

14/02

**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de La Recherche Scientifique**  
**Ecole Nationale Polytechnique**  
**Département de Génie Chimique**



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
Ecole Nationale Polytechnique

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

**Projet de Fin d'Etudes**  
**En vue de l'obtention du diplôme**  
**D'Ingénieur d'Etat en Génie Chimique**

**Thème :**

**Etude Analytique d'un Gasoil en vue**  
**d'une Formulation de Boue de Forage**

**Proposé par :**  
Pr. C.E. CHITOUR  
Dr. A. MEFTI

**Etudié par :**  
Sarah KHIRANI

**Encadré par :**  
Pr. C.E. CHITOUR  
K. IBELAI  
Dr. A. MEFTI

**Promotion : juin 2002**

### Résumé :

#### *Etude Analytique d'un Gasoil en vue d'une Formulation de Boue de Forage :*

Le présent travail a pour objet la caractérisation la plus complète possible du gasoil de Hassi Messaoud utilisé dans la formulation des boues de forage à l'huile.

L'accent est mis sur la composition globale et la teneur en hydrocarbures aromatiques dont on souhaite minimiser la présence puisque ces derniers présentent des inconvénients pour l'environnement et pour certains équipements.

Pour ce faire, les essais normalisés, les distillations ASTM, TBP, les analyses chromatographiques et de spectroscopie Ultraviolet visible ont été effectués sur la coupe gasoil. Des méthodes empiriques n.d.PA ainsi que n.d.M ont aussi été utilisées.

Une boue à l'huile a aussi été préparée à base de gasoil étudié.

### Summary :

#### *Analytical study of a Gas-oil for a Formulation of a Drilling Mud :*

The aim of this work is to have the most complete possible characterisation of the gas-oil of Hassi Messaoud used in the formulation of drilling oil muds. The stress is laid on the total composition and the aromatic hydrocarbons' content that we wish to minimize the presence. Since the latter present disadvantages for the environment and some equipments.

With this intention, the standardized tests, ASTM and TBP distillations, the chromatographic and Ultraviolet visible analyses were carried out on the cut gas-oil.

Empirical methods n.d.PA and n.d.M were also used. An oil mud has also been prepared using the studied gas-oil.

### ملخص :

دراسة تحليلية للمازوت في غرض استعماله في صناعة وحل الحفر

الهدف من هذه الدراسة هو تحليل مازوت حاسي مسعود المستعمل في صيغة الوحل المستعمل في حفر الابار.

يراد من هذا العمل تقييم العائلات الهيدروكربونية بصفة عامة و الهيدروكربونات العطرية بصفة خاصة لان الهيدروكربونات العطرية مضرّة للبيئة و لبعض التجهيزات.

عدة تجارب قياسية كالنتقير ASTM و TBP, طرق تحليلية كالكروماتوغرافيا وما فوق البنفسجي و قوانين تجريبية استعملت في هذه للدراسة, كما تم تحضير وحل حفر الابار بالمازوت المدروس.

Mots- clefs:

Gasoil, Boue de forage, Essais normalisés, CPG/C, S.A.R.A., UV. visible

Keys words:

Gas-oil, drilling mud, standartized tests, . CPG/C, S.A.R.A., UV. visible

## **Remerciements :**

Ce travail entre dans le cadre des activités du Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles de l'Ecole Nationale Polytechnique.  
Il a été réalisé en collaboration avec le CRD /SH de Boumerdès, en grande partie dans le Laboratoire Raffinage.

Je remercie le Professeur C.E. CHITOUR, 'Directeur du Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles' ainsi que M<sup>me</sup> A.MEFTI 'Chargée de cours au Département Génie Chimique' pour avoir proposé et encadré ce sujet.  
Je remercie M<sup>me</sup> IBELAID pour avoir encadré ce sujet.

J'exprime mes vifs remerciements à :  
M<sup>r</sup> IBELAID, M<sup>r</sup> MESSEKDJI, M<sup>r</sup> KHOUDIR, M<sup>r</sup> FLISSI, M<sup>r</sup> HAMADOU,  
M<sup>me</sup> MEZALI, M<sup>me</sup> SOUISSI, M<sup>r</sup> SLIFI, M<sup>me</sup> HAMZA, M<sup>me</sup> KHODJA, M<sup>me</sup> MOULA,  
M<sup>lle</sup> BOUSLAH, M<sup>r</sup> AMRANI, M<sup>me</sup> TIBAOUI, M<sup>r</sup> BOUBGUIRA et M<sup>r</sup> RAHIL, personnel du CRD/SH de Boumerdès pour leurs aides précieuses.

Je remercie M<sup>r</sup> E.H BENYOUCEF 'Maître de conférences' d'avoir accepté de présider le jury.  
Je remercie M<sup>me</sup> F.MOHELLEBI 'Maître de conférences' et M<sup>r</sup> O. HADJADJ-AOUL 'Maître de conférences' d'avoir bien voulu juger mon travail.

Dédicaces :

*Je dédie ce travail à :*

*Mon père « The Best Dad of The World »,*

*Ma mère “La plus douce Mère au Monde”,*

*Mes Frères, qui me sont très chers,*

*M<sup>r</sup> A. Hocini et M<sup>r</sup> D. Teskouk,*

*A mes amies « sœurs » : Meriem Yahiaoui, Lamia Bensari et Mounia Abdelli.*

*Sarah.*

## Sommaire :

Introduction 1

## Partie théorique :

I) Caractérisation des fractions pouvant servir de bases à la formulation de gasoil	2
II) Caractéristiques physico-chimiques du gasoil	4
II-1) Masse volumique, Volatilité, Viscosité	4
II-1-a) Masse volumique	5
II-1-b) Volatilité	5
II-1-c) Viscosité	5
II-2) Caractéristiques à froid	6
II-2-a) Point de trouble	6
II-2-b) Point d'écoulement	6
II-2-c) Température limite de filtrabilité	8
II-3) Propriétés liées au stockage et à la distribution du gasoil	8
II-3-a) Le point éclair	8
II-3-b) La stabilité du gasoil	8
II-4) Auto-inflammation et indice de cétane	9
II-5) La teneur en soufre	9
III) Utilisations du gas-oil	10
III-1) Gas-oil combustible	10
III-2) Gas-oil entrant dans la composition des fluides de forage à l'huile	11
III-2-a) fluides de forage	11
III-2-b) Rôle des fluides de forage	11
III-2-c) Composition des fluides de forage	12
III-2-c-1) Les fluides à base d'eau	12
III-2-c-2) Les fluides à l'air, à la mousse	12
III-2-c-3) Les fluides à base d'huile	14
IV) Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)	14
<u>Partie expérimentale :</u>	
Préambule	16
1) Caractérisation physico-chimique du gasoil	16
1-1) La couleur	16
1-2) Densité	16
1-3) L'indice de réfraction	17
1-4) La distillation ASTM	17
1-5) Les viscosités	18
1-6) Le point de trouble	19
1-7) Le point d'écoulement	19
1-8) La Température Limite de Filtrabilité TLF	19
1-9) Le point d'éclair	19
1-10) L'indice d'acide	20
1-11) Le carbone Conradson (sur le résidu de distillation 10% volume)	20
1-12) La teneur en soufre	20

1-13) Le point d'aniline	20
1-14) Le Diesel Index (DI) et l'Indice de Cétane	20
1-15) Le facteur de caractérisation de Watson $K_{uop}$	21
1-16) La masse moléculaire M	21
1-17) Le pouvoir calorifique supérieur	21
1-18) Analyse S.A.R.A. (Saturés, Aromatiques, Résines, Asphalthènes)	22
1-19) L'analyse U.V visible	23
1-20) La méthode n.d.PA	23
1-21) La méthode n.d. M à 20°C	23
2) La distillation T.B.P (True Boiling Point) du gasoil	24
3) Caractérisation physico-chimique des coupes obtenues par distillation TBP	28
3-1) Teneur en soufre, point d'aniline et viscosité	28
3-2) Analyses CPG/C, UV visible et SARA ; Méthodes n.d.PA et n.d.M	30
A- Coupes Légères	30
B- Coupes moyennes	32
C- Coupes lourdes	34
4) Formulation de boue de forage à base du gasoil étudié	38
Conclusion	40
Annexes	
Annexe de spécifications de gasoil	
Bibliographie	



### **Introduction :**

Le gasoil, produit pétrolier communément utilisé comme carburant diesel ou comme combustible, est classiquement issu de la distillation atmosphérique du pétrole brut. Il est progressivement devenu, au même titre que l'essence, un produit « formulé », à partir de plusieurs bases issues de différentes unités : craquage catalytique, hydrocraquage, ..., au fur et à mesure de l'évolution des schémas de raffinage.

Dans le présent travail, nous nous proposons d'étudier un gasoil de Hassi Messaoud en vue de son utilisation dans la formulation d'une boue de forage, sachant qu'une boue à l'huile présente des caractéristiques intéressantes pour les foreurs.

Pour ce faire, une étude détaillée des caractéristiques physico-chimiques du gasoil est menée avec une insistance particulière sur la composition chimique en regroupant plusieurs méthodes expérimentales : la chromatographie en phase gazeuse, l'ultraviolet visible, ... et empiriques : n.d.M et n.d.PA .

L'accent est mis sur la composition globale et la teneur en hydrocarbures aromatiques dont on souhaite minimiser la présence, vu les inconvénients que présentent ces molécules pour l'environnement en général et pour certains équipements de forage en particulier.

Dans la dernière partie de ce travail, une boue de forage a été formulée à base du gasoil étudié.

### D)Caractérisation des fractions pouvant servir de bases à la formulation de gasoil :

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

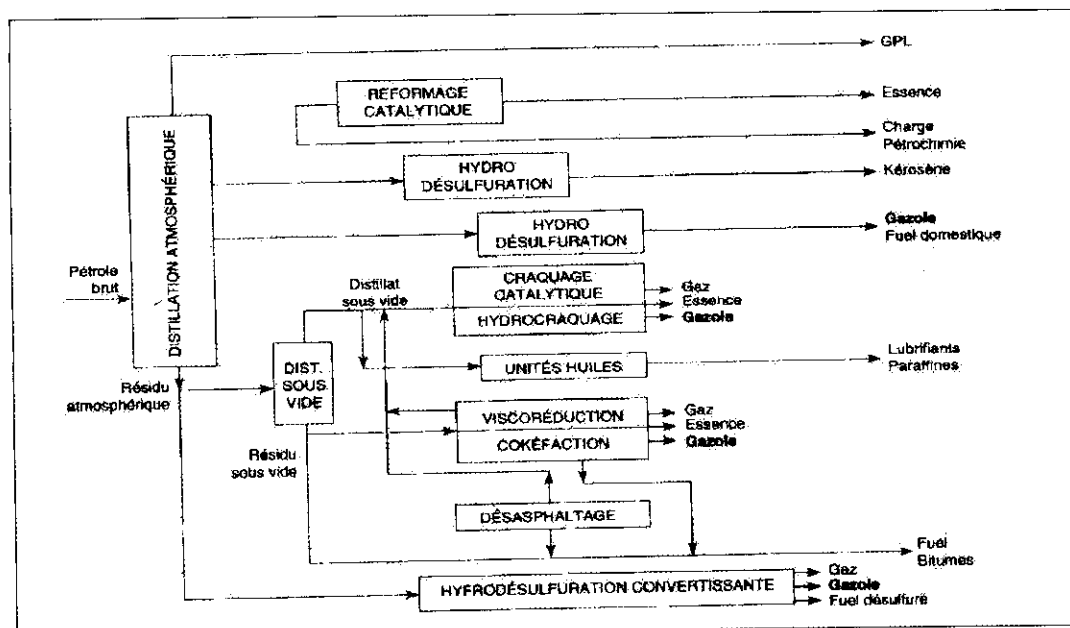
Aujourd'hui, la situation s'est profondément modifiée avec le développement des opérations de **conversion des produits lourds** qui produisent toutes des coupes moyennes. Celles-ci sont intégrées dans le pool gasoil , mais doivent subir préalablement des hydrodésulfurations et des hydrotraitements [1].

Les propriétés qui intéressent en tout premier le raffineur sont :

- Le comportement à basse température
- L'indice de cétane
- La teneur en soufre

On notera que la composition et les propriétés des gasoils de conversion seront très tributaires de l'alimentation et des conditions de fonctionnement de l'unité.

La **figure 1** montre un schéma de l'implantation des différents procédés conduisant à l'obtention de coupes gasoils [1].



**Figure1** :Implantation des procédés de raffinage intervenant dans la formulation du gasoil [1].

Le tableau 1 montre quelques caractéristiques physico-chimiques des principaux effluents de raffineries susceptibles d'intervenir dans la constitution du pool gasoil. le rendement massique(c'est-à-dire la quantité de produit obtenue par rapport à la charge) correspondant à chaque base est également indiqué [1].



**Tableau 1** : Exemples de bases utilisées pour la formulation du gasoil.

Caractéristiques	Charges									
	Brut paraffinique			Brut naphtéinique		Distillats sous vide		Résidus sous vide		Résidu atmosphérique désasphalté
	Distillation atmosphérique			Distillation atmosphérique		FCC	hydro-craquage	Visco-réduction	Coké-faction	hydrocraquage
Rendement (%masse)	30,3	32,8	36,7	29,2	47,2	10-15	30-40	5-15	35	20
Masse volumique à 15°C (kg /dm <sup>3</sup> )	0,835	0,825	0,843	0,827	0,856	0,930	0,814	0,845	0,900	0,807
Distillation (°C)										
PI	170	180	170	180	170	170	220	170	170	260
PF	370	375	400	350	370	370	370	370	370	380
Point de trouble (°C)	-5	-2	+1	-10	-20	-5	-17	-4	-8	-13
Point d'écoulement*(°C)	-12	-9	-6	-18	-33	-14	-20	-18	-20	-18
Indice de cétane	50	51	54	54	43	24	64	40	28	70
Teneur en soufre (% masse)	0,12	0,04	0,83	0,80	0,09	2,8	0,001	2,33	2,1	0,0005

(Source : Elf, Total) [1].

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

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

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

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

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

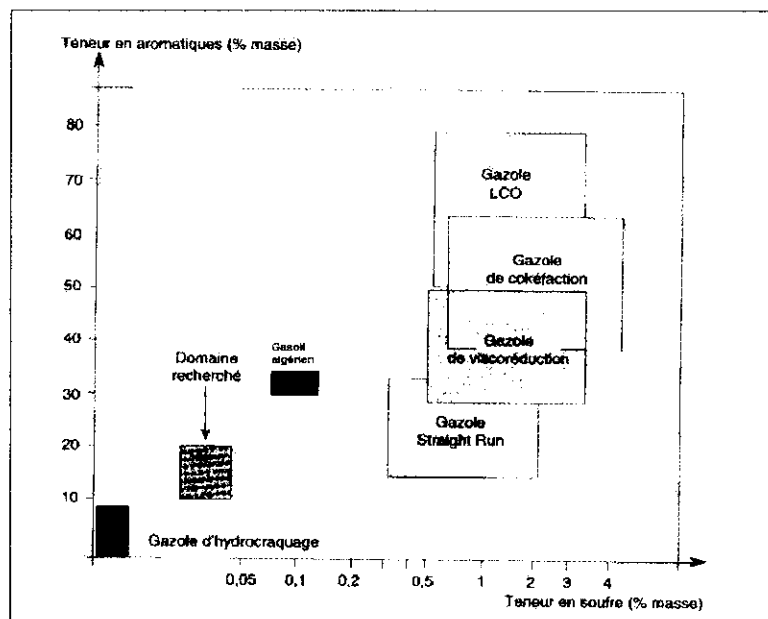
L'hydrocraquage fournit une coupe gasoil de très bonne qualité, en ce qui concerne à la fois l'indice de cétane, le comportement à froid, la stabilité et la teneur en soufre. Cependant, ce type de base n'est disponible qu'en quantités limitées, car le procédé reste encore peu développé, en raison essentiellement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

Enfin, d'autres procédés nouveaux peuvent fournir des bases utilisables pour le pool gasoil. L'oligomérisation des oléfines légères, suivie d'une hydrogénation, fournit des produits d'indice de cétane compris entre 40 et 50, sans soufre ni aromatiques. Quant à la synthèse Fischer-Tropch, elle conduit, après hydroisomérisation, à des composés totalement paraffiniques d'indice de cétane très élevé (65 à 75), avec de bonnes caractéristiques à froid lorsque le rapport iso/n-paraffines est optimisé [2].

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

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

Les procédés d'hydrotraitement offrent une large gamme de solutions permettant d'améliorer la qualité des gasoils, quelles que soient leur origine et leurs propriétés [3].



**Figure 2 :** Situation de quelques coupes moyennes en matière de teneurs en soufre et aromatiques (exemple : gasoil algérien)

Notons que les écarts entre les teneurs en soufre et en aromatiques du gasoil algérien avec les valeurs de ces dernières du domaine recherché sont importants. D'où la nécessité d'une déaromatation et d'une désulfuration du gasoil.

## **II) Caractéristiques physico-chimiques du gasoil :**

Par ordre d'importance, les qualités suivantes sont requises pour le gasoil : propreté (**Carbone Conradson, sédiments, eau, soufre**) ; combustion (**indice de cétane**) ; fluidité (**viscosité et point de congélation**) et volatilité (**distillation, point d'éclair**) [4].

### **II-1) Masse volumique, Volatilité, Viscosité :**

L'établissement des spécifications consiste à rechercher, pour chacune de ces propriétés physiques, le domaine de variation acceptable, à l'intérieur duquel il est relativement aisé d'optimiser la combustion sur moteur diesel [1].

### II-1-a) Masse volumique :

Un gasoil routier distribué en Europe doit présenter une masse volumique comprise entre 0,820 et 0,860 kg/dm<sup>3</sup> (norme EN 590) ; aux Etats-Unis, il n'existe pas de spécifications officielles relatives à la masse volumique.

La plage de variation de la masse volumique des gasoils s'étend dans l'ensemble du monde, entre 0,811 et 0,857 kg/dm<sup>3</sup>.

Les paramètres agissant sur la masse volumique sont essentiellement les caractéristiques du pétrole brut d'origine, la largeur de la coupe choisie pour la fraction gasoil et la concentration des composants issus du craquage catalytique [1].

Notons que la densité n'est pas un élément déterminant ; elle conditionne uniquement le pouvoir calorifique au litre [4].

### II-1-b) Volatilité :

Elle est exprimée par deux caractéristiques : **la courbe de distillation** et le **point éclair**.

Le **point éclair** constitue un critère de sécurité lors des opérations de stockage et de distribution. Cette caractéristique sera donc examinée dans le paragraphe relatif aux propriétés du gasoil liées à sa mise en œuvre.

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

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

Notons que le point initial et le point final ne font pas l'objet de spécifications, car leur détermination n'est généralement pas très précise. Ainsi, la fraction distillée doit être :

- Inférieure à 65% pour une température de 250°C ;
- Supérieure à 85% pour une température de 350°C ;
- Supérieure à 95% pour une température de 370°C.

Un allègement du gasoil par incorporation de fractions légères du type naphta ou kérosène, ne présente pas d'inconvénient direct en matière de performance du moteur. Cette technique est parfois utilisée pour améliorer les caractéristiques à froid [1].

L'influence du point final de distillation ou de la température de distillation à 95% (T95) n'est pas démontrée d'une manière claire. On observe cependant une tendance à réduire le point final et le point 95% de distillation afin d'améliorer la viscosité et les propriétés de tenue au froid [3].

### II-1-c) Viscosité :

La viscosité conditionne l'écoulement et la finesse de la pulvérisation dont dépendra la qualité de la combustion [4]. Pendant très longtemps, les spécifications officielles n'ont fixé qu'une viscosité cinématique maximale (9,5mm<sup>2</sup>/s) à la température de 20°C. Désormais, la norme européenne EN 590, ainsi que la spécification américaine ASTM D975-94, définissent une plage de viscosité possible, non plus à 20°C, mais à 40°C (ce qui semble plus représentatif du fonctionnement d'une pompe d'injection). En Europe, la viscosité du gasoil à 40°C doit donc être comprise entre 2,0 et 4,5mm<sup>2</sup>/s ; aux Etats-Unis, la plage admise s'étend de 1,3 à 2,4mm<sup>2</sup>/s pour les gasoils alimentant les voitures de tourisme et de 1,9 à 4,1mm<sup>2</sup>/s pour les autres [1].

## II-2)Caractéristiques à froid :

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

La composition d'un gasoil dépend du pétrole brut d'origine et du mode de formulation , mais il contient généralement un spectre très étendu - de  $C_{10}$  à  $C_{35}$ - d'**hydrocarbures paraffiniques**, principalement linéaires qui restent difficilement en solution à des températures inférieures à  $0^{\circ}\text{C}$  [1] .

La figure 3 montre les hydrocarbures entrant dans la composition du gasoil.

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

Plusieurs procédures normalisées sont utilisées pour apprécier le comportement à froid du gasoil. Elle conduisent à définir respectivement le point de trouble, le point d'écoulement et la température limite de filtrabilité [1].

### II-2-a) Point de trouble :

Le Point de Trouble est désigné parfois par les sigles PT ou CP (Cloud Point en anglais). A travers le monde, le point de trouble varie généralement de  $0$  à  $-15^{\circ}\text{C}$  dans les pays tempérés ; il s'élève à  $14^{\circ}\text{C}$ , dans certains pays chauds (Brésil), et descend jusqu'à  $-40^{\circ}\text{C}$ , en Scandinavie, par exemple ( Paramins, 1994) [1].

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

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

Ce phénomène s'accompagne d'un faible dégagement de chaleur qui peut être mis à profit dans une technique particulière non normalisée : **l'analyse calorifique différentielle** ou ACD. Celle-ci permet de détecter et d'étudier avec une grande précision les processus de cristallisation des paraffines dans les gasoil . Notons, néanmoins, que la température de cristallisation commençante est souvent inférieure à la température du point de trouble [1].

### II-2-b)Point d'écoulement :

Le **Point d'Écoulement**, appelé encore PE, ou PP (Pour Point en anglais) est la température la plus basse à laquelle le gasoil est encore susceptible de couler. Il varie selon les pays de  $+4^{\circ}\text{C}$  (Inde) à  $-39^{\circ}\text{C}$  (Suède). Il se situe cependant, la plupart du temps, entre  $-18$  et  $-30^{\circ}\text{C}$  (Paramins, 1994) [1].

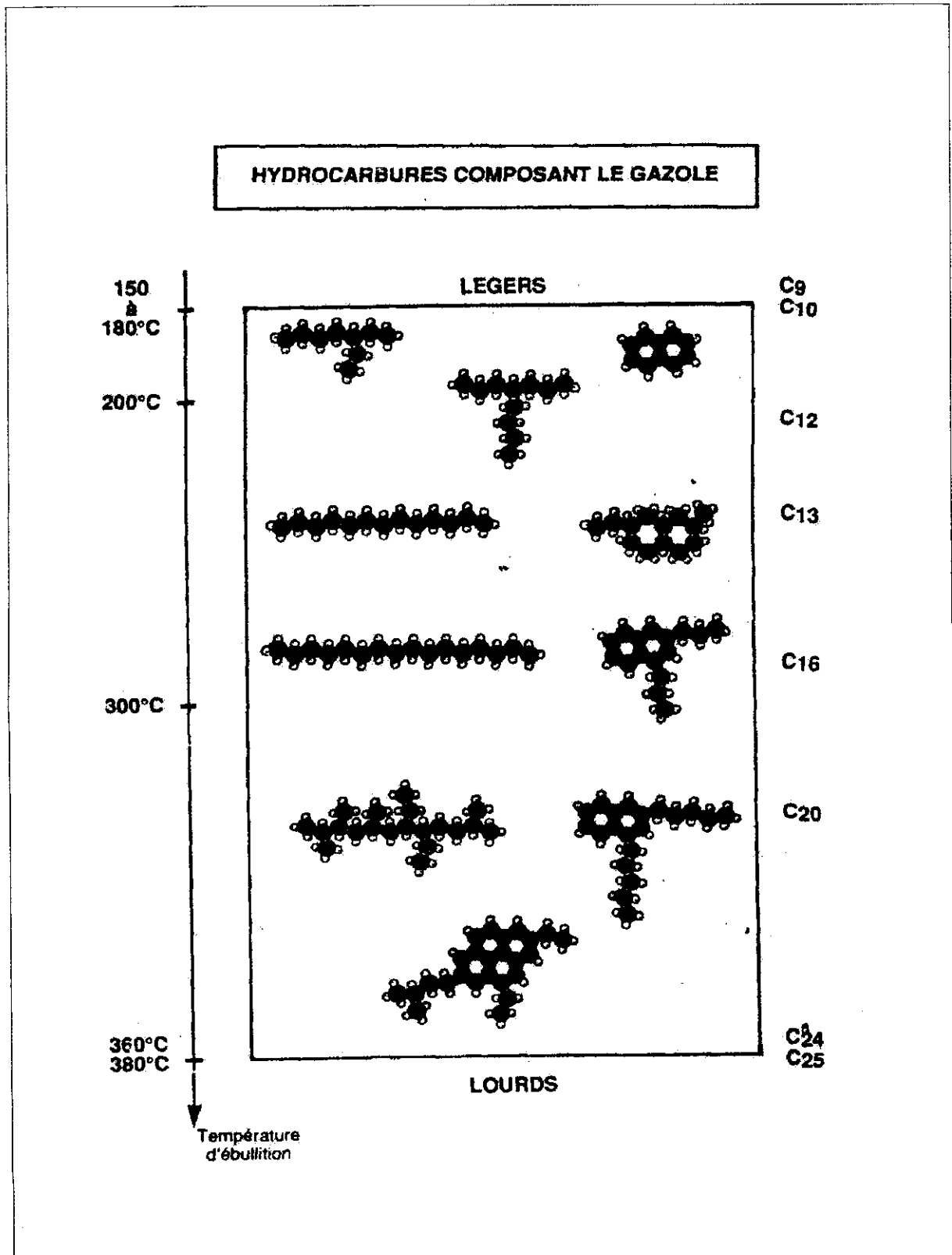


Figure 3 :Hydrocarbures composant le gazoil [5].

### II-2-c) Température limite de filtrabilité :

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

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

Sa plage de variation est relativement étendue : en Europe, elle se situe, en hiver, entre -10 et -30°C. Notons que les TLF les plus basses d'Europe sont observées en Allemagne et dans les pays scandinaves (Octel, 1994) [1].

### II-3) Propriétés liées au stockage et à la distribution du gasoil :

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

#### II-3-a) Le point éclair :

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

Le point éclair d'un produit pétrolier liquide est la température minimale à laquelle il faut le porter pour que les vapeurs émises brûlent spontanément en présence d'une flamme. Pour le gasoil, la détermination s'effectue en vase clos, d'après un protocole bien défini. Le résultat est fourni en association avec le nom de la procédure choisie, car il en dépend fortement.

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

Le point éclair dépend étroitement du point initial de distillation. On cite fréquemment à ce sujet une relation empirique :

$$PCE = PI - 100$$

Où le Point Eclair Calculé (PEC) et le Point Initial (PI) sont exprimés en °C [1].

#### II-3-b) La stabilité du gasoil :

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

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

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

Les **gommages** proviennent de réactions d'oxydation et de polymérisation ; elles se développent lentement, en quelques semaines ou même plusieurs mois. Les précurseurs de formations de gommages sont principalement les **mono** et **dioléfinés** présentes à l'état de trace dans le gasoil. Elles affectent surtout la stabilité en début de stockage. Les structures aromatiques complexes peuvent générer des gommages, mais seulement dans des conditions plus sévères de durée et de température [1].

#### **II-4) Auto-inflammation et indice de cétane :**

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

Pour assurer un bon fonctionnement du moteur, le carburant doit posséder une forte propension à l'auto-inflammation. Cette caractéristique est mesurée par l'indice de Cétane. On remarquera qu'un indice de cétane élevé traduit une bonne propension à l'auto-inflammation alors qu'un bon indice d'octane reflète une bonne résistance à l'auto-inflammation.

Ainsi un bon gasoil, doit de préférence, être constitué de molécules de type paraffines linéaires et contenir des quantités limitées d'aromatiques [6].

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

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

Il existe une relation entre l'indice de cétane et la composition chimique du gasoil, en effet, il suffit de déterminer son point d'aniline, et sa densité API, et de calculer son Diesel Index défini par la formule suivante :

$$\text{Diesel Index} = (\text{Densité } ^\circ\text{API} * \text{Point d'aniline } ^\circ\text{F}) / 100$$

Par la courbe expérimentale de correspondance entre l'indice de cétane et l'indice Diesel (Voir annexe 14), on détermine l'indice de cétane.

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

Une élévation de la spécification est néanmoins possible. Un tel relèvement permettrait indirectement de réduire certaines émissions polluantes du gasoil moteur [6].

#### **II-5) La teneur en soufre :**

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

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

Cette forte diminution est justifiée par la volonté de réduire les émissions de SO<sub>2</sub>, mais également les émissions de sulfates (qui constituent une fraction des particules émises par la combustion des moteurs diesel) et surtout par la nécessité d'équiper les moteurs diesel d'un pot catalytique pour diminuer les émissions de monoxydes de carbone (CO) et d'hydrocarbures imbrûlés.

La réduction de la teneur en soufre est également coûteuse. Le passage en Europe au gasoil de 0.05% maximum de soufre a entraîné un remodelage de la plupart des unités d'hydrodésulfuration de gasoil [6].

#### **\*Evolution possible des spécifications :**

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

- Forte réduction de la teneur en soufre
- Réduction de la teneur en hydrocarbures lourds dits polyaromatiques
- Augmentation de l'indice de cétane [6].

Le tableau 3 indique l'évolution prévisible des fourchettes de spécifications pour le gasoil [2].

**Tableau 3** : Spécification du gasoil et futures contraintes pour l'Europe

	Situation en 1991	Evolution prévisible 2000-2020
<b>Soufre (%masse)</b>	0,2-0,5	0,05
<b>Nombre de cétane</b>	45-50	50-53
<b>Aromatiques (%volume)</b>	25-35	10-20

### **III)Utilisations du gasoil :**

Le gas-oil peut être utilisé comme combustible ou comme composant entrant dans la formulation des fluides de forage à l'huile (dans les boues à l'huile).

#### **III-1) Gasoil combustible:**

Sous l'appellation **gas-oil moteur**, il faut entendre un combustible susceptible d'être utilisé dans un moteur Diesel rapide tels que ceux dont sont équipés certaines voitures ainsi que les camions et les cars [4].

Nous faisons une distinction entre gasoil et gasoil moteur

Nous appelons gasoil un produit de distillation directe, intermédiaire entre le kérosène et le résidu atmosphérique (produit le plus lourd de la distillation atmosphérique).

Deux produits, de caractéristiques similaires, sont obtenus à partir du gasoil de distillation et des bases semblables fabriquées dans les unités de conversion. Il s'agit du gasoil moteur (diesel oil) et du fuel domestique (heating oil –gasoil de chauffage) [6].

Le gasoil routier est distribué pour alimenter des moteurs diesel équipant certaines voitures particulières et la grande majorité des véhicules utilitaires.

Des produits peu différents du gasoil sont également consommés dans des moteurs diesel proches de ceux destinés à la traction automobile. Il s'agit par exemple, des moteurs installés



sur les bateaux de pêche, les engins de travaux publics, les tracteurs agricoles... Les critères de qualité du gasoil sont valables, à quelques nuances près, pour ces carburants particuliers. Il existe enfin une catégorie de moteurs diesel, de grande taille et de forte puissance, servant à la traction ferroviaire, à la propulsion de gros navires ou à la production d'électricité. Ces machines s'alimentent préférentiellement en carburant plus lourds et moins élaborés que le gasoil [1].

### **III-2) Gasoil entrant dans la composition des fluides de forage à l'huile:**

#### **III-2-a) fluides de forage :**

Les fluides de forage (Nguyeb, J.P, 1993) [7] ont un rôle très important pour assurer le succès technique et économique d'une opération de forage d'un puits pétrolier. Le fluide, préparé dans des bacs à boues, est injecté à l'intérieur des tiges jusqu'à l'outil d'où il remonte dans l'annulaire, chargé des déblais formés au front de taille (figure 4) A la sortie du puits, il subit différents traitements ( tamisage, dilution, ajout de produit) de façon à éliminer les déblais transportés et à réajuster ses caractéristiques physico-chimiques à leurs initiales. Il est ensuite réinjecté [7].

#### **III-2-b) Rôle des fluides de forage [7]:**

Les fonctions des fluides de forage sont les suivantes :

##### ***La remontée des déblais :***

Pour éviter les problèmes de coincement du train de tige et de bourrage des outils qui retardent la progression du forage, le fluide remontant dans l'espace annulaire doit emporter les déblais de la formation forée du front de taille jusqu'à la surface. L'efficacité de ce transport dépend de la vitesse du fluide et de ces propriétés rhéologiques.

##### ***Le maintien des déblais en suspension :***

Lors d'un arrêt du forage, par exemple lors de l'addition d'une tige ou du remplacement de l'outil, il faut empêcher la sédimentation des déblais pour permettre le redémarrage sans coincement. C'est par la nature du fluide, qui se gélifie au repos, que l'on pourra empêcher cette sédimentation.

##### ***Le refroidissement de l'outil et la diminution des frottements de la garniture de forage :***

Le fluide de forage joue le rôle de lubrifiant et de liquide de refroidissement.

##### ***Le maintien des parois du trou foré :***

La filtration dans les formations perméables de la phase liquide de la boue de forage, dépose un film de particules colloïdales sur les parois du trou . Ce film est appelé **cake**. Ce cake est consolidé par des produits spécifiques dits réducteurs de filtrat et isole les formations perméables du trou foré, et permet des hauteurs de découvert plus importantes en limitant la déstabilisation des terrains..

##### ***La prévention des venues :***

Le fluide de forage doit exercer une pression au droit des formations qui contiennent un fluide (huile, eau, gaz) afin d'équilibrer la pression de gisement.

Cette pression hydrostatique est directement reliée à la masse volumique  $\rho$ . La masse volumique doit être suffisante pour empêcher le gisement de produire et pas trop forte afin de ne pas risquer d'envahir et d'endommager la formation.

#### ***La transmission de la puissance au moteur de fond***

Dans certains cas (forage dévié, forage à l'outil diamant...), on utilise un moteur de fond mû par le débit de la boue injectée dans le train.

#### ***La remontée des informations géologiques***

Afin de recueillir des informations géologiques sur les formations traversées, les déblais sont analysés en surface. L'évolution physico-chimique du fluide (température pH, taux du chlore...) fait aussi partie des mesures instantanées qui renseignent le foreur sur le déroulement du forage.

#### ***III-2-c) Composition des fluides de forage :***

Les fluides de forage sont des fluides complexes qui peuvent être classés en trois grands types de boues selon leur constitution de base. On y trouve les fluides à base d'eau, d'air ou d'huile [7].

##### ***III-2-c-1) Les fluides à base d'eau :***

Il sont pour la plupart constitués par des suspensions d'argile (bentonite...), des solides inertes (carbonates...) dont les caractéristiques rhéologiques sont ajustées par l'addition de polymères viscosifiants (xanthane).

Des réducteurs de filtrat entrent également dans la composition ( carboxymethylcellulose, polymères synthétiques...) (Strickland, 1994) [8].

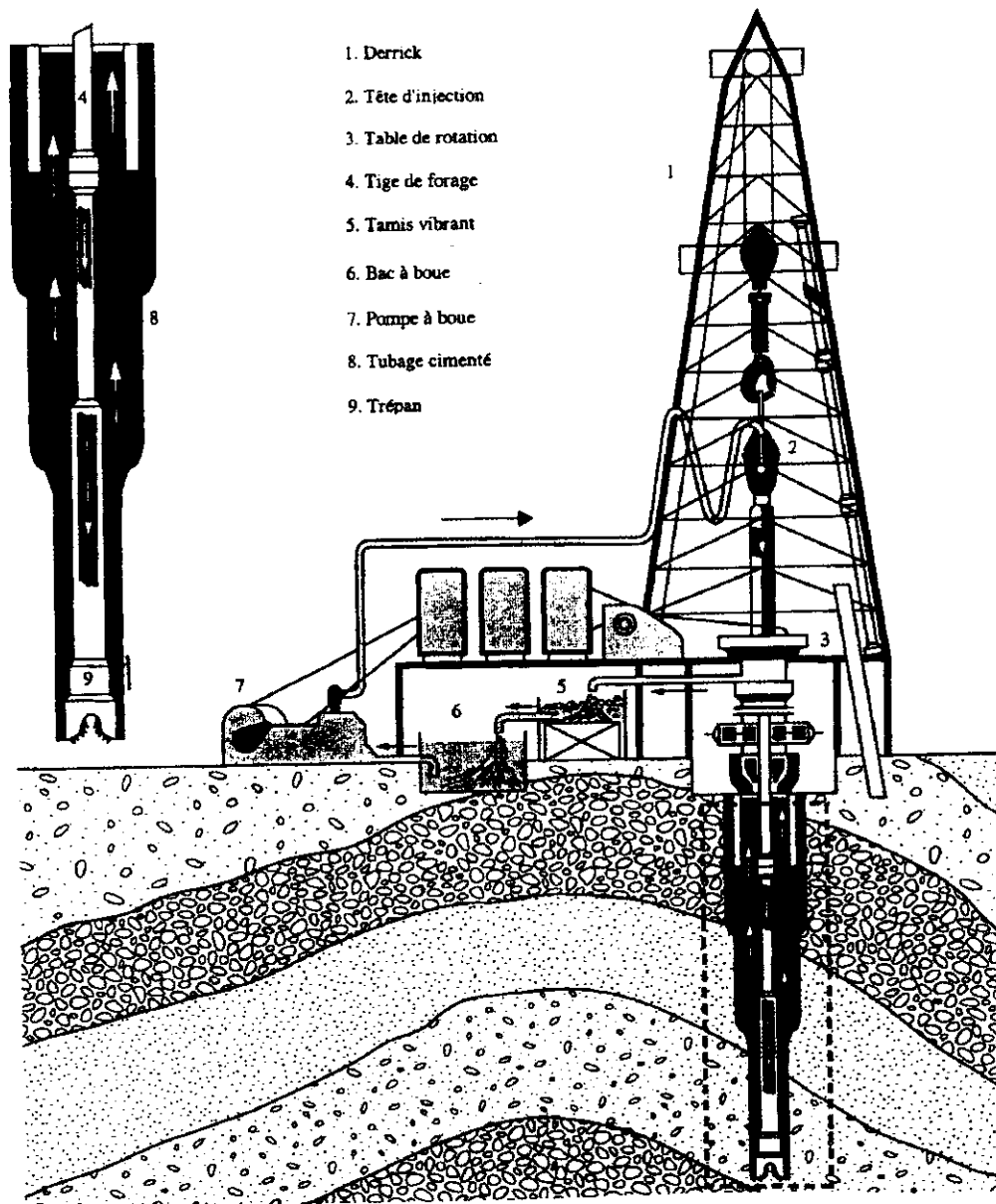
Ces fluides sont moins chers et moins polluants que les fluides à base d'huile mais ils ont l'inconvénient de ne pas résister aux températures supérieures à 140°C, par dégradation des polymères qui les composent. Des électrolytes sont également additionnés.

Leur nature et leur concentration sont choisies en fonction des caractéristiques de la formation (**activité de l'eau des formations argileuses, dissolution des formations salines**) [8].

##### ***III-2-c-2) Les fluides à l'air, à la mousse :***

De l'air comprimé est injecté dans le puits et assure toutes les fonctions nécessaires au forage. La différence est la très faible pression hydrostatique en fond de puits pour améliorer les performances des fluides à l'air. On peut injecter de la mousse résultant du mélange air, eau, agent moussant.

L'inconvénient majeur de ces mousses est qu'elles sont stables et donc difficiles à traiter en surface en continu [7].



**Figure 4 : Sonde de forage Rotary (Source : 'le pétrole : prospection et production', Esso Standard SAF, Département Formation) [7].**

*III-2-c-3) Les fluides à base d'huile :*

Les fluides à base d'huile sont des émulsions inverses dont la phase continue est une huile de base (60 à 90% en volume) et la phase dispersée de l'eau [7]. (dans cette étude, l'huile de base est le gasoil)

Différents constituants sont ajoutés tels que des agents viscosifiants (**argiles oléophiles ou polymères organosolubles**), des additifs pour contrôler la filtration, des agents émulsionnants (**systèmes de tensioactifs**), des alourdissants... [7]. (voir figure 5)

Ces fluides ont une bonne stabilité thermique, sont insensibles aux contaminants habituels (NaCl, argile), de faible réactivité vis-à-vis des argiles, mais restent chers et polluants.

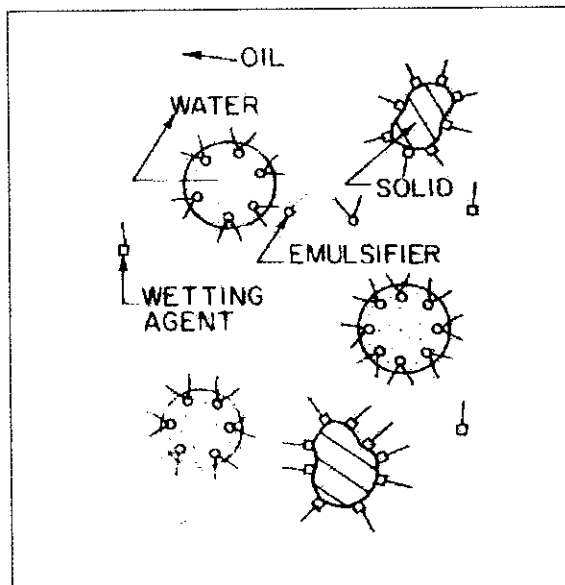


Figure 5 : schéma d'une boue à l'huile[9]

On tend aujourd'hui à remplacer ces fluides par des fluides à base d'huile non toxiques comme les huiles végétales ou les huiles désaromatisées, ou par des fluides à base d'eau [7]. En effet, les gasoils entrant dans la composition des fluides de forage (boue à l'huile) contiennent des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques « HAP » qui posent des problèmes d'environnement. Les HAP seront définis dans le paragraphe suivant .

#### **IV) Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) :**

Les HAP sont constitués d'au moins deux cycles aromatiques fusionnés. Au sens strict, ils ne contiennent que des atomes de carbone et d'hydrogène. Cependant, certains composés aromatiques contenant du soufre, de l'azote ou de l'oxygène leur ont parfois associés.

Les structures des 16 HAP retenus comme polluants prioritaires par l'American Environmental Protection Agency (EPA) sont représentés dans la figure 6.

Ces HAP appartiennent à une liste de 129 polluants d'origine et de nature variées, pris en compte notamment pour la fréquence de leur présence dans les eaux (Keith et Teillard 1979).

Ces HAP sont constitués de cycles aromatiques accolés en nombre croissant allant de deux cycles (naphtalènes) jusqu'à six cycles (benzo(ghi)pérylène), l'agencement des cycles pouvant être linéaire (anthracène), angulaire (fluoranthène) ou groupé (pyrène). Parmi ces HAP, on distingue parfois ceux à bas poids moléculaire (deux et trois cycles) de ceux à haut poids moléculaire (quatre cycles et plus) [10].

Les HAP sont des contaminants produits par la combustion de la matière organique. Ce sont des composés à base de carbone et d'hydrogène qui comprennent un ou plusieurs anneaux de benzène. Il y a plusieurs dizaines de HAP, dont la toxicité est très variable: certains sont faiblement toxiques, alors que d'autres, comme le très connu benzo (a) pyrène, sont des cancérigènes reconnus depuis plusieurs années.

Les HAP sont dispersés d'abord dans l'atmosphère. Ils peuvent cependant se retrouver dans l'eau et dans le sol. Ils peuvent être absorbés par les poumons et l'intestin ou encore demeurer au niveau de la peau. Plus d'une dizaine de molécules de HAP sont reconnues comme cancérigènes chez les animaux. C'est pourquoi plusieurs de ces substances sont considérées comme potentiellement cancérigènes chez l'humain. On doit donc, autant que c'est possible, diminuer l'exposition à ces cancérigènes de façon à ce que le risque soit acceptable [11].

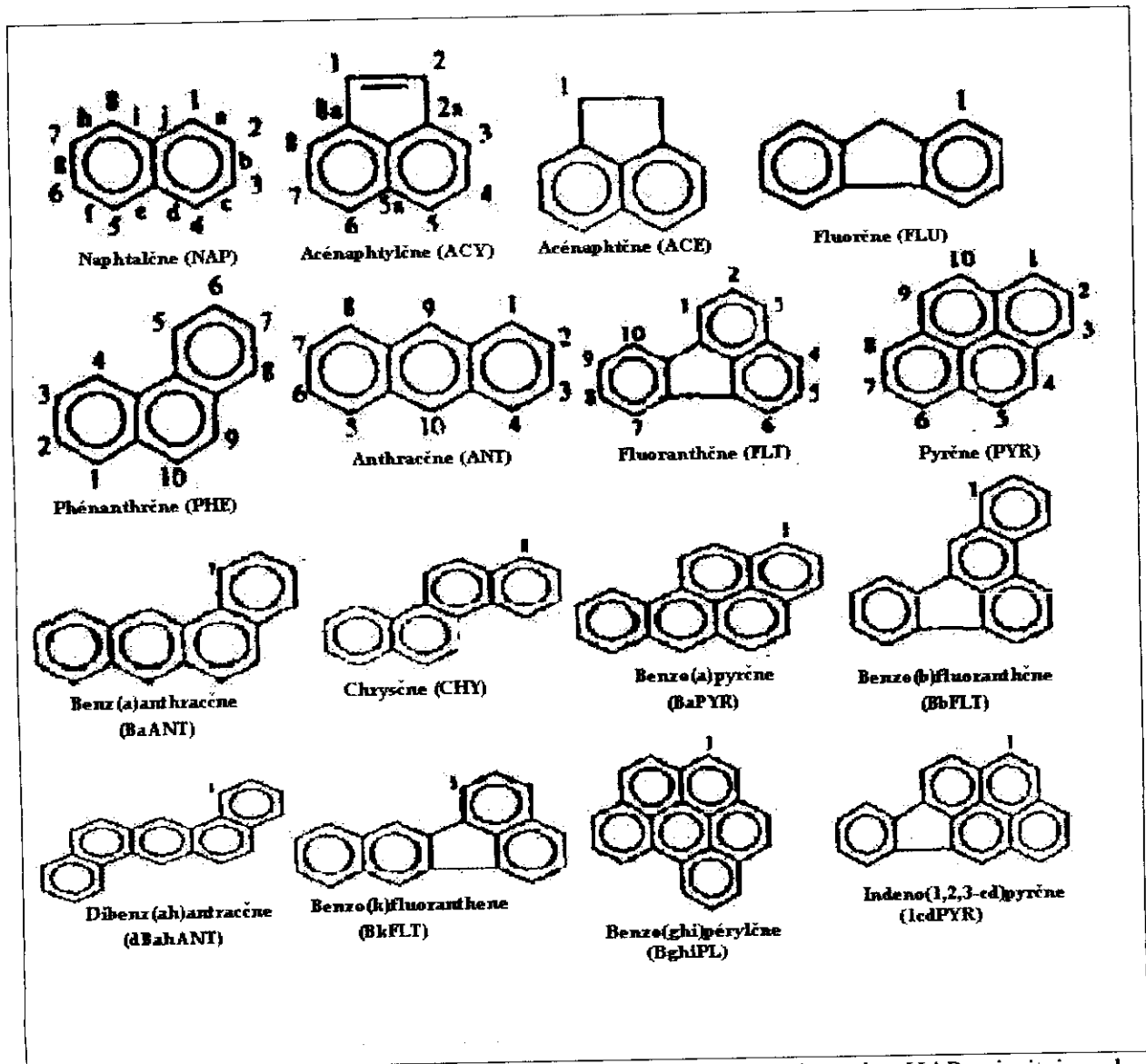


Figure 6 : Structures et nomenclature des HAP. Illustrées pour les seize HAP prioritaires de la liste EPA [10].

### **Préambule :**

Dans cette étude, nous avons utilisé le gasoil issu de la distillation atmosphérique du brut de Hassi Messaoud.

Ce gasoil est employé pour la formulation des boues de forage dans la région.

Notre travail comporte quatre parties principales :

1. Caractérisation physico-chimique du gasoil.
2. Fractionnement de gasoil par distillation TBP.
3. Caractérisation physico-chimiques des coupes obtenues par distillation TBP.
4. Formulation de boue de forage à base du gasoil étudié.

### **1)Caractérisation physico-chimique du gasoil :**

Cette partie comporte :

- les essais normalisés effectués sur du gasoil, les résultats obtenus seront comparés avec les spécifications (voir annexe de spécifications du gasoil).
- Des calculs et des lectures sur des abaques pour la détermination de quelques propriétés physiques (la masse moléculaire par exemple) ainsi que la composition en carbones paraffinique, naphthénique et aromatique (Méthode n.d.PA. et n.d.M)
- Une analyse chromatographique S.A.R.A et une analyse de spectroscopie UV visible .

#### **1-1)La couleur:**

La détermination s'effectue selon la technique colorimétrique classique (normes NF T60-104 et ASTM D 1500) à l'aide d'un colorimètre (annexe 1).

*Pour le gasoil étudié, le niveau est de : 1,5.*

En effet, le niveau ne doit pas être supérieur à 5 (teinte brun orangé), le niveau le plus souvent visé pour les produits commerciaux est de 1 à 2 (jaune paille), de plus, l'évolution de la couleur du gasoil vers une teinte plus foncée traduit très souvent une détérioration chimique du produit.

Pour le gasoil, la couleur est un critère de la qualité du fractionnement, en effet, il ne doit pas être pollué par des traces de produits asphaltiques noirs [4].

#### **1-2)Densité (annexe2):**

La densité est mesurée à l'aide d'un densimètre électronique (DMA 48 density meter) à la température de 20°C selon la norme ASTM D 4052. Elle est ensuite corrigée à 15 °C ( $d_{4}^{15}$ ).

La terminologie anglo-saxonne utilise la Specific Gravity Sp. Gr. Qui est définie pour deux températures standards identiques, soit 60°F : (Sp. Gr. 60/60°F), et a pour expression [12] :

$$\text{Sp. Gr. } 60^{\circ}\text{F}/60^{\circ}\text{F} = d_{4}^{15} / 0.99904$$

Un autre concept est utilisé également pour mesurer la densité, le degré API, défini par l'American Petroleum Institute, comme étant une fonction hyperbolique de la Specific Gravity 60°F/60°F [12].

$$\text{API} = 141,5 / (\text{Sp. Gr. } 60^{\circ}\text{F}/60^{\circ}\text{F}) - 131,5.$$

Les résultats de densité obtenus sont résumés dans le tableau 1

**Tableau n°1 : densité du gasoil**

densité à 20°C	0,8290
densité à 15°C, $d_{4}^{15}$	0,8324
Sp.Gr. 60°F/60°F	0,8332
° API	38.3

### **1-3) L'indice de réfraction:**

L'indice de réfraction  $n^{20}$  est déterminé selon la norme ASTM 1218 en utilisant le réfractomètre d'ABBE (annexe3).

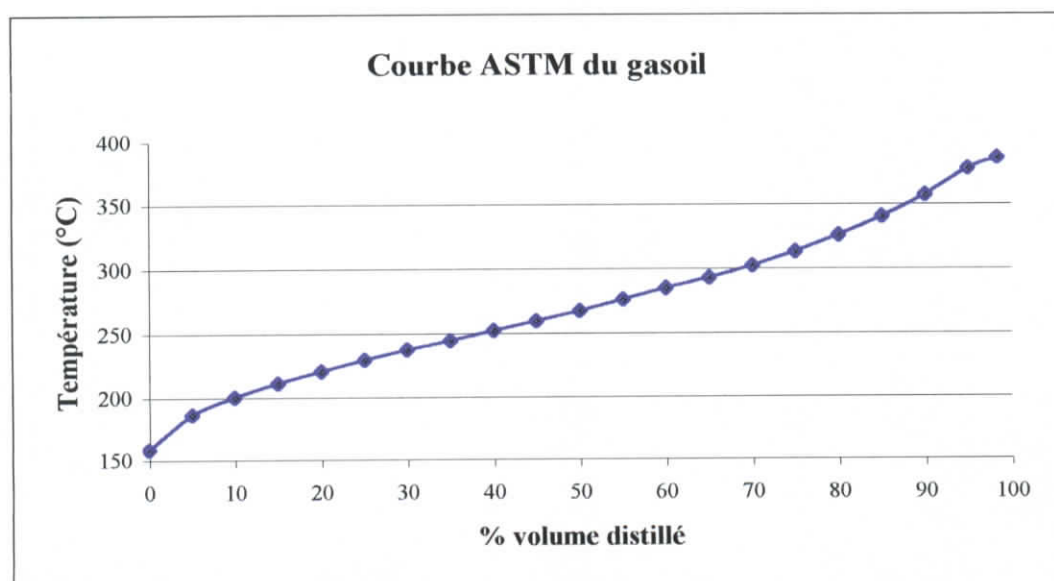
Il est d'autant plus petit que la teneur relative en hydrogène de l'hydrocarbure est plus élevée.

Les arènes possèdent des indices de réfraction élevés, les alcanes possèdent des indices de réfraction faibles, exemples : le benzène :  $n^{20}=1,5011$  ; Cyclohexane :  $n^{20}=1,4262$  ; l'hexane :  $n^{20}=1,3749$  .

*La valeur de l'indice de réfraction de la coupe Gasoil est de 1,4681 à 20°C*  
C'est une valeur moyenne eu égard à la présence des trois familles d'hydrocarbures.

### **1-4) La distillation ASTM (annexe 4):**

La courbe de distillation représente l'évolution de la fraction distillée en volume, en fonction de la température à pression atmosphérique dans un appareillage normalisé (normes ASTM D86 et ISO 3405). La courbe de distillation ASTM du gasoil étudié est présentée sur la figure 1:



**Figure1 :** Courbe de distillation ASTM du gasoil.

Le Point Initial PI est de 158°C et le Point Final PF est de 386°C en espérant qu'il n'y ait pas eu cracking .

Même si la valeur du point final n'est pas spécifiée, elle ne peut pas, en pratique, excéder une certaine limite (d'autant que les normes fixent plus de 95% volume distillé à 370°C) sans provoquer une détérioration de caractéristiques particulièrement contraignantes comme **la tenue au froid** [1]. Les valeurs mesurées sur les produits commerciaux se situent entre 160 et

180°C pour le point initial et entre 350 et 385°C pour le point final [2]. Ce qui montre que ce produit est conforme aux spécifications.

Du fait de la régularité de la courbe ASTM, il nous a paru intéressant de lisser cette courbe en tentant de prévoir la quantité distillée en fonction de la température.

La courbe de lissage de cette dernière (voir figure 2) a pour expression:

$$y = -4E-09x^6 + 1E-06x^5 - 0,0002x^4 + 0,0097x^3 - 0,311x^2 + 6,5111x + 158,52$$

$$R^2 = 0,9998$$

Avec  $R^2$ : coefficient de détermination sur le graphique.

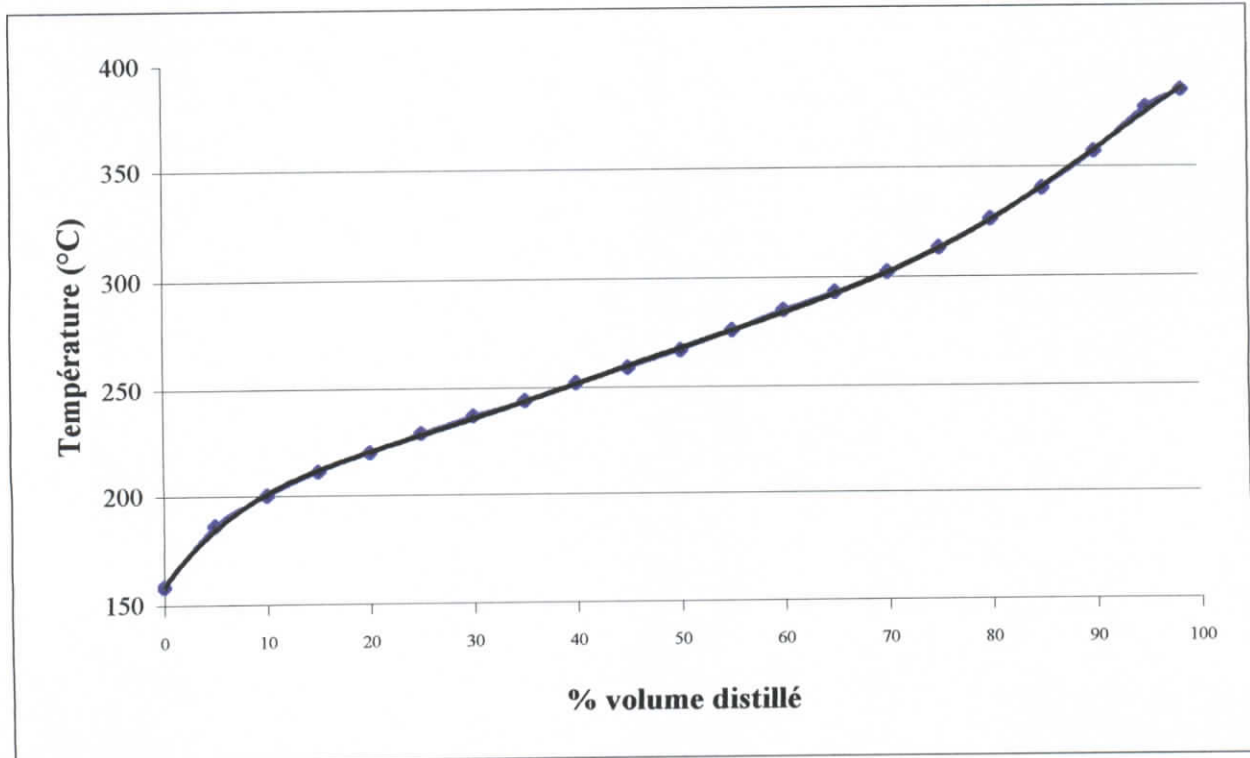


Figure 2: Courbe de lissage de la courbe ASTM du gasoil

Cette méthode nous permet de déterminer la quantité distillée pour des points non déterminés expérimentalement.

### 1-5) Les viscosités:

Les viscosités cinématiques à différentes températures sont établies selon la norme NF M60-100 (ISO 3104 et 3105 ou ASTM D445 et D446) (annexe 5)

Les valeurs de viscosités à différentes températures sont regroupées dans le tableau 2 :

Tableau 2: Viscosité du gasoil à différentes températures

Viscosité cinématique à :	(c. St)
20°C (68°F)	4,59
37,8°C (100°F)	3,09
50°C (122 °F)	2,41
70°C (158°F)	1,76
98,9°C (210°F)	1,05



Le gasoil étudié répond aux spécifications de viscosités, en effet la viscosité cinématique à 20°C est inférieure à 9,5cSt. De plus les viscosités cinématiques à 37,8 et 50°C sont comprises entre les limites imposées pour la viscosité cinématique à 40°C ( entre 2 et 4,5cSt). Ce qui prévoit que la viscosité du gasoil étudié à 40°C soit comprise entre ces bornes.

**1-6)Le point de trouble :**

La méthode utilisée pour évaluer la valeur du point de trouble est la norme ISO 3015( ASTM D 2500) (annexe 6).

*Le point de trouble du gasoil étudié est de : 2°C.*

**1-7)Le point d'écoulement :**

Cette caractéristique est déterminée par la norme ISO 3016, méthode ASTM D97 (annexe 7) Le point d'écoulement permet de caractériser la teneur en hydrocarbures à haut point de congélation.

Notons que le point d'écoulement dérive directement de la valeur du point final et que sa valeur du point d'écoulement détermine les conditions de réchauffage par temps froid.

*Le point d'écoulement du gasoil étudié est de : -16°C.*

Les valeurs du point de trouble et du point d'écoulement se situent dans les limites acceptables fixées par les normes.

**1-8) La Température Limite de Filtrabilité TLF :**

La TLF est déterminée selon la norme EN 116 5 ou bien NF M07-042 (annexe 8).

*La TLF du gasoil étudié est de : -5°C.*

Cette valeur se situe ou non dans les limites fixées par la norme selon la saison.

**1-9) Le point d'éclair:**

Le point d'éclair mesure la tendance que possède un produit pétrolier à former avec l'air un mélange inflammable. C'est une propriété qu'il faut considérer pour évaluer les risques d'inflammabilité d'une coupe pétrolière [2] .

Les méthodes ASTM D 93 et ISO 2719 s'appliquent aux gasoils de point d'éclair supérieur à 50°C. l'appareil utilisé est de type Pensky-Martens (Annexe 9).

*Le point éclair du gasoil étudié est de 59,1 °C à pression atmosphérique.*

La sécurité d'emploi d'un gasoil est caractérisé par son point éclair.

Le point éclair caractérise la teneur en produits volatils, et permet de connaître jusqu'à quelle température, le gasoil peut être chauffé sans danger.

Il dépend étroitement du point initial de distillation. On cite fréquemment à ce sujet une relation empirique [2].

$$PE=PI-100$$

Avec PE: Point d'éclair en °C

PI: Point initial du gasoil en °C, or PI=158°C

$PE=158-100=58^{\circ}C$  une valeur très proche de la valeur expérimentale qui est de  $59,1^{\circ}C$ .  
Les valeurs du point d'éclair (mesurée et calculée) sont conformes à la norme.

**1-10) L'indice d'acide :**

L'indice d'acide total est déterminé selon la norme NF M07-049 (Annexe 10).

*L'indice d'acide du gasoil étudié est de :*

*0,045mg KOH/g de gasoil .*

En tout état de cause, l'indice d'acide total ou fort des gasoils doit, selon les spécifications, être rigoureusement nul. La mesure n'est donc effectuée qu'à titre de contrôle pour s'assurer de leur innocuité.

**1-11) Le carbone Conradson (sur le résidu de distillation 10%volume) :**

Le carbone Conradson donne une indication sur la quantité de dépôts charbonneux qu'un combustible provoquera dans le cas d'une combustion imparfaite.

La détermination du résidu de carbone est établie suivant la norme NF T60-116 (Annexe 11).

*La valeur du résidu Carbone Conradson du gasoil étudié est 0,1183%poids.*

Cette valeur est en deçà de la limite fixée.

**1-12) La teneur en soufre :**

Le dosage du soufre est effectué par spectrométrie de fluorescence X (Méthodes ISO 8754 et ASTM D2622) (Annexe 12).

*La teneur en soufre du gasoil l étudié est de 0,1023%poids.*

Cette valeur est faible mais non conforme si on se réfère aux nouvelles normes européennes qui fixent la teneur en soufre à 0,035%poids. D'où la nécessité d'une opération de désulfuration.

**1-13)Le point d'aniline:**

Le point d'aniline fait l'objet de la norme NF M07-021(Annexe 13)

Il est en relation avec l'aromaticité du produit .

Il varie avec la nature chimique et la masse molaire des hydrocarbures [12].

*Le point d'aniline du gasoil étudié est de :68,6°C.*

Le point d'aniline est relativement bas, ceci s'explique par la présence de composés aromatiques dont la quantité sera évaluée par l'analyse S.A.R.A.

Le point d'aniline, avec la densité et la masse moléculaire permettront d'évaluer les pourcentages en carbone paraffinique, en carbone naphénique et en carbone aromatique par la méthode n.d.PA.

**1-14)Le Diesel Index (DI) et l'Indice de Cétane :**

A partir des valeurs du point d'aniline et du degré API, on peut déterminer le Diesel Index(DI) qu'on utilisera pour déterminer l'indice de cétane.

Le Diesel Index (DI) est une caractéristique, utilisée depuis très longtemps pour apprécier l'aptitude du gasoil à l'auto- inflammation [2].

*Le Diesel Index du gasoil étudié est de DI=59,5*

L'indice de cétane (IC) peut être déterminé par différentes façons:

- A partir du point d'aniline, IC=53,1 (voir formule en annexe 14).
- A partir de l'abaque donnant l'indice de cétane en fonction de l'indice de diesel (DI), l'indice de cétane a pour valeur 54. (voir abaque dans l'annexe 14)
- A partir de l'indice de diesel IC=52,8 (voir formule en annexe 14)

Les valeurs de l'indice de cétane données par les différentes méthodes sont proches et sont tout à fait satisfaisantes (elles sont supérieures à 50).

La valeur moyenne de l'indice de cétane du gasoil étudié est de 53,3.

#### **1-15)Le facteur de caractérisation de Watson $K_{uop}$ :**

Le  $K_{uop}$  peut être déterminé de différentes façons (Annexe 15):

Par calcul:  $K_{uop} = 11,87$

Par lecture sur abaque de viscosités cinématiques aux différentes températures connaissant le °API:

- L'abaque de viscosité cinématique à 122°F donne un  $K_{uop}$  de **11,90**
- L'abaque de viscosité cinématique à 210°F donne un  $K_{uop}$  de **11,87**

Ces valeurs peuvent être considérées comme identiques.

Le  $K_{uop}$  est le paramètre intermédiaire de nombreuses méthodes de calcul.

Pour les coupes pétrolières obtenues par distillation d'un même pétrole brut le facteur de Watson  $K_{uop}$  est généralement constant lorsque les températures d'ébullition sont supérieures à 200°C [2].

Les valeurs de  $K_{uop}$  des hydrocarbures de différentes familles chimiques sont les suivantes:

Les paraffines montrent un  $K_{uop}$  de l'ordre de 13

Les naphthènes montrent un  $K_{uop}$  de l'ordre de 12

Les aromatiques montrent un  $K_{uop}$  de l'ordre de 10

On peut donc déduire que le gasoil étudié a une *tendance mixte*.

#### **1-16)La masse moléculaire M (annexe16) :**

La masse moléculaire du gasoil peut être obtenue de différentes façons :

- A partir de l'abaque  $K_{uop}$ :  $M=203$  kg/kmol
- La masse moléculaire donnée par la formulation de Riazi est 206,9kg/kmol

Les valeurs trouvées par les deux méthodes sont proches, mais devraient être confirmées par l'expérience.

#### **1-17)Le pouvoir calorifique supérieur:**

Le pouvoir calorifique massique représente la quantité de chaleur libérée par unité de masse de combustible, lors de la réaction chimique de combustion complète conduisant à la formation de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O. Le combustible est pris, sauf mention contraire, à l'état liquide et à une température généralement de 20°C. L'ensemble des réactifs et des produits sont considérés à cette température[2].

Dans cette étude le pouvoir calorifique massique supérieur PCS est déterminé par lecture sur abaque de Wuithier (annexe 17), à partir des valeurs de densité à 20°C, et le  $K_{uop}$ .

La densité à 20°C=0,8290 et  $K_{uop}=11,9$

*Le pouvoir calorifique supérieur du gasoil étudié est de 10 952,9kcal/kg*

Les valeurs des propriétés physico-chimiques du gasoil sont résumées dans le tableau 3:

**Tableau 3 : Propriétés physico-chimiques du gasoil**

Caractéristique	Norme	Résultat
Densité à 15°C		0,8324
°API	Calcul	38,3
Indice de réfraction à 20°C	ASTM 1218	1,4681
Viscosité cinématique (cSt ) à	NF T60-100	
• 20°C/ 68°F		4,59
• 37,8°C / 100°F		3,09
• 50°C / 122 °F		2,41
• 70°C / 158°F		1,76
• 98,9°C /210°F		1,05
Indice de Diesel	Calcul (annexe 14)	59,5
Indice de cétane	Lecture sur abaque	53,3
Corrosion à la lame de cuivre ,3h à 50°C	NF M07-015	1a
Point de trouble (°C)	NF T60-105	2
Point d'écoulement (°C)	NF T60-105	-16
Couleur ASTM	NF T60-104	1,5
Point d'aniline (°C)	NF M07-021	68,6
Indice d'acidité (mg KOH/g de gasoil)	NF M07-049	0,045
Poids moléculaire (g/mole) (voir annexe 16)		203 (par abaque, voir annexe 16) 206,9 (formulation de Riazi, voir annexe 16)
Pouvoir calorifique supérieur (k cal /kg)	Lecture sur abaque (annexe 17)	10 952,9
Facteur de caractérisation $K_{uop}$	Calcul ou lecture sur abaque (Annexe15)	11,9
Teneur en soufre (% poids)	NF M07-053	0,1027
Température limite de filtrabilité (°C)	NF M07-042	-5°C
Carbone Conradson (%poids)	NFT60-116	0,1183
Point d'éclair à pression atmosphérique(°C)	NF M07-019	59,1
Point de congélation (°C)		-19

Globalement, les propriétés respectent les normes d'analyse en vigueur.

Le gasoil étudié représente une teneur en soufre assez élevée étant donné que les normes actuelles imposent une teneur en soufre limite de 350ppm.

La valeur du  $K_{UOP}$  révèle la tendance mixte du gasoil, soit aucune prédominance d'une famille quelconques d'hydrocarbures.

Le point d'aniline est relativement bas, ce qui explique une présence d'hydrocarbures aromatiques.

#### **1-18)Analyse S.A.R.A. (Saturés, Aromatiques, Résines, Asphalthènes)**

Afin de déterminer les différentes familles d'hydrocarbures composant le gasoil étudié, nous avons procédé à l'analyse SARA( annexe 18) dont les résultats sont regroupés dans le tableau 4.

**Tableau 4:** analyse SARA du gasoil

Famille	% poids
Saturés	65,4
Aromatiques	32,8
Résines	1,8
Asphaltènes	0,0

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

**1-19) L'analyse U.V visible:**

Pour différencier les familles aromatiques, à savoir les mono aromatiques, les diaromatiques et les polyaromatiques nous avons eu recours à l'analyse par spectroscopie UV visible (annexe 19) et dont les résultats sont résumés dans le tableau 5:

**Tableau 5 :** Analyse U.V visible du gasoil

Composés	% poids
Monoaromatiques	17,91
Diaromatiques	7,10
Polyaromatiques	1,72
Total	26,73

Notons qu'il y a un écart de 6,11% poids entre les pourcentages poids en aromatiques donnés par les méthodes SARA et U.V visible.

*Cependant la SARA est plus précise que l'UV visible car la méthode chromatographique est plus précise, de plus, elle emploie un détecteur à ionisation de flamme FID.*

D'autres méthodes empiriques (méthodes n.d.PA et n.d.M) ont été utilisées afin de comparer leurs résultats avec les résultats expérimentaux.

**1-20) La méthode n.d.PA (annexe 20):**

La méthode n.d.PA a donné les résultats suivants:

%C <sub>A</sub>	20,1
%C <sub>N</sub>	17,2
%C <sub>P</sub>	62,7

**1-21) La méthode n.d. M à 20°C (annexe 21)**

La méthode n.d.M a donné les résultats suivants :

%C <sub>A</sub>	19,9
R <sub>A</sub>	0,5
%C <sub>R</sub>	30,8
R <sub>T</sub>	0,8
%C <sub>N</sub>	10,9
%C <sub>P</sub>	69,2

On constate que le pourcentage poids pour le carbone aromatique  $\%C_A$  est pratiquement identique pour les deux méthodes n.d.M et n.d.PA. Cependant, pour les pourcentage poids pour les carbones naphthénique et aromatique, il y a une différence de 7 points entre les deux .

Les pourcentage poids en carbone aromatique (donnés par n.d.M et n.d.PA) sont en concordance avec les pourcentage poids en famille aromatique (donnés par l'UV et l'analyse SARA).

Les méthodes n. d. M et n. d. PA séparent les naphthènes des aromatiques, ce qui n'est pas le cas pour la méthode S.A.R.A., cependant nous donnons plus de crédit à la méthode S.A.R.A.

## **2)La distillation T.B.P (True Boiling Point) du gasoil :**

La distillation T.B.P. (ou bien la distillation préparative de laboratoire) 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.

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

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

Dans cette étude la charge étudiée est du gasoil.

La charge peut varier de 0,5 à 30 litres

Elle permet:

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

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

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

Le gasoil étudié est décomposé en 31 coupes (30 coupes plus résidu sous vide) ayant un intervalle de distillation de 10°C (sauf pour la fraction 26 qui a un intervalle de 20°C).

Comme l'intervalle de distillation des coupes est étroit, nous pouvons considérer ces dernières comme des hydrocarbures purs fictifs, dont le point d'ébullition  $T_m$  sera égal à la moyenne arithmétique des températures initiale  $T_i$  et finale de distillation  $T_f$ ,  $T_m = (T_i + T_f) / 2$ , les autres caractéristiques physiques étant les propriétés moyennes mesurées sur chaque coupe.

Les différentes coupes obtenues sont recueillies et leurs températures de distillation initiale et finale sont notées, le poids, leur densité (à 20°C) et les autres caractéristiques physiques (Indice de réfraction à 20°C, point d'aniline, teneur en soufre, viscosité à 100°F) sont mesurées. Tous les résultats d'analyse sont représentés sous forme de courbes permettant ainsi une exploitation aisée et rationnelle.

La charge utilisée (dans notre cas le gasoil) a les propriétés suivantes :

Poids de la charge(g)	1851,5
Densité à 20°C	0,8290
Densité à 15°C	0,8324
volume(ml)	2224,3
Indice de réfraction à 20°C	1,4681

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

La distillation est effectuée à différentes pressions:

- D'abord à pression atmosphérique pour les coupes 1 à 15 ;
- Puis à une pression de 40 mm de mercure pour les coupes 16 à 25 ;
- Et enfin à 10 mm de mercure pour les coupes 26 à 30

La coupe 31 est le résidu sous vide 375<sup>+</sup>.

Le taux de reflux est de 5.

Les coupes de distillation TBP recueillies ont les propriétés qui sont résumées dans le tableau 6 :

**Tableau 6 : Résultats de la distillation TBP**

Coupe N°	Intervalle de température à pression atmosphérique (°C)	%poids	%poids cumulés	densité à 20°C	Densité à 15°C	Specific Gravity	°API	%volume	%volume cumulé	Indice de réfraction à 20°C	Kuop
1	69,5-80	0,49	0,49	0,6989	0,7032	0,7039	69,5	0,37	0,37	1,3961	12,2
2	80-90	0,14	0,63	0,7268	0,7309	0,7316	61,9	0,15	0,52	1,4105	11,8
3	90-100	0,16	0,79	0,7338	0,7378	0,7385	60,1	0,18	0,70	1,415	11,8
4	100-110	0,18	0,97	0,7366	0,7406	0,7413	59,4	0,21	0,91	1,416	11,9
5	110-120	0,29	1,26	0,7317	0,7358	0,7365	60,2	0,33	1,24	1,4137	12,0
6	120-130	0,41	1,67	0,7430	0,7470	0,7477	57,8	0,45	1,69	1,42	12,0
7	130-140	0,48	2,15	0,7558	0,7597	0,7604	54,6	0,51	2,20	1,4275	11,9
8	140-150	0,89	3,04	0,7568	0,7607	0,7614	54,4	0,98	3,18	1,4278	11,9
9	150-160	2,33	5,37	0,7676	0,7714	0,7721	51,8	2,52	5,70	1,4341	11,9
10	160-170	4,13	9,50	0,7733	0,7770	0,7777	50,4	4,42	10,12	1,4378	11,9
11	170-180	2,86	12,36	0,7799	0,7836	0,7844	48,9	3,04	13,16	1,4399	11,9
12	180-190	4,37	16,73	0,7827	0,7865	0,7873	48,2	4,63	17,79	1,4439	11,9
13	190-200	2,97	19,70	0,7922	0,7958	0,7966	46,1	3,10	20,89	1,4465	11,9
14	200-210	3,80	23,50	0,7972	0,8007	0,8015	45,0	3,95	24,84	1,4487	11,9
15	210-220	4,35	27,85	0,7980	0,8015	0,8023	44,9	4,52	29,36	1,4494	11,9
16	220-230	4,26	32,11	0,8146	0,8180	0,8188	41,3	4,33	33,69	1,4587	11,8
17	230-240	6,09	38,20	0,8140	0,8174	0,8182	41,4	6,20	39,89	1,458	11,9
18	240-250	4,89	43,09	0,8213	0,8247	0,8255	39,9	4,94	44,83	1,4699	11,8
19	250-260	5,45	48,54	0,8272	0,8306	0,8314	38,7	5,46	50,29	1,469	11,8
20	260-270	5,01	53,55	0,8322	0,8356	0,8364	37,7	4,99	55,28	1,4702	11,8
21	270-280	3,39	56,94	0,8400	0,8433	0,8441	36,1	3,35	58,63	1,4755	11,8
22	280-290	4,49	61,43	0,8388	0,8421	0,8429	36,4	4,44	63,07	1,4731	11,9
23	290-300	4,08	65,51	0,8410	0,8443	0,8451	35,9	4,02	67,09	1,474	11,9
24	300-310	3,85	69,36	0,8414	0,8447	0,8455	35,9	3,79	70,88	1,4742	12,0
25	310-320	3,80	73,16	0,8480	0,8513	0,8521	34,6	3,72	74,60	1,4775	12,0
26	320-340	2,26	75,42	0,8619	0,8652	0,8660	31,9	2,18	76,78	1,4855	11,9
27	340-350	0,80	76,22	0,8622	0,8655	0,8663	31,8	0,77	77,55	1,486	12,0
28	350-360	5,12	81,34	0,8647	0,8680	0,8688	31,4	4,91	82,46	1,487	12,0
29	360-370	3,21	84,55	0,8653	0,8686	0,8694	31,3	3,07	85,53	1,49	12,0
30	370-375	0,96	85,51	0,8686	0,8719	0,8727	30,6	0,92	86,45	1,492	12,0
31	Résidu sous vide 375 <sup>+</sup>	14,91	100,00	0,8877	0,8909	0,8918	27,2	13,55	100,00	1,5190	-

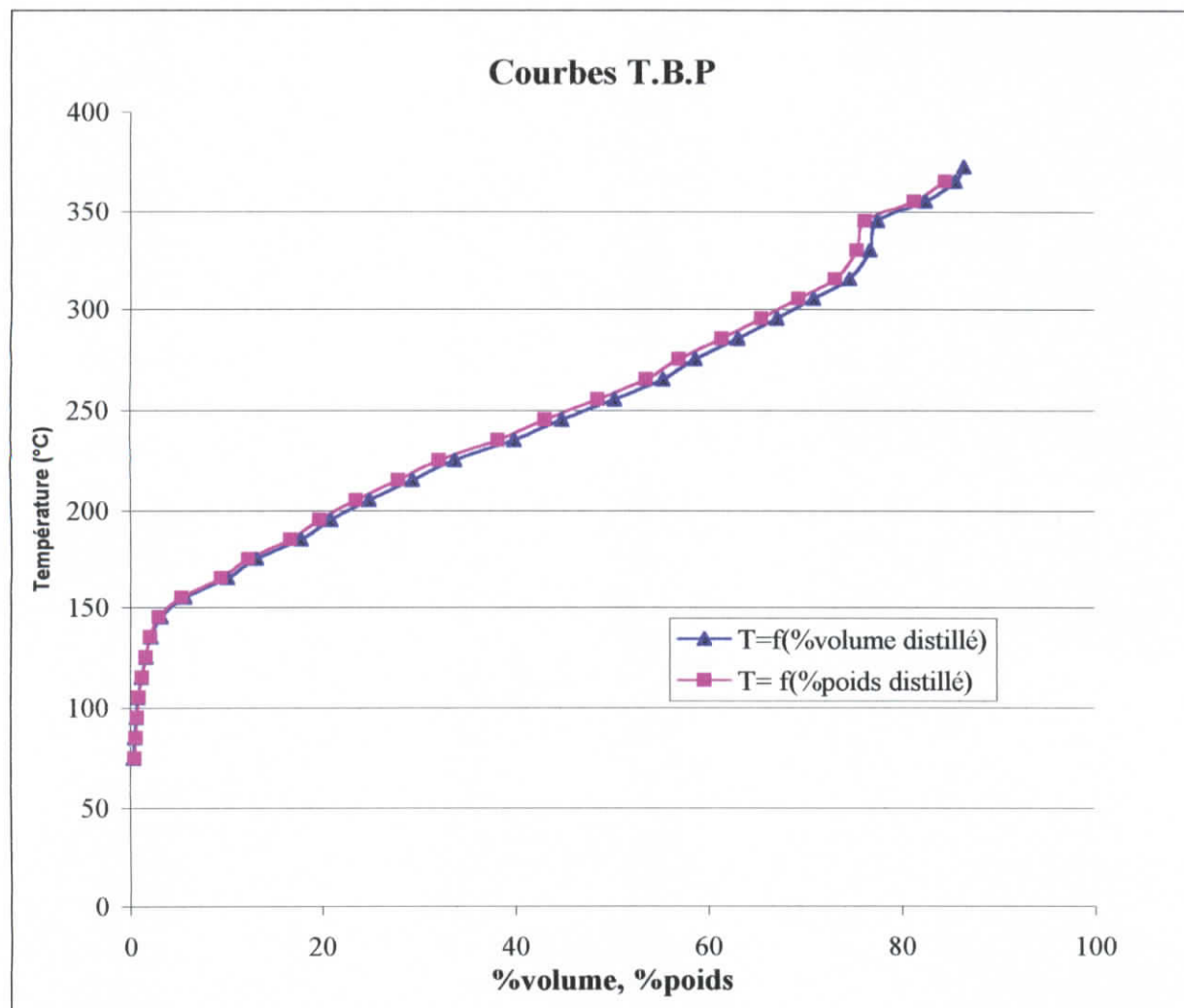
N.B:

-La densité à 15 est obtenue par lecture sur table de correction de densité à partir des densité à 20°C

-Les volumes du gasoil ,des coupes et du résidu sont obtenus par calculs:

$$\text{Volume} = \text{masse} / (\text{densité à } 15^{\circ}\text{C}).$$

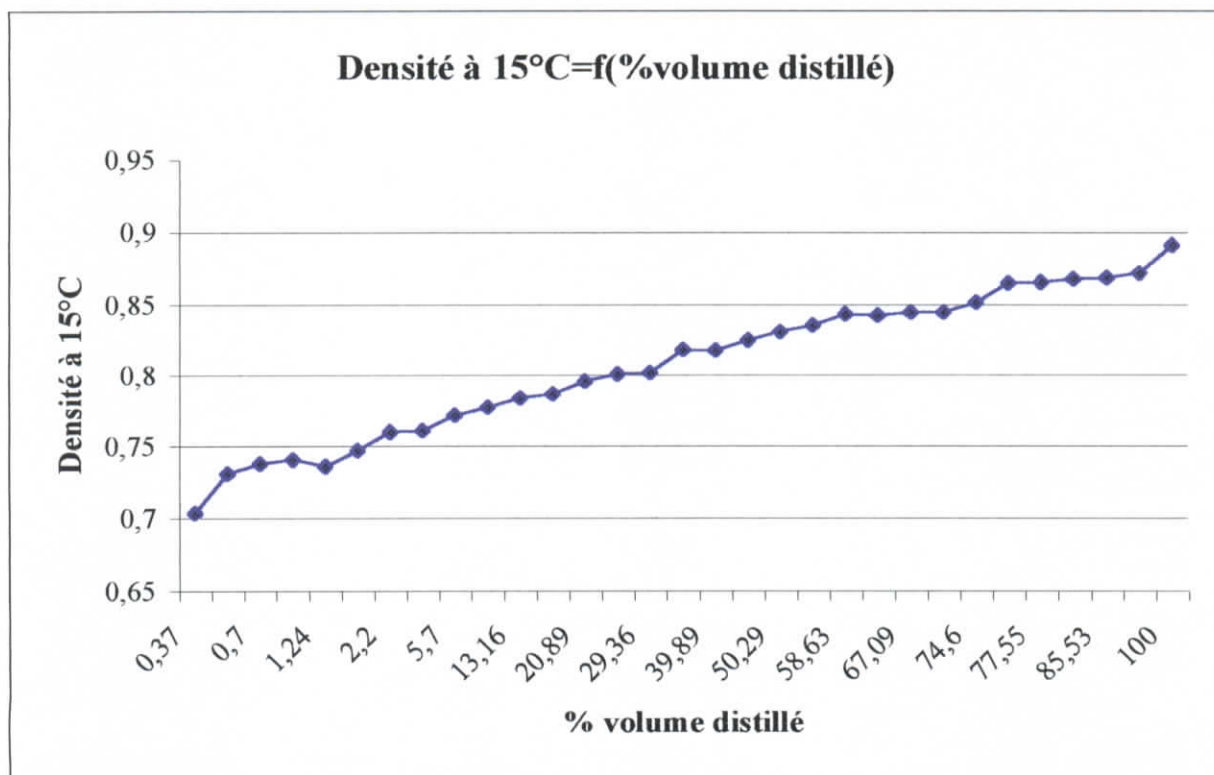
Les résultats TBP sont représentés sur les figures 3,4et 5.



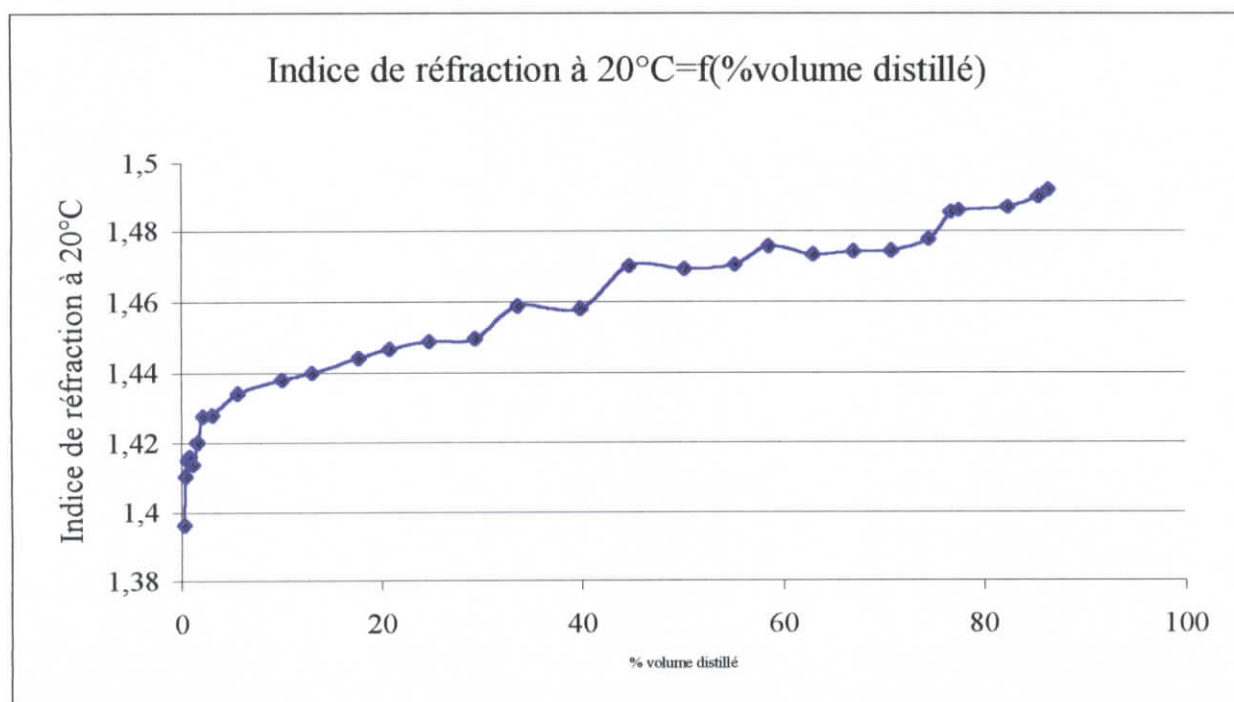
**Figure3 :** Courbes de distillation T.B.P

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





**Figure 4:** Evolution de la densité à 15°C en fonction du pourcentage distillé.

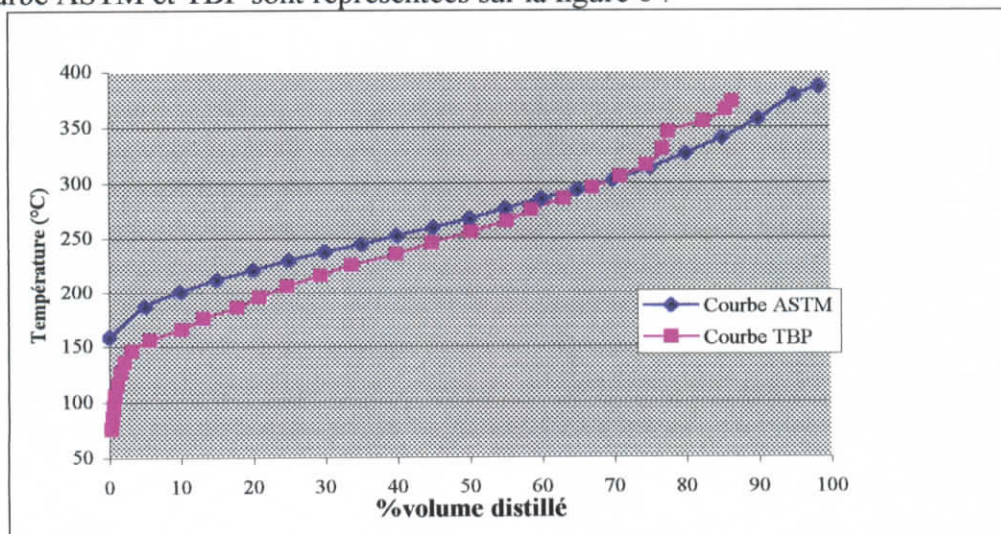


**Figure 5:** Evolution de l'indice de réfraction à 20°C en fonction du pourcentage volume distillé

Globalement, les courbes densité = (% volume distillé) et indice de réfraction = (% volume distillé) sont régulières, les décrochages (irrégularités) sont dû à un changement significatif de la composition.

Lorsque l'on se déplace vers les coupes lourdes (320°C et plus), les courbes deviennent régulières parce le nombre d'isomères devient très important et que leur température d'ébullition et leur densité ont des valeurs très voisines. C'est la raison pour la quelle le facteur de caractérisation  $K_{uop}$  est pratiquement constant.

Les courbe ASTM et TBP sont représentées sur la figure 6 :



**Figure6** : Les courbe ASTM et T.B.P du gasoil

Le gap (entre la courbe ASTM et la courbe TBP) observé surtout au début des courbes peut s'expliquer par le fait que le système de refroidissement de la distillation TBP est plus performant que celui de la distillation ASTM, permettant ainsi de piéger tous les légers.

### **3) Caractérisation physico-chimiques des coupes obtenues par distillation TBP:**

Dans cette partie, le point d'aniline, la viscosité et la teneur en soufre ont été mesurés pour quelques coupes.

Pour la caractérisation du gasoil en familles d'hydrocarbures, les coupes ont été analysées par différentes méthodes, à savoir, les coupes légères (de 1 à 9 sauf la 2) par la chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire; les coupes moyennes (de 10 à 20) par la méthode UV. visible et les coupes lourdes (de 21 à 31) ont été analysées par la méthode S.A.R.A.

Enfin différentes relations empiriques (ndM et ndPA) ont été utilisées pour comparer les résultats calculés avec ceux donnés par l'expérience.

#### **3-1) Teneur en soufre, point d'aniline et viscosité :**

La teneur en soufre a été établie suivant la norme ASTM D5453 pour les fraction de 5 à 9 et suivant la norme ASTM D2622 pour les coupes de 10 à 31.

Le point d'aniline a été mesuré pour les coupes 9 à 29, et la viscosité cinématique à 100°F a été établie selon la norme pour quelques coupes. Elle a aussi été évaluée par la relation d'Abbot et al pour les coupes de 19 à 30 (voir relation dans l'annexe5). La viscosité du résidu sous vide a été mesurée à 210°F. Les valeurs de la teneur en soufre, du point d'aniline et des viscosité à 100° F sont résumées dans le tableau 7.

**Tableau 7 : Teneur en soufre, point d'aniline et viscosité des coupes issues de la distillation TBP du gasoil**

Coupe N°	Intervalle de température	Teneur en soufre (%poids)	Point d'aniline (°C)	Viscosité mesurée à 100°F (mm <sup>2</sup> /s)	Viscosité calculée à 100°F (mm <sup>2</sup> /s)
1	[69,5 ; 80]°C	0	-	--	--
2	[80-90] °C	0	-	--	--
3	[90 ; 100] °C	0	-	--	--
4	[100 ; 110] °C	0	-	--	--
5	[110 ; 120] °C	0,00026	-	--	--
6	[120 ; 130] °C	0,00033	-	--	--
7	[130 ; 140] °C	0,00038	-	--	--
8	[140 ; 150] °C	0,00050	-	--	--
9	[150 ; 160]°C	0,00051	53,8	--	--
10	[160 ; 170]°C	0,00450	54,2	--	--
11	[170 ; 180]°C	0,00450	54,0	--	--
12	[180 ; 190] °C	0,00350	56,0	--	--
13	[190 ; 200]°C	0,00470	56,4	--	--
14	[200 ; 210]°C	0,00500	60,0	--	--
15	[210 ; 220]°C	0,00630	63,4	--	--
16	[220 ; 230] °C	0,00920	62,0	--	--
17	[230 ; 240] °C	0,01240	64,4	--	--
18	[240 ; 250] °C	0,02370	64,6	--	--
19	[250 ; 260] °C	0,03380	65,4	2,4	2,4
20	[260 ; 270] °C	0,05180	67,0	2,7	2,7
21	[270 ; 280] °C	0,05740	65,8	-	3,3
22	[280 ; 290] °C	0,06470	70,1	3,5	3,7
23	[290 ; 300] °C	0,07330	72,2	4,1	4,0
24	[300 ; 310]°C	0,08580	76,6	4,9	4,7
25	[310 ; 320]°C	0,12990	76,2	5,6	5,8
26	[320 ; 340]°C	0,24100	75,4	-	7,5
27	[340 ; 350] °C	0,24240	75,8	-	9,3
28	[350 ; 360] °C	0,26610	76,6	-	10,1
29	[360 ; 370] °C	0,29650	78,8	-	10,4
30	[370 ; 375]°C	0,29400	-	-	11,7
31	Résidu 375 <sup>†</sup>	0,29320	--	--	--

La viscosité du résidu375<sup>†</sup> à 210°F est de 4,9mm<sup>2</sup>/s

- : quantité d'échantillon insuffisante pour l'analyse
- : l'essai ou le calculs ne sont pas faits.

Nous remarquons que le point d'aniline est relativement bas dans les coupes 9 à 19, ceci s'explique par la concentration des composés aromatiques dans ces coupes.

Le point d'aniline est en augmentation régulière bien que la proportion d'aromatiques dans les coupes lourdes devrait contribuer à diminuer la valeur de ce dernier. Ceci est dû au fait que le point d'aniline est fonction de deux paramètres : la teneur en aromatiques et la masse moléculaire. Le point d'aniline est élevé dans les coupes lourdes car les masses moléculaires de ces dernières sont importantes.

Pour la viscosité à 100°F nous remarquons une remarquable coïncidence entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées.

La corrélation d'Abbot et al permet de prévoir la viscosité cinématique à 100°F pour des coupes dont la détermination expérimentale de viscosité n'a été faite.

La figure 7 montre l'évolution de la teneur en soufre en fonction de la température

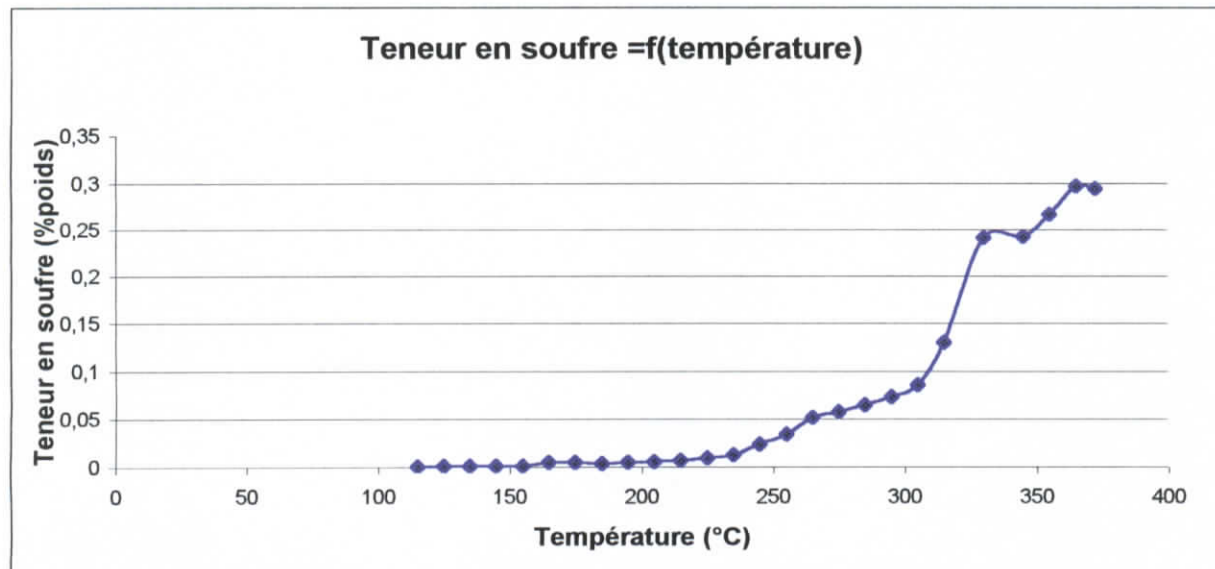


Figure 7: Evolution de la teneur en soufre en fonction de la température.

Nous remarquons que le soufre est concentré dans les coupes lourdes, à partir de la coupe (300, 310)°C, le soufre augmente considérablement.

### **3-2) Analyses CPG/C, UV visible et SARA ; Méthodes n.d.PA et n.d.M :**

Pour mieux caractériser les coupes, nous les avons partagés en 3 groupes : les coupes légères (de 1 à 9), les coupes moyennes (de 10 à 20) et les coupes lourdes (de 21 à 31).

#### **A-Coupes Légères :**

Une analyse de chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire C.P.G/C a été effectuée sur les coupes de 1 à 9 (sauf la 2 car la quantité de la coupe est insuffisante pour l'analyse). Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 8.

La méthode n.d.M (voir annexe 21) a été utilisée pour le calcul des différents pourcentages en poids des carbones paraffinique, naphténique et aromatique. Les résultats sont présentés dans les tableaux 9, 10 et 11 (Notons que la masse moléculaire a été déterminée par différentes méthodes : par abaque  $K_{UOP}$ , par formulation de Riazi, et formulation de Lee et Kesler, voir annexe 16).

**Tableau 8 : Résultats de l'analyse C.P.G/C (voir annexe 22):**

Coupe N°	Intervalle de température (°C)	n. paraffines (%poids)	Iso-Paraffines (%poids)	Naphtènes (%poids)	Aromatiques (%poids)	Oléfines (%poids)
1	69,5 -80	34,0	32,9	29,9	2,9	0,2
3	90-100	23,7	30,7	40,0	5,5	0,0
4	100 -110	18,4	43,2	34,1	4,3	0,0
5	110-120	23,3	50,2	25,6	0,9	0,0
6	120 -130	29,1	36,6	29,7	4,7	0,0
7	130 -140	19,4	38,2	32,9	9,5	0,0
8	140 -150	27,4	36,5	29,7	6,4	0,0
9	150 -160	18,1	41,8	31,1	9,0	0,0

Le pourcentage poids en hydrocarbures aromatiques est très faible dans les coupes légères (surtout dans les coupes 1, 3,4,5 et 6), En effet, le 1<sup>er</sup> composé aromatique (le benzène ) est distillé à 80°C, ensuite c'est le toluène qui est distillé à 110,6°C.

Nous remarquons que le pourcentage poids d'hydrocarbures aromatiques devient plus important dans la coupe [130 ; 140]°C, ceci est expliqué par le fait que dans cette intervalle de températures sont distillés l'éthyl benzène (à 136,1°C), le para xylène (à 138,4°C) et le méta xylène (à 139,2°C).

Nous remarquons que les oléfines ne sont pas présents dans les coupes légères (sauf dans la coupes 1 où le pourcentages poids de ces composés est négligeable), en effet ces composés sont instables.

**Tableau 9: Méthode n. d. M (Masse Moléculaire donnée par l'abaque Kuop)**

Intervalle de T.(°C)	%S (%poids)	M (g/mole)	%C <sub>A</sub>	R <sub>A</sub>	%C <sub>R</sub>	R <sub>T</sub>	%C <sub>N</sub>	%C <sub>P</sub>	R <sub>N</sub>
69,5-80	0,00000	90,0	9,9	0,1	24,9	0,3	15,0	75,1	0,2
80-90	0,00000	94,0	13,7	0,2	37,0	0,4	23,3	63,0	0,2
90-100	0,00000	98,0	15,0	0,2	35,3	0,4	20,3	64,7	0,2
100-110	0,00000	104,0	12,6	0,2	31,5	0,4	18,9	68,5	0,2
110-120	0,00026	114,0	9,0	0,1	19,2	0,3	10,2	80,8	0,2
120-130	0,00033	116,0	11,4	0,2	23,8	0,4	12,4	76,2	0,2
130-140	0,00038	120,0	14,4	0,2	27,2	0,4	12,8	72,8	0,2
140-150	0,00050	125,0	13,0	0,2	24,6	0,4	11,6	75,4	0,2
150-160	0,00051	132,0	14,8	0,2	25,6	0,4	10,8	74,42	0,2

**Tableau 10 : Méthode n.d.M (Masse moléculaire calculée selon la formulation de Riazi)**

Intervalle de T (°C)	%S (%poids)	M (g/mole)	%C <sub>A</sub>	R <sub>A</sub>	C <sub>R</sub>	R <sub>T</sub>	%C <sub>N</sub>	%C <sub>P</sub>	R <sub>N</sub>
69,5-80	0,00000	88,8	10,4	0,1	26,4	0,3	16,0	73,6	0,2
80-90	0,00000	93,5	13,9	0,2	37,6	0,4	23,7	62,4	0,2
90-100	0,00000	98,3	14,8	0,2	34,9	0,4	20,1	65,1	0,2
100-110	0,00000	103,4	12,8	0,2	32,0	0,4	19,2	68,0	0,2
110-120	0,00026	108,9	10,5	0,1	23,5	0,3	13,1	76,5	0,2
120-130	0,00033	114,1	11,9	0,2	25,3	0,4	13,3	74,7	0,2
130-140	0,00038	119,4	14,5	0,2	26,7	0,4	13,1	72,4	0,2
140-150	0,00050	125,2	13,0	0,2	24,4	0,4	11,4	75,6	0,2
150-160	0,00051	130,8	15,1	0,2	26,3	0,4	11,2	73,7	0,2

**Tableau 11 : Méthode n.d.M (Masse moléculaire calculée selon la formulation de Lee et Kesler)**

Intervalle de T(°C)	%S (%poids)	M(g/mole)	%C <sub>A</sub>	R <sub>A</sub>	%C <sub>R</sub>	R <sub>T</sub>	%C <sub>N</sub>	%C <sub>P</sub>	R <sub>n</sub>
69,5-80	0	90,8	9,5	0,1	23,8	0,3	14,3	76,2	0,2
80-90	0	94,5	13,5	0,2	36,4	0,4	22,9	63,6	0,2
90-100	0	100,2	14,2	0,2	33,0	0,4	18,8	67,0	0,2
100-110	0	106,2	11,9	0,2	29,4	0,4	17,5	70,6	0,2
110-120	0,00026	113,2	9,2	0,1	19,9	0,3	10,7	80,1	0,2
120-130	0,00033	118,4	10,8	0,2	21,9	0,3	11,1	78,1	0,1
130-140	0,00038	123,6	13,5	0,2	24,6	0,4	11,1	75,4	0,2
140-150	0,00050	130,1	11,9	0,2	21,3	0,4	9,4	78,7	0,2
150-160	0,00051	135,6	14,1	0,2	23,4	0,4	9,3	76,6	0,2

Nous remarquons que les masses moléculaires déterminées par les différentes méthodes sont proches, l'écart varie de 0,2 à 5,1 points.

Les valeurs données par les formules empiriques sont en concordance avec les valeurs expérimentales (données par la CPG/C), en effet les pourcentages poids des différentes familles d'hydrocarbures (donnés par la CPG/C) et les pourcentages poids en carbone des différentes familles évoluent de la même manière (une augmentation du pourcentage poids des aromatiques est accompagné par une augmentation du pourcentage poids du carbone aromatique, et inversement, ce qui observé aussi pour les paraffines et les naphènes).

#### **B-Coupes moyennes :**

Une analyse UV. visible a été effectuée sur les coupes de 10 à 20 et ce pour déterminer la teneur en hydrocarbures aromatiques, à savoir les mono, les di et polyaromatiques. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 12.

Les méthode n.d.Pa (voir annexe 20) n.d.M (voir annexe 21) ont été utilisées pour le calcul des différents pourcentages en poids des carbones paraffinique, naphénique et aromatique. Les résultats sont présentés dans les tableaux 13, 14, 15 et 16 (Notons que la masse moléculaire utilisée dans la méthode n.d.M a été déterminée par différentes méthodes : par abaque K<sub>UOP</sub>, par formulation de Riazi, et formulation de Lee et Kesler (1975) [2], voir annexe 16).

**Tableau 12 : Résultats de l'analyse U.V visible**

Coupe N°	Intervalle de température (°C)	Monoaromatiques (% Poids)	Diaromatiques (%poids)	Polyaromatiques (%poids)	Aromatiques (%poids)
10	160 -170	19,3	1,5	0,0	20,8
11	170- 180	21,5	1,8	0,0	23,3
12	180 -190	26,0	2,2	0,0	28,2
13	190 -200	23,1	2,2	0,0	25,3
14	200 -210	23,8	2,5	0,0	26,3
15	210 -220	19,1	2,4	0,0	21,5
16	220 -230	16,3	5,8	0,2	22,3
17	230 -240	15,1	6,4	0,3	21,8
18	240 -250	19,9	13,5	0,8	34,2
19	250 -260	14,0	11,7	0,6	26,3
20	260 -270	15,5	15,3	0,3	31,1

Nous remarquons que les aromatiques sont concentrés dans ces coupes, le pourcentage en aromatique dépasse les 20%poids, ceci est en concordance avec le point d'aniline qui est relativement bas pour ces coupes (voir tableau 7).

**Tableau 13: Résultats de la méthode n.d.PA**

Coupe N°	Intervalle de température	Densité à 20°C	Indice de réfraction à 20°C	Point d'aniline (°C)	%C <sub>A</sub>	%C <sub>N</sub>	%C <sub>P</sub>
10	160-170	0,7733	1,4378	54,2	19,3	24,8	55,9
11	170-180	0,7799	1,4399	54,0	18,5	27,1	54,4
12	180-190	0,7827	1,4439	56,0	20,7	22,2	57,1
13	190-200	0,7922	1,4465	56,4	18,8	25,9	55,3
14	200-210	0,7972	1,4487	60,0	17,6	25,0	57,4
15	210-220	0,798	1,4494	63,4	16,9	23,0	60,1
16	220-230	0,8146	1,4587	62,0	19,1	23,0	57,9
17	230-240	0,814	1,458	64,4	18,0	22,5	59,5
18	240-250	0,8213	1,4699	64,6	26,8	9,8	63,4
19	250-260	0,8272	1,469	65,4	22,9	15,8	61,3
20	260-270	0,8322	1,4702	67,0	21,2	17,4	61,4

**Tableau 14 : Résultats de la méthode n. d. M (Masse moléculaire donnée par abaque K<sub>uop</sub>)**

Intervalle de température (°C)	Soufre (%poids)	M (g/mole)	%C <sub>A</sub>	R <sub>A</sub>	%C <sub>R</sub>	R <sub>T</sub>	%C <sub>N</sub>	%C <sub>P</sub>	R <sub>n</sub>
160-170	0,00450	136,7	16,3	0,3	25,1	0,4	8,8	74,9	0,1
170-180	0,00450	142	14,4	0,3	28,4	0,5	14,0	71,6	0,2
180-190	0,00350	150	17,8	0,3	22,0	0,4	4,2	78,0	0,1
190-200	0,00470	156	14,9	0,3	28,8	0,6	13,9	71,2	0,3
200-210	0,00500	162	14,4	0,3	30,0	0,6	15,6	70,0	0,3
210-220	0,00630	170	14,0	0,3	26,9	0,6	12,9	73,1	0,3
220-230	0,00920	175	17,9	0,4	34,2	0,8	16,3	65,8	0,4
230-240	0,01240	181	16,4	0,4	32,4	0,7	16,0	67,6	0,3
250-260	0,03380	196	22,4	0,5	29,3	0,7	6,9	70,7	0,2
260-270	0,05180	200	21,2	0,5	33,4	0,8	12,2	66,6	0,3

**Tableau 15 : Résultats de la méthode n.d.M (avec Masse moléculaire calculée selon la formulation de Riazi)**

Intervalle de température (°C)	Soufre (%poids)	M(g/mole)	%C <sub>A</sub>	R <sub>A</sub>	C <sub>R</sub>	R <sub>T</sub>	%C <sub>N</sub>	%C <sub>P</sub>	R <sub>N</sub>
160-170	0,00450	136,8	16,3	0,3	25,1	0,4	8,8	74,9	0,1
170-180	0,00450	142,9	14,2	0,3	27,9	0,5	13,7	72,1	0,2
180-190	0,00350	149,4	18,0	0,3	22,3	0,4	4,3	77,7	0,1
190-200	0,00470	155,7	15,0	0,3	29,0	0,6	14,0	71,0	0,3
200-210	0,00500	162,4	14,4	0,3	29,8	0,6	15,4	70,2	0,3
210-220	0,00630	169,8	14,0	0,3	27,0	0,6	13,0	73,0	0,3
220-230	0,00920	175,8	17,8	0,4	33,9	0,8	16,1	66,1	0,4
230-240	0,01240	183,8	16,1	0,4	31,5	0,7	15,4	68,5	0,3
250-260	0,03380	198,8	22,2	0,5	28,6	0,7	6,4	71,4	0,2
260-270	0,05180	206,8	20,6	0,5	31,7	0,8	11,1	68,3	0,3

**Tableau 16 : Méthode n.d.M (Masse moléculaire calculée selon la formulation de Lee et Kesler )**

Intervalle de Température (°C)	Soufre (%poid)	M (g/mole)	%C <sub>A</sub>	R <sub>A</sub>	%C <sub>R</sub>	R <sub>T</sub>	%C <sub>N</sub>	%C <sub>P</sub>	R <sub>n</sub>
160-170	0,00450	141,9	15,3	0,3	22,3	0,4	7,0	77,3	0,1
170-180	0,00450	148,1	13,3	0,2	25,3	0,5	12,0	74,7	0,3
180-190	0,00350	155,0	17,1	0,3	19,7	0,4	2,6	80,3	0,1
190-200	0,00470	161,2	14,2	0,3	26,6	0,5	12,4	73,4	0,2
200-210	0,00500	168,2	13,6	0,3	27,5	0,6	13,9	72,5	0,3
210-220	0,00630	176,0	13,3	0,3	24,8	0,6	11,5	75,2	0,3
220-230	0,00920	181,8	17,1	0,4	31,9	0,7	14,8	68,1	0,3
230-240	0,01240	190,2	15,4	0,4	29,6	0,7	14,2	70,4	0,3
250-260	0,03380	205,5	21,6	0,5	26,8	0,7	5,2	73,2	0,2
260-270	0,05180	213,7	20,0	0,5	30,0	0,8	10,0	70,0	0,3

Nous remarquons que les pourcentages poids en carbone aromatiques donnés par les méthodes n.d.PA et n.d.M sont proches. L'écart est de 0,1 à 5,1 points.

Ces résultats sont en concordance avec l'analyse U.V visible.

Cependant, pour les pourcentages en carbone naphénique et en carbone paraffinique, il y a contradiction entre les méthodes n.d.M et n.d.PA, on ne peut alors trancher faute de résultats expérimentaux.

### C-Coupes lourdes :

Une analyse S.A.R.A a été effectuée sur les coupes de 21 à 31 et ce pour déterminer la teneur en composés saturés, aromatiques, résines et en asphaltènes. Les résultats obtenus sont résumés dans les tableaux 17 et 18

Les méthodes n.d.Pa (voir annexe 20) n.d.M (voir annexe 21) ont été utilisées pour le calcul des différents pourcentages en poids des carbones paraffinique, naphénique et aromatique et ce pour les coupes de 21 à 30. Les résultats sont présentés dans les tableaux 19, 20, 21 et 22 (Notons que la masse moléculaire utilisée dans la méthode n.d.M a été déterminée par différentes méthodes : par abaque K<sub>UOP</sub>, par formulation de Riazi, et formulation de Lee et Kesler (1975), voir annexe 16).

**Tableau 17: Résultats de l'analyse S.A.R.A**

Coupe N°	Intervalle de température (°C)	Saturés (%poids)	Aromatiques (%poids)
21	270-280	68,0	32,0
22	280-290	75,9	24,1
23	290-300	75,9	24,1
24	300-310	77,1	22,9
25	310-320	76,5	23,5
26	320-340	70,3	29,7
27	340-350	69,8	30,2
28	350-360	68,0	32,0
29	360-370	69,5	30,5
30	370-375	70,1	29,9



**Tableau 18 : Analyse S.A.R.A pour les résidu 375<sup>+</sup>.**

Famille	%poids
Saturés	62,2
Aromatiques	36,9
Résines	0,7
Asphaltènes	0,2

Nous remarquons que les coupes lourdes de 21 à 30 sont composées par des saturés et aromatiques, cependant les résidu 375<sup>+</sup> se compose, en plus de résines et d'asphaltènes en faibles quantités, chose confirmée par la densité qui est élevée (densité du résidu à 15°C est de 0,8909) et la viscosité du résidu à 210 °F qui est relativement élevée.

La proportion d'aromatiques est importante dans les fractions de 21 à 30 et dans le résidu, dans ces fractions, elle dépassent les 20%poids.

**Tableau 19 : Résultats de la méthode Méthode n. d. PA**

Coupe N°	Intervalle de température	Densité à 20°C	Indice de réfraction à 20°C	Point d'aniline (°C)	%C <sub>A</sub>	%C <sub>N</sub>	%C <sub>P</sub>
21	270-280	0,84	1,4755	65,8	23,5	16,1	60,4
22	280-290	0,8388	1,4731	70,1	20,2	16,9	62,9
23	290-300	0,8410	1,474	72,2	19,4	16,4	64,2
24	300-310	0,8414	1,4742	76,6	18,1	14,4	67,5
25	310-320	0,8480	1,4775	76,2	18,5	14,9	66,6
26	320-340	0,8619	1,4855	75,4	20,5	14,4	65,1
27	340-350	0,8622	1,486	75,8	20,8	13,6	65,6
28	350-360	0,8647	1,487	76,6	20,4	13,8	65,8
29	360-370	0,8653	1,49	78,8	22,5	8,6	68,9

**Tableau 20 : Résultats de la méthode n. d. M (Masse moléculaire donnée par abaque Kuop)**

Intervalle de température (°C)	%S (%poids)	M (g/molc)	%C <sub>A</sub>	R <sub>A</sub>	%C <sub>R</sub>	R <sub>T</sub>	%C <sub>N</sub>	%C <sub>P</sub>	R <sub>n</sub>
270-280	0,57400	208	22,9	0,6	32,6	0,8	9,7	67,4	0,2
280-290	0,06470	222	19,7	0,5	33,0	0,9	13,3	77,0	0,4
290-300	0,07330	230	19,1	0,5	33,1	0,9	14,0	66,9	0,4
300-310	0,08580	238	18,6	0,5	31,7	0,9	13,1	68,3	0,4
310-320	0,12990	248	18,7	0,6	34,0	1,0	15,3	66,0	0,4
320-340	0,24100	258	20,8	0,7	39,3	1,2	18,4	60,7	0,5
340-350	0,24240	276	20,3	0,7	36,2	1,2	15,9	63,8	0,5
350-360	0,26610	290	19,7	0,7	34,0	1,3	14,3	66,0	0,6
360-370	0,29650	305	22,1	0,8	30,5	1,1	8,4	69,5	0,3
370-375	0,29400	310	22,6	0,9	31,5	1,2	8,9	68,5	0,3

**Tableau 21 : Résultats de la Méthode n.d.M ( Masse moléculaire déterminée selon la formulation de Riazi)**

Intervalle de température (°C)	Soufre (%poids)	M(g/mole)	%C <sub>A</sub>	R <sub>A</sub>	C <sub>R</sub>	R <sub>T</sub>	%C <sub>N</sub>	%C <sub>p</sub>	R <sub>N</sub>
270-280	0,57400	214,7	22,3	0,6	31,0	0,8	8,7	67,0	0,2
280-290	0,06470	224,2	19,5	0,5	32,6	0,9	13,1	67,4	0,4
290-300	0,07330	233,5	18,9	0,5	32,4	0,9	13,5	67,6	0,4
300-310	0,08580	243,3	18,4	0,5	30,8	0,9	12,4	69,2	0,4
310-320	0,12990	252,4	18,5	0,6	33,3	1,0	14,8	66,7	0,4
320-340	0,24100	265,8	20,4	0,7	38,1	1,2	17,7	61,9	0,5
340-350	0,24240	282,5	20,0	0,7	35,3	1,2	15,3	64,7	0,5
350-360	0,26610	293,6	19,5	0,7	33,6	1,3	14,1	66,4	0,6
360-370	0,29650	305,4	22,0	0,8	30,4	1,1	8,4	69,6	0,3
370-375	0,29400	314,0	22,4	0,9	31,0	1,2	8,6	69,0	0,30

**Tableau 22 : Résultats de la méthode n.d.M (Masse moléculaire calculée selon la formulation de Lee et Kesler)**

Intervalle de température (°C)	Soufre (%poids)	M (g/mole)	%C <sub>A</sub>	R <sub>A</sub>	%C <sub>R</sub>	R <sub>T</sub>	%C <sub>N</sub>	%C <sub>p</sub>	R <sub>n</sub>
270-280	0,57400	221,7	21,8	0,6	29,5	0,8	7,7	70,5	0,2
280-290	0,06470	231,4	19,0	0,5	31,1	0,9	12,1	68,9	0,4
290-300	0,07330	240,8	18,4	0,5	31,0	0,9	12,6	69,0	0,4
300-310	0,08580	250,8	17,9	0,5	29,5	0,9	11,6	70,53	0,4
310-320	0,12990	259,8	18,1	0,6	32,1	1,0	14,0	67,9	0,4
320-340	0,24100	272,8	20,1	0,7	37,1	1,2	17,0	62,9	0,5
340-350	0,24240	289,0	19,7	0,7	34,5	1,2	14,8	65,5	0,5
350-360	0,26610	299,7	19,3	0,7	32,9	1,3	13,6	67,1	0,6
360-370	0,29650	311,0	21,8	0,8	29,8	1,1	8,00	70,2	0,3
370-375	0,29400	318,9	22,3	0,9	30,5	1,2	8,2	69,5	0,3

Nous remarquons que les masses moléculaires des coupes déterminées par les différentes méthodes sont voisines.

En comparant, la méthode n.d.PA avec la méthode n.d.M on constate que :

L'écart entre les pourcentages poids en carbone aromatique donnés par les deux méthodes varie de 0,2 à 1,7 point

L'écart entre les pourcentages poids en carbone paraffinique donnés par les deux méthodes varie de 0,1 à 10,1 point

L'écart entre les pourcentages poids en carbone naphténiq ue donnés par les deux méthodes varie de 0,1 à 9,0 points.

Nous constatons aussi que les valeurs donnés par les formules empiriques (n.d.M et n.d. PA) sont en concordance avec les valeurs expérimentales (L'analyse SARA), en effet les pourcentages poids des différentes familles d'hydrocarbures (donnés par la SARA) et les pourcentages poids en carbone des différentes familles évoluent de la même manière (une augmentation du pourcentage poids des aromatiques est accompagnée par une augmentation du pourcentage poids du carbone aromatique, et inversement, ce qui aussi observé pour les saturés, à savoir que les saturés sont les paraffines et les naphténes regroupés en une seule famille).

En comparant les pourcentages en poids et en carbone aromatiques pour les coupes légères, moyennes et lourdes nous constatons :

**\*Coupes légères :**

Les résultats expérimentaux et les résultats donnés par calculs ont les mêmes évolutions bien que les proportions soient différentes. De plus les résultats expérimentaux (donnés par la CPG/C) sont plus faibles que les résultats donnés par calculs. Nous faisons plus de crédit à la CPG/C.

La proportions d'aromatiques est faible dans les coupes légères.

**\*Coupes moyennes et lourdes :**

Les valeurs des résultats expérimentaux (donnés par l'UV visibles pour les coupes moyennes et la S.A.R.A. pour les coupes lourdes) sont plus élevées que les valeurs données par calculs (Méthodes n.d.PA et n.d.M).

Les méthodes empiriques (n.d.M et n.d.PA) donnent globalement des valeurs de % carbone aromatique du même ordre.

Les différences de valeurs des pourcentages en aromatiques entre les méthodes expérimentales et empiriques seraient dues au domaine de validité des méthodes empiriques.

**4) Formulation de boue de forage à base du gasoil étudié:**

Comme suite du travail d'analyse, nous avons formulé une boue de forage à l'huile, cette dernière présente des caractéristiques intéressantes pour les foreurs, en effet, elle présente de bonnes propriétés rhéologiques, de plus elle est stable en température.

Tenant compte de la littérature, les proportions courantes des éléments constitutifs d'une boue à l'huile (dont le rapport huile/eau est 85/15 en volume) sont :

Eléments	%poids	Rôle
<b>Gasoil</b>	63,7	Phase continue
<b>La chaux</b>	2,9	Saponifiant
<b>Versamul</b>	1,5	Emulsifiant principal
<b>Versacoat</b>	1,2	Emulsifiant secondaire
<b>Versatrol</b>	1,2	Réducteur de filtrat
<b>VG 69</b>	0,6	Viscosifiant (argile organophile)
<b>CaCO<sub>3</sub></b>	7,3	Colmatant
<b>H<sub>2</sub>O</b>	16,3	Saumure
<b>NaCl</b>	5,5	

La préparation de la boue est effectuée selon les étapes suivantes :

- Le gasoil et les émulsifiants sont mélangés pendant 15 minutes à une vitesse d'agitation de 400 tours/min.
- Ajout du viscosifiant (VG 69) au mélange qui est agité à pendant 5 minutes à une vitesse d'agitation de 400 tours/min.
- Ajout du réducteur de filtrat (Versatrol) au mélange qui est agité à pendant 5 minutes à une vitesse de 400 tours/min.
- Ajout de la chaux au mélange qui est agité à pendant 5 minutes à une vitesse de 400 tours/min.
- Ajout de la saumure au mélange qui est agité pendant 15 minutes à une vitesse de 400 tours/min.

On laisse vieillir pendant 24 h (On doit laisser la boue dans une cellule rotative à boue dans un hot rolling pendant 16 heures)

Nous procédons à la détermination de la densité et les caractéristiques rhéologiques de la boue (viscosités plastiques et apparente) dont les valeurs sont résumées dans le tableau 23.

**Tableau 23 :** Caractéristiques rhéologiques de la boue à l'huile avant et après vieillissement.

Caractéristiques de la boue avant vieillissement	Caractéristiques de la boue après vieillissement
Densité : 0,93	Densité : 0,96
L <sub>600</sub> : 24	L <sub>600</sub> : 24
L <sub>300</sub> : 13,5	L <sub>300</sub> : 13
L <sub>200</sub> : 10	L <sub>200</sub> : 10
L <sub>100</sub> : 6	L <sub>100</sub> : 5,5
L <sub>6</sub> : 2	L <sub>6</sub> : 2
L <sub>3</sub> : 1,5	L <sub>3</sub> : 2
V <sub>p</sub> = 24 - 13,5 = 10,5 centipoises	V <sub>p</sub> = 24 - 13 = 11 centipoises
V <sub>a</sub> = 24/2 = 12 centipoises	V <sub>a</sub> = 24/2 = 12 centipoises

$$V_p = \text{Viscosité plastique} = L_{600} - L_{300}$$

$V_a = \text{Viscosité apparente} = L_{600}/2$

$L_i$  avec  $i = 3, 6, 100, 200, 300$  et  $600$  sont des lectures qui se font sur un viscosimètre rotatif contenant de la boue subissant une vitesse de cisaillement de l'ordre de  $i$  RPM (round per minute) (Tours par minute).

La mesure de la densité se fait en utilisant une balance à boue (balance Baroid).

Notons que plus la densité est grande, plus la pression exercée par la colonne de boue sur le fond et les parois du puit est forte. Plus la pression différentielle entre les pressions des gisements (pore) et la colonne de boue est grande, plus la compacité des roches au niveau de la taille est élevée. Ce qui altère la forabilité des terrains.

En ce qui concerne la viscosité, plus elle est forte meilleure est l'évacuation des déblais à partir du fond. Son augmentation rend la pression de circulation plus grande, ce qui altère le fonctionnement du trépan, réduit l'avancement et la vitesse mécanique.

Cette formulation a été faite en vue de déterminer la densité et les caractéristiques rhéologiques de la boue qui doivent être conservées, voire améliorées lors de la formulation d'une boue à l'huile (rapport huile/eau=85/15) à base du même gasoil étudié mais désaromatisé.

### **Conclusion :**

Ce travail a consisté à étudier de la manière la plus complète possible un gasoil de Hassi Messaoud en utilisant toutes les méthodes à notre disposition qu'elles soient expérimentales ou numériques. C'est ainsi que la caractérisation physico-chimique a été réalisée : essais normalisés, distillations A.S.T.M. et T.B.P. , cette dernière nous a permis d'obtenir 30 fractions (29 fractions d'intervalle de 10 degrés et une fraction d'intervalle de 20 degrés) et un résidu sous vide qui ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse, spectroscopie U.V. visible, méthode S.A.R.A. .

La composition chimique par familles d'hydrocarbures de toutes les fractions a été déterminée grâce à l'analyse chromatographique (la C.P.G./C. pour les coupes légères et la S.A.R.A. pour les coupes lourdes) et d'autres méthodes qui sont : l'UV visible (pour les coupes moyennes), n. d. M. et n. d. P. A. .

La comparaison des différents résultats a permis de faire des recoupements en ce qui concerne notamment, les différentes caractéristiques physico-chimiques et la composition globale des fractions. Nous en avons déduit que les hydrocarbures aromatiques sont surtout concentrés dans les coupes moyennes et lourdes. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques sont déjà présents dans quelques coupes moyennes.

Ces résultats sont un préalable indispensable pour pouvoir réaliser l'extraction des hydrocarbures aromatiques connus pour être gênants lorsque le gasoil est utilisé dans une boue de forage. Par cette perspective , une formulation de boue a été faite dans la dernière partie.

Une désulfuration du gasoil est aussi à envisager puisque la teneur en soufre n'est pas conforme aux spécifications internationales actuelles.

L'intérêt de cette étude ne s'arrête pas là. Elle nous a permis de mieux connaître la coupe gasoil, moins bien caractérisée et étudiée dans la littérature que les fractions légères. Les résultats sont encourageants et laissent entrevoir une suite intéressante à ce travail : l'étude de l'extraction des hydrocarbures aromatiques de la coupe gasoil est déjà entamée dans le cadre d'un magister.

**1) La couleur (La technique colorimétrique classique):**

La détermination de la couleur s'effectue à l'aide d'un colorimètre type Colorimeter Normalab. (normes NF T60-104 et ASTM D 1500), par comparaison avec des étalons de verre coloré. L'échelle varie de 0,5 à 8 [1].

**2) Le degré API et la Specific Gravity :**

Le degré API est obtenu par calcul:

$$\text{API} = 141,5 / \text{Sp.Gr.} - 131,5$$

Avec Sp. Gr.: Specific Gravity 60°F/60°F

$$\text{SpGr} = d_{4}^{15} / 0,99904$$

**3) Indice de réfraction:**

Il est déterminé par lecture à l'aide d'un réfractomètre d'ABBE à la température de 20°C selon la norme ASTM 1218.

Le matériel utilisé étant un réfractomètre complet et un circuit thermostaté.

Une goutte de gasoil (0,5ml) est déposée sur le prisme principal du réfractomètre qui a été préalablement nettoyé scrupuleusement. Le couvercle du réfractomètre est alors refermé puis on tourne la molette de l'appareil jusqu'à ce que la ligne (de séparation entre la zone claire et la zone obscure) qu'on regarde par l'oculaire "visée" soit en correspondance avec le réticule.

On lit alors l'indice de réfraction par l'autre oculaire où on voit une échelle directement graduée en indice de réfraction.

On note la valeur de n (indice de réfraction) pour la température, (lue sur le thermomètre maintenue par le circuit thermostaté branché au réfractomètre).

#### **4) La distillation ASTM:**

La distillation ASTM correspond à la méthode ASTM D86 (NF M07-002).

La prise d'échantillon est de 100ml; les conditions de distillation sont précisées en fonction de la nature de l'échantillon [2].

L'appareillage utilisé dans cette technique comporte un ballon de distillation contenant 100ml de gasoil que nous chauffons et distillons à une vitesse déterminée.

Les vapeurs formées sont condensées dans un tube en cuivre baignant dans un mélange d'eau et de glace pilée, puis recueillies dans une éprouvette graduée [13].

On observe simultanément la lecture de la température et du volume condensé; les résultats du test sont calculés et reportés sur une courbe [2].

On trace l'évolution de la température en fonction de la quantité distillée en relevant plus particulièrement :

- Le **Point Initial (PI)**, c'est à dire la température repérée au moment où apparaît la première goutte de distillat ;
- Les **températures correspondant à différents pourcentages distillés** (5%, 10%, 20%, ... 90%, 95%... ) ;
- Le **point final de distillation (PF)** ou température pour laquelle on recueille la dernière goutte de distillat [1] (En fin de distillation, la température décroît par suite de l'altération thermique des dernières traces liquides dans le ballon. Le maximum de température est le point final de distillation [13].) ;
- Le taux (en %) des pertes et éventuellement du résidu [1] .



**5)Viscosités:**

La viscosité est déterminée selon la norme NF T60-100 par la mesure d'écoulement du gas-oil dans un tube capillaire de longueur donnée, à une température bien déterminée; c'est la viscosité cinématique, exprimée en mm<sup>2</sup>/s ( ou bien c.St)

Les viscosimètres utilisés sont :

-Les viscosimètres capillaires conventionnels, pour la détermination des viscosités du gasoil à différentes températures ainsi que la viscosité du résidu sous vide 375<sup>+</sup> à 210°F.

-Les viscosimètres de type Ubelhode sur lesquels sont montés des têtes de mesures optoélectriques et un dispositif de pompe auxiliaire permettant de remonter automatiquement le fluide dans le réservoir calibré amont. La mesure du temps d'écoulement est ainsi automatisée avec affichage numérique ou impression des résultats [12]. Ce type de viscosimètre a été utilisé pour déterminer les viscosités de quelques coupes issues de la distillation T.B.P. .

**Détermination de la viscosité à 100°F selon la relation Abbot et al (1971) [2] :**

$$(\log_{10}\gamma_{100})=(4,39371-1,94733K+0,12769K^2+3,2629*10^{-4}A-1,18246*10^{-2}KA) \\ +(0,171617K^2+10,9943A+9,50663*10^{-2}*A^2-0,860218KA)/(A+50,3642-4,78231K)$$

Avec:

$\gamma_{100}$ : Viscosité cinématique à 100°F en mm<sup>2</sup>/s

K : Facteur de caractérisation de Watson

A : densité API

**6) Le point de trouble :**

La méthode (ISO 3015, ASTM D 2500, NF T07-105) utilisée pour évaluer la valeur du point de trouble, consiste à détecter **visuellement** la température à laquelle les cristaux de paraffines, normalement dissous dans la solution constituée par l'ensemble des autres composants, commencent à se séparer et à affecter la limpidité du produit.

L'échantillon de 40 cm<sup>3</sup>, porté à une température supérieure de 14°C à celle du point de trouble supposé, est versé dans un tube à essai, hermétiquement fermé et muni d'un thermomètre. L'ensemble est placé dans un bain de refroidissement, caractérisé par un gradient de température de 0,5 à 1°C/min. Pour chaque variation de 1°C, le tube est retiré, puis observé jusqu'à ce que l'examen visuel décèle l'existence d'un trouble ou dépôt à l'intérieur du liquide [1].

**7) Point d'écoulement:**

Cette caractéristique (norme ISO 3016, méthode ASTM D97, norme NF T60-105) se détermine comme le point de trouble, avec un appareillage très rudimentaire : l'échantillon est versé dans un tube à essai fermé et muni d'un thermomètre, il est ensuite chauffé à 45°C, puis plongé dans un bain de refroidissement. Lorsqu'il atteint une température supérieure de 9°C au point d'écoulement présumé, les essais commencent. Le tube est incliné et le mouvement du produit observé. Tant que le tube ne peut être maintenu **horizontal** pendant 5 secondes sans qu'aucun mouvement du produit n'apparaisse, l'expérience est renouvelée à une température plus faible de 3°C.

Le point d'écoulement nominal s'obtient en ajoutant 3°C à la dernière température lue. La répétabilité de la mesure est de 3°C, tandis que la reproductibilité s'élève à 6°C [1].

**8) La température limite de filtrabilité TLF :**

La méthode de mesure de la TLF consiste à déterminer la température maximale pour laquelle un volume déterminé (20cm<sup>3</sup>) de gasoil cesse de traverser **en un temps limite**, un appareil de filtration bien défini. L'échantillon, placé dans un bain de refroidissement, est aspiré, de bas en haut, sous une dépression de 20 mbar, à travers un filtre constitué par un disque de toile métallique en bronze ou en acier inoxydable de 15mm de diamètre, formant un tamis dont les mailles ont une ouverture nominale de 45µm. Le liquide est recueilli dans une pipette de 20cm<sup>3</sup>.

L'opération est répétée à des températures décroissantes, par paliers de 1°C, jusqu'à ce que le gasoil ne passe plus à travers le filtre ou bien que l'éprouvette ne soit pas entièrement remplie au bout de 60 secondes. Il arrive parfois que le gasoil, après avoir été aspiré en moins de 60 secondes, ne redescende pas normalement à son niveau d'origine et demeure en partie dans la pipette. Ce phénomène est appelé « moment critique de filtrabilité » conduit évidemment à arrêter l'expérience. la TLF est alors la dernière température lue.

La répétabilité et la reproductibilité de cette mesure dépendent du niveau de TLF : si cette dernière est proche de 0°C, la répétabilité s'élève à 1°C et la reproductibilité à 2,8°C, tandis que si la TLF se situe au voisinage de -35°C, les valeurs de répétabilité et de reproductibilité atteignent respectivement 2,1 et 6°C [1].

**9) Le point éclair:**

Le point d'éclair du gasoil est déterminé par les méthodes ASTM D 93 et ISO 2719 qui utilisent un appareil de type **Pensky-Martens**. Celui-ci est constitué d'un creuset fermé par un couvercle, dont l'orifice ne s'ouvre qu'à chaque essai [1]. L'essai consiste à chauffer dans un creuset fermé à vitesse déterminée un échantillon de produit « gasoil » jusqu'à ce qu'une quantité suffisante d'éléments volatils passent en phase vapeur et puissent pouvoir être enflammés par une petite flamme placée au bord du creuset. Dès que l'explosion se produit avec l'éclair « Flash », on note cette température [12].

**10) L'indice d'acide :**

L'indice d'acide total est déterminé selon la norme NF M07-049. L'indice d'acide total est la quantité de base exprimée en mg de potasse, nécessaire pour neutraliser les acides présents dans un 1 g de produit [1].

La prise d'essai (gasoil) est agitée, en présence d'un indicateur, et d'une solution aqueuse d'alcool pour être ensuite titrée à l'aide d'une solution de potasse. La même opération est répétée avec la solution aqueuse d'alcool. La différence des volumes de titrage permettra la détermination de l'acidité du produit.

Trois opérations fondamentales sont effectuées et qui sont :

Le contrôle de la normalité de l'hydroxyde de potassium à l'aide de l'acide sulfurique, les titrages du blanc, solution aqueuse d'alcool, et de l'échantillon avec la solution de potasse.

L'acidité totale peut être calculée par la formule suivante :

$$A = [(R - B) * N * 56,1] / m$$

Avec:

- A : Acidité totale exprimée en mg de KOH par gramme de produit.
- N : normalité de la solution titrante KOH et qui a pour valeur : 0,074 équivalent gramme par litre.
- R : Volume du titrage de l'échantillon **R=0,244ml**.
- B : Volume du titrage du blanc **B=0,024ml**.
- Et m : masse de la prise d'essai (gasoil), **m=20,2917g**.

$$A = 0,045 \text{ mg de KOH/g de gasoil.}$$

**11) Carbone Conradson (sur le résidu de distillation 10%vol.)**

La détermination du Résidu de Carbone Conradson (R.C.C) consiste à chauffer le produit dans un creuset pour l'évaporer, puis à enflammer les vapeurs.

Lorsque la combustion cesse, on calcine le résidu en le portant au rouge. Le résidu obtenu est constitué principalement par du carbone sous forme de coke.

Cet essai fait l'objet de la norme NF T-60-116.

**12) Teneur en soufre:**

Le dosage du soufre peut s'effectuer par spectrométrie de fluorescence X (Méthodes ISO 8754 et ASTM D2622). L'échantillon, de gasoil, placé dans un faisceau de rayon X, émet un rayonnement caractéristique (voir figure suivante).

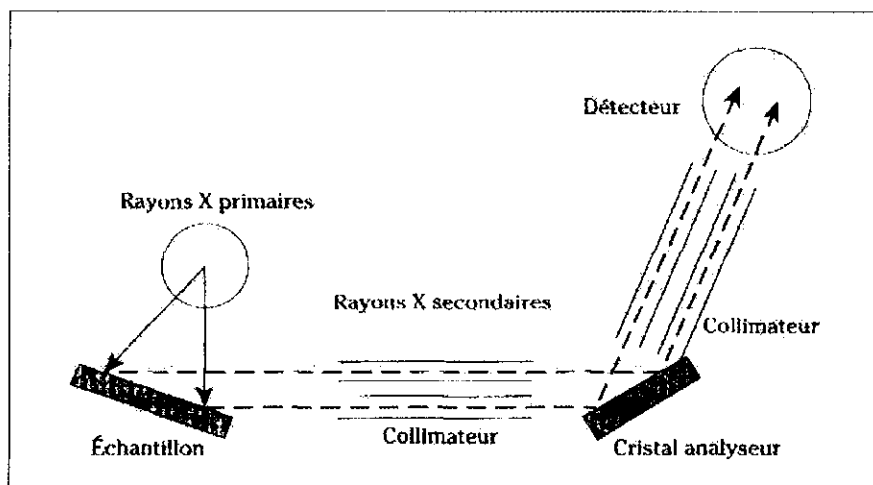


Schéma de la fluorescence X [2]

L'étude d'une raie appropriée du spectre obtenu permet de déterminer le taux de soufre de la prise d'essai. Cette technique est bien adaptée aux gasoils dont la teneur en soufre est très faible (jusqu'à 10 ppm avec la méthode ASTM 2622).

On notera que d'autres méthodes, utilisant la technique de fluorescence ultraviolette (NF M07-059 ou ASTM D5453), permettent aussi de doser le soufre [1]. Cette méthode permet la détermination du soufre total dans les hydrocarbures liquides à une température comprise entre 25 et 400°C dont les viscosités sont comprises entre 0,2 et 10 mm<sup>2</sup>/s et contenant moins de 0,35% poids d'halogène.

**13) Le point d'aniline:**

L'essai de sa détermination, régi par la norme américaine ASTM D61164, consiste à introduire deux volumes de 10cm<sup>3</sup> d'aniline et de produit dans un tube que l'on agite mécaniquement.

Le mélange est ensuite chauffé jusqu'à ce que nous obtenons une seule phase, puis refroidi à une vitesse définie jusqu'à l'apparition d'un trouble net, à ce moment, on notera la température à l'aide d'un thermomètre qui est centré dans le tube en traversant un bouchon en liège qui se trouve à l'entrée du tube. Nous pouvons aussi nous servir de la norme française NF M07-021 pour le déterminer [12].

**14) Le Diesel Index (DI) et l'Indice de Cétane (CI)**

Le Diesel Index a pour expression:

$$DI = (PA) \cdot API / 100$$

Avec PA: Point d'Aniline exprimé en °F

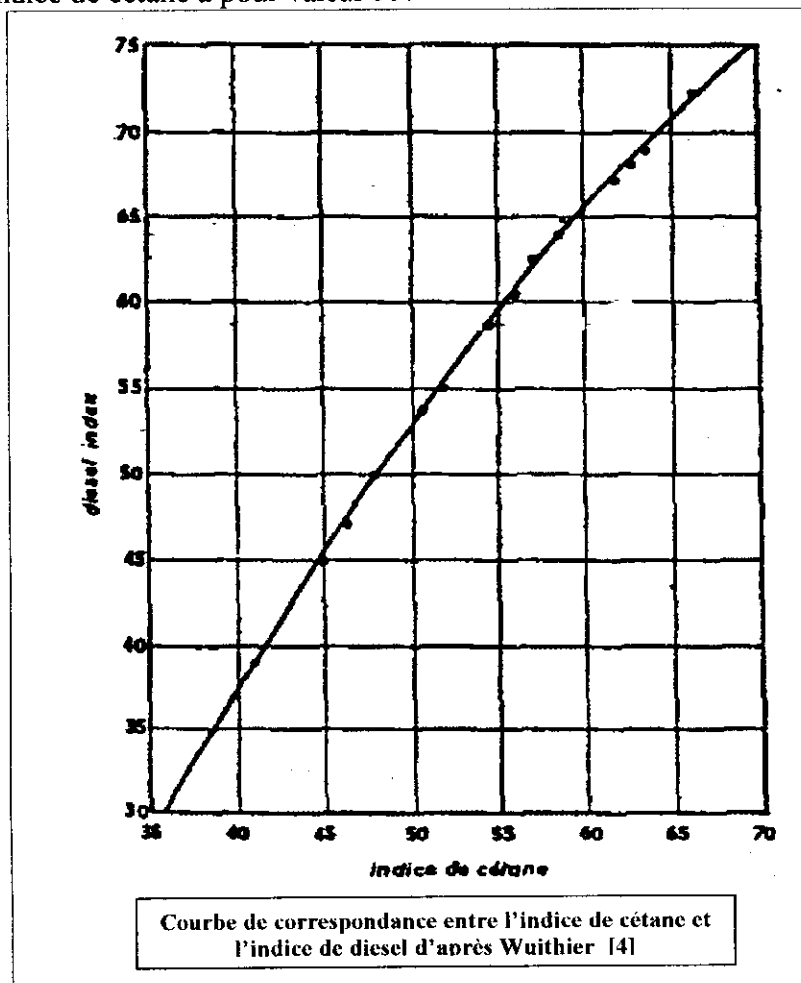
Et API: le densité API

$$DI = (1,8 \cdot 68,6 + 32) \cdot 38,3 / 100$$

$$DI = 59,5$$

L'indice de cétane (IC) peut être déterminé par différentes façons:

- A partir de l'indice de diesel  $IC = 0,72 \cdot DI + 10 = 0,72 \cdot 59,5 + 10 = 52,8$
- A partir du point d'aniline (en °C) avec  $IC = PA - 15,5 = 68,6 - 15,5 = 53,1$
- A partir de l'abaque suivant donnant l'indice de cétane en fonction de l'indice de diesel (DI), l'indice de cétane a pour valeur 55.



**15) Le facteur de caractérisation de Watson  $K_{uop}$ :**

La formule du facteur de caractérisation est la suivante :

$$K_{uop} = (t_{mav})^{1/3} / Sp.Gr$$

Avec :

$(t_{mav})$  : température moyenne d'ébullition en volume exprimée en degré Rankine obtenue par lecture sur abaque à partir des données de la courbe ASTM.

SpGr : étant la specific Gravity.

La  $t_{mav}$  est déterminée à partir de l'abaque « Average Boiling Point of Petroleum Fractions 10% (A.S.T.M.) distillation » (voir page suivante).

Pour le gasoil étudié nous avons :

La température volumétriques ( $t_v$ ) est :

$$t_v = [(t_{10} + 2t_{50} + t_{90}) / 4] = (200 + 2 \cdot 267 + 357) / 4 \quad (\text{à partir des données de la distillation ASTM})$$

$$t_v = [(t_{10} + 2t_{50} + t_{90}) / 4] = 272,8^\circ\text{C}$$

$$t_v = 523,0^\circ\text{F}$$

La pente S est définie comme suit:

$$S = (t_{70} - t_{10}) / 60 = (302 - 200) / 60$$

$$S = 1,7^\circ\text{C} / \% \text{volume}$$

$$S = 3,1^\circ\text{F} / \% \text{volume}$$

Ayant :  $t_v$  et S on peut déterminer la  $(t_{mav})$  par lecture de la correction à fournir à  $t_v$  sur l'abaque « Average Boiling Point of Petroleum Fractions 10% (A.S.T.M.) distillation »

$$(t_{mav}) = t_v + \text{correction}$$

$$(t_{mav}) = 523 - 16$$

$$(t_{mav}) = 507^\circ\text{F}$$

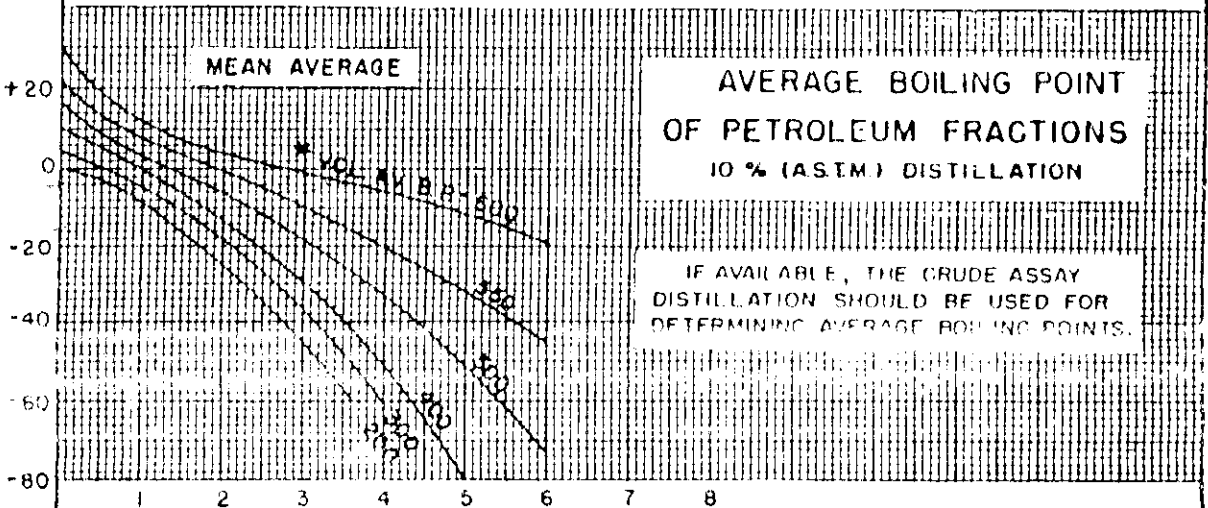
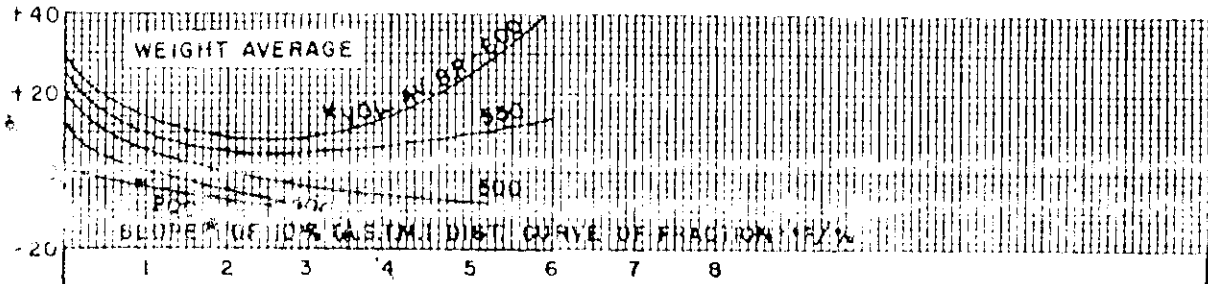
$$(t_{mav}) = 263,9^\circ\text{C}$$

On peut donc calculer le  $K_{uop}$  par la formule

$$K_{uop} = (t_{mav})^{1/3} / Sp.Gr$$

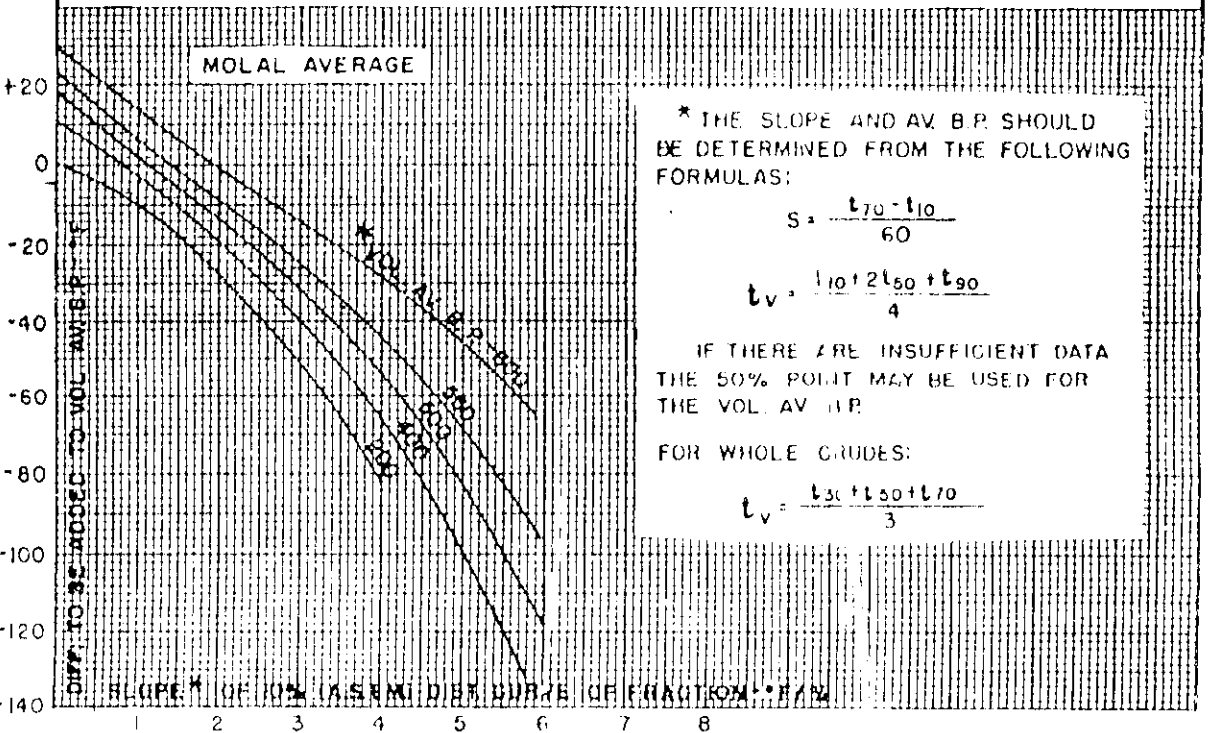
Avec  $(t_{mav}) = 966,7^\circ\text{R}$  et  $Sp.Gr = 0,8332$

$$K_{uop} = 11,87 \approx 11,9$$



**AVERAGE BOILING POINT  
OF PETROLEUM FRACTIONS  
10% (ASTM) DISTILLATION**

IF AVAILABLE, THE CRUDE ASSAY  
DISTILLATION SHOULD BE USED FOR  
DETERMINING AVERAGE BOILING POINTS.



\* THE SLOPE AND AV. B.P. SHOULD  
BE DETERMINED FROM THE FOLLOWING  
FORMULAS:

$$S = \frac{t_{70} - t_{10}}{60}$$

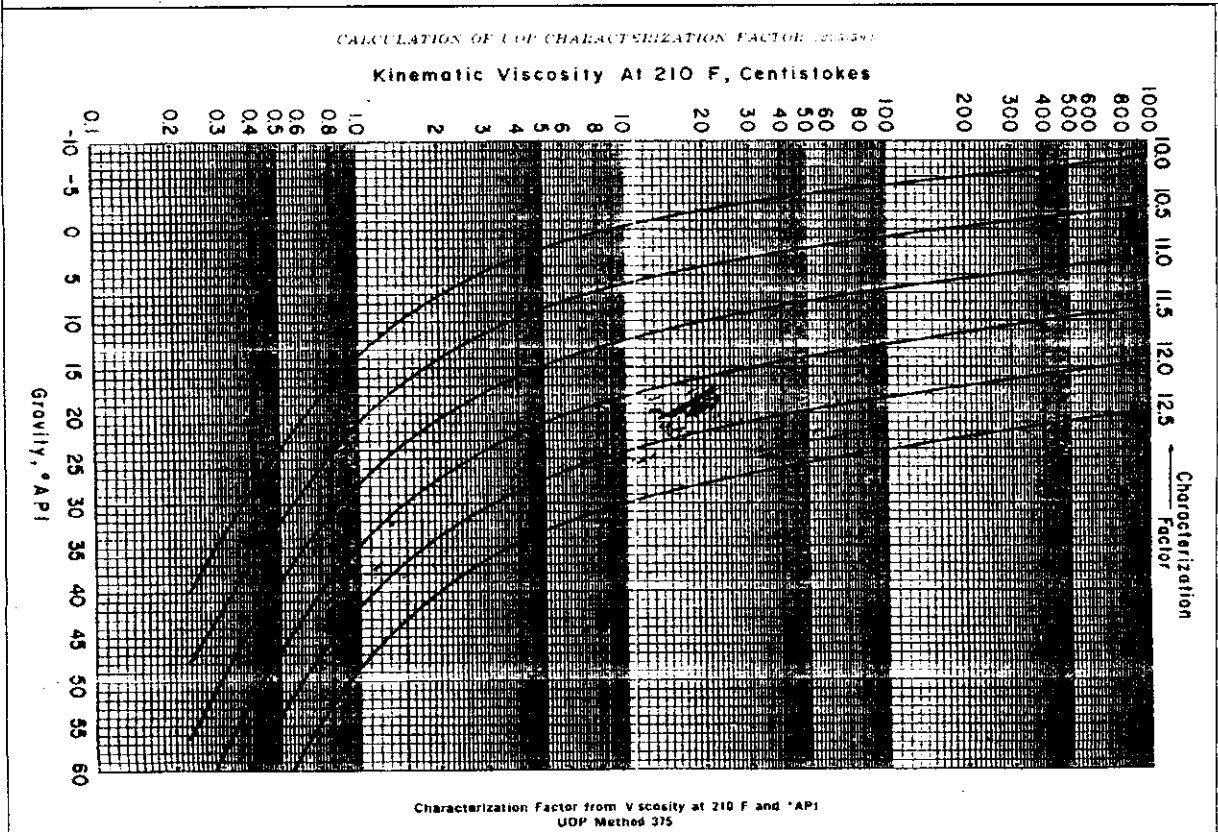
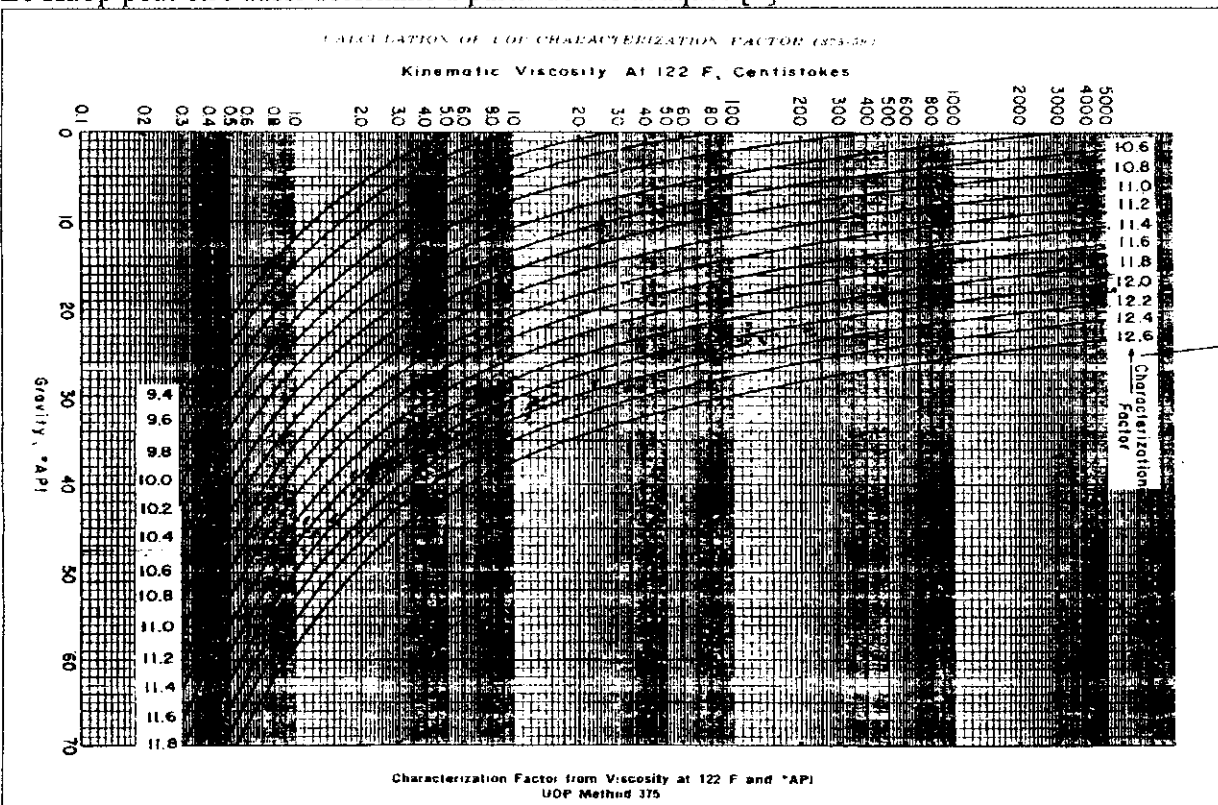
$$t_v = \frac{t_{10} + 2t_{50} + t_{90}}{4}$$

IF THERE ARE INSUFFICIENT DATA  
THE 50% POINT MAY BE USED FOR  
THE VOL. AV. B.P.

FOR WHOLE CRUDES:

$$t_v = \frac{t_{30} + t_{50} + t_{70}}{3}$$

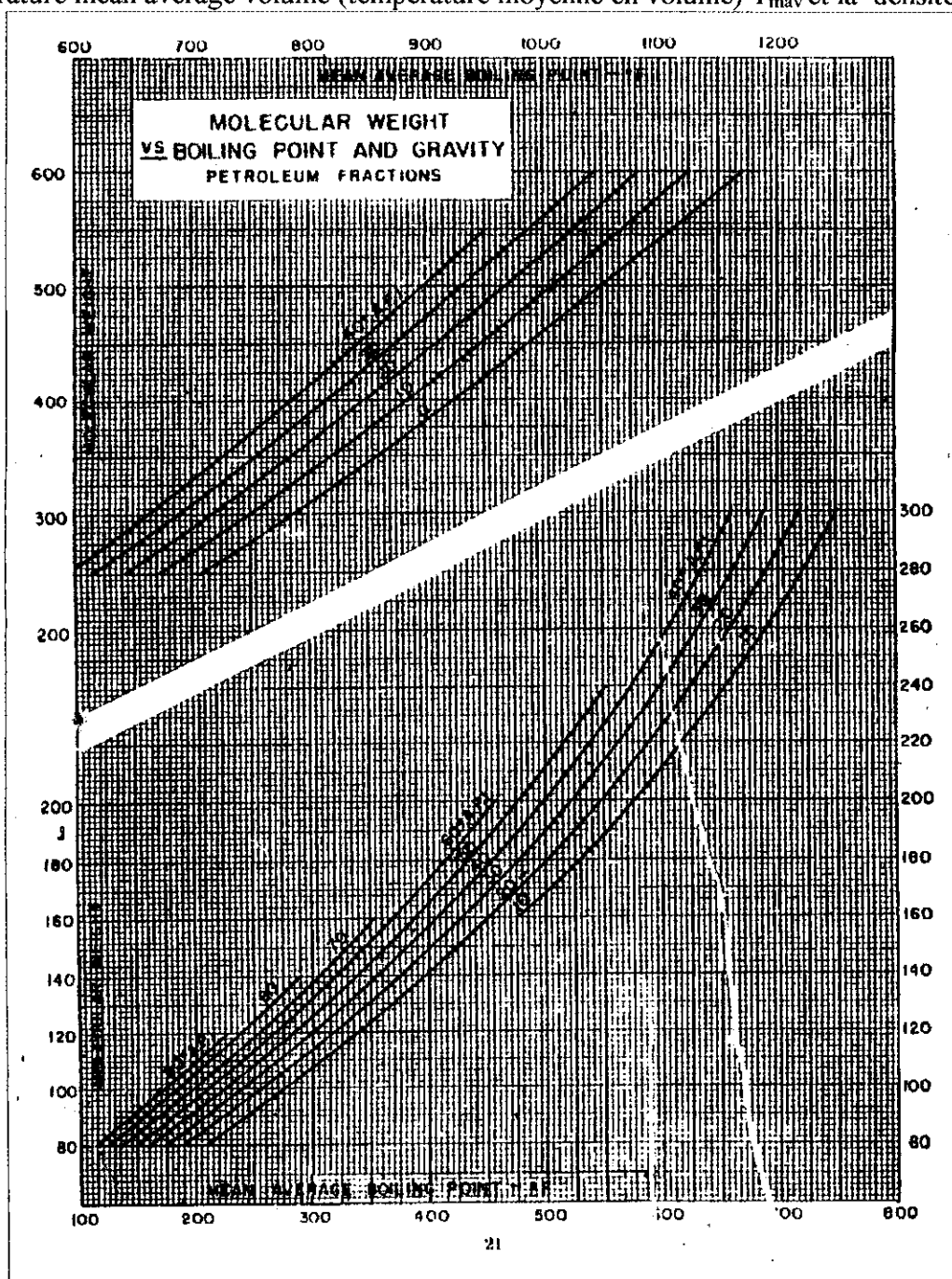
Le Kuop peut être aussi déterminé à partir de ces abaques [4]





### 16) La masse moléculaire M:

La masse moléculaire peut être déterminée par lecture sur l'abaque  $K_{uop}$ , et ce connaissant la température mean average volume (température moyenne en volume)  $T_{mav}$  et la densité API



La Masse Moléculaire M peut être calculée par la formulation de **Riazi** [2] :

$$M = 42,965 \cdot [\exp(2,097 \cdot 10^{-4} \cdot T_b - 7,78712 \cdot \text{Sp.Gr.} + 2,08476 \cdot 10^{-3} \cdot T_b \cdot \text{Sp.Gr.})] \cdot (T_b^{1,26007} \cdot \text{Sp.Gr.}^{4,98308})$$

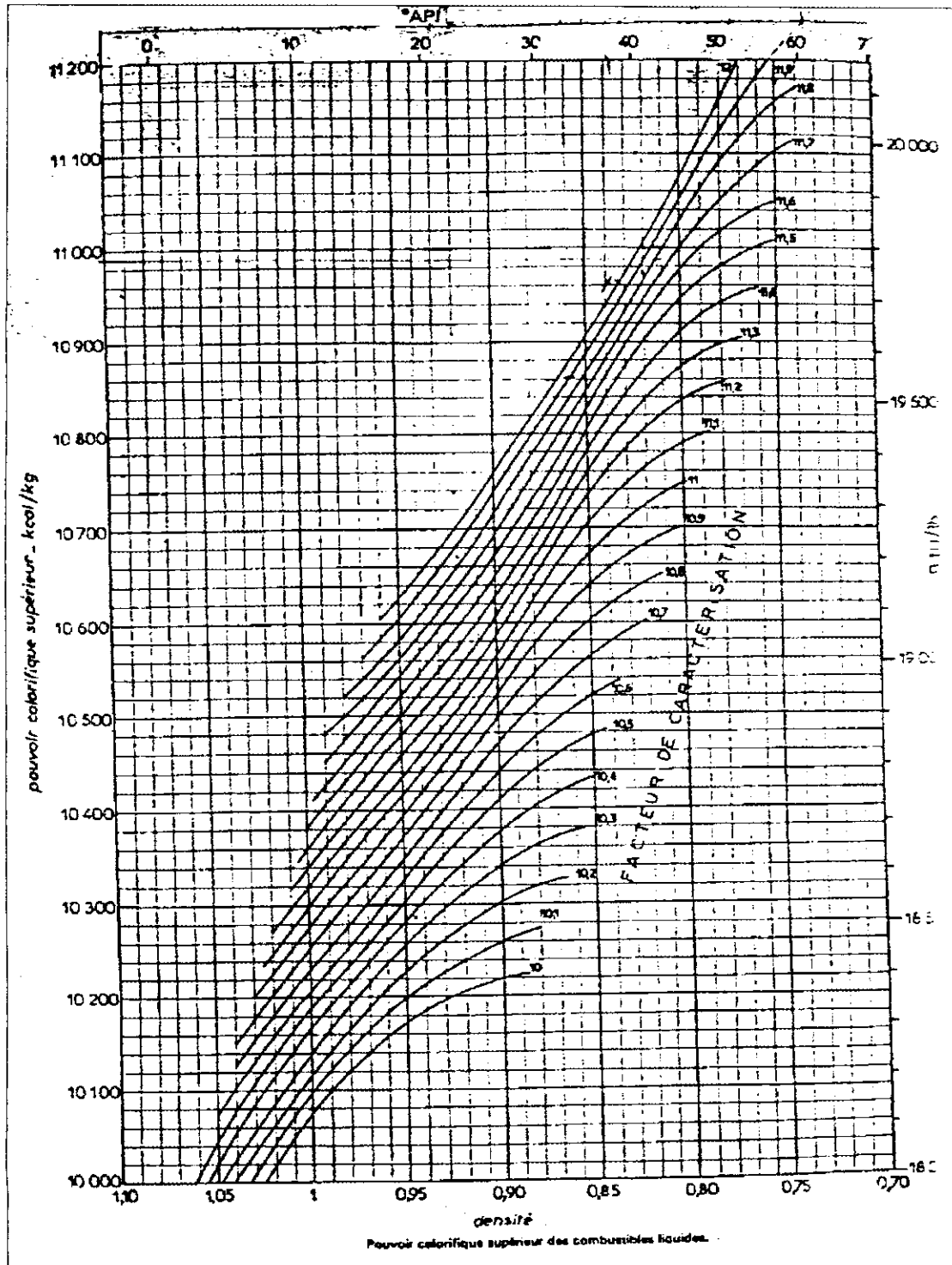
La Masse Moléculaire M peut être calculée par la formulation de **Lee et Kesler** (1975)[2]:

$$M = 12272,6 + 9486,4 \cdot \text{Sp.Gr.} + T_b \cdot (8,3741 - 5,9917 \cdot \text{Sp.Gr.}) \\ + 10^7 / T_b \cdot (1 - 0,77084 \cdot \text{Sp.Gr.} - 0,02058 \cdot \text{Sp.Gr.}^2) \cdot (0,7465 - 222,466 / T_b) \\ + 10^{12} / T_b^3 \cdot (1 - 0,080882 \cdot \text{Sp.Gr.} + 0,02226 \cdot \text{Sp.Gr.}^2) \cdot (0,32284 - 17,3354 / T_b)$$

Avec:  $T_b$ : température d'ébullition en kelvin et Sp.Gr. la Specific Gravity.

### 17) Le pouvoir calorifique supérieur:

Le pouvoir calorifique massique supérieur PCS est déterminé par lecture sur abaque de Wuithier [4] (l'abaque ci-dessous), à partir des valeurs de densité à 20°C, et le  $K_{uop}$ .  
 La densité à 20°C=0,8290 et  $K_{uop}$ =11,9



Le pouvoir calorifique supérieur du gazoil étudié est de 10 952,9 kcal/kg

### **18)Analyse S.A.R.A.:**

Cette technique est pratiquée sur un appareil spécifique (IATROSCANMIGS) (TLC/FID), dans cet appareil les plaques en verres sont remplacées par de chromarodes recouvertes par une couche mince de gel de silice SiO<sub>2</sub> qui a été activée à 110°C pendant plusieurs heures (minimum 12 heures).

La détection se fait grâce à un détecteur à ionisation de flamme (FID), l'extrait de la matière organique ou l'huile sont solubilisés dans un solvant de dichlorométhane.

Pour avoir une meilleure séparation des différentes fractions (hydrocarbures Saturés, Aromatiques, Résines et Asphaltènes), on doit suivre les étapes suivantes :

- Saturation des tiges dans une cuvette contenant un mélange de 35% d'acide sulfurique (l'acide sulfurique concentré est un agent d'hydratation efficace, il fixe l'humidité des composés) et 65% d'eau distillée pendant 10 minutes.
- Elution des hydrocarbures saturés dans une cuvette contenant 50ml de n-hexane, on laisse migrer jusqu'à une hauteur de 9 cm pendant 15 minutes.
- Les hydrocarbures aromatiques sont élués ensuite dans une cuvette contenant 50ml d'un mélange de 20% n-hexane et 80% toluène , on laisse migrer jusqu'à une hauteur de 5 cm pendant 10 minutes.
- Les résines sont éluées ensuite dans une cuvette contenant 50 ml d'un mélange de 95% de dichlorométhane et 5% de méthanol , on laisse les composés migrer jusqu'à une hauteur de 2,5 cm pendant 10 minutes.

#### **Remarque :**

Après chaque élution, on évapore le solvant éluant dans le four et on sature le support des tiges dans la chambre d'humidité puis le support des tiges est transféré dans l'appareil où les différentes fractions sont brûlées et détectées à l'aide d'un détecteur à ionisation de flamme FID

On obtient finalement un chromatogramme après un traitement par un logiciel informatique BOREAL qui permet l'intégration des pics et l'obtention des % massiques des familles d'hydrocarbures S.A.R.A (Saturés, Aromatiques, Résines, Asphaltènes)

### 19) Analyse U.V visible:

Utilisation de la spectrométrie dans l'ultraviolet pour la répartition en familles d'hydrocarbures.

Un spectromètre est constitué d'une source continue émettant dans l'ultraviolet, généralement une lampe à deutérium. Ce rayonnement polychromatique est analysé par un monochromateur (prisme, réseau). La rotation de ce dernier fait défiler les longueurs d'onde sur l'échantillon puis, après passage des fentes destinées à jouer sur la résolution, le rayonnement atteint le détecteur ( cellule de sulfure de plomb par exemple).

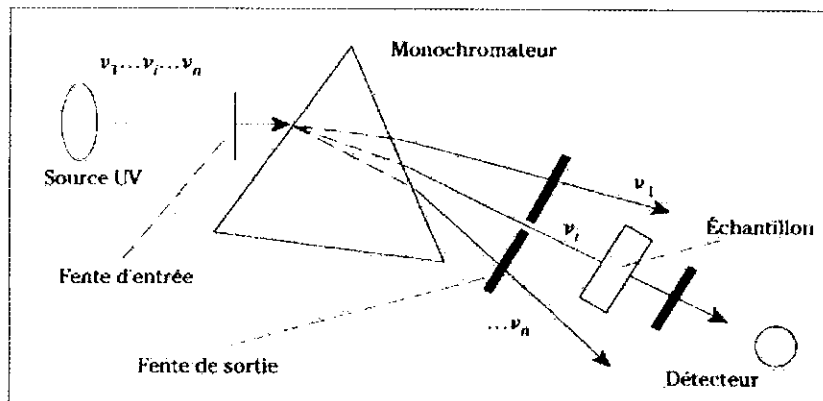


Schéma de la spectrométrie dans l'ultraviolet [2].

Les molécules rencontrées dans les produits pétroliers et donnant lieu à absorption dans l'U.V. sont avant tout les hydrocarbures aromatiques et à un degré moindre les dioléfines conjuguées et les oléfines. Les hydrocarbures saturés, alcanes ou naphtènes, ne donnent aucun signal aux longueurs d'ondes supérieures à 180nm. Cette particularité, qui peut sembler restrictive, est en fait un avantage car la connaissance de la teneur en hydrocarbures aromatiques est très souvent recherchée au cours du raffinage.

L'intérêt de l'absorption U.V. tient également au fait que pour les hydrocarbures aromatiques, la condensation des noyaux provoque un déplacement de l'absorption vers les grandes longueurs d'onde, ainsi que des variations importantes des coefficients de sensibilité (appelés coefficient d'extinction ou absorptivité).

Cette caractéristique est utilisée pour doser les hydrocarbures aromatiques dans une coupe gasoil. C'est ainsi que Burdett (1955) a développé une méthode donnant les concentrations en mono, di et polyaromatiques dans les gasoils à partir des absorbances mesurées à 190, 230 et 260nm (La connaissance de la masse moléculaire moyenne dans le même temps permet de passer des % molaires au % poids).

La spécificité de l'absorption U.V. pour certaines structures, alliée à la grande sensibilité de la méthode, permet le dosage de traces ( de l'ordre de la ppm) de molécules absorbantes dans un milieu à l'U.V. (benzène dans du cyclohexane par exemple) [2].

**20) Méthode n.d.PA :**

Cette méthode est basée sur la mesure de l'indice de réfraction à 20°C  $n_{20}$ , de la densité à la même température  $d_{20}$  et du point d'aniline P.A en °C. Le calcul de la composition se fait en utilisant les formules suivantes [12] :

$$\%C_A = 1039,4 n_{20} - 470,4 d_{20} - 0,315 P.A - 1094,3$$

$$\%C_N = -1573,3 n_{20} - 840,15 d_{20} - 0,4619 P.A + 1662,2$$

$$\%C_P = 100 - (\%C_A + \%C_N)$$

**21) Méthode n.d. M à 20°C (Wuithier, 1965):**

Cette méthode empirique a été proposée en 1954. Pour déterminer la composition d'un groupe structural d'un produit pétrolier, il est nécessaire de connaître son indice de réfraction  $n$  (à 0,0001), sa densité  $d$  (à 0,0001) et sa masse moléculaire  $M$  (à 3%) et éventuellement le pourcentage en soufre quand ( $\%S > 0,02$ ) [12].

La méthode nécessite les calculs suivants :

$$V = 2,51 * (n - 1,4750) - (d - 0,8510)$$

$$W = (d - 0,8510) - 1,11 * (n - 1,4750)$$

V > 0	$\%C_A = 430V + 3660/M$
	$R_A = 0,44 + 0,055MV$
V < 0	$\%C_A = 670V + 3660/M$
	$R_A = 0,44 + 0,080MV$
W > 0	$\%C_R = 820W - 3S + 10000/M$
	$R_T = 1,33 + 0,146M(W - 0,005S)$
W < 0	$\%C_R = 1440W - 3S + 10600/M$
	$R_T = 1,33 + 0,180M(W - 0,005S)$

$$\%C_N = \%C_R - \%C_A$$

$$\%C_P = 100 - \%C_R$$

$$R_N = R_T - R_A$$

$\%C_A$ : pourcent poids de carbone aromatique  
 $\%C_N$ : pourcent poids de carbone naphténique  
 $\%C_P$ : pourcent poids de carbone paraffinique  
 $\%C_R$ : pourcent poids de carbone en cycles  
 $R_A$ : nombre de cycles aromatiques dans une molécule moyenne.  
 $R_N$ : nombre de cycles naphténiques dans une molécule moyenne.  
 $R_T$ : nombre de cycles total dans une molécule moyenne.  
 $S$ : pourcent poids de soufre

## 22) Analyse C.P.G/C :

L'analyse est la Chromatographie en Phase Gazeuse sur colonne Capillaire.

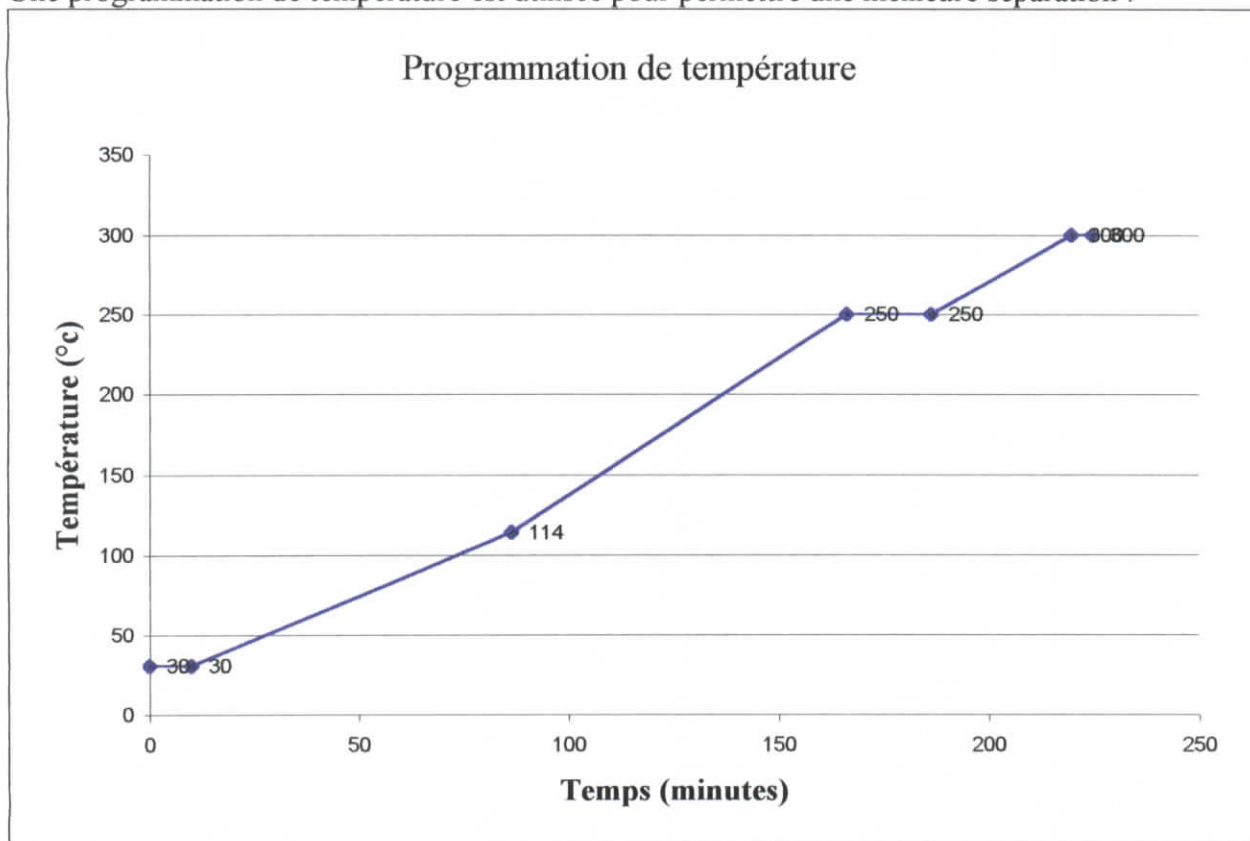
C'est une méthode physico-chimique de séparation. Elle utilise une phase mobile gazeuse qui est l'hélium. Ce gaz vecteur est injecté à une pression de 22,8 Psi.

Les échanges ont lieu entre ce gaz et un solide immobile qui n'a le plus souvent qu'autre rôle que de servir de support à un liquide qui l'imprègne et constitue la véritable phase fixe ou bien la phase stationnaire (la phase stationnaire est le gel de methyl silicone).

Le chromatographe utilisé est de type HP-6890, il se compose d'un injecteur automatique, d'un détecteur à ionisation de flamme FID et d'un four permettant d'effectuer les analyses en isotherme ou en programmation de température et d'une colonne capillaire en silice fondu renfermant une phase stationnaire.

La colonne capillaire est un tube de faible section, de longueur de 50m enroulé sur lui même. Le diamètre intérieur du tube est de 0,32mm.

Une programmation de température est utilisée pour permettre une meilleure séparation :



Enfin, un logiciel est utilisé permettant l'intégration des pics donnés par le chromatogramme et donnant ainsi les résultats de %pourcentages en poids des constituants des mélanges à analyser.

# **Annexe de spécifications de gasoil**

Caractéristiques	Spécifications
Définition	Mélange d'hydrocarbures d'origine minérale ou de synthèse
Masse volumique à 15 °C (NF T 60-101/ISO 3675)	$820 \text{ kg/m}^3 \leq \text{masse volumique} \leq 860 \text{ kg/m}^3$
Distillation (NF M 07-002/ISO 3405) en % vol (pertes comprises)	$\leq 65\%$ à 250 °C $\geq 85\%$ à 350 °C $\geq 95\%$ à 370 °C
Viscosité à 40 °C (NF T 60-100/ISO 3104)	$2 \text{ mm}^2/\text{s} \leq \nu < 4,5 \text{ mm}^2/\text{s}$
Teneur en soufre (NF T 60-142/M 07-053)	$\leq 0,3\%$ masse ( $\leq 0,2\%$ du 1/10/94 au 30/9/96, $\leq 0,05\%$ à partir du 1/10/96)
Teneur en eau (NF T 60-154/ASTM D 1744)	$\leq 200 \text{ mg/kg}$
Teneur en cendres (NF EN 26245/M 07-045)	$\leq 0,01\%$ masse
Teneur en sédiments (DIN 51419)	$\leq 24 \text{ mg/kg}$
Corrosion à la lame de cuivre (NF M 07-015/ISO 2160)	3 h à 50 °C : classe 1
Stabilité à l'oxydation (NF M 07-047/ASTM D 2274)	$\leq 25 \text{ g/m}^3$
Indice de cétane mesuré (NF M 07-035/ISO 5165)	$\geq 49$
Indice de cétane calculé (ISO 4264)	$\geq 46$
Carbone Conradson (sur le résidu de distillation 10 % vol) (NF T 60-116/ISO 10 370)	$\leq 0,30\%$ masse
Point d'éclair (NF EN 22719)	$> 55\text{ °C}$
Additifs	Agréés par la DHYCA (Ministère de l'Industrie)
Température limite de filtrabilité (NF EN 116/M 07-042)	du 1/11 au 30/04 : $\leq -15\text{ °C}$ du 1/05 au 31/10 : $0\text{ °C}$ Grand Froid : $\leq 20\text{ °C}$
<b>Autres caractéristiques souvent exigées</b>	
Point de trouble	NF EN 23015
Point d'écoulement	NF T 60-105
Indice de neutralisation	NF T 60-112
Teneur en sédiments	NF M 07-010

*Spécifications et méthodes d'essai relatives au gasoil moteur (qualité normale et qualité grand froid) (reprises de la norme NF EN 590 ; voir les fascicules de documentation M 15-007 et M 15-022)*



## **Bibliographie :**

- [1] : J.-C. GUIBET, « Carburants et moteurs Technologies- Energie- Environnement, tome1 », Publications de l'Institut Français du Pétrole, Editions Technip, 1997.
- [2] : J.-P. WAUQUIER , « Raffinage pétrole : Produits pétroliers, Schémas de fabrication », Publications de l'Institut Français du Pétrole, Edition Technip, 1994.
- [3] : G. HEINRICH, S. KASZTELAN et L. KERDRAON (Institut Français du Pétrole), « Raffinage des gazoles : Désulfuration profonde et réduction des aromatiques par hydrotraitement », Revue de l' Institut Français du Pétrole, Vol.49, N°5, Septembre - Octobre 1994
- [4] : P. WUITHIER, « Le pétrole, Raffinage et Génie Chimique, tome1 »,Publication de l'Institut Français du Pétrole, Edition Technip, 1972.
- [5] : ENSPM (Ecole Nationale Supérieure du Pétrole et des Moteurs), Formation Industrie, Composition et propriétés des carburants automobiles, 1990.
- [6] : J.-P. FAVENNEC, « Raffinage du pétrole : Exploitation et gestion de la raffinerie », Publication de l' Institut Français du Pétrole., Edition Technip, 1998.
- [7] : M. BALASTRE , « Adsorption de Polyelectrolytes dispersants: stabilisation des fluides de forage »,Thèse de doctorat de l'université de FRANCHE-COMTE (France), 1999.
- [8] : I. DUBOIS , « Relation structure par rapport aux propriétés d'amidons modifiées. Application à la formulation de fluides de forage non polluants », Thèse de doctorat de l'UNIVERSITE de ROUEN (France), 1999.
- [9] : A. T. BOURGOYNE Jr., K. K. MILLHEIM, M. E. CHENEVERT, F.S. YOUNG Jr. , "Applied drilling engineering, SPE Textbook series, vol.2" , Society of Petroleum Engineers, Richardson, TX, 1991.
- [10] : M. BOUCHEZ, D. BLANCHET, F. HAESLER, J.- P. VANDECASTEELE, « Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques dans l'Environnement, Première partie, Propriétés, Origines, Devenir », Revue de l'Institut Français du Pétrole, Vol. 51, N°3, Mai-Juin 1996.
- [11] : P. LAJOIE, Centre de santé publique de la région de Québec , POLLUANTS VEDETTES Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).
- [12] : C.E. CHITOUR , « Raffinage, tome1, les propriétés physiques des hydrocarbures et des fractions pétrolières », Editions de l'Office des Publications Universitaires, 1999.
- [13] : C. E. CHITOUR , « Raffinage, tome3, les propriétés thermiques », Editions de l'Office des Publications Universitaires, 1999.