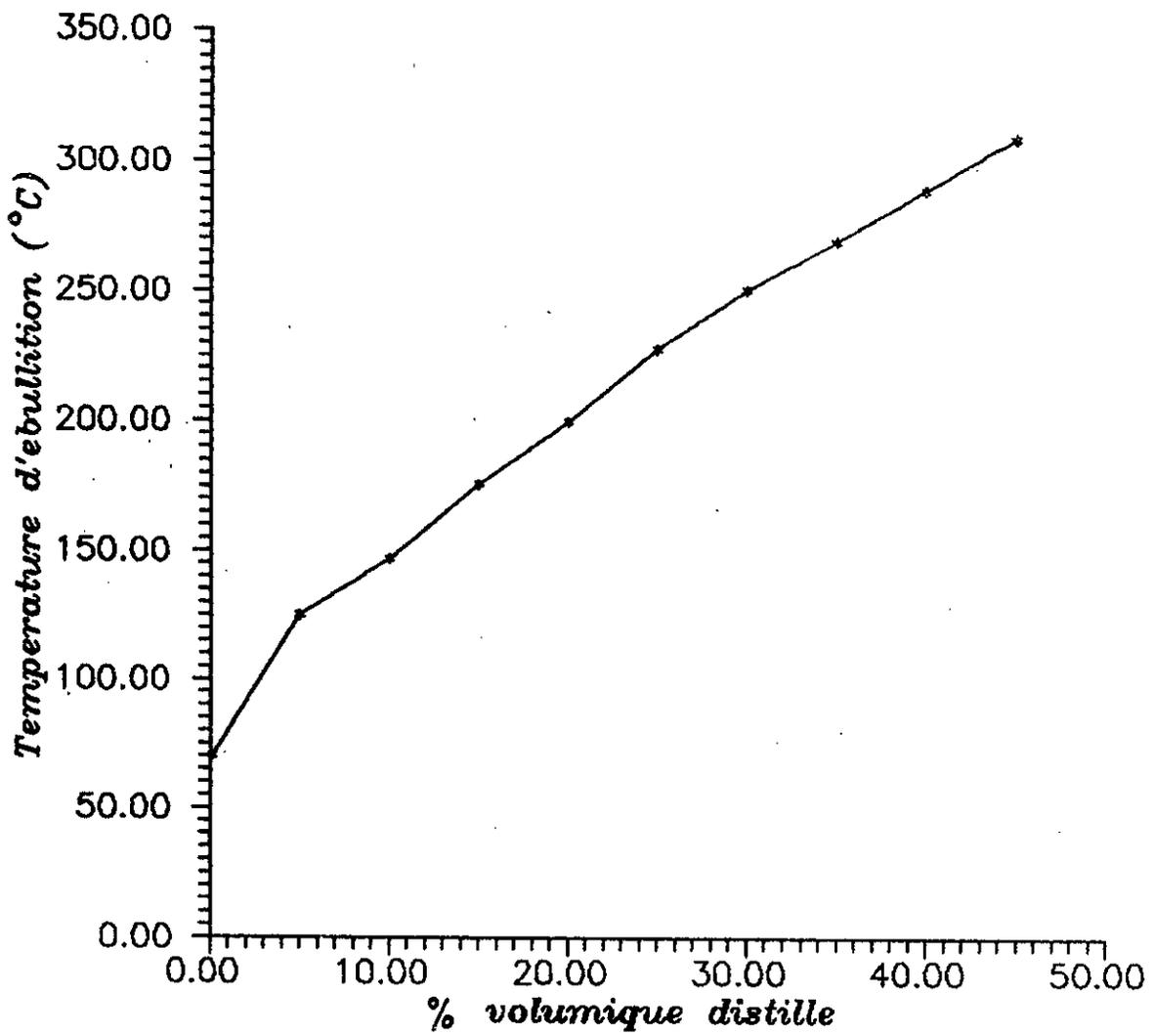
V (cm <sup>3</sup> )	PI	5	10	15	20	25	30	35	40	45	PF
T (°C)	70	125	147	176	200	228	251	270	290	310	311+

**TABLEAU N°2 - DISTILLATION ASTM DU PETROLE BRUT HRS 162**

**Commentaires:**

La courbe de distillation ASTM est donnée en figure 1. Le point initial élevé de cette distillation est dû à d'éventuelles pertes en hydrocarbures légers qui n'ont pas pu être condensés par le système de réfrigération utilisé.

Le pourcentage volumique distillé à 200°C est de 20%, ce qui montre que le pétrole étudié peut être considéré comme relativement pauvre en essences comparativement au pétrole de



**FIGURE 1 - Courbe de distillation ASTM**

Hassi-Mesaoud ( $d = 0,809$ ), mais riche par rapport à des pétroles Vénézuéliens (BOSCAN  $d = 0,997$ ) ou Koweïtiens ( $d = 0,876$ ). De plus, le pourcentage total distillé n'étant que de 45% de la charge initiale, dénote une forte proportion en produits lourds, ce qui fera appel forcément à des opérations de transformations moléculaires (reforming, cracking, ...).

### 3- Distillation TBP du pétrole brut:

La Distillation TBP du pétrole brut s'est faite dans un appareil de distillation Fisher-Autodest Model 800. Il comporte une colonne à garnissage équivalente à environ dix plateaux théoriques et fonctionne avec un taux de reflux de 5. Cette colonne est munie d'un système de réchauffage pour compenser les pertes thermiques et est associée à un bouilleur dont la capacité est d'environ 10l. Ce dernier est équipé d'un chauffage électrique et d'une prise de température. L'installation comprend aussi un condenseur et un système de reflux.

#### 3-1- La distillation atmosphérique:

Les conditions dans lesquelles s'est déroulée la distillation atmosphérique sont les suivantes:

- Masse de charge : 2866.2 g
- Volume de la charge : 3386 cm<sup>3</sup>
- Pression atmosphérique : 760 mmHg
- Taux de reflux : 5/25

Les quantités de gaz piégées ainsi que les pertes sont évaluées à :

- Poids des gaz : 109.3g soit 3.81% poids du total
- Poids des pertes : 42.71g soit 1.49% poids du total

Le tableau 3 donne les résultats de cette distillation :

F.P	T(°C) à 760mmHg	%poids	%poids cumulé	$d_4^{15}$	$n_4^{20}$	% volume	%volume cumulé
PI	32.7	-	-	-	-	-	-
01	32.7-40	0.25	5.55	-	1.3553	-	-
02	40-50	0.13	5.68	-	1.3637	-	-
03	50-60	0.22	5.90	-	1.3731	-	-
04	60-64	0.21	6.11	-	1.3812	-	-
05	64-68	0.27	6.38	-	1.3909	-	-
06	68-72	0.19	6.57	-	1.3958	-	-
07	72-76	0.20	6.77	-	1.3998	-	-
08	76-80	0.23	7.00	-	1.4015	-	8.22
09	80-84	0.17	7.17	0.7172	1.4058	0.20	8.42
10	84-88	0.33	7.50	0.7166	1.4049	0.40	8.82
11	88-92	0.46	7.96	0.7162	1.4043	0.54	9.36
12	92-96	0.53	8.49	0.7188	1.4053	0.62	9.99
13	96-100	0.45	8.94	0.7232	1.4082	0.53	10.51
14	100-104	0.36	9.30	0.7279	1.4102	0.42	10.93
15	104-108	0.51	9.81	0.7284	1.4106	0.59	11.52
16	108-112	0.35	10.16	0.7286	1.4110	0.40	11.92
17	112-116	0.40	10.56	0.7289	1.4112	0.46	12.38
18	116-120	0.65	11.21	0.7297	1.4116	0.76	13.14
19	120-124	0.59	11.8	0.7322	1.4129	0.69	13.83
20	124-128	0.59	12.39	0.7369	1.4150	0.68	14.51
21	128-132	0.51	12.90	0.7426	1.4157	0.59	15.09
22	132-136	0.53	13.43	0.7468	1.4205	0.60	15.69
23	136-140	0.68	14.11	0.7493	1.4219	0.76	16.45
24	140-144	0.69	14.80	0.7502	1.4220	0.78	17.23

25	144-148	0.82	15.62	0.7532	1.4239	0.92	18.15
26	148-152	0.69	16.31	0.7558	1.4248	0.77	18.92
27	152-156	0.63	16.94	0.7592	1.4269	0.70	19.62
28	156-160	0.83	17.77	0.7618	1.4282	0.93	20.55
29	160-164	0.91	18.68	0.7650	1.4301	1.01	21.56
30	164-168	0.94	19.62	0.7667	1.4311	1.04	22.60
31	168-172	0.32	19.94	0.7700	1.4330	0.35	22.95
32	172-176	0.39	20.33	0.7700	1.4330	0.43	23.38
33	176-180	0.47	20.80	0.7709	1.4334	0.52	23.90
34	180-184	0.58	21.38	0.7730	1.4340	0.63	24.53
35	184-188	0.62	22.00	0.7753	1.4354	0.68	25.21
36	188-192	0.77	22.77	0.7773	1.4362	0.84	26.05
37	192-196	0.73	23.50	0.7795	1.4371	0.80	26.85
38	196-200	0.57	24.07	0.7817	1.4383	0.62	27.47
39	200-204	0.70	24.77	0.7838	1.4395	0.75	28.22
40	204-208	0.65	25.42	0.7853	1.4407	0.70	28.92
41	208-212	1.03	26.45	0.7866	1.4412	1.10	29.62

TABLEAU N°3- DISTILLATION ATMOSPHERIQUE DU PETROLE BRUT HRS 162

**Note:**

La détermination de la densité des huit premières fractions n'a pu être effectuée en raison des faibles quantités recueillies.

L'apparition de fumées, annonciatrices d'un cracking thermique, fait que la distillation a été arrêtée à 212°C en tête de colonne, ce qui correspond probablement à 300-320°C dans le ballon (température de début de cracking des molécules relativement légères).

### 3-2- La distillation sous-vide :

Dans l'impossibilité de continuer la distillation à pression atmosphérique, et pour éviter le cracking, le résidu atmosphérique est distillé sous un vide de 100 mmHg et ensuite sous un vide de 5 mmHg .

Les conditions dans lesquelles se sont déroulées les distillations sous vide sont les suivantes:

- Charge ( résidu atmosphérique ) : 2108,09g
- Domaine de température :
  - 212°C-300°C : distillation sous un vide de 100mmHg
  - 300°C-380°C : distillation sous un vide de 5mmHg
- Le taux de reflux est maintenu à 5/25.

Après une ou deux heures à reflux total, la distillation sous-vide à 100 mmHg a donné les résultats du tableau 4.

FP	T(°C) 100mmHg	760mmHg	%poids	%poids cumulé	$d_{4}^{15}$	$n_{4}^{20}$	% volume	%volume cumulé
42	125.7-149	212-220	1.67	28.12	0.7959	1.4453	1.77	30.72
43	149-158	220-230	151	29.63	0.7970	1.4461	1.60	32.32
44	158-167	230-240	1.95	31.58	0.8010	1.4479	2.06	34.38
45	167-176	240-250	1.79	33.37	0.8064	1.4508	1.88	36.26
46	176-185.1	250-260	1.79	35.16	0.8104	1.4533	1.87	38.13
47	185.1-194,1	260-270	1.87	37.03	0.8149	1.4568	1.95	40.08
48	194.1-203.2	270-280	1.62	38.65	0.8210	1.4582	1.7	41.75
49	203.2-212.3	280-290	2.08	40.73	0.8222	1.4598	2.14	43.89
50	212.3-221.4	290-300	2.12	42.85	0.8256	1.4610	2.18	46.07

TABLEAU N°4- DISTILLATION SOUS 100 mmHg DU PETROLE BRUT HRS 162

La température de tête de colonne étant de 300°C, la température dans le ballon est d'environ 400°C , démarrage du

cracking des molécules assez lourdes. On effectue alors une distillation sous un vide poussé de 5mmHg , dont le bilan est donné dans le tableau 5.

FP	T(°C) 5mmHg	760mmHg	%poids	%poids cumulé	$d_{4}^{20}$	$n_{4}^{20}$	% volume	%volume cumulé
51	143.9-152.1	300-310	1.57	44.42	0.8347	1.4652	1.59	47.66
52	152.1-160.2	310-320	1.34	45.76	0.8332	1.4655	1.36	49.02
53	160.2-168.4	320-330	2.09	47.85	0.8366	1.4670	2.11	51.13
54	168.4-176.6	330-340	1.80	49.65	0.8407	1.4687	1.82	52.95
55	176.6-184.9	340-350	1.81	51.46	0.8437	1.4710	1.81	54.46
56	184.9-193.2	350-360	1.87	53.33	0.8470	1.4729	1.87	56.63
57	193.2-201.5	360-370	1.93	55.26	0.8539	1.4759	1.92	58.55
58	201.5-209.9	370-380	1.50	56.76	0.8512	1.4748	1.49	60.04
résidu	209.9+	380+	43.29	100	0.9159	-	39.90	100.

**TABLEAU N° 5- DISTILLATION SOUS VIDE DU PETROLE BRUT HRS 162 A 5 mmHg**

De la même façon , une température de 380°C en tête de colonne , soit 450°C dans le ballon, est la limite au delà de laquelle il n'est plus possible de distiller si l'on veut éviter le cracking des molécules lourdes .

Dans tous les cas, l'indication de l'arrêt de la distillation est l'apparition de fumées .

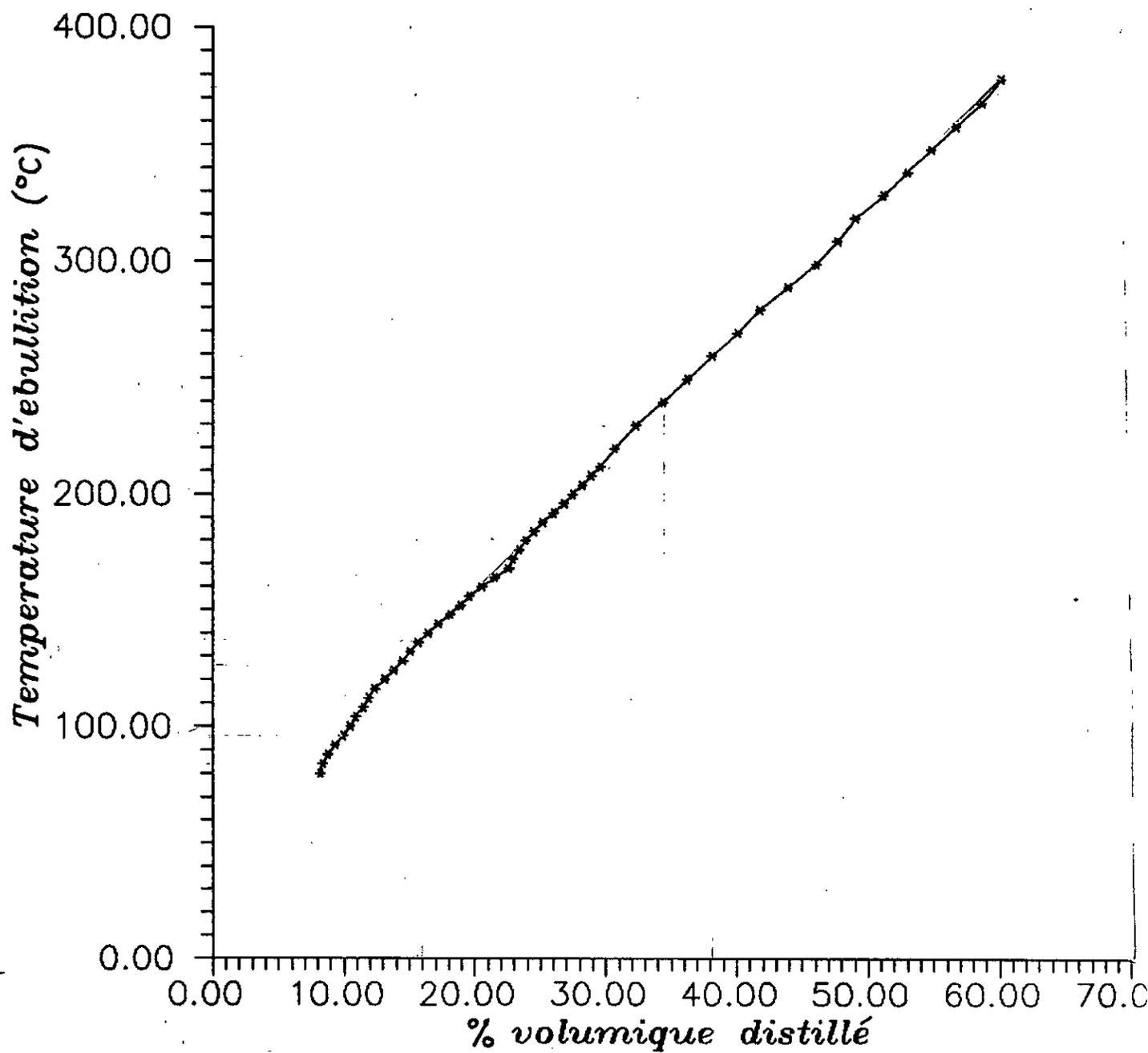


Figure 2 - Courbe de distillation TBP

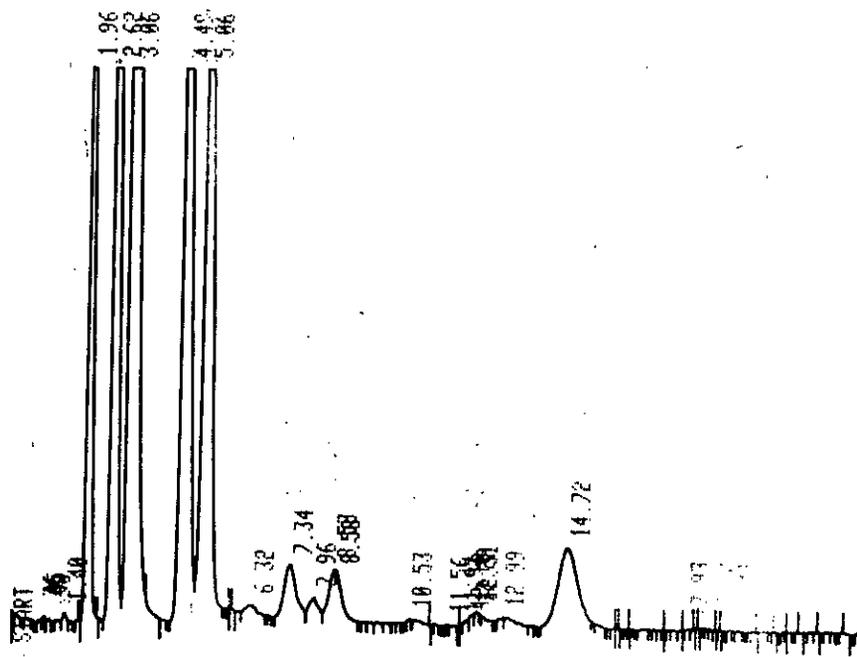


FIGURE 3. CHROMATOGRAMME DES  
GAZ .

## 3-3- Analyse des gaz :

L'analyse des gaz a été faite par chromatographie en phase gazeuse , sous les conditions suivantes:

- Type de chromatographe Hewlett-Packard.HP 7510A.
- Colonne :
  - Type : remplie
  - Phase stationnaire : huile silicone DC200.
  - Diamètre intérieur : 2.4 mm.
  - Longueur : 9 m.
  - Température : 120°C.
- Température de la chambre d'injection : 200°C
- Gaz vecteur : hydrogène (25 cc/min).
- Détecteur :
  - Type : catharomètre.
  - Température : 200°C.

Le chromatogramme obtenu ainsi que les résultats de l'analyse sont donnés respectivement dans la figure 3 et le tableau 6.

constituants	% poids	poids(g)	%molaire	densite $d_{16}$
C <sub>3</sub>	6.98	10.603	9.80	0.507
iC <sub>4</sub>	14.51	22.042	15.30	0.562
nC <sub>4</sub>	47.95	72.841	50.79	0.583
iC <sub>5</sub>	13.10	19.900	11.02	0.624
nC <sub>5</sub>	10.89	16.543	9.19	0.630
iC <sub>6</sub>	1.78	2.704	1.23	0.657
nC <sub>6</sub>	1.19	1.808	0.62	0.653
iC <sub>7</sub>	0.37	0.562	0.25	0.682
nC <sub>7</sub>	3.23	4.907	1.80	0.687
Total	100.00	151.91	100.00	0.585

**TABLEAU N°6- RESULTATS DE L'ANALYSE DES GAZ**

**Commentaires sur la distillation :**

La distillation atmosphérique jusqu'à 212°C en tête de colonne, a permis de recueillir 41 fractions pétrolières de 4°C d'écart. Le pourcentage de la charge ainsi distillé est de 29.62% vol.

La distillation sous-vide s'est effectuée en deux étapes : La première à 100mmHg a permis de poursuivre la distillation jusqu'à 300°C et de recueillir 9 fractions pétrolières de 10°C d'écart. La deuxième, effectuée à 5mmHg n'a fourni quant à elle que 8 fractions pétrolières de 10°C d'écart.

Ainsi, sur 2866.2g de la charge, 1584.19g seulement de distillat ont été recueillis, la masse du résidu sous-vide étant de 1239.3g. Il y a eu donc des pertes de produits évaluées à 42.71g, ce qui correspond à 1.49% poids de la charge total. Ces pertes relativement faibles, sont dues :

- à la fuite des légers lors de la distillation atmosphérique;
- aux fuites causées par le système assurant le vide.

La courbe T.B.P (figure 2) représente une pente assez raide, traduisant un passage rapide des fractions légères aux fractions lourdes et réduisant ainsi la proportion relative en hydrocarbures moyens.

De l'exploitation de la courbe TBP, il ressort que le pétrole brut HRS 162 contient :

- Une fraction légère étroite (essence légère + essence lourde) dont le point d'ébullition est inférieur à 200°C et représentant un pourcentage volumique distillé de 27.47%;
- Une fraction du type kérosène ( $T_{eb} < 240^{\circ}\text{C}$ ), représentant un pourcentage volumique distillé de 6.91%;
- Une fraction du type gas-oil ( $T_{eb} < 360^{\circ}\text{C}$ ), représentant un pourcentage volumique distillé de 22.25%;
- Une fraction du type fuel ( $T_{eb} < 380^{\circ}\text{C}$ ), représentant un pourcentage volumique distillé de 3.41%;
- Un résidu ( $T_{eb} > 380^{\circ}\text{C}$ ), représentant un pourcentage volumique distillé de 39.96%.

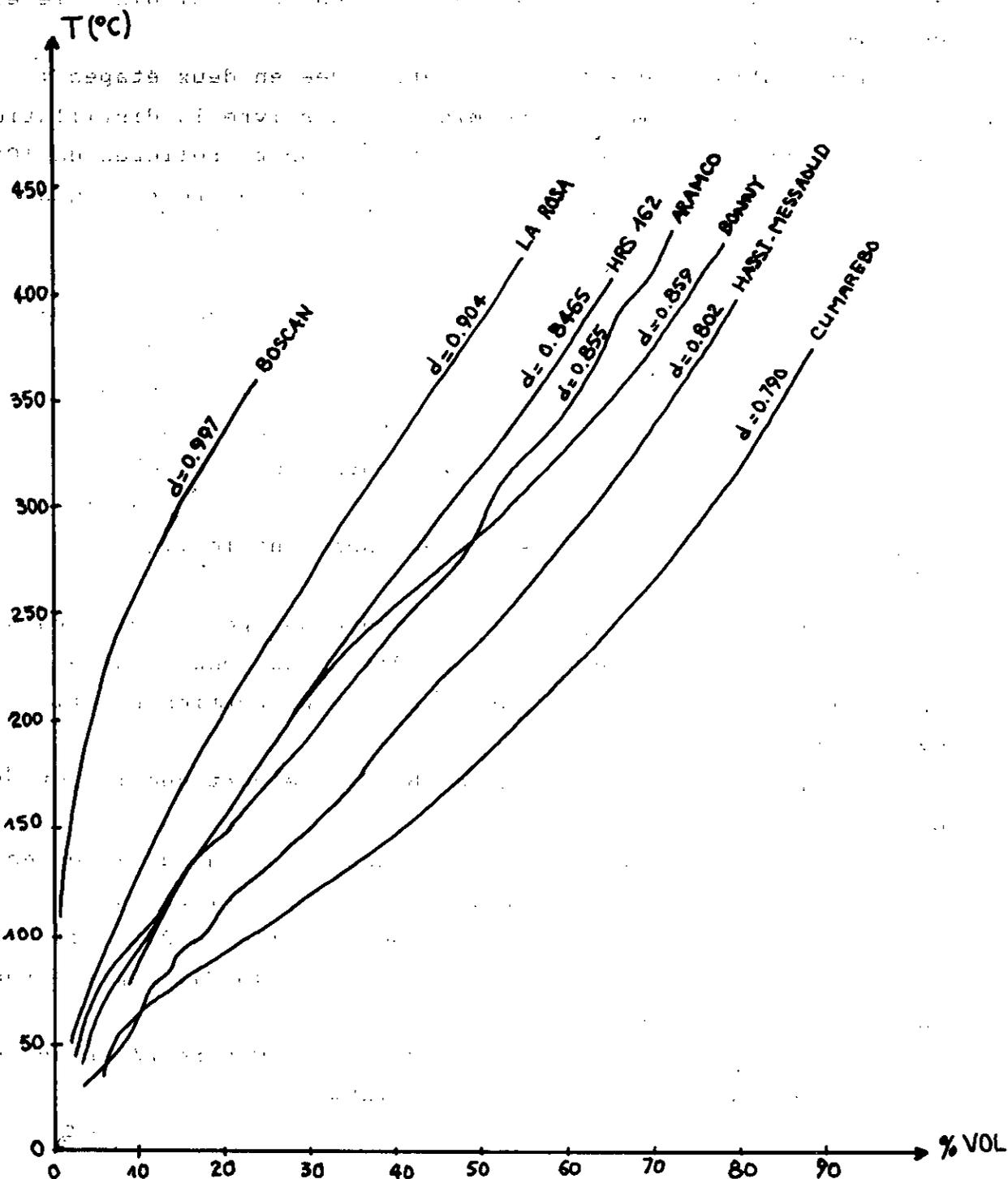


FIGURE 4 . COMPARAISON DES COURBES TBP DE QUELQUES PETROLES AVEC CELLE DU BRUT HRS 162 .

La première observation que l'on peut tirer des résultats précédents est la faible proportion en essence au dépend d'un rendement élevé en résidu. Un tel rendement aurait été plus probable pour un brut plus lourd , donc de densité plus élevée. L'examen de la figure 4, représentant les courbes TBP de différents pétroles bruts dans le monde ainsi que celle du pétrole HRS 162, montre que cette dernière traverse plusieurs courbes pour venir se situer entre celles des pétroles Aramco et La Rosa de densité plus élevée . Une explication rationnelle de ce comportement assez particulier, pourrait être en partie donnée par la genèse du pétrole dans la région de Hassi-R'mel (renommée surtout pour ses gisements de gaz), notamment en ce qui concerne les conditions de pression et de température qui ont régi la formation du pétrole brut à partir du kérogène.

D'une manière générale, l'allure d'une courbe TBP permet d'avoir une idée sur la nature du brut, notamment sur le rendement en essence qu'il peut fournir. Il nous a donc semblé intéressant de relier le rendement en essence de différents pétroles bruts à la pente moyenne de leur courbe TBP .

(figure 5)

On arrive à tracer une courbe moyenne ayant l'allure d'une exponentielle. Cette figure présente trois régions distinctes: la première région correspondant à des bruts lourds ayant des pentes moyennes élevées et donnant des rendements faibles en essence, la deuxième représente quant à elle les pétroles moyens et enfin la troisième région, relative aux pétroles légers, correspond à des pentes moyennes faibles contrairement au rendement en essence qui est cette fois-ci élevé.

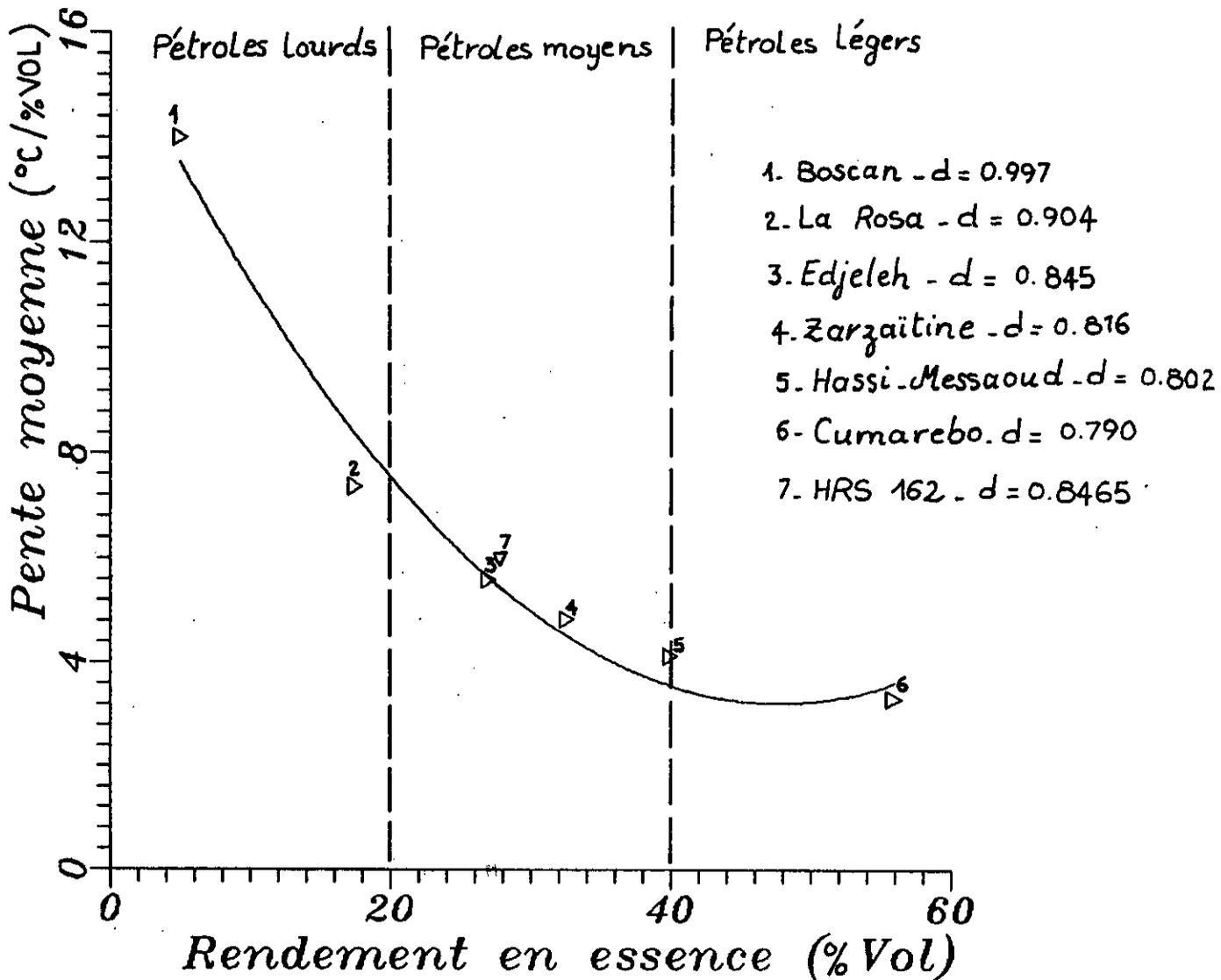


Figure 5 - Variation des pentes moyennes des courbes TBP de quelques pétroles en fonction de leur rendement en essence

**4- Etude des propriétés physiques des fractions pétrolières légères issues de la distillation TPB du pétrole brut:**

Cette étude a consisté en l'analyse par chromatographie en phase gazeuse des huit premières fractions pétrolières issues de la distillation atmosphérique du pétrole brut HRS 162, puis au calcul de leurs principales propriétés physiques moyennant différentes méthodes de calcul.

**4-1- Analyse par chromatographie en phase gazeuse :**

Les conditions opératoires dans lesquelles se sont déroulées ces analyses sont les suivantes :

- Type du chromatographe utilisé: Varian aerograph,  
série 1400.

- Colonne :

Type : capillaire

Phase stationnaire : squalane

Diamètre intérieur : 0.32 mm

Longueur : 60m

Programmation de température :  $T_1=40^{\circ}\text{C}$  ,  $\delta T=2^{\circ}\text{C}/\text{mn}$  ,

- Température de la chambre d'injection =  $150^{\circ}\text{C}$

- Gaz vecteur utilisé : azote (1 cc/min)

- Détecteur: A ionisation de flamme.

Température :  $200^{\circ}\text{C}$

- Volume de l'échantillon injecté =  $0,1\mu\text{l}$

Les résultats de la chromatographie en phase gazeuse des huit premières fractions légères analysées sont donnés dans les tableaux (7..14).

fractions pétrolières : pétrole brut :

par chromatographie en couches minces les fractions pétrolières issues de la distillation de pétrole brut HRB 152, puis les fractions moyennant

les données :

elles se sont déroulées

n°1

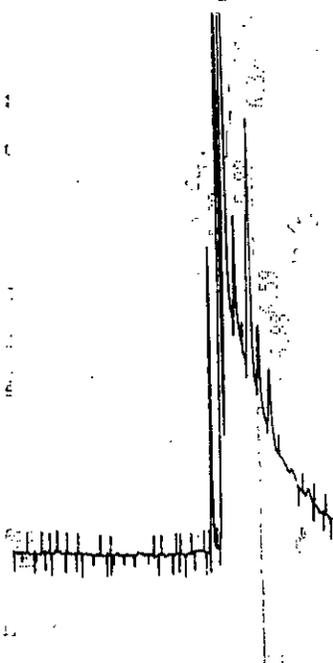


FIGURE 6. CHROMATOGRAMME DE LA FRACTION 1.

n°2



FIGURE 7. CHROMATOGRAMME DE LA FRACTION 2.

## \* Fraction n°1:

Constituants	Tr (mn)	%massique	%molaire
nC <sub>4</sub>	5.29	2.72	3.36
iC <sub>5</sub>	5.55	32.64	32.94
nC <sub>5</sub>	5.70	54.94	55.58
2-3 dim C <sub>4</sub>	5.99	1.58	1.32
2 mét C <sub>5</sub>	6.37	5.83	4.89
3 mét C <sub>5</sub>	6.59	1.24	1.07
nC <sub>6</sub>	6.88	1.05	0.84

TABLEAU N°7- RESULTATS DE L'ANALYSE  
DE LA FRACTION N°1

## \* Fraction n°2:

Constituants	Tr (mn)	%massique	%molaire
nC <sub>4</sub>	4.90	1.23	1.48
iC <sub>5</sub>	5.17	19.37	20.60
nC <sub>5</sub>	5.32	46.89	49.50
2-3 dim C <sub>4</sub>	5.62	2.65	2.25
2 mét C <sub>5</sub>	6.01	16.96	14.98
3 mét C <sub>5</sub>	6.23	5.38	4.74
nC <sub>6</sub>	6.52	4.72	4.24
mét C <sub>7</sub> C <sub>6</sub>	7.11	0.28	0.26
Benzène	7.54	1.19	1.10
3 met C <sub>6</sub>	8.35	0.33	0.21
3 et C <sub>6</sub>	8.74	0.44	0.21
nC <sub>7</sub>	9.90	0.56	0.43

TABLEAU N°8- RESULTATS DE L'ANALYSE  
DE LA FRACTION N°2

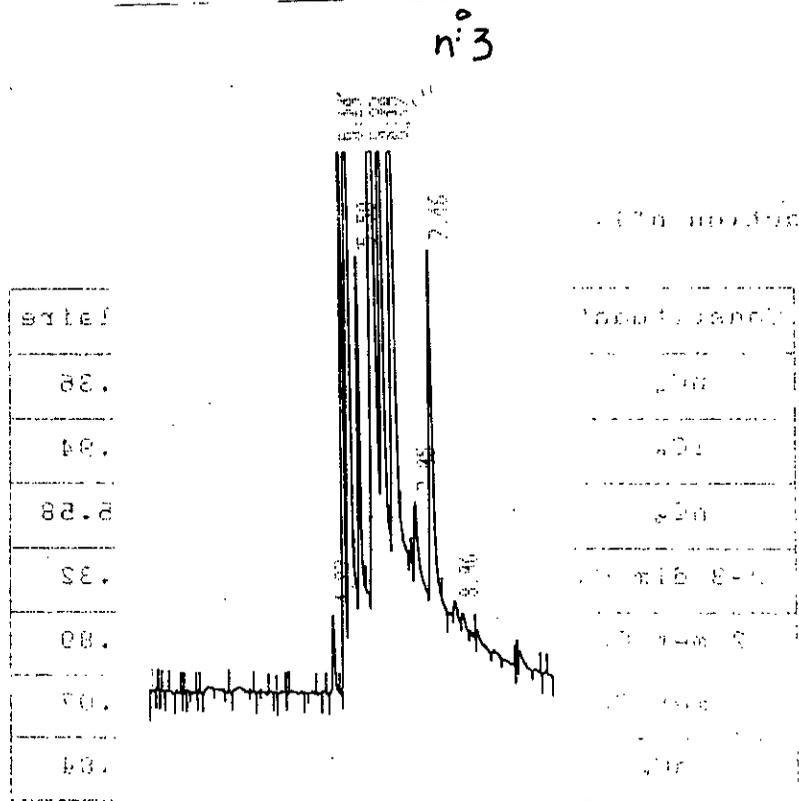


FIGURE 8. CHROMATOGRAMME DE LA FRACTION 3.

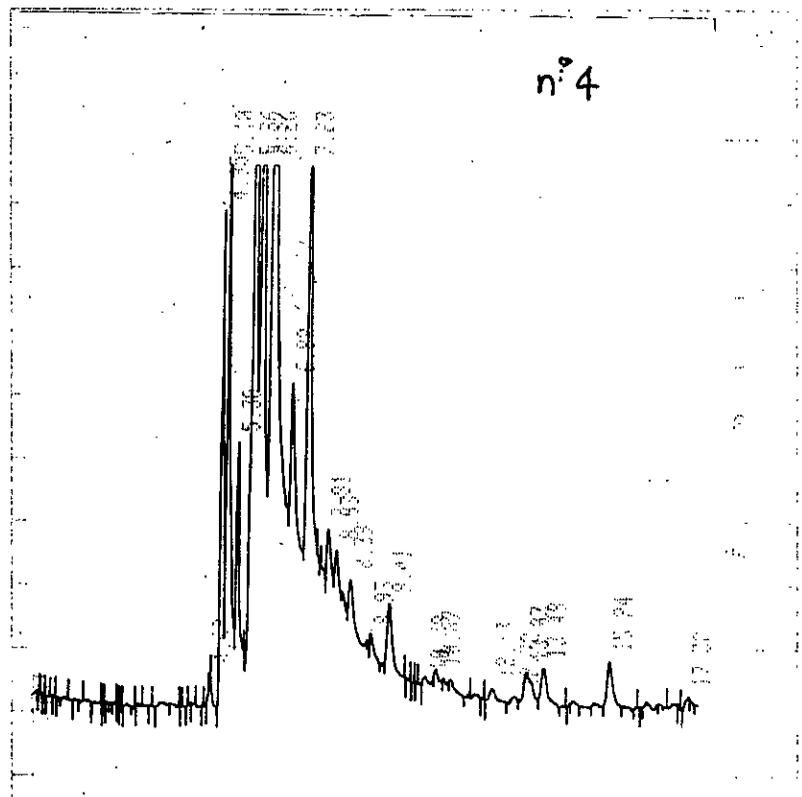


FIGURE 9. CHROMATOGRAMME DE LA FRACTION 4.

## .\* Fraction n°3:

Constituants	Tr (mn)	%massique	%molaire
nC <sub>4</sub>	4.87	0.61	0.87
iC <sub>5</sub>	5.14	9.81	10.90
nC <sub>5</sub>	5.29	28.78	31.76
2-3 dim C <sub>4</sub>	5.58	2.54	2.30
2 met C <sub>5</sub>	5.97	28.93	26.85
3 met C <sub>5</sub>	6.19	9.84	9.07
nC <sub>6</sub>	6.47	13.79	12.73
met C <sub>7</sub> C <sub>8</sub>	7.05	0.93	0.92
Benzène	7.46	4.49	4.10
cyclo C <sub>6</sub>	8.06	0.28	0.24

TABLEAU N°9- RESULTATS DE L'ANALYSE  
DE LA FRACTION N°3

## \* Fraction n°4:

Constituants	Tr (mn)	%massique	%molaire
nC <sub>4</sub>	4.69	0.020	0.021
iC <sub>5</sub>	4.95	4.13	5.01
nC <sub>5</sub>	5.10	11.30	12.46
2-3 dim C <sub>4</sub>	5.38	2.73	1.68
2 met C <sub>5</sub>	5.76	28.80	28.98
3 met C <sub>5</sub>	5.97	13.31	13.27
nC <sub>6</sub>	6.26	23.96	23.17
met C <sub>7</sub> C <sub>8</sub>	6.82	2.04	2.05
Benzène	7.23	9.30	9.10
cyclo C <sub>6</sub>	7.81	0.79	0.85
2 met C <sub>6</sub>	8.03	0.71	0.60
3 met C <sub>6</sub>	8.39	0.76	0.76

Fraction n°5

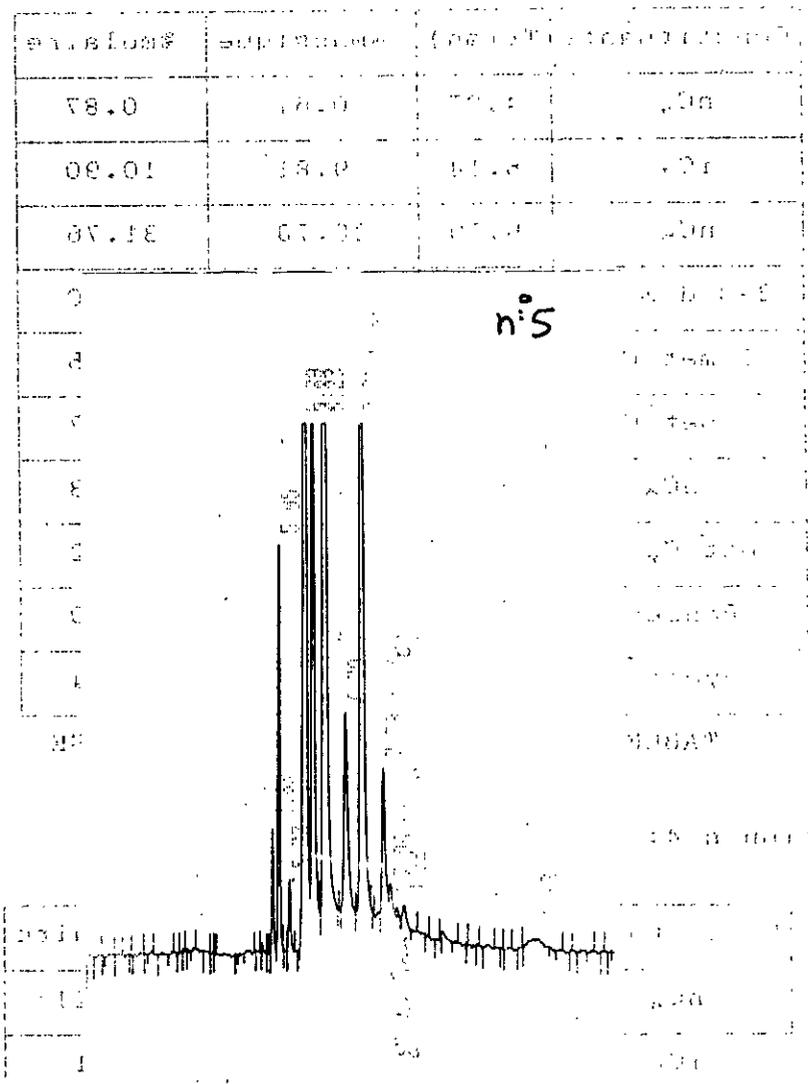


FIGURE 10. CHROMATOGRAMME DE LA FRACTION 5.

Retention Time (min)	Retention Time (min)	Retention Time (min)	Retention Time (min)
0.78	0.78	0.78	0.78
0.80	0.80	0.80	0.80
0.86	0.86	0.86	0.86
0.10	0.10	0.10	0.10
0.08	0.08	0.08	0.08
0.13	0.13	0.13	0.13
0.07	0.07	0.07	0.07
0.09	0.09	0.09	0.09
0.08	0.08	0.08	0.08
0.09	0.09	0.09	0.09
0.08	0.08	0.08	0.08

3 met C <sub>6</sub>	8.93	0.32	0.30
nC <sub>7</sub>	9.41	1.20	1.01
met C <sub>7</sub> C <sub>8</sub>	10.67	0.21	0.30
Toluène	12.13	0.42	0.50

**TABLEAU N°10- RESULTATS DE L'ANALYSE  
DE LA FRACTION N°4.**

\* Fraction n°5:

constituants	Tr(mn)	%massique	%molaire
iC <sub>6</sub>	4.89	1.00	1.20
nC <sub>6</sub>	5.05	3.48	4.00
2-3 dim C <sub>6</sub>	5.33	0.69	0.65
2 met C <sub>6</sub>	5.72	21.33	21.29
3 met C <sub>6</sub>	5.93	11.62	11.21
nC <sub>6</sub>	6.23	38.89	38.11
met C <sub>7</sub> C <sub>8</sub>	6.79	3.62	3.72
Benzene	7.21	15	15.69
cyclo C <sub>6</sub>	7.78	2.53	2.53
3 met C <sub>6</sub>	7.96	0.64	0.60
2-3 dim C <sub>6</sub>	8.32	0.46	0.30
nC <sub>7</sub>	11.83	0.74	0.70

**TABLEAU N°11- RESULTATS DE L'ANALYSE  
DE LA FRACTION N°5**



## \* Fraction n°6:

Constituants	Tr (mn)	%massique	%molaire
nC <sub>4</sub>	4.55	0.04	0.05
iC <sub>5</sub>	4.81	0.313	0.40
nC <sub>5</sub>	4.96	0.90	1.02
2-3 dim C <sub>4</sub>	5.24	0.23	0.16
2 met C <sub>5</sub>	5.62	10.48	10.52
3 met C <sub>5</sub>	5.83	7.74	7.76
nC <sub>6</sub>	6.13	52.59	52.10
met C <sub>7</sub> C <sub>6</sub>	6.66	3.94	4.05
Benzene	7.07	14.42	15.93
3-3 dim C <sub>6</sub>	7.63	4.06	3.56
2 met C <sub>6</sub>	7.80	1.77	1.48
2-3 dim C <sub>6</sub>	7.98	0.89	0.74
3 met C <sub>6</sub>	8.14	1.47	1.18
nC <sub>7</sub>	9.14	0.98	0.90
met Cyclo C <sub>6</sub>	10.33	0.18	0.15

TABLEAU N°12- RESULTATS DE L'ANALYSE  
DE LA FRACTION N°6

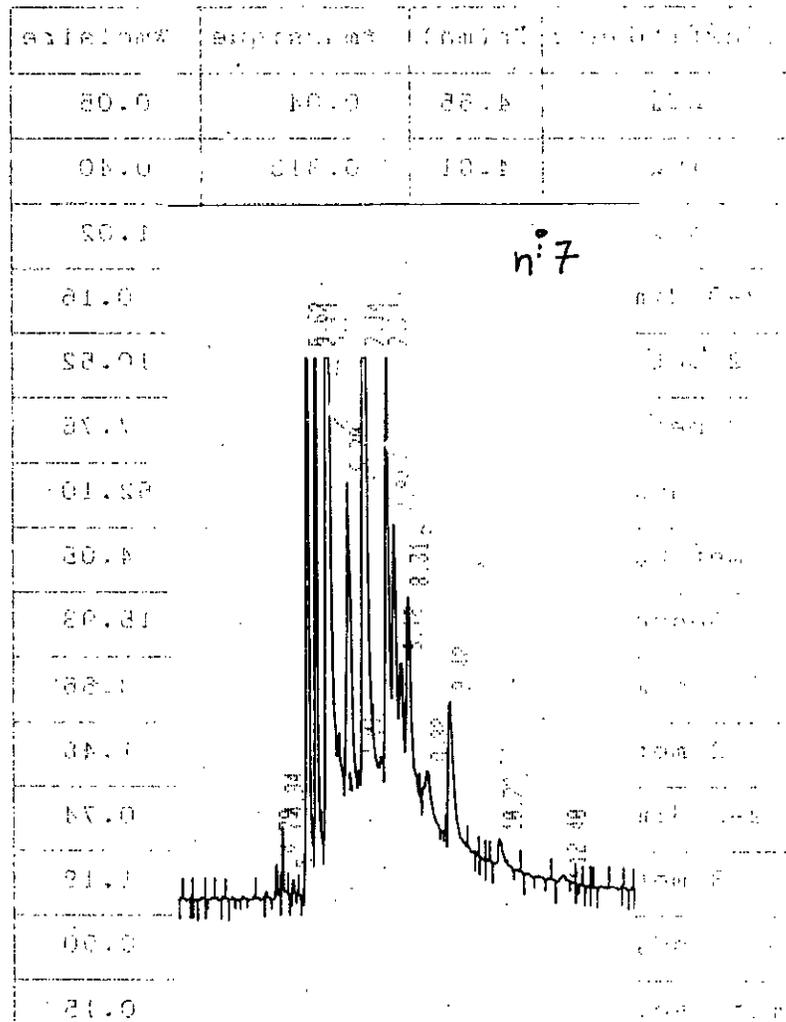


FIGURE 12. CHROMATOGRAMME DE LA FRACTION 7.

## \* Fraction n°7:

Constituants	Tr (mn)	%massique	%molaire
1C <sub>6</sub>	4.79	0.24	0.23
nC <sub>6</sub>	4.94	0.48	0.69
2-3 dim C <sub>6</sub>	5.23	0.12	0.12
2 met C <sub>6</sub>	5.62	8.05	8.49
3 met C <sub>6</sub>	5.84	6.20	0.19
nC <sub>6</sub>	6.14	36.34	38.29
met Cyclo C <sub>6</sub>	6.70	5.91	6.49
2-2 dim C <sub>6</sub>	7.01	0.05	0.05
Benzene	7.14	19.65	23.31
cyclo C <sub>6</sub>	7.74	7.05	7.66
2 met C <sub>6</sub>	7.94	4.31	4.00
2-3 dim C <sub>6</sub>	8.12	2.22	1.98
3 met C <sub>6</sub>	8.31	3.82	3.48
3 et C <sub>6</sub>	8.82	1.06	1.00
nC <sub>7</sub>	9.42	3.30	2.98
met cyclo C <sub>6</sub>	10.72	0.93	0.85
Toluene	12.40	0.27	0.19

TABLEAU N°13- RESULTATS DE L'ANALYSE  
DE LA FRACTION N°7

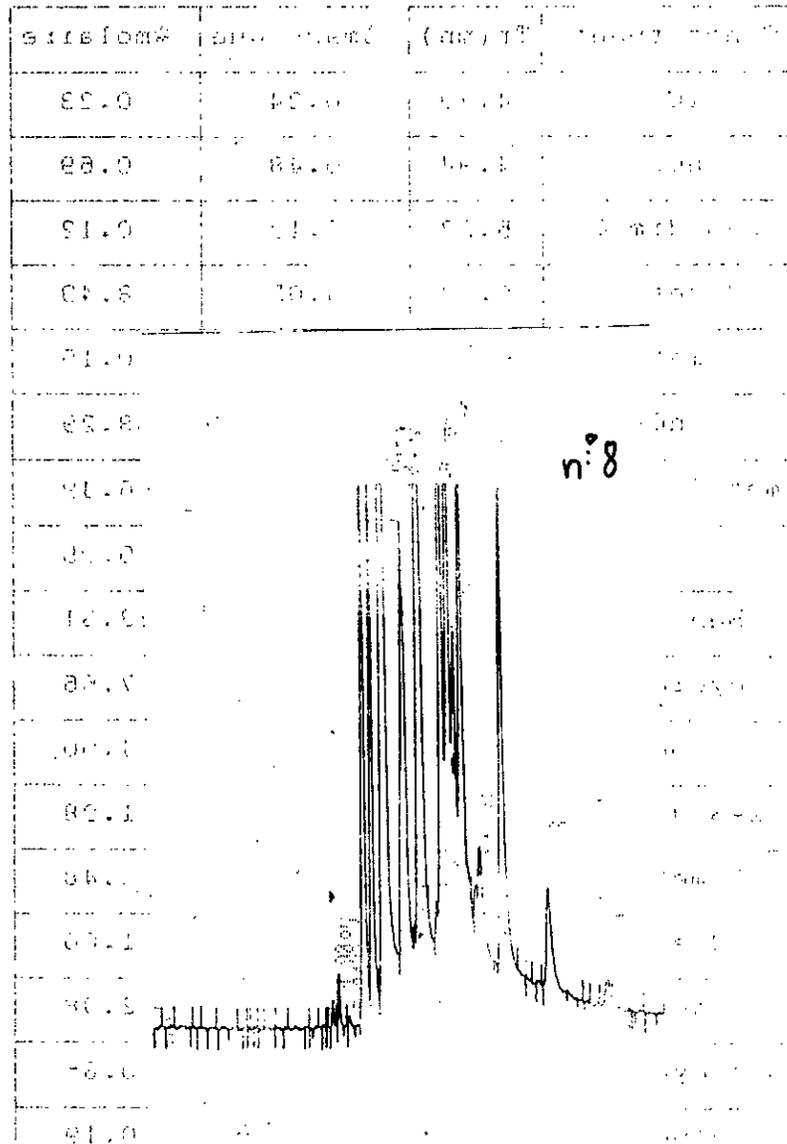


FIGURE 13. CHROMATOGRAMME DE LA FRACTION 8.

## \* Fraction n°8:

Constituants	Tr(mn)	%massique	%molaire
iC <sub>6</sub>	4.80	0.13	0.15
nC <sub>6</sub>	4.95	0.28	0.36
2-3 dim C <sub>6</sub>	5.24	0.08	0.08
2 met C <sub>6</sub>	5.62	5.40	5.50
3 met C <sub>6</sub>	5.83	4.59	4.59
nC <sub>6</sub>	6.13	34.93	35.64
met Cyclo C <sub>6</sub>	6.68	5.40	5.64
2-2 dim C <sub>6</sub>	6.98	0.04	0.03
Benzene	7.11	16.55	18.48
3-3 dim C <sub>6</sub>	7.57	0.20	0.13
cyclo C <sub>6</sub>	7.70	7.88	8.14
2 met C <sub>6</sub>	7.89	6.42	5.53
2-3 dim C <sub>6</sub>	8.05	3.02	2.63
3 met C <sub>6</sub>	8.23	5.72	5.00
3dim cycloC <sub>6</sub>	8.60	0.28	0.27
3 et C <sub>6</sub>	8.71	1.02	0.92
nC <sub>7</sub>	9.28	6.13	5.27
met cyclo C <sub>6</sub>	10.50	1.57	1.34
Toluene	12.10	0.36	0.30

TABLEAU N°14- RESULTATS DE L'ANALYSE  
DE LA FRACTION N°8

## Note:

L'analyse qualitative a été faite sur la base d'une banque de données dont dispose le centre de recherche et développement(CRD) où ont été effectuées ces analyses.

L'exploitation de ces résultats permet de représenter la répartition de chaque constituant dans les huit fractions pétrolières comme indiqué sur la figure 14. Les allures des courbes de distribution obtenues sont différentes selon qu'il s'agisse d'un hydrocarbure léger ou relativement lourd.

En effet, elles décroissent pour les premiers constituants très légers, croissent pour les derniers et présentent un maximum pour les constituants intermédiaires. Ces résultats semblent cohérents si l'on sait que les hydrocarbures se concentrent en général dans les fractions correspondant à leur températures d'ébullition.

Néanmoins, on constate que ceci n'est pas vérifié pour tous les corps, comme c'est le cas du benzène qui distille bien avant que sa température d'ébullition ne soit atteinte. On explique cela par le fait que lors de la distillation d'un mélange complexe tel que le pétrole, les hydrocarbures relativement lourds sont souvent entraînés par des plus légers lors de leur vaporisation.

A partir de cette analyse, on déduit la composition globale en paraffines, naphthènes et aromatiques des fractions pétrolières du pétrole brut HRS 162 (tableau.15).

FP	1	2	3	4	5	6	7	8
XP	100.0	98.6	94.6	87.2	78.1	79.9	61.5	65.8
XN	0.0	0.3	1.2	3.2	6.3	4.2	15.0	15.4
XA	0.0	1.1	4.1	9.6	15.7	15.9	23.2	18.8

**TABLEAU N°15- COMPOSITION GLOBALE DES FRACTIONS  
PETROLIERES LEGERES**

#### 4-2- Calcul de quelques propriétés physiques :

L'analyse des fractions pétrolières légères par chromatographie en phase gazeuse nous permet de calculer leurs principales propriétés physiques en supposant qu'elles sont

## Distribution de quelques hydrocarbures dans les fractions pétrolières légères

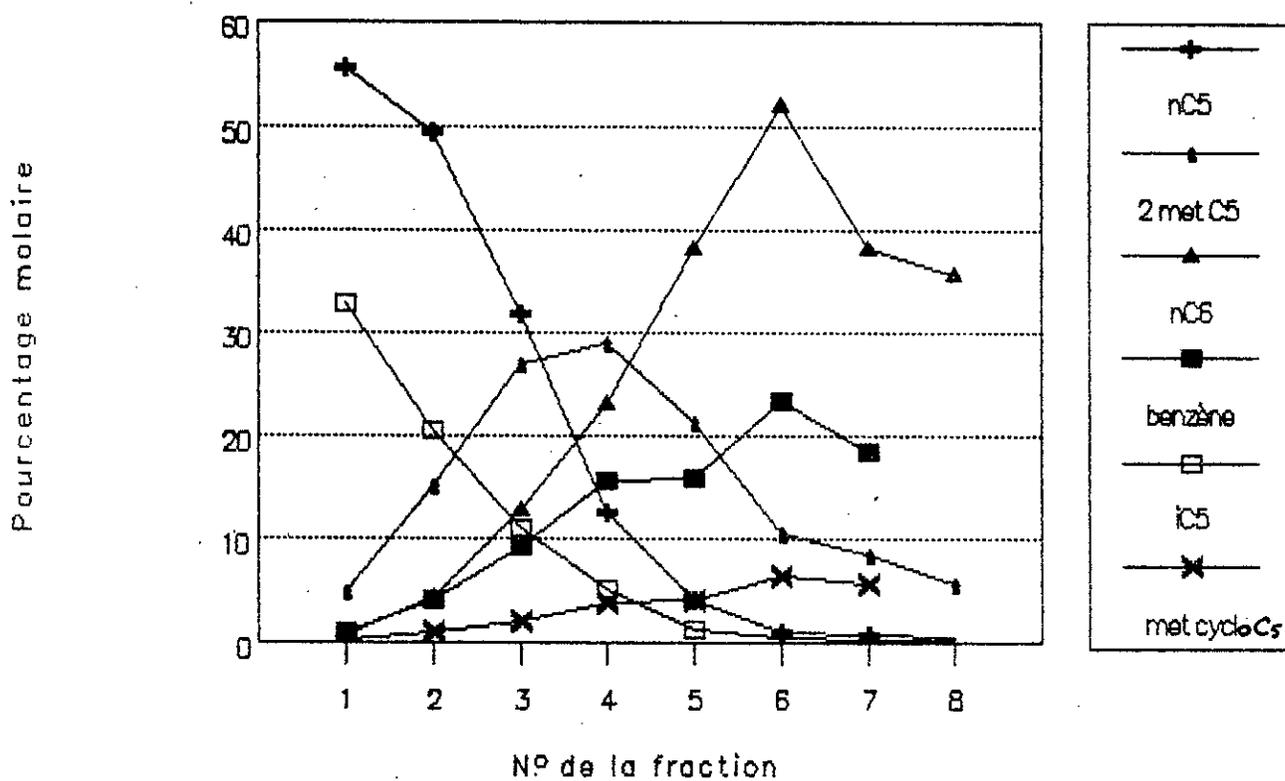


FIGURE 14

additives. Ces propriétés sont ensuite comparées à celles obtenues par des méthodes de calcul ou graphiques.

Les résultats de ces calculs sont portés dans le tableau 16.

Pptes	FP	1	2	3	4	5	6	7	8
Teb (°c)	CPG	34.20	41.9	49.4	62.1	67.5	70.9	75.0	76.6
	Tmav	36.3	45	5	62	66	70	74	78
	écart %	6.0	7.0	11	0.2	2.3	1.0	1.4	1.8
n	CPG	1.3567	1.3614	1.3702	1.3841	1.3952	1.3970	1.4273	1.4058
	Exp	1.3553	1.3637	1.3731	1.3812	1.3909	1.3958	1.3998	1.4015
	écart %	0.1	0.2	0.2	0.2	0.3	0.6	0.2	0.3
d	CPG	0.625	0.636	0.650	0.678	0.698	0.699	0.738	0.722
	Nomog	0.631	0.639	0.654	0.675	0.695	0.694	0.723	0.717
	écart %	1.0	0.5	0.6	0.4	0.4	0.7	2.1	0.7
M (g)	CPG	72.7	75.8	78.8	83.2	84.1	85.6	86.7	87.1
	Abaque	-	76.0	80.0	84.0	85.0	86.0	87.0	88.0
	écart %	1.8	3.7	1.5	1.0	1.0	0.5	0.3	1.0
TS	CPG	16.1	16.6	17.4	18.8	20.0	20.2	22.0	21.4
	Corrél	15.8	15.8	17.6	18.3	20.8	20.7	22.8	22.4
	écart %	2.0	2.0	1.1	2.7	4.0	2.5	3.6	4.6
V <sub>M</sub> ml/ mole	CPG	116.4	119.4	121.6	124.2	122.5	124.5	121.2	123.0
	Nomog	116.5	120.2	123.4	124.8	123.3	125.6	121.3	124.8
	écart %	0.1	0.7	1.5	0.5	0.6	0.9	0.1	1.5
H <sub>v</sub> Kcal/ mole	CPG	6.1	6.3	6.4	6.7	6.9	6.9	7.1	7.1
	Nomog	6.1	6.3	6.5	6.8	7.0	7.0	7.2	7.2
	écart %	0.0	0.0	2.0	1.5	1.4	1.4	1.4	1.4
P <sub>c</sub> (atm)	CPG	33.2	32.6	32.4	32.5	33.5	33.0	35.6	34.2
	Nomog	32.5	32.1	32.1	32.5	33.7	33.1	35.1	34.2
	écart %	2.2	1.6	0.9	0.0	0.6	0.3	1.4	0.0
	CPG	194.4	203.8	213.9	243.5	238.9	247.9	258.6	255.5

$T_c$ (°C)	Nomog	202.1	210.9	221.6	234.2	242.6	245.2	256.4	256.9
	écart %	4.0	3.5	3.6	4.0	1.5	1.1	0.9	0.5
$V_c$ (1/ mole)	CPG	0.31	0.32	0.33	0.35	0.35	0.35	0.34	0.35
	Nomog	0.31	0.32	0.33	0.35	0.34	0.35	0.34	0.35
	écart %	0	0	0	3	0	0	0	0
$T_v$ (atm) à 100°F	abaque 1	1.0	0.85	0.55	0.40	0.35	0.33	0.28	0.26
	abaque 2	1.0	0.80	0.55	0.40	0.35	0.30	0.27	0.26
	écart %	0	6.3	0	0	0	10.0	4	0
	abaque 3	1.0	0.8	0.60	0.40	0.36	0.33	0.30	0.26
	écart %	0	6.3	9.0	0	3.0	0	7.1	0
Kuop		12.04	12.10	12.12	12.12	12.13	12.14	12.13	12.18

**TABEAU N°16- CALCUL DES PROPRIETES PHYSIQUES DES FRACTIONS  
PETROLIERES LEGERES.**

**Notes:**

-La tension superficielle a été déterminée par la corrélation de MACLEOD-SUGDEN .

-La tension de vapeur a été lues sur les abaques de Cox chart 1,2 et 3.(figures 33,34,35 de la partie théorique)

**Commentaires:**

Les méthodes de calcul utilisées donnent des résultats assez proches, présentant des écarts acceptables, à l'exception de la tension de vapeur qui donne des écarts atteignant les 10% .

L'évolution des principales propriétés des fractions pétrolières légères issues de la distillation du pétrole brut de Hassi-R'mel HRS162, est représentée sur la figure 15.

On constate que toutes les propriétés augmentent régulièrement de la première à la sixième fraction , puis on observe un comportement différent selon la propriété. En effet, l'indice de réfraction et la densité continuent à croître contrairement au kuop qui chute brusquement. Ces comportements sont inversés à partir de la septième fraction.Ceci peut être expliqué en analysant les résultats de la composition de ces fractions donnés par CPG.On remarque en effet une élévation assez

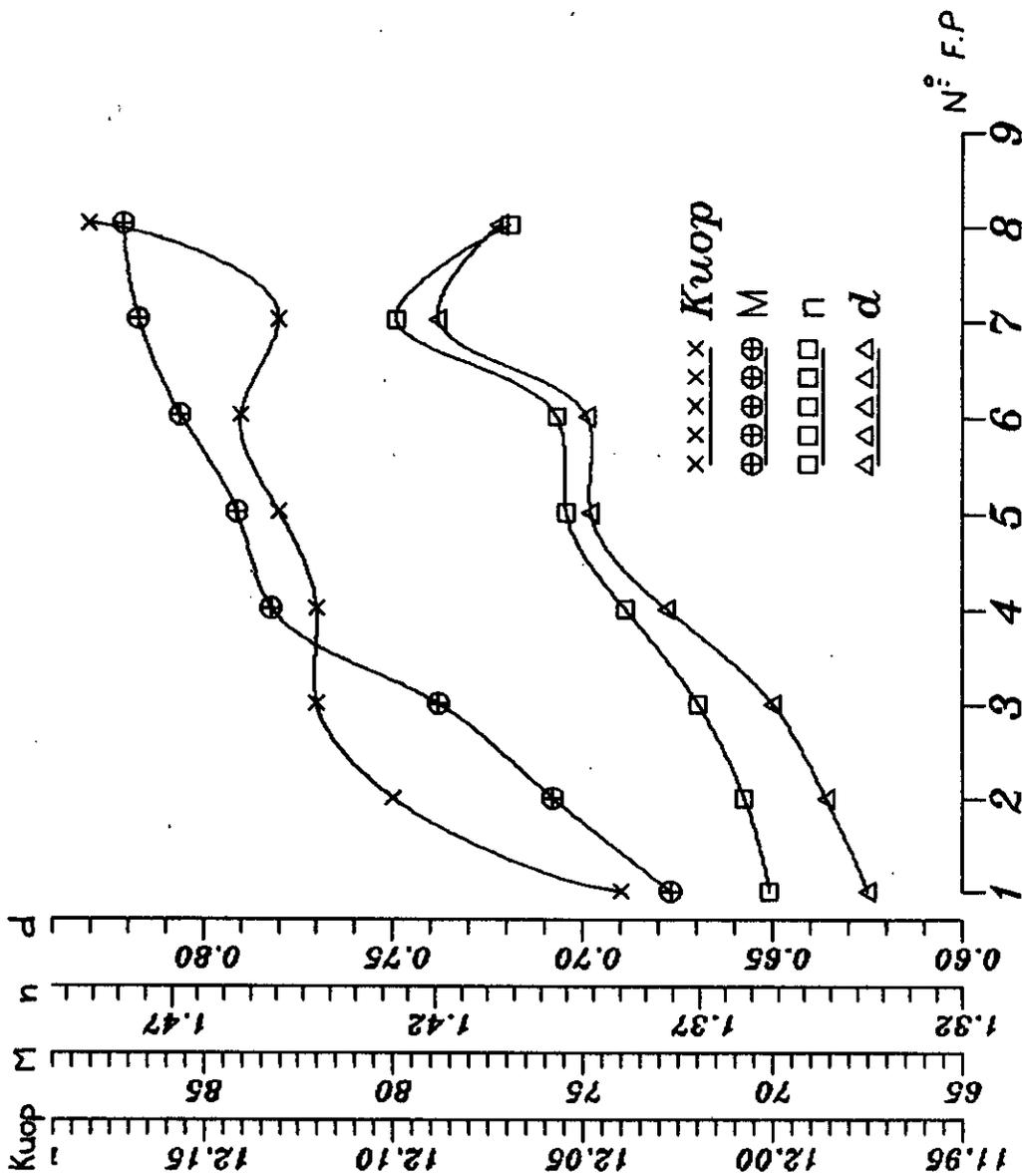


FIGURE 15 .EVOLUTION DES PRINCIPALES PROPRIETES  
DES FRACTIONS PETROLIERES LEGERES

importante de la composition en hydrocarbures naphthéniques et aromatiques au dépend des hydrocarbures paraffiniques de la sixième à la septième fraction, puis la réaugmentation de la composition globale en hydrocarbures paraffiniques de la septième à la huitième fraction. Notons cependant que ceci n'est valable que dans le cas de fractions étroites, pour lesquelles un faible changement dans la composition influe d'une manière assez importante sur les propriétés moyennes des fractions pétrolières.

### 5- Etude des propriétés physiques des fractions pétrolières moyennes et lourdes:

#### 5-1- Partie expérimentale:

##### 5-1-1- Détermination de quelques propriétés physiques par des essais normalisés:

Parmi les fractions pétrolières obtenues par distillation du brut HRS162, nous en avons retenu 13, des moyennes et des lourdes, sur lesquelles nous avons effectué quelques essais afin d'accéder aux propriétés les plus importantes.

Le tableau 17 regroupe les résultats de ces analyses.

FP	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	PA (°C)	à 100 °F	Tcong(°C)	TS(dyne/cm)	Kuop
9	0.7130	1.4058	-	-	-	-	12.01
15	0.7243	1.4106	-	-	-	-	12.09
20	0.7328	1.4150	-	-	-	-	12.15
25	0.7493	1.4239	-	-	-	-	12.09
30	0.7629	1.4311	84	-	-73	27.3	12.06
35	0.7716	1.4354	85	-	-69	28.1	12.10
41	0.7830	1.4412	85	-	-50	28.1	12.13
42	0.7923	1.4453	88	1.54	-44	28.8	12.04
46	0.8069	1.4533	95	2.31	-28	30.4	12.13

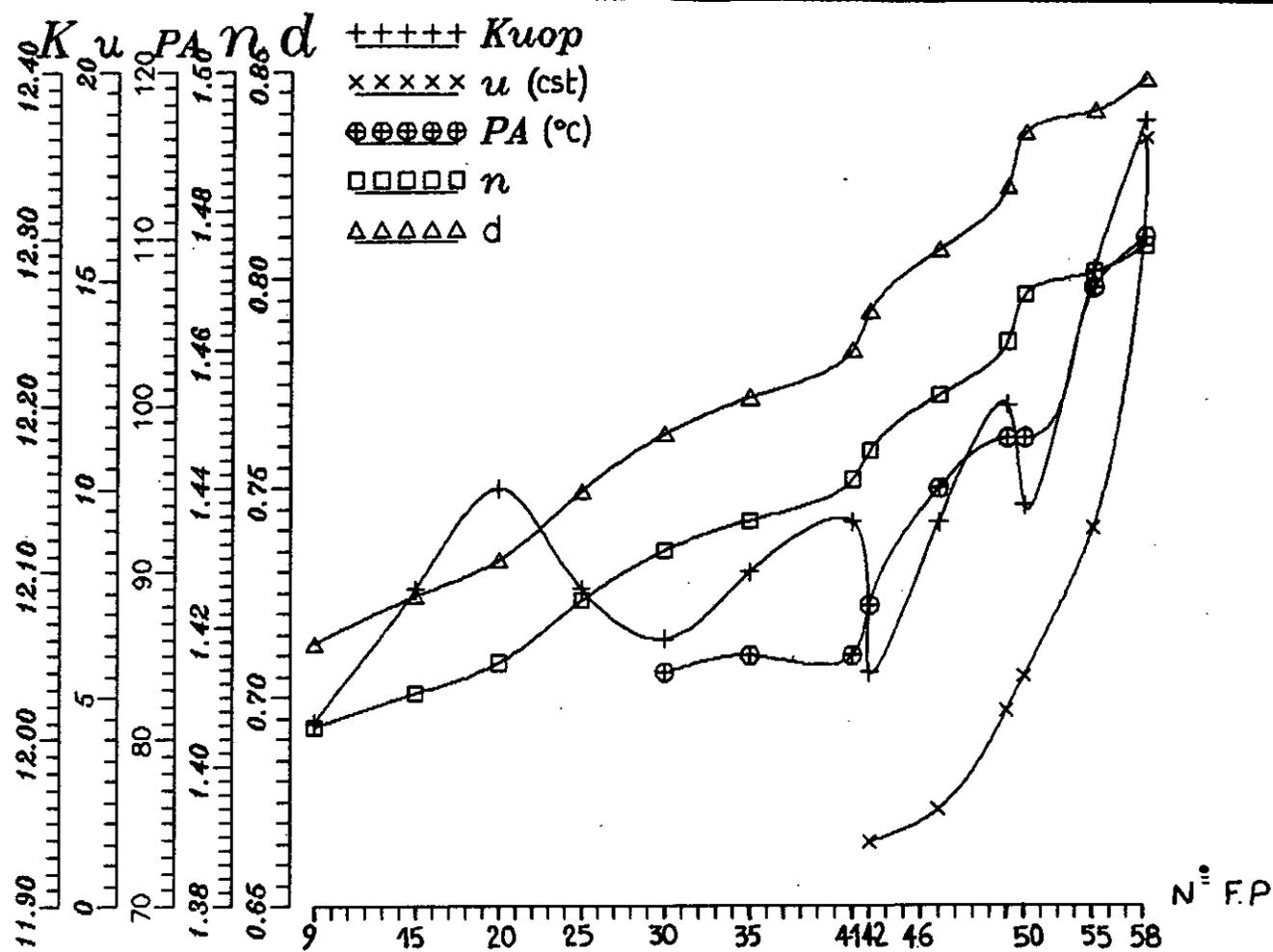


FIGURE 16 \_EVOLUTION DES PRINCIPALES PROPRIETES  
 DES FRACTIONS PETROLIERES MOYENNES  
 ET LOURDES .

50	0.8222	1.4610	98	4.69	-20	30.2	12.20
51	0.8353	1.4678	98	5.51	-17	30.0	12.14
55	0.8404	1.4710	107	9.06	06	30.3	12.28
58	0.8479	1.4748	110	18.38	12	26.1	12.37

**TABEAU N°17- PROPRIETES PHYSIQUES DE QUELQUES FRACTIONS PETROLIERES**

**Note:**

Les propriétés non mesurées sont dues essentiellement à un manque de produits.

**Commentaires:**

L'examen de la figure 16, montre que d'une manière générale, les propriétés augmentent avec la température d'ébullition. Le passage des fractions moyennes aux lourdes fait que la densité et l'indice de réfraction augmentent. L'élévation brusque de la viscosité entre la 55<sup>e</sup> et la 58<sup>e</sup> fraction dénote une forte proportion en hydrocarbures à longue chaîne paraffinique. Ceci concorde bien avec les valeurs élevées des points d'aniline et de congélation. Quant à l'évolution irrégulière du Kuop, on peut expliquer les valeurs relativement élevées qu'elle présente par la présence d'hydrocarbures paraffiniques ou cycliques substitués à de longues chaînes paraffiniques dont le caractère prédomine.

**5-1-2- Analyse des fractions par chromatographie en phase gazeuse:**

Le but de ces analyses de chromatographie est de tenter de retrouver expérimentalement la composition des fractions pétrolières moyennes et lourdes. L'appareil utilisé est un 7030 A Gas chromatograph (Hewlett Packard) et les conditions opératoires adoptées sont les suivantes:

- Température du four : 170°C
- Température de la chambre d'injection : 250°C
- colonne:

Type : capillaire

Phase stationnaire : Silicone DB-5

Epaisseur du film : 0.25  $\mu$ m

dimensions : 30 m X 0.243 mm

- détecteur :

Type : à ionisation de flamme

Température : 350°C

- Gaz vecteur : azote

- Volume injecté : 0.1  $\mu$ l

Nous avons obtenu pour chaque fraction injectée un chromatogramme présentant une multitude de pics, souvent mal résolus étant donnée la complexité du mélange.

En utilisant la méthode des indices de Kovats, nous avons tenté de donner un nom aux principaux pics présents.

L'analyse qualitative a donc consisté dans un premier temps à injecter chaque fraction dans des conditions opératoires que nous avons estimé convenables après quelques essais, et ensuite à injecter des mélanges de n-alcanes dans les mêmes conditions. Nous avons procédé alors à la mesure des distances de rétention des pics les plus importants et la détermination des températures de rétention par la méthode de Kovats, en établissant une courbe reliant le logarithme des temps de rétention de chaque alcane injecté à sa température d'ébullition.

Ainsi, disposant des tables de l'API project 44, nous avons tenté d'attribuer à chaque pic un hydrocarbure dont la température d'ébullition lue sur les courbes précédentes, et ceci en admettant certaines fois des écarts qui peuvent atteindre 3°C, notamment pour les non paraffines.

L'analyse qualitative étant assez longue et difficile, nous n'avons pu identifier avec certitude que les normales paraffines présentes dans les fractions pétrolières. L'identification du reste des hydrocarbures, soit les paraffines ramifiées, les naphènes et les aromatiques n'a été quant à elle que très approximative, malgré différents essais. En effet, des courbes de Kovats correspondants à chaque type d'hydrocarbures auraient données des résultats plus en rapport

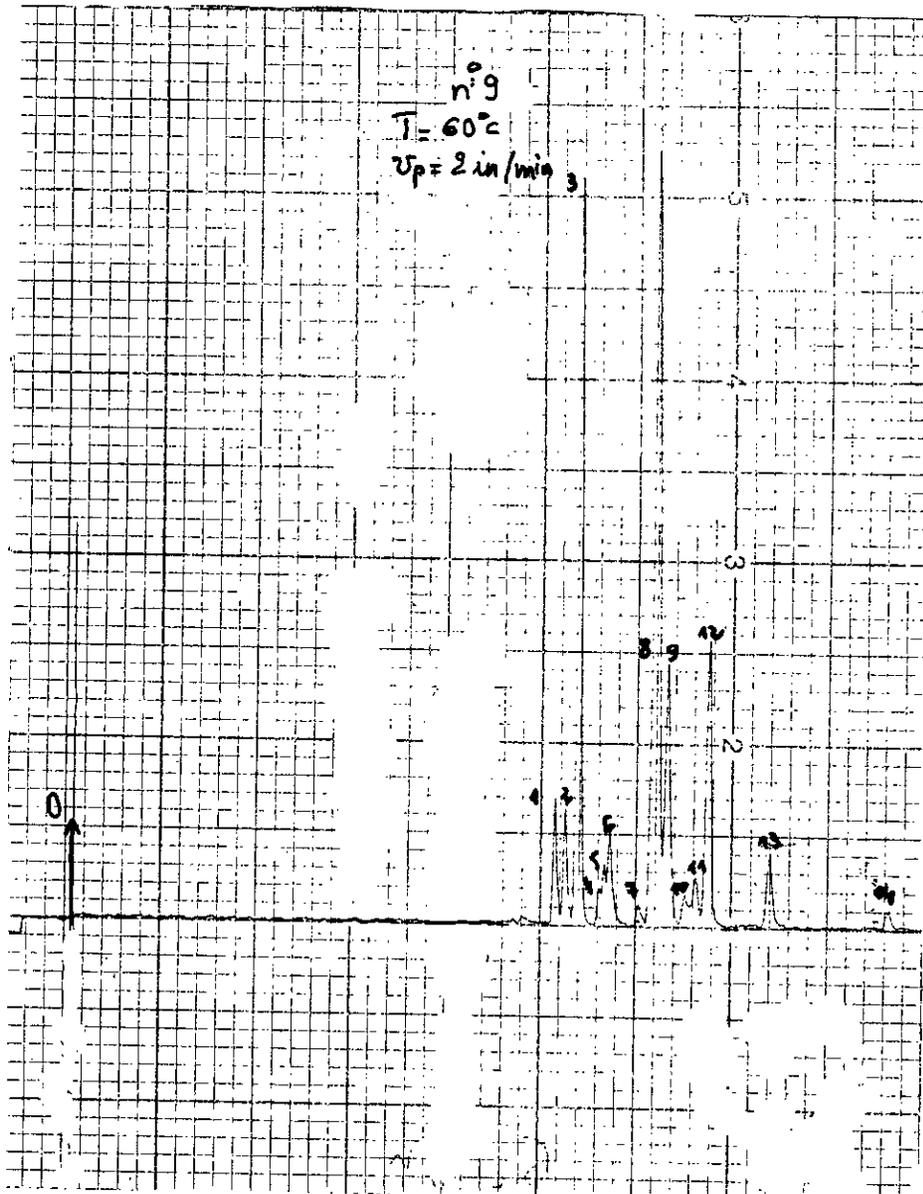


FIGURE 17. CHROMATOGRAMME DE LA FRACTION 9.

avec les hydrocarbures recherchés. D'autre part, nous avons constaté un effet de glissement ou d'entraînement des hydrocarbures relativement lourds dans les parties légères (cas du benzène), ce qui complique encore plus l'identification puisque le corps attendu à sa température d'ébullition sort en fait plus tôt. On a alors essayé de fixer un décalage de température, cependant ce décalage n'est pas constant.

Il est à signaler de plus, que cette analyse aurait donné des résultats plus rigoureux si des courbes de VAN DEEMTER aient été faites pour chaque fraction injectée, afin d'en déduire les conditions opératoires optimales. L'utilisation de plusieurs colonnes permettraient de confirmer la présence d'un hydrocarbure soupçonné.

Enfin, une analyse faite par couplage GC/MS avec plusieurs colonnes aux conditions optimales, est seule garante de la validité des résultats de cette analyse.

Les résultats détaillés de l'analyse de quatre fractions pétrolières sont donnés dans les tableaux 18, 19, 20 et 21.

\* Fraction n°9:

N°pic	Tr (s)	Teb (°C)	Constituant	% poids
1	75.83	54	2 méthyle C <sub>6</sub>	5.7
2	77.72	60	3 méthyle C <sub>6</sub>	4.0
3	80.08	68.7	Hexane	26.6
4	83.15	74	mét cyclo C <sub>6</sub>	1.34
5	83.86	75	Benzène	2.19
6	84.80	76	Cyclo C <sub>6</sub>	3.25
7	89.53	85	2 méthyle C <sub>6</sub>	0.81
8	92.13	87	2,3-dimét C <sub>6</sub>	28.3
9	94.02	90	3 méthyle C <sub>6</sub>	9.75
10	96.61	93	trans 3, dimét. cyclo C <sub>7</sub>	1.12
11	98.27	95	3 éthyle C <sub>6</sub>	1.80

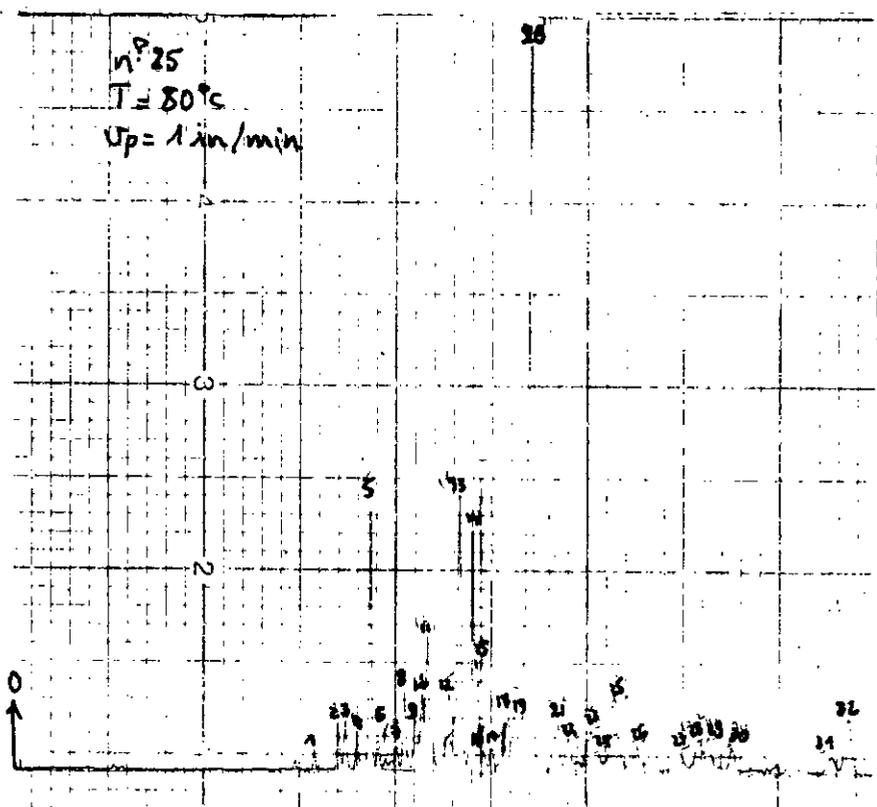


FIGURE 18. CHROMATOGRAMME DE LA FRACTION 25

12	100.63	98	Héptane	11.4
13	109.84	105.5	méet cyclo C <sub>6</sub>	2.8
14	128.74	115.2	Toluène	0.80
Total	-	-	-	100

TABLEAU N° 18- RESULTATS DE L'ANALYSE  
DE LA FRACTION N°9

\* fraction n°25:

N°pic	Tr(s)	Teb(°C)	Constituant	% poids
1	94.49	109	2,2,3trimétC <sub>6</sub>	0.67
2	101.81	118	1cis3.dimet.cycloC <sub>6</sub>	1.45
3	103.94	121	3 éthyle C <sub>6</sub>	1.57
4	107.72	124	1trans3.dimet.cycloC <sub>6</sub>	12.04
5	112.2	127	Octane	8.31
6	114.09	128.5	2,2,4trimétC <sub>6</sub>	1.08
7	120.47	133.1	2,3,3trimétC <sub>6</sub>	0.72
8	122.83	134.5	2,2-dimét C <sub>7</sub>	2.60
9	125.43	136	2-mét 4-ét C <sub>6</sub>	1.57
10	128.03	137.2	4,4-dimét C <sub>7</sub>	2.41
11	129.92	138.4	p.xylène	4.21
12	136.54	141.5	tert.butylcycloC <sub>6</sub>	2.41
13	139.61	143	3 méthyle C <sub>6</sub>	8.67
14	144.09	145	isopropyl-bz	7.59
15	145.27	145.5	isopropylcycloC <sub>6</sub>	3.49
16	150	147	2,2-dimét4ét.C <sub>6</sub>	0.75
17	154.72	149	1cis3.diet.cycloC <sub>6</sub>	1.93
18	156.61	150	1trans3.diet.cycloC <sub>6</sub>	1.69
19	162.52	151	Nonane	23
20	170.88	154	2,2,4,4.tetramet.C <sub>6</sub>	1.57
21	173.86	155.5	2,4-dimét C <sub>6</sub>	1.08

22	181.18	157.5	4n propyl C <sub>7</sub>	1.25
23	183.78	158.2	3-mét 5 ét C <sub>7</sub>	0.72
24	188.51	159.5	n propyl bz	2.41
25	195.59	161	3,4,4-trim C <sub>7</sub>	0.84
26	208.35	164	1,3,5-trim bz	0.72
27	214.96	165.8	4-méthyl C <sub>9</sub>	1.04
28	217.56	166.1	3-éthyl C <sub>9</sub>	1.08
29	225.12	167.8	3-méthyl C <sub>9</sub>	0.72
30	255.35	173	3,5,5-trim C <sub>9</sub>	0.6
31	260.79	174	Décane	1.81

**TABLEAU N°19- RESULTATS DE L'ANALYSE  
DE LA FRACTION N° 25**

1.28	1.28	1.28	1.28
0.73	0.73	0.73	0.73
1.41	1.41	1.41	1.41
0.84	0.84	0.84	0.84
0.73	0.73	0.73	0.73
1.04	1.04	1.04	1.04
1.08	1.08	1.08	1.08
0.73	0.73	0.73	0.73



FIGURE 19. CHROMATOGRAMME DE LA FRACTION 46.

## \* Fraction n°46:

N°pic	Tr(s)	Teb(°C)	Constituant	% poids
1	354.33	235	Tridécane	5.35
2	439.37	243.5	cyclo C <sub>12</sub>	1.78
3	467.72	245.5	octylcyclo C <sub>8</sub>	
4	481.89	246.8	2,3-dimét C <sub>12</sub>	3.57
5	496.06	247.5	héptylcycloC <sub>6</sub>	2.97
6	512.59	248.5	héptyl bz	5.35
7	583.46	253	tétradécane	21.98
8	592.93	254	2,2-dimét C <sub>15</sub>	5.94
9	614.17	255	decylcyclohexyl C <sub>4</sub>	
10	654.33	256.5	phénylbz	4.76
13	663.78	257	2,2-dimét C <sub>13</sub>	2.08
14	680.31	258	cyclo C <sub>13</sub>	2.08
15	737.01	260.5	2,2-dimét.biphenyl	
16	762.99	261.5	1. et. naphthalène	5.94
17	796.06	262.5	2. et. naphthalène	9.21
18	819.68	263.5	nonylcyclo C <sub>8</sub>	2.08
19	864.57	264.5	pentadécane	6.14
Total	-	-	-	100

TABLEAU N° 20- RESULTATS DE L'ANALYSE  
DE LA FRACTION N°46

## \* Fraction n°55:

N°pic	Tr(s)	Teb(°C)	Constituant	% poids
1	172.9	312	octadécane	2.03
2	188.98	319	2,2-dimét C <sub>17</sub>	1.45
3	196.54	323	2n hexyl naphthalène	1.74
4	211.65	329	nonadécane	10.90

n°55  
T = 220°C  
v<sub>p</sub> = 0,25 in/min

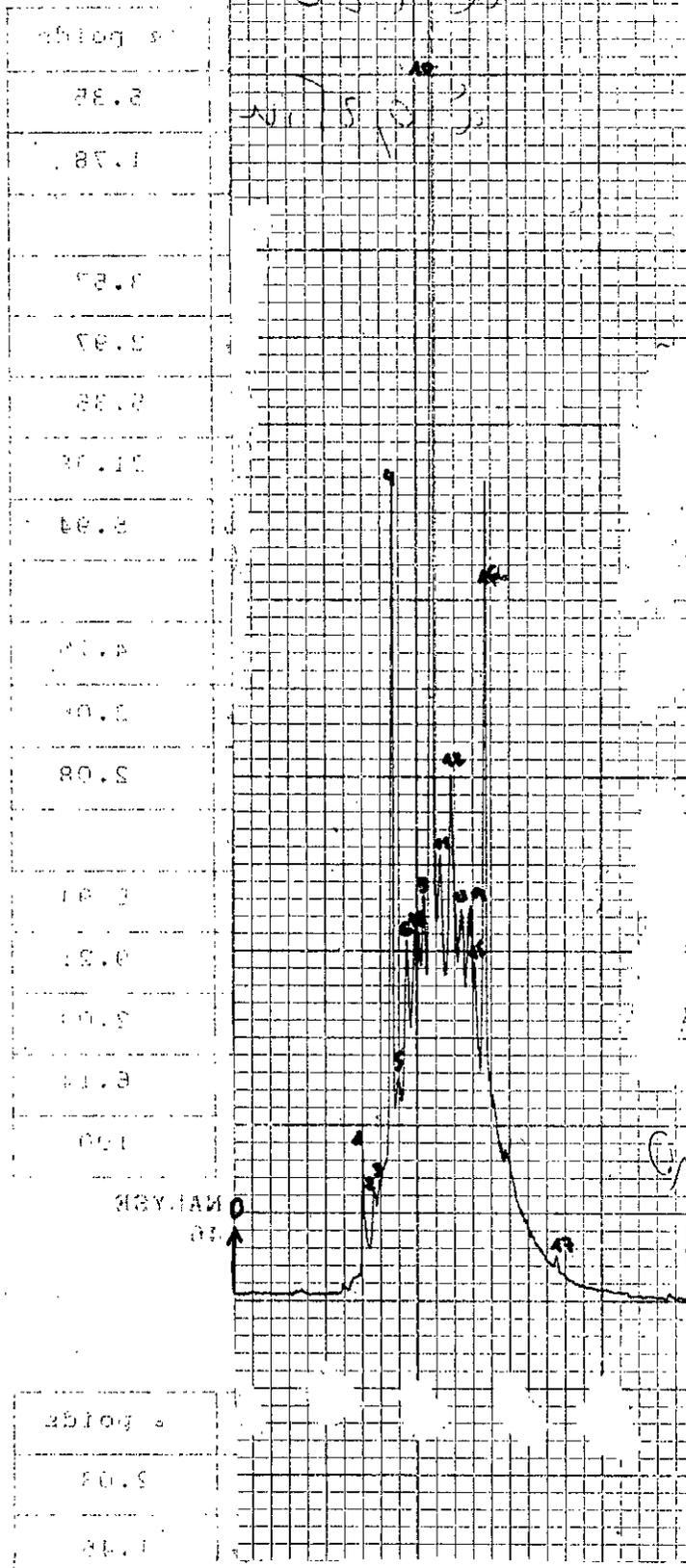


FIGURE 20. CHROMATOGRAMME DE LA FRACTION 55.

5	219.21	331	dodecylcyclo C <sub>6</sub>	2.94
6	225.83	333	2,2-dimét C <sub>18</sub>	4.82
7	236.22	337	1,1. diphenyl C <sub>7</sub>	5.01
8	240.94	338	2-méthyl C <sub>19</sub>	4.92
9	248.5	340	cyclo C <sub>19</sub>	5.40
10	264.57	344	Eicosane	21.22
11	276.85	346	tridecylcyclo C <sub>6</sub>	5.98
12	284.41	348	cycloeicosane	7.04
13	304.25	352	3.met phenanthrène	5.21
14	316.53	354	1. n octyl naphthalène	5.30
15	321.26	355	n pentadecylcyclo C <sub>6</sub>	4.53
16	335.4	357	Dodécane	10.90
17	425.2	369	Docosane	0.61
Total	-	-	-	100

TABLEAU N°21- RESULTATS DE L'ANALYSE  
DE LA FRACTION N°55

5-2- Calcul de quelques propriétés physiques:

a) Calcul de la composition:

On se propose d'utiliser plusieurs méthodes de calcul de la composition des fractions pétrolières moyennes et lourdes afin de comparer les résultats obtenus avec ceux de la CPG.

Les corrélations utilisées sont: n.d.M, n.d.PA, corrélation de RIAZI-DAUBERT 1 et la corrélation de EL HADI-CHITOUR. Les résultats sont donnés dans le tableau N°22.

Methode	FP	9	15	20	25	30	35	41	42	46	50	51	55	58
CPG	X <sub>p</sub>	88.5	77.2	73	62.1	71.8	73.8	61.0	54.3	48.4	48.9	51.5	56.9	-
	X <sub>n</sub>	8.5	18.7	21.5	23	13.5	8.8	7.0	6.0	20.2	26.2	29.2	25.9	-
	X <sub>m</sub>	3	4.1	5.5	14.9	14.7	17.4	3.2	39.7	31.4	24.9	19.3	17.2	-
n.d.PA	X <sub>p</sub>	-	-	-	-	79.3	79.2	78.1	79.2	83.5	79.8	83.0	89.9	91.5
	X <sub>n</sub>	-	-	-	-	12.8	12.9	13.3	13.3	9.8	13.6	9.4	4.5	3.5
	X <sub>m</sub>	-	-	-	-	7.9	7.9	8.6	7.5	6.7	6.6	7.6	5.6	5.0
n.d.M	X <sub>p</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	75.8	73.6	67.1	71.7	71.9
	X <sub>n</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	12.8	14.9	19.3	15.2	15.8
	X <sub>m</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	11.4	11.5	13.6	13.1	12.3
RIAZI DAUBERT 1	X <sub>p</sub>	-	-	-	-	-	-	-	46.6	48.6	56.0	53.4	55.1	58.1
	X <sub>n</sub>	-	-	-	-	-	-	-	34.7	31.0	16.1	17.9	15.6	13.5
	X <sub>m</sub>	-	-	-	-	-	-	-	8.7	20.4	27.9	28.7	29.3	28.4
EL HADI- CHITOUR	X <sub>p</sub>	66.6	60.5	59.2	55.8	50.2	49.5	54.5	47.9	48.4	82.6	86.4	-	-
	X <sub>n</sub>	27.4	27.6	26.7	28.2	30.3	29.7	26.8	30.2	26.9	12.6	11.4	-	-
	X <sub>m</sub>	9.0	11.9	14.1	16.0	19.5	20.8	18.7	21.9	24.7	5.8	3.2	-	-

TABLEAU N°22- CALCUL DE LA COMPOSITION PAR DIFFERENTES METHODES DE CALCUL

**Commentaires:**

L'approche de la composition des fractions pétrolières moyennes et lourdes par différentes méthodes de calcul et par CPG donne des résultats variables selon la méthode et pour chaque fraction pétrolière. En effet, si l'on compare la composition de la 46<sup>e</sup> fraction calculée par la corrélation de RIAZI-DAUBERT à celle calculée par la corrélation de EL HADI-CHITOUR, on remarque que les résultats sont proches, contrairement aux méthodes n.d.M et n.d.PA qui donnent des valeurs très éloignées. Le phénomène inverse peut cependant être observé pour d'autres fractions.

On note cependant que le pourcentage en paraffines est toujours prédominant, conférant ainsi au pétrole brut de Hassi-R'mel HRS162 une nature paraffinique.

Sur la base de ces résultats, il nous est impossible de trancher pour telle ou telle méthode étant donné que l'analyse par chromatographie en phase gazeuse n'est pas garante de la validité des résultats obtenus. Néanmoins, ces corrélations demeurent un outil préliminaire pour l'analyse globale d'un produit pétrolier.

b) Calcul des propriétés physiques par différentes méthodes:

Moyennant différentes méthodes, on arrive à approcher les propriétés physiques moyennes des fractions pétrolières moyennes et lourdes.

\* La masse molaire:

FP	Diag Kuop	Corr de HUANG	Ecart	Corr de HERSH	Ecart	Corr de GAOUER	Ecart	Nomogrammes			
								CPG	Ecart	ndPA	Ecart
9	93	92.3	0.7	94.0	1.1	90	3	91.7	1.4	-	-
15	106	105.4	0.6	104.2	1.7	111	4.7	-	-	-	-
20	118	116.6	1.2	113.5	4.0	112	5.0	-	-	-	-
25	129	172.2	1.4	122.8	5.0	125	3.2	118.9	8.5	-	-
30	139	138.7	0.2	133.2	4.4	135	3.0	-	-	133.5	4.1
35	151	151.4	0.2	145.0	4.0	149	1.3	-	-	148	2.0
41	168	167.1	0.6	160.4	4.7	165	1.8	-	-	162.9	3.1
42	169	170.6	1.0	163.9	3.1	169	0.0	-	-	168.7	0.2
46	200	198.0	1.0	193.6	3.3	200	0.0	193.5	3.4	197.4	1.3
50	233	228.5	2.0	229.7	1.4	232	0.4	-	-	-	-
51	241	234.6	2.7	238.0	1.3	241	0.0	-	-	-	-
55	285	268.7	6.1	284.2	0.3	286	0.4	-	-	-	-
58	329	295.4	11.4	324.0	1.5	320	1.8	-	-	-	-

TABLEAU N°23- CALCULS DE LA MASSE MOLAIRE DES FRACTIONS PETROLIERES

- Les écarts sont calculés par rapport aux valeurs données par le diagramme Kuop.

L'utilisation de différentes méthodes de calcul pour estimer la masse molaire des fractions moyennes et lourdes, donne des valeurs présentant des écarts acceptables ne dépassant pas 5%, exception faite des deux dernières valeurs obtenues par la corrélation de HUANG.

\* Volume molaire:

Les volumes molaires sont exprimés en ml/mole.

FP	Loi des états correspondants					corrélation de TYN et CALCUS					
	CPG	ndM	Ecart	ndPA	Ecart	CPG	Ecart	ndM	Ecart	ndPA	Ecart
9	134.1	-	-	-	-	148.3	10.6	-	-	-	-
25	170.8	-	-	-	-	174.7	2.2	-	-	-	-
46	244.7	246	0.5	246	0.5	299.0	22.2	313.7	28.2	317.8	29.9
55	334.8	345	0.3	345	0.3	328.5	1.9	323.6	3.5	317.6	5.4

TABLEAU N°24- CALCUL DU VOLUME MOLAIRE PAR DIFFERENTES METHODES

- Les écarts sont évalués par rapport à la loi des états correspondants associée à la CPG.

La corrélation de TYN et CALCUS présente des écarts élevés par rapport à la loi des états correspondant. Ces écarts sont probablement dus aux erreurs accumulées lors du calcul du volume critique par la méthode de LYDERSEN pour l'utiliser par la suite dans l'équation de TYN et CALCUS.

\* Pression critique:

La pression critique est exprimée en atm.

FP	Abaque	Eq. GAOUER	Ecart	Méthode de LYDERSEN				Nomogrammes			
				CPG	Ecart	ndPA	Ecart	CPG	Ecart		Ecart
9	30.5	30.8	1.0	32.9	7.8	-	-	30.1	1.3	33.4	9.5
15	29.0	28.6	1.4	-	-	-	-	-	-	28.7	1.0
20	27.5	26.8	2.6	-	-	-	-	-	-	27.1	1.5
25	26.0	25.7	1.2	24.5	4.1	-	-	25.0	4.0	25.2	3.2
30	25.5	24.4	4.5	-	-	24.1	5.8				
35	24.8	22.8	8.8	-	-	24.4	1.6				
41	21.7	21.1	2.8	-	-	20.5	5.8				
42	21	21.1	0.5	-	-	20.4	2.9				
46	18.2	18.4	1.1	15.9	14.5	17.5	4.0				
50	15.2	15.8	4.6	-	-	14.6	4.1				
51	15.0	15.5	3.3	-	-	14.5	3.4				
55	13.0	13.1	0.8	12.4	4.8	12.5	4.0				
58	11.5	11.6	0.9	-	-	11.1	3.6				

**TABLEAU N°25- CALCUL DE LA PRESSION CRITIQUE PAR DIFFERENTES METHODES.**

- Les écarts sont calculés par rapport aux résultats donnés par l'abaque (figure 48 partie théorique).

L'ensemble des écarts observés pour les différentes méthodes de calcul utilisées pour l'estimation de la pression critique des fractions pétrolières sont corrects. Nous constatons tout de même que la méthode de LYDERSEN associée aux résultats de la CPG présente l'écart le plus élevé.

\* Température critique:

La température critique est exprimée en °C.

FP	Abaque	Eq. GAOUER	Ecart	Méthode de LYDERSEN				Nomogrammes			
				CPG	Ecart	ndPA	Ecart	CPG	Ecart		
9	256	255	0.4	242.9	5.4	-	-	252.2	1.5	261.3	2.1
15	280	281	0.4	-	-	-	-	-	-	289.8	3.5
20	300	302	0.7	-	-	-	-	-	-	306.3	2.1
25	325	325	0.0	337.8	3.9	-	-	325.6	0.2	327	0.6
30	345	346	0.3	-	-	351	1.7				
35	368	365	0.8	-	-	371	0.8				
41	390	388	0.5	-	-	389	0.3				
42	397	396	0.3	-	-	389	2.1				
46	434	434	0.0	435.3	0.3	419	3.6				
50	470	468	0.4	-	-	436	7.8				
51	480	479	0.2	-	-	460	4.3				
55	517	514	0.6	507.0	1.9	495	4.4				
58	540	540	0.0	-	-	543.3	0.6				

**TABLEAU N°26- CALCUL DE LA TEMPERATURE CRITIQUE  
PAR DIFFERENTES METHODES**

- Les écarts sont calculés par rapport à l'abaque (figure 48 partie théorique).

Les méthodes utilisées pour l'estimation des températures critiques des fractions pétrolières donnent des résultats assez proches, notamment en ce qui concerne la corrélation de GAOUER qui présente des écarts inférieurs à 1%.

\* Le volume critique:

Le volume critique est exprimé en ml/mole.

FP	Méthode de LYDERSEN					Nomogrammes			
	CPG	ndM	Ecart	EL HADI	Ecart	CPG	Ecart	EL HADI	Ecart
9	362.7	-	-	347.9	4.2	384.4	5.9	361.8	0.2
25	512.8	-	-	509.0	0.7	491.5	4.3	485.8	5.5
46	780.6	800.4	2.5	780.1	0.6	-	-	-	-
55	1100.5	1131.7	2.8	-	-	-	-	-	-

TABLEAU N°27- CALCUL DU VOLUME CRITIQUE  
PAR DIFFERENTES METHODES.

- Les écarts sont évalués par rapport aux résultats fournis par la méthode de LYDERSEN associée à la CPG.

Les deux méthodes utilisées pour estimer le volume critique des fractions pétrolières donnent des résultats comparables.

\* Tension superficielle:

La tension superficielle est exprimée en dyne/cm.

FP	Expé- rien- ce	correlation des états correspondants		Méthode des états correspondants			
		n.d.PA	Ecart	CPG	Ecart	n.d.PA	Ecart
30	27.3	26.9	1.5	-	-	28.2	3.3
35	28.1	28.4	1.1	-	-	28.3	0.7
41	28.1	27.8	1.1	-	-	27.8	1.1
42	28.8	27.5	4.5	-	-	28	2.8
46	30.4	28.0	8.5	28.3	7.4	28.3	7.4
50	30.2	27.3	10.6	28.9	4.5	27.9	8.2
51	30.0	27.9	7.5	-	-	28.5	5.3

55	30.3	27.6	9.8	29.8	1.7	-	-
58	26.1	24.1	8.3	-	-	-	-

**TABLEAU N°28- CALCUL DE LA TENSION SUPERFICIELLE  
PAR DIFFERENTES METHODES**

- Les écarts sont calculés par rapport à l'expérience.

Nous pouvons avancer que globalement les écarts obtenus à partir des différentes méthodes utilisées sont acceptables. L'écart le plus élevé étant d'environ 11% pour la tension superficielle de la fraction 50, calculé à partir de la corrélation des états correspondants.

\* La tension de vapeur:

La tension de vapeur est donnée en atm.

FP	Cox-chart 1	Cox-Chart 2	Ecart	Cox.chart 3	Ecart
9	0.22	0.22	0.0	0.23	4.5
15	0.08	0.08	0.0	0.09	12.5
20	0.038	0.038	0.0	0.039	2.6
25	0.018	0.020	11.1	0.018	0.0
30	0.007	0.0075	7.1	0.0075	7.1

**TABLEAU N°29- CALCUL DE LA TENSION DE VAPEUR  
PAR LES ABAQUES DE "COX-CHART"**

- Les écarts sont évalués par rapport à l'abaque de "Cox-chart", utilisant l'hexane comme référence.

Les écarts les plus élevés proviennent essentiellement des erreurs commises lors de la lecture sur abaque d'une part, et d'autre part du fait que les trois abaques utilisent des corps de référence appartenant à des familles différentes.

\* Capacité calorifique:

La capacité calorifique est donnée en Kcal/Kg.°C.

FP	Abaque	Eq. Fallon Watson	Ecart	Loi des états correspondants				
9	0.55	0.55	0.0	FP	CPG	Ecart	EL HADI	
15	0.60	0.57	5.3	9	0.65	18.2	0.60	9.0
20	0.61	0.59	3.4	25	0.63	1.6	0.61	1.6
25	0.62	0.60	3.3	46	0.63	11.1	0.64	9.4
30	0.625	0.62	0.8	55	0.72	4.2	-	-
35	0.65	0.64	1.6					
41	0.66	0.66	0.0					
42	0.67	0.66	1.5					
46	0.70	0.69	1.4					
50	0.72	0.73	1.4					
51	0.73	0.73	0.0					
55	0.75	0.78	4.0					
58	0.80	0.81	1.3					

**TABLEAU N°30- CALCUL DE LA CAPACITE CALORIFIQUE  
PAR DIFFERENTES METHODES**

- Les écarts sont calculés par rapport à l'abaque (figure 37 de la partie théorique).

Sur les différentes méthodes utilisées pour l'estimation de la capacité calorifique, seule l'équation de FALLON et WATSON donne des écarts corrects par rapport à l'abaque. En effet, la loi des états correspondants associée à la CPG et à la corrélation de EL HADI, fournit quant à elle des résultats avec des écarts élevés jusqu'à 18.6%.

\* Chaleur latente de vaporisation:

La chaleur latente de vaporisation est exprimée en Kcal/Kg.

FP	Abaque	Règle de Maxwell	Ecart	Nomogrammes			
				CPG	Ecart	EL HADI	Ecart
9	77.0	71.9	7.1	78.6	2.1	81.0	5.2
15	75.8	72.6	4.4	-	-	76.8	1.3
20	76.3	64.4	18.5	-	-	74.5	2.4
25	70.0	66.1	6.0	72.6	3.7	72.8	4.0
30	74.8	67.2	11.3				
35	69.3	63.9	8.4				
41	66.0	68.8	4.3				
42	58.0	67.9	17.1				
46	58.3	56.6	3.0				
50	56.4	53.7	4.9				
51	57.5	53.0	8.4				
55	55.9	46.8	19.2				
58	54.9	-	-				

**TABLEAU N°31- CALCUL DE LA CHALEUR LATENTE DE VAPORISATION  
PAR DIFFERENTES METHODES**

- Les écarts ont été calculés par rapport aux résultats donnés par l'abaque (figure 40 de la partie théorique).

L'estimation de la chaleur latente de vaporisation des fractions pétrolières à partir de la règle de MAXWELL donne des valeurs qui s'écartent assez de celles lues sur l'abaque, contrairement aux nomogrammes qui donnent des résultats avec des écarts élevés.

\* Pouvoirs calorifiques supérieur et inférieur:

Les pouvoirs calorifiques sont donnés en Btu/lb.

FP	pouvoir calorifique supérieur			pouvoir calorifique inférieur
	Abaque Wuthier	Abaque Maxwell	Ecart	Abaque Maxwell
9	-	-	-	-
15	-	20340	-	18980
20	-	20300	-	18930
25	-	20190	-	18850
30	-	20120	-	18800
35	-	20070	-	18760
41	20110	20000	0.5	18700
42	20010	19880	0.6	18660
46	19980	19860	0.6	18600
50	19875	19780	0.5	18540
51	19760	19690	0.4	18460
55	19800	19540	1.3	18440
58	19760	19520	1.2	18400

TABLEAU N°32- CALCUL DU POUVOIR CALORIFIQUE INFÉRIEUR ET SUPÉRIEUR

Les écarts obtenus dans l'estimation du pouvoir calorifique supérieur des fractions pétrolières à partir des abaques (figures 43 et 44 de la partie théorique), sont acceptables. Les pouvoirs calorifiques inférieurs n'ont pu quant à eux être comparés étant donné que nous ne disposons pas d'autres méthodes d'estimation du pouvoir calorifique inférieur.

**Conclusion sur la partie calcul des propriétés physiques des fractions pétrolières moyennes et lourdes:**

Par un éventail de méthodes de calcul, nous avons pu estimer les principales propriétés physiques des fractions pétrolières moyennes et lourdes, très utiles dans l'évaluation de la nature d'un pétrole brut en vue de traitements ultérieurs.

L'intérêt de ces méthodes numériques et graphiques a été constaté, en particulier pour les propriétés difficilement accessibles par expérience. De plus, les méthodes graphiques telles que les nomogrammes et les abaques présentent l'avantage d'être faciles à utiliser, notamment pour déduire rapidement les propriétés physiques des fractions pétrolières à composition globale connue.

Sur les résultats obtenus, les accords sont différents selon les méthodes, mais acceptables pour la plupart.

Les méthodes supposant l'additivité des propriétés des fractions pétrolières, en les assimilant à un mélange de trois hydrocarbures appartenant à des familles différentes, fournissent des écarts variables. Nous attribuons les plus élevés à l'imprécision commise lors du choix de ces hydrocarbures. Les écarts les plus faibles quant à eux, peuvent être dus à la faible perturbation de la propriété par la nature des hydrocarbures comme c'est le cas de la masse molaire.

# CONCLUSION

## CONCLUSION GENERALE

Notre travail a consisté en deux parties : une première partie expérimentale où une distillation d'un nouveau pétrole brut algérien de Hassi-R'mel (HRS 162), sous pression atmosphérique puis sous-vide a été opérée, ainsi que l'analyse physico-chimique des différentes fractions pétrolières en conformité avec les normes d'analyse.

Une deuxième partie a concerné un calcul de propriétés basées sur des équations théoriques et surtout sur des corrélations.

La distillation atmosphérique a permis de recueillir 41 fractions pétrolières avec un point final de 212°C et les distillations sous vide à 100 mmHg et 5 mmHg ont fourni quant à elles 18 fractions au total.

L'allure générale de ce pétrole brut est assez particulière comparativement à d'autres pétroles bruts; il présente une partie légère de 27.47% (< 200°C), comparé aux 40% de Hassi Messaoud, et un résidu très important de 40% environ, ce qui le situe parmi les pétroles bruts lourds. Sa TBP coupe en diagonale les TBP des autres pétroles, cela veut dire que la partie légère est restreinte. De point de vue mise en oeuvre, la faible proportion d'essence et de gaz oil nécessite d'effectuer des opérations de cracking catalytique et de visbreaking sur les parties lourdes.

Dans la partie calcul, nous avons essayé sur la base de l'analyse CPG d'une vingtaine de fractions pétrolières (21) de retrouver, à partir de l'identification qualitative et quantitative les différentes propriétés telles que masse molaire, propriétés critiques, tension superficielle, chaleur latente de vaporisation ,etc...

L'imprécision objective de l'analyse qualitative nous a amenés à trancher à tort ou à raison pour des hydrocarbures que nous n'avons pas pu confirmer par d'autres méthodes. la contribution des propriétés physiques des hydrocarbures nous a permis de retrouver des propriétés moyennes que nous avons comparées à d'autres corrélations. Les résultats obtenus

semblent être cohérents, malgré l'imprécision de l'analyse. Cela pourrait être dû à la faible perturbation s'agissant d'hydrocarbures d'une même famille ou de familles voisines, c'est ainsi qu'il est difficile de déceler une erreur sur la masse molaire si nous nous trompons sur le choix d'un hydrocarbure ou de son isomère, la masse molaire est aveugle de ce point de vue là.

Ces résultats, cependant recevables, doivent être confirmés par d'autres techniques plus élaborées; le reste des fractions pétrolières doit aussi faire l'objet d'une analyse poussée.

Enfin, le résidu récupéré pourrait faire l'objet d'un cracking en vue d'estimer le rendement possible en essence et en distillat.

LIBRARY OF THE  
UNIVERSITY OF TORONTO

## BIBLIOGRAPHIE

- [01]- Grand dictionnaire encyclopédique LAROUSSE (10 volumes)  
Librairies LAROUSSE, (1985).
- [02]- N.SEKFALI  
La recherche pétrolière en Algérie  
Pétrole et Gaz Arabes, n°498, (1989).
- [03]- W.L NELSON  
Petroleum refinery engineering  
Edition Mc Graw Hill, (1958).
- [04]- I.ABRIKOSOV, I.GOUTMAN  
Géologie du pétrole: Généralités, prospection,  
exploitation.  
Edition MIR, Moscou, (1986).
- [05]- P.ROSSION  
Pétrole: des forages qui font mouche.  
Sciences et Vie, n°848, (1988).
- [06]- X.NORMAND  
Leçons sommaires sur l'industrie du raffinage du pétrole.  
Tome 1. Edition Technip, (1977).
- [07]- A.ALTER  
Il n'a pas que des magiciens au pays de l'or noir  
Sciences et Vie, n°797, (1984).
- [08]- E.VELLINGER  
Industrie du pétrole  
Tome 1. Edition Dunod, Paris, (1970).
- [09]- S.E.CHITOUR  
Raffinage du pétrole  
Tome 1. OPU, (1983).
- [10]- L.DOUEK  
Pétrole: Après le forage, le drainage.  
Sciences et Vie, n°854, (1988).

- [11]- F. BOUDJELLALI  
Contribution à la détermination des propriétés physiques  
et chimiques des fractions lourdes.  
Thèse de magister, génie chimique, sous la direction  
Pr S.E.CHITOUR, E.N.P, (1991).
- [12]- P.A.JAVEL, P.LERCH, E.PLATTNER  
Introduction à la chimie pour ingénieurs  
édition presses polytechniques Normandes, (1987).
- [13]- J.P.ALLINSON  
Criteria for quality of petroleum products  
Institute of Petroleum, Londres, (1975).
- [14]- P.WUITHIER  
Le pétrole: Raffinage et génie chimique  
Tome 1. Edition technip, (1972).
- [15]- P.HENRION, P.PICARD  
Analyse des pétroles bruts  
Institut Français du Pétrole, vol 19, n°14, (1966).
- [16]- H.MORGHANI  
Etude analytique d'un brut Algérien de Hassi messaoud  
par différentes méthodes.  
Projet de fin d'études, génie chimique, dirigé par  
le Pr S.E.CHITOUR, E.N.P, (1986).
- [17]- AFNOR, méthodes d'essais des produits pétroliers  
bnpe, (1975).
- [18]- F.KSIRET  
Distillation atmosphérique du pétrole brut de Hassi-  
Messaoud. Evaluation des fractions pétrolières légères  
par CPG et IR.  
projet de fin d'études, génie chimique, dirigé par  
le Pr S.E.CHITOUR, E.N.P, (1980).
- [19]- A.CROZIER  
Contribution aux méthodes d'analyse des fractions  
supérieures du pétrole.  
Institut Français du Pétrole, vol 11, n°7, (1956).

- [20]- I.IGNATIADIS,P.ARPINO,M.DORBAN  
Carbazoles, benzocarbazoles et dibenzocarbazoles  
des pétroles et des produits pétroliers.  
Institut Français du Pétrole, vol 41, n°4, (1986).
- [21]- M.C.GONZALEZ,A.R.RODRIGUEZ  
The analytical techniques used for the determination  
of mettalic elements in crude oils and by-products.  
Institut Français du Pétrole, vol 38, n°2, (1983).
- [22]- H.KADI  
Contribution à l'étude de fractions pétrolières par  
chromatographie en phase liquide et par infra-rouge.  
Projet de fin d'études, génie chimique, dirigé par  
le Pr S.E.CHITOUR, E.N.P, (1977).
- [23]- G.N.ZOUNOUN  
Séparation d'hydrocarbures aromatiques par  
chromatographie haute performance. Application  
à des fractions pétrolières.  
Projet dr fin d'études, génie chimique, dirigé par  
le Pr S.E.CHITOUR, E.N.P, (1980).
- [24]- O.KITOUS  
Contribution à l'étude des propriétés thermodynamiques  
des fractions pétrolières du pétrole brut Algérien par  
diverses méthodes numériques.  
Thèse de magister, génie chimique, sous la direction  
du Pr S.E.CHITOUR, E.N.P, (1990).
- [25]- R.MOUSSAOUI  
Contribution à la détermination des propriétés physiques  
des fractions pétrolières.  
Thèse de magister, génie chimique, sous la direction  
du Pr S.E.CHITOUR, E.N.P, (1985).
- [26]- W.YAICI  
Comparaison de courbes de distillation TBP  
expérimentalement et par chromatographie en phase  
gazeuse. Contribution à la détermination des propriétés  
physiques de fractions pétrolières par CPG.  
Projet de fin d'études, génie chimique, dirigé par  
le Pr S.E.CHITOUR, E.N.P, (1980).

- [27]- J.LYMAN  
Chemical property estimation methods. Environnement  
behaviour of organic compound. (1986)
- [28]- S.SMAIL  
Etablissement de logiciels de recherche sur les  
propriétés physiques des fractions pétrolières.  
Projet de fin d'études, génie chimique, dirigé par  
le Pr S.E.CHITOUR, E.N.P, (1991).
- [29]- PERRY et CHILTON  
Chemical engineer's handbook, 5 th edition  
Mac Graw Hill, (1973).
- [30]- S.E.CHITOUR  
Corrélations sur les pétroles bruts  
et les fractions pétrolières.  
(tome 2), OPU, (1983).
- [31]- M.R.RIAZI, T.E.DAUBERT.  
Characterization parameters for petroleum fractions.  
Industrial Engineering Chemical Process, vol 26, (1987).
- [32]- F.GAOUER  
Etablissement de quelques corrélations sur les propriétés  
des fractions pétrolières légères.  
Projet de fin d'études, génie chimique, dirigé par  
le Pr S.E.CHITOUR, E.N.P, (1992).
- [33]- R.C.REID, J.M.PRAUSNITZ, T.K.SHERWOOD  
The properties of gases and liquids.  
Edition Mc Graw Hill, (1977).
- [34]- Composition et caractérisation des coupes pétrolières.  
ENSPM formation industrie, (1984).
- [35]- P.GOUEL  
Etude des corrélations entre la composition des mélanges  
d'hydrocarbures et leurs propriétés physiques.  
Institut Français du Pétrole, vol 36, n°7, (1979).
- [36]- J.H.WEBER  
Chemical engineering, july,30, (1979).

- [37]- J.W.PRZEZDZIECK, T.SRIDHAR  
Aiche journal, vol 31, n°2, (1985).
- [38]- J.B.MAXWELL  
Data book on hydrocarbon  
Edition Van Nostrand, (1950).
- [39]- J.VIDAL  
Thermodynamique: méthodes appliquées au raffinage  
et au génie chimique.Tome 1.  
Edition technip, (1974).
- [40]- C.TSONOPOULOS  
Aiche journal, vol 33, n°12, (1987).  
Chemical engineer's handbook, 5 th edition,  
Mc Graw Hill, (1973).
- [41]- S.S.KURTZ, J.R et A.SANKIN  
Calculation of molecular volumes of hydrocarbons.  
Industrial and Engineering Chemistry,  
vol 46, n°10 , (1954).
- [42]- 1972, Annual book of ASTM standards (part 20)  
American Society of Testing and Materials.
- [43]- M.R.RIAZI, T.E.DAUBERT  
Prediction of molecular type analysis of petroleum  
fractions and coal liquids.  
Industrial Engineering Chemical Process, vol 25, (1987).
- [44]- O.DEMOUNE  
Contribution à la détermination des propriétés physiques  
des corps purs et des fractions pétrolières par des  
méthodes numériques.  
Projet de fin d'études, génie chimique, dirigé par  
le Pr S.E.CHITOUR, E.N.P, (1985).
- [45]- H.R.SLEWERT, A.H.KOEING, T.A.RING  
Optimize design for heavy crude.  
Hydrocarbon processing, mars, 1987.

ANNEXE

nC<sub>7</sub> nC<sub>8</sub> 3mer.C<sub>8</sub> nC<sub>9</sub>

mélange n° 1

T = 60°C  
colonne

4mer.C<sub>8</sub>

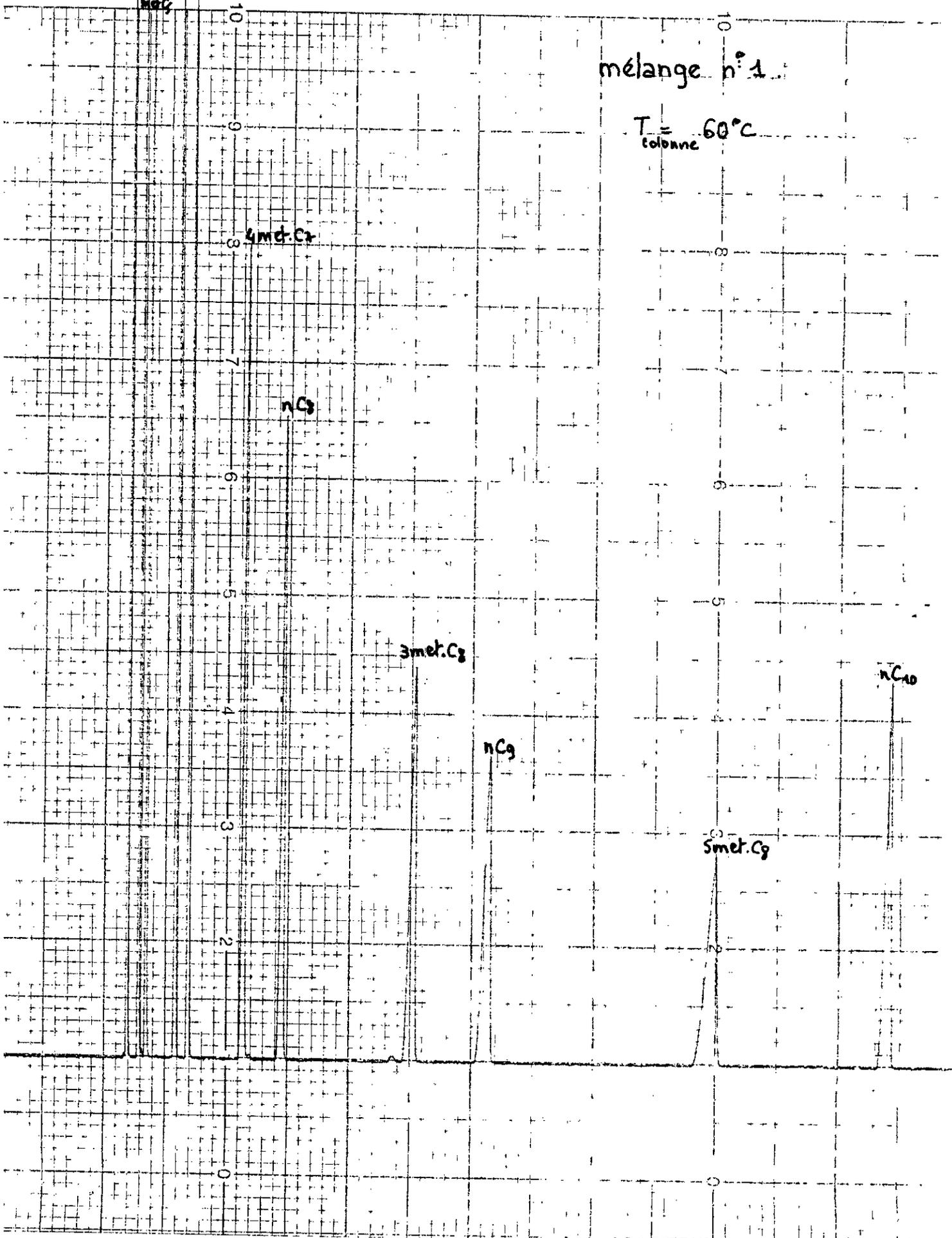
nC<sub>8</sub>

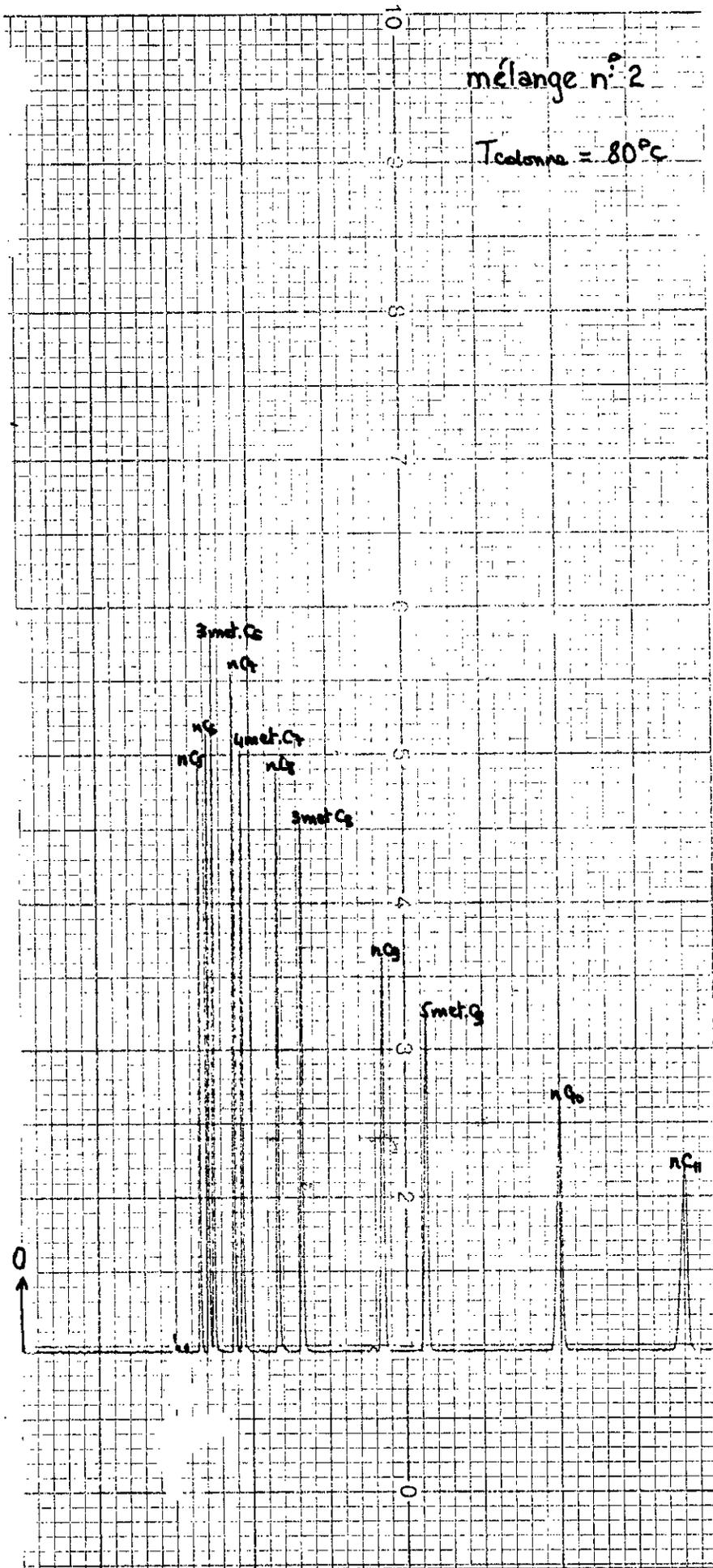
3mer.C<sub>9</sub>

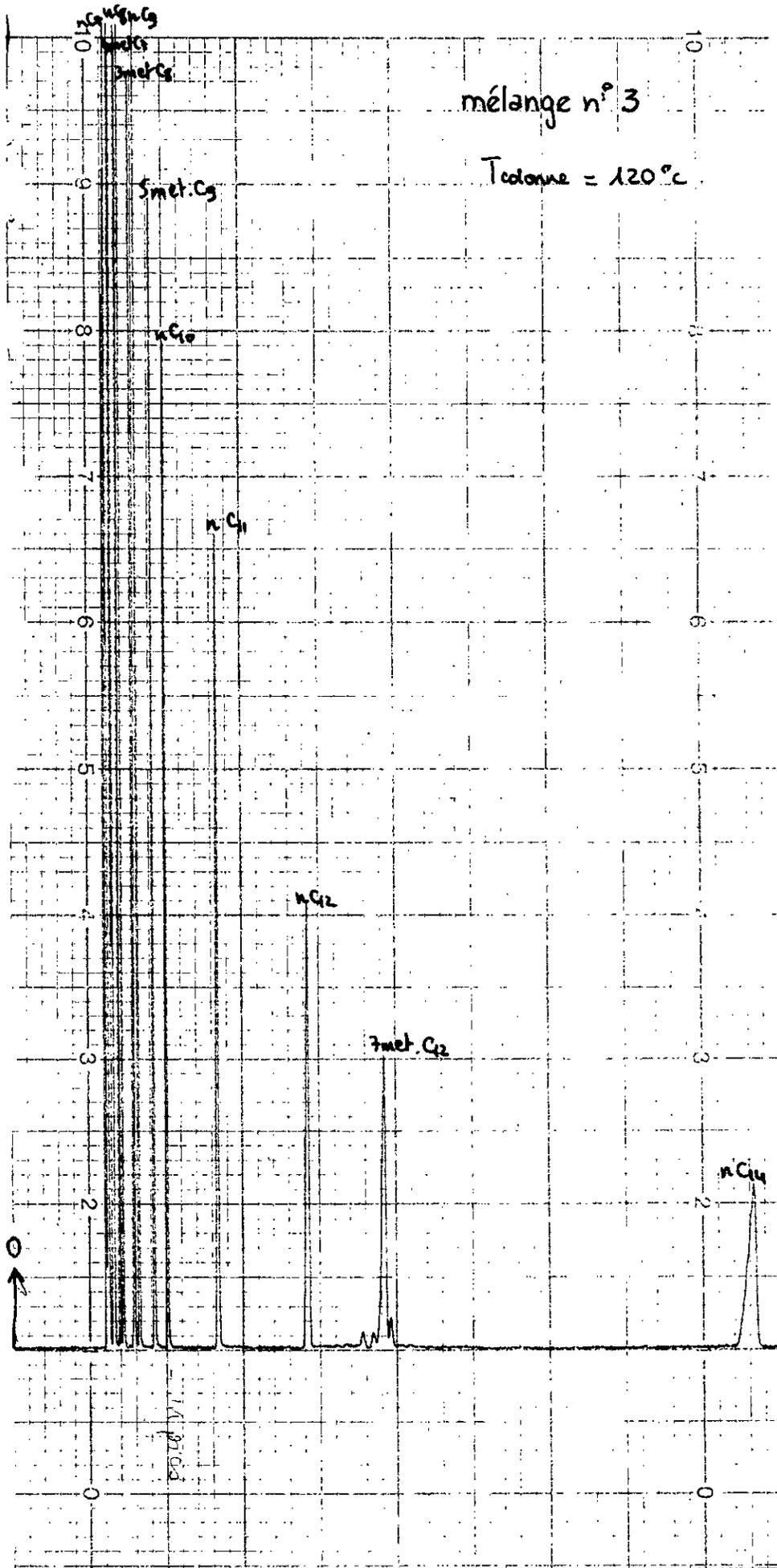
nC<sub>9</sub>

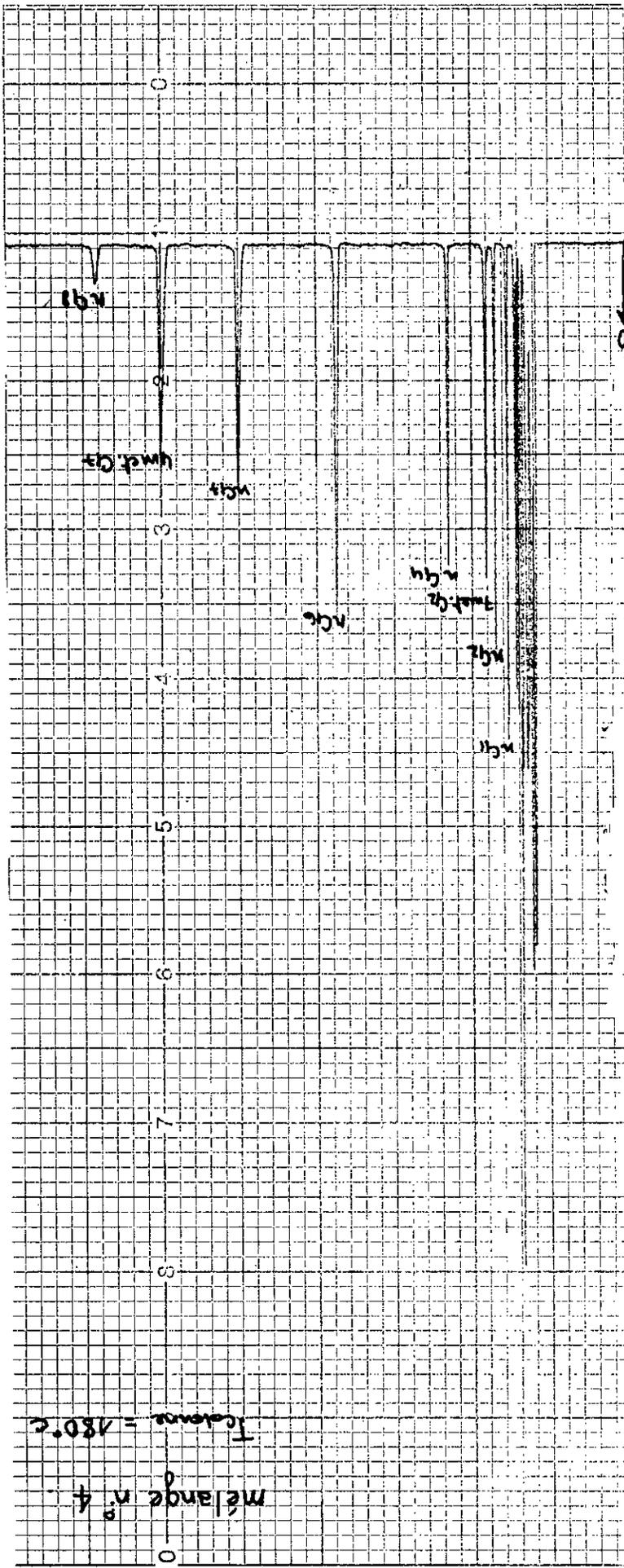
5mer.C<sub>9</sub>

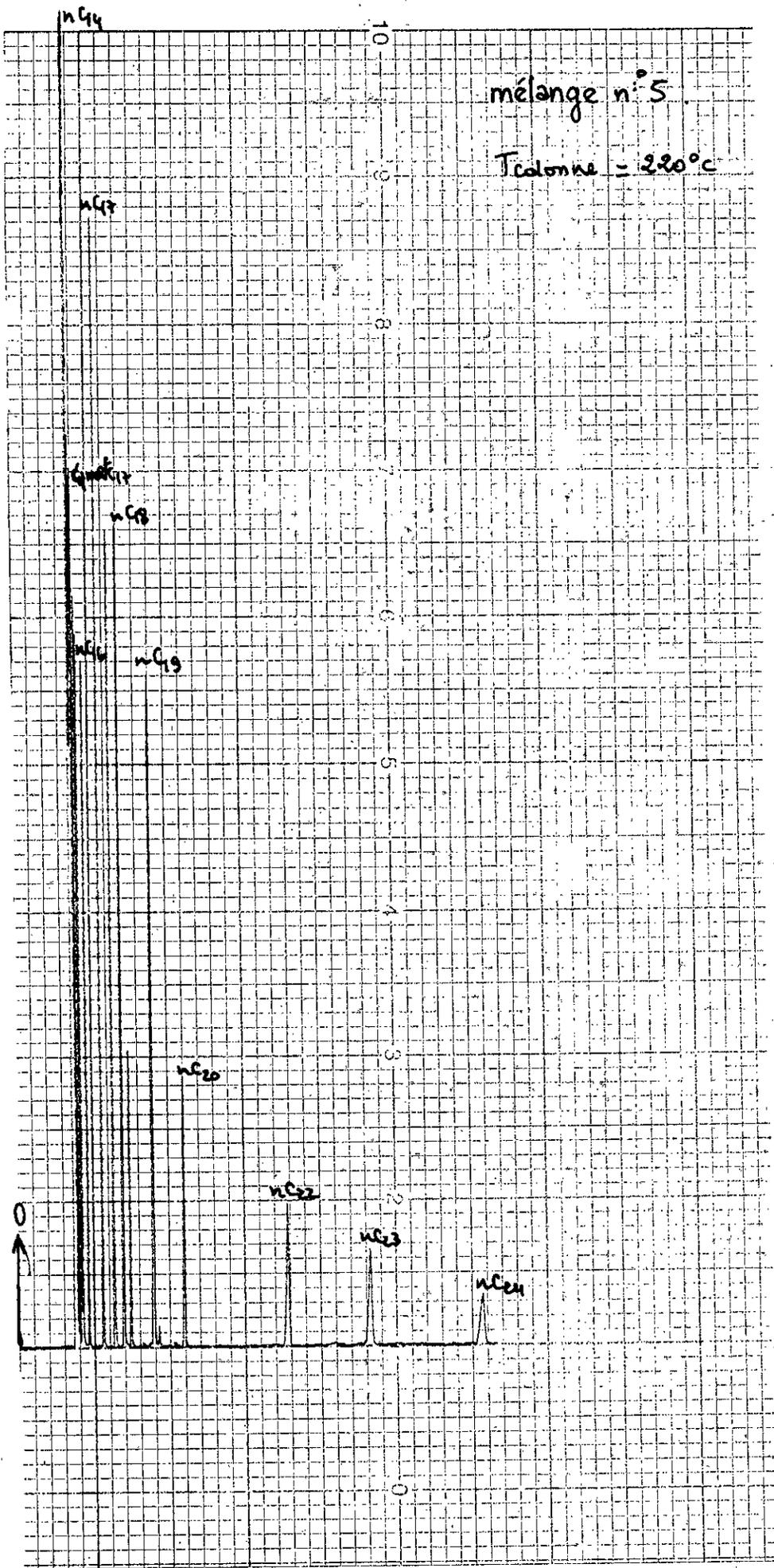
nC<sub>10</sub>

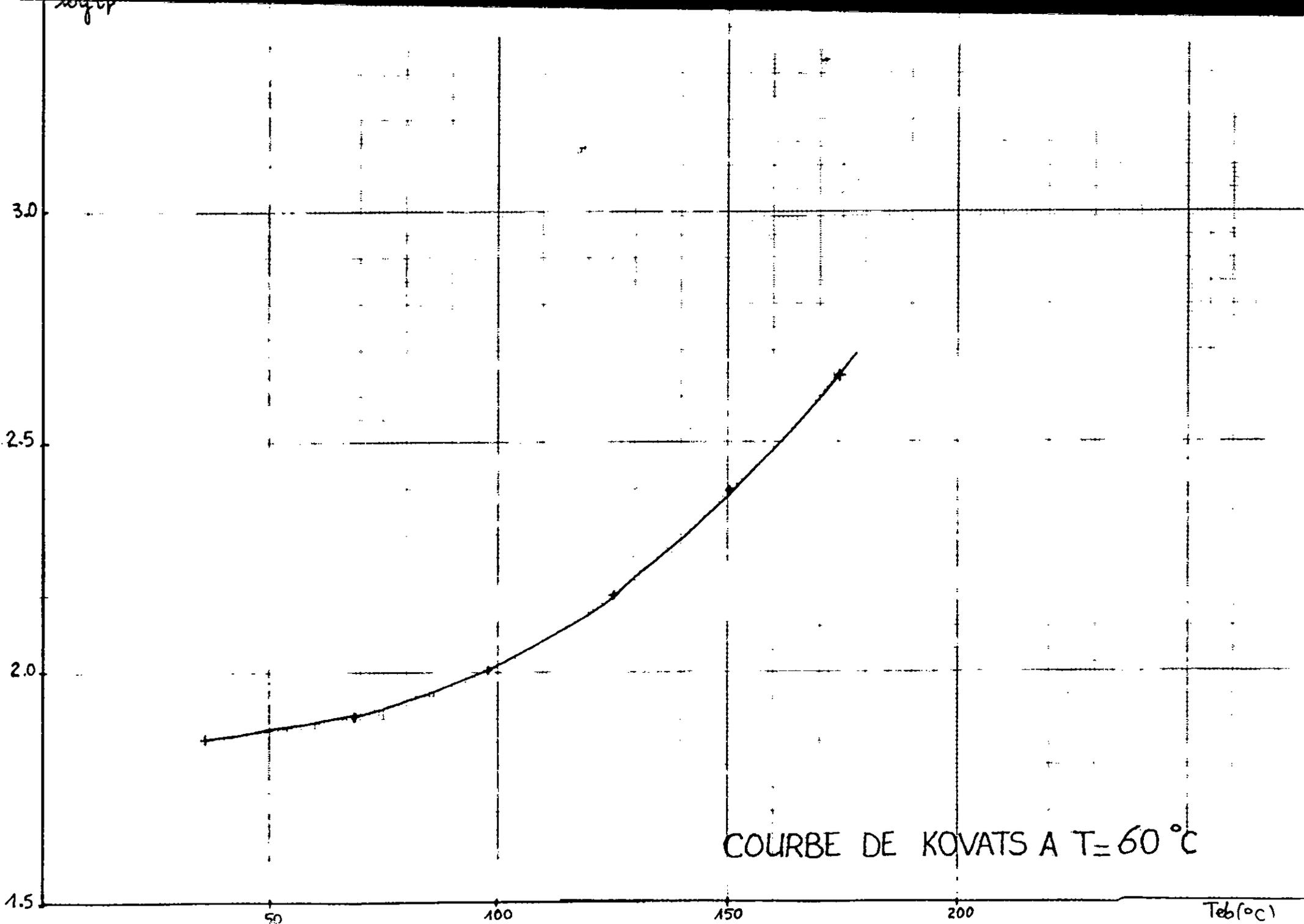


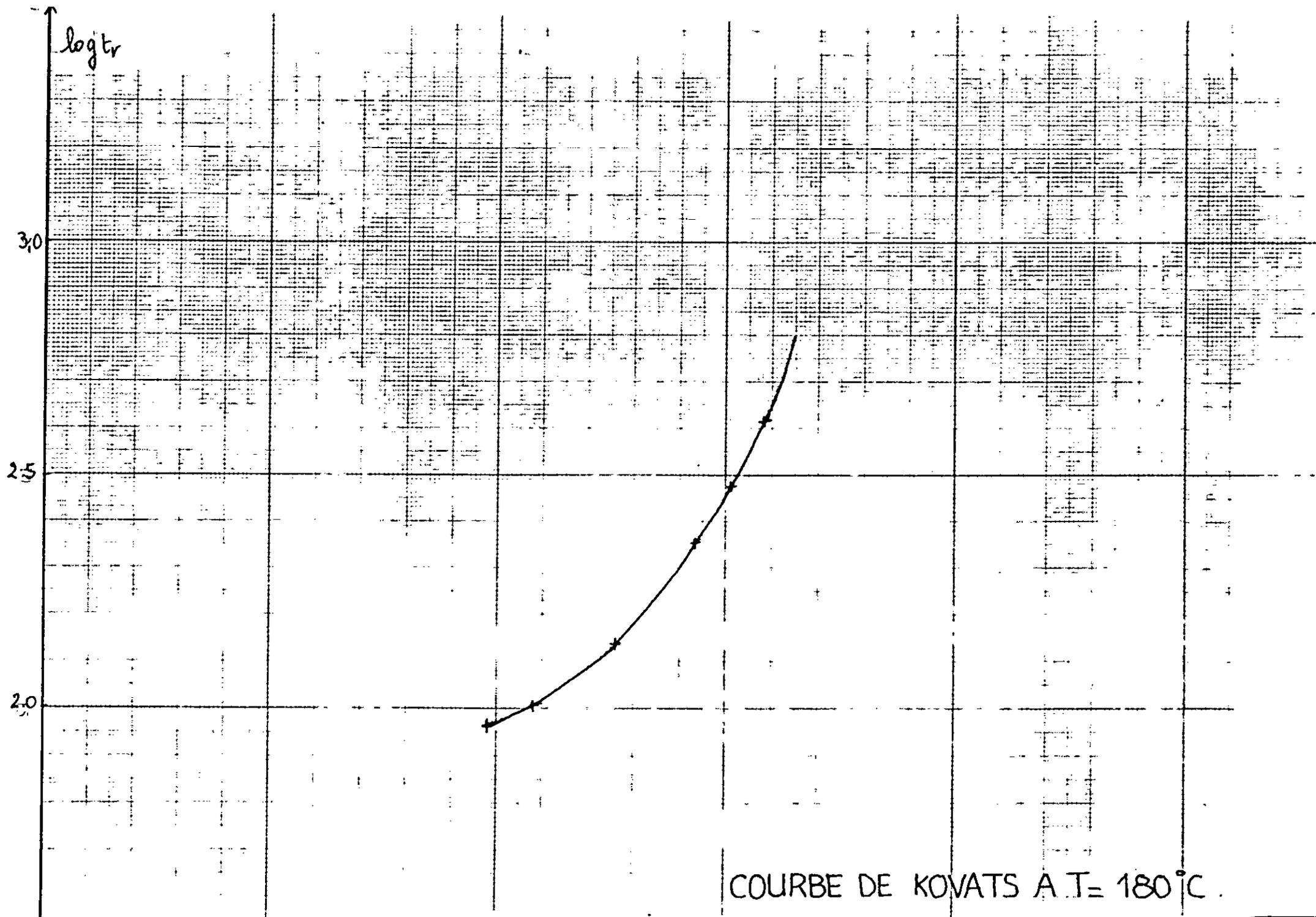




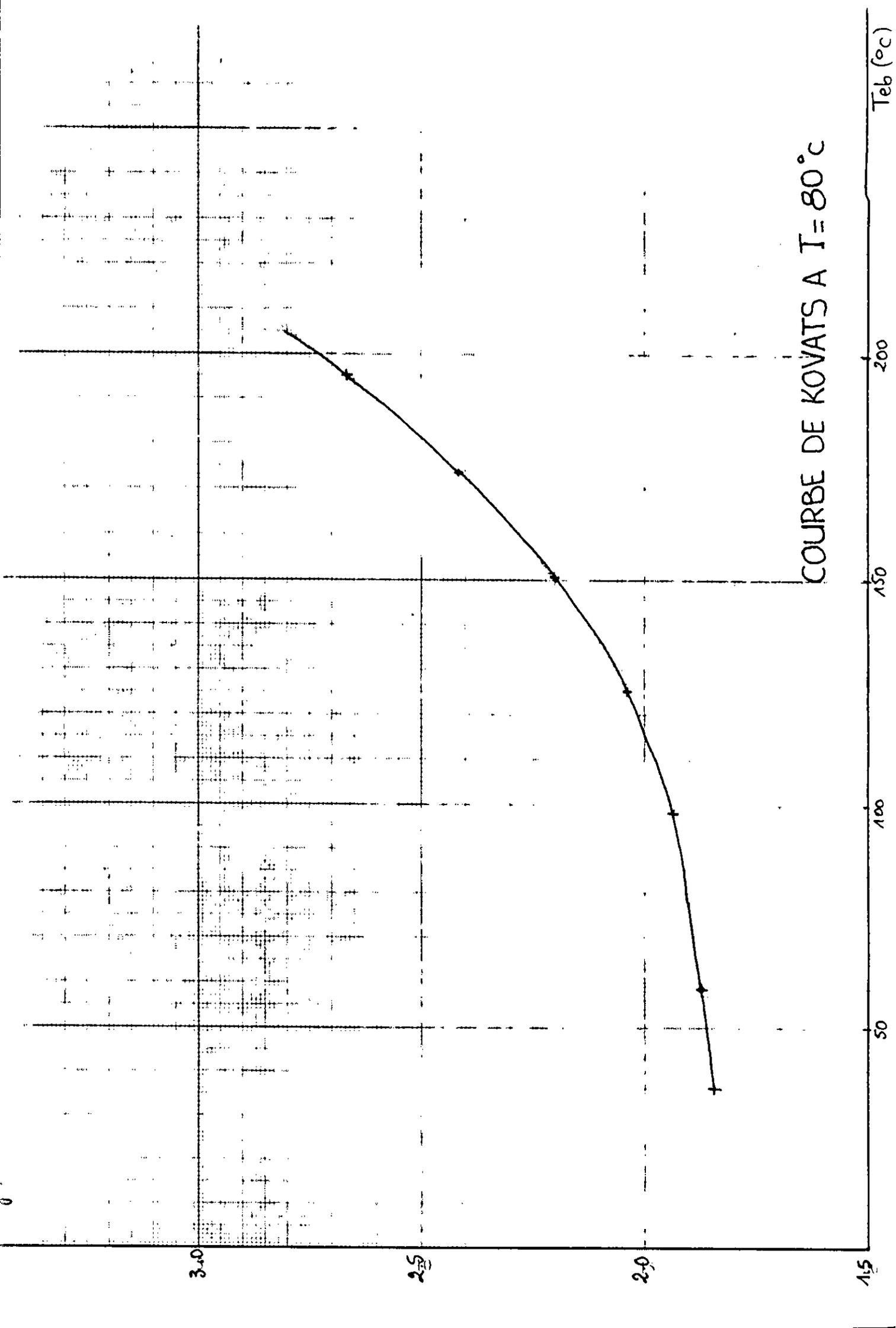








COURBE DE KOVATS A T= 180°C.



COURBE DE KOVATS A T = 80 °C

log tr

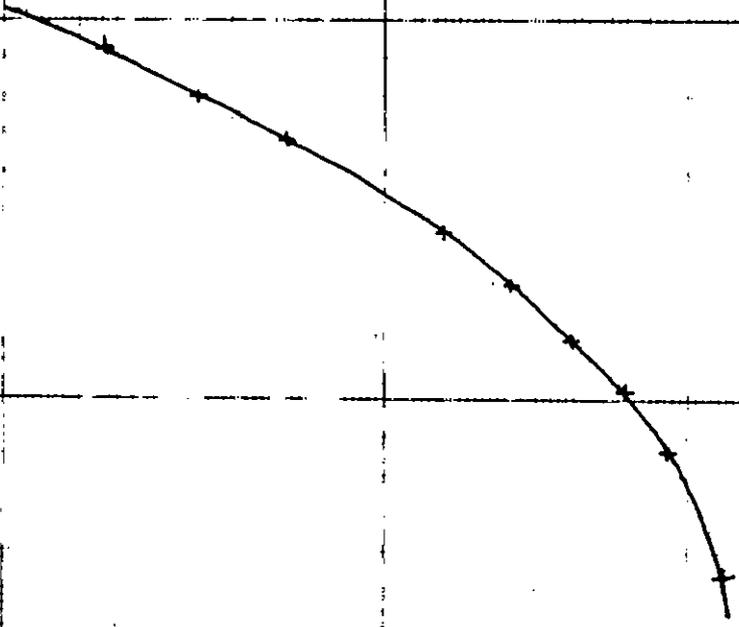
3.0

2.5

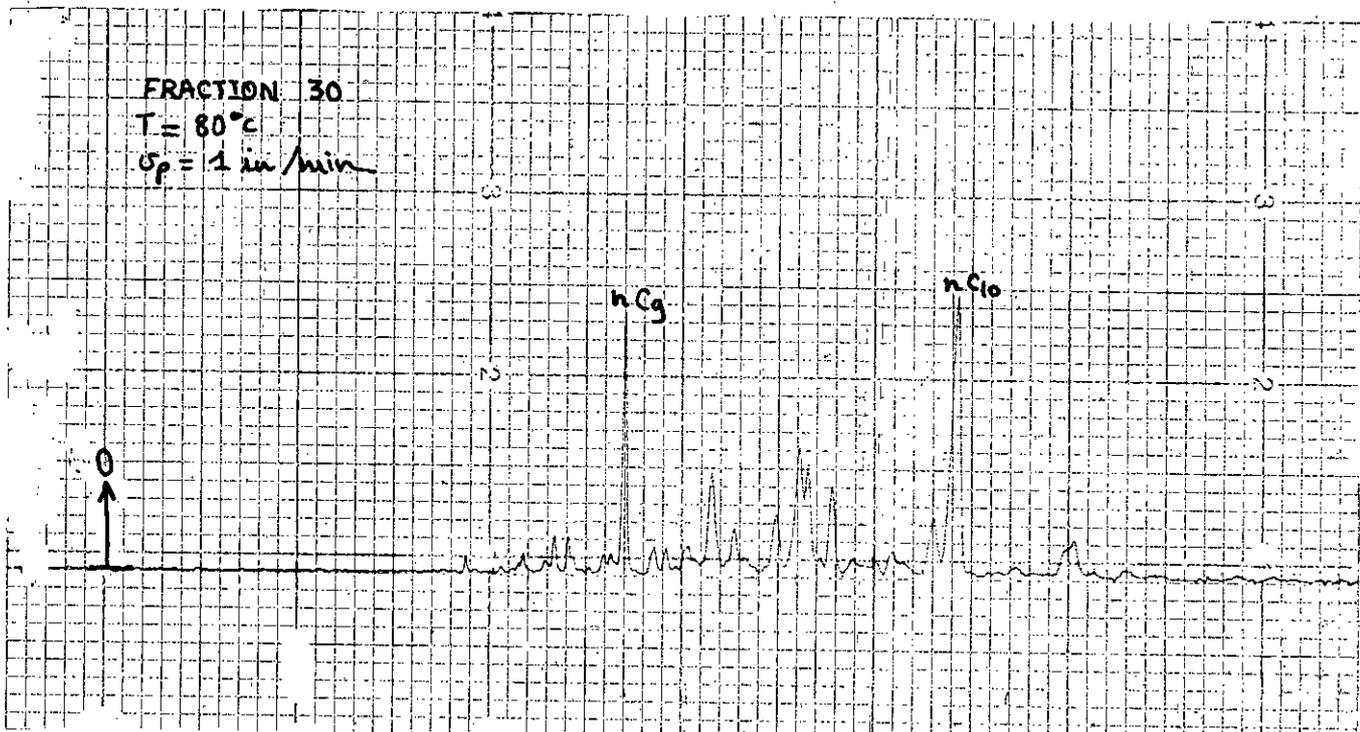
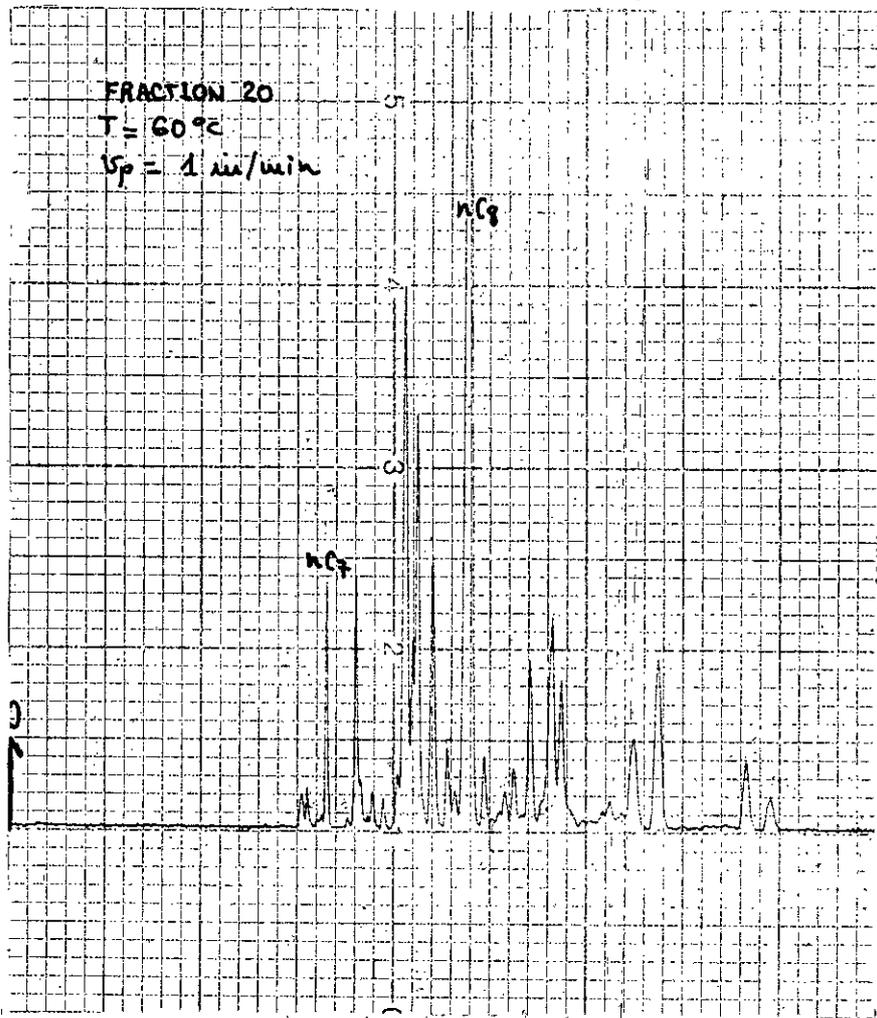
2.0

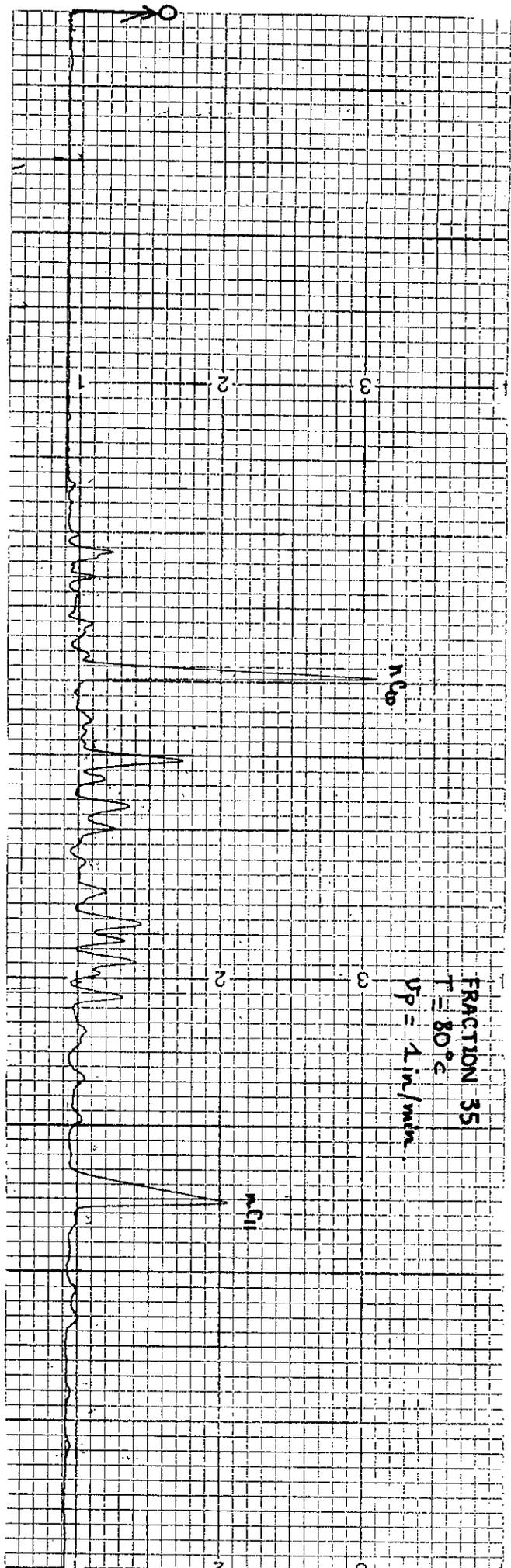
1.5

COURBE DE KOVATS AT = 220 °C

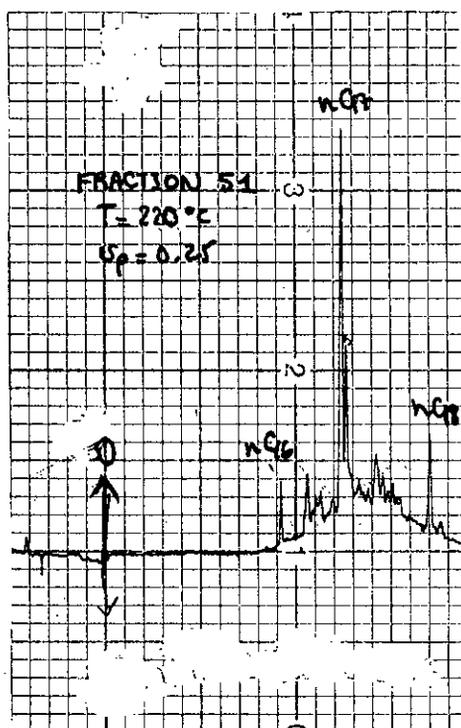
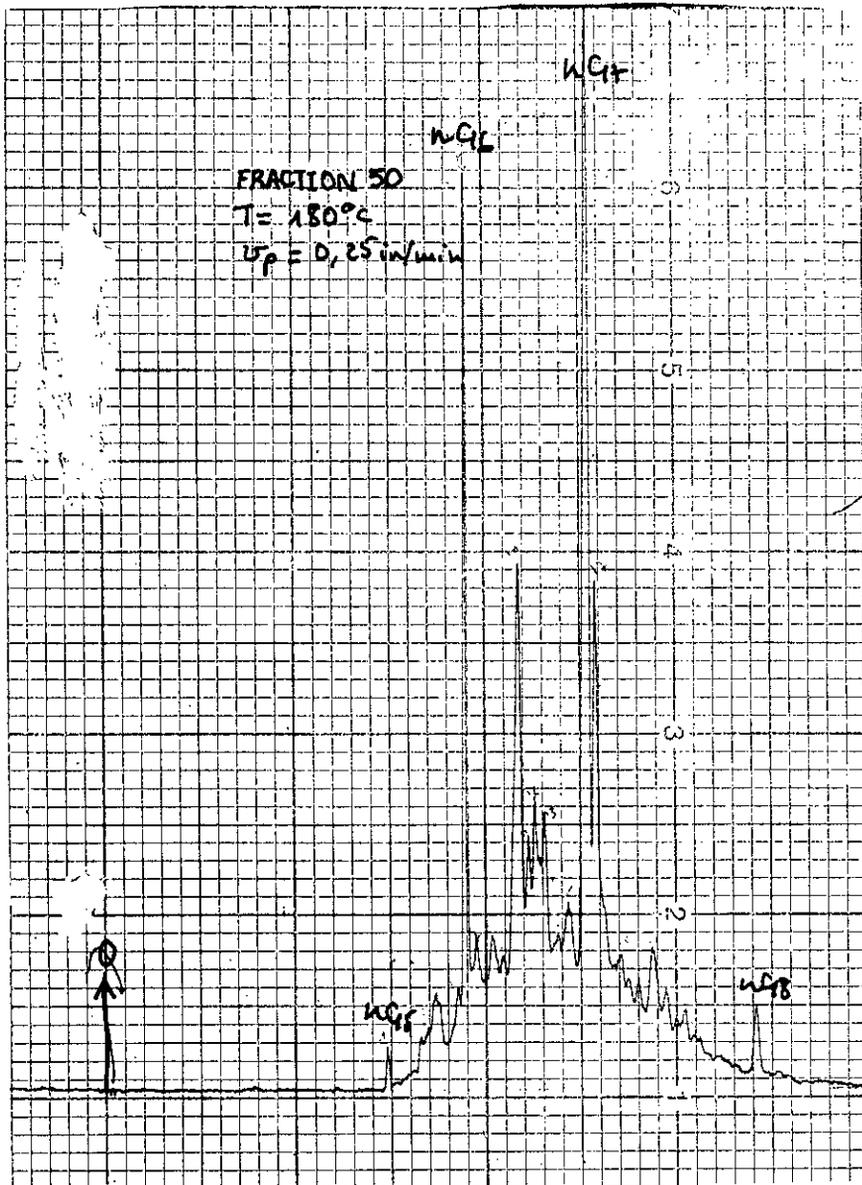












FRACTION 58

T = 220°C

$v_p = 0.25$  in/min

