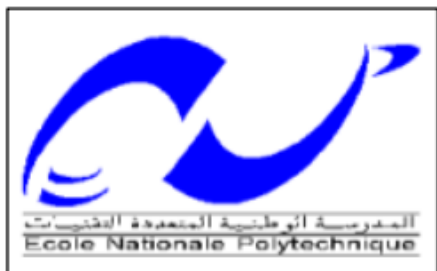


REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



LAVALEF

Département : Génie Chimique

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Mémoire de projet de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en génie chimique

*Etablissement de nouvelles corrélations de contribution
de groupes avec interactions pour la prédiction de la
masse molaire des hydrocarbures purs, de leurs mélanges et des
fractions pétrolières.*

BOUCHOUCHA Zouheir

Sous la direction de : Mme Ouardia.REBAS Maitre de conférences B (ENP)

M. Chems Eddine.CHITOUR Professeur (ENP)

Présenté et soutenu publiquement le (20/06/2018)

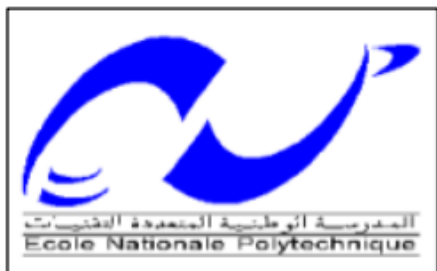
Composition du jury:

Président	M. Toudert. AHMED ZAID	Professeur (ENP)
Promoteurs	Mme Ouardia. REBAS	MCB (ENP)
	M Chems Eddine. CHITOUR	Professeur (ENP)
Examinatrices	Mme Samira. SAHI	MCB (ENP)
	Mme Yamina. TCHOULAK	MAA (ENP)

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



LAVALEF

Département : Génie Chimique

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Mémoire de projet de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en génie chimique

*Etablissement de nouvelles corrélations de contribution
de groupes avec interactions pour la prédiction de la
masse molaire des hydrocarbures purs, de leurs mélanges et des
fractions pétrolières.*

BOUCHOUCHA Zouheir

Sous la direction de : Mme Ouardia.REBAS Maitre de conférences B (ENP)

M. Chems Eddine.CHITOUR Professeur (ENP)

Présenté et soutenu publiquement le (20/06/2018)

Composition du jury:

Président	M. Toudert. AHMED ZAID	Professeur (ENP)
Promoteurs	Mme Ouardia. REBAS	MCB (ENP)
	M Chems Eddine. CHITOUR	Professeur (ENP)
Examinatrices	Mme Samira. SAHI	MCB (ENP)
	Mme Yamina. TCHOULAK	MAA (ENP)

DEDICACES

Grace à DIEU « ALLAH » le tout puissant, j'ai pu aboutir à ce modeste travail que je dédie :

A la source de tendresse, de patience, de sacrifices et de générosité, A mes chers parents.

À mes professeurs de l'ENP et à ceux de la famille du Génie Chimique qui j'espère pourront ressentir, à travers ce modeste travail la fierté d'un savoir bien acquis

A toute ma famille, à tous mes ami(e)s et à tous ceux qui me sont chers

Zouheir

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles du département de Génie Chimique de l'École Nationale Polytechnique d'Alger, sous la direction de Docteur Ouardia REBAS et Monsieur le Professeur Chems Eddine CHITOUR.

Tout d'abord nous remercions Dieu le tout puissant de nous avoir guidé dans le bon choix afin d'accomplir ce modeste travail.

Toute ma reconnaissance et mes remerciements à Docteur Ouardia REBAS et Monsieur le Professeur Chems Eddine CHITOUR, et pour avoir assuré la direction de ce mémoire. Merci pour leurs visions globales et leurs caractères humains et aussi pour l'ensemble des orientations et conseils qu'ils m'ont prodigués tout au long de ce travail.

Je tiens à exprimer mes remerciements aux membres du jury, pour avoir consacré une partie de leur temps à la lecture de ce mémoire et qui ont accepté d'évaluer mon travail.

Mes remerciements les plus sincères et respectueux à M^r le professeur AHMED ZAID Toudert, Professeur à l'ENP pour l'intérêt qu'il a accordé à ce travail et d'avoir honoré en acceptant de présider le jury de ce mémoire.

J'adresse mes sincères gratitudee à M^m SAHI Samira Maitre de Conférences à l'ENP et M^m TCHOULAK Yamina, Maitre-Assistant à l'ENP pour avoir accepté d'examiner ce travail et de faire partie du jury.

J'exprime également mes sincères remerciements à tous les enseignants du Département de Génie Chimique pour leurs encouragements et leur soutien considérable.

انشاء معادلات جديدة قائمة على مبدأ مساهمة المجموعات بالتفاعلات بين الجزيئات للتنبؤ بالكتلة المولية للمركبات النقية، خلائط من المركبات النقيه و الكسور البترولية

ملخص :

تعتبر معرفة الخصائص الفيزيائية للمركبات امرا بالغ الاهمية في مجال التكرير و الثرموديناميك. في هذه الدراسة قمنا بانشاء نموذج رقمي جديد للتنبؤ بالكتلة المولية للمركبات النقية، خلائط من المركبات النقيه و كذلك الكسور البترولية. وفق :
اولا، اجراء تقييم مفصل لبتترول خام جزائري. النتائج المحصل عليها بينت ان هذا الاخير يترتب ضمن البترول الخفيف بمرودد عالي لكمية للبنزين المستخرجة منه و كذا احتوائه على كميات طفيفة لمادة الكبريت
ثانيا، انشاء معادلات جديدة قائمة على مبدأ مساهمة المجموعات بالتفاعلات بين الجزيئات للتنبؤ بالكتلة المولية للمركبات النقية، خلائط من المركبات النقيه و كذلك الكسور البترولية مع مقارنة النتائج المتحصل عليها مع المعادلات المقترحة من قبل مؤلفين آخرين.
الكلمات الدالة : مساهمة المجموعات بالتفاعلات بين الجزيئات، الكتلة المولية، معادلات، المركبات النقية، خلائط المركبات النقيه، الكسور البترولية.

Establishing a new correlation of groups contribution with interactions to estimate the molar weight of pure hydrocarbons, hydrocarbons mixtures and oil fractions

Abstract

knowing the hydrocarbons physiques proprieties is very important in thermodynamic and refining field. In this study we have established a new numerical model for the molar weight prediction of pure hydrocarbons and hydrocarbons mixture, this work divided in two approaches:

the first consist on evaluating a crude Algerian oil, the results prove that our oil is ranked as a light oil and paraffinic tendency with high essence efficiency and low sulfur fraction.

The second consist on establishing a new correlation of groups contribution with interactions to estimate the molar weight of pure hydrocarbons, hydrocarbons mixtures and oil fractions, and compare them with other correlations given in the literature. The established correlation improves the standard average deviation. And its application on the oil fraction need a characterization method of these complex mixtures. The comparison gave us an acceptable resultant

Key words: groups contribution with interactions, molar weight, correlations, pure hydrocarbons, mixtures of hydrocarbons, oil fractions.

Etablissement de nouvelles corrélations de contribution de groupes avec interactions pour la prédiction de la masse molaire des hydrocarbures purs, de leurs mélanges et des fractions pétrolières

Résumé

L'importance de la connaissance des propriétés physiques des hydrocarbures dans le domaine de la thermodynamique et du raffinage n'est plus à démontrer. Dans la présente étude, nous avons établi un nouveau modèle numérique pour la prédiction de la masse molaire des hydrocarbures purs et de leurs mélanges. Ce travail est divisé en deux approches :

La première approche a consisté à l'analyse du pétrole brut Algérien, les résultats obtenus montrent que notre pétrole est classé parmi les bruts légers de tendance paraffinique, avec un bon rendement en essence et une faible teneur en soufre.

Dans la deuxième approche, nous avons établi une nouvelle corrélation de contribution de groupes avec interactions pour la prédiction de la masse molaire des hydrocarbures purs et de leurs mélanges, en l'occurrence les fractions pétrolières. Comparée à d'autres méthodes de la littérature, la corrélation établie a amélioré les résultats en termes de déviations standards moyennes. L'application des équations établies aux fractions pétrolières a nécessité l'élaboration d'une méthode de caractérisation de ces mélanges complexes. La comparaison de notre méthode avec d'autres méthodes de la littérature a fourni des résultats acceptables.

Mots clés : Contribution de groupes avec interaction, la masse molaire, corrélations, hydrocarbures purs, mélange des hydrocarbures, fractions pétrolières.

TABLE DES MATIERES

LISTE DES TABLEAUX	
LISTE DES FIGURES	
LISTE DES SIGLES	
INTRODUCTION GENERALE	15
<i>Chapitre 1 : Généralités sur le pétrole brut et les fractions pétrolières</i>	
1.1. Description et composition du pétrole	19
1.2. Principales familles d'hydrocarbures constituant le pétrole brut	20
1.2.1. Hydrocarbures paraffiniques	21
1.2.2. Hydrocarbures naphéniques	22
1.2.3. Hydrocarbures aromatiques	22
1.2.4. Les composés autres que les hydrocarbures	22
1.2.5. Autres composés chimiques complexes	23
1.3. Classification des pétroles bruts	23
1.3.1 Classification industrielle	23
1.3.2 Classification chimique	24
1.3.3 Classification technologique	24
1.4. Secteurs d'utilisation du pétrole brut	24
1.4.1. Utilisation domestique	24
1.4.2. Transports	25
1.4.3. Agriculture	25
1.4.4. Industrie pétrochimique, chimique et pharmaceutique	25
1.4.5. Production d'électricité	25
1.5. Le raffinage, une étape clé	25
1.6. Analyse des pétroles bruts	26
1.6.1. Fractionnement des pétroles bruts et des produits pétroliers	28
1.6.1.1. Distillation TBP	28
1.6.1.2. Distillation ASTM D 86	29
1.6.1.3. Distillation ASTM D 1160	30
1.6.1.4. Distillation simulée	30
1.6.1.5. Découpage du pétrole brut	31
1.7. Techniques de caractérisation analytique du pétrole brut et des coupes pétrolières	31
1.7.1. Caractérisation par des analyses globales	32
1.7.1.1. Densité	32
1.7.1.2. Indice de réfraction	33
1.7.1.3. Masse molaire moyenne	33
1.7.1.4. Point éclair	33
1.7.1.5. Point d'écoulement et le point de trouble	33
1.7.1.6. Point d'aniline	34
1.7.1.7. Viscosité	34
1.7.1.8. Tension de vapeur	34
1.7.1.9. Pouvoir calorifique	35
1.7.1.10. Teneur en résidu de carbone Conradson	35

1.7.1.11.	Nombre d'octane	35
1.7.1.12.	Indice de cétane	36
1.7.1.13.	Teneur en eau et sédiments	36
1.7.1.14.	Indice d'acidité	36
1.7.1.15.	Teneur en soufre	37
1.8.	Analyses qualitatives et quantitatives des fractions pétrolières	37
1.8.1.	Méthodes expérimentales	38
1.8.1.1.	Méthodes physico-chimiques de séparation	38
1.8.1.1.1.	Méthodes chimiques	38
1.8.1.1.2.	Méthodes physiques	38
1.8.1.1.3.	Méthodes empiriques	41

Chapitre 2 : Les propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures purs et de leurs mélanges

2.1.	Introduction	45
2.1.1.	Les équations d'état	45
2.1.2.	Loi des états correspondants	50
2.1.2.1.	Corrélations fondées sur le facteur de compressibilité critique	51
2.1.2.2.	Corrélations fondées sur le facteur acentrique	51
2.1.3.	Méthodes de contribution de groupes	53
2.1.3.1.	Principe de base	54
2.1.3.2.	Hiérarchie des groupes	55
2.1.3.3.	Application aux corps purs	57
2.1.3.4.	Application aux mélanges	58

Chapitre 3 : La masse molaire des hydrocarbures purs, mélanges et fractions pétrolières

3.1.	Définition	61
3.2.	Mesures expérimentales	62
3.3.	Corrélations	64
3.3.1.	CAS DES CORPS PURS	64
3.3.1.1.	Méthode graphique du Kuop	64
3.3.1.2.	Equation de Hersh	65
3.3.1.3.	Equation de Robert	65
3.3.1.4.	Equation de Huang	65
3.3.2.	CAS DES MÉLANGES DE CORPS PURS	65
3.3.3.	CAS DES FRACTIONS PÉTROLIÈRES	66
3.3.3.1.	Corrélation de Ahmed- Katz-Firoozabadi	66
3.3.3.2.	Corrélation de Sim-Dauber	66
3.3.3.3.	Corrélation de Hall –Yarborough	66
3.3.3.4.	Corrélation de Silva and Rodriguez	66
3.3.3.5.	Corrélation de Sancet	67
3.3.3.6.	Corrélation de Gossens	67
3.3.3.7.	Corrélation de l'API	67
3.3.3.8.	Corrélation de Kuppu-Bardon	67
3.3.3.9.	Corrélation du projet ASPEN	67

3.3.3.10. Equation de Voinov	68
3.3.3.11. Corrélations de Riazi –Daubert I	68
3.3.3.12. Corrélations de Riazi - Daubert II	69
3.3.3.13. Corrélations de Lee et Kesler	69
3.3.3.14. Corrélations de Hirschler	70
3.3.3.15. Equation de Katz-Nokay	70
3.3.3.16. Corrélations de Winn	70

Chapitre 4 : Application au pétrole brut algérien.

4.1.Introduction	72
4.2. Résultats de l'évaluation du pétrole brut	72
4.2.1. Caractéristiques physico-chimiques	72
4.2.2. Distillation du brut algérien	74
4.2.2.1.Distillation ASTM D86	74
4.2.2.2.Distillation TBP	75
4.2.2.2.1. Distillation TBP atmosphérique du pétrole brut	75
4.2.2.2.2. Distillation TBP sous pression réduite	76
4.2.2.3.Découpage de pétrole brut	77
4.2.2.4.Distillation D1160	78
4.3.Résultats de l'évaluation des coupes larges (types essences)	80
4.3.1. Caractéristiques physico-chimiques	80
4.3.2. Distillation ASTM D 86 d'essences	80
4.4.Caractérisation des coupes pétrolières légères à partir de la CPG	82

Chapitre 5 : Etablissement de nouvelles corrélations de contribution de groupes pour la prédiction de la masse molaire des hydrocarbures purs

5.1. Introduction	85
5.2. Méthodologie	85
5.3. Conclusion	95

Chapitre 6 : Application des corrélations établies aux mélanges d'hydrocarbures

6.1. Introduction	97
6.2. Application des corrélations établies aux mélanges d'hydrocarbures	97
6.2.1. Résultats obtenus pour les mélanges binaires	97
6.2.2. Résultats obtenus pour les mélanges ternaires	101
6.2.3. Application des corrélations établies aux fractions pétrolières	104
6.2.3.1. Résultats obtenus pour les fractions légères	104
6.2.3.2. Résultats obtenus pour les fractions moyennes et lourdes	106
6.2.3.3. Interprétation des résultats	109
CONCLUSION GENERALE	111
BIBLIOGRAPHIE	114
ANNEXE 1	118
ANNEXE 2	120
ANNEXE 3	121
ANNEXE 4	122

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1. Composition chimique des principaux hydrocarbures pétroliers	23
Tableau 1.2. Propriétés des principaux hydrocarbures pétroliers	37
Tableau 2.1 Découpage de la molécule de butane en groupes d'ordre 0, en groupes d'ordre 1 et en groupes d'ordre 2.	56
Tableau 4.1. Caractéristiques physico-chimiques du pétrole brut	73
Tableau 4.2. Distillation ASTM D86	74
Tableau 4.3. Résultats de l'analyse des gaz par CPG	75
Tableau 4.4. Distillation TBP atmosphérique	76
Tableau 4.5. Distillation TBP à 40 mmHg	76
Tableau 4.6. Distillation TBP sous vide a 10 mmHg	76
Tableau 4.7. Découpage du pétrole brut	77
Tableau 4.8. Distillation ASTM D1160	79
Tableau 4.9. Caractéristiques physico-chimiques de la coupe essence	80
Tableau.4.10. Distillation ASTM D 86 d'essences	81
Tableau 4.11. Valeur de la composition en PNA et la masse molaire des fractions pétrolières légères brut déterminé par CPG	83
Tableau 5.1 Différents groupements structuraux	86
Tableau 5.2 Les différents groupements principaux d'interactions des normales paraffines, isoparaffines, oléfines et alcynes	86
Tableau 5.3 Les différents groupements principaux d'interactions des naphènes et des aromatiques	87
Tableau 5.4 Différentes formes de l'équation $F(\theta)$	89
Tableau 5.5 Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par les 20 équations $F(\theta)$.	90
Tableau 5.6 Paramètres de la corrélation sélectionnée des N-paraffines, I-paraffines, Oléfines, Alcynes	91
Tableau 5.7 Paramètres de la corrélation sélectionnée des Naphtènes et Aromatiques pour la masse molaire (g/mole)	92
Tableau 5.8 Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par la corrélation sélectionnée et d'autres méthodes de la littérature.	92
Tableau 5.9 exemples de calcul de la masse molaire d'un élément de chaque famille.	95
Tableau 6.1 : AAD (%) enregistrées par la corrélation établie et d'autres méthodes de la littérature pour le calcul de la masse molaire des mélanges binaires.	98
Tableau 6.1 (suite) : AAD (%) enregistrées par la corrélation établie et d'autres méthodes de la littérature pour le calcul de la masse molaire des mélanges binaires.	99
Tableau 6.1 (suite) : AAD (%) enregistrées par la corrélation établie et d'autres méthodes de la littérature pour le calcul de la masse molaire des mélanges binaires.	100
Tableau 6.2 : AAD (%) enregistrées par la méthode proposée et d'autres méthodes de la littérature pour le calcul de la masse molaire des mélanges ternaires	102
Tableau 6.2 (suite) : AAD (%) enregistrées par la méthode proposée et d'autres méthodes de la littérature pour le calcul de la masse molaire des mélanges ternaires.	103

Tableau 6.3 : AAD (%) enregistrées par la méthode proposée et d'autres méthodes de la littérature pour le calcul de la masse molaire des fractions pétrolières légères.	105
Tableau 6.4 : AAD (%) enregistrées par la méthode proposée et d'autres méthodes de la littérature pour le calcul de la masse molaire des fractions pétrolières moyennes.	107
Tableau 6.5: AAD (%) enregistrées par la méthode proposée et d'autres méthodes de la littérature pour le calcul de la masse molaire des fractions pétrolières lourdes.	108

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 Le pétrole brut.	19
Figure 1.2 Structure moléculaire de base des principaux hydrocarbures pétroliers	21
Figure 1.3. Méthodes d'analyse d'un pétrole brut	27
Figure 1.4. Appareil de distillation (T.B.P)	28
Figure 1.5. Appareillage de distillation (A.S.T.M)	29
Figure 1.6. Courbe de distillation (A.S.T.M)	30
Figure 1.7. Fractionnement du pétrole brut : Exemple de découpage	31
Figure 1.8. Spectre infrarouge d'une coupe pétrolière.	40
Figure 1.9. Spectre UV d'une coupe	40
Figure 1.10. Chromatogramme type d'une coupe essence	42
Figure 3.1. Variation de la masse molaire des hydrocarbures en fonction du nombre d'atomes de carbone	61
Figure 3.2. Variation de la masse molaire des hydrocarbures en fonction de la température d'ébullition	62
Figure 3.3. Ebulliomètre	62
Figure 3.4. Cryomètre	63
Figure 3.5 Tonométrie	63
Figure 3.6 Osmomètre	63
Figure 3.7 Courbe iso-propriétés du diagramme du facteur de caractérisation	64
Figure 3.8 Masse moléculaire des fractions pétrolières en fonction de la gravité et de la viscosité cinématique	69
Figure 4.1. La courbe de distillation ASTM D86	74
Figure 4.2. La courbe de distillation TBP	77
Figure 4.3. Présentation graphique de découpage du pétrole brut	78
Figure 4.4. Courbe de distillation ASTM D1160	79
Figure 4.5. Courbe de distillation ASTM D86 pour la coupe essence	81
Figure 5.1 Groupements structuraux	87
Figure 5.2 Groupements structuraux d'interactions	88
Figure 5.3 Comparaison entre la masse molaire référence celle de la banque des données et estimées par notre corrélation des hydrocarbures purs	94
Figure 6.1 : Comparaison entre différentes méthodes de calcul de la masse molaire des mélanges binaires.	101
Figure 6.2 : Comparaison entre différentes méthodes de calcul de la masse molaire des mélanges ternaires.	104
Figure 6.3 : Comparaison entre différentes méthodes de calcul de la masse molaire des fractions légères.	106
Figure 6.4 : Comparaison entre différentes méthodes de calcul de la masse molaire des fractions pétrolières moyennes.	108
Figure 6.5 : Comparaison entre différentes méthodes de la masse molaire des fractions pétrolières lourdes.	109

ABRÉVIATIONS ET NOTATIONS

ABRÉVIATIONS

AAD (%)	Average Absolute Deviation (%)
AD (%)	Absolute Deviation (%)
API	American Petroleum Institute
ASTM	American Society for Testing and Materials
BP	Boiling Point
CPG	Chromatographie en Phase Gazeuse
CPL	Chromatographie en Phase liquide
CGAI	Contribution de Groupes avec interactions = Corrélacion proposée
CGSI	Contribution de Groupes sans interactions = Corrélacion de Skander et al.
Dev (%)	Déviacion ou erreur relative en pourcentage
Eq.	Equation
FBP	Final Boiling Point
FP	Fraction Pétrolière
GPL	Gaz de Pétrole Liquéfiés
IBP	Initial Boiling Point
IR	Infrarouge
MON	Motor Octane Number
MS	Mass Spectrometry
Nb.	Nombre
NF	Normes Françaises
PNA	Paraffines- Naphtènes- Aromatiques
PVT	Pression- Volume- Température
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
RON	Research Octane Number
RT	Retention Time
SARA	Saturés- Aromatiques- Résines- Asphaltènes
SI	Système International
TBP	True Boiling Point
UV	Ultra-Violet

NOTATIONS

API	densité définie par l'American Petroleum Institute
CH	rapport massique carbone/ hydrogène
C_p	capacité calorifique à pression constante
d	densité
d_4^{15}	densité ou masse volumique liquide à 15°C
d_4^{20}	densité ou masse volumique liquide à 20°C
F	fonction mathématique
H	enthalpie d'un système
I	indice de corrélation de Huang
k	constante de Boltzmann

k_{IJ}	coefficients d'interactions binaires
Kuop	facteur de caractérisation de Watson
M	masse molaire
N	nombre de composés dans un mélange
n	nombre de moles
n_{20} ou n_D^{20}	Indice de réfraction à 20°C
Nc	nombre d'atomes de carbone
NO	nombre d'octane
P	pression
[P]	parachor
PA	point d'aniline
P_c	pression critique
P_r	pression réduite
P^{vap}	tension de vapeur
Q	quantité de chaleur
R	constante des gaz parfaits
r	distance entre les centres d'attraction de deux molécules
Sg ou SpGr ou $SpGr_{60}^{60}$	specific- gravity à 60°F/60°F
T	température
Teb	Temperature d'ébullition
T_c	température critique
T_{mav}	température moyenne d'ébullition
T_{nf}	fonction du point d'ébullition et de l'indice de réfraction
T_r	température réduite
V	volume
v	fraction volumique
V_c	volume critique
V_M	volume molaire
x	fraction molaire
W	fraction massique
Z	facteur de compressibilité
Z_c	facteur de compressibilité critique
Z_{RA}	facteur de compressibilité de Rackett

LETTRES GRECQUES

$F(\theta)$	la forme généralisée de contribution de groupes reliant la propriété θ et les contributions $\Delta\theta_i$ et $\Delta\theta_j$ des groupements de type i et j;
θ	propriété physique donnée
$\Delta\theta_i$	contribution du groupement i à la propriété θ
$\Delta\theta_j$	contribution du groupement principal d'interactions de type "j";
v	viscosité cinématique
ω	facteur acentrique

INDICES

A	aromatique
cal	valeur calculée
exp	valeur expérimentale
FP	fraction pétrolière
I	relatif à un constituant donné
i	relatif à un groupement chimique
m ou mel	relatif à un mélange
mass	massique
mol	molaire
N	naphtène
P	paraffine
r	relatif à une propriété réduite
vol	volumique

INTRODUCTION GÉNÉRALE



INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'énergie occupe une place prépondérante dans la vie de l'être humain. Les sciences et les progrès techniques ont permis à l'homme de découvrir de nouvelles ressources énergétiques, à savoir tous les produits à vocation énergétique dont nous citons : le pétrole et le gaz naturel, qui sont les seuls capables de répondre à l'accroissement des besoins en énergie. Le raffinage du pétrole est une industrie lourde qui transforme un mélange d'hydrocarbures, appelé pétrole brut, en produits énergétiques, tels que les carburants et les combustibles, et en produits non énergétiques, tels que matières premières pétrochimiques, lubrifiants, paraffines et bitumes. Les produits sont ensuite acheminés vers le consommateur final, soit directement, soit à travers un réseau de distribution comprenant notamment des dépôts et des stations-service. La transformation des pétroles bruts s'effectue dans les raffineries, usines à feux continus et très automatisés, qui sont plus ou moins complexes selon la gamme des produits fabriqués et selon la qualité des pétroles bruts comparée aux exigences du marché[1]. Ainsi, le processus continu d'une raffinerie simple comporte d'abord une épuration du pétrole brut, puis une séparation par distillation en produits blancs (distillats légers et moyens) et en produits noirs (résidus lourds). Le traitement final que devra subir ces produits pour répondre aux exigences du marché ne peut se définir par leurs aspects, leurs odeurs et leurs fluidités, qui sont cependant des indications précieuses mais il est nécessaire d'effectuer au laboratoire une analyse des fractions obtenues afin de maîtriser leurs caractéristiques. [1]

La connaissance des propriétés physico-chimiques du pétrole et des fractions pétrolières a toujours été un souci majeur pour l'ingénieur en génie chimique, raffinage et pétrochimie. La maîtrise de toutes les étapes de séparation et de transformation des produits pétroliers, depuis l'acheminement du pétrole des puits jusqu'au stockage des produits finis, passe par une parfaite connaissance des caractéristiques du pétrole et de ses dérivés.

La détermination de ces caractéristiques commence par des essais préliminaires sur le pétrole brut et ses différents produits conformément à un protocole normalisé d'échantillonnage des produits. Des méthodes d'analyse ont été développées et normalisées pour déterminer les principales propriétés physico-chimiques qui vont conditionner leurs traitements ultérieurs et pour que les contrôles effectués par les différentes parties soient comparables. Ces spécifications correspondent, souvent, à des normes (ASTM, AFNOR, DIN, ...).

L'expérience fournit une partie des propriétés, mais dans la plupart des cas, elle présente un certain nombre de limitations du fait de sa complexité, du coût élevé et du temps de manipulation souvent important.

Dans le but de contourner ces contraintes, des corrélations ont été proposées par différents auteurs depuis plus d'un demi-siècle. Elles se basent notamment sur la loi des états correspondants et les méthodes de contribution de groupes.

Leurs formes et leurs précisions sont assez variées. Du point de vue forme, les corrélations de contribution de groupes établies par différents auteurs ont connu une évolution importante dans le temps et ce, en raison de la nécessité qui est rapidement apparue de tenir compte de l'environnement du groupe ou de l'atome dont on évalue la contribution. Quant à la précision avec laquelle on peut prédire les propriétés des corps purs à l'aide de ce type de corrélations, elle dépend largement du choix des motifs structuraux. Un facteur également important réside dans le nombre et l'exactitude des données expérimentales que fournit la littérature et dans le choix de la fonction mathématique pour représenter les données expérimentales. Cette dernière doit en effet, permettre un bon lissage des données expérimentales et extrapoler convenablement les propriétés aux composés à grande masse moléculaire.

Plusieurs projets de recherches dans cet axe (thèses, communications et publications) ont été réalisés au sein du laboratoire de valorisation des énergies fossiles de l'Ecole Nationale Polytechnique dirigé par le Professeur Chems Eddine CHITOUR. Nous citons les méthodes empiriques basées sur la connaissance de propriétés facilement accessibles expérimentalement (Zid el Kheir, Bouamra et Dermoune), les équations d'état (Kies et Albane, Sator et Souahi), les Réseaux de Neurones (Mezioud, Fekrache et Gori) et plusieurs travaux ont été réalisés sur les méthodes de contribution de groupes (Skander et Chitour, Rebas et Chitour).

Dans la présente étude, nous présentons dans un premier lieu l'évaluation d'un pétrole brut Algérien donné par le centre de recherche et de développement de SONATRACH et dans un second lieu nous proposons une méthode de prédiction de la masse molaire des hydrocarbures purs de types normales paraffines, isoparaffines, oléfines, alcynes, naphènes et aromatiques et de leurs mélanges, en l'occurrence les fractions pétrolières basées sur la relation *structure-propriété* en utilisant la méthode de contribution de groupes avec interactions moléculaires.

Ce manuscrit sera articulé autour de six chapitres. Le premier chapitre présente quelques concepts généraux sur le pétrole, notamment sur la composition du pétrole brut et des coupes pétrolières, les techniques de caractérisation analytique et les procédés de raffinage. Une revue bibliographique sur les modèles thermodynamiques concernant les hydrocarbures purs est rapportée dans le chapitre II. Nous essayons à travers cette revue de discuter les modèles les plus utilisés tout en visant les idées fondamentales qui ont été à la base de la création de ces modèles.

Le troisième chapitre est consacré à une synthèse bibliographique sur la propriété étudiée « la masse molaire » des hydrocarbures purs et leurs mélanges ainsi que les fractions pétrolières.

Le quatrième chapitre est mise en œuvre du pétrole brut Algérien. Cette opération consiste à effectuer la distillation TBP (True Boiling point) de ce brut ainsi que

l'analyse des fractions pétrolières qui en découlent, par le biais de méthodes normalisées. Une chromatographie en phase gazeuse (CPG) a été utilisée comme technique fine d'analyse des fractions étroites et larges (de types essences).

Le cinquième chapitre est dédié à l'établissement de la nouvelle méthode de contribution de groupes avec interactions intramoléculaires pour la prédiction de la masse molaire de différentes familles chimiques; n-paraffines, iso-paraffines, oléfines, alcynes, naphènes et aromatiques.

Cette nouvelle corrélation est comparée, par la suite, à des méthodes proposées par la littérature. Pour ce faire, nous avons calculé les déviations moyennes standards par rapports aux données des banques de grandes renommées DIPPR (1995), développée par The Institute of Chemical Engineering de l'université de Pennsylvanie, et celle de la banque TRC (1994), développée par The thermodynamic Research Center de l'université de Houston au Texas.

Le sixième chapitre concerne l'application de cette nouvelle méthode de contribution de groupes avec interactions intramoléculaires pour l'estimation de la propriété étudiée des mélanges binaires et ternaires ainsi que les fractions pétrolières légères, moyennes et lourdes, nous avons considéré chaque fraction comme étant un mélange ternaire, composé d'une paraffine, d'un naphène et d'un aromatique. Le calcul de la propriété moyenne de ce mélange est basé sur la règle d'additivité et l'hypothèse des pseudo-composants des propriétés.

Enfin, une conclusion générale récapitule les résultats les plus importants issus de cette étude ainsi que des recommandations.

CHAPITRE 1

*GÉNÉRALITÉS SUR
LE PÉTROLE BRUT
ET LES FRACTIONS PÉTROLIÈRES*

GÉNÉRALITÉS SUR LE PÉTROLE BRUT ET LES FRACTIONS PÉTROLIÈRES

Le but de ce chapitre est d'introduire les concepts pétroliers qui seront rencontrés au cours de ce manuscrit à travers trois sections. La première section est dédiée à la description et la composition du pétrole brut et des coupes pétrolières. La caractérisation analytique est évoquée dans la deuxième section, tandis que le raffinage du pétrole sera abordé dans la dernière section.

1. Introduction

La connaissance des propriétés physico-chimiques du pétrole et des fractions pétrolières a toujours été un souci pour l'ingénieur en raffinage et pétrochimie. La maîtrise de toutes les étapes de séparation et de transformation des produits pétroliers, depuis l'acheminement du pétrole des puits jusqu'au stockage des produits finis passe par une parfaite connaissance des caractéristiques du pétrole et ses dérivés.

1.1. Description et composition du pétrole

Le pétrole brut est un liquide huileux, plus ou moins visqueux, à forte odeur et inflammable (Figure 1.1). Il varie considérablement d'aspect en fonction de sa composition. Il est généralement de couleur noire ou brune foncée (elle peut être aussi jaunâtre, rougeâtre ou verdâtre). D'un point de vue chimique, le pétrole brut consiste en un mélange complexe d'hydrocarbures de différentes familles (paraffinique, naphénique, aromatique) associé à de faibles quantités de composés oxygénés, azotés et sulfurés ainsi qu'à des traces de métaux particuliers (vanadium, molybdène, nickel). Le pétrole brut peut contenir aussi d'autres constituants, notamment de l'eau et des gaz acides : dioxyde de carbone et hydrogène sulfuré, ainsi que de l'azote [2].



Figure 1.1 Le pétrole brut

Le pétrole brut est donc un cocktail de plusieurs milliers de molécules d'hydrocarbures différentes, qu'on peut caractériser grossièrement par leur nombre d'atomes de carbone. Ce nombre peut varier d'un atome jusqu'à plusieurs centaines d'atomes. Cette composition est propre à chaque gisement de pétrole, elle est donc une sorte de signature permettant à partir d'un échantillon de pétrole d'identifier son gisement d'origine. A noter que les composants contenus dans le pétrole peuvent être gazeux, liquides ou solides [3].

A part quelques exceptions, les proportions des éléments : carbone, hydrogène, azote, oxygène, soufre et métaux, dans le pétrole (quel que soit sa source); varient approximativement dans les limites suivantes :

Carbone : de 83 % à 87 %.
Hydrogène : de 10 % à 14 %.
Azote : de 0,1 % à 2 %.
Oxygène : de 0,05 % à 1,5 %.
Soufre : de 0,05% à 6%.
Métaux : (Ni et V) < 1000 ppm.

La consistance du pétrole va d'un liquide aussi léger que l'essence à un liquide si lourd que son écoulement est presque impossible. [3]

1.2. Principales familles d'hydrocarbures constituant le pétrole brut

Les pétroles sont tous différents suivant leur origine et leur composition chimique. Ils sont principalement composés de molécules hydrocarbonées, c'est à dire de molécules composées uniquement d'hydrogène et de carbone. Ces hydrocarbures se présentent essentiellement sous forme de chaînes linéaires plus ou moins longues, ou bien des chaînes cycliques naphténiques ou aromatiques. Les différents types de pétrole varient selon leur densité, leur fluidité, leur teneur en soufre et en différentes classes d'hydrocarbures. Il existe des centaines de pétroles bruts dans le monde qui dépendent de leur emplacement géologique comme l'Arabian Light (brut de référence du Moyen-Orient), le Brent (brut de référence européen) et le West Texas Intermediate (WTI, brut de référence Américain).

Les hydrocarbures se divisent en plusieurs familles chimiques selon leur structure. (Voir Figure 1.2)

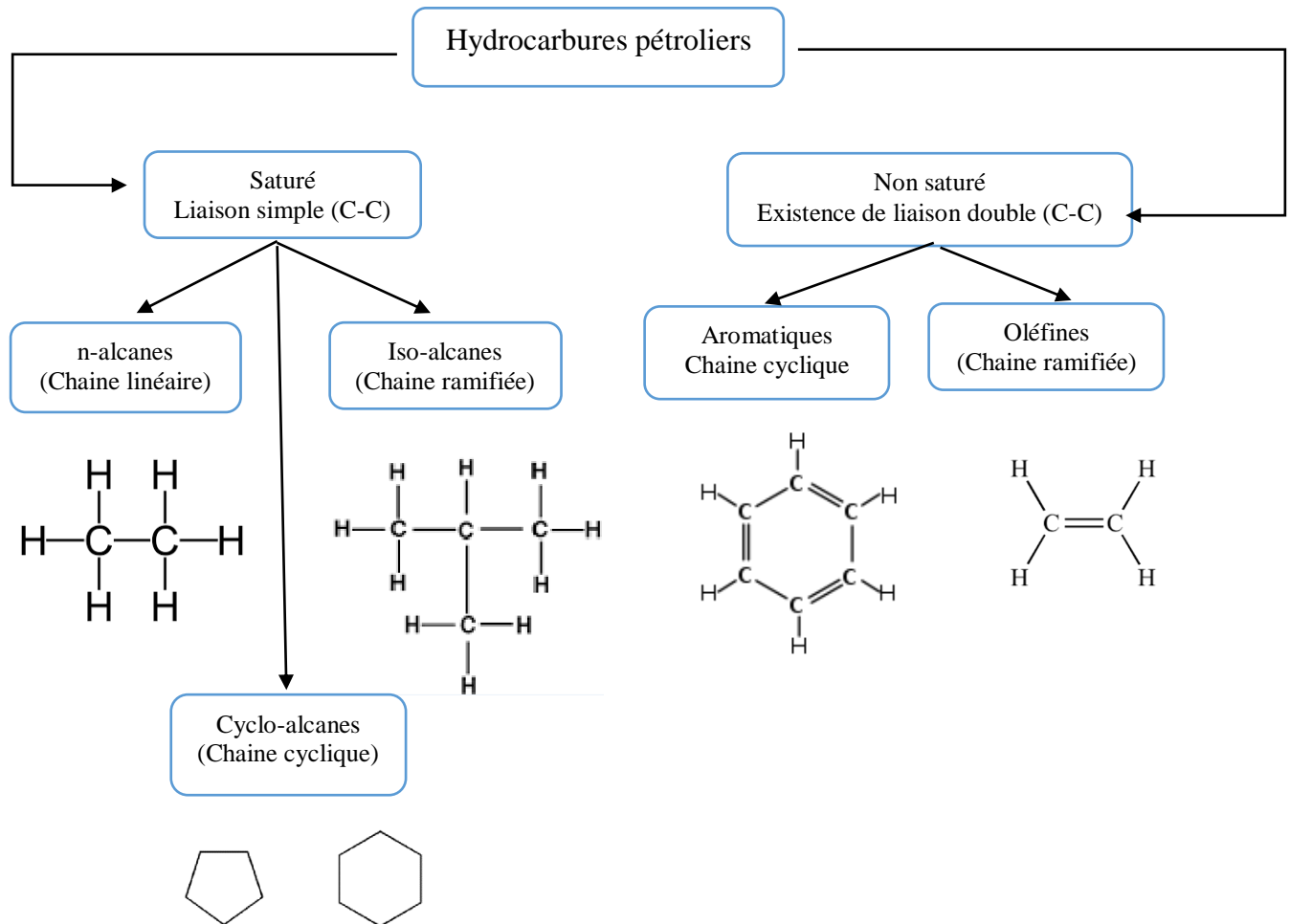


Figure 1.2 Structure moléculaire de base des principaux hydrocarbures pétroliers [4]

Les plus importantes de ces familles [5] sont :

1.2.1 Hydrocarbures paraffiniques

Appelés aussi alcanes, ces hydrocarbures sont des composés saturés dans lesquels les atomes de carbone peuvent être structurés en chaînes droites ou branchées. Leur formule générale est C_nH_{2n+2} . Les chaînes droites sont dites normales, quant aux chaînes branchées, elles contiennent deux ou plusieurs groupements méthyl (CH_3) et sont appelées isomères.

Les composés du méthane au butane (C_1 à C_4) sont gazeux à température ambiante. A partir de 5 atomes de carbone les composés sont liquides et au-delà de 18 atomes de carbone, ils sont solides. Les alcanes sont des composés qui présentent généralement une très faible réactivité. Les propriétés physiques telles que : point d'ébullition, densité, point de fusion, etc...des normales paraffines augmentent avec le nombre d'atomes de carbone. Les isomères ont des propriétés inférieures à celles des normales paraffines à même nombre d'atomes de carbone.

1.2.2. Hydrocarbures naphténiques

Ce sont des composés cycliques saturés. Les cycles les plus communément rencontrés dans les pétroles bruts sont les dérivés du cyclopentane et du cyclohexane. Dans ces cycles, chaque atome d'hydrogène peut être substitué par une chaîne paraffinique droite ou ramifiée dite alkyle. La formule générale de ces hydrocarbures est C_nH_{2n} .

1.2.3. Hydrocarbures aromatiques

Les composés aromatiques sont des hydrocarbures renfermant un noyau benzénique dans leur structure. Leur formule générale est C_nH_{2n-6} . La présence dans leur formule d'au moins un cycle à trois doubles liaisons conjuguées leur confère des propriétés remarquables. Les premiers termes (benzène, toluène, xylènes) constituent des matières premières fondamentales en pétrochimie. Quant aux aromatiques lourds, ils sont en général très nuisibles (problèmes d'environnement, de santé publique, de détérioration de l'activité des catalyseurs par leur capacité à former du coke...).

1.2.4. Les composés autres que les hydrocarbures

A côté des hydrocarbures, des molécules contenant d'autres atomes que le carbone et l'hydrogène sont également présentes dans les pétroles bruts en faibles quantités comparativement aux premiers. On y distingue les composés organiques hétéroatomiques tels que les composés soufrés, oxygénés et azotés, mais, également, des composés organo-métalliques:

- ✚ **Les composés soufrés** : le soufre est présent dans les pétroles bruts avec des concentrations pouvant atteindre les 8% en poids ; teneur généralement corrélée avec la densité du brut et donc sa qualité. Les composés soufrés étant très toxiques et corrosifs, leur concentration doit être réduite avant le raffinage du brut.
- ✚ **Les composés oxygénés** : les naphtés et aromatiques lourds peuvent contenir des atomes d'oxygène pour former des aldéhydes, des cétones ou des acides. L'oxygène est responsable de l'acidité des pétroles bruts qu'on évalue en déterminant la quantité de KOH en milligrammes nécessaire pour neutraliser l'acide carboxylique dans un gramme de pétrole brut.
- ✚ **Les composés azotés** : l'azote se retrouve davantage dans les fractions lourdes sous forme d'amides, amines, carbazoles ou encore de pyridines qui peuvent donner le caractère basique aux produits pétroliers et constituer ainsi un poison pour les catalyseurs acides.
- ✚ **Les composés organo- métalliques** : les pétroles bruts renferment également des composés organo- métalliques contenant du vanadium ou du nickel. Ces composés sont communément appelés porphyrines.

1.2.5. Autres composés chimiques complexes

Ces composés sont présents dans les fractions les plus lourdes du pétrole et se forment par oxydation des grosses molécules polyaromatiques concentrées en hétéroéléments.

- ✚ **Les asphaltènes** : ce sont des particules de type colloïdale, de couleur noirâtre et de masse moléculaire pouvant varier de 1000 à 10 000. Ils sont présents dans les pétroles bruts sous forme de suspensions. Au laboratoire, ils sont précipités à l'heptane normal, la partie soluble étant constituée par les maltènes. Ils sont à l'origine de nombreux problèmes de bouchage au niveau de la formation et des tubings de production, limitant ainsi la production.
- ✚ **Les résines** : ces produits sont obtenus par chromatographie en phase liquide en éluant avec des solvants très polaires la partie du brut soluble dans le n- heptane. Les résines sont généralement des molécules à caractère aromatique très marqué, leur masse moléculaire peut varier de 500 à 1000.

Le tableau 1 présente les compositions chimiques des principaux hydrocarbures pétroliers.

Tableau 1.1. Composition chimique des principaux hydrocarbures pétroliers [4]

Groupe	Composés	unité	Essence	diesel	Pétrole brute		Mazoute intermédiaire	Mazoute lourd n°6
					léger	lourd		
Alcanes	totaux	%	50 - 60	65 - 95	55 - 90	25 - 80	25 - 35	20 - 30.
	Alcanes non cyclique		45 - 55	35 - 45	40 - 85	20 - 60	10 - 25	10 - 20
	Cycloalcanes		5	25 - 50	5 - 35	0 - 10	0 - 5	0 - 5
Alcènes	5 - 10		0 - 10	-	-	-	-	
Aromatiques	totaux		25 - 40	5 - 25	10-35	15 - 40	40 - 60	30 - 50
	BTEX		15 - 25	0.5 - 2.0	0.1 - 2.5	0.01 - 2.0	0.05 - 1.0	0.00 - 1.0
	HAP		-	0-5	10 - 35	15 - 40	30 - 50	30 - 50
Composés polaires	totaux		-	0-2	1 - 15	5 - 40	15 - 25	10 - 30
	Résines		-	0-2	0-10	2 - 25	10 - 15	10 - 20
	Asphaltènes		-	-	0-10	0 - 20	5-10	5 - 20
Métaux		Ppm	-	-	30 - 250	100-500	100-1000	100-2000
Soufre		%	0.02	0.1 - 0.5	0 - 2	0 - 5	0.5 - 2	2 - 4

1.3. Classification des pétroles bruts

La classification des pétroles bruts est cruciale, car elle permet de déterminer les méthodes de leurs traitements, le schéma synoptique de la raffinerie et l'assortiment des produits à obtenir. On distingue trois types [6] de classifications qui sont :

1.3.1. Classification industrielle

Selon la valeur de la densité, cette classification répartit les pétroles bruts en trois classes. Ainsi, le brut est dit :

- *Léger si : $d_{15}^{15} \leq 0,828$.*
- *Moyen si : $0,828 \leq d_{15}^{15} \leq 0,884$.*
- *Lourd si : $d_{15}^{15} \geq 0,885$.*

d_{15}^{15} : est le rapport entre la masse d'un volume de produit pétrolier à 15°C et la masse du même volume d'eau distillée à 15°C.

1.3.2. Classification chimique

Cette classification tient compte de la prédominance d'une ou deux familles d'hydrocarbures. On distingue les types de pétroles bruts suivants :

- *Pétrole paraffinique.*
- *Pétrole naphténique.*
- *Pétrole naphténo-parrafinique.*
- *Pétrole aromatique.*
- *Pétrole naphténo-aromatique.*

1.3.3. Classification technologique

Elle est basée sur un ensemble de critères qui sont :

a. La teneur en soufre : Selon ce critère, on distingue 3 classes :

- *Classe A : pétrole peu sulfureux % S = 0,5 %.*
- *Classe B : pétrole sulfureux $0,5 < \% S < 2$ %.*
- *Classe C : pétrole très sulfureux % S > 2%.*

b. La teneur potentielle en produits clairs : (PF (point final) = 350 °C)

PF : Le maximum de température de distillation.

On distingue trois types :

- *Type 1 : teneur élevée en fractions PI (point initial)-350°C, $T > 45\%$.*

PI : température d'apparition de la première goutte de condensat.

T : teneur en produits clairs.

- *Type 2 : teneur moyenne en fractions PI-350°C, $30\% < T < 45\%$.*

- *Type 3 : teneur basse en fractions PI-350 °C, $T = 30\%$.*

1.4. Secteurs d'utilisation du pétrole brut [7]

L'utilisation du pétrole extrait du sol à l'état pur est limitée. En effet, le pétrole brut est fractionné en une gamme de produits très variés dont l'usage rentre dans un très grand nombre de secteurs d'utilisation différents, parmi lesquels on cite :

1.4.1. Utilisation domestique

Les GPL (gaz de pétrole liquéfié) issus du pétrole brut peuvent être utilisés pour le chauffage, la cuisine, la climatisation, etc. Quant aux fiouls domestiques, ils sont utilisés pour le chauffage domestique et urbain.

1.4.2. Transports

Le pétrole sert dans tous les domaines énergétiques, mais c'est dans les transports que sa domination est la plus nette. En effet, les transports mondiaux qu'ils soient aériens, maritimes ou routiers (terrestres) dépendent du pétrole. Les raffineries du pétrole fournissent divers carburants moteurs à savoir : le GPL, les essences, le kérosène, les gasoils...etc. Ajoutant à cela, les lubrifiants dérivants du pétrole qui servent au graissage des divers moyens de transport.

1.4.3. Agriculture [8, 9]

Malgré que l'agriculture ne représente qu'une fraction modeste de la consommation du pétrole, mais c'est peut-être ce secteur qui crée la dépendance la plus vitale, car sans les pesticides et les machines agricoles, qui s'appuient sur le pétrole, il ne serait pas possible d'avoir les rendements agricoles actuels, ni de nourrir une population mondiale aussi nombreuse.

1.4.4. Industrie pétrochimique, chimique et pharmaceutique

Le pétrole brut fournit différentes bases pétrochimiques [10] et des matières premières à partir desquelles on obtient des milliers de produits, qui sont en général, des matières plastiques [11] qu'on retrouve dans tous les outils de la vie quotidienne, des caoutchoucs, des produits cosmétiques (crèmes, parfums, etc.) et chimiques (les solvants, les alcools...etc.) ainsi que des médicaments [12].

1.4.5. Production d'électricité

Le pétrole a longtemps contribué à la production d'électricité [9], cependant durant ces dernières années, cette contribution est en baisse. Le pétrole se trouve substitué par d'autres énergies renouvelables ou par le gaz naturel, sauf pour des cas particuliers tels que les pays producteurs disposant de pétrole bon marché.

1.5. Le raffinage, une étape clé [13]

Le pétrole brut n'est pas utilisé tel quel, il est transformé en différents produits finis carburants, combustibles, matières premières pour la pétrochimie et autres produits spécifiques (bitume, huiles lubrifiantes). C'est l'objectif du raffinage : mettre à la disposition du consommateur des produits de qualité, dans le respect de normes précises, notamment environnementales, et aux quantités requises par le marché. Cette étape regroupe différentes opérations :

- ***L'obtention de produits intermédiaires par distillation*** : les trois principales "coupes" pétrolières sont obtenues dans une tour de distillation : les légers (gaz, naphta et essences), les moyens (kérosène, diesel et fuel domestique) et les lourds (fuel lourd ou résidu atmosphérique).
- ***L'amélioration de la qualité*** : cette opération consiste à éliminer, dans les différentes coupes, certains composés indésirables comme le soufre.

- ***La transformation de coupes lourdes en coupes légères :***

à l'aide de procédés dédiés, les produits lourds de moins en moins consommés (type fuel lourd) sont transformés en produits légers fortement demandés (diesel et kérosène). Les unités de raffinage impliquées sont "spécifiques". Elles doivent généralement travailler à haute température et/ou forte pression pour générer des hydrocarbures plus légers, "par craquage" et améliorer leur qualité, la plupart des composés indésirables (soufre, métaux, etc.) étant plutôt concentrés dans les coupes initialement lourdes.

- ***La préparation finale des produits par mélange :*** on obtient les produits finis par mélange des produits intermédiaires ou semi-finis. Pour faire face à cette série d'opérations, les raffineries doivent disposer d'importants volumes de stockage, d'installations de réception des produits bruts et d'expédition des produits finis.

1.6. Analyse des pétroles bruts

La diversité des pétroles bruts et des produits qui en dérivent ainsi que la complexité de leurs compositions, entraînent des conditions de production, de transport, de stockage et de raffinage adaptées, d'où la nécessité d'une caractérisation de ces produits par la détermination de leurs propriétés d'usage et de leur composition.

L'analyse des pétroles bruts et des fractions qui en sont issues fait intervenir différentes techniques de fractionnement et d'analyses physiques et chimiques. Le schéma de la figure 1.3 illustre les différentes méthodes mises en œuvre pour une connaissance approfondie d'un pétrole brut.

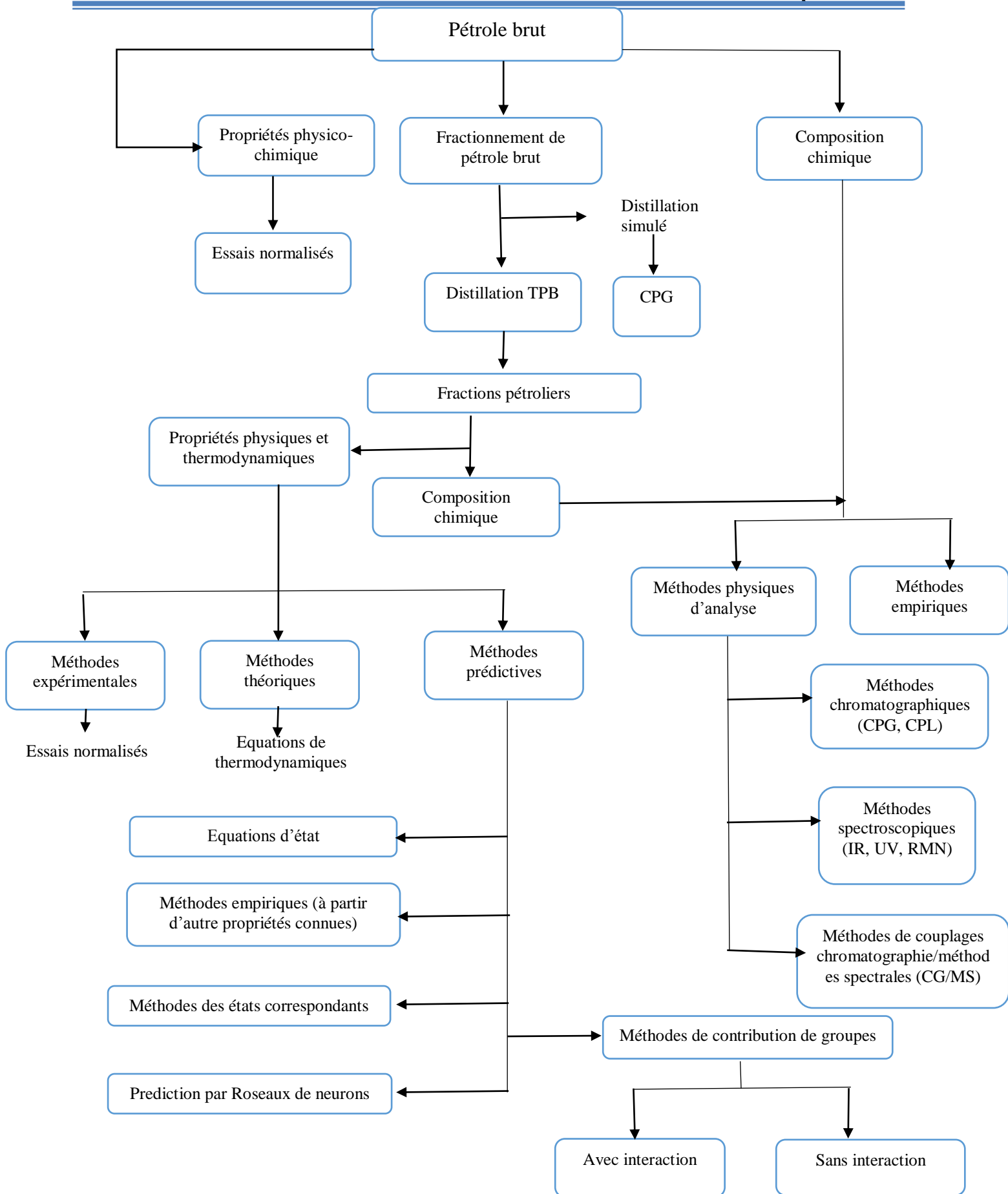


Figure 1.3. Méthodes d'analyse d'un pétrole brut [22]

1.6.1 Fractionnement des pétroles bruts et des produits pétroliers

Les pétroles bruts et produits pétroliers formant un continuum d'espèces chimiques depuis les gaz jusqu'aux produits les plus lourds, il est évidemment impossible, vue leur complexité, d'identifier leurs composants. Différentes techniques de fractionnement sont alors mises en œuvre pour la caractérisation de ces produits, elles font l'objet de protocoles normalisés. Certaines sont préparatives et destinées à séparer des fractions pour des analyses ultérieures, d'autres sont analytiques non préparatives destinées à caractériser la charge elle-même en évaluant le rendement en différentes coupes.

1.6.1.1 Distillation TBP

La distillation T.B.P (True Boiling Point) permet de donner une image presque exacte de la composition d'un pétrole brut, par la mesure de la température d'ébullition des constituants qui le composent, d'où son nom. C'est une distillation préparative de laboratoire. Elle fait l'objet de la méthode ASTM D 2892 et s'applique aux pétroles bruts stabilisés et aux fractions ayant un point initial d'ébullition inférieur à 400°C.

Ce test consiste à distiller, dans une colonne de 15 plateaux théoriques et un taux de reflux de 5:1, un volume de produit allant de 0.5 à 30 litres. La distillation est menée sous la pression atmosphérique jusqu'à environ 320°C dans le bouilleur, puis sous une pression réduite jusqu'à 2 mm de mercure et ce, afin d'éviter les risques de craquage thermique des molécules d'hydrocarbures. La distillation ainsi menée, permet de recueillir des gaz liquéfiés, des coupes de distillation et un résidu sous vide. La présentation des résultats consiste à tracer la courbe de distillation reliant la température d'ébullition en fonction soit du % poids soit du % volume recueilli. Cette courbe reflète le profil de répartition des hydrocarbures contenus dans le pétrole brut. Sa détermination est primordiale lors de l'évaluation d'un nouveau pétrole brut, de même qu'elle constitue pour le raffineur, un outil indispensable pour définir les conditions de soutirage de la colonne de distillation.

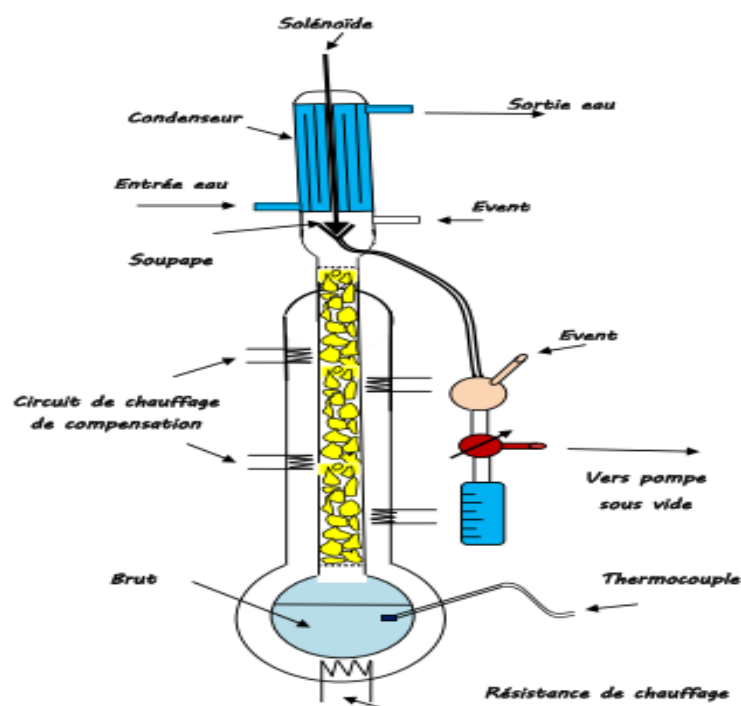


Figure 1.4. Appareil de distillation (T.B.P)

1.6.1.2 Distillation ASTM D 86

Cette distillation s'applique à tous les types de produits pétroliers à l'exception des gaz de pétrole liquéfiés et des bitumes. Elle fait l'objet d'une méthode normalisée ASTM D86 (NF M 07-002).

Ce test standard consiste en la distillation de 100 ml de produit dans des conditions standards. Les vapeurs formées sont refroidies et condensées dans un tube baignant dans de la glace puis récupérées dans une éprouvette graduée. Les températures et les volumes de condensats correspondants sont notés et reportés sous forme graphique : température d'ébullition en fonction du volume distillé. Les températures initiale et finale ainsi que celles correspondants à tous les 10% distillés sont reportées : le point initial (IBP) correspondant à l'apparition de la première goutte de condensat et le point final (FBP) correspond à la température maximale notée durant le test.

La distillation ASTM d'un produit pétrolier est moins sélective que les autres types de distillation. Néanmoins, elle présente l'avantage d'être rapide et nous renseigne sur la volatilité des constituants présents dans le mélange distillé.

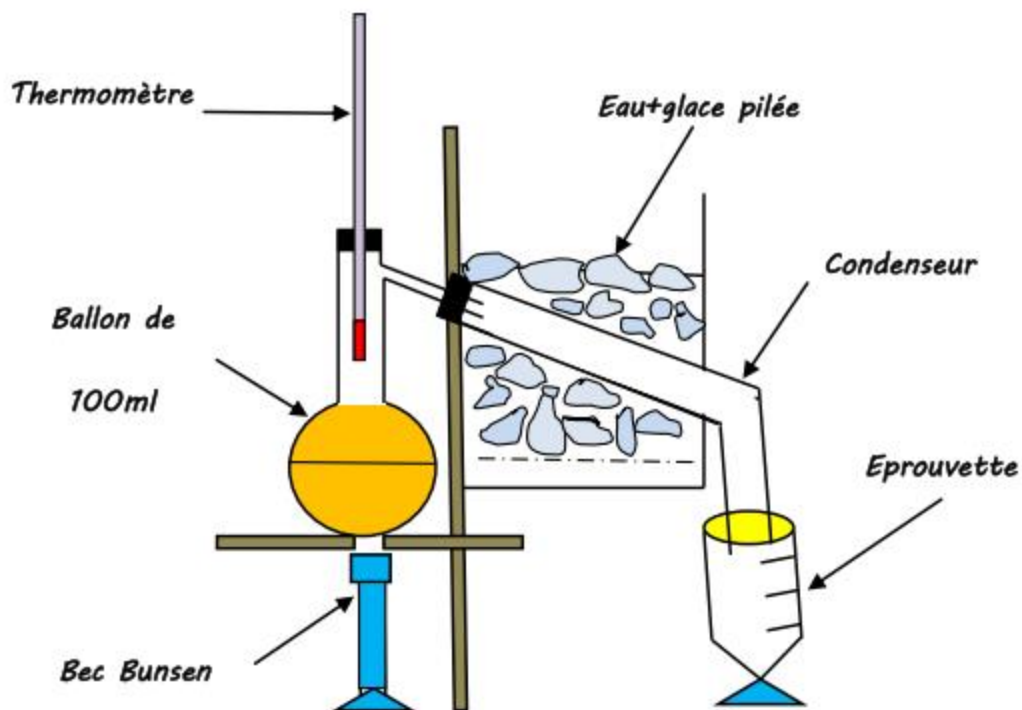


Figure 1.5. Appareillage de distillation (A.S.T.M)

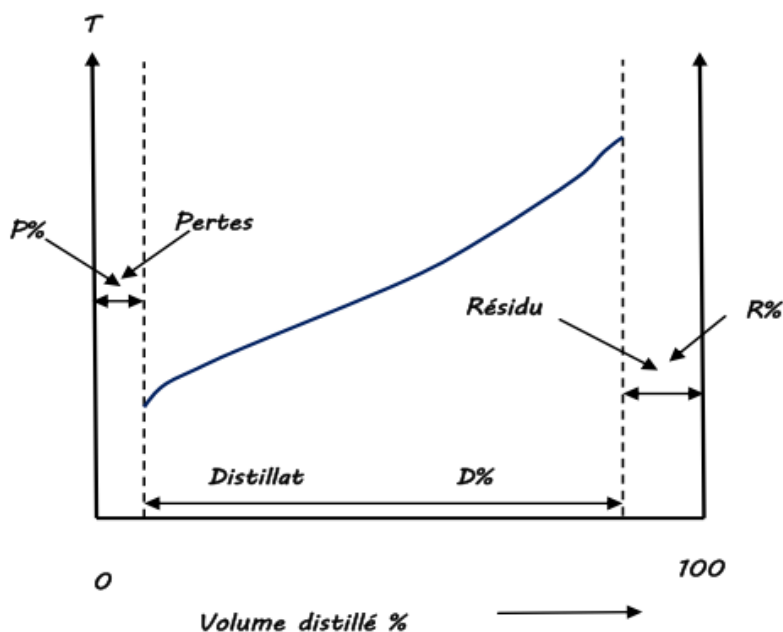


Figure 1.6. Courbe de distillation (A.S.T.M) [24]

1.6.1.3 Distillation ASTM D 1160

L'ASTM D 1160 est une méthode standard qui s'applique aux produits pétroliers lourds susceptibles de se décomposer par craquage thermique, sous l'effet de la température élevée, lorsqu'ils sont distillés à la pression atmosphérique. L'échantillon est distillé à des températures prédéterminées et très précisément contrôlées sous des pressions de 50 à 1 mm de mercure. Cette distillation permet de tracer une courbe de distillation reliant le volume distillé au point d'ébullition corrigé pour être ramené à la pression atmosphérique.

1.6.1.4 Distillation simulée

La distillation simulée est une technique analytique qui permet, à partir du chromatogramme de l'échantillon, de tracer la courbe de distillation d'un produit pétrolier (corrélation entre pourcentage distillé et point d'ébullition). Les différents composés contenus dans le produit à distiller sont séparés sur une colonne de chromatographie en phase gazeuse. La phase stationnaire de type apolaire permet la séparation des constituants selon leur point d'ébullition. La correspondance entre les temps de rétention (RT) et les températures d'ébullition (BP) est établie par une calibration réalisée avec un mélange connu de n-paraffines. Les conditions de l'analyse chromatographique, en particulier le débit du gaz vecteur et la programmation de température, doivent être judicieusement choisis de telle manière que la fonction $BP = f(RT)$ reste linéaire sur tout l'intervalle de temps durant lequel l'élution a lieu.

L'utilisation de cette technique dans les laboratoires de l'industrie pétrolière est de plus en plus répandue. Ses applications ont connu un développement très rapide dû essentiellement à l'évolution sans cesse croissante enregistrée dans le traitement des données issues des procédés analytiques. Tout ceci a conduit à un gain de temps considérable ainsi qu'à l'amélioration de la précision des résultats, comparativement aux distillations conventionnelles. La distillation simulée s'applique à tous les types de produits pétroliers, des essences aux résidus. De nombreuses procédures sont disponibles et ne cessent d'être améliorées :

ASTM D 3710 : s'applique aux produits dont le point final est inférieur ou égal à 260°C;
ASTM D2887 : s'applique aux produits dont les points d'ébullition sont supérieurs à 38°C et des points finaux de 538°C au maximum. Les résultats fournis par cette méthode sont équivalents à ceux obtenus par la distillation TBP.

1.6.1.5 Découpage du pétrole brut

La courbe TBP qui présente la variation des pourcentages volumiques cumulés des fractions pétrolières récupérées en fonction de leurs températures d'ébullitions, permet comme nous l'avons vu, d'effectuer le découpage du pétrole brut en plusieurs coupes ayant un large intervalle de distillation, dans le but de déterminer les rendements des différents produits connus dans l'industrie pétrolière et les comparer avec les spécifications par les normes.

Ci-dessous un exemple de découpage de pétrole brut, où les différentes coupes sont classées par ordre croissant de poids moléculaire et par intervalle de distillation.

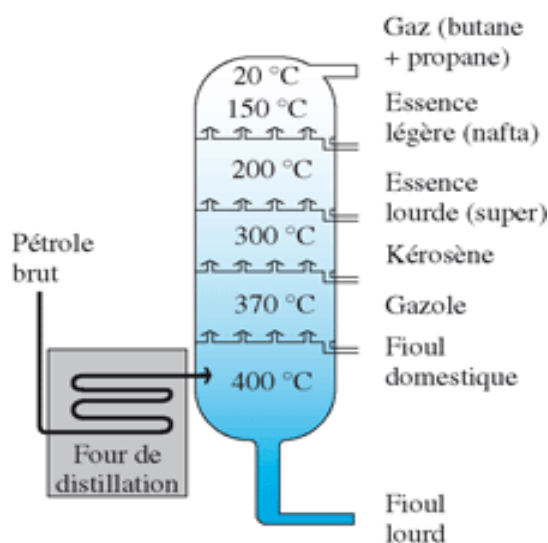


Figure 1.7. Fractionnement du pétrole brut : Exemple de découpage [24]

1.7. Techniques de caractérisation analytique du pétrole brut et des coupes pétrolières

La caractérisation analytique du pétrole brut et des coupes pétrolières est primordiale pour, d'une part déterminer s'ils correspondent aux critères de qualité des produits finis tant au niveau des spécifications énergétiques qu'environnementales, mais également pour déterminer la composition chimique des mélanges pétroliers. Ce dernier point est très important lors du développement des modèles cinétiques et d'optimisation des procédés de raffinage.

Cependant, le pétrole brut et les coupes pétrolières sont des mélanges de millions molécules différentes avec des structures moléculaires très variées possédant des hétéroatomes, comme le soufre, l'azote, l'oxygène et les métaux. Cette complexité rend la caractérisation analytique des mélanges pétroliers une tâche difficile voire impossible. De plus, la difficulté de caractérisation augmente avec l'alourdissement des fractions pétrolières.

La détermination des caractéristiques du pétrole brut et ses fractions est le début de toute étude de valorisation. Pour cela, des essais normalisés sont mis en œuvre afin d'évaluer au mieux la nature du brut et ses différentes propriétés.

Il existe plusieurs types de normes :

- ASTM : American Standard for Testing Materials;
- AFNOR : Association Française de Normalisation;
- I.P : Institute of Petroleum (Angleterre)
- D.I.N : Deutsches Institut für Normung (Allemagne).
- I.N.A.P.I : Institut National de la Propriété Industrielle (Algérie).

D'une manière générale, la caractérisation analytique des mélanges pétroliers se fait par deux approches possibles : caractérisation globale et caractérisation par familles physico-chimiques. La caractérisation globale consiste à déterminer les propriétés moyennes des coupes pétrolières, tandis que dans la deuxième approche, les coupes sont fractionnées en plusieurs familles physico-chimiques qui peuvent ensuite être soumises aux techniques de caractérisation.

1.7.1. Caractérisation par des analyses globales

Plusieurs outils analytiques permettant de déterminer les propriétés des pétroles bruts et les mélanges pétroliers ont été développés. Ces outils doivent non seulement être simples à mettre en place, mais également être parfaitement reproductibles. De plus, ils doivent fournir des informations intéressantes aux raffineurs, comme la densité, l'indice de réfraction, la viscosité et l'indice d'octane ou de cétane.

1.7.1.1. Densité

La densité est un paramètre physique sans dimension spécifique à chaque produit. C'est le rapport entre la masse d'un certain volume d'échantillon à une température donnée et celle du même volume de l'échantillon de référence ; généralement on se réfère à l'eau à 4°C; elle est notée d_4^T .

$$d_4^T = \frac{\text{La masse d'un volume d'un corps à } T}{\text{La masse du même volume d'eau à } 4^\circ\text{C}} \quad (1.1)$$

Dans le système francophone, on mesure la d_4^{20} ou la d_4^{15} .

Dans le système Anglo-saxon, la « specific gravity » se mesure à 60°F pour l'échantillon ainsi que pour l'eau. Elle peut se calculer à partir de la relation :

$$\text{SpGr}_{60^\circ\text{F}/60^\circ\text{F}} = \frac{d_4^{15}}{0,99904} \quad (1.2)$$

Dans le système Américain, les densités des bruts sont souvent exprimées en degré API (American Petroleum Institute). C'est une fonction hyperbolique de la « specific gravity » :

$$^\circ\text{API} = \frac{141,5}{\text{SpGr}_{60^\circ\text{F}/60^\circ\text{F}} - 131,5} \quad (1.3)$$

La densité est un critère très simple, qui ne peut définir à lui seul un produit pétrolier, mais qui est très important puisqu'il conditionne pour une large part, son prix et permet de faire une approche dans sa caractérisation. Il reflète globalement la répartition relative de ses différents constituants.

La mesure de la densité est très utilisée dans l'industrie pétrolière, donnant une indication rapide, fiable et reproductible de la qualité d'une coupe pétrolière. Plus la densité ne sera faible, plus la coupe aura un caractère paraffinique. Inversement, plus la densité sera élevée et plus importante sera la teneur en aromatiques. La mesure de la densité se fait à l'aide d'hydromètres [ASTM D1298 ; ASTM D287], à l'aide de pycnomètres [ASTM D1217] ou bien par un densimètre électronique (mesure avec un tube en U oscillant) [ASTM D4052 ; ASTM D5002].

1.7.1.2. Indice de réfraction

Comme pour la densité, l'analyse de l'indice de réfraction est très couramment utilisée en raffinage car elle est simple, rapide et très reproductible. L'indice de réfraction varie de la même manière que la densité pour une même famille chimique. Autrement dit, la valeur de l'indice de réfraction des paraffines est inférieure à la valeur des naphènes qui elle-même est inférieure à la valeur des aromatiques. La mesure de l'indice de réfraction d'une coupe pétrolière permet ainsi déterminer la teneur en carbone aromatique, naphénique et paraffinique d'une coupe à l'aide de méthodes corrélatives. Cette analyse peut être effectuée sur des produits pétroliers liquides [ASTM D1218] ou sur des produits plus visqueux, voire solides [ASTM D1747].

1.2.1.3. Masse molaire moyenne

La détermination de masse molaire moyenne a fait l'objet de nombreuses études, en particulier pour les coupes pétrolières lourdes et surtout pour les composés asphalténiques. Plusieurs méthodes ont été développées telles que la spectrométrie de masse, la mesure de pression osmotique (Vapour Pressure Osmometry–VPO), la chromatographie d'exclusion stérique (SEC - Size Exclusion Chromatography), la diffusion des rayons X (ou neutrons) aux petits angles (Small Angle X-ray Scattering – SAXS ou Small Angle Neutron Scattering – SANS).

Pour les coupes légères et intermédiaires, la masse molaire est souvent déterminée à l'aide de la spectrométrie de masse. Les valeurs obtenues sont globalement précises. Dans le cas de coupes lourdes, la détermination de la masse molaire devient plus compliquée à cause de la présence des asphaltènes. La structure et le comportement des asphaltènes, c'est-à-dire, la formation des agrégats est très influencée par la température, leur concentration en solution, ainsi que la nature du solvant.

1.7.1.4. Point éclair

Le point éclair est la température minimale à laquelle un produit pétrolier, lorsqu'il est chauffé, s'enflamme au contact d'une source (flamme). La méthode expérimentale consiste à chauffer dans un creuset ouvert ou fermé, à vitesse déterminée, un échantillon de produit jusqu'à ce qu'une petite quantité des vapeurs formées explosent au contact d'une flamme de veilleuse. Cette mesure est régie par la norme NF M07-011 et ASTM D56.

1.7.1.5. Point d'écoulement et le point de trouble

La diminution de la température d'un pétrole brut ou d'un produit pétrolier a pour effet d'augmenter sa viscosité. Une diminution importante conduit à la formation de petits cristaux. Ce phénomène est clairement apparent s'agissant des produits clairs et est caractérisé par l'apparition d'un louchissement ou voile laiteux. La température correspondant est appelée point de trouble. Sa mesure s'effectue selon les normes ASTM D2500 ou ISO 3015.

Si l'abaissement de la température est suffisant, le produit cesse d'être fluide et s'approche de l'état solide en s'épaississant. Le passage à l'état solide ne se fait pas comme dans le cas des corps purs, à une température constante, mais dans un intervalle de température.

Le point d'écoulement est la température la plus basse à laquelle le produit coule encore dans des conditions normalisées. La mesure de cette température est régie par la norme NFT60-105, ASTM 97 ou ISO 3016.

1.7.1.6. Point d'aniline

Le point d'aniline est défini comme étant la température la plus basse à laquelle des volumes égaux d'aniline et de produits à analyser sont complètement miscibles. L'essai relatif à sa mesure est régi par la norme ASTM D611-64 Le point d'analyse est une indication sur la nature chimique d'un produit pétrolier et plus particulièrement de sa teneur en aromatiques. L'aniline possédant un caractère aromatique très prononcé. Elle est miscible dans les aromatiques. Ces produits ont de faibles points d'aniline. Au contraire, un produit pétrolier riche en paraffines, donne lieu à deux phases distinctes. La température de miscibilité de ces produits avec l'aniline est très élevée.

1.7.1.7. Viscosité

La mesure de la viscosité des pétroles bruts à différentes températures, est particulièrement importante pour le calcul des pertes de charge dans les pipelines, les tuyauteries et les conduites de raffinerie, ainsi que la spécification des pompes et des échangeurs. L'évolution de la viscosité en fonction de la température, n'est pas la même pour tous les bruts.

La viscosité est déterminée par la mesure du temps d'écoulement du pétrole brut dans un tube capillaire de longueur donnée, à une température bien déterminée, c'est la viscosité cinématique, exprimée en mm^2/s . celle-ci est définie par les normes NF T60-100 ou ASTM D445. Elle peut être aussi déterminée en mesurant le temps d'écoulement à travers un orifice calibré : norme ASTM D88. Elle est exprimée alors en secondes Saybolt(S.S.U).

La viscosité absolue ou dynamique est une grandeur physique qui mesure la résistance interne à l'écoulement d'un fluide, résistance due aux frottements intermoléculaires. Elle s'exprime en $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ou encore en $\text{mPa}\cdot\text{s}$ appelée également centipoise (cP).

1.2.1.8 Tension de vapeur

Elle exprime la tendance des molécules à s'échapper d'une phase liquide pour engendrer une phase vapeur en équilibre thermodynamique. Elle est spécifique à chaque corps pur et varie avec la température.

La tension de vapeur d'un mélange complexe est définie par sa pression de bulle à température donnée. Elle est mesurée à 37,8°C. Elle est liée à la teneur en hydrocarbures légers contenus dans le brut et de ce fait, sa connaissance permet d'évaluer les pertes au stockage et de connaître les conditions de sécurité à observer lors de son transport.

Elle est mesurée à l'aide d'une bombe Reid (normes AFNOR NF M07-007 et ASTM D323), elle permet la détermination de la tension de vapeur Reid (T.V.R) qui est la somme des pressions partielles de l'échantillon et de l'air.

Deux chambres normalisées, l'une pour le produit, et l'autre pour l'air, sont connectées entre elles. L'ensemble est ensuite agité jusqu'à l'équilibre de la pression. La T.V.R sera relevée sur le manomètre. Cette dernière nous permettra à l'aide des relations graphiques de trouver la vraie tension de vapeur (T.V.V).

1.7.1.9. Pouvoir calorifique

C'est la quantité de chaleur libérée par unité de volume ou de poids lors de la combustion complète d'un produit conduisant à la formation de CO₂ et H₂O. Les produits de combustion étant ramenés à la température de 20°C généralement et l'eau à l'état liquide.

L'ensemble des réactifs et des produits sont considérés à cette température.

On fait la distinction entre le pouvoir calorifique supérieur PCS et le pouvoir calorifique inférieur PCI selon que l'eau obtenue par combustion se trouve à l'état liquide ou gazeux.

Pour des raisons pratiques, les pouvoirs calorifiques sont des nombres positifs qui mesurent la chaleur dégagée au cours de la combustion. Il peut être exprimé par l'énergie disponible en (Joule/litre) ou (Calorie/litre). Cette grandeur revêt une importance primordiale :

- Pour le technicien : Dans l'établissement de tout bilan énergétique.
- Pour l'utilisateur du véhicule : qui souhaite à la fois minimiser sa dépense pour un parcours déterminé et accroître son rayon.

Le pouvoir calorifique du pétrole brut, est mesuré expérimentalement par calorimétrie (normes ASTM D 240 et NF 07-030).

1.7.1.10. Teneur en résidu de carbone Conradson

C'est un résidu de pétrole brut qui a subi une mauvaise combustion appelée « pyrolyse ». La teneur en résidu 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 produit lourd.

Un CCR élevé fera penser à un pétrole contenant beaucoup de produits lourds (fuel et résidu) et pas assez de légers. Son principe repose sur la combustion puis pyrolyse d'une prise d'essai d'un produit non volatil dans un creuset approprié et pesée du résidu obtenu. (Normes AFNOR NF T60- 116 et ASTM D 189)

1.7.1.11. Nombre d'octane

Cette caractéristique concerne principalement les carburants qui alimentent les moteurs à allumage commandé. Le nombre d'octane (NO) permet de classer les carburants en fonction de leur résistance à la détonation. Celle-ci est provoquée par la décomposition brutale de peroxydes, composés oxygénés instables formés lors de la combustion de l'essence, provoquant ainsi un bruit de choc sur la culasse et la tête du piston, semblable à un coup de marteau (cliquetis ou knock). Ce phénomène de détonation entraîne une surchauffe du moteur mettant ce dernier hors service.

Deux méthodes normalisées sont utilisées pour mesurer le nombre d'octane d'un carburant, il s'agit de la méthode Research (ASTM D 2699) et de la méthode Motor (ASTM D 2700). La principale différence entre ces deux méthodes réside dans la vitesse de rotation du moteur CFR qui est respectivement de 600 tr/mn et 900 tr/mn pour les méthodes Research et Motor. Notons que la valeur du nombre d'octane Motor (MON) est inférieure au nombre d'octane Research (RON).

Nombre d'octane d'un produit pétrolier dépend de la structure chimique de ses constituants. En effet, les normales paraffines ont des NO faibles. Les isoparaffines, les oléfines et les aromatiques ont des NO élevés. Les naphènes ont, quant à eux, des valeurs de NO intermédiaires. Ainsi, une essence de distillation directe possède un faible indice d'octane alors qu'une essence issue d'un reforming catalytique ou d'un cracking catalytique a un indice assez élevé.

1.7.1.12. Indice de cétane

Le nombre de cétane d'un gasoil a été introduit pour mesurer ses qualités de combustion dans la chambre de combustion d'un moteur diesel. Dans ce type d'engin, le combustible est injecté dans la chambre de combustion contenant de l'air chauffé durant la phase de compression. La combustion n'est pas instantanée, un délai s'écoule entre l'injection du combustible et le début de la combustion. Ce délai est appelé délai d'allumage et est caractéristique des qualités du combustible. Il ne doit pas être très court pour éviter que le gasoil s'enflamme au contact de l'injecteur qui chauffe et se cokéfie, de même qu'il ne doit pas non plus être trop long, car dans ces conditions, les gouttelettes de combustibles traverseraient la chambre de combustion sans s'enflammer et iraient s'écraser contre les parois chaudes en y laissant des dépôts.

Le délai d'allumage ne peut être mesuré directement. Les performances d'un carburant sont évaluées indirectement par la détermination de son nombre de cétane dans un moteur diesel CFR standard. Ce nombre correspond au volume x de cétane (nC_{16}) mélangé à $(100-x)$ parties en volume d'un composé aromatique (1-méthyl naphthalène) et qui a le même délai d'allumage dans le moteur CFR que le carburant testé. Cet essai fait l'objet d'une méthode normalisée ASTM D 613.

Un gasoil riche en normales paraffines, possède un nombre de cétane élevé, contrairement à un gasoil de type oléfinique ou aromatique qui présente un nombre de cétane faible. La relation entre le nombre de cétane et la composition chimique d'un gasoil a été exprimée en introduisant l'indice diesel obtenu par calcul à partir de la densité et du point d'aniline. L'indice de cétane est relié à l'indice diesel par une courbe expérimentale.

1.7.1.13. Teneur en eau et sédiments

Les pétroles bruts contiennent, en très faibles quantités, de l'eau, des sédiments et des sels minéraux dont la majeure partie est dissoute dans l'eau, le reste se trouvant sous forme de cristaux très fins. Ces produits peuvent détériorer les équipements (corrosion, érosion, dépôts, bouchages, empoisonnement de catalyseurs, etc.). La teneur en eau et sédiments des pétroles bruts est mesurée selon une méthode normalisée (NF M07-020 ; ASTM D96 et D1796) qui consiste à déterminer le volume d'eau et séparés de brut par centrifugation en présence d'un solvant (du toluène) et d'un agent désemulsionnant. La teneur en sel tel que le chlorure est évaluée par une méthode normalisée (NF M07-023, ASTM D3230).

1.7.1.14. Indice d'acidité

Les pétroles bruts contiennent des acides carboxyliques. Ceux-ci sont dosés par neutralisation avec de la potasse caustique ; le résultat de l'analyse est exprimé en mg/g de brut. La présence de ces acides dans les pétroles bruts et les coupes pétrolières présente quelques inconvénients pour le raffineur, parce qu'ils forment des émulsions sables avec de la soude caustique au cours du dessalage ou de la fabrication d'huiles de lubrification ; très corrosifs à haute température (350-400°C), ils attaquent les tuyauteries en aciers carbone ordinaire, ce qui oblige à utiliser des tuyauteries en aciers alliés.

1.7.1.15. Teneur en soufre

Les pétroles bruts contiennent des hydrocarbures sulfurés, de l'hydrogène sulfuré dissous, et parfois même du soufre en suspension. D'une manière générale, la teneur en soufre totale d'un brut est comprise entre 0.05 et 5% en poids, rapport qui s'accordent avec la teneur en soufre des débris organiques qui sont à l'origine des pétroles bruts. La connaissance de la teneur et de la quantité de produits sulfurés contenus dans les bruts et les coupes pétrolières est d'une importance primordiale pour le raffineur, car elle constitue une contrainte dans l'établissement du schéma de raffinage et l'élaboration des produits finis. En effet certains de ces produits contiennent ou engendrent des composés corrosifs au cours des diverses opérations de raffinage. Ils diminuent la durée de vie de certains catalyseurs (reformage catalytique), détériorent la qualité des produits finis en altérant leur couleur et leur conférant une odeur désagréable, réduisent la durée de vie des huiles lubrifiantes. Elle est régie par la norme (ASTM D129, ASTM D1266, NF T60-109, NF M07-005).

Tableau 1.2. Propriétés des principaux hydrocarbures pétroliers [4]

Propriété	unité	Essence	diesel	Pétrole brute		Mazoute intermédiaire	Mazoute lourd n°6
				léger	lourd		
Viscosité	m.Pa.s	0.5	0.2	5 à 50	50 à 50 000	1000 à 15 000	10 000 à 50 000
Point d'écoulement	°C	-	-35 à -10	-40 à 30	-40 à 30	-10 à 10	5 à 20
La masse volumique	g/mL(15°C)	0.72	0.84	0.78 à 0.88	0.88 à 1.00	0.94 à 0.99	0.96 à 1.04
Densité API	Degré API	65	35	30 à 50	10 à 30	10 à 20	5 à 15
Solubilité dans l'eau	mg/L	200	40	10 à 50	5 à 30	10 à 30	1 à 5
Point d'éclaire	°C	-35	45	-30 à 30	-30 à 60	80 à 100	>100
Tension interfaciale	mN/m	27	27	10 à 30	15 à 30	25 à 30	25 à 35

1.8 Analyses qualitatives et quantitatives des fractions pétrolières

Lors de la découverte d'un nouveau gisement de pétrole brut, on procède à une série d'analyses en vue d'évaluer la composition du produit et de fixer les rendements en centaines fractions. Ces renseignements permettront au raffineur de prévoir les unités à utiliser pour le traitement de ce nouveau brut, ainsi que leur capacité.

L'analyse des coupes pétrolières est réalisée dans des conditions strictement définies. Les normes qui peuvent paraître trop détaillées sont très importantes. Plusieurs méthodes sont utilisées pour analyser quantitativement et qualitativement les fractions pétrolières, ces méthodes peuvent être classées en deux catégories :

- ✚ Les méthodes expérimentales qui nécessitent un matériel très lourd et coûteux faisant appel à un personnel compétent, et un temps de travail généralement long. Parmi celles-ci, la **CPG** a été appliquée judicieusement et a permis la détermination qualitative et quantitative des constituants des fractions distillant entre 50 et 150 °C. Cependant, on remarque que les problèmes essentiels rencontrés se situent au niveau de l'établissement de la composition des fractions lourdes du pétrole.
- ✚ Les méthodes empiriques qui donnent la composition des fractions pétrolières sur la base de la connaissance de grandeurs physiques accessibles facilement par expérience.

1.8.1 Méthodes expérimentales [14]

L'industrie pétrolière connaît depuis longtemps un certain nombre de méthodes qui permettent de déterminer la teneur en telle ou telle classe d'hydrocarbures. Il est devenu possible, depuis une trentaine d'années de séparer les fractions étroites en hydrocarbures individuels. Ces méthodes peuvent être chimiques, physico-chimiques ou physiques.

1.8.1.1 Méthodes physico-chimiques de séparation [15]

1.8.1.1.1 Méthodes chimiques

Les méthodes chimiques prévoient une action chimique du réactif sur les hydrocarbures d'une classe déterminée (arènes ou alcènes), dont la qualité des produits issus de la réaction est révélée par la variation du volume ou par la quantité des produits. Ces méthodes sont en plus nette régression. Ceci est vraisemblablement dû au fait que les différences des réactivités des différentes familles d'hydrocarbures disparaissent de plus en plus lorsque la masse moléculaire augmente ; en particulier, les chaînes latérales suffisamment longues et nombreuses peuvent masquer les propriétés du cycle. Les hydrocarbures aromatiques présentent cependant une réactivité chimique plus marquée que les autres hydrocarbures. Ainsi les méthodes chimiques : sulfonation et nitration permettent de les séparer et même de les doser. De toutes ces méthodes, la sulfonation est la plus employée.

1.8.1.1.2 Méthodes physiques

Elles sont les plus pertinentes et les plus répandues. Ces méthodes concernent les propriétés optiques ; elles sont destinées non seulement à déterminer les quantités d'arènes, de cyclo-alcanes dans un produit donné, mais aussi à examiner les compositions hybrides du point de vue de leur teneur en différentes unités structurales (noyaux aromatiques et alicycliques, substituants alcoyles). Cela se fait au moyen de différentes techniques :

-*Méthodes spectrographiques* : infrarouges, ultraviolet, spectrométrie de masse et RX.

-*Méthodes chromatographiques* : chromatographie en phase gazeuses, en phase liquide ainsi que le couplage de la chromatographie en phase gazeuse avec la spectrométrie de masse GC/MS.

Méthodes spectrométriques [16]

Les spectrographiques reposent sur les propriétés optiques. Ces méthodes occupent depuis quelques années une place prépondérante dans le domaine d'analyse. Elles peuvent être classées selon le type de spectre utilisé.

a- Spectroscopie infrarouge "IR"

Dans le cas des essences, la spectroscopie infrarouge permet de déterminer en principe les hydrocarbures individuels saturés jusqu'à 120°C, et tous les hydrocarbures aromatiques depuis le benzène jusqu'aux composés en C10. Cependant, cette méthode devient de moins en moins applicable dans le domaine 200-300°C, par suite du très grand nombre de constituants présents dans une fraction et du manque de spectre de référence de produits purs. De plus, lorsque le poids moléculaire des hydrocarbures augmente, les spectres d'adsorption infrarouge des corps d'une même famille deviennent identiques et tendent vers un spectre limite.

Certains auteurs ont proposé de doser, à la place des hydrocarbures individuels, les différents groupes fonctionnels, c'est-à-dire les groupements : CH₃, CH et C. les différentes méthodes qui ont été proposées utilisent soit l'adsorption dans le proche infrarouge (800-900 cm⁻¹), soit des longueurs d'ondes caractéristiques des groupements fonctionnels.

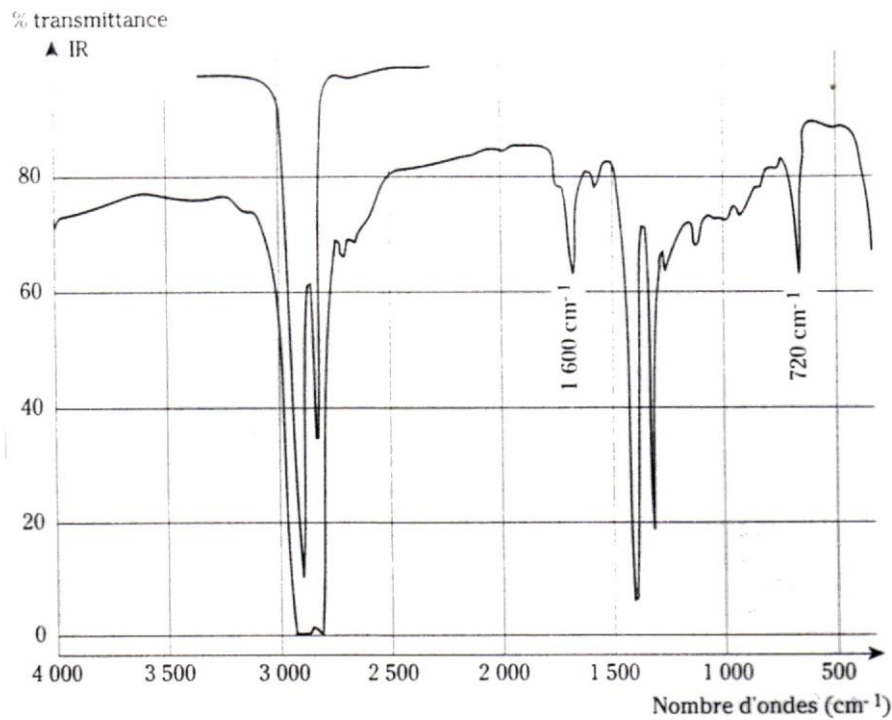


Figure 1.9. Spectre infrarouge d'une coupe pétrolière.

b- Spectrométrie ultraviolette "UV"

La spectrométrie ultraviolette permet d'identifier et de doser les hydrocarbures aromatiques, qui sont les seuls hydrocarbures à donner des spectres d'adsorption caractéristiques dans le domaine 200-400 millimicrons. Alors que le nombre d'isomères et les spectres trop voisins des hydrocarbures aromatiques mononucléaires ne permettent pas de les distinguer, le diphényl et les tétrahydronaphtalènes ont des spectres analogues à ceux des benzènes substitués mais déplacés légèrement vers de plus grandes longueurs d'onde.

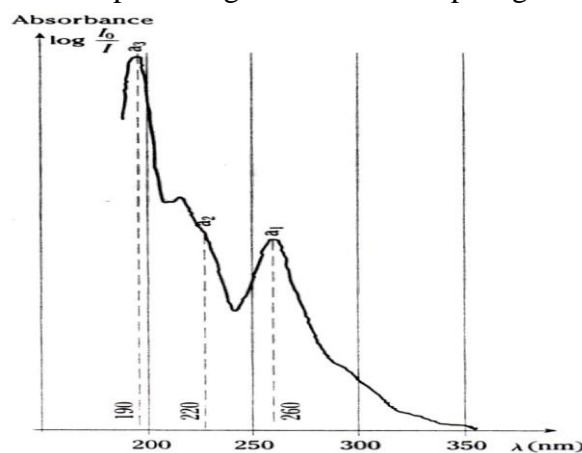


Figure 1.10. Spectre UV d'une coupe

c- Spectrométrie de masse "SM"

La spectrométrie de masse est une technique de détection extrêmement sensible qui permet de déterminer des structures moléculaires.

La spectrométrie de masse est souvent couplée avec un système de chromatographie en phase gazeuse, et cette association, d'une méthode séparative et d'une méthode d'identification, permet d'étudier des mélanges complexes à l'état de traces (quelques nanogrammes de mélange).

+ Méthodes chromatographiques [17]

La chromatographie est une méthode physique d'analyse qui permet de séparer les constituants d'un mélange en utilisant les différences entre les constantes d'équilibre de ces corps lors de leur partage entre une phase mobile dans laquelle ils sont solubles et, une phase dite fixe ou stationnaire qui exerce sur eux un effet retardateur, on cite comme exemple la chromatographie en phase gazeuse.

a- Chromatographie en phase gazeuse "CPG"

L'analyse des pétroles par chromatographie en phase gazeuse (CPG) a fait l'objet de nombreux travaux depuis l'apparition de cette technique dans les années cinquante, utilisant les divers procédés : analyse isotherme et programmation de température.

De plus, parmi les méthodes modernes, offrant les meilleures possibilités de détection d'hydrocarbures, on cite principalement, la CPG, sur colonne capillaire. Elle est utilisée lorsque la tension de vapeur du soluté est appréciable et s'adapte aux mélanges complexes.

C'est une méthode physique de séparation dans laquelle les composants se partagent entre deux phases non miscibles : une phase fixe (ou stationnaire) constituée par un solvant, et une phase mobile gazeuse désignée sous le nom du gaz vecteur.

La séparation se fait le long d'une colonne contenant la phase stationnaire [18].

La CPG permet :

- De réaliser la séparation des constituants.
- D'identifier ces constituants (analyse qualitative).
- De mesurer les quantités des produits séparés (analyse quantitative) de plus, la CPG présente l'avantage d'être rapide et ne demande qu'une très faible quantité d'échantillon (quelques microlitres « µl ») [18].

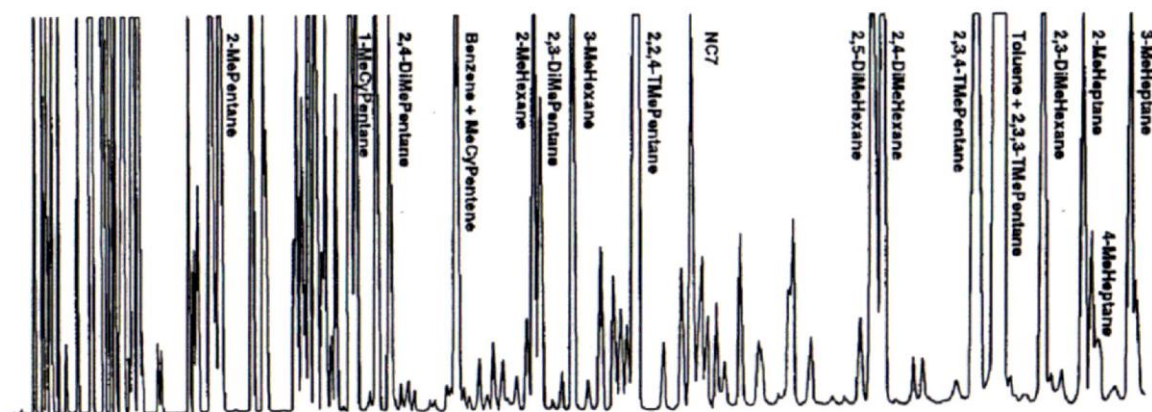


Figure 1.11. Chromatogramme type d'une coupe essence

b- Couplage de la chromatographie en phase gazeuse avec la spectrométrie de masse GC/MS

On peut obtenir des procédés d'analyse très performants en associant sur un même appareillage des méthodes basées sur des principes de mesure distincts et donc avec des sélectivités différentes : on parle de couplage. Une technique de couplage suppose en général une interface entre des appareils qui, en temps ordinaire, peuvent être utilisés pour effectuer des analyses.

Le couplage chromatographie en phase gazeuse à la spectrométrie de masse a connu, depuis une vingtaine d'années, un extraordinaire essor, et ce couplage est très utile. C'est en fait, la seule technique qui permet de séparer, la plus part du temps, d'identifier et de déterminer la structure des constituants d'un mélange complexe sur des quantités très faibles. Une conséquence importante de l'utilisation de l'association CG/MS sur des mélanges complexes est le nombre élevé de spectres produits en peu de temps.

L'exploitation de ces spectres (couplage, éventuellement mesure d'intensité, dessin de spectre normalisé, comparaison avec des spectres de composés connus) prends un temps considérable. Aussi utilise-t-on aujourd'hui des ordinateurs qui effectuent automatiquement l'acquisition et la normalisation des spectres, comparent le spectre inconnu avec les spectres connus dans une bibliothèque de spectres.

1.6.1.1.3 Méthodes empiriques

Comme il n'est pas possible de connaître individuellement les constituants d'une fraction pétrolière on se contente de connaître la composition globale et la masse molaire en chacune des familles d'hydrocarbures, plusieurs méthodes ont été développées pour connaître la composition des fractions pétrolières. Nous citons par exemple :

A. Corrélation de Riazi – D'aubert [19]

Riazi et Daubert (1986) ont eux aussi établi des corrélations donnant la composition PNA (paraffines, naphtènes et aromatiques) des produits pétroliers. Deux types de corrélations sont alors proposés selon que le produit considéré est léger ou visqueux :

Si $M < 200$

$$X_P = 373.87 - 408.29\text{SpGr} + 1.4772m \quad (1.4)$$

$$X_N = -150.27 + 210.152\text{SpGr} - 2.388m \quad (1.5)$$

$$X_A = 100 - (X_P + X_N) \quad (1.6)$$

Si $M > 200$

$$X_P = 198.42 - 27.772\text{Ri} - 15.643\text{CH} \quad (1.7)$$

$$X_N = 59.77 - 76.174\text{Ri} + 6.8048\text{CH} \quad (1.8)$$

$$X_A = 100 - (X_P + X_N) \quad (1.9)$$

avec

$$m = M(n_{20} - 1.4750) \quad (1.10)$$

$$\text{et } \text{Ri} = \frac{n_{20} - d_{20}}{2} \quad (1.11)$$

B. Corrélations d'El Hadi-Chitour [20]

Des travaux similaires ont été réalisés dans le Laboratoire des Energies Fossiles depuis plus d'une vingtaine d'années. La plus récente parmi ces méthodes est celle établie par El-Hadi et Chitour (1994) qui a également été traduite sous forme de nomogrammes plus ou moins élaborés. Les équations que proposent ces auteurs sont les suivantes :

✓ *Fractions pétrolières légères ($T_{eb} < 200^\circ\text{C}$)*

$$X_P = -1851,93 + 27,21487 * T_{nf} + 1265,791 * \text{Ri} \quad (1.12)$$

$$X_N = 1887,669 - 15,51166 * T_{nf} - 1458,581 * \text{Ri} \quad (1.13)$$

$$X_A = -13,8938 - 11,23265 * T_{nf} + 275,006 * \text{Ri} \quad (1.14)$$

✓ *Fractions pétrolières Lourdes ($T_{eb} > 200^\circ\text{C}$)*

$$X_P = -1644,78 - 30,44434 * \text{SpGr} - 4,112763 * M_{nf} + 25,3538 * T_{nf} + 1226,675 * \text{Ri} \quad (1.15)$$

$$X_N = 2731,640 - 221,6668 * \text{SpGr} + 9,585018 * M_{nf} - 33,8914 * T_{nf} - 1959,842 * \text{Ri} \quad (1.16)$$

$$X_A = -1063,99 + 247,8869 * \text{SpGr} - 5,467181 * M_{nf} + 8,68007 * T_{nf} + 806,8379 * \text{Ri} \quad (1.17)$$

avec :

$$M_{nf} = [(10 * M)^{1/3} / (n_{20} - 1)] \quad (1.18)$$

$$T_{nf} = [(10 * T_{eb})^{1/3} / (n_{20} - 1)] \quad (1.19)$$

M_{nf} et T_{nf} : sont respectivement la masse molaire et la température d'ébullition en fonction de l'indice de réfraction n_{20} .

$$\text{CH} = [100 / (2,55312 * \text{Kuop} - 0,00222 * T_{eb} - 14,77326)] - 1 \quad (1.20)$$

T_{eb} : Température d'ébullition en °R.

CHAPITRE 2

*LES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET
THERMODYNAMIQUES DES
HYDROCARBURES PURS ET DE LEURS
MÉLANGES*

LES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET THERMODYNAMIQUES DES HYDROCARBURES PURS ET DE LEURS MÉLANGES

Dans ce chapitre, une revue bibliographique sur les modèles thermodynamiques concernant les hydrocarbures purs est rapportée. Nous essayons à travers cette revue de discuter les modèles les plus utilisés.

2. Différentes méthodes thermodynamiques de caractérisation des hydrocarbures

2.1 Introduction

La modélisation d'un processus chimique requière la connaissance de quelques propriétés physiques. Habituellement ces propriétés peuvent être trouvées dans des bases de données ou dans la littérature. Mais, il arrive que nous soyons confrontés à des cas où ces propriétés ne sont pas disponibles. Dans le cas idéal ces propriétés doivent être mesurées dans le laboratoire mais à cause de multiples raisons, temps de manipulation long, produit chimique pur non disponible, ou bien protocole opératoire non disponible ..., ces propriétés ne peuvent être obtenues expérimentalement. C'est pourquoi elles doivent donc être estimées ou prédites.

Indépendamment de l'expérience ou du raisonnement thermodynamique, une propriété peut être déterminée par des méthodes d'estimations ou de prédictions, les unes étant plus précises que d'autres. Nous présentons dans ce chapitre les différentes méthodes de caractérisation des hydrocarbures. Une attention particulière est donnée à la méthode de contribution de groupes du fait qu'elle représente la base de notre travail dans cette étude.

2.1.1 Les équations d'état [21]

Les équations d'état jouent un rôle central dans le dimensionnement et l'optimisation des procédés chimiques et pétrochimiques. Chaque année, plusieurs centaines de publications scientifiques traitent spécifiquement des équations d'état ou utilisent l'une ou l'autre des nombreuses équations existantes. Une équation d'état exprime la condition d'équilibre d'un système. Elle établit une relation entre la pression, la température, la composition, et le volume du système considéré.

La première grande approche dans ce domaine fut celle de Van der Waals, en 1873. Celui-ci proposa la première équation capable de représenter à la fois la phase liquide et la phase gazeuse. L'immense majorité des équations d'état cubiques actuellement utilisées en sont le prolongement direct !

La seconde grande approche fut celle du développement en série de puissance du facteur de compressibilité, également appelée développement du Viriel. Un des aboutissements de cette approche est l'équation de Benedict, Webb et Rubin en 1940 qui est un développement limité du second ordre du facteur de compressibilité. Les équations issues du développement du Viriel conduisent à de très bonnes représentations des corps purs. Cependant, l'application de ces équations aux mélanges est très délicate de par le grand nombre de paramètres et la complexité des règles de mélange.

Les équations d'état issues de la théorie de Van der Waals, dites aussi équations d'état cubiques. Sans viser l'exhaustivité, étant entendue qu'il existe plusieurs centaines d'équations d'état dérivant quasiment toutes de celle de Van der Waals.

Une équation d'état est dite cubique lorsque la détermination du volume correspondant à une pression, une température et une composition données implique la résolution d'une équation du troisième degré.

La première équation d'état reliant les propriétés macroscopiques d'un système est la loi des gaz parfaits. Celle-ci postule que l'énergie d'interaction entre les molécules est nulle. De ce fait, son écriture est simple :

$$PV=RT \quad (2.1)$$

Dans cette équation, valable pour une mole de gaz, P est la pression, T la température, R la constante des gaz parfaits et V représente le volume molaire du gaz. L'utilisation de cette équation se limite à la phase gazeuse et au domaine des basses pressions.

C'est en 1873 que Johannes Diderik Van der Waals exposa sa célèbre équation d'état dans sa thèse intitulée « *De la continuité des états liquides et gazeux* ». Il proposa ainsi la première équation d'état fournissant une description quantitative des phases vapeur et liquide. Pour un corps pur, l'équation s'écrit :

$$P = \frac{RT}{v - b_i} - \frac{a_i}{v^2} \quad (2.2)$$

Pour un corps pur donné, les deux paramètres a_i et b_i de l'équation d'état sont constants et se calculent de la manière suivante :

$$a_i = \Omega_a \frac{R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i}} \quad \text{et} \quad b_i = \Omega_b \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}} \quad (2.3)$$

Avec

$$\Omega_a = \frac{27}{64} \quad \text{et} \quad \Omega_b = \frac{1}{8}$$

L'équation nécessite la connaissance des deux coordonnées critiques du corps pur i : la température critique ($T_{c,i}$) et la pression critique ($P_{c,i}$). Elle comprend un terme de répulsion qui prend en compte le volume des molécules par l'intermédiaire du paramètre b (covolume) et un terme d'attraction qui dépend du paramètre a . Cette équation, relativement simple, est donc la première permettant la représentation des différents états fluides. Pour une température et une pression données, elle est du troisième degré en volume.

Cette équation permet d'obtenir une représentation correcte des propriétés des fluides d'un point de vue qualitatif mais il n'en va malheureusement pas de même d'un point de vue quantitatif. Ainsi, les pressions de vapeur saturante des corps purs sont généralement mal estimées et le volume molaire en phase liquide est toujours surévalué. Aux yeux de nombreux chercheurs, il fut rapidement évident que le caractère constant (pour un corps pur donné) et indépendant de la température du terme d'attraction de Van der Waals pénalisait lourdement l'équation. Après Van der Waals, plusieurs générations de chercheurs se sont donc appuyées sur ses travaux et ont tenté de modifier son équation pour obtenir une meilleure représentation des propriétés volumiques, thermodynamiques et des équilibres de phase des fluides.

L'équation d'état de Van der Waals a donc donné naissance à de nombreuses autres équations englobées sous l'appellation «équations d'état cubiques». La plupart de ces modifications consistent, en fait, en un "raffinement" de la partie attractive de l'équation d'état de Van der Waals. Signalons que la partie répulsive de l'équation fut, elle aussi, sujette à diverses modifications qui, pour la plupart, donnèrent naissance à des équations non-cubiques.

En 1949, Redlich et Kwong ont proposé une nouvelle équation d'état comprenant une modification du terme d'attraction de l'équation de Van der Waals et une dépendance du paramètre a par rapport à la température. Notons que cette modification du terme d'attraction effectuée par Redlich et Kwong ne modifie en rien le nombre de paramètres intervenant dans l'équation. Comme pour l'équation de Van der Waals, les deux paramètres requis sont la température critique ($T_{c,i}$) et la pression critique ($P_{c,i}$) du corps pur i . Cette équation peut s'écrire de la manière suivante :

$$P = \frac{RT}{v - b_i} - \frac{a_i(T)}{v(v + b_i)} \quad (2.4)$$

Avec

$$a_i(T) = \Omega_a \frac{R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i} \sqrt{T_{r,i}}} \quad \text{et} \quad b_i = \Omega_b \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}} \quad (2.5)$$

$$\Omega_a \approx 0,42748 ; \quad \Omega_b \approx 0,08664 \quad \text{et} \quad T_{r,i} = \frac{T}{T_{c,i}}$$

L'équation représente une amélioration sensible de celle de Van der Waals, notamment concernant les masses volumiques calculées. Elle fut considérée, au moins pour les corps purs, comme la meilleure jusqu'au début des années 1970. Le mérite de ces auteurs fut de montrer la voie à suivre pour améliorer l'équation de Van der Waals. Cependant, les pressions de vapeur des corps purs restent mal calculées et les résultats liés au calcul d'équilibre liquide – vapeur de systèmes multiconstituants ne sont pas toujours satisfaisants.

Partant de ces constatations, Soave proposa en 1972 une nouvelle modification de la fonction $a(T)$. Considérant que l'amélioration du calcul de la pression de vapeur des corps purs entraînerait une amélioration dans le calcul des équilibres liquide – vapeur des mélanges, Soave s'attacha à déterminer une nouvelle fonction $a(T)$ tout en conservant le covolume.

$$a_i(T) = \Omega_a \frac{R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i}} \left[1 + m_i \left(1 - \sqrt{T_{r,i}} \right) \right]^2 \quad (2.6)$$

$$\Omega_a \approx 0,42748 \text{ (inchangé) et } m_i = 0,480 + 1,574 \omega_i - 0,176 \omega_i^2$$

Le paramètre m , introduit par Soave, est spécifique du constituant considéré puisqu'il dépend du facteur acentrique (ω_i) du corps pur. L'introduction du facteur acentrique par Soave ajoute donc un troisième paramètre (ω_i et $P_{c,i}$) aux deux premiers ($T_{c,i}$) qui intervenaient tant dans l'équation d'état de Van der Waals que dans l'équation originale de Redlich et Kwong. Depuis les travaux de Soave, l'utilisation des équations d'état à trois paramètres ($T_{c,i}$; $P_{c,i}$ et ω_i) s'est généralisée tandis que les équations à deux paramètres ne sont plus abordées que d'un point de vue académique.

La modification de Soave entraîne une amélioration sensible du calcul de la pression de vapeur des corps purs mais ne conduit pas à une nette amélioration du calcul de la densité des phases liquides (cela n'était pas le but qu'il s'était fixé). Depuis les travaux de Soave, les calculs d'équilibres liquide – vapeur à l'aide de cette équation (combinée à différentes règles de mélange) se sont généralisés. L'équation d'état dite Soave–Redlich–Kwong (SRK) est encore actuellement l'une des équations d'état les plus utilisées.

Partant du constat que l'équation d'état SRK, malgré les nets progrès réalisés, présente l'inconvénient d'un calcul peu satisfaisant de la densité des phases liquides, Peng et Robinson développèrent en 1976 une nouvelle équation d'état. Dans cette équation, le terme attractif de l'équation d'état de Van der Waals est une nouvelle fois modifié et la fonction $a(T)$ est dépendante du facteur acentrique comme c'est le cas dans l'approche de Soave. L'équation proposée est de la forme :

$$P = \frac{RT}{v - b_i} - \frac{a_i(T)}{v(v + b_i) + b_i(v + b_i)} \quad (2.7)$$

Avec

$$a_i(T) = \Omega_a \frac{R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i}} \left[1 + m_i \left(1 - \sqrt{T_{r,i}} \right) \right]^2 \text{ et } b_i = \Omega_b \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}} \quad (2.8)$$

$$\Omega_a = 0,4572355 \mathfrak{D} ; \quad \Omega_b = 0,077796073 \mathfrak{C}$$

$$m_i = 0,37464 + 1,54226 \omega_i - 0,26992 \omega_i^2 \quad (II.9)$$

D'une manière générale, cette nouvelle équation d'état, sans être parfaite, conduit à un meilleur calcul des pressions de vapeur des corps purs que l'équation SRK mais surtout à une meilleure restitution de la densité en phase liquide et une meilleure représentation des équilibres liquide – vapeur pour de nombreux mélanges.

C'est en 1978 que fut fixée la forme définitive de l'équation d'état de Peng et Robinson. Celle-ci est désignée par l'abréviation PR78. En fait, PR78 constitue plus une extension de PR76 qu'une modification de cette dernière. En effet, l'expression II.9 concernant le calcul du paramètre m en fonction du facteur acentrique ne fournit des valeurs correctes que pour des constituants relativement légers, typiquement du méthane au décane inclus. Pour cette raison, Peng et Robinson ont donc ajouté une seconde expression du paramètre m en fonction du facteur acentrique du constituant considéré. Ils recommandent l'utilisation de la première expression pour des corps purs dont le facteur acentrique est inférieur ou égal au facteur acentrique du décane et de la seconde pour les constituants dont le facteur acentrique est strictement supérieur à celui du décane. L'expression II.9 devient donc :

$$\begin{aligned} \text{Si } \omega_i \leq 0,491 \quad m_i &= 0,37464 + 1,54226 \omega_i - 0,26992 \omega_i^2 \\ \text{Si } \omega_i > 0,491 \quad m_i &= 0,379642 + 1,48503 \omega_i - 0,164423 \omega_i^2 + 0,016666 \omega_i^3 \end{aligned} \quad (2.10)$$

L'équation PR78 est restée jusqu'à nos jours très populaire. De nombreux types de calcul sont réalisés au moyen de ces deux équations, de l'estimation des propriétés des corps purs à la description de systèmes multiconstituants complexes. La plupart des logiciels modernes de simulation de procédés (ProSim, Aspen, PRO/II, ChemCAD) proposent l'utilisation de SRK et de PR78. Tout comme SRK, PR78 est une équation d'état cubique à trois paramètres et son utilisation nécessite la connaissance des propriétés critiques du corps pur (T_c et P_c) et de son facteur acentrique (ω).

Après les travaux de Soave et de Peng et Robinson, le développement des équations d'état cubiques a suivi trois grandes voies.

La première consiste à modifier à nouveau la fonction $a(T)$ du terme d'attraction des équations SRK et PR78, notamment pour une meilleure représentation des composés polaires.

La deuxième grande voie consiste à modifier le dénominateur du terme d'attraction de l'équation d'état. Il s'agit en fait d'ajouter aux termes a_i et b_i de l'équation d'état un troisième terme c_i et donc de complexifier le terme d'attraction. Durant les 25 dernières années, de nombreuses équations de ce type ont été proposées. On peut citer, à titre d'exemple, l'équation de Patel et Teja, généralisée par Valderrama (2003) et connue sous le nom d'équation PTV dans laquelle c_i est une fonction du facteur de compressibilité critique du corps pur considéré.

La troisième voie, part du constat que les volumes molaires calculés sont toujours plus grands que les valeurs expérimentales et que, pour un composé donné et une équation d'état, l'erreur commise est plus ou moins constante en fonction de la température. D'où l'idée de mettre au point une équation cubique corrigée.

Pénéloux et al. (1982) développèrent l'idée de corriger les équations d'état cubiques en leur faisant subir une translation parallèle à l'axe des volumes, permettant ainsi une amélioration de la prédiction des volumes sans modifier les conditions d'équilibre liquide – vapeur (ELV). La méthode consiste à utiliser un volume translaté également appelé pseudo volume où c'est un facteur de correction volumique dépendant du constituant étudié.

Cette méthode de translation de volume est donc recommandée dans le calcul des propriétés volumiques des mélanges d'hydrocarbures. D'autres travaux ont été réalisés sur le concept des équations translattées pour la modélisation de phases solides ou de mélanges dont l'un des constituants est supercritique.

Dans le cas des équations d'état cubiques, les règles de mélanges usuelles sont les suivantes lorsque la composition est définie en fractions molaires x_i :

En général, une règle de mélange linéaire est utilisée pour le paramètre b et une équation quadratique pour le paramètre d'attraction a comme suit :

$$b = \sum x_i \cdot b_i \quad (2.11)$$

$$a = \sum \sum x_i \cdot x_j \cdot a_{ij} \quad (2.12)$$

$$\text{avec } a_{ij} = (1 - k_{ij}) \cdot (a_i \cdot a_j)^{1/2} \quad \text{avec } k_{ij} = k_{ji} \quad (2.13)$$

Les termes k_{ij} sont des termes correctifs appelés coefficients d'interaction, caractéristiques du binaire ij considéré. L'introduction de ce terme est nécessaire lorsque les constituants i et j sont formés par des molécules très dissemblables, soit par leur volume molaire, soit par leur nature chimique.

2.1.2 Loi des états correspondants [21]

La loi des états correspondants constitue un élément de simplification dans la prévision des propriétés thermodynamiques des fluides réels. Cette loi affirme que les propriétés dépendantes des forces intermoléculaires sont reliées aux paramètres critiques de la même manière pour tous les composés ; autrement dit, la fonction reliant les propriétés réduites est indépendante de la nature de la substance, soit :

$$f(\text{Tr}, \text{Pr}, \text{Vr}) = 0 \quad (2.14)$$

Les termes Tr , Pr et Vr représentent respectivement la température, pression et volume réduits. Sur la base de cette loi, de nombreuses corrélations ont été développées pour

l'estimation des propriétés thermodynamiques et volumétriques des corps purs et des mélanges de corps purs.

La première application de la loi des états correspondants consiste dans la corrélation des données P-V-T, en exprimant le facteur de compressibilité Z comme fonction des paramètres réduits P_r et T_r . Cette corrélation a été traduite sous forme de diagrammes généralisés.

Cependant, il a été démontré que cette loi à deux paramètres ne s'applique que pour les molécules non polaires; c'est le cas par exemple des molécules sphériques telles que le méthane, l'azote, l'argon, etc. C'est ainsi, qu'il a été proposé d'introduire un troisième paramètre pour représenter l'ensemble des fluides, en plus de la pression et de la température réduite. Parmi les corrélations à 3 paramètres, les plus connues sont celles utilisant, soit le facteur de compressibilité critique, soit le facteur acentrique comme troisième paramètre.

2.1.2.1 Corrélations fondées sur le facteur de compressibilité critique [22]

Le facteur de compressibilité critique est défini par :

$$Z_c = P_c V_c / (R T_c) \quad (2.15)$$

Le choix de ce facteur comme troisième paramètre pour développer des corrélations des états correspondants, repose sur l'examen des divergences entre le comportement des fluides réels et la loi des états correspondants à deux paramètres. En effet, cette dernière prévoit qu'au point critique, le facteur de compressibilité critique a la même valeur pour tous les corps, soit $Z_c = Z(1,1) = 0.27$. Or, il n'en est rien, puisque celui-ci varie de 0.232 pour l'eau à 0.3 pour l'hydrogène, tout en restant néanmoins voisin de 0.27.

L'application de cette loi à 3 paramètres aux données P-V-T des fluides réels implique l'existence d'une fonction unique $Z=f(T_r, P_r, Z_c)$ pour représenter chaque classe de composés ayant même facteur de compressibilité critique. Lydersen Greenkom et Hougen (1955) ont développé des tables donnant les valeurs de Z en fonction de P_r et T_r pour différentes valeurs de Z_c .

2.1.2.2 Corrélations fondées sur le facteur acentrique [22]

Le second paramètre utilisé dans la nouvelle formulation de la loi des états correspondants est le facteur acentrique ω , défini par Pitzer (1955) pour exprimer la non sphéricité des molécules :

$$\omega = -\log P_r^s - 1 \quad \text{à } T_r = 0,7 \quad (2.16)$$

avec :

P_r^s est la pression de saturation réduite et T_r la température réduite

Appliquée au facteur de compressibilité Z , la loi des états correspondants exprime Z comme une fonction linéaire du facteur acentrique:

$$Z = Z^{(0)} + \omega Z^{(1)} \quad (2.17)$$

$Z^{(0)}$ est un terme relatif au fluide simple obéissant à la loi des états correspondants à deux paramètres et $Z^{(1)}$ un terme correctif tenant compte des déviations par rapport à cette dernière loi, dues à la forme et à la dimension des molécules.

Les applications fructueuses de cette loi aux propriétés P-V-T des fluides réels a encouragé le développement de corrélations similaires pour d'autres propriétés qui dépendent des forces intermoléculaires. Ainsi, Curl et Pitzer (1958) ont développé des corrélations sous la forme :

$$L = L^{(0)} + \omega L^{(1)} \quad (2.18)$$

L est une propriété thermodynamique donnée, tels que l'enthalpie résiduelle et l'entropie résiduelle ou encore le coefficient de fugacité.

$L^{(0)}$ sur la base de cette corrélation, Lee et Kesler (1975) ont traduit les valeurs des termes et $L^{(1)}$ sous forme tabulée et sous forme graphique pour différentes valeurs de la température et pression réduites. Ces tables et diagrammes de maniement aisé, concernent différentes propriétés.

Ces auteurs ont proposé une nouvelle formulation de l'équation de Pitzer qui consiste à calculer la valeur L d'une propriété thermodynamique exprimée en fonction des coordonnées réduites, pour un fluide dont le facteur acentrique est ω , à partir des valeurs respectives $L^{(0)}$ et $L^{(1)}$ de cette propriété pour un fluide simple tel que $\omega = 0$ et pour un fluide de référence (n-octane) tel que $\omega = \omega(r)$ en posant:

$$L = L^{(0)} + \frac{\omega}{\omega^{(r)}} (L^{(r)} - L^{(0)}) \quad (2.19)$$

Dans le cas du facteur de compressibilité Z , l'équation précédente prend la forme suivante :

$$Z = Z^{(0)} + \frac{\omega}{\omega^{(r)}} (Z^{(r)} - Z^{(0)}) \quad (2.20)$$

Les termes $Z^{(0)}$ et $Z^{(1)}$ s'expriment en fonction des coordonnées réduites en choisissant une équation d'état.

Concernant l'application des corrélations des états correspondants aux mélanges, il est recommandé de substituer aux propriétés critiques des corps purs, les paramètres dits pseudocritiques. Ces derniers peuvent être obtenus en utilisant la règle de pondération de Kay (1936) comme suit :

$$T_{C,m} = \sum x_I T_{C,I} \quad (2.21)$$

$$P_{C,m} = \sum x_I P_{C,I} \quad (2.22)$$

où x_I est la fraction molaire du constituant I dans le mélange.

Pour le facteur acentrique, une règle de mélange linéaire est également recommandée.

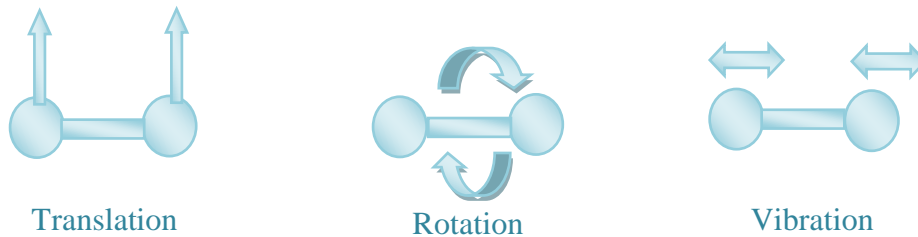
2.1.3 Méthodes de contribution de groupes [23]

Le concept de contributions de groupes repose sur le fait qu'il existe une infinité de molécules qui peuvent être « construites », d'un point de vue structure moléculaire, par assemblage d'un nombre restreint de groupes élémentaires. S'il est illusoire de penser pouvoir recueillir des données expérimentales sur les propriétés de toutes les molécules, on peut envisager le développement de méthodes permettant l'estimation de ces propriétés en décomposant les valeurs de ces propriétés en contributions que l'on attribue aux groupes constitutifs de la molécule. La correspondance entre un groupe et sa contribution à une propriété permet ainsi la prédiction de la propriété considérée pour une structure moléculaire originale, constituée de plusieurs groupes dont la contribution est connue.

Les bases fondamentales de ces méthodes qui ont pour but d'établir des relations entre les propriétés et la structure moléculaire découlent de l'approche statistique de l'état liquide par l'intermédiaire des fonctions de partition.

La thermodynamique statistique montre, en effet, qu'il est possible de calculer toutes les propriétés thermodynamiques à partir de la structure moléculaire, une fois l'expression de la fonction de partition bien définie.

Ainsi par exemple, l'énergie interne d'une mole d'une substance prise à l'état de gaz parfait et mesurée par rapport au zéro absolu s'exprime en fonction des niveaux énergétiques ϵ_i des molécules dus aux mouvements d'ensemble de celles-ci telles que la translation et la rotation rigide, et des mouvements relatifs des diverses parties de l'édifice moléculaire, tels que la rotation interne et les vibrations des liaisons interatomiques.



La relation donnant cette énergie est la suivante :

$$U - U_0 = \sum n_i \epsilon_i . \quad (2.23)$$

où n_i représente le nombre de molécules occupant le niveau ϵ_i .

En utilisant la relation de proportionnalité entre n_i et la constante de Boltzmann et en posant :

$$Q = \sum e^{-\epsilon / kT} \quad (2.24)$$

On arrive à démontrer que l'énergie interne ainsi que toutes les fonctions thermodynamiques qui en découlent sont liées à la fonction de partition Q de la manière suivante :

$$U - U_0 = RT^2 \frac{d \ln Q}{dT} \quad (2.25)$$

Q représente la fonction de partition totale. Elle est liée aux fonctions de partition relatives aux différents mouvements de translation, rotation et vibration de la molécule par la relation suivante :

$$Q_{(totale)} = Q_{(translation)} \times Q_{(rotation)} \times Q_{(vibration)}. \quad (2.26)$$

Les deux premiers termes sont fonction des paramètres caractéristiques de la molécule (masse moléculaire dans le cas du mouvement de translation, symétrie et moment d'inertie dans le cas des mouvements de rotation). Quant aux mouvements de vibration, la fonction de partition correspondante est fonction des fréquences de vibrations.

Cette relation entre les propriétés thermodynamiques et les fonctions de partition montre bien la relation qui existe entre les propriétés et la structure moléculaire.

En se basant sur ce principe, de nombreuses corrélations ont été proposées par des chercheurs et ont concernées différentes propriétés telles que les propriétés thermodynamiques et les propriétés critiques.

2.1.3.1 Principe de base

Les méthodes de contributions des groupes, appelées aussi groupes équivalents, sont des méthodes basées, pour calculer les propriétés, sur l'addition de groupes constituant la molécule. La règle d'addition a été la première méthode (technique) proposée pour estimer les valeurs de propriétés des composés désirés. En principe et à l'exception de la masse moléculaire d'un composé qui est égale à la somme des masses atomiques de ses constituants, toutes les autres propriétés, physiques, thermodynamiques, transports, optiques, électriques, et toxiques sont affectées plus ou moins par leurs constituants. Cependant, il est possible de dire qu'il y a des propriétés qui obéissent à la loi d'addition, c'est à dire, des propriétés presque additives toutes en dépendant du choix des constituants.

En effet, le choix de constituants (groupes, atomes, liaison,...etc.) a une grande influence sur la technique d'estimation. Donc une telle méthode de contribution des atomes/liaisons/groupes est dite satisfaisante si la plupart des valeurs numériques des données expérimentales peuvent être reconstituées par la sommation des valeurs de contributions de cette méthode. De cela les méthodes basées sur l'addition de contributions des liaisons sont dites satisfaisantes si la majorité des valeurs numériques de propriétés peut être obtenue par la sommation de contributions des liaisons individuelles.

En principe, toutes les liaisons ont les mêmes contributions, mais il y a des méthodes qui classent les liaisons selon les différents types de contribution. Comme exemple on peut citer la contribution d'une liaison singulière, d'une double liaison, d'une triple liaison et d'une liaison aromatique. Beaucoup plus, les liaisons peuvent être spécifiées selon le type des atomes de carbones (carbone primaire, secondaire ou tertiaire). La distinction entre les différents types des liaisons, peut être déterminée à travers quelques variables de la structure moléculaire. Les variables sont déterminées elles même par la structure moléculaire. A titre d'exemple on considère l'indice de connectivité qui représente le schéma d'addition des liaisons.

Cet indice est défini, en premier lieu, par la classification de toutes les liaisons (C-C) dans les hydrocarbures suivant le type (m, n) ensuite de donner des poids pour chaque contribution de liaison. Il en résulte dix possibilités de types des liaisons qui sont : (1, 1), (1, 2), (1, 3), (1, 4), (2, 2), (2, 3), (2, 4), (3, 3), (3, 4), (4, 4). La molécule est représentée donc par un nombre unique à savoir l'indice de connectivité. Les deux éléments, à savoir l'indice de connectivité et la somme de contributions des liaisons, ont été utilisés dans la corrélation des propriétés physiques.

En 1932, Parks et Huffmann ont démontré que certaines fonctions thermodynamiques de composés organiques pouvaient être raisonnablement calculées à partir de paramètres liés aux structures moléculaires. Depuis, plusieurs auteurs ont cherché à mettre en place des méthodes prédictives, celles-ci étant le plus souvent appliquées au calcul des propriétés thermodynamiques en phase gazeuse, telles que les enthalpies de formation ($\Delta_f H^\circ_g$), les capacités calorifiques ($C_{P,g}$) et les entropies (S°_g).

2. 1.3.2 Hiérarchie des groupes [23]

Benson et Buss ont montré, en 1958, qu'il était possible d'établir un système hiérarchique en ce qui concerne les lois d'additivité permettant d'évaluer certaines propriétés moléculaires.

a- Groupe d'ordre 0 : Contribution atomique

Le découpage en groupes d'ordre 0 correspond à la prise en compte de chacun des atomes présents dans une molécule donnée. Ainsi, chaque atome constitue un groupe du composé étudié. Tout élément appartenant au tableau de Mendeleïev peut donc être un groupe d'ordre 0.

La propriété recherchée concernant le composé étudié est ainsi considérée comme étant une somme de contributions atomiques.

b- Groupe d'ordre 1 : Contribution des liaisons entre atomes

La molécule est, dans ce cas, découpée en différents éléments ne dépendant aucunement de leur environnement. En effet, si un même groupe est présent dans une molécule ou dans une autre, sa valeur de contribution reste identique quelque soit le groupe ou l'atome auquel il est lié. Par exemple, si dans une molécule, le groupe -CH₃ est lié au groupe -CH₂-, sa contribution est la même que si ce groupe est lié au groupe -OH. Les interactions à longue distance n'influent donc aucunement dans ce cas.

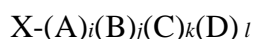
Alliant une relative simplicité à une précision satisfaisante (de l'ordre de 40 à 80 kJ.mol⁻¹ pour le calcul des enthalpies de formation [précision acceptable pour un certain nombre de composés dont l'enthalpie de formation est grande en valeur absolue]), les méthodes utilisant les contributions de groupes de premier ordre sont assez souvent employées. Cependant, il est indispensable de souligner que certaines de ces méthodes ne sont pas fiables. En effet, l'estimation des températures normales d'ébullition (grandeurs indispensables dans les procédés de séparation) a souvent été remise en cause (Horvath). De plus, l'évaluation de la température critique des composés par ces méthodes requiert la détermination expérimentale des températures normales d'ébullition. Or, celles-ci ne sont pas toujours disponibles dans la littérature.

Par ailleurs, la représentation des structures moléculaires par des groupes d'ordre 1 est, dans certains cas, tellement simplifiée (de par la définition même des groupes) que les isomères ne peuvent être distingués.

Afin de pallier aux différents inconvénients présentés par ces techniques, Fedors a proposé une méthode d'estimation de la température critique exclusivement basée sur la structure moléculaire des composés. Malgré sa précision peu satisfaisante, cette technique a souvent été recommandée en raison de son caractère purement prédictif (Daubert et Danner). Quant à Jalowka et Daubert ainsi que Daubert et Bartakovits, ils ont employé une méthode de contribution de groupes d'un ordre supérieur, s'inspirant de la technique mise en œuvre par Benson *et al.* qui a introduit la notion de groupements fonctionnels.

c- Groupe d'ordre 2 : contribution des groupements fonctionnels

Un groupe est constitué d'un atome central de valence strictement supérieure à 1, et de l'ensemble des liaisons qu'il forme avec ses voisins. Un groupe peut s'écrire de la manière suivante :



où X représente l'atome central auquel sont liés i atome(s) A, j atome(s) B, k atome(s) C et l atome(s) D. On peut prendre pour exemple l'atome de carbone, C. Si ce dernier est un atome central, il peut former plusieurs groupes, tels que C-(C)(H)₃, C-(C_B)(H)₃, C-(CO)(H)₃, C-(N)(H)₃.

Dans les méthodes de contribution de groupes de deuxième ordre, l'environnement complet de chaque atome central est pris en compte, contrairement aux techniques utilisant des groupes de premier ordre.

Ce type de contribution permet d'obtenir des résultats d'une précision tout à fait satisfaisante pour les calculs de grandeurs thermochimiques (de l'ordre de 4 kJ.mol⁻¹).

Afin d'illustrer les différents découpages évoqués plus haut, prenons l'exemple d'une molécule "simple", la molécule de butane :



butane

Le tableau ci-dessous décrit le découpage à effectuer dans le cas de l'emploi d'une méthode de contribution de groupes d'ordre 0, 1 ou 2.

Tableau 2.1 Découpage de la molécule de butane en groupes d'ordre 0, en groupes d'ordre 1 et en groupes d'ordre 2.

Méthode	Groupe	Nombre de groupe
Méthode d'ordre 0	C	4
	H	10
Méthode d'ordre 1	-CH ₃	2
	-CH ₂ -	2
Méthode d'ordre 2	C-(C)(H) ₃	2
	C-(C) ₂ (H) ₂	2

2.1.3.3 Application aux corps purs

Les méthodes de contributions de groupes ont pour but l'estimation de certaines propriétés des corps purs telles que la température critique, la pression critique, le facteur acentrique ou encore le volume molaire critique. En effet, ces données sont essentielles en vue de l'utilisation de modèles tels que la loi des états correspondants ou les équations d'état. Des données expérimentales n'étant pas toujours disponibles, il est nécessaire de pouvoir estimer ces propriétés pour de nombreux composés. Les premières méthodes d'estimation sont nées, voici une cinquantaine d'années, de la constatation que les propriétés des corps purs d'une série homologue (n-alcanes par exemple) évoluent de manière régulière avec longueur de la chaîne. Cela conduisit à fractionner la valeur de cette propriété et à attribuer les fractions aux groupes du corps pur considéré.

D'une manière générale, la contribution d'un groupe (à une propriété spécifique) est obtenue par un ajustement des données expérimentales, c'est-à-dire en utilisant les mesures expérimentales faites sur les molécules contenant le groupe en question. La construction d'une méthode de contributions de groupes démarre souvent des groupes présents dans les hydrocarbures saturés puis s'étend par l'ajout de liaisons, de cycles et d'atomes.

Si les premières méthodes postulaient que les groupes peuvent être traités indépendamment de leur arrangement et de leurs voisins, il fut rapidement évident que des corrections étaient nécessaires pour améliorer les capacités prédictives des méthodes. C'est ainsi que les contributions de groupes couramment utilisées actuellement comprennent des corrections dues à la présence de groupes spécifiques (existence de plusieurs cycles dans la molécule par exemple) et tiennent compte des effets de conformation et des effets de proximité. Les méthodes récentes présentent souvent plusieurs niveaux de contributions. Ces corrections, pour importantes qu'elles soient, entraînent une complexification de l'utilisation des méthodes au point qu'il peut devenir difficile d'effectuer le découpage en groupes d'une molécule, en particulier si elle est « hétérogène » (présence de groupes appartenant à différentes classes de composés).

Il semble évident que plus le nombre de groupes définis par une méthode est élevé, plus cette méthode est fiable. Mais la multiplication des groupes (notamment pour tenir compte des effets de proximité) peut entraîner un retour du modèle vers le « groupe ultime » : la molécule elle-même, faisant ainsi perdre l'avantage de l'utilisation d'une méthode de contributions de groupes. Il faut donc que le nombre de groupes distincts reste relativement faible mais pas au point de négliger des effets significatifs de la structure moléculaire sur les propriétés physiques.

Il existe un grand nombre de méthodes de contributions de groupes permettant l'estimation des propriétés critiques des corps purs. Il est très difficile d'établir des recommandations d'utilisation car nombre de ces méthodes peuvent donner des résultats très intéressants pour une classe de composés tandis que des résultats beaucoup moins fiables seront obtenus pour d'autres familles de composés. Certaines méthodes sont recommandées pour la prédiction de l'une des propriétés mais déconseillées pour les autres propriétés. Dans le cadre de cette étude, lorsque nous traitons un mélange dans lequel les propriétés critiques de l'un des constituants n'ont pas été mesurées expérimentalement, nous avons principalement recours à la méthode développée par Constantinou et Gani (1994,1995) ou encore à celle d'Avallée et al (1997).

S'il existe un très grand nombre de corps purs intervenant dans l'industrie chimique et pétrochimique, le nombre de mélanges possibles est évidemment encore plus élevé. D'où l'idée d'appliquer le raisonnement précédemment décrit pour les corps purs aux mélanges.

2.1.3.4 Application aux mélanges

Le mélange n'est donc plus tout à fait considéré comme un mélange de produits mais plutôt comme un mélange de groupes fonctionnels. Des centaines de milliers de systèmes multiconstituants peuvent être constitués de « seulement » une cinquantaine de groupes fonctionnels. Le but de cette approche est à nouveau de faciliter l'estimation de certaines propriétés des mélanges en l'absence de données expérimentales.

Les auteurs postulent que les interactions moléculaires sont les résultantes d'interactions existant entre les groupements présents au sein du mélange. La plupart des méthodes de contributions de groupes applicables aux mélanges ont pour but la prédiction de diverses grandeurs d'excès et particulièrement de l'énergie de Gibbs d'excès et donc des coefficients d'activité.

Les deux principales méthodes, ASOG et UNIFAC, ont une base commune puisqu'elles s'appuient toutes deux sur les hypothèses énoncées en 1962 par Wilson et Deal. Ces hypothèses postulent que l'énergie de Gibbs molaire partielle d'excès d'un constituant i dans un mélange est égale à la somme de deux contributions : une contribution dite combinatoire correspondant aux différences de taille et de forme des constituants du mélange et une contribution résiduelle correspondant aux interactions entre groupes. Dans le terme résiduel, la notion de mélange de composés est donc supplantée par une notion de mélange de groupes.

En ce qui concerne la méthode ASOG (Analytical Solution Of Groups), la contribution combinatoire s'exprime selon la théorie de Flory-Huggins tandis que, dans le terme résiduel, les coefficients d'activité des groupes sont calculés à l'aide de l'équation de Wilson (1962). Les paramètres d'interaction de groupes dépendent de la température et sont obtenus par régression des données expérimentales d'équilibre liquide – vapeur. Un nombre important de ces paramètres ont été reportés par Derr et Deal (1969), Kojima et Tochigi (1979) et Tochigi et al.(1981).

Quant à la méthode UNIFAC (Universal quasichemical Functional group Activity Coefficients), proposé en 1975 par Fredenslund et al. (1975 et 1977), elle suit également le formalisme proposé par Wilson mais l'expression du terme combinatoire et du terme résiduel ainsi que la définition des groupes diffèrent de la méthode ASOG. UNIFAC est certainement la méthode la plus utilisée et la matrice des paramètres d'interaction de groupes, déterminés par corrélation de données expérimentales, a régulièrement été étendue. Plusieurs modèles de calcul d'équilibre liquide – vapeur, par une approche combinée, utilisent la méthode UNIFAC pour l'estimation des coefficients d'activité en phase liquide. C'est notamment le cas du modèle PSRK déjà mentionné plus haut.

Toujours concernant les mélanges, Pénéloux et al. (1989 et 1991) ont établi une méthode de contributions de groupes permettant l'estimation du paramètre d'interaction binaire pour une équation d'état de type Peng et Robinson modifiée. Ces travaux, d'une grande importance, ont permis pour la première fois d'obtenir une expression théorique du coefficient d'interaction binaire (k_{ij}).

CHAPITRE 3

*LA MASSE MOLAIRE DES
HYDROCARBURES PURS,
MELANGES ET FRACTIONS PETROLIERES*

LA MASSE MOLAIRE DES HYDROCARBURES PURS, MELANGES ET FRACTIONS PETROLIERES

Dans ce chapitre, Nous donnons la définition de la propriété étudiée ainsi que les mesures expérimentales et les corrélations utilisées pour la prédiction de cette dernière des hydrocarbures purs, mélanges et fractions pétrolières

3.1. Définition

La masse molaire d'une substance est définie comme étant la masse d'une mole de molécules de cette substance. La connaissance de la masse molaire est importante pour le calcul de la valeur moyenne de la masse molaire des corps constituant telle ou telle fraction.

Dans le cas des produits pétroliers, ce paramètre présente un intérêt particulier, car il fournit la valeur « moyenne » de la masse moléculaire des corps constituant telle ou telle fraction pétrolière. [20]

La variation de la masse molaire des différentes familles d'hydrocarbures en fonction du nombre d'atome de carbone est représentée dans la figure ci-dessous :

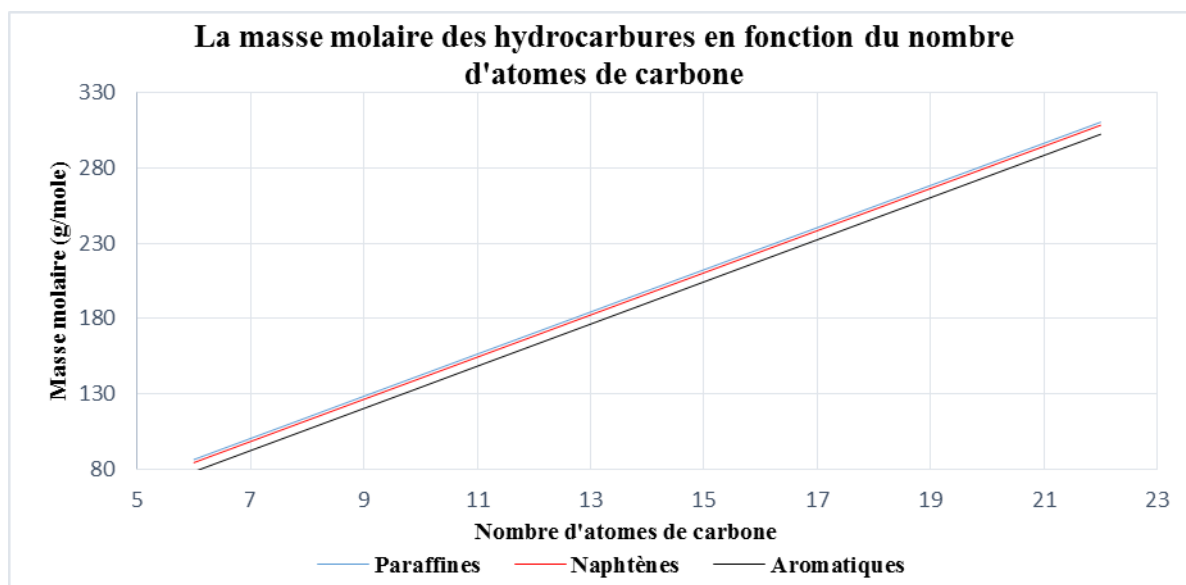


Figure 3.1. Variation de la masse molaire des hydrocarbures en fonction du nombre d'atomes de carbone

La connaissance de la masse molaire est importante :

- Pour la détermination du bilan massique ;
- Pour le calcul de la valeur moyenne de la masse molaire des corps constituant telle ou telle fraction ;
- C'est un indice important de la composition des produits pétroliers.

La variation de la masse molaire des différentes familles d'hydrocarbures en fonction de la température d'ébullition est représenté dans la figure suivante :

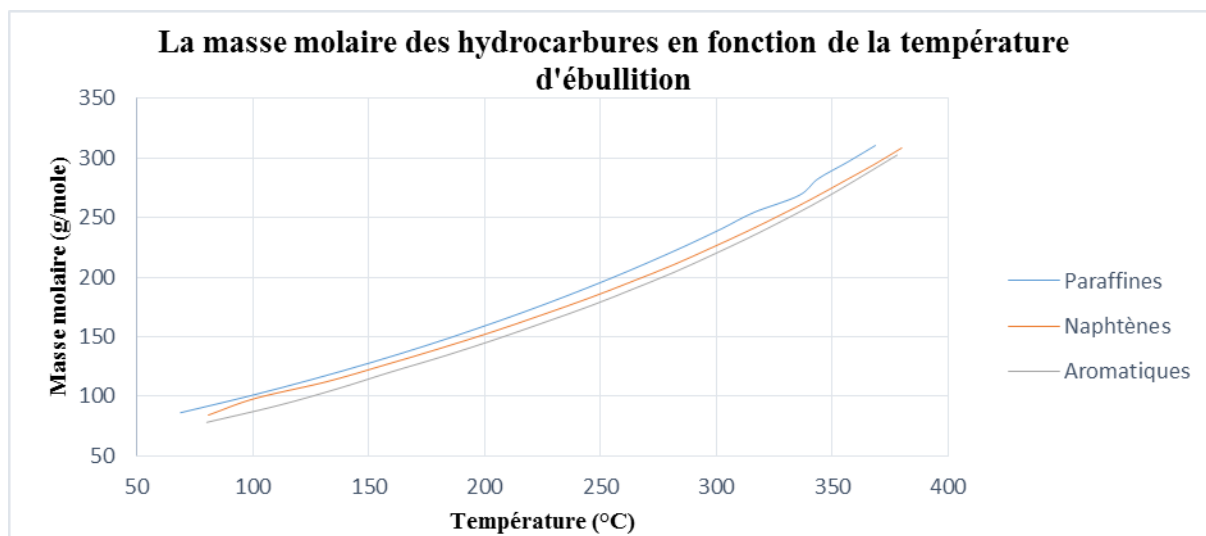


Figure 3.2. Variation de la masse molaire des hydrocarbures en fonction de la température d'ébullition

3.2. Mesures expérimentales [20]

La détermination de la masse molaire ne pose pas de problèmes pour un corps pur ou pour un mélange de corps purs. On peut utiliser plusieurs méthodes tel que l'ébulliométrie ; (**Figure 3.3**), la cryoscopie ; (**Figure 3.4**), la tonométrie c'est à dire la mesure de l'abaissement de la tension de vapeur ; (**Figure 3.5**), l'osmométrie, c'est-à-dire la mesure de la pression osmométrique ; (**Figure 3.6**). Une autre méthode de détermination de la masse molaire est l'ultracentrifugation qui peut se réaliser suivant deux méthodes : la première méthode qui peut être considérée comme une mesure directe de M consiste en l'équilibre de sédimentation, la seconde dite méthode de la vitesse de sédimentation est indirecte. Il existe également d'autres méthodes particulières permettant la détermination de la masse molaire, mais cela soit dans des domaines de masse bien restreints, soit dans des conditions particulières, ce sont la microscopie électronique et la spectroscopie de masse.

3.2.1. Ebulliométrie



Figure 3.3. Ebulliomètre

Nous savons que la température reste constante pendant toute la durée de l'ébullition des corps purs.

Tout corps dissous (soluté) dans un liquide (solvant) élève la température d'ébullition, la méthode ébulliométrique est basée sur ce principe, suivant la loi de RAOULT. **Figure 3.3**

3.2.2. Cryoscopie



Figure 3.4. Cryomètre

RAOULT a montré que l'abaissement $\Delta\theta_F$ de la température de congélation est :

*Directement proportionnelle à la concentration C de la solution ;

*Inversement proportionnelle à la masse molaire M_m du corps dissous. L'appareil utilisé est donné à la **Figure 3.4**

La relation de RAOULT se traduit par :

$$\Delta\theta_F = K \frac{C}{M_m} \quad (3.1)$$

K : constante cryoscopique.

3.2.3. Tonométrie



Figure 3.5 Tonométrie

Pour déterminer la masse du litre normal d'une vapeur non saturante d'un liquide volatil, on utilise la méthode de MEYER. On mesure le volume V d'air dégagé sous une pression p (pression atmosphérique diminuée de la pression due à la hauteur de la colonne d'eau restant dans l'éprouvette ainsi que la tension maximale de vapeur de l'eau à la température de l'eau de l'éprouvette). **Figure 3.5**

$$V_0 = V \frac{P - \left(\frac{h}{13.6} + P \right)}{75} \frac{1}{1 + \alpha\theta} \quad (3.2)$$

Avec

$$L_0 = \frac{M_v}{V_0} \quad (3.3)$$

Cette relation est la combinaison de la loi de Boyle - Mariotte et Gay-Lussac.

3.2.4. Osmométrie



Figure 3.6 Osmomètre

La pression osmotique des solutions diluées obéit approximativement aux lois des gaz parfaits. A température constante la pression osmotique d'une solution est :

*Directement proportionnelle à la concentration massique C .

* Inversement proportionnelle à la masse moléculaire de la substance dissoute. **Figure 3.6**

$$\Pi = K \cdot \frac{C}{M_m} \quad (3.4)$$

3.3. Corrélations

De nombreuses équations et méthodes graphiques ont été proposées pour l'estimation de la masse molaire des corps purs, des mélanges et des fractions pétrolières, permettant ainsi d'éviter l'expérience qui n'est mélanges et des fractions pétrolières, permettant ainsi d'éviter l'expérience qui n'est pas toujours disponible ou alors nécessitant beaucoup de temps. Ces méthodes permettent en général d'approcher cette grandeur rapidement et avec une assez bonne précision. Nous citerons dans ce chapitre quelques-unes de ces méthodes.

3.3.1. CAS DES CORPS PURS

3.3.1.1 Méthode graphique du Kuop [24]

La masse molaire des hydrocarbures purs peut être estimée par des courbes isopropriétés, connaissant le Kuop, la densité et la température d'ébullition, Whuithier rapporte un abaque proposé par Nelson, Watson et Murphy.

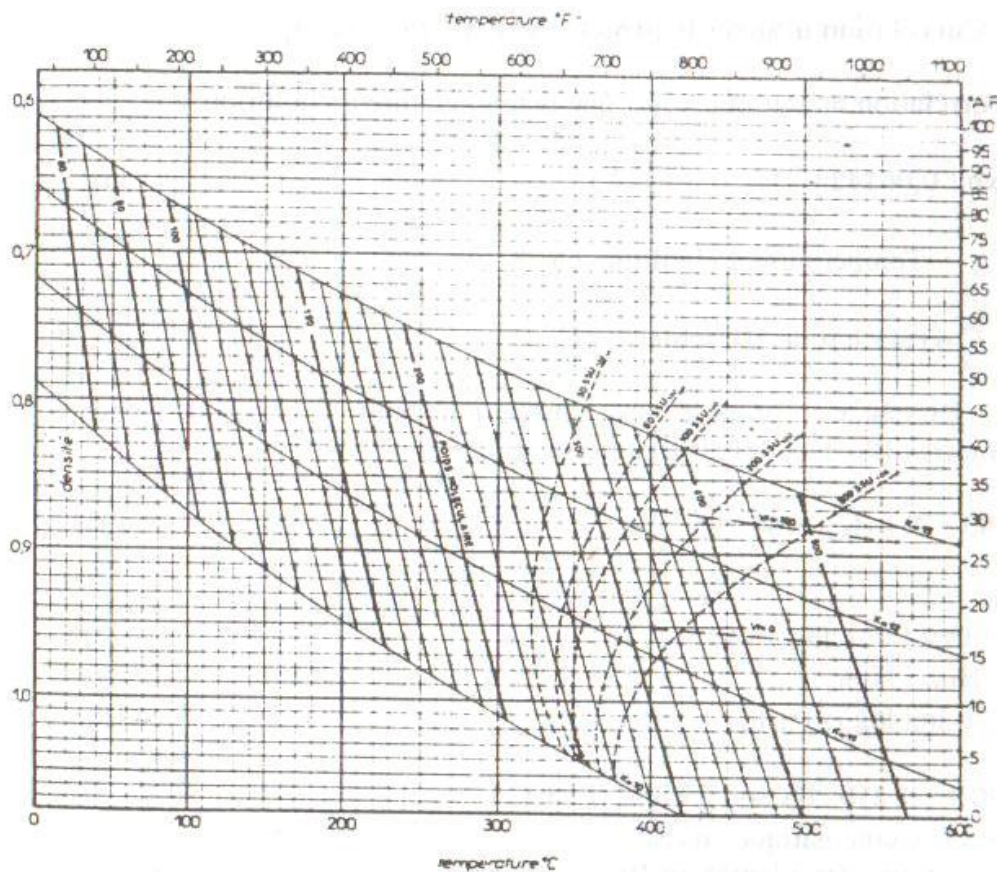


Figure 3.7 Courbe iso-propiétés du diagramme du facteur de caractérisation [24]

3.3.1.2. Equation de Hersh [20]

Elle s'écrit sous la forme suivante :

$$\text{Log } M = 0.0019764 * T_{eb} + 1.939436 + \text{Log} (2.1500 - n_D^{20}) \quad (3.5)$$

M : masse molaire

T_{eb} : température d'ébullition normale (°C)

n_D²⁰ : indice de réfraction à 20°C.

3.3.1.3. Equation de Robert [20]

Elle est de la forme :

$$M = 1705.45 n_D^{20} + 792.93 d_4^{20} + 40553 PA - 3287 \quad (3.6)$$

d₄²⁰ : densité à 20°C par rapport à l'eau à 4°C

PA : point d'aniline (°C).

3.3.1.4. Equation de Huang [20]

Cette équation relie la masse molaire à trois autres propriétés ; la température d'ébullition, la densité, et l'indice de réfraction :

$$M = 7.7776 \cdot 10^{-6} \cdot (T_{eb})^{2.1197} \cdot (I)^{-2.089} \cdot d_4^{20} \quad (3.7)$$

M : masse molaire (g/mole)

T_{eb} : température d'ébullition (°R)

d₄²⁰ : densité à 20°C par rapport à l'eau à 4°C

I : indice de corrélation, défini par :

$$I = \frac{n_{20}^2 - 1}{n_{20}^2 + 2} \quad (3.8)$$

Où n est l'indice de réfraction.

L'indice de corrélation peut aussi être calculé d'après HUANG selon le domaine de masse moléculaire :

M ≤ 200

$$I = 3.583 \cdot 10^{-3} * (T_{eb})^{1.0147} * (M/d^{20})^{-0.4787} \quad (3.9)$$

M > 200

$$I = 1.410 \cdot 10^{-3} * (T_{eb})^{1.09} * (M/d^{20})^{0.3984}$$

3.3.2. CAS DES MÉLANGES DE CORPS PURS

La détermination de la masse molaire ne pose pas de problème pour un mélange de corps purs, car c'est une propriété additive, il est donc possible d'écrire :

$$M = \frac{\sum X_i * M_i}{\sum X_i} \quad (3.10)$$

x_i : fraction molaire du constituant i

M_i : masse molaire.

3.3.3. CAS DES FRACTIONS PÉTROLIÈRES

En déterminant la composition de la fraction pétrolière en paraffine, naphtène, aromatiques, nous pouvons calculer la masse de la fraction pétrolière en utilisant l'additivité des propriétés des fractions

$$M = M_P * X_P + M_N * X_N + M_A * X_A \quad (3.11)$$

M_P , M_N et M_A masses moléculaires des hydrocarbures de type paraffines, naphtènes et aromatiques.

Cependant, différents abaques ont été établis et proposés par Maxwell et qui donnent la masse molaire en fonction de la température d'ébullition et de la densité. La déduction graphique est facile à faire, mise à part les abaques, différentes équations existent et sont proposés ci-après.

3.3.3.1. Corrélation de Ahmed- Katz-Firoozabadi (pour les FP C₆ - C₄₅) [25]

$$M = a_1 + a_2 n + a_3 n^2 + a_4 n^3 + a_5 / n \quad (3.12)$$

n = nombre d'atome de carbone

$$a_1 = -131.11375$$

$$a_2 = 24.96156$$

$$a_3 = -0.34079022$$

$$a_4 = 0.002494118$$

$$a_5 = 468.32575$$

3.3.3.2. Corrélation de Sim-Dauber [26]

$$M = 1.4350476 \times 10^{-5} * T_{eb}^{2.3776} * spgr^{-0.9371} \quad (3.13)$$

T_{eb} : température d'ébullition (°R)

$SpGr$: la densité

3.3.3.3. Corrélation de Hall –Yarborough [27]

$$M = (40 * V_c * SpGr)^{0.7935 / 1.15} \quad (3.14)$$

$SpGr$: la densité

V_c : le volume critique (ft³/lb-mol)

3.3.3.4. Corrélation de Silva and Rodriguez [28]

$$M = 64.2576 * \exp\left(\frac{T_{eb} - 460}{447.08723}\right) \quad (3.15)$$

T_{eb} : Température d'ébullition (°R)

3.3.3.5. Corrélation de Sancet [29]

$$M = 4.075 * \exp\left(\frac{T_c+778.5}{383.5}\right) \quad (3.16)$$

T_c : température critique (°R)

3.3.3.6. Corrélation de Gossens [19]

$$M = \frac{0.01077 * T_{eb}^x}{spgr} \quad (3.17)$$

où

$$x = 1.52869 + 0.06486 * \ln\left(\frac{T_{eb}}{1078 - T_{eb}}\right) \quad (3.18)$$

T_{eb} : température d'ébullition (°R)

SpGr : la densité

3.3.3.7. Corrélation de l'API [30]

Cette équation donne de faibles erreurs pour une température d'ébullition inférieure à 800°F.

$$M=204.38*(T_{eb})^{0.118} * SpGr^{1.88} * \exp(0.00218* T_{eb}) * \exp(-3.07* SpGr) \quad (3.19)$$

T_{eb} : température d'ébullition (°R)

SpGr : la densité

3.3.3.8. Corrélation de Kuppou-Bardon [20]

Ces auteurs proposent de relier la masse molaire au facteur de caractérisation et à la température d'ébullition, selon la forme suivante :

$$M = \left(\frac{T_{eb}}{A}\right)^A \quad (3.20)$$

avec

$$A=22.31+1.68*Kuop \quad (3.21)$$

$$B=1.27+0.071*Kuop \quad (3.22)$$

T_{eb} : température d'ébullition en K.

Kuop : facteur de caractérisation de Watson.

3.3.3.9. Corrélation du projet ASPEN [31]

Cette corrélation ne fait intervenir que la température d'ébullition.

$$M = \exp(0.001423*T_{eb}+3.6444) \quad (3.23)$$

T_{eb} : température d'ébullition en R°.

3.3.3.10. Equation de Voinov [32]

Voinov propose deux équations pour les hydrocarbures suivants :

Pour les alcènes :

$$M_{\text{moy}} = 0.3 * T_{\text{moy}} + 0.001 * T_{\text{moy}}^2 + 60 \quad (3.24)$$

Pour les cycloalcanes :

$$M_{\text{moy}} = (7 * Kuop - 21.5) + (0.76 - 0.04 * Kuop) * T_{\text{moy}} + (0.0003 * Kuop - 0.00245) * T_{\text{moy}}^2 \quad (3.25)$$

T_{moy} : température moyenne d'ébullition.

Cette équation est valable dans le cas où le $Kuop$ varie de 10.0 à 12.5.

3.3.3.11. Corrélations de Riazi –Daubert I (1987) [19]

Ces corrélations font appel à la connaissance de deux grandeurs la température d'ébullition et spécifique gravity .la viscosité à deux températures et la spécifique gravity.

$$M = 4.5673 \cdot 10^{-5} * (T_{\text{eb}})^{2.1962} * (Sg)^{-1.0164} \quad (3.26)$$

$$M = 233.56 (Sg)^{-0.6665} (v_{100})^{(-1.245 - 1.1226sg)} * (v_{210})^{(3.4758 - 3.038sg)} \quad (3.27)$$

avec :

T_{eb} : température d'ébullition en °R,

Sg : specific gravity 60/60°F et v la viscosité à deux températures.

Ces équations sont valables pour, $100 < T_{\text{eb}} < 850^\circ\text{F}$. L'erreur moyenne est de 2.6%. Ces équations sont surtout appliquées aux pétroles et fraction pétrolières ou seules sont nécessaires la température moyenne et la spécifique gravity ou encore la viscosité à deux températures. La deuxième équation est portée graphiquement, la masse molaire se déduit par simple lecture. (Figure 3.2.).

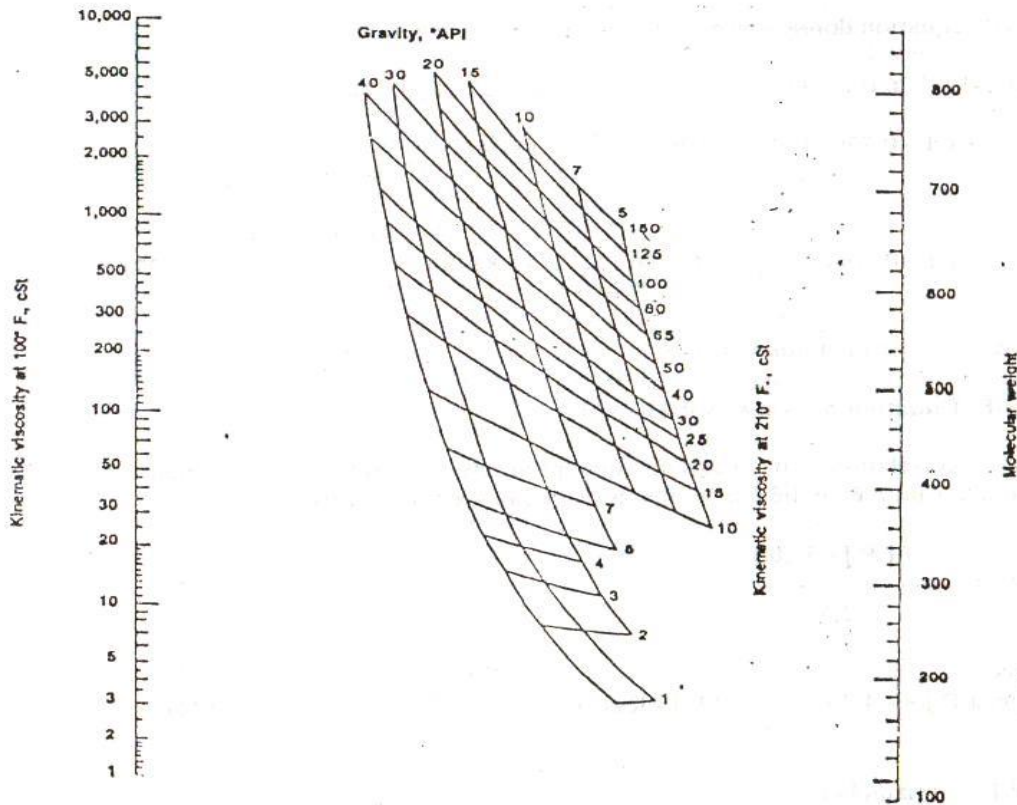


Figure 3.8 Masse moléculaire des fractions pétrolières en fonction de la gravité et de la viscosité cinématique. [19]

3.3.3.12. Corrélation de Riazi - Daubert II [33]

$$M = a * T_{eb}^b * spgr^c * \exp(d * T_{eb} + e * spgr + f * T_{eb} * spgr) \tag{3.28}$$

T_{eb} : température d'ébullition (°R)

Spgr : la densité

- a =581.96
- b=-0.97476
- c=6.51274
- d=0.000543076
- e=9.53384
- f=0.00111056

3.3.3.13. Corrélation de Lee et Kesler [34]

$$M = -122726.0 + 9486.4.Sg + (4.6523 - 3.3287.Sg^2).T_{eb} + (1 - 0.77084.Sg - 0.02058.Sg^2).T_{eb} + \left(1.3437 - \frac{720.79}{T_{eb}}\right) \cdot \frac{10^7}{T_{eb}^2} + \left(1 - 0.80882.Sg + 0.02226.Sg^2\right) \left(1.8828 - \frac{720.79}{T_{eb}}\right) \cdot \frac{10^{12}}{T_{eb}^3} \tag{3.29}$$

T_{eb} : température d'ébullition (°R)

spgr : la densité

Il existe aussi des méthodes graphiques sont également disponibles dans la littérature. L'abaque dit du Kuop est très utilisée dans l'industrie pétrolière. D'autres abaques donnent cette propriété en fonction de la viscosité cinématique à 100°F et 210°F.

3.3.3.14. Corrélation de Hirschler [35]

Hirschler, propose une corrélation liant la viscosité prise à deux températures 100°F et 210 °F à la masse molaire.

$$M = 180 + B (H_T + 60) \quad (3.30)$$

avec

$$B = 4.145 - 1.733 \log (VSF - 145) \quad (3.31)$$

$$VSF = H_{100} - H_{210} \quad (3.32)$$

$$H_T = 870 \log . \log (v_T + 0.6) + 154 \quad (3.33)$$

T = 100°F et 210°F (soit 37.8°C et 98°C)

v : viscosité cinématique en cSt.

3.3.3.15. Equation de Katz-Nokay [36]

Cette corrélation fait intervenir intervenir une propriété constitutive de la molécule, le parachor lui-même, lié à la température et à la spécifique gravity.

$$M = \frac{([P] - 57.0)}{2.3} \quad (3.34)$$

avec :

$$\log_{10} [P] = -4.20895 + 2.29319 \log_{10} \left(\frac{T_{eb}}{Sg^{0.5878}} \right) \quad (3.35)$$

[P] : parachor ;

T_{eb} : température en °R ;

S_g : specific gravity à 60°F.

3.3.3.16. Corrélation de winn [37]

Winn propose la corrélation suivante :

$$M = 5.805 * 10^{-5} [T_{eb}^{2.3776}] / [Sg^{0.9371}] \quad (3.36)$$

avec :

T_{eb} : température en K ;

S_g : specific gravity à 60°F.

CHAPITRE 4

*APPLICATION AU PÉTROLE BRUT
ALGÉRIEN*

APPLICATION AU PÉTROLE BRUT ALGÉRIEN

Les résultats obtenus au cours des analyses effectuées sur le pétrole brut donné et les fractions pétrolières ainsi que les courbes qui en sont issues et les différentes interprétations, sont donnés dans ce chapitre.

4.1. Introduction

L'évaluation a été menée sur un brut algérien, qui a été effectuée au sein de la division technologies et développement de SONATRACH (DTD-SH) plus précisément dans le département gisement. Cette division représente l'outil scientifique et technique de la compagnie SONTRACH.

La DTD-SH comporte des laboratoires consacrés aux analyses et essais de la caractérisation des pétroles bruts et des produits pétroliers c'est-à-dire de déterminer expérimentalement leurs principales propriétés physico-chimiques. Les essais réalisés dans ces laboratoires font tous objet des normes internationales telles que les normes ASTM, AFNOR ... [38,39]

Dans ce chapitre nous présentons les résultats et la démarche à suivre pour une évaluation directe de ce pétrole brut.

Un exemple de découpage a été proposé et appliqué au brut traité. Ce découpage nous a permis de récupérer des coupes larges de type essence légère ($C_5-80^{\circ}C$), essence lourde ($80-165^{\circ}C$) et essence totale ($C_5-165^{\circ}C$) qui ont subi à leur tour une série d'analyses dont les résultats sont présentés par la suite.

4.2. Résultats de l'évaluation du pétrole brut

4.2.1 Caractéristiques physico-chimiques

Les résultats trouvés au cours des essais préliminaires effectués sur le brut sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 4.1. Caractéristiques physico-chimiques du pétrole brut

Caractéristiques	Résultats
Densité à 15°C	0.8000
Densité à 20°C	0.7975
Densité en °API	45.2
Viscosité cinématique en (cst): à 20°C / 68°F à 37.8°C / 100°F	3.27 2.32
Tension de vapeur Reid en Kg /cm ²	0.854
Teneur en eau par extraction (% Vol)	0
Teneur en eau et sédiments BSW	Traces de sédiments
Point d'éclair en vase ferme (°C)	<5
Point de congélation (°C)	<-28
Indice d'acidité (mg KOH /g)	0.402
Teneur en soufre (% poids)	0.0694
Facteur de caractérisation Kuop	12.30
Poids moléculaire (g/ mole)	202
Pouvoir calorifique (Kcal / Kg)	11140
Teneur en asphaltée (% poids)	0.040

Le pétrole brut algérien traité dans cette étude se classe parmi les bruts moyennement légers à cause de sa valeur de sa densité.

Son point d'éclair faible montre qu'il contient des composés légers, mais la valeur de la TVR relativement faible indique que leur proportion n'est pas trop importante, ce qui va être confirmé ultérieurement dans le bilan de valorisation issu de la distillation TBP.

La faible variation de la viscosité mesurée à 20 et à 37,8°C, et la valeur de son Kuop et celle du point d'écoulement indiquent qu'il est à tendance paraffinique.

De même, ce pétrole contient très peu de soufre, ce qui évitera des contraintes dans l'établissement du schéma de raffinage et dans l'élaboration des produits finis.

L'absence d'eau et la présence de sédiments sous formes de traces ainsi que la bonne tenue au froid du brut et la teneur faible des asphaltènes éliminent tout risque de bouchage des canalisations lors de son transport.

Le poids moléculaire du brut assez élevé s'explique par la prédominance des paraffines.

D'autre part, le caractère peu acide du brut permet d'écarter les risques de corrosion des pipelines et des réservoirs de stockage.

Enfin, la valeur du pouvoir calorifique estimée montre que les produits énergétiques présents dans le brut (tel que l'essence) possèdent une meilleure qualité de combustion.

4.2.2. Distillation du brut algérien

4.2.2.1 Distillation ASTM D86 [39]

Une distillation conformément à la norme ASTM D86 a été menée sur une prise d'essai de 100 ml de ce pétrole.

Les différentes températures déterminées en fonction du pourcentage volumique sont regroupées sur le tableau suivant :

Tableau 4.2. Distillation ASTM D86

<i>% Volumique distillé</i>	<i>Température en °C</i>
PI	30
05	58
10	80
20	121
30	164
40	210
50	262
60	311
70	352
80	368
90	369
PF	370
D	96.8%
R	3.2%

La courbe de distillation ASTM D86 est présentée sur la figure suivante :

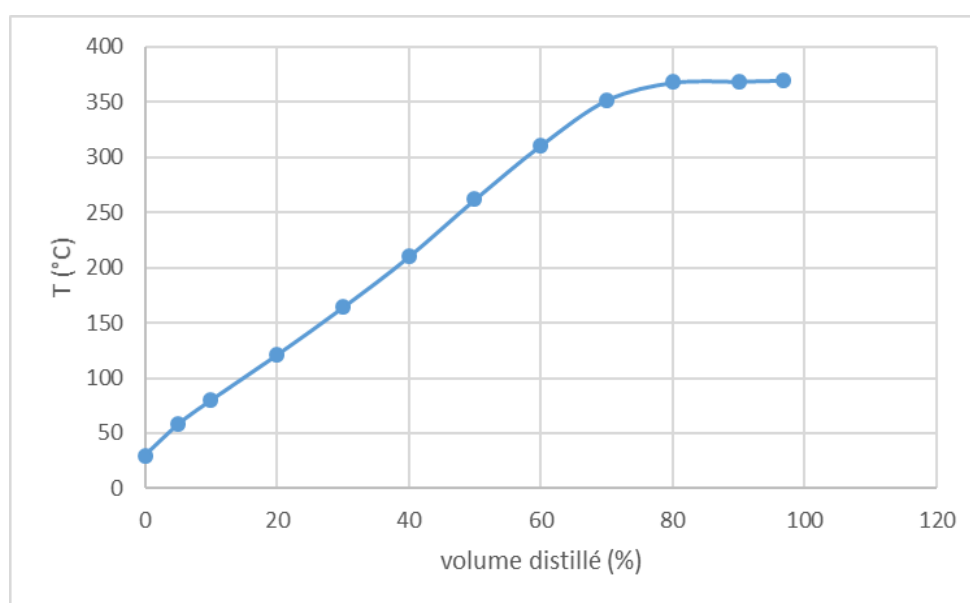


Figure 4.1. La courbe de distillation ASTM D86

La courbe ci-dessus montre la richesse du pétrole brut algérien en produits légers et moyens (des pourcentages élevés ; 96.8%) et donne un faible pourcentage en produits lourds (3.2%). Ce qui confirme les identifications données précédemment.

4.2.2.2 Distillation TBP [21]

Sur une charge de 2942,4 g occupant un volume égal à 3586,5 cm³, le dégazage du brut, nous a permis de piéger 37,37 g de gaz soit 1,27% du poids total.

Nous avons recueilli 1952,77 g de distillat, la masse du résidu est de 981,1 g, les pertes évaluées de 8,53 g soient 0,29% du poids total sont faibles et sont dues à la fuite des légers lors de la distillation atmosphérique.

La détermination de la composition de ces gaz a été faite par CPG et a donné les résultats suivant :

Tableau 4.3. Résultats de l'analyse des gaz par CPG

Constituant	% poids/C ₅ ⁻	d_4^{15}	%volume/ C ₅ ⁻
C ₂	0.03	0.3580	0.06
C ₃	0.70	0.5072	1.04
iC ₄	0.37	0.5627	0.49
nC ₄	2.85	0.5846	3.67
iC ₅	0.30	0.6245	0.36
n C ₅	0.19	0.6305	0.23
Total	4.44	-	5.85

Les résultats obtenus au cours de la distillation TBP sont :

4.2.2.2.1. Distillation TBP atmosphérique du pétrole brut

Le tableau 4.4 regroupe les résultats de la distillation atmosphérique

Coupes étroites	Teb(°C) à 760mmHg	%poids	%poids cumulé	d_4^{15}	n_D^{20}	%volume	%volume cumulé
PI	<16.6	4.44	4.44	-	-	5.85	5.85
1	C ₅ -65	4.21	8.65	0.6450	1.3748	5.22	11.07
2	65-70	1.26	9.91	0.6631	1.3835	1.52	12.59
3	70-75	1.20	11.11	0.6694	1.3850	1.43	14.02
4	75-80	1.18	12.29	0.6762	1.3878	1.40	15.42
5	80-85	1.14	13.43	0.6831	1.3915	1.34	16.76
6	85-90	3.18	16.61	0.6815	1.3924	3.72	20.48
7	90-95	0.47	17.08	0.7153	1.4074	0.53	21.01
8	95-100	0.24	17.32	0.7193	1.4096	0.27	21.28
9	100-105	0.27	17.59	0.7229	1.4115	0.30	21.58
10	105-110	0.40	17.99	0.7252	1.4130	0.44	22.02
11	110-115	0.76	18.75	0.7276	1.4142	0.84	22.86
12	115-120	1.47	20.22	0.7309	1.4160	1.61	24.47
13	120-125	1.25	21.47	0.7352	1.4186	1.36	25.83
14	125-130	1.27	22.74	0.7387	1.4200	1.38	27.21
15	130-135	2.21	24.95	0.7395	1.4208	2.39	29.6
16	135-140	0.40	25.35	0.7493	1.4259	0.43	30.03

17	140-145	1.03	26.38	0.7519	1.4274	1.10	31.13
18	145-150	1.18	27.56	0.7552	1.4292	1.25	32.38
19	150-155	0.48	28.04	0.7607	1.4320	0.50	32.88
20	155-160	0.69	28.73	0.7643	1.4342	0.72	33.6
21	160-165	1.07	29.8	0.7676	1.4360	1.12	34.72
22	165-170	1.27	31.07	0.7708	1.4378	1.32	36.04
23	170-175	2.38	33.45	0.7733	1.4395	2.46	38.5
24	175-180	0.30	33.75	0.7801	1.4432	0.31	38.81
25	180-185	0.38	34.13	0.7819	1.4441	0.39	39.2
26	185-190	0.76	34.89	0.7842	1.4455	0.78	39.98
27	190-195	1.14	36.03	0.7865	1.4470	1.16	41.14
28	195-200	1.39	37.42	0.7891	1.4478	1.41	42.55
29	200-205	1.09	38.51	0.7918	1.4490	1.10	43.65
30	205-210	0.83	39.34	0.7945	1.4505	0.84	44.49
31	210-215	0.97	40.31	0.7997	1.4518	0.97	45.46
32	215-220	1.17	41.48	0.7996	1.4532	1.17	46.63

Tableau 4.4. Distillation TBP atmosphérique

4.2.2.2 Distillation TBP sous pression réduite

Les tableaux 4.5 et 4.6 montrent les résultats de la distillation sous pression réduite.

a) Distillation TBP à 40 mmHg

Tableau 4.5. Distillation TBP à 40 mmHg

<i>Coupes étroites</i>	<i>Teb(°C) à 760mmHg</i>	<i>%poids</i>	<i>%poids cumulé</i>	d_4^{20}	n_D^{20}	<i>%volume</i>	<i>%volume cumulé</i>
33	220-230	1.55	43.03	0.8094	1.4580	1.53	48.16
34	230-240	1.84	44.87	0.8126	1.4603	1.81	49.97
35	240-250	2.28	47.15	0.8184	1.4640	2.23	52.2
36	250-260	2.20	49.35	0.8254	1.4682	2.13	54.33
37	260-270	1.18	50.53	0.8280	1.4699	1.14	55.47
38	270-280	1.95	52.48	0.8330	1.4727	1.87	57.34
39	280-290	2.49	54.97	0.8371	1.4735	2.83	60.17
40	290-300	1.20	56.17	0.8409	1.4745	1.14	61.31
41	300-310	1.90	58.07	0.8455	1.4749	1.80	63.11
42	310-320	1.43	59.5	0.8479	1.4798	1.35	64.46

b) Distillation TBP à 10 mmHg

Tableau 4.6. Distillation TBP sous vide a 10 mmHg

<i>Coupes étroites</i>	<i>Teb(°C) à 760mmHg</i>	<i>%poids</i>	<i>%poids cumulé</i>	d_4^{20}	n_D^{20}	<i>%volume</i>	<i>%volume cumulé</i>
43	320-330	1.07	60.57	0.8512	1.4786	1.01	65.47
44	330-340	2.12	62.69	0.8557	1.4815	1.98	67.45
45	340-350	1.76	64.45	0.8576	1.4852	1.64	69.09
46	350-360	1.54	65.99	0.8625	1.4884	1.43	70.52
47	360-370	1.62	67.61	0.8647	1.4896	1.50	72.02
48	370-375	0.78	68.39	0.8665	1.4303	0.72	72.74
49	375-380	1.00	69.39	0.8679	1.4912	0.73	73.47
Résidu	380+	30.61	100	0.8929	1.5038	26.79	100

La courbe TBP est donnée sur la figure 4.2 :

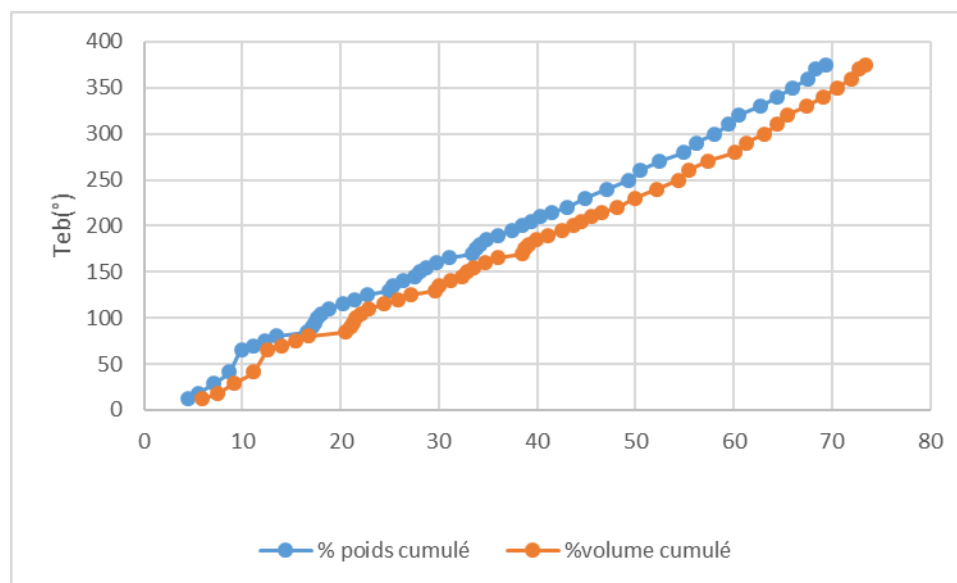


Figure 4.2. La courbe de distillation TBP

La figure ci-dessus présente la variation du pourcentage cumulé massique et le pourcentage cumulé volumique de la distillation TBP en fonction de la température d'ébullition cette distillation TBP nous a permis de récupérer 32 fraction à la pression atmosphérique et se termine par un pourcentage volumique cumulé de 40.61%. Ce qui implique une présence importante de légers.

Le vide ($P = 40$ mmHg) a donné 9 fraction d'un pourcentage volumique cumulé de 19.6%. Ces coupes sont considérées comme fraction pétrolières moyennes. Pour le vide poussé ($P = 10$ mmHg) nous avons récupéré 7 fraction de 10.04% volume cumulé c'est les fractions pétrolières lourdes. De plus, la courbe de distillation TBP permet également d'effectuer le découpage du pétrole brut.

4.2.2.3 Découpage de pétrole brut

Un exemple du découpage est donné dans le tableau suivant :

Tableau 4.7. Découpage du pétrole brut

Coupes larges		Rendement sur le brut		Position sur brut	
		% Poids	% Volume	%Poids	%Volume
Légers	<C ₅	1.27	1.49	1.27	1.49
Naphta léger	C ₅ - 80°C	6.69	8.32	1.27 - 7.96	1.49 - 9.81
Naphta lourde	80 - 165°C	17.45	19.58	7.96 - 25.41	9.81 - 29.39
Naphta totale	C ₅ - 165°C	24.14	27.9	1.27 - 25.41	1.49 - 29.39
Kérosène	165 - 250°C	17.18	17.66	25.41 - 42.59	29.39 - 47.05
Gas oil léger	250 - 320°C	13.47	13.16	42.59 - 56.06	47.05 - 60.21
Gas oil lourd	320 - 375°C	9.69	9.19	56.06 - 65.75	60.21 - 69.4
Gas oil total	250 - 375°C	23.16	22.35	42.59 - 65.75	47.05 - 69.4
Résidu	380 ⁺	33.34	29.75	66.66 - 100	70.25 - 100

La représentation graphique des résultats de ce découpage donnée dans la figure ci-dessous, permet de voir plus aisément les rendements en différents produits.

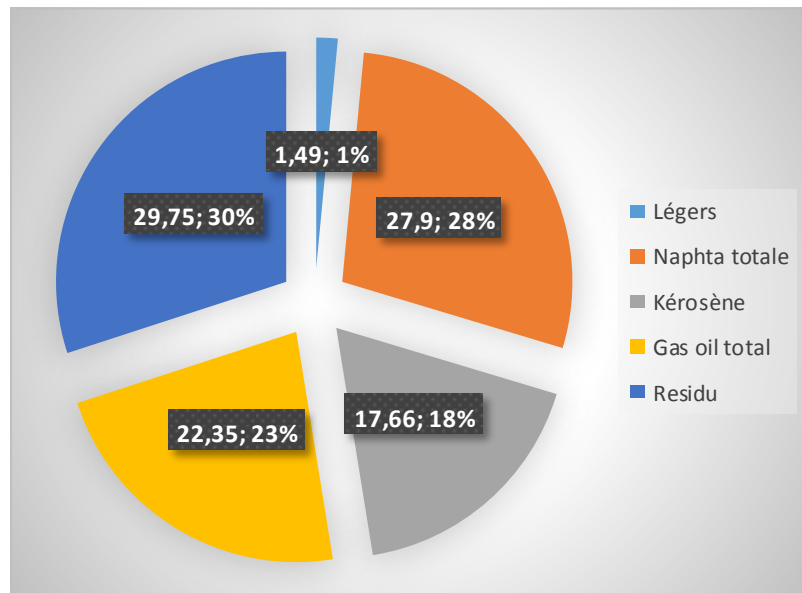


Figure 4.3. Présentation graphique de découpage du pétrole brut

Selon notre exemple de découpage illustré sur la figure 4.3. Les pourcentages élevés de naphta totale, kérosène et gasoil totale montrent que notre pétrole est riche en produits légers et combustibles représentant un pourcentage total de 66.66% en poids.

Pour pouvoir mieux situer ces pourcentages, on note à titre de comparaison que les bruts de moyen orient (Iraq, Arabie Saoudite,) possèdent des pourcentages massiques en légers de 30% et en résidu de 70% contrairement aux bruts Algériens.

4.2.2.4. Distillation D1160 [39]

Cette distillation a été effectuée sur le résidu sous vide « $T_{eb} > 380^{\circ}\text{C}$ » issu de la distillation TBP. Les conditions opératoires dans lesquelles s'est déroulée cette distillation sont les suivantes :

- Température de l'éprouvette a été fixée à 70°C .
- Densité du résidu = $916,2\text{g/L}$ à 20°C ;
- Densité du résidu = $885,2\text{g/L}$ à 70°C ;
- Masse pesée = $1\,77,0\text{ g}$;
- Volume = 200 mL ;
- Pression du test = 5 mmHg .

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau suivant :

Tableau 4.8. Distillation ASTM D1160

%Volumique distillé	T _{eb} (°C) à 760 mmHg
PI	376.5
05	397.2
10	405.7
15	412.3
20	418.2
25	423.3
30	432.3
35	448.6
40	459.9
45	472.5
50	485.6
55	501.2
60	516.4
PF	530.2
D (% Vol)	65.1
R (% Vol)	34.9

Ces résultats, nous ont permis de présenter sur un diagramme la variation de la température d'ébullition en fonction du pourcentage volumique distillé (Figure 4.4)

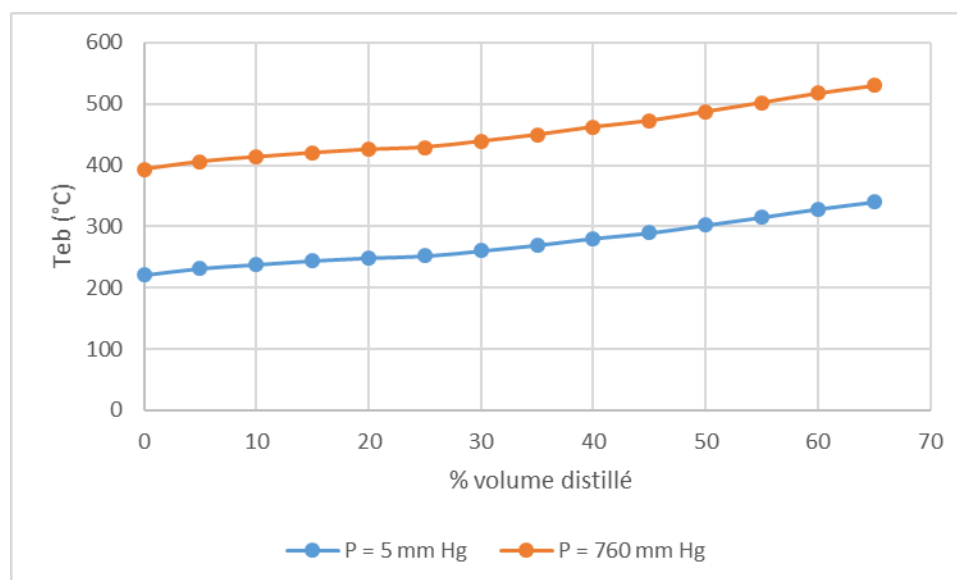


Figure 4.4. Courbe de distillation ASTM D1160

Les produits obtenus ; R et D qui sont respectivement « résidu 530⁺ » et la coupe fuel ont été analysés pour déterminer leur principale propriétés physicochimiques (densité et indice de réfraction) :

- Fuel (380-530°C) – $d_{4}^{15} = 0.9011$ $n_{20}^{20} = 1.5004$.
- Résidu (530⁺°C) – $d_{4}^{15} = 0.9507$.

D'après les résultats du **tableau 4.8** nous remarquons que ce brut est d'une proportion relatif faible en produits lourds qui est de 34.9% de volume par rapport a la masse du résidu 380⁺, équivalant a 10.27% de volume par rapport au pétrole brut. Cette quantité reste quand même insuffisante pour les utilisations ultérieures du résidu 530⁺ comme bitume routier.

Par contre le fuel présente un pourcentage volumique de 65.1% par rapport au résidu 380⁺, ce qui est équivalant a 19.48 % de volume par rapport au pétrole brut. Cette valeur parait relativement suffisante pour l'usage a qui le fuel est destiné.

4.3. Résultats de l'évaluation des coupes larges (types essences)

4.3.1. Caractéristiques physico-chimiques

Les résultats trouvés au cours des analyses effectuées sur la coupe essence de brut sont les suivants :

Tableau 4.9. Caractéristiques physico-chimiques de la coupe essence

Coupes	Essence légère C ₅ -80°C	Essence lourde 80-165°C	Essence totale C ₅ -165°C
Rendement sur brut			
%Poids	06.69	17.45	24.14
%Volume	08.32	19.58	27.90
Position sur brut			
%Poids	01.27- 07.96	07.96 - 5.41	01.27 - 25.41
%Volume	01.49-09.81	9.81 - 29.39	01.49 - 29.39
- Densité à 15°C	0.6589	0.7243	0.7105
- °API	83.1	63.7	67.5
- Indice de réfraction à 20°C	1.3765	1.4084	1.4020
- Point d'aniline ,(°C)	-	62.6	60.4
- Tension de vapeur Reid Kg/cm²	0.928	0.246	0.431
- Poids moléculaire, g/mole	-	107	102
- Facteur de caractérisation,	-	12.20	12.30

Les résultats trouvés au cours des analyses effectuées sur la coupe essence montrent que cette dernière répond suffisamment au spécifications exigés (la densité) et avec un rendement élevé. (Annexe 2).

4.3.2. Distillation ASTM D 86 d'essences

La distillation ASTM D 86 effectuée sur la coupe essence a donné les résultats ci-après

Tableau.4.10. Distillation ASTM D 86 d'essences

%Volumique	Essence légère	Essence lourde	Essence totale
PI	32.0	66.0	41.3
05	41.8	84.8	63.7
10	43.9	89.8	70.2
20	46.8	96.4	79.3
30	49.5	102.6	88.1
40	52.6	108.5	96.9
50	56.3	114.5	105.3
60	60.5	120.5	113.9
70	66.3	127.7	123.3
80	73.5	136.7	134.1
90	84.3	147.5	146.8
95	95.3	155.5	157.7
PF	108.9	169.1	164.3
Distillat(% Vol)	97.50	98.90	97.4
Résidu(% Vol)	0.60	0.70	1.0
Perte(% Vol)	1.90	0.40	1.6

Afin de mieux valoriser ces résultats nous avons tracé la variation de la température en fonction de pourcentage volumique (**Figure 4.5**).

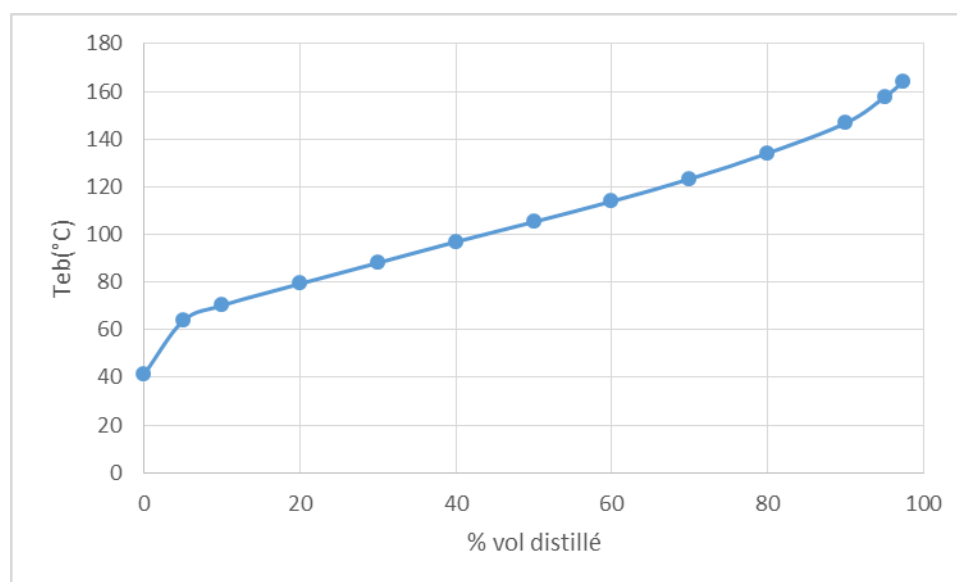


Figure 4.5. Courbe de distillation ASTM D86 pour la coupe essence

Les résultats obtenus de distillation ASTM D 86 confirment la haute qualité de notre essence. Le point 10% est placé avant 70°C ce qui caractérise la limite minimale en hydrocarbures légers (pour assurer le démarrage de moteur en période froide).

Le point 95% et le pourcentage en poids des résidus, sont les teneurs des hydrocarbures lourds de la coupe essence. D'après **tableau 4.9** les résultats sont dans les normes (Annexe 2) cela permet alors d'éviter la combustion incomplète du produit donnant lieu à des dépôts.

4.4. Caractérisation des coupes pétrolières légères à partir de la CPG

Nous avons utilisé l'analyse CPG pour caractériser les coupes pétrolières légères étroites et larges issues du pétrole étudié. (Annexe 3).

L'analyse CPG, des premières fractions (distillant avant 180°C), nous a permis d'avoir la liste des différents composés contenue dans chaque coupe pétrolière et leurs pourcentages massiques (Annexe 1). Ces données permettent d'accéder aux autres caractéristiques désirées à savoir en utilisant la loi d'additivité.

Pour la composition on a :

$$X_P = \sum X_{Pi} \quad (4.1)$$

$$X_P = \sum X_{Ni} \quad (4.2)$$

$$X_A = \sum X_{Ai} \quad (4.3)$$

avec

- X_P , X_P et X_A sont la composition massique de la fraction pétrolière, respectivement en paraffines, naphténiques et aromatiques.
- X_{Pi} , X_{Ni} et X_{Ai} sont la composition massique de la fraction pétrolière obtenue par CPG, respectivement en paraffine, naphténique et aromatique des corps purs i existants dans la fraction pétrolière.

Pour la masse molaire, densité, l'indice de réfraction et température d'ébullition nous avons précède comme suit :

$$M = \sum M_i * X_i \quad (4.4)$$

Avec :

- M , M_i sont respectivement la masse molaire de la fraction pétrolière et la masse molaire des corps purs i .
- X_i : fraction molaire du constituant i . Elle est calculée a partir des fractions massiques.

Obtenues par CPG selon la formule :

$$X_i = (W_i/M_i) / (\sum (W_i/M_i)) \quad (4.5)$$

- ◆ W_i : fraction massique du constituant i .

L'analyse CPG a été appliquée aux 21 premières fractions étroites pour le pétrole brut, sont équivalentes respectivement aux coupes essences C5-165°C. les résultats de la composition et de la masse molaire obtenus par CPG sont regroupés dans le **tableau 4.11**.

Tableau 4.11. Valeur de la composition en PNA et la masse molaire des fractions pétrolières légères brut déterminé par CPG

Coupes étroites	Fraction	Teb(°C)	X _P	X _N	X _A	M(g/mole)
1	C5-65	62.5	95.24	3.90	0.86	77.12
2	65-70	67.5	86.30	11.56	2.14	84.42
3	70-75	72.5	83.70	13.83	2.47	86.21
4	75-80	77.5	80.20	16.76	3.04	88.26
5	80-85	82.5	78.08	18.55	3.38	90.99
6	85-90	87.5	78.00	18.06	3.95	93.63
7	90-95	92.5	61.96	33.47	4.57	96.53
8	95-100	97.5	62.28	32.67	5.05	99.80
9	100-105	102.5	61.55	33.14	5.31	101.52
10	105-110	107.5	60.29	33.76	5.96	104.71
11	110-115	112.5	63.38	29.87	6.75	108.23
12	115-120	117.5	62.22	30.02	7.76	110.01
13	120-125	122.5	60.90	31.29	7.81	111.85
14	125-130	127.5	58.36	32.41	9.23	114.02
15	130-135	132.5	57.15	32.86	9.99	116.15
16	135-140	137.5	51.83	34.93	13.23	119.19
17	140-145	142.5	54.55	32.25	13.20.	120.92
18	145-150	147.5	55.45	29.65	14.89	124.08
19	150-155	152.5	56.02	26.77	17.21	125.79
20	155-160	157.5	56.92	24.85	18.23	128.70
21	160-165	162.5	55.45	25.75	18.8	130.20

D'après les résultats de **tableau 4.11**. Nous remarquons que notre pétrole brut a une tendance paraffinique cela confirme notre proposition énoncée précédemment sur ce dernier. Ainsi, ces résultats obtenus par CPG ont été considérées comme référence avec laquelle on comparait les résultats donnés par les corrélations.

CHAPITRE 5

*ÉTABLISSEMENT DE NOUVELLES
CORRÉLATIONS DE CONTRIBUTION DE
GROUPES POUR LA PRÉDICTION DE LA
MASSE MOLLAIRE DES HYDROCARBURES
PURS*

ÉTABLISSEMENT DE NOUVELLES CORRÉLATIONS DE CONTRIBUTION DE GROUPES POUR LA PRÉDICTION DE LA MASSE MOLAIRE DES HYDROCARBURES PURS

5.1. Introduction

Les méthodes de contribution de groupes ont largement été utilisées pour la prédiction des propriétés physiques et thermodynamiques des corps purs depuis plus d'un demi-siècle.

Dans le cadre de ce chapitre, nous nous sommes proposés d'établir de nouvelles corrélations de contribution de groupes avec interactions moléculaires pour prédire la masse molaire des hydrocarbures purs, leurs mélanges et des fractions pétrolières.

5.2. Méthodologie

La démarche suivie pour l'élaboration des nouvelles corrélations a consisté tout d'abord en la collecte des valeurs de la masse molaire des hydrocarbures purs puis, en l'identification des groupements structuraux présents dans les différentes molécules de la base de données. Une fois ces données disponibles, nous avons procédé à l'établissement des corrélations de contribution de groupes que nous avons comparées à d'autres méthodes de calcul recommandées dans la littérature. La démarche suivie pour l'élaboration de la nouvelle méthode de contribution de groupes avec interactions est décrite ci-après :

1^{ère} Etape : Collecte des données

Cette étape a consisté en la collecte des données des propriétés des hydrocarbures purs appartenant à différentes familles chimiques, à partir des banques de données développées par des centres de recherche de renommée internationale. L'opportunité nous a été offerte de consulter les bases de données du DIPPR (1995), développée par The Institute of Chemical Engineering de l'université de Pennsylvanie, et celle de la banque TRC (1994), développée par The thermodynamic Research Center de l'université de Houston au Texas. Cette opération a permis de recueillir les valeurs de la masse molaire pour des hydrocarbures de différentes structures chimiques : n-paraffines, i-paraffines, oléfines, alcynes, naphènes et aromatiques.

2^{ème} Etape : Définition des groupements structuraux

A partir de la base de données établie, nous avons procédé au choix des groupements structuraux susceptibles d'apporter leurs contributions à la masse molaire des hydrocarbures étudiés. Nous avons ainsi sélectionné les groupements chimiques suivants, caractéristiques de chacune des familles d'hydrocarbures **Tableau 5.1**.

Tableau 5.1. Différents groupements structuraux

Groupements structuraux				Caractéristiques
-CH ₃	-CH ₂ -			Normales paraffines
-CH<	>C<			Paraffines ramifiées
=CH ₂	=CH-	=C<	=C=	Alcènes (ou oléfines)
≡CH	≡C-			Alcynes

Pour les facteurs correctifs, dans notre travail nous n'avons retenu que les corrections dues aux différences de positions cis et trans dans le cas des molécules de types oléfines et naphthènes.

3^{ème} Etape : Définition des groupements principaux d'interactions

La démarche suivie pour introduire les termes d'interactions dans la corrélation de contribution de groupes est la suivante :

1. Ecrire la formule semi développée pour chaque famille des hydrocarbures étudiés.
2. Définir les termes principaux d'interactions, Les hydrocarbures sont caractérisés par leurs natures chimiques (à titre d'exemple, normale paraffine C₅H₁₂) et leurs groupements.
 - En premier lieu par les groupements structuraux A- et -B- qui sont respectivement CH₃- et -CH₂-, dont l'assemblage constitue une chaîne carbonique A-B-B-B-A [CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃]
 - En deuxième lieu par les groupements principaux d'interactions A-B-B- et -B-B-B- ce sont des termes d'interactions entre groupements structuraux et leurs environnements.
3. Classer par ordre décroissant le nombre des groupements principaux d'interactions par rapport aux nombres de molécule pour chaque famille.

Nous avons sélectionné dans le **Tableau 5.2** et **Tableau 5.3**, Les différents groupements principaux d'interactions des normales paraffines, isoparaffines, oléfines, alcynes, naphthènes et aromatiques

Tableau 5.2 Les différents groupements principaux d'interactions des normales paraffines, isoparaffines, oléfines et alcynes

Groupements principaux d'interactions			
n-paraffines	Isoparaffines	Oléfines	Alcynes
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ - -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ - -CH ₃ ...-CH ₃	CH ₃ -CH-CH ₂ - CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ - CH ₃ -CH-CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ - -CH ₂ -CH ₂ -CH- CH ₃ -C-CH ₃ CH ₃ -C-CH ₂ - CH ₂ -CH-CH ₂ - CH ₃ -CH ₂ -CH- CH ₃ -CH ₂ -C- -CH ₂ -CH ₂ -C- CH ₃ -CH-CH- CH ₃ -C-CH- -CH ₂ -C-CH ₂ - CH ₃ -CH-C- -CH-CH ₂ -C- -CH-CH-C-	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ - CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ - -CH ₂ -CH ₂ -CH= -CH ₂ -CH=CH ₂ CH ₃ -C-CH ₂ - CH ₃ -C=CH ₂ - -CH ₂ -CH ₂ -C= -CH ₂ -C=CH ₂ -CH ₂ -CH=CH- CH ₃ -CH=CH- CH ₃ -CH-CH ₃ CH ₃ -C=CH-	-CH ₂ -CH ₂ -C≡ CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ - CH≡C-CH ₂ - CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ - -C≡C-CH ₂ - CH ₃ -CH-CH ₃ CH ₃ -CH ₂ -C≡ -C≡C-CH ₃ CH ₃ -CH-CH ₂ - CH ₃ -CH-C≡ -C≡C-CH- CH ₃ -C-CH ₃ -CH-CH ₂ -C≡ CH ₃ -C-CH ₂ - -CH ₂ -CH ₂ -CH-

Tableau 5.3. Les différents groupements principaux d'interactions des naphènes et des aromatiques

Groupements principaux d'interactions		Cycles	Ramifications	Cycles-Ramifications
Naphènes		-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ - -CH ₂ -CH ₂ -CH- -CH ₂ -CH-CH ₂ - -CH ₂ -CH-CH- -CH-CH-CH- -CH ₂ -CH ₂ -C- -CH ₂ -C-CH ₂ - -CH ₂ -C-CH- -CH ₂ -CH-C- -CH-CH ₂ -CH- -C-CH ₂ -CH- -C-CH ₂ -C-	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ - -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	CH _{3R} -CH _c -CH _{2c} - CH _{2R} -CH _c -CH _{2c} - CH _{3R} -CH _c -CH _c - -CH _{2R} -CH _{2R} -CH _c - CH _{3R} -CH _{2R} -CH _c - CH _{3R} -C _c -CH _{2c} - CH _{3R} -C _c -CH _{3R}
Aromatiques		=CH-CH=CH- =CH-CH=C- -CH=CH-C= -CH=C-CH= -C=CH-C= -C=C-CH= =C-C=CH- =C-C=C-	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ - -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	-CH _{2R} -C-CH= -CH _{2R} -C=CH- -CH _{2R} -CH _{2R} -C= CH _{3R} -C=CH- CH _{3R} -C-CH= CH _{3R} -CH _R -C= CH _{3R} -C=C= -CH _R -C-C=

R : ramification. C : cycle.

❖ **Exemple :** les groupements structuraux et d'interactions de Propylcyclohexane

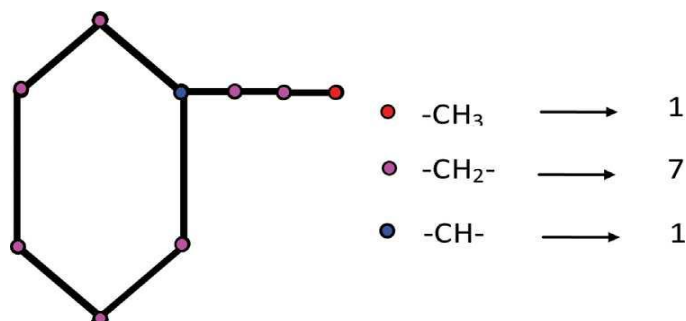


Figure 5.1. Groupements structuraux

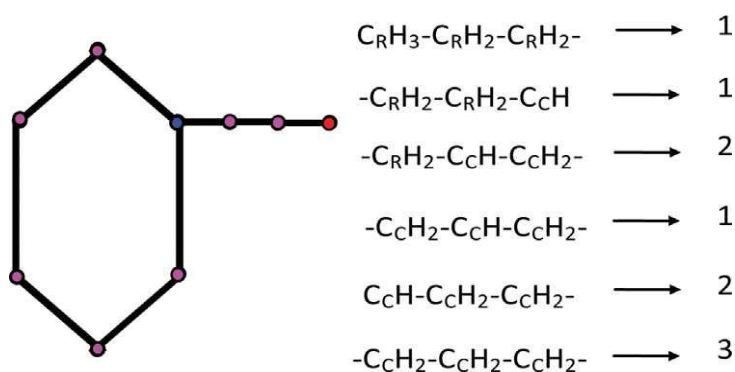


Figure 5.2. Groupements structuraux d'interactions

4^{ème} Etape : Etablissement de nouvelles corrélations de contribution de groupes avec interactions

Dans notre cas, pour établir nos corrélations, nous avons testé différentes équations mathématiques découlant de la forme généralisée $F(\theta)$ reliant la propriété θ et les contributions $\Delta\theta_i$ et $\Delta\theta_j$ des groupements structuraux et des groupements principaux d'interactions de type i et j respectivement, tel que le montre **l'équation (5.1)** suivante :

$$F(\theta) = a + b \times \left(\sum n_i \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j \right) + c \times \left(\sum n_i \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j \right)^m + d \times \left(\sum n_i \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j \right)^n \quad (5.1)$$

F est une fonction mathématique qui peut prendre différentes formes telles que présentées dans le **Tableau 5.4**. Les paramètres a, b, c, d, m, n et p sont des constantes qu'on évalue par la régression multilinéaire en utilisant l'algorithme de Marquardt-Levenberg.

Les vingt équations qui dérivent de la forme généralisée de la corrélation de contribution de groupes avec interactions permettent de tester différentes fonctions mathématiques pour sélectionner ensuite l'équation qui fournit l'écart le plus faible par rapport aux données des tables prises comme référence.

A la convergence du processus itératif, les valeurs des paramètres des différentes équations de contribution de groupes avec interactions sont déterminées et leurs performances évaluées par le biais des déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrés par rapport aux valeurs de la base de données.

Tableau 5.4. Différentes formes de l'équation F (θ)

$\theta = b * (\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)$	(5.2)
$\text{Exp}(\theta/p) = b * (\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)$	(5.3)
$(1/\theta)^p = b * (\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)$	(5.4)
$(d^{20}/\theta) = b * (\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)$	(5.5)
$(T_{eb}/\theta) = b * (\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)$	(5.6)
$\theta = a + b * (\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)$	(5.7)
$\text{Exp}(\theta/p) = a + b * (\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)$	(5.8)
$(1/\theta)^p = a + b * (\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)$	(5.9)
$(d^{20}/\theta) = a + b * (\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)$	(5.10)
$(T_{eb}/\theta) = a + b * (\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)$	(5.11)
$\theta = a + b * (\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j) + c * (\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)^m$	(5.12)
$\text{Exp}(\theta/p) = a + b * (\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j) + c * (\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)^m$	(5.13)
$(1/\theta)^p = a + b * (\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j) + c * (\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)^m$	(5.14)
$(d^{20}/\theta) = a + b * (\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j) + c * (\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)^m$	(5.15)
$(T_{eb}/\theta) = a + b * (\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j) + c * (\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)^m$	(5.16)
$\theta = a + b * (\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j) + c * (\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)^m + d * (\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)^n$	(5.17)
$\text{Exp}(\theta/p) = a + b * (\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j) + c * (\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)^m + d * (\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)^n$	(5.18)
$(1/\theta)^p = a + b * (\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j) + c * (\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)^m + d * (\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)^n$	(5.19)
$(d^{20}/\theta) = a + b * (\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j) + c * (\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)^m + d * (\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)^n$	(5.20)
$(T_{eb}/\theta) = a + b * (\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j) + c * (\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)^m + d * (\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)^n$	(5.21)

5^{ème} Etape : Sélection des nouvelles corrélations

Pour sélectionner les meilleures corrélations parmi les vingt testées, nous avons retenu les équations ayant fourni, relativement, les plus faibles écarts par rapport aux données de référence pour chaque famille d'hydrocarbures.

6^{ème} Etape : Comparaison des corrélations établies avec d'autres méthodes

L'étude de la fiabilité des corrélations proposées a été menée en procédant à une comparaison entre les corrélations proposées et d'autres méthodes recommandées dans la littérature. Cette comparaison a été basée sur les déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par les différentes méthodes par rapport aux données de référence et pour toutes les familles d'hydrocarbures étudiées.

L'analyse des données collectées est effectuées par la régression multilinéaire décrite précédemment, a permis de dresser le **Tableau 5.5** dont laquelle nous avons regroupé les déviations absolues moyennes enregistrées par rapport à la référence par les différentes formes d'équations de contributions de groupes avec interactions (CGAI).

Tableau 5.5. Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par les 20 équations F(θ).

Famille	n-paraffines	i-paraffines	Oléfines	alcynes	naphthènes	aromatiques	AAD (%)
Nb.	76	296	103	50	120	71	712
Intervalle	C5- C80	C5-C11	C5-C40	C5-C40	C5-C42	C6-C42	-
Eq 5.2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.005
Eq 5.3	-	-	-	-	-	-	-
Eq 5.4	0.01	0,00	0,00	0,00	0.01	0,00	0.1
Eq 5.5	-	-	11.60	-	-	9.17	-
Eq 5.6	15.60	0.46	5.31	-	16.90	4.03	-
Eq 5.7	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.015
Eq 5.8	-	-	-	-	-	-	-
Eq 5.9	0.01	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0.015
Eq 5.10	-	-	11.60	12.02	19.51	9.17	-
Eq 5.11	-	0.46	12.62	13.24	15.41	4.03	-
Eq 5.12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0.01
Eq 5.13	-	2.93	-	-	-	13.56	-
Eq 5.14	-	0,00	0,00	-	0,02	0.00	-
Eq 5.15	-	-	-	-	-	-	-
Eq 5.16	-	14.73	-	-	-	-	-
Eq 5.17	0,00	0,00	-	0,00	0.02	0.00	-
Eq 5.18	-	-	-	-	-	-	-
Eq 5.19	0.00	0,00	-	-	0,02	-	-
Eq 5.20	-	-	-	-	-	-	-
Eq 5.21	-	14.86	-	-	-	-	-

Les résultats du **Tableau 5.5.** montrent que les déviations enregistrées par les différentes équations testées par rapport aux données des tables de références, restent inférieure à 5% pour les équations 1, 3, 6, 8, 11 et 16, ce qui signifie que les écarts obtenus sont relativement faibles. Pour cela, nous avons sélectionné **l'équation (5.2)** comme étant la corrélation la plus adaptée pour l'estimation de la masse molaire des hydrocarbures purs car elle donne de faibles écarts pour la majorité des familles chimiques étudiées.

Les équations 5.3, 5.8, 5.15 et 5.20, leurs résultats n'ont pas été présentés du fait de la divergence de l'algorithme.

La forme générale de la corrélation sélectionnée :

$$M=b*(\sum n_i.\Delta\theta_i+\sum n_j\Delta\theta_j) \quad (5.22)$$

Les paramètres de la corrélation sélectionnée des N-paraffines, I-paraffines, Oléfines, Alcynes, Naphtènes et Aromatiques pour la masse molaire (g/mole) sont présente dans les **Tableaux (5.6 et 5.7)** :

Tableau 5.6. Paramètres de la corrélation sélectionnée des N-paraffines, I-paraffines, Oléfines, Alcynes.

N-paraffines (N-p)		I-paraffines (I-p)		Oléfines		Alcynes	
b	116.5356	b	31.9028	b	98.4664	b	111.789
-CH ₃	0.7306	-CH ₃	0.4713	-CH ₃	0.6905	-CH ₃	0.775
-CH ₂ -	0.0576	-CH ₂ -	0.4397	-CH ₂ -	0.1425	-CH ₂ -	0.1255
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -	-0.2694	-CH<	0.4081	-CH<	-0.4056	-CH<	-1.28E-01
-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	0.0628	>C<	0.3765	>C<	-0.9537	>C<	-0.2491
CH ₃ ...CH ₃	-0.5388	CH ₃ -CH-CH ₂	8.25E-07	=CH ₂	1.43E-01	(=)CH	3.22E-01
		CH ₃ -CH-CH ₃	1.91E-07	=CH-	-0.4056	(=)C-	-3.28E-01
		CH ₃ -CH ₂ -CH ₂	6.51E-07	=C<	-0.9537	CH ₂ -CH ₂ -C=	-8.86E-02
		CH ₃ -CH ₂ -CH	1.01E-06	Cis	-3.03E-08	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂	-8.93E-02
		CH ₃ -C-CH ₃	-3.39E-07	Trans	-3.38E-08	CH=C-CH ₂	-1.47E-01
		CH ₂ -CH ₂ -CH	2.90E-06	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	5.20E-08	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	2.00E-08
		CH ₃ -C-CH ₂	9.64E-07	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂	2.33E-06	C=C-CH ₂	1.56E-02
		CH ₂ -CH-CH ₂	1.71E-06	CH ₂ -CH ₂ -CH=	-2.20E-06	CH ₃ -CH-CH ₃	-1.36E-01
		CH ₃ -CH-CH	6.91E-07	CH ₂ -CH=CH ₂	5.83E-08	CH ₃ -CH ₂ -C=	-1.78E-01
		CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	2.86E-06	CH ₃ -C-CH ₂ -	3.01E-08	C=C-CH ₃	-1.62E-01
		CH ₂ -CH-CH	1.83E-06	CH ₃ -C=CH ₂ -	-2.97E-08	CH ₃ -CH-CH ₂	-5.99E-02
		CH ₃ -C-CH	-9.16E-07	CH ₂ -CH ₂ -C=	-2.25E-06	CH ₃ -CH-C=	-7.77E-02
		CH ₃ -CH ₂ -C	-2.42E-06	CH ₂ -C=CH ₂	3.36E-08	C=C-CH	-9.54E-02
		CH ₂ -CH ₂ -C	-1.24E-07	CH ₂ -CH=CH	8.37E-08	CH ₃ -C-CH ₃	-8.30E-02
		CH ₃ -CH-C	1.68E-06	CH ₃ -CH=CH-	9.00E-08	CH-CH ₂ -C=	-1.47E-01
		CH ₂ -C-CH ₂	2.85E-06	CH ₃ -CH-CH ₃	2.61E-08	CH ₃ -C-CH ₂	-7.08E-02
		CH ₂ -C-CH	1.30E-06	CH ₃ -C=CH-	2.49E-08	CH ₂ -CH ₂ -CH	-5.80E-02
		CH-CH ₂ -CH	3.31E-06	CH ₃ -C-CH ₃	-3.08E-08	CH ₃ -C-C=	-9.53E-02
		CH ₂ -CH-C	3.09E-06	CH ₃ -CH ₂ -CH=	6.21E-08	CH ₂ -CH-C=	-7.71E-02
		CH-CH ₂ -C	3.75E-08	CH ₃ -CH-CH ₂	2.21E-08	C-CH ₂ -C=	-2.12E-01
		CH-CH-CH	2.10E-06	CH ₃ -CH=C-	2.73E-08	CH=C-CH	-2.58E-01
		CH ₃ -C-C	-8.78E-08	CH ₃ -C-CH ₃ -	-6.89E-09	CH=C-C	-2.86E-01
		CH-CH-C	3.71E-06	CH ₃ -CH-CH=	3.95E-08	CH ₃ -CH ₂ -CH	-7.71E-02
		CH ₂ -C-C	2.75E-06	CH ₃ -C-CH=	1.17E-08	CH ₃ -CH ₃	-8.57E-02
		C-CH ₂ -C	-3.70E-06	CH ₃ -CH ₂ -C=	2.44E-08	CH-CH ₃	-8.57E-02
		C-CH-C	2.78E-06	CH ₃ -CH ₂ -CH	9.16E-08		
				CH ₃ -C-CH-	-1.26E-09		
				CH ₂ -C=CH	3.49E-08		
				CH-CH ₂ -CH=	7.10E-08		
				CH-CH=CH	7.34E-08		
				CH ₃ -CH-C=	4.88E-08		
				CH ₃ -C-CH ₂	9.28E-09		
				CH-CH=CH ₂	8.41E-08		

Tableau 5.7. Paramètres de la corrélation sélectionnée des Naphtènes et Aromatiques pour la masse molaire (g/mole)

Naphtènes			Aromatiques		
Paramètres	b	106.2945	Paramètres	b	99.1857
Groupements Structuraux	-CH ₃	0.3962	Groupements structuraux	-CH ₃	0.9221
	-CH ₂ -	0.132		-CH ₂ -	0.0643
	-CH<	-0.1322		-CH<	-0.1969
	>C<	-0.3964		>C<	-0.3453
Positions	Cis	-1.26E-05	Groupements Principaux d'interaction-Cycles	=CH-	0.0272
	Trans	-7.49E-06		=C<	-0.0818
Groupements Principaux d'interaction-Cycles	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	7.69E-06	Chaîne linéaire	CH=C=C=	0.104
	CH ₂ -CH ₂ -CH	-5.36E-03		CH=C-CH=	-0.0836
	CH ₂ -CH-CH ₂	0.0108		C=CH-C=	-0.0903
	CH ₂ -CH-CH	5.46E-03		C=C-CH=	-0.2247
	CH ₂ -CH ₂ -C	6.15E-04	Cycle-chaîne linéaire	C-C=CH=	-0.0836
	CH ₂ -C-CH ₂	-1.21E-03		CH ₃ -CH-CH ₂	-0.2247
	CH ₂ -C-CH	2.30E-03		CH ₃ -CH-CH ₃	-0.0247
	CH ₂ -CH-C	2.47E-03		CH ₃ -CH ₂ -CH ₂	-2.47E-02
	CH-CH ₂ -CH	-0.0108		CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	0.0771
	C-CH ₂ -CH	-4.78E-03		CH-CH ₂ -CH ₃	-0.3453
C-CH ₂ -C	1.20E-03	CH ₃ -CH-CH ₂		-0.1385	
Chaîne linéaire	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -	2.99E-05		CH ₃ -C-CH=	0.1040
	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	1.23E-05		CH ₃ -C-CH=	-0.0903
Cycle-chaîne Linéaire	CH _{2R} -CH _C -CH _{2C}	-3.40E-05		CH ₃ -C-C-	0.1040
	CH _{2R} -CH _{2R} -CH _C	-2.25E-04	CH _{3R} -CH _R -C=	-0.0836	
	CH _{3R} -CH _C -CH _{2C}	2.03E-06	CH _{3R} -C _R -C=	-0.0903	
	CH _{3R} -CH _C -CH _C	-6.82E-05	CH ₃ -C=CH-	-0.0836	
R : radical ; C : cycle.			CH _R -C=CH-	-0.2247	
			CH _{2R} -C=C-	0.0771	
			CH-CH=CH-	0.104	
			CH-C=C-	-0.0903	
			C-C=C-	-0.2247	
			CH _{2R} -C-C=	-0.0574	
			CH _{2R} -C=C-	-0.0533	
			CH _R -C=C=	-0.2675	
			CH _R -C-C=	-0.2675	
			CH _{2R} -C-C=	-0.0574	
			CH _R -CH ₂ -C=	-0.0702	

Dans le **Tableau 5.8** nous avons comparé la corrélation de contribution de groupes avec interactions moléculaires pour la prédiction de la masse molaire établie avec d'autres corrélations de la littérature.

Tableau 5.8. Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par la corrélation sélectionnée et d'autres méthodes de la littérature.

Familles	n-paraffines	i-paraffines	Oléfines	Alcynes	Naphtènes	aromatiques	AAD (%)
Intervalles	C₅- C₈₀	C₅-C₁₁	C₅-C₄₀	C₅-C₄₀	C₅-C₄₂	C₆-C₄₂	-
Equation (5.2) (GCAI)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01
Equation de Hersh [26]	6.96	7.96	4.68	6.97	5.85	2.64	5.84
Equation de Huang [26]	6.82	4.02	4.08	7.27	6.19	1.96	5.06

D'après le **Tableau 5.8.** nous remarquons que les corrélations proposées donnent de meilleurs résultats pour les différentes familles chimiques comparativement aux corrélations de **Hersh** et de **Huang**. Les déviations enregistrées par les équations proposées sont nettement plus faibles que celles obtenues par les autres méthodes (**l'ADD (%) mille fois plus faible**).

Une comparaison entre les masses molaires de référence celles de la banque des données et estimées par notre corrélation des hydrocarbures purs des n-paraffines, i-paraffines, oléfines, alcynes, naphènes et aromatiques est regroupée dans la **Figure 5.3.**

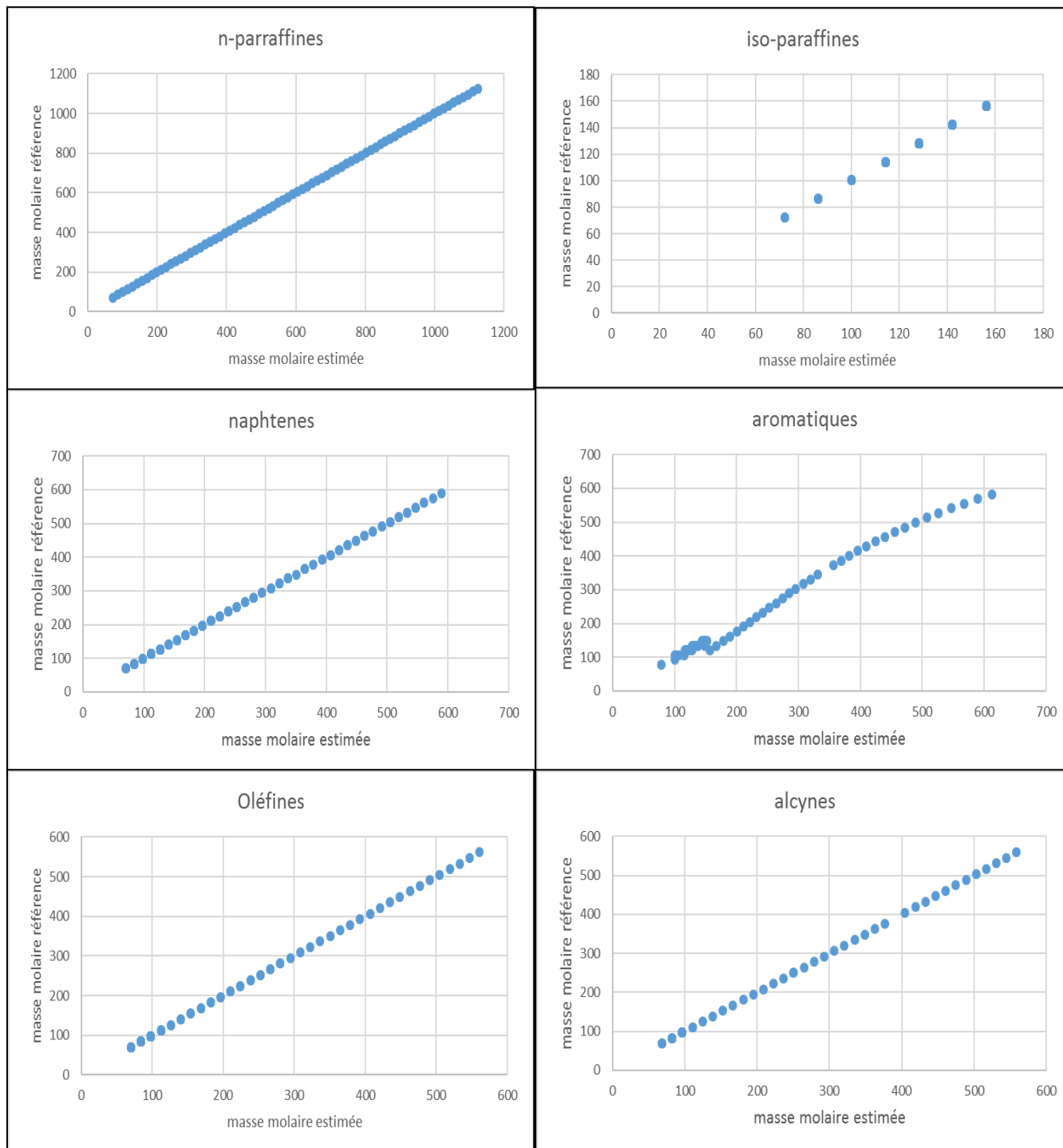


Figure 5.3. Comparaison entre les masses molaires référence celles de la banque des données et estimées par notre corrélation des hydrocarbures purs

❖ **Exemples d'application**

Nous avons présenté dans le tableau ci-dessous des exemples de calcul de la masse molaire pour chaque famille :

Tableau 5.9. Exemples de calcul de la masse molaire pour chaque famille.

Familles	Composés	MM[g/mole] Référence	MM[g/mole] Calculée	AAD(%)
N-paraffines	n-heptane	100.20	100.20	0.0
I-paraffines	3-ethylhexane	114.23	114.23	0.0
Aromatiques	4-ethyl-o-xylene	134.22	134.22	0.0
Naphtènes	ethylcyclopropane	70.13	70.12	0.1
Alcynes	1-nonacosyne	404.76	404.76	0.0
Oléfines	1-heptène	98.19	98.19	0.0

5.3. Conclusion

La corrélation de contribution de groupes avec interactions intramoléculaires établie a amélioré la prédiction de la masse molaire des hydrocarbures purs par rapport aux méthodes existantes. Nous constatons la fiabilité de notre méthode pour les corps purs.

CHAPITRE 6

*APPLICATION DES CORRELATIONS
ETABLIES AUX MELANGES
D'HYDROCARBURES*

**APPLICATION DES CORRÉLATIONS ÉTABLIES AUX MÉLANGES
D'HYDROCARBURES ET FRACTIONS PÉTROLIÈRES**

6.1. Introduction

Notre travail dans ce chapitre consiste à l'application des corrélations déjà élaborées pour la propriété étudiée (la masse molaire), aux mélanges binaires, ternaires et les fractions pétrolières (légères, moyennes et lourdes). En adoptant des règles de mélanges conventionnelles de types règles de Kay (1936). Les résultats obtenus ont été ensuite comparés à des valeurs obtenues par d'autres méthodes recommandées dans la littérature.

Nous avons choisi des mélanges d'hydrocarbures binaires et ternaires, représentant une combinaison de composés lourds ou légers, appartenant soit à la même famille soit à des familles différentes, et dont la composition est connue. et nous avons adopté les fractions pétrolières obtenu par la distillation de pétrole brut déjà étudié (TBP).

6.2. Application des corrélations établies aux mélanges d'hydrocarbures

Nous avons considéré 90 mélanges binaires et 35 ternaires (voir Annexe 2), Le calcul de la propriété consiste dans un premier temps, au calcul de la propriété de tous les constituants présents dans chaque mélange, en utilisant les méthodes de contribution de groupes établies, puis dans un deuxième temps, à la détermination de la propriété moyenne de chaque mélange au moyen de la règle d'additivité, selon l'équation :

$$\theta_{mél} = \sum \theta_I * X_I \quad (6.1)$$

$\theta_{mél}$: propriété de mélange ;

X_I : fraction molaire du constituant I dans le mélange ;

θ_I : la valeur de la propriété du constituant " I".

6.2.1. Résultats obtenus pour les mélanges binaires

Les résultats obtenus (AAD %) par notre corrélation pour le calcul de la masse molaire des mélanges binaires ainsi que la comparaison avec d'autres corrélations de la littérature sont données dans **Tableau 6.1**.

N°	Corrélation établie (CGAI)	Riazi – Daubert (1987) [32]	Ahmed- Katz- Firoozabadi (1999) [27]	Sim- Dauber (1980)[28]	Silva- Rodriguez (1992)[30]	Gossens [32]	l'API (1980)[33]	Kuppu- Bardon [26]	projet ASPEN (1977) [35]	Katz- Nokay (1987)[41]	winn (1957) [42]
N° 1	0.02	7.13	1.26	5.17	4.60	4.75	15.53	2.95	3.98	7.05	5.17
N° 2	0.02	7.06	0.86	5.96	4.12	4.64	14.73	4.08	1.51	8.23	5.96
N° 3	0.02	6.93	3.61	5.29	3.80	4.24	14.75	3.31	2.44	7.45	5.29
N° 4	0.02	6.82	4.60	5.63	3.02	3.85	13.88	3.89	0.61	8.14	5.63
N° 5	0.02	6.29	4.26	7.40	0.68	2.75	10.92	6.78	7.14	11.20	7.40
N° 6	0.02	6.96	2.10	5.24	4.34	4.54	15.27	3.19	3.16	7.20	5.24
N° 7	0.02	6.53	1.78	5.82	3.71	4.19	14.39	4.38	0.00	8.21	5.82
N° 8	0.02	6.24	5.75	7.50	0.08	2.42	10.33	6.98	8.08	11.53	7.50
N° 9	0.02	6.33	5.23	6.75	1.32	2.99	11.79	5.86	4.93	10.17	6.75
N° 10	0.02	4.92	4.12	8.62	0.76	1.83	8.88	9.67	15.16	13.43	8.62
N° 11	0.02	5.86	6.20	8.87	1.95	1.46	7.85	9.21	14.20	13.97	8.87
N° 12	0.02	5.28	5.30	9.59	2.59	1.09	6.88	10.71	18.08	15.18	9.59
N° 13	0.02	4.19	3.56	10.78	3.48	0.54	5.42	13.29	24.69	17.13	10.78
N° 14	0.02	5.30	5.52	9.08	1.93	1.38	7.69	10.00	16.27	14.34	9.08
N° 15	0.02	3.79	3.46	10.63	3.23	0.55	5.61	13.42	25.27	16.93	10.63
N° 16	0.00	1.03	0.42	1.28	8.24	3.49	14.79	1.54	6.00	8.06	1.28
N° 17	0.00	0.57	1.86	0.40	9.89	3.00	15.74	0.53	6.80	7.91	0.40
N° 18	0.00	0.62	1.25	0.75	9.67	3.15	15.63	0.84	7.27	8.24	0.75
N° 19	0.00	1.40	2.77	1.24	6.92	4.16	13.12	1.48	3.54	7.41	1.24
N° 20	0.00	0.00	0.05	0.36	11.83	2.37	17.58	0.33	10.18	8.90	0.36
N° 21	0.00	1.65	3.56	0.33	6.08	4.84	11.11	0.45	0.17	6.04	0.33
N° 22	0.00	0.19	0.52	0.13	11.17	2.73	16.57	0.08	8.44	8.33	0.13
N° 23	0.00	1.75	2.14	1.95	6.72	4.29	13.33	2.28	4.24	8.20	1.95
N° 24	0.00	4.50	3.58	4.35	3.76	7.16	9.69	4.57	0.53	10.47	4.35
N° 25	0.01	1.49	7.63	0.17	15.65	0.05	22.81	0.28	17.46	10.18	0.17
N° 26	6.91	2.44	2.05	0.06	14.27	5.62	12.56	0.77	6.41	11.40	0.06
N° 27	1.66	4.27	7.17	3.45	20.05	6.45	16.61	1.29	17.51	19.91	3.45
N° 28	14.82	1.10	1.28	2.73	11.31	4.52	10.83	3.11	1.02	5.32	2.73
N° 29	1.20	0.13	3.26	2.75	16.80	3.30	14.94	3.67	7.61	8.54	2.75
N° 30	0.29	3.71	7.46	2.78	20.66	5.89	17.18	0.59	17.80	19.22	2.78

Tableau 6.1. AAD (%) enregistrées par la corrélation établie et d'autres méthodes de la littérature pour le

calcul de la masse molaire des mélanges binaires.

N° 31	0.67	2.21	5.70	0.46	19.04	4.81	16.24	1.19	13.53	14.74	0.46
N° 32	4.35	3.44	5.83	2.43	19.41	5.84	16.45	0.56	16.09	17.95	2.43
N° 33	7.31	2.48	3.81	1.01	17.73	5.24	15.46	0.38	12.73	14.78	1.01
N° 34	1.53	4.35	7.75	3.79	21.02	6.41	17.39	1.46	19.30	20.98	3.79
N° 35	4.09	3.42	4.80	1.89	17.38	6.07	14.74	0.34	12.38	15.98	1.89
N° 36	0.01	3.29	2.72	4.83	5.23	0.10	12.99	5.18	2.21	3.20	4.83
N° 37	0.02	4.69	4.59	7.28	0.96	0.70	9.82	7.74	9.75	9.60	7.28
N° 38	0.00	1.35	0.13	1.42	11.16	1.22	17.40	1.62	8.24	5.68	1.42
N° 39	0.01	2.27	3.26	1.97	4.56	0.53	12.47	0.65	0.96	0.30	1.97
N° 40	0.02	4.06	5.79	7.15	1.04	0.19	7.64	7.53	13.12	10.40	7.15
N° 41	0.01	3.26	1.90	2.61	8.64	0.60	16.53	2.02	6.59	1.38	2.61
N° 42	0.00	1.60	0.15	1.01	11.71	0.79	18.19	0.85	10.30	6.29	1.01
N° 43	0.01	5.36	4.10	4.64	4.79	2.35	14.43	3.48	1.91	4.80	4.64
N° 44	0.01	1.06	4.09	5.70	0.23	2.42	6.78	7.11	15.87	7.11	5.70
N° 45	0.01	2.25	1.17	5.46	5.05	0.59	12.26	6.92	6.59	4.01	5.46
N° 46	0.00	3.56	0.10	2.05	9.97	1.42	18.10	0.97	9.90	2.47	2.05
N° 47	0.00	1.54	0.61	0.67	12.44	0.64	18.88	0.39	11.76	7.11	0.67
N° 48	0.01	5.88	0.93	3.63	7.14	3.79	17.21	1.63	7.77	2.87	3.63
N° 49	0.01	2.06	4.46	1.89	4.03	0.97	12.38	1.02	0.36	0.20	1.89
N° 50	0.01	3.77	4.85	3.38	3.39	0.66	12.64	2.27	0.18	3.35	3.38
N° 51	0.01	2.39	2.55	1.32	5.51	0.10	14.10	0.03	3.92	0.96	1.32
N° 52	0.01	0.26	3.64	1.53	3.25	3.38	10.24	1.84	4.70	1.03	1.53
N° 53	0.01	0.30	3.50	1.76	3.11	3.32	10.10	2.25	5.58	0.58	1.76
N° 54	0.02	1.86	1.37	8.45	2.76	1.03	5.46	11.29	23.90	13.18	8.45
N° 55	0.01	4.83	5.29	6.79	5.04	0.89	12.36	6.78	3.84	6.28	6.79
N° 56	0.01	0.21	2.31	1.46	11.29	3.20	13.30	3.15	5.05	6.37	1.46
N° 57	0.02	3.72	3.18	6.54	2.33	0.23	9.42	7.47	8.49	7.37	6.54
N° 58	0.01	1.99	0.76	4.29	6.29	1.54	11.14	5.56	2.51	1.30	4.29
N° 59	0.01	0.81	3.25	2.54	10.25	3.41	12.13	5.22	0.38	4.30	2.54
N° 60	4.46	1.19	1.65	5.68	4.74	2.49	8.48	6.97	9.97	3.70	5.68
N° 61	0.01	0.25	4.48	0.69	14.96	1.69	17.39	0.27	14.91	10.54	0.69
N° 62	0.00	2.89	7.13	3.06	19.22	4.78	17.70	1.30	18.68	17.97	3.06
N° 63	0.01	4.39	0.97	2.42	9.34	2.38	16.98	1.09	9.93	0.73	2.42
N° 64	4.86	1.88	2.18	3.17	8.00	1.51	12.04	2.74	1.11	1.05	3.17
N° 65	5.17	1.75	0.32	2.43	9.67	1.17	13.42	1.66	4.32	2.85	2.43
N° 66	0.01	1.07	1.46	0.83	11.85	1.49	15.43	1.32	9.70	6.53	0.83

Tableau 6.1. (Suite) AAD (%) enregistrées par la corrélation établie et d'autres méthodes de la littérature pour le calcul de la masse molaire des mélanges binaires.

N° 67	5.14	1.67	0.72	2.35	10.74	1.40	14.16	2.37	5.89	3.91	2.35
N° 68	4.58	2.45	0.75	2.05	11.39	0.07	15.80	1.42	8.84	3.94	2.05
N° 69	4.78	0.99	0.29	4.78	7.48	2.39	10.60	6.42	5.01	0.75	4.78
N° 70	0.00	2.91	6.13	1.14	16.30	5.13	15.13	1.49	10.76	13.82	1.14
N° 71	4.94	0.83	1.41	5.14	5.64	2.82	8.81	6.32	8.47	2.25	5.14
N° 72	3.48	2.89	3.78	5.37	4.23	1.10	9.74	5.49	5.80	4.28	5.37
N° 73	0.00	3.02	8.92	3.45	20.29	4.65	18.45	1.79	20.48	19.09	3.45
N° 74	6.27	0.48	0.01	1.94	11.97	2.76	13.66	2.53	5.72	6.00	1.94
N° 75	2.69	3.89	3.83	4.99	5.21	0.25	11.88	4.82	1.54	3.86	4.99
N° 76	0.00	3.62	2.04	2.52	12.95	6.29	13.29	1.30	8.64	13.97	2.52
N° 77	4.80	0.80	0.65	0.56	12.97	3.73	14.79	0.85	7.19	9.01	0.56
N° 78	7.18	1.46	0.49	0.86	12.62	4.75	12.57	1.22	4.45	8.79	0.86
N° 79	2.06	0.05	0.83	0.22	13.38	2.57	17.35	0.42	10.33	9.26	0.22
N° 80	11.00	0.09	0.40	2.96	9.61	3.01	12.64	2.85	0.75	3.30	2.96
N° 81	1.68	0.23	2.37	0.67	7.63	2.75	13.49	0.38	3.37	4.80	0.67
N° 82	6.99	1.40	1.42	0.02	14.46	4.36	14.57	0.75	8.99	10.96	0.02
N° 83	0.62	0.68	3.54	2.06	6.73	4.35	9.91	1.87	3.30	3.19	2.06
N° 84	0.00	3.71	7.13	3.58	20.14	5.65	18.19	1.51	19.27	19.82	3.58
N° 85	0.00	0.74	2.82	1.10	15.62	2.87	18.95	0.38	14.67	12.57	1.10
N° 86	0.00	2.60	5.52	2.65	18.45	4.61	18.47	1.09	17.55	17.11	2.65
N° 87	4.47	0.60	1.51	0.96	9.07	3.86	12.16	0.87	2.23	5.86	0.96
N° 88	0.00	2.29	3.15	2.06	14.40	4.67	15.73	0.94	12.17	13.60	2.06
N° 89	4.73	1.90	0.19	0.83	11.55	4.82	13.49	0.38	6.60	10.25	0.83
N° 90	0.00	3.21	9.73	3.57	21.43	4.81	20.07	1.58	21.85	20.32	3.57
AAD%	1.48	2.76	3.12	3.41	9.10	2.93	13.53	3.23	8.68	8.63	3.41

Tableau 6.1. (Suite) : AAD (%) enregistrées par la corrélation établie et d'autres méthodes de la littérature pour le calcul de la masse molaire des mélanges binaires.

Dans le **Tableau 6.1.** ci-dessus on voit bien que les écarts enregistrés AAD (%) par notre corrélation sont les plus faibles pour la plupart des mélanges étudiés, nous pouvons dire que notre corrélation reste applicable aux mélanges binaires.

La comparaison des écarts enregistrés par quelques méthodes de calcul (nous avons pris les plus faibles déviations) avec notre corrélation est illustrée graphiquement sur la **Figure 6.1**.

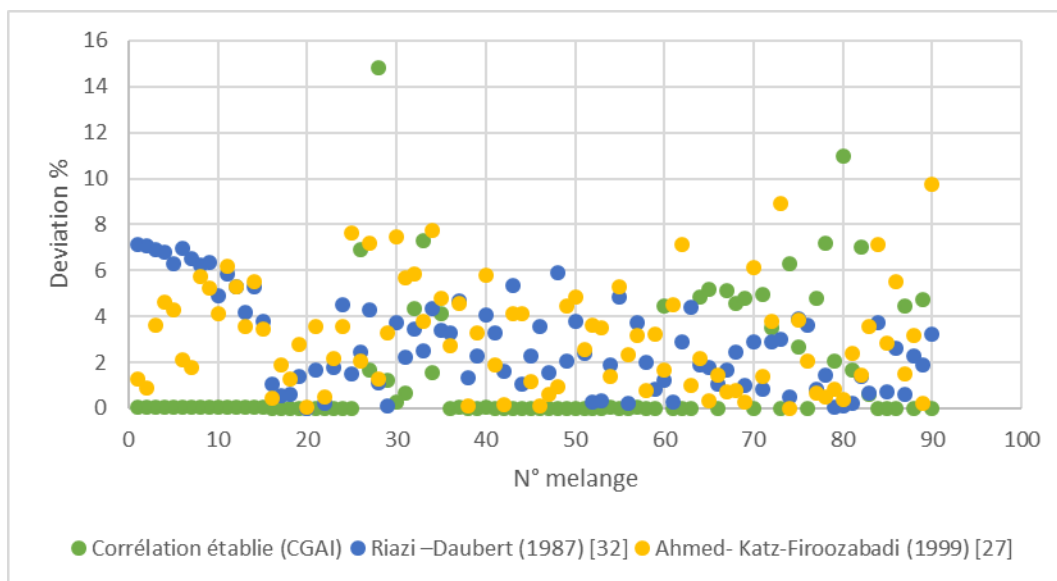


Figure 6.1. Comparaison entre différentes méthodes de calcul de la masse molaire des mélanges binaires.

6.2.2. Résultats obtenus pour les mélanges ternaires

Les résultats obtenus par notre corrélation pour le calcul de la masse molaire des mélanges ternaires ainsi que la comparaison avec d'autres corrélations de la littérature sont donnés dans le **Tableau 6.2**.

N°	Corrélation établie (CGAI)	Riazi – Daubert (1987) [32]	Ahmed- Katz- Firoozabadi (1999) [27]	Sim- Dauber (1980)[28]	Silva- Rodriguez (1992)[30]	Gossens [32]	l'API (1980)[33]	Kuppu- Bardon [26]	projet ASPEN (1977) [35]	Katz- Nokay (1987)[41]	winn (1957) [42]
N° 1	0.00	1.15	2.40	0.67	7.81	3.98	13.45	0.80	3.76	7.25	0.67
N° 2	0.00	3.03	0.11	3.53	8.84	5.21	14.51	3.51	7.66	12.06	3.53
N° 3	7.69	3.02	3.01	8.30	0.48	1.00	6.59	9.12	17.10	10.59	8.30
N° 4	5.50	3.40	3.20	9.01	0.67	0.57	6.25	10.26	19.15	12.45	9.01
N° 5	0.01	2.09	2.38	0.90	12.00	0.02	16.77	0.64	11.71	5.70	0.90
N° 6	3.01	2.18	3.73	0.04	16.54	5.10	14.34	1.16	9.62	12.67	0.04
N° 7	7.49	2.22	0.12	3.37	8.48	0.55	13.99	2.54	1.72	0.69	3.37
N° 8	5.29	2.26	1.90	4.83	5.78	1.21	11.67	5.00	4.25	2.41	4.83
N° 9	0.01	0.09	1.79	1.07	11.90	2.67	15.13	2.26	7.24	7.12	1.07
N° 10	7.35	1.41	0.84	5.16	5.84	1.89	10.74	5.76	7.13	2.53	5.16
N° 11	0.02	6.67	4.51	6.26	2.18	3.47	12.83	4.89	2.07	9.24	6.26
N° 12	0.02	6.11	3.68	7.06	1.40	3.03	11.70	6.48	6.19	10.58	7.06
N° 13	0.00	0.58	3.20	0.31	14.24	1.45	17.94	0.08	13.94	9.63	0.31
N° 14	0.01	0.31	2.44	1.39	11.76	2.87	14.83	3.02	5.32	6.69	1.39
N° 15	3.39	1.22	1.86	1.68	8.67	1.81	13.47	1.48	4.19	3.59	1.68
N° 16	3.23	0.53	2.54	0.01	14.51	3.18	15.46	0.89	11.11	10.27	0.01
N° 17	0.00	1.65	2.77	1.35	7.03	1.13	14.56	0.78	4.21	2.70	1.35
N° 18	0.01	1.54	2.93	2.63	5.48	1.66	12.73	2.75	0.65	0.43	2.63
N° 19	2.99	0.74	2.37	0.97	13.02	3.73	13.80	2.46	6.82	8.42	0.97
N° 20	6.42	0.11	0.49	2.73	10.05	3.45	11.50	3.42	0.79	4.09	2.73
N° 21	1.55	0.75	2.52	0.84	5.90	3.81	11.26	1.22	1.18	3.87	0.84
N° 22	5.74	0.71	0.16	1.63	11.30	3.93	12.69	2.13	2.87	6.57	1.63
N° 23	6.52	2.65	3.33	0.82	16.34	5.55	14.21	0.39	10.25	13.73	0.82
N° 24	2.41	0.82	3.02	0.31	13.88	1.42	16.61	0.43	12.43	8.46	0.31
N° 25	1.79	2.63	0.89	2.03	12.00	5.26	14.01	1.31	8.50	12.25	2.03
N° 26	4.84	4.51	0.93	3.13	8.48	7.42	10.10	2.82	2.74	12.17	3.13
N° 27	5.19	1.42	1.52	1.48	11.74	4.62	11.72	2.68	2.24	7.29	1.48
N° 28	4.75	2.58	1.63	0.84	13.30	5.55	12.98	0.05	7.01	11.71	0.84

Tableau 6.2. AAD (%) enregistrées par la méthode proposée et d'autres méthodes de la littérature pour le calcul de la masse molaire des mélanges ternaires.

N° 29	2.40	1.10	1.06	0.34	9.94	3.95	13.96	0.32	5.36	8.21	0.34
N° 30	2.42	2.07	2.41	0.74	7.86	5.21	11.38	0.62	1.86	7.86	0.74
N° 31	0.00	2.34	1.99	2.23	13.38	4.69	15.82	1.40	11.30	13.22	2.23
N° 32	0.01	2.94	1.09	1.65	8.26	0.65	16.47	0.51	7.51	2.13	1.65
N° 33	0.01	2.60	4.85	3.90	1.95	0.94	10.36	3.69	5.40	4.02	3.90
N° 34	0.01	3.74	3.42	3.78	3.33	0.74	12.45	2.86	1.28	3.93	3.78
N° 35	0.01	3.37	5.91	5.45	0.43	0.61	8.79	5.33	9.08	7.14	5.45
AAD (%)	2.57	2.13	2.31	2.58	8.71	2.92	13.00	2.66	6.67	7.48	2.58

Tableau 6.2. Suite: AAD (%) enregistrées par la méthode proposée et d'autres méthodes de la littérature pour le calcul de la masse molaire des mélanges ternaires.

D'après les résultats du **Tableau 6.2.** la méthode proposée a donné des faibles écarts pour la plupart des mélanges étudiés, comparativement aux autres méthodes de la littérature. Donc les corrélations établies pour les hydrocarbures purs s'appliquent correctement aux mélanges ternaires.

La comparaison des écarts enregistrés par quelques méthodes de calcul (nous avons pris les plus faibles déviations) avec notre corrélation est illustrée graphiquement sur la **Figure 6.2**.

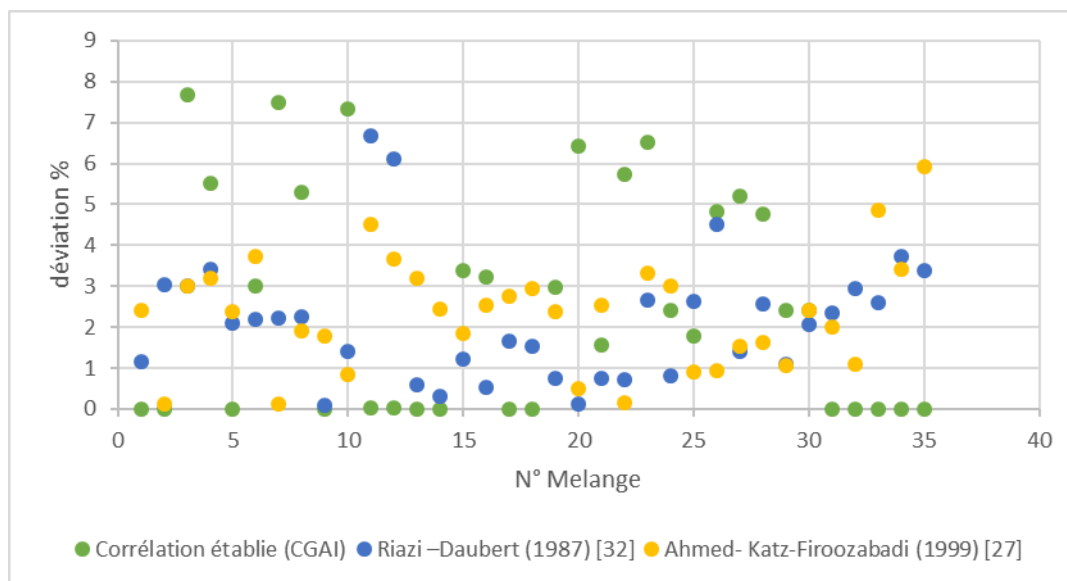


Figure 6.2. Comparaison entre différentes méthodes de calcul de la masse molaire des mélanges ternaires.

6.2.3. Application des corrélations établies aux fractions pétrolières

Pour l'application des corrélations établies aux fractions pétrolières, nous avons considéré les fractions pétrolières (légères, moyennes et lourdes) issues de la distillation TBP du pétrole brut déjà étudié.

6.2.3.1. Résultats obtenus pour les fractions légères

Le calcul de la masse molaire des fractions légères issues de la distillation TBP du pétrole brut a consisté dans un premier temps, au calcul des propriétés de tous les constituants présents dans chacune des fractions en utilisant la corrélation de contribution de groupes établie ensuite en la détermination des propriétés moyennes de chaque fraction au moyen de règles d'additivité.

Nous avons présenté dans le **Tableau 6.3**, les résultats obtenus pour les 21 fractions légères du brut et la comparaison avec les corrélations de la littérature.

Tableau 6.3. AAD (%) enregistrées par la méthode proposée et d'autres méthodes de la littérature pour le calcul de la masse molaire des fractions pétrolières légères.

N° de fraction	Corrélation établie (CGAI)	Riazi – Daubert (1987) [32]	Sim-Dauber (1980)[28]	Silva-Rodriguez (1992)[30]	Gossens [32]	F'API (1980) [33]	Kuppu-Bardon [26]	projet ASPEN (1977) [35]	Katz-Nokay (1987)[41]	winn (1957) [42]
N° 1	0.01	13.95	10.84	15.03	2.53	26.79	8.19	17.21	10.30	10.83
N° 2	0.01	6.38	3.84	7.23	2.61	18.10	1.60	8.46	3.33	3.83
N° 3	0.02	6.43	4.24	7.14	2.70	17.88	2.22	7.58	3.73	4.23
N° 4	0.03	7.42	5.48	6.77	1.68	17.65	3.49	6.43	5.88	5.47
N° 5	0.10	7.08	5.45	5.67	1.18	16.47	3.58	4.56	6.31	5.43
N° 6	0.17	3.69	2.64	4.78	3.63	14.60	1.27	2.92	1.59	2.63
N° 7	0.23	3.05	2.31	3.71	3.40	13.34	1.05	1.13	1.51	2.30
N° 8	0.38	2.10	1.67	2.34	3.17	11.78	0.52	0.93	1.12	1.66
N° 9	0.76	2.79	2.64	2.65	2.97	12.03	1.59	1.35	2.31	2.63
N° 10	0.62	2.03	2.18	1.55	2.77	10.73	1.22	3.13	2.06	2.16
N° 11	0.12	1.59	1.97	0.25	2.08	9.43	1.09	5.06	2.45	1.96
N° 12	0.08	1.65	2.37	0.63	2.49	9.51	1.60	5.40	2.59	2.36
N° 13	0.13	2.28	3.28	0.99	2.35	9.80	2.59	5.75	3.67	3.27
N° 14	0.66	2.58	3.86	1.08	2.24	9.77	3.26	6.36	4.40	3.85
N° 15	0.63	3.00	4.56	1.25	2.09	9.86	4.04	6.89	5.28	4.55
N° 16	0.58	2.78	4.59	0.67	1.83	9.19	4.15	8.10	5.56	4.58
N° 17	0.48	3.14	5.26	1.25	2.11	9.52	4.89	8.24	6.09	5.25
N° 18	0.13	2.37	4.77	0.68	2.34	8.62	4.47	9.43	5.49	4.76
N° 19	0.05	3.00	5.69	1.33	2.42	9.11	5.46	9.51	6.43	5.68
N° 20	0.14	2.83	5.78	1.04	2.35	8.68	5.61	10.42	6.63	5.77
N° 21	0.23	3.82	7.05	1.92	2.28	9.49	6.95	10.30	8.03	7.04
AAD(%)	0.26	4.00	4.31	3.24	2.44	12.49	3.28	6.63	4.51	4.30

D'après les résultats du **Tableau 6.3.** la méthode proposée a donné les plus faibles écarts pour la plupart des fractions, comparativement aux autres méthodes de calcul. Donc les corrélations de contribution de groupes établies pour les hydrocarbures purs s'appliquent aussi aux fractions pétrolières légères.

La comparaison des écarts enregistrés par quelques méthodes de calcul (nous avons pris les plus faibles déviations) avec notre corrélation est illustrée graphiquement sur la **Figure 6.3.**

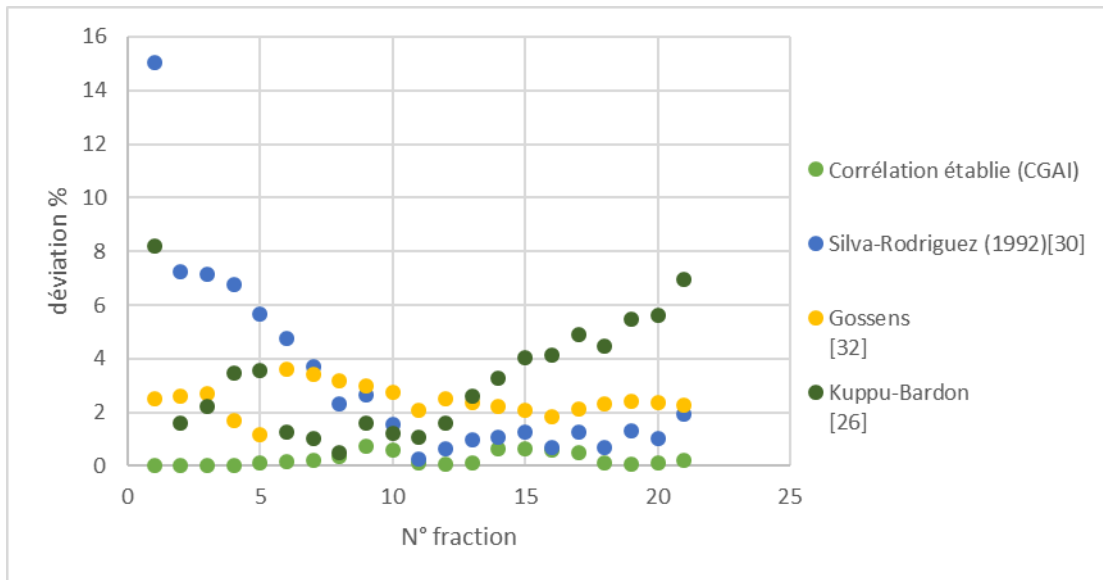


Figure 6.3. Comparaison entre différentes méthodes de calcul de la masse molaire des fractions légères.

6.2.3.2. Résultats obtenus pour les fractions moyennes et lourdes

Pour ce type de fractions dont la composition quantitative et qualitative est non disponible, nous nous sommes basés sur la méthode de caractérisation dite P.N.A. Cette méthode est basée sur les hypothèses des pseudocomposants et de l'additivité des propriétés. Une fraction pétrolière est assimilée à un mélange ternaire composé d'une n-paraffine, d'un naphène (n-alkylcyclohexane) et d'un aromatique (n-alkylbenzène), ayant les mêmes températures d'ébullitions que la fraction pétrolière. La propriété moyenne de la fraction est déduite ensuite à partir de la relation suivante :

$$\theta_{FP} = \theta_P \cdot X_P + \theta_N \cdot X_N + \theta_A \cdot X_A \tag{6.2}$$

θ_{FP} : La propriété moyenne de la fraction pétrolière ;

θ_P , θ_N et θ_A : les propriétés des trois pseudocomposants (paraffiniques, naphéniques et aromatiques) ;

X_P , X_N et X_A : fractions molaires en hydrocarbures paraffiniques, naphéniques et aromatiques, déterminés d'une manière empirique par l'une des corrélations donnant la composition PNA. Dans ce travail nous avons utilisé celle de Riazi-D'aubert (1986) : [19]

➤ Pour les fractions pétrolières moyennes ($M < 200$ g/mole) :

$$X_P = 373,87 - 408,29SpGr + 1,4772m \tag{6.3}$$

$$X_N = -150,27 + 210,152SpGr - 2,388m \tag{6.4}$$

$$X_A = 100 - (X_N + X_P) \quad (6.5)$$

Avec :

$$m = M(n - 1,475) \quad (6.6)$$

n : indice de réfraction à 20 °C.

SpGr : spécifique gravité.

M : la masse molaire de la fraction pétrolière

➤ Pour les fractions pétrolières lourdes (M > 200 g/mole) :

$$X_p = 198,42 - 27,722Ri - 15,643CH \quad (6.7)$$

$$X_N = 59,77 - 76,1745Ri + 6,8048CH \quad (6.8)$$

$$X_A = 100 - (X_N + X_p) \quad (6.9)$$

avec :

$$Ri = n - \frac{d}{2} \quad (6.10)$$

CH : rapport massique carbone/hydrogène ;

Ri : la réfractivité intercepte ;

d : densité à 20°C.

En se basant sur la température d'ébullition Nous avons regroupé dans le **Tableau 6.4.** les résultats obtenus pour les 16 fractions moyennes du pétrole brut en se basant sur la température d'ébullition.

Tableau 6.4. AAD (%) enregistrées par la méthode proposée et d'autres méthodes de la littérature pour le calcul de la masse molaire des fractions pétrolières moyennes.

N° de fraction	Corrélation établie (CGAI)	Riazi – Daubert (1987) [32]	Sim-Daubert (1980) [28]	Silva-Rodriguez (1992)[30]	Gosses [32]	l'API (1980) [33]	Kuppu-Bardon [26]	projet ASPEN (1977) [35]	Katz-Nokay (1987) [41]	winn (1957) [42]
N° 22	1.40	4.22	7.68	1.70	0.69	9.40	7.66	11.15	9.11	7.67
N° 23	0.01	1.42	5.03	1.16	2.03	6.24	5.08	14.28	6.57	5.02
N° 24	0.00	3.12	7.08	0.95	0.38	8.12	7.17	13.08	8.41	7.07
N° 25	0.00	5.43	9.72	3.03	1.85	10.31	9.89	11.94	11.27	9.71
N° 26	0.01	2.80	7.22	0.38	0.68	7.39	7.46	14.83	8.87	7.21
N° 27	0.00	2.62	7.26	0.14	0.84	7.04	7.57	15.66	9.03	7.25
N° 28	0.12	2.01	6.87	0.45	1.40	6.31	7.24	16.76	8.71	6.86
N° 29	0.13	4.09	9.28	1.61	0.64	8.38	9.72	15.66	11.22	9.27
N° 30	0.12	2.11	7.43	0.26	1.23	6.27	7.93	17.81	9.40	7.42
N° 31	0.13	4.02	9.71	2.03	0.68	8.37	10.24	16.55	11.56	9.70
N° 32	0.00	1.18	6.91	1.01	1.65	5.23	7.54	19.62	8.98	6.90
N° 33	0.00	3.45	9.72	2.16	1.06	7.93	10.34	17.96	11.42	9.71
N° 34	0.00	2.07	8.68	0.86	0.12	6.44	9.45	20.18	10.57	8.67
N° 35	0.00	0.18	7.10	0.55	1.77	4.63	7.97	22.43	8.95	7.10
N° 36	0.00	1.71	9.19	1.68	0.03	6.51	10.14	21.85	10.94	9.18
N° 37	0.00	0.33	8.11	0.53	37.24	5.22	9.22	23.86	10.01	8.10
AAD	0.12	2.55	7.94	1.15	3.27	7.11	8.41	17.10	9.69	7.93

La comparaison des écarts enregistrés par quelques méthodes de calcul (nous avons pris les plus faibles déviations) avec notre corrélation est illustrée graphiquement sur la **Figure 6.4**.

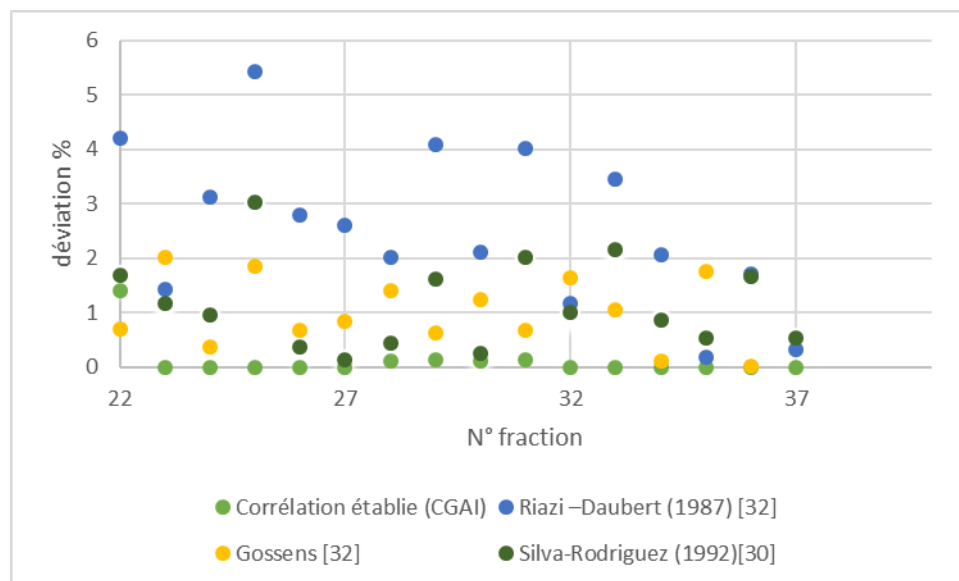


Figure 6.4. Comparaison entre différentes méthodes de calcul de la masse molaire des fractions pétrolières moyennes.

Le **Tableau 6.5** regroupe les résultats obtenus par notre méthode (en se basant sur la température d'ébullition) et d'autres méthodes de la littérature pour le calcul de la masse molaire des fractions lourdes du pétrole brut.

Tableau 6.5. AAD (%) enregistrées par la méthode proposée et d'autres méthodes de la littérature pour le calcul de la masse molaire des fractions pétrolières lourdes.

N° de fraction	Corrélation établie (CGAI)	Riazi – Daubert (1987) [32]	Sim-Dauber (1980) [28]	Silva-Rodriguez (1992)[30]	Gossens [32]	l'API (1980) [33]	Kuppu-Bardon [26]	projet ASPEN (1977) [35]	Katz-Nokay (1987) [41]	winn (1957) [42]
N° 38	0.65	2.11	5.89	1.24	9.10	3.00	10.72	23.77	9.99	9.50
N° 39	0.64	3.11	5.18	1.71	5.58	2.28	15.19	21.79	10.41	13.78
N° 40	0.50	1.62	7.19	0.39	6.33	4.25	12.11	24.91	10.83	10.59
N° 41	0.49	2.52	6.59	0.22	2.83	3.78	16.39	22.97	11.18	14.69
N° 42	0.35	4.76	4.49	1.54	3.29	1.85	13.81	25.74	11.63	11.95
N° 43	0.22	6.79	2.61	2.95	3.76	0.20	11.49	28.15	12.02	9.50
N° 44	0.11	5.42	4.48	0.61	4.23	2.32	9.30	30.25	12.31	7.24
N° 45	0.11	5.58	4.62	0.12	0.45	2.74	13.62	28.44	12.73	11.25
N° 46	0.01	7.44	2.91	1.01	0.92	1.47	11.51	30.34	12.97	9.08
N° 47	0.09	8.81	1.69	1.69	0.94	0.66	10.10	32.01	13.34	7.49
N° 48	0.09	6.63	4.37	1.34	1.89	3.66	13.15	30.69	13.61	10.31
N° 49	0.18	9.36	1.47	1.14	0.06	1.03	9.83	33.05	13.76	6.98
AAD(%)	0.29	5.35	4.29	1.16	3.28	2.27	12.27	27.68	12.06	10.20

La comparaison des écarts enregistrés par quelques méthodes de calcul (nous avons pris les plus faibles déviations) avec notre corrélation est illustrée graphiquement sur la **Figure 6.5**.

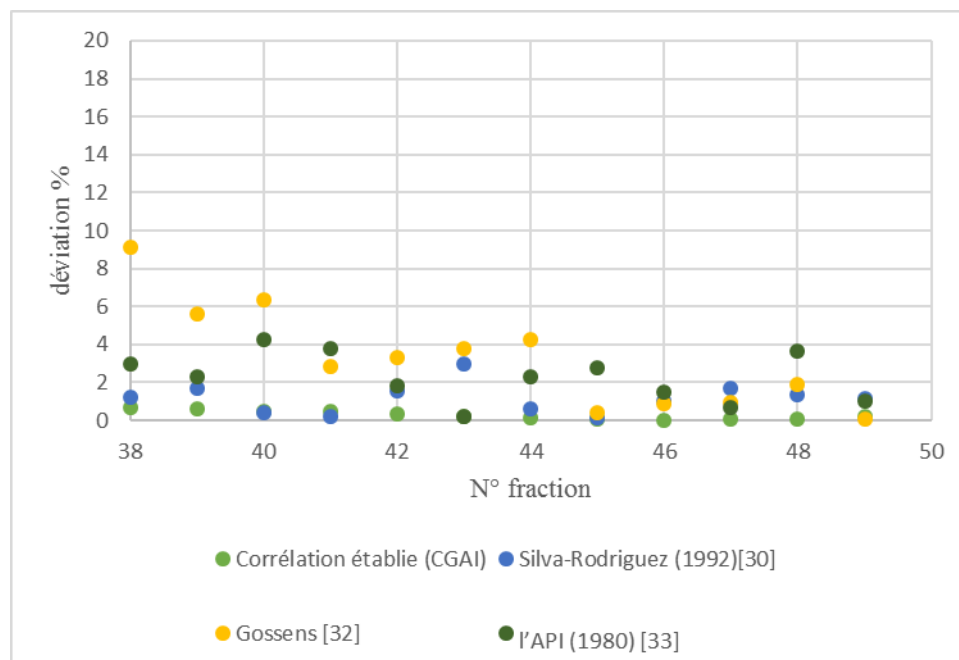


Figure 6.5 : Comparaison entre différentes méthodes de calcul de la masse molaire des fractions pétrolières lourdes.

6.2.3.3. Interprétation des résultats

L'application des corrélations établies pour les hydrocarbures purs pour l'estimation de la masse molaire des 28 fractions moyennes et lourdes (N° : 22-49) du pétrole brut en utilisant la méthode de caractérisation P.N.A en se basant sur la température d'ébullition, a donnée des résultats acceptables comparativement aux corrélations de la littérature, donc nous pouvons dire que les corrélations établies s'appliquent aussi aux fractions moyennes et lourdes.

Pour cela on peut conclure que les corrélations établies permettent une meilleure estimation de la masse molaire comparées aux méthodes conventionnelles citées dans la littérature. Les résultats obtenus présentent de faibles écarts par rapport aux données expérimentales et ceci pour les mélanges binaires, mélanges ternaires et les fractions pétrolières.

CONCLUSION GÉNÉRALE



CONCLUSION GÉNÉRALE

La prédiction des propriétés physiques et thermodynamiques des pétroles bruts et des fractions pétrolières étant un souci majeur dans l'industrie du raffinage, nous avons proposé dans notre étude une méthode de contribution de groupe qui aide l'ingénieur à éviter les contraintes pouvant être rencontrées au court des analyses telles que la non disponibilité du matériel adéquat ou le coût élevé de l'étude expérimentale.

Dans le cadre de notre étude, nous avons aboutis à deux approches :

La première a consisté à l'analyse du pétrole brut Algérien, les résultats obtenus montrent que notre pétrole est classé parmi les bruts légers de tendance paraffinique, avec un bon rendement en essence et une faible teneur en soufre. De plus, le processus de fractionnement de ce brut qui a été conduit jusqu'à une température maximale d'environ 600°C, nous a permis de faire une bonne mise en œuvre de ses produits pour une meilleure valorisation.

Enfin, La caractérisation des fractions légères étroites et larges effectuée d'une part par des méthodes normalisées, et d'autre part par la technique de chromatographie en phase gazeuse (CPG), nous a permis de conclure la fiabilité de la méthode de calcul établie à partir des règles d'additivité.

La deuxième a concerné la méthode de contribution de groupes avec interactions pour la prédiction de la masse molaire des hydrocarbures purs et de leurs mélanges, en l'occurrence les fractions pétrolières. Cette approche comporte deux parties, la première c'est la comparaison entre la méthode établie et les méthodes de la littérature. Pour ce faire nous avons opté pour la démarche qui a consisté en fait, en une collecte des valeurs des propriétés étudiées à partir de bases de données TRC, DIPPR et API. Puis, nous avons défini les groupements structuraux susceptibles d'apporter une contribution à la propriété du corps pur, et les termes d'interactions entre ces mêmes groupements et leur milieu environnant, et enfin une sélection d'une meilleure équation parmi une vingtaine d'équations toutes issues de la procédure de régression multilinéaire effectuée par l'algorithme de Marquardt-Levenberg. Les résultats obtenus ont montré que la corrélation établie est fiable et présente des écarts faibles par rapport aux données des tables pour la propriété étudiée. Comparées à d'autres méthodes de contribution de groupes de la littérature, notre corrélation a enregistré de meilleurs résultats par rapport aux méthodes de la littérature. Cela signifie que les interactions et la distinction des groupements jouent un rôle important pour la prédiction de la masse molaire.

La deuxième partie de notre étude a porté quant à elle, l'application des corrélations établies aux mélanges (binaires et ternaires) en utilisant directement la règle de Kay. Pour les fractions pétrolières (légères, moyennes et lourdes), nous avons été amenés à élaborer une méthode de caractérisation de ces mélanges complexes qui consiste en la simulation des fractions pétrolières par des mélanges simples de compositions finies et dont le traitement est assez aisé au moyen des règles de mélanges. Pour ce faire, nous avons été amenés à estimer par méthode de contribution de groupes la propriété de chaque constituant et appliquer par la suite la règle de mélange de Kay.

De la même manière et à partir des propriétés portées sur les tables des banques TRC et DIPPR, nous avons pu déduire les propriétés des mélanges dites de « référence », et par rapport auxquelles les déviations moyennes sont calculées. Cette procédure a permis de fournir des résultats proches de ceux obtenus par d'autres méthodes de calcul recommandées dans la littérature.

Enfin, toutes les études développées ci-dessus ont mis alors en évidence l'objectif principal de ce travail qui est l'identification indirecte de produits pétroliers afin d'éviter des expériences longues, coûteuses et difficiles à effectuer. Ceci s'est alors traduit par des efforts investis dans la recherche de corrélations les mieux adaptées à la caractérisation des pétroles et de leurs fractions afin d'optimiser la qualité des produits pétroliers destinés aux unités industrielles, compte tenu du riche potentiel énergétique dont dispose l'Algérie.

Il reste à suggérer d'autres orientations notamment la comparaison de notre corrélation établie par rapport à la méthode de contribution de groupe sans interactions étudiée par Skander et Chitour. Dans tous les cas et pour juger de la pertinence des corrélations, il est nécessaire de disposer de données d'entrées fiables constituées par les valeurs expérimentales au besoin sur des variétés de fractions pétrolières issues de différents pétroles.

BIBLIOGRAPHIE



BIBLIOGRAPHIE

- [1] Ouchene, A. Optimisation du raffinage algérien à l'horizon 2030. Thèse de Doctorat : génie chimique : Institut National des Hydrocarbures (INH) : Boumerdes : 2013
- [2] Bauquis. P, Bauquis. E, Reeves. H. Comprendre l'avenir : pétrole et gaz naturel. Hirlé, 2003.
- [3] Nolin, J. Les grandes industries du pétrole actualité économique, 1925.
- [4] Fingas. Z, Stout.W. Oil spill environment forensics. First edition. academic press, 2006. 617 p
- [5] Wauquier, J,-P. Raffinage du pétrole. Pétrole brut, Produits pétroliers, Schémas de fabrication. Première Editions. Paris : Technip, 1998. 478 p
- [6] Hadjarab. Cours de 4ème année ingénieur : Raffinage. Institut National des Hydrocarbures (INH), Boumerdes. 2012
- [7] Moureau, M. Pétrole et documentation. Bulletin des bibliothèques de France (BBF), 1957. 804 p.
- [8] Van Hecke, E. Agriculture et énergie. Courrier hebdomadaire du CRISP. Belgique, 1980.
- [9] Boudou, A. La fin du pétrole (bon marché) la fin de la société de consommation. 2005.
- [10] Marcilly, C. Catalyse acido-basique (application au raffinage et à la pétrochimie). Publications de l'institut français du pétrole. 2003.
- [11] Navard, P. Les bioplastiques remplaceront -ils les dérivés du pétrole Pour la science. Paris, 2014. 437 p.
- [12] Musset, R. Les progrès de la pétrochimie en France. Paris : Librairie Armand Colin, 1962.
- [13] Favennec, J,-P. Recherche et production du pétrole, et de gaz réserves et couts. Technip, 2001.
- [14] GHEZALI, S. Cours méthodes physiques d'analyses, formation ingénieur spécialisé. Institut Algérien de Pétrole IAP Boumerdes .2015.
- [15] Djafer, A. Etablissement d'une nouvelle corrélation de contribution de groupes sans et avec interaction pour l'estimation de la viscosité des corps purs et son application aux mélanges et aux fractions pétrolières. Projet de Fin d'étude : génie des procédés : Alger, Ecole Nationale Polytechnique : 2006
- [16] Normand. X , Treil. A. L'industrie du raffinage du pétrole. Technip ,1987
- [17] Rebas, O. Etablissement de nouvelles corrélations de contribution de groupes avec interaction pour l'estimation des propriétés physiques des hydrocarbures et leurs mélanges. Thèse de magister : génie chimique : Alger, Ecole Nationale Polytechnique : 2006
- [18] Schwedt, G. Atlas de poche des méthodes d'analyse. Flammarion.1993.
- [19] Riazi, M, R. Characterization and properties of petroleum fractions. First Edition. Kuwait University, 2005. 401 p.

- [20] Chitour, C, E. Raffinage, les propriétés physiques des hydrocarbures et des fractions pétrolières. Alger : office des publication universitaire, 1999. Tome 1.386 p
- [21] Vidal, J. Thermodynamique application au génie chimique et à l'industrie pétrolière. Paris : Technip,, 1997
- [22] Skander, N. Evaluation des propriétés des pétroles bruts et des fractions pétrolières par méthodes d'analyse et par corrélations. 271 p. Thèse de Doctorat : génie chimique : Alger,Ecole Nationale Polytechnique : 2004
- [23] Rebas, O. Évaluation des propriétés des pétroles bruts et des fractions pétrolières par les méthodes de contribution de groupes avec interactions moléculaires. 282 p. Thèse de Doctorat : génie chimique : Alger,Ecole Nationale Polytechnique : 2016
- [24] Whuithier, P. Le pétrole raffinage et génie chimique. Paris: Edition Technip, 1972. Tome 1. 905 p.
- [25] Ahmed, T. Hydrocarbon Phase Behavior. Houston, Texas: Gulf Publishing Company, 1989.
- [26] Sim. W, Daubert. T. Prediction of vapor-liquid equilibria of undefined mixtures. Ind Eng Chem, 1980, 393p.
- [27] Hall. K, New. L. Simple Correlation for Predicting Critical Volume, 1971.
- [28] Da Silva. M, Rodriguez. F. Automatic Fitting of Equations of State for Phase Behavior Matching. Venezuela: Society of Petroleum Engineers, 1992.
- [29] Sancet. G. Heavy fraction C7+ characterization for PR-EOS. California: Society of Petroleum Engineers, 2007.
- [30] API. American petroleum institute. Technical data book .3rd edition ,1980.
- [31] ASPEN. Molecular weight of viscous hydrocarbon oils correlation of density with densities. J.institute.petrol, 1977.
- [32] Procondiarkov. V, Drabkine. A. La chimie du pétrole et du Gaz. Edition MIR. moscou, 1978.
- [33] Riazi. M. R, Daubert. T. E. Characterization parameters for petroleum fractions. Ind Eng Chem Res, 1987.
- [34] Kesler. M. G, Lee. B. I. Hydrocarbon processing, 1976.
- [35] Hirscller, A, E. molecular weight of viscous hydrocarbon oils correlation of density with densities. Inst petrole.1987.133 p.
- [36] Reid. R. C, Prausnitz. J. M, Poling. B. E. The properties of gas and liquids. 4th edition. New York: Madc Grow HILL, 1987
- [37] Winn F. Physical properties by nomogram. Petroleum Refiner, 1957. 159p
- [38] AFNOR. Produits pétroliers et lubrifiants.: Combustibles liquides. 8e édition. 1992. 825 p.
- [39] ASTM. Annual Book of ASTM standards. 2007
- [40] Lyman, F. Chemical property estimation methods environment behaviors of organic compound.1998

- [41] Colombano, L. La toxicité et les critères de qualité relatifs aux hydrocarbures pétroliers dans les sédiments. Rimouski. 2015. 56 p.
- [42] American Petroleum Institute. Technical Data Book, Washington, D.C. 1983.
- [43] American Petroleum Institute. Technical Data Book, Washington, D.C. 1988.
- [44] DIPPR. Design Institute of Chemical Engineers, Data Compilation of pure Compound Properties. 1995.
- [45] TRC. Thermodynamics Research Center. Texas: Engineering Experiment Station, 1994.
- [46] API. American petroleum institute. Technical data book .3rd edition ,1980.

ANNEXES



Fraction pétrolière 1		
Noms	La masse molaire (g/mol)	La composition massique
n-Butane	58.12	1.17
i-Pentane	72.15	13.72
n-Pentane	72.15	37.89
2,2-Diméthylbutane	86.18	0.73
Cyclopentane+2,3-Diméthylbutane	70.13	4.06
2-Méthylpentane	86.18	16.97
3-Méthylpentane	86.18	8.04
n-Hexane	86.18	14.04
Méthylcyclopentane	84.16	1.48
Benzène	78.11	1.64
Cyclohexane	84.16	0.26
Total	-	100

Annexe 1.1. Résultats d'analyse CPG pour la fraction pétrolière 1

Fraction pétrolière 2		
Noms	La masse molaire (g/mol)	La composition massique
i-Pentane	72.15	0.80
n-Pentane	72.15	3.88
2,2-Diméthylbutane	86.18	0.14
Cyclopentane+2,3-Diméthylbutane	70.13	1.66
2-Méthylpentane	86.18	13.25
3-Méthylpentane	86.18	10.01
n-Hexane	86.18	49.18
Méthylcyclopentane	84.16	8.64
2,4-Diméthylpentane	100.20	0.64
2,2,3-Triméthylbutane	100.20	0.15
Benzène	78.11	7.23
Cyclohexane	84.16	3.47
2-Méthylhexane	100.20	0.32
2,3-Diméthylpentane	100.20	0.13
1,1-Diméthylcyclopentane	98.19	0.12
3-Méthylhexane	100.20	0.23
1-trans-3-Diméthylcyclopentane	98.19	0.06
1-cis-3-Diméthylcyclopentane	98.19	0.05
1-trans-2-Diméthylcyclopentane+3,Ethylepentane	98.19	0.07
Total	-	100

Annexe 1.2. Résultats d'analyse CPG pour la fraction pétrolière 2

Fraction pétrolière 3		
Noms	La masse molaire (g/mol)	La composition massique
i-Pentane	72.15	0.26
n-Pentane	72.15	1.44
2,2-Diméthylbutane	86.18	0.16
Cyclopentane+2,3-Diméthylbutane	70.13	1.11
2-Méthylpentane	86.18	8.11
3-Méthylpentane	86.18	6.75
n-Hexane	86.18	41.03
2,2-Diméthylpentane	100.20	1.35
Méthylcyclopentane	84.16	9.81
2,4-Diméthylpentane	100.20	1.83
2,2,3-Triméthylbutane	100.20	0.28
Benzène	78.11	7.30
3,3-Diméthylpentane	100.20	0.29
Cyclohexane	84.16	10.36
2-Méthylhexane	100.20	2.81
2,3-Diméthylpentane	100.20	0.95
1,1-Diméthylcyclopentane	98.19	0.75
3-Méthylhexane	100.20	2.44
1-trans-3-Diméthylcyclopentane	98.19	0.62
1-cis-3-Diméthylcyclopentane	98.19	0.52
1-trans-2-	98.19	0.90
n-Heptane	100.20	0.76
Méthylcyclohexane	98.19	0.18
Total		100

Annexe 1.2. Résultats d'analyse CPG pour la fraction pétrolière 1

Essences	Densité à 15°C	Essence auto < 0.765Kg/l Supercarburant <0.770 Kg/l	NF T60-101 ASTM D 1298-67
	Distillation (% vol) Ecart pint 5%-90% point final résidu	= 10% ou plus à 70°C = 50% ou plus à 140°C = 95% ou plus à 195°C >60°C < 205°C Essence auto < 2.5% vol Supercarburant < 3% vol	NF T60-101 IP123-68
	Tension de vapeur a 37.8°C	< 0.8	NF M07-007 ASTM D 323-58 IP69-63
	Teneur en soufre	Essence auto < 0.2% poids Supercarburant < 0.15% poids	NF T60-109 NF M07-005 ASTM D 129 ASTM D 1266
	Teneur en gomme actulle	< 10 mg /10000	NF M07-004 ASTM D 381-64
	Indice d'octane	Essence auto $89 \leq NO \leq 92$	NF M07-026
	Teneur en plomb	< 0.64 g/l	NF M07-014 ASTM D 2547-67

Annexe 2. Spécifications des essences

Elément	type	Caractéristiques
Colonne	Capillaire CP-Cil 5	<ul style="list-style-type: none">➤ De phase stationnaire apolaire, (100% methylpolysiloxane)➤ De diamètre égale a 0.32mm➤ De longueur égale a 50 m
Injecteur	On Column	<ul style="list-style-type: none">➤ A Température programmée T(initial) = 35°C pendant 0.1 min puis augmente de 10°C/ sec jusqu' à 340°C
Gaz vecteur	Hélium	<ul style="list-style-type: none">➤ Avec un débit de 1cc/min
Four	-	<ul style="list-style-type: none">➤ A Température programmée T(initial) = 35°C pendant 3 min puis augmente de 6°C/sec jusque ' à 305°C
Détecteur	FID	Fonctionne à 320°C

Annexe 3. Conditions de chromatographie

n° mélange	Composé 1	X ₁ (%)	Composé 2	X ₂ (%)
1	nC5	35	nC7	65
2	nC5	60	nC9	40
3	nC6	50	nC7	50
4	nC6	25	nC7	75
5	nC6	50	nC10	50
6	nC6	90	nC10	10
7	nC6	90	n C14	10
8	nC7	60	nC10	40
9	nC7	90	nC13	10
10	nC7	65	nC15	35
11	nC9	35	nC10	65
12	nC10	80	n C14	20
13	nC13	50	n C14	50
14	nC15	20	nC9	80
15	n C15	75	nC10	25
16	cy C5	25	Meth-cyC6	75
17	cy C5	50	1,2-dimcyC6 (cis)	50
18	cy C6	55	Meth-cyC6	45
19	cy C6	20	Meth-cyC6	80
20	cy C6	80	Meth-cyC6	20
21	cy C6	30	1,2-dimcyC6 (cis)	70
22	cy C6	80	1,2-dimcyC6 (cis)	20
23	Meth-cyC5	35	Meth-cyC6	65
24	Meth-cyC6	55	1,2-dimcyC6	45
25	Et-cyC5	25	cy C5	75
26	Bz	25	Et-Bz	75
27	Bz	85	Et-Bz	15
28	Tol	60	pentyl-Bz	40
29	Bz	50	1,2,4-trimethylbnz	50
30	Bz	90	1,2,4-trimethylbnz	10
31	Bz	75	1,2,4-trimethylbnz	25
32	Bz	55	Tol	45
33	Bz	20	Tol	80
34	Bz	85	Tol	15
35	Bz	60	Et-Bz	40
36	cy C6	60	n C10	40
37	cy C6	30	n C10	70
38	cy C6	90	n C10	10
39	n C6	55	1,2-dimcyC6 (cis)	45
40	n C10	75	1,2-dimcyC6 (cis)	25
41	n C7	40	cy C6	60
42	n C7	15	cy C6	85
43	n C7	75	cy C6	25
44	n C14	40	1,2-dimcyC6 (cis)	60
45	cy C6	70	n C14	30
46	nC6	45	cy C6	55
47	nC6	15	cy C6	85
48	nC6	80	cy C6	20
49	nC7	45	Meth-cyC6	55

50	nC7	65	Meth-cyC6	35
51	Meth-cyC6	50	nC6	50
52	Meth-cyC6	85	nC13	15
53	Meth-cyC6	85	n C14	15
54	1,2-dimcyC6	25	nC15	75
55	cy C7	50	nC9	50
56	Bz	70	n C10	30
57	Bz	30	n C10	70
58	Bz	50	n C10	50
59	Bz	75	n C14	25
60	Et-Bz	65	nC13	35
61	nC6	40	Bz	60
62	nC6	15	Bz	85
63	nC6	75	Bz	25
64	nC7	45	Et-Bz	55
65	Et-Bz	55	nC6	45
66	nC7	45	Bz	55
67	nC7	40	Tol	60
68	nC6	50	Tol	50
69	nC13	30	Tol	70
70	Bz	90	n C14	10
71	nC13	30	Et-Bz	70
72	Et-Bz	45	nC9	55
73	Bz	85	nC5	15
74	Tol	75	nC8	25
75	Tol	35	nC8	65
76	Bz	60	1,2-dimcyC6 (cis)	40
77	cy C6	50	Et-Bz	50
78	cy C6	20	Et-Bz	80
79	cy C6	80	Et-Bz	20
80	cy C6	60	pentyl-Bz	40
81	Tol	20	Meth-cyC6	80
82	Tol	80	Meth-cyC6	20
83	1,2-dimcyC6 (cis)	70	1,2,4-trimethylbnz	30
84	Bz	80	cy C6	20
85	Bz	25	cy C6	75
86	Bz	60	cy C6	40
87	Et-Bz	50	Meth-cyC6	50
88	Bz	60	Meth-cyC6	40
89	Meth-cyC6	45	Tol	55
90	cy C5	25	Bz	75

Annexe 4.1. Mélanges binaires

n° mélange	Composé 1	X ₁ (%)	Composé 2	X ₂ (%)	Composé 3	X ₃ (%)
1	cy C6	40	nC7	35	1,2-dimcyC6 (cis)	25
2	cy C6	50	nC9	10	1,2-dimcyC6 (trans)	40
3	nC13	30	nC7	30	pentyl-Bz	40
4	nC13	50	nC7	20	pentyl-Bz	30
5	nC6	45	nC10	10	Bz	45
6	Bz	50	nC10	35	1,2,4-trimethylbnz	15
7	nC6	35	n C14	25	cy C6	40
8	nC10	30	nC10	50	pentyl-Bz	20
9	nC10	20	nC13	35	Bz	45
10	nC13	20	nC15	50	pentyl-Bz	30
11	nC6	39.35	nC10	34.08	nC9	26.57
12	nC7	40	n C14	20	nC6	40
13	cy C6	30	n C14	40	nC6	30
14	nC13	15	nC9	40	Bz	45
15	Meth-cyC6	25	nC10	40	nC7	35
16	nC7	25	Meth-cyC6	40	Tol	35
17	nC7	30	1,2-dimcyC6	35	Meth-cyC6	35
18	nC10	25	Meth-cyC6	40	Meth-cyC6	35
19	nC10	20	Meth-cyC6	45	Tol	35
20	nC10	20	Meth-cyC6	40	Et-Bz	40
21	nC13	10	1,2-dimcyC6	70	Tol	20
22	nC13	5	1,2-dimcyC6	30	Et-Bz	65
23	Bz	30	Meth-cyC6	35	Et-Bz	35
24	Bz	35	1,2-dimcyC6	25	nC6	40
25	Bz	30	cy C5	20	Meth-cyC6	50
26	Et-Bz	35	Et-Bz	20	1,2-dimcyC6 (trans)	45
27	Bz	30	Et-Bz	60	nC13	10
28	Bz	30	pentyl-Bz	50	Meth-cyC6	20
29	cy C6	35	1,2,4-	40	Et-Bz	25
30	Meth-cyC6	35	1,2,4-	35	Tol	30
31	cy C6	25	1,2,4-	35	Bz	40
32	cy C6	35	Tol	45	Meth-cyC6	20
33	nC7	20	Tol	30	Meth-cyC6	50
34	nC6	45	Tol	20	Meth-cyC6	35
35	nC10	30	Et-Bz	35	1,2-dimcyC6 (cis)	35

Annexe 4.2. Mélanges ternaires.