

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'enseignement supérieur
et de la recherche scientifique

المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Département : Génie chimique

THEME:

**CARACTERISATION EXPERIMENTALE
D'UN
NOUVEAU PETROLE BRUT
ALGERIEN**

*Proposé par :

M^{me} F.SOUAHI

* dirigé par :

M^{me} F.SOUAHI
M C.E.CHITOUR

*Réalisé par :

HARRATI M^{ed} ANISSE

Membres du jury :

* M ^{me} MOHELEBI	Chargé de cours à l'ENP	Présidente
* M ^{me} MEZIANI	Maître assistant à l'ENP	Examinatrice
* M ^{me} MEFTI	Maître assistant à l'ENP	Examinatrice
* M. C.E. CHITOUR	professeur à l'ENP	Rapporteur
* M ^{me} SOUAHI	Maître de conférence à l'ENP	Rapporteur

PROMOTION :2000

Dédicace

Je dédie le présent travail :

à ma très chère mère

à mon père

à ma sœur et mon frère

à toute ma famille

à tous mes amis

Résumé :

Notre travail à consister en une série d'essai normalisé, effectué sur un nouveau pétrole brut algérien, ainsi qu'une distillation TBP qui à permis la caractérisation des fractions pétrolières obtenues. Cette caractérisation à été complétée par l'établissement de corrélations permettant le calcul de quelques propriétés physico-chimiques à partir de données expérimentales facilement accessibles.

ملخص

العمل الحالي, سلسلة تجارب أجريت على نوع جديد من بترول أولي جزائري, متنوع بتقطير TBP سمح بتميز التجزئة البترولية المحصلة عليها.

قد أضيف إلى هذا التميز معادلة لحساب بعض الخواص الفيزيو-كيميائية ابتداء من معطيات تجريبية معلومة.

Abstract

Our work consists on a series of tests normalised on a new Algerian crud followed by a TBP distillation enabling the characterisation of the oil fraction obtained
This characterisation is completed by the setting up of a correlation allowing to reckon the physico-chemical property of experimental data easily accessible

Mots clés : pétrole, distillation, fractions pétrolières, essais normalisés, corrélations

SOMMAIRE:



Introduction

Chapitre I : généralités sur le pétrole brut

- I.1 origine du pétrole brut
- I.2 la prospection
- I.3. le forage d'exploitation
- I.4. Préparation du pétrole au raffinage
- I.5. les dérivés du pétrole
- I.6. production et consommation
- I.7 composition du pétrole brut
- I.8. classification des pétroles brut

Chapitre II : essais préliminaires

- II.1. importance de l'échantillonnage
- II.2. Essais normalisé
- II.3. densité
- II.4. viscosité
- II.5. teneur en soufre
- II.6. point de congélation
- II.7. point éclair
- II.8. tension de vapeur R.E.I.D.
- II.9. teneur en eau, sédiment et sels
- II.10. l'acidité
- II.11. résidu de carbone Conradson
- II.12. le pouvoir calorifique
- II.13. Fractionnement analytiques et Préparatifs

Chapitre III : caractéristiques physico-chimiques

- III.1. Détermination expérimentale et corrélative des propriétés physiques du pétrole
- III.2. la composition
- III.3. la température d'ébullition
- III.4. la densité
- III.5. la viscosité
- III.6. la masse molaire
- III.7. l'indice de réfraction
- III.8. le point d'aniline
- III.9. le pouvoir calorifique
- III.10. grandeurs caractéristiques des produits pétroliers

IV Partie expérimentale

A. Partie ; A

B. Partie : B

Conclusion

Annexe

Introduction :

Il est de première importance pour un raffineur qui utilise un nouveau pétrole brut de connaître ses propriétés physiques et chimiques, cette connaissance une fois acquise lui permettra d'évaluer la nature du pétrole ainsi que les différents schémas de raffinage possible.

Dans cette optique et celle d'être en actualité avec les pays de la communauté européenne et avec les Etats Unis en matière de nouvelle spécification, l'entreprise nationale SONATRACH a été amenée à lancer un vaste programme d'étude un différent gisement riche en hydrocarbures liquides et gazeux.

Le centre de recherche et de développement de cette entreprise nous à confier une étude de valorisation du pétrole brut alimentant une de ses raffineries.

L'étude a pour objectif principal, une connaissance approfondie du point de vue physico-chimique du pétrole et l'analyse qualitative et quantitative de ces principaux composants.

L'exploitation des résultats obtenues pourra contribuer à l'amélioration des produits finis conformément aux exigences du marché, a la maîtrise du fonctionnement des installations des raffineries et à l'orientation vers une production qualitativement améliorée.

I.1 Origine du pétrole brut :

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

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

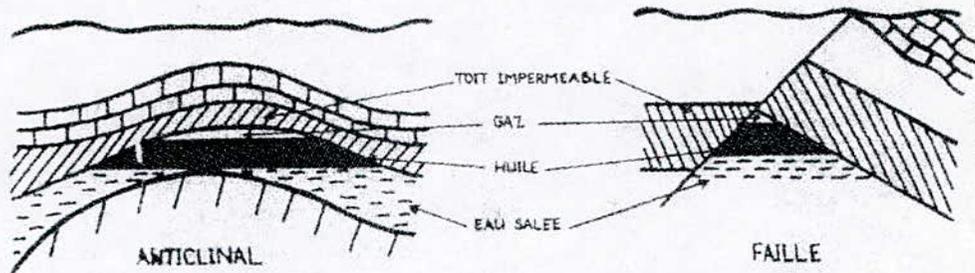
L'origine organique stipule que le pétrole s'est formé entre l'ère primaire et la fin de l'ère tertiaire, soit il y a entre 600 millions et 2 millions d'années, sous les mers, par dégradation bactérienne de la matière organique (phytoplancton et zooplancton), présents dans l'eau. Du point de vue quantitatif, le phytoplancton dégradé (essentiellement des algues, diatomées et dinoflagellés, et des petits végétaux appelés coccolthophoridés), constitue la plus grande part du produit.

La formation du pétrole exige que le phytoplancton et le zooplancton soient piégés dans une couche de roche imperméable (marne ou argile) constituant la roche mère. Là, à l'abri de l'oxygène, à des pressions et températures déterminées, les bactéries anaérobies, déjà présentes dans la roche mère, transforment les deux planctons en une boue épaisse. Au fur et à mesure de la sédimentation, cette boue descend de plus en plus bas. La pression et la température allant aussi croissant, elle change chimiquement et se transforme en un résidu solide, le kérogène. Celui-ci est la matière première du pétrole, du gaz naturel et schistes bitumineux.

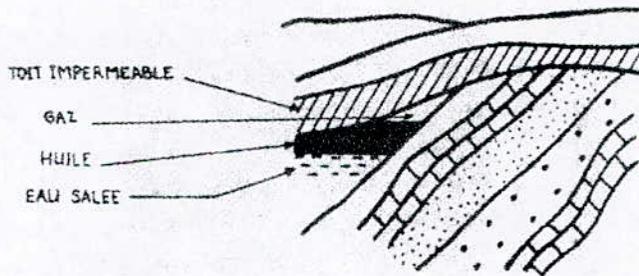
Cependant l'instabilité du kérogène, en plus du poids croissant des sédiments, et sous l'action continue de la température et de la pression, le kérogène continue à se transformer chimiquement et, notamment perd de l'hydrogène et élimine des groupements oxygénés. Ainsi se forment, par scission des molécules d'hydrocarbures plus légères, qui constituent le pétrole. Le pétrole ne reste pas généralement prisonnier de la roche mère, il est expulsé sous l'effet de la pression exercée par les couches de terrains. L'huile étant plus légère, elle remonte progressivement à la surface de la terre où elle s'évapore ou s'oxyde pour donner naissance à des sables bitumineux.

Une grande partie des réserves du monde entier a ainsi "disparu" en pure perte, mais fort heureusement, dans certains cas particuliers, la migration du pétrole est freinée par un obstacle naturel. Cette remontée a pu en effet être arrêtée par une roche poreuse et perméable (grès ou calcaire), surmontée d'une autre parfaitement imperméable. La première appelée roche réservoir ou encore roche magasin, s'imbibent d'huile comme une éponge, alors que la seconde, formant un couvercle, retient le liquide prisonnier et l'empêche ainsi de s'échapper vers les couches supérieures et d'accéder à l'air libre. Cette structure est appelée "piège" et elle peut se présenter sous des formes diverses.

Les pièges les plus courants sont constitués de dômes anticlinaux, de dômes de sel ou de failles, qui permettent d'amener un terrain imperméable en face de la roche magasin.



PIEGES STRUCTURAUX



PIEGES STRATIGRAPHIQUES

FIGURE 1. PRINCIPAUX TYPES DE PIEGES

Ces pièges engendrés par des dislocation sont dits du type structural. Il existe cependant un deuxième type de pièges, moins répandu que le premier, dit stratigraphique et qui résulte de la variation de la nature de la roche réservoir qui, devenant ainsi imperméable, est responsable de l'accumulation.

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

I.2. la prospection

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

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

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

- La gravimétrie
- La magnétométrie
- La sismique

Ces techniques géophysiques coûtent très chères et elles sont constamment mises à jour. Elle permettent de réduire la part du hasard dans la prospection, néanmoins elles n'apportent qu'un faisceau de présomption et seule le forage peut confirmer l'existence ou pas du pétrole dans les zones de recherche, à cet égard on peut donc dire que la prospection pétrolière est une industrie qui demande **compétence, finance et patience.**

I.3. Le forage d'exploitation

I.3.1. Introduction :

L'extraction du pétrole du sous-sol à la surface est réalisée à l'aide de trous de forage verticaux de 0.15 à 0.25 m de diamètre, et jusqu'à 5000m de profondeur et davantage.

Deux types de techniques sont actuellement connues, le battage (par percussion) et la rotation. Au battage, le terrain est attaqué par une masse, terminée par une lame, qu'on laisse retomber régulièrement d'une certaine hauteur. En rotation, le terrain, est attaqué par la rotation continue d'un outil du type "fraise de dentiste".

La technique la plus employée est la rotation ou "rotary" qui a déplacé totalement le forage au battage rigide. Un appareil de rotary comprend trois parties principales (voir figure n°2).

1. l'appareil de rotation :

Il comprend :

- Le système de transmission, la table de rotation, tiges carré et train pour de tiges creuses pour laisser passer le fluide d'injection.
- Les moteurs.
- L'outil d'attaque ou trépan qui broie la roche, et qui est parfois remplacé par le carottier afin d'obtenir des échantillon volumineux.

2. un appareil de levage :

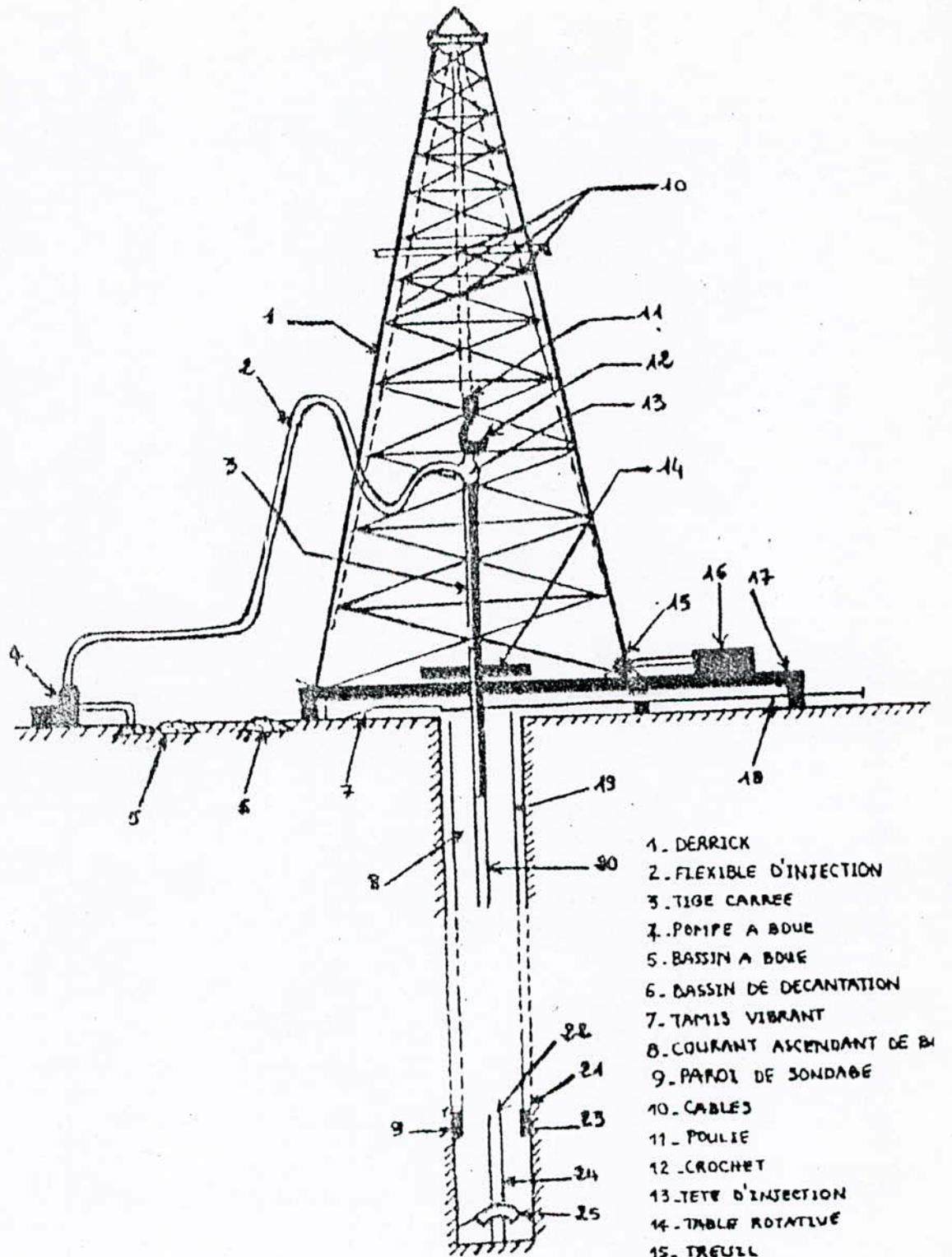
Formé par l'ensemble du treuil et du derrick, qui permet la manœuvre des tiges et des tubages. La puissance de l'appareil de levage est liée au poids des tiges à manœuvrer et des tubes à descendre, donc elle commande la profondeur maximale que l'on peut atteindre.

3. Un circuit de circulation du fluide :

Il est composé d'eau dans laquelle est mise en suspension de l'argile, l'émulsion étant stabilisée par des adjuvants commandant les deux propriétés majeures de la boue : densité et viscosité. Ce fluide est injecté par des pompes dans l'intérieur des tiges, remonte par l'espace annulaire entre les tiges et le terrain, passe dans un circuit (tamis vibrants et bacs à décantation) où il abandonne les éléments très fins de roches broyées dits déblais ou cuttings qu'ils ont remonté, et est repris en circuit fermé par les pompes.

La boue de forage permet de refroidir l'outil de forage, de faire remonter les déblais ou cuttings qui sont étudiés par le géologue, enfin et surtout de maintenir les parois du trou foré tant des effets de pressions (poids de la boue que l'on peut alourdir par des minéraux lourds comme la barytine ou la galène) que par des effets de colmatages (formation de long des parois du trou d'un cake d'argile) ; on dispose également d'une série de vannes spéciales permettant de fermer hermétiquement le trou, en cas d'éruption .

A mesure de l'avancement du trépan, au cours du forage, deux phénomènes se produisent :



1. DERRICK
2. FLEXIBLE D'INJECTION
3. TIGE CARREE
4. POMPE A BOUE
5. BASSIN A BOUE
6. BASSIN DE DECONTATION
7. TAMIIS VIBRANT
8. COURANT ASCENDANT DE BI
9. PAROI DE SONDAGE
10. CABLES
11. POULIE
12. CROCHET
13. TETE D'INJECTION
14. TABLE ROTATIVE
15. TREILL
16. MOTEURS
17. PLANCHER
18. OBSTURATEUR DE SECURIT
19. COLONNES DE TUBAGE - 2
20. TRAINS DE TIGES
22. COURANT DESCENDANT DE
23. CIMENT
24. TRAIN DE TIGES
25. TREPAN

FIGURE 2. SCHEMA D'UN SONDAGE
ROTARY.

- Les parois du trou, quelque soit, le soin mis a la confection et l'entretien de la boue, ont tendance à se déformer par gonflement ou plus souvent par éboulement.
- Le sondage traverse les couches poreuses contenant des fluide: eau salée, eau douce et hydrocarbures, si la pression proposées a ces couches est faible, elles absorbent la boue (phénomène de perte d'injection) si elle est très élevée, les fluides débitent et altérant la boue et en particulier l'allègent ce qui augmente le risque d'éruption.

Pour ces deux raisons on est conduit à descendre un tubage de production ou casing (en acier) puis le cimenter dans le terrain d'injection du lait de ciment se fait par les tiges sous de fortes pressions afin de forcer le ciment à remonter entre le tubage et le terrain.

I.3.2. La mise en production:

Elle est assurée par l'un des trois procédés essentiels suivants:

1. La production éruptive :

On a recours à la production éruptive que pendant la période initiale de fonctionnement d'un puits, lorsque le liquide peut encore être refoulé du fond par la pression propre de gaz . Cette éruption est contrôlée, en tête de puits, par un système de vannes qui permettent de limiter le débit productif, afin d'évité l'éruption libre qui provoque des pertes considérables de pétrole et de gaz et risquant de mettre hors service le puits lui-même .

2. L'Extraction par le procédé du gaz-lift :

On doit introduire dans le puits une double colonne de tiges concentriques, puis on injecte du gaz ou de l'air comprime dans l'espace annulaire formé entre les tiges . La pression du fluide refoule le liquide jusqu'à l'extrémité inférieure des tubes intérieurs appelé tiges d'extraction.

Le fluide comprimé qu'on a injecté dans les tubes d'extraction aère le liquide qui s'y trouve et forme dedans une colonne de mélange gaz-pétrole de densité réduite, si bien que le liquide remonte à la surface par les tubes intérieurs sous l'effet de la pression excédentaire de la couche.

Cette description correspond bien entendu à la version la plus élémentaire.

3. L'Extraction par pompe de fond :

En fonction des conditions existantes, elle peut suivre directement la production éruptive ou bien celle du gaz lift, lorsque le recours à ce dernier cesse d'être rentable. Le pétrole est pompé à l'aide de pompes spéciales (pompes à pistons fixées sur des tiges) que l'on plonge dans le puits.

I.4. Préparation du pétrole au raffinage

I.4.1. Introduction :

Depuis la découverte du pétrole, l'utilisation rationnelle des différentes fractions qui le composent a fortement influencé le développement des divers procédés ainsi que leur agencement dans les schémas du raffinage.

A la fin des années soixante, le raffinage du pétrole a subi des transformations importantes liées à l'accroissement continu de la demande en produits légers (essence + gas oil) ou des produits lourds (fuel).

L'évolution de la demande a été également accompagnée de l'amélioration de la qualité des produits, illustré par exemple, par l'augmentation de l'indice d'octane des essences et l'augmentation de l'indice de cétane des gas-oil. Tout cela s'étant répercutés sur l'industrie du raffinage, cette dernière exige la connaissance des caractéristiques du pétrole brut ainsi que des produits finis pour pouvoir satisfaire la demande quantitative et qualitative d'un marché de l'énergie chaque jour plus exigeant.

Parmi les premières opérations effectuées sur le brut nous citerons :

I.4.2. Déshydratation et dessalage des pétrole

Le pétrole extrait du sous-sol contient, outre les gaz qui y sont dilués, une certaine quantité d'autres impuretés d'origine non pétrolière, à savoir, des particules solides du sol (grains de sables, particules d'argile, cristaux minuscules de sel), ainsi que l'eau de forage, qui peut atteindre dans certains anciens puits jusqu'à 90%. Les raffineries modernes exigent une teneur en eau inférieure à 0.2% et une teneur en chlorures inférieure à 0.02%.

Les matières solides qui demeurent dans le pétrole compliquent le raffinage en provoquant de nombreux phénomènes nuisibles. Au nombre de ceux-ci on peut mentionner :

- L'érosion (l'usure) des surfaces intérieures des tubes des oléoducs.
- L'obturation par l'écume de la section de passage des échangeurs de chaleurs, des serpentins de fours et de réfrigérants.
- La réduction du coefficient de transmission thermique.
- L'augmentation de la teneur en cendre des résidus de distillation (des mazouts et goudrons).
- La contribution à la formation d'émulsion stables.

Les sels dissous dans l'eau de forage et ceux en suspension dans le pétrole se comportent différemment.

Le chlorure de sodium ne se prête presque pas à l'hydrolyse.

Le chlorure de calcium a la propriété de s'hydrolyser dans des conditions convenables, en quantités atteignant les 10%, pour former du HCL .

On se débarrasse habituellement de l'eau de forage et des particules du sol, y compris les cristaux de sels en laissant le pétrole se décanter lentement dans les réservoirs de pétrole des champs pétrolier et des raffineries, soit a froids, soit en le réchauffant. En cas de teneur élevée en sels on décante le pétrole après un traitement à l'eau chaude, quelque fois alcalinisée.

Cependant il est souvent nécessaire de casser les émulsion eau-pétrole par des procédés thermiques (chauffage), électrostatiques (application d'un champ électrique) ou chimiques (utilisation de sels d'ammonium).

I.4.3. Stabilisation du pétrole brut :

La stabilisation du pétrole brut s'effectue sur le champ pétrolier par le retrait des gaz dissous (dégazage). Du fait de la pression élevée régnant dans les poches des roches contenant le pétrole , une quantité importante d'hydrocarbures légers (C_1 à C_5) est dissoute dans le pétrole . Les technique classiques utilisées sur le chantier font intervenir la séparation spontanée par gravité et le chauffage. Ainsi, par une détente progressive et un chauffage de masse jusqu'à $40^{\circ}C$, on retire de grandes quantités de gaz (15 à 25% en poids) .Ce gaz peut être utilisé pour la réinjection, brûlé aux torches ou encore utilisé comme gaz de chauffage. Ainsi, la stabilisation des pétroles poursuit les buts suivants:

- Elimination maximale du pétrole brut et surtout du pétrole léger et des essences, des sources éventuelles de pression excédentaire et de pertes des réservoirs de stockage, c'est à dire du méthane, de l'éthane et du propane;
- Captage et récupération des composants précieux des essences d'aviation s'échappant avec les hydrocarbures à masse moléculaire réduite; il s'agit de l'hexane, du pentane et du butane, et tout particulièrement de leur isomères, conférant des propriétés antidétonantes élevées aux carburants;
- Réduction des pertes en fractions à basse température d'ébullition au cours du transport et du stockage du pétrole stabilisé et des produits blancs.

La stabilisation du pétrole contribue indirectement aussi a l'élimination de la matière première des produits corrosifs tels que l'hydrogène sulfureux, l'eau de curage, des sels et d'autres impuretés solides.

I.4.4. stockage et transport du pétrole brut:

La production de pétrole brut entonnages très importants nécessite de prévoir d'énormes capacités de stockage. Des réservoirs conformes à des spécifications sont conçus pour chaque nature de brut et ne se différencient essentiellement que par leur pression de service. Tout réservoir supporte d'une part, la pression hydrostatique créée par le liquide contenu et, d'autre part, la pression de la phase gazeuse surmontant le liquide. Les autres caractéristiques prises en compte pour le choix de réservoir sont: le point éclair du brut et sa teneur en soufre.

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

- a- Réservoirs à toit flottant: qui ont pour but de réduire les pertes par évaporation des pétroles légers en réduisant au maximum leur phase gazeuse. Ces réservoirs sont aussi utilisés pour les essences.
- b- Réservoirs dits "à haute pression": ces réservoirs ne sont pas normalisés. Munis de soupapes de sécurité, ils comportent plusieurs types, selon leur capacité, et se présentent sous forme cylindrique ou sphérique. Ils servent principalement au stockage des GPL(gaz de pétrole liquéfiés : propane et butane).
- c- Réservoirs dits "à moyenne pression": ces réservoirs sont cylindriques et normalisés. Ils possédant également des soupapes et comportent un fond plat et un toit fixe. Ils sont utilisés pour stocker les gas-oils, fuels et résidus. Ils peuvent atteindre des dimensions importantes(jusqu'à 30m de diamètre et 10 à 15m de hauteur).

L'éloignement des zones productives, des grands centres de consommation nécessite la mise en place d'infrastructures et de moyens de transport spécifiques à l'industrie pétrolière; pipe-lines et navires pétroliers (ou tankers).

Les pipe-lines sont des canalisations constituées d'une succession de tubes soudés, de diamètre pouvant varier de 20 à 120 cm et dans lesquelles transite, sous des pressions relativement élevées le pétrole. Leur débits sont fonction de leur caractérisations techniques, de la qualité du brut transporté, du nombre et de la puissance des stations de pompage située le long des conduites.

Ces stations sont essentiellement des relais de puissance qui élève, chaque fois qu'il est nécessaire, le niveau d'énergie du brut transporté afin d'assurer sa propulsion jusqu'à sa destination.

Malgré le grand développement des pipe-lines, l'instrument du transport massif à grande distance reste, partout où des trajet maritimes sont possibles, le navire pétrolier dont le prix de revient pour les fort tonnages demeure le plus bas de tout les moyen de transport.

Depuis 1886, date de mise en service du premier bateau-citérne suédois d'une capacité de 2500tonnes, la flotte pétrolière mondiale a connu de nombreuses transformations.

La flotte pétrolière est à l'heure actuelle majoritairement composée de gros navires de construction récente, jouissant d'une automatisation de plus en plus grande des commandes et manœuvres, et exigeant de la part des grands ports qui les reçoivent un équipement spécialisé, notamment un grand tirant d'eau supérieure à 20m.

I.5. Les dérives du pétrole :

Une fois à la raffinerie, le premier traitement que subit le pétrole, et qui est la distillation, permet d'obtenir un nombre infini de dérivés qui servent de base à la production de matières plastiques, résines, peintures, revêtement divers, etc. .

L'énumération des principaux dérivés du pétrole va des produits gazeux jusqu'aux produits solides.

1. les gaz liquéfiés :

Les spécifications des gaz liquéfiés, constitués de propane et de butane, ont pour but de limiter leur teneur en fractions très légères ou très lourdes.

2. Les essences :

Le distillat du pétrole dont la limite est de 200°C est appelé essence, il a sensiblement les caractéristiques de distillation du carburant automobile. Ce dernier est de deux types :

- Carburant ordinaire.
- Super carburant

3. Essence spécial :

Les essences spéciales sont obtenues par redistillation ou rectification d'une coupe d'essence directement suivie d'une désulfuration. Leurs caractéristiques sont adaptées à un usage industriel ou domestique particulier par des limites de distillation très serrées et par la nature des hydrocarbures qui le composent.

4. Le pétrole lampant :

Cette coupe distille immédiatement après l'essence, elle comprend essentiellement des hydrocarbures allant de C₁₀ au C₁₄. Son utilisation pour l'éclairage et le chauffage est en voie de disparition. En revanche, il sert toujours dans les chemins de fer pour la signalisation locale ou de secours.

5. Les carburéacteurs :

Il s'agit d'un mélange d'hydrocarbures intermédiaire, par leurs propriétés physiques, ce mélange se situe entre l'essence et le gas-oil. Il est destiné à alimenter les moteurs ou turbines à gaz d'aviation.

Leur utilisation à haute altitude impose des spécifications sévères assurant le maximum de sécurité.

6. Le gas-oil :

Le gas-oil est un produit jaune clair, légèrement visqueux et distillant habituellement entre 190°C et 300°C. utilisé par excellence comme combustible dans les moteurs diesel rapides. Il est soumis à des contraintes de fabrication qui lui sont spécifiques.

7. Les fuel-oils :

Le fuel-oil est un gas-oil dont le point final de distillation est plus élevé que celui d'un gas-oil normal. C'est un liquide brun foncé ou noir, plus au moins visqueux, servant de combustible pour le chauffage, les chaudières à vapeur et les fours industriels.

8. Les huiles lubrifiantes :

La gamme des produits rentrant sous cette rubrique est très diversifiée, les types d'huiles sont :

- Les huiles moteurs.
- Les huiles industrielles
- Les huiles isolantes

9. Les graisses lubrifiantes :

Les graisses sont des lubrifiants semi-solides, obtenues par le mélange intime d'un savon et d'une huile lubrifiante raffinées, dont le type et la proportion varient suivant la consistance désirée.

10. Les paraffines :

Les paraffines sont obtenues par le déparaffinage des huiles lubrifiantes. Elles possèdent un point de congélation élevé. Selon qu'on les extrait de distillats légers ou lourds, nous obtenons la paraffine ou le pétrolatum.

11. Les bitumes :

Les bitumes sont les fractions les plus lourdes du pétrole brut, obtenues soit par distillation sous vide très poussé, soit encore par désasphaltage au propane d'un résidu sous vide. Les bitumes sont surtout utilisées pour les travaux publics et bâtiment.

12. Le coke :

Quand le résidu lourd du pétrole issu de la distillation sous vide est craqué sévèrement, pour obtenir un maximum de distillats, il reste le coke industriel contenant 4 à 5% de matière volatiles et 1 à 3% de cendre.

I.6. Production et consommation de pétrole :

Le Sixième siècle a vu l'avènement du charbon et l'emploi de cette énergie a permis l'intense développement industriel de pays comme la Grande Bretagne, l'Allemagne, les Etats unis et la Russie, et a un degré moindre, la France et l'Italie. Les années vingt voient le plafonnement de la production charbonnière qui est passée de 20 millions de tonnes en 1800 à 1348 millions de tonnes de charbon en 1920, soit une multiplication par 60 ! . Comme le montre le tableau 1, la production charbonnière n'a cessé de décliner au profit du pétrole et plus tard du gaz naturel. La consommation mondiale qui était de 32.8 milliards de tonnes équivalent charbon (T.E.C), pendant la décennie 1941-1950, est passé à 54.7 milliards de tonnes pendant la décennie 1951-1960. En comparant ces deux résultats, le pétrole a vu sa production doubler entre les deux décennies passant de 5.6 milliards de T.E.C. à 11.2 milliards de T.E.C., soit de 3.733 à 7.466 milliards de tonnes équivalents pétrole (T.E.P). Il faut enfin signaler que la production pour la décennie 1985-1995 a été d'environ 30 milliards de T.E.P. soit environ 40% de la production totale, toutes énergies confondues.

L'évolution de la structure de consommation du pétrole qui suit globalement celle de la production montre que la part du pétrole n'a cessé de croître de 3.8% en 1900 à 49% en 1975

pour se stabiliser actuellement autour de 40%. Le charbon dont la part était de 94.2% en 1900a décré jusqu'à 29.5% en 1975 pour se stabiliser avec une légère reprise à 31.2% en 1990.

La production du charbon a continué à se développer grâce notamment au développement spectaculaire de la production en Russie (618 millions de tonnes en 1970), et surtout celle de la Chine avec un rythme de progression de 10% par an et qui permettra avec 2 milliards de tonnes de dépasser en l'an 2000 les Etats Unis. Ces proportions importantes font que la part du charbon est limitée autour de 30%, celle du pétrole autour de 40%, celle du gaz naturel autour de 22%, le reste étant pris par l'énergie hydraulique, les autres sources d'énergie qui connaissent un tassement. L'énergie nucléaire a subit un arrêt, et elle plafonnera vraisemblablement autour de 3%. Du fait du réel danger potentiel qu'elle représente, et du problème apparent sans solution pour le moment du stockage des déchets nucléaires. Cette configuration de répartition pourrait se maintenir jusqu'en 2025, après, il semble d'après les experts occidentaux que le pétrole amorcera son déclin...

Le tableau 2 suivant donne a titre d'exemple, les valeurs de production pour les années les plus marquantes de l'histoire de l'énergie. La stagnation de la production du charbon de 1920, a correspondu avec la montée en puissance de la production du pétrole ; passant de 0.8 million de tonne en 1870, à 205 millions en 1926 dont 138 millions pour les Etats Unis. Le cap de 1 milliards de tonnes est dépassé vers 1968, et le troisième milliard a été atteint vers 1977; DE 1900 à 1971, la production mondiale de charbon a augmenté de 300% et celle du pétrole de plus de 1000%.

L'énergie tirée du pétrole a réalisé en effet un bond spectaculaire bouleversant totalement les structures de la consommation énergétique. Le gaz naturel a effectué une avance plus lente au cours de la première moitié du vingtième siècle et sans concurrencer le pétrole, dont il demeure le complément naturel, il promet d'atteindre assez rapidement le seuil des trente pour cent du bilan énergétique mondiale; contre 22% actuellement.

Source d'énergie	1900	1920	1940	1960	1965	1975	1990	1997
Charbon	94.2	86.6	74.6	52.0	43.3	29.5	32.2	30.8
Pétrole	3.8	9.	17.9	31.2	36.7	49.0	41.4	40.9
Gaz naturel	1.5	1.9	4.6	14.6	17.8	18.5	21.4	22.6
Energie nucléaire et hydraulique	0.5	2.0	2.9	2.2	2.2	3.0	5.0	5.7
total	100	100	100	100	100	100	100	100

Tableau 1: Structure de la consommation mondiale d'énergie

Année pays	1900	1920	1956	1965	1973	1977	1989	1997
Canada	-	-	23	43.0	96.4	73.0	79.4	82
Etats unis	8.5	62.1	354	380.5	514.3	462.8	383.7	391.5
Mexique	-	24.4	13	15.1	25.8	51.7	130.9	150
Venezuela	-	0.07	131	148.8	175.4	116.5	86.7	150
Indonésie	0.3	2.5	13	20.6	66.4	83.2	60.4	61
Arabie saoudite	-	-	48	65.8	378.0	453.2	245.5	450
Irak	-	-	31	47.5	76.6	111.0	139.1	28
Iran	-	1.7	26	52.0	288.4	276.4	140	150
Algérie	-	-	0.44	8.6	51.1	53.5	35.5	40
Koweït	-	-	55	85.5	151.9	94.3	74	100
Russie	10.3	3.8	84	147.9	427.2	546	607.5	350
Chine	-	-	-	5.5	53.0	94	135.5	165
Roy.Uni	-	-	-	0.1	0.1	37.5	87.5	90
E.A.U.	-	-	-	-	62.5	79.5	69.5	92
Sous total	19.1	94.57	778.44	1004	2366.3	2532.2	2275.2	-
total	20.2	97.0	837.0	1086.4	2843.2	3020.5	2960	3500

Tableau 2: production de pétrole des pays producteurs les plus importants en millions de tonnes.

I.7. Composition des pétroles bruts et des fractions pétrolières

I.7.1 Introduction

Les pétroles bruts présentent le plus généralement sous la forme de liquide plus ou moins visqueux .

Leurs couleurs varie du vert (brut de Moonie; Australie) au brun noir (brut de Ghawar ;Arabie Saoudite). Ils dégagent une odeur d'hydrogène sulfuré, de térébenthine ou simplement d'hydrocarbures.

Leurs composition chimique est très complexe et dépend essentiellement de leur âge, c'est à dire de l'étape d'évolution du kérogène, quelque soit son origine.

Toutefois le pétrole brut et les fractions pétrolières qui en sont issues sont essentiellement composées de molécules résultant de la combinaison d'atomes de carbone tétravalents et d'atome d'hydrogène monovalents. Ceci étant dit , dans le pétrole brut n'existent que certains type de structures moléculaires; d'autres, telles que les formes oléfiniques instables, si elles ont pu se former à l'origine du pétrole brut, Se sont lentement et totalement transformées en molécules stables au cours des siècles dans les gisements.

I.7.2 Les différentes familles chimiques

Les hydrocarbures présents dans le pétrole sont classes généralement en trois groupes : paraffiniques, naphéniques et aromatiques. Chaque groupe peut lui même se subdiviser en

classes d'après le nombre d'atomes dans le cycle ou le degré de ramification des chaînes paraffiniques.

Il existe également dans le pétrole brut, des hydrocarbures mixtes, combinaison des trois familles précédentes, et dont les propriétés sont fonction de l'importance relative de chacune d'elles. En plus du carbone et de l'hydrogène, un certain nombre d'éléments chimiques considérés comme impuretés, il s'agit principalement du soufre mais aussi de l'azote, de l'oxygène et de certains métaux comme le nickel et le vanadium.

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

I.7.3 Hydrocarbures paraffiniques :

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

Les paraffines normales sont des hydrocarbures à chaîne droite unique alors que les isoparaffines sont des hydrocarbures saturés et ramifiés, qui présentent un groupe méthyle sur le deuxième atome de carbone. Le nombre d'isomères possibles des paraffines croît avec leur masse moléculaire. Les isoparaffines de même poids moléculaires ont des propriétés physiques et chimiques très voisines et, par suite de leur grand nombre, leur séparation et leur identification est un problème difficile à résoudre.

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

I.7.4 Hydrocarbures naphthéniques:

Les hydrocarbures naphthéniques sont des hydrocarbures saturés comportant un ou plusieurs cycles de formule générale $C_nH_{2n+2-r_n}$; r_n étant le nombre de cycle naphthénique. Le nombre de cycle dans la molécule permet de classer les hydrocarbures en trois classes : monocycliques, bicyclique et tricycliques.

Il est généralement admis que les dérivés monocycliques les plus abondants dans le pétrole brut sont ceux du cyclopentane et du cyclohexane. Quant aux naphthènes bicycliques, on distingue d'après la façon dont les cycles sont disposés, des naphthènes bicycliques à cycle condensés du type décaline, à cycle conjugués du type dicyclohexyl et à cycles isolés. De même, pour les naphthènes tricycliques, il existe des naphthènes à cycle condensés et d'autres à cycle conjugués. Ces hydrocarbures sont les plus fréquents dans le pétrole. Ils présentent des propriétés moyennes qui les rapprochent des paraffines selon l'importance relative de la chaîne par rapport au cycle.

I.7.5 Hydrocarbures aromatiques:

Les hydrocarbures aromatiques homologues du benzène, sont classés en deux types: les hydrocarbures qui ne comportent que des cycles aromatiques et des chaînes paraffiniques, et des hydrocarbures naphthénoaromatiques et qui comportent, en plus, des cycles naphthéniques. Les hydrocarbures aromatiques purs qui se répartissent eux aussi en aromatiques mononucléaires, généralement abondants dans les coupes naphtha, en aromatiques trinuécléaires, présents quant à eux dans les distillats moyens et enfin en aromatiques

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

I.7.5. Composés hétéroatomiques:

A coté des hydrocarbures précédents, sont présent en faible quantités des produits oxygénés, sulfurés et nitrés, qui jouent un rôle important dans les opérations de mise en œuvre, car le but des opérations de raffinage est très souvent d'éliminer ces produits gênant, soit pour leurs propriétés chimiques, soit pour leur odeurs.

I.7.6. Composés sulfurés:

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

I.7.7. Composés azotés:

Il existe dans le pétrole deux groupes de produits azotés : les composés basiques et les composés non basiques couramment appelés neutres. Les premiers composés azotés qui ont été étudiés sont les composés basiques; ce sont les plus connus et bon nombre d'entre eux ont été identifiés individuellement. Il s'agit principalement de la pyridine et de ses dérivés, la quinoline et l'isoquinoline.

Les produits neutre sont encore assez mal connus, cependant, on a pu établir la présence de produits de type pyrole, ses dérivés, ses benzols supérieurs tels que : indole, carbazole, benzocarbazole.

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

I.7.8. Composés métalliques:

La présence d'élément métalliques dans les pétroles bruts constitue une source de problème dans les procédés de raffinage. En effet, en plus du fait qu'ils sont corrosifs, ils provoquent l'empoisonnement des catalyseurs de cracking.

Ces éléments se concentrent essentiellement dans les fractions lourdes du pétrole, les plus fréquent étant le fer, le zinc, le vanadium, le nickel, le cobalt, le cuivre le chrome et le sodium.

I.7.9 Les asphaltes et les asphaltènes:

Le pétrole renferme enfin des composés non volatils solides et de masse moléculaire élevée qui lors de la distillation se concentrent dans les résidus. Les asphaltes constituent un ensemble de produits qui sont précipités au cours de l'opération de désasphaltage aux

solvants. Ces produits sont des hydrocarbures aromatiques et naphthénique, pour la plupart polycycliques et embranchés de courtes chaînes paraffinique.

I.8. Classification des pétroles bruts.

On dit que les pétroles bruts sont à base paraffinique ou à base naphthénique suivant la prédominance de l'une ou l'autre classe dans les fractions légères. On ne parle pas de pétrole à base aromatique parce que dans les pétroles bruts qu'on a trouvés jusqu'ici, les hydrocarbures aromatique n'ont jamais constitué la majeure partie des fractions légères.

Par contre on emploie quelque fois la dénomination à base asphaltique lorsque les fractions les plus lourdes du pétrole brut contiennent des produits semblable aux asphaltes naturels.

En fait tous les pétroles bruts contiennent des hydrocarbures des trois séries. Il semble bien que les carbures naphthénique soient les plus répandus, mais pas dans les parties légères, et au surplus ces naphthènes comportent la plupart du temps des chaînes latérales paraffiniques plus ou moins longues, si bien que les propriétés naphthénique de la molécule se trouve masquées.

Il y a beaucoup plus de pétroles brut, au total, qui peuvent recevoir la dénomination à base paraffinique que les deux autres. Un bon nombre cependant semblaient ne pouvoir se classés dans l'une de ces catégories parce qu'ils contiennent à la fois les caractères des deux ou trois séries. Pendant un certain temps, on a préconisé des classifications intermédiaires comme paraffino-asphaltique ou paraffino-naphthénique, etc., mais on y a bientôt renoncé parce que cela compliqué un peu nos nomenclatures et qu'en définitive cela ne servait pas à grand chose.

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

Nature des Hydrocarbures	Brut Paraffinique	Brut Naphthénique	Brut asphaltique
Paraffines	40	12	5
Naphthènes	48	75	15
aromatiques	10	10	20
Asphaltènes (polycycliques)	2	3	60

Tableau n° 3 : classification des pétroles selon Sacchanen

Il faut noter enfin que si nous considérons un brut d'une classe quelconque, disons paraffinique, il s'en faut de beaucoup que les fractions de ce pétrole brut contiennent une répartition identique des hydrocarbures constituant chacune des trois séries aux différents niveaux où elle sont prélevées.

Voici, d'après NELSON, la composition de fraction de trois pétroles bruts différents

Fractions (°C)	Grosny paraffineux			Oklahoma			Californie		
	Arom- atiques	Napht- ène	Paraf- finiques	Arom - atiques	Napht- ène	Paraff- niques	Arom- atiques	Napht- ène	Paraf- finiques
60-95	3	25	72	5	21	73	4	31	65
95-122	5	30	65	7	28	65	6	48	46
122-150	9	35	56	12	33	55	11	64	25
150-200	14	29	57	16	29	55	17	61	22
200-250	18	23	59	17	31	52	25	45	30
250-300	17	22	61	17	32	51	29	40	31

Tableau n° 4 : composition des fractions pétrolière selon NELSON

Ce sont toujours les fractions légères qui contiennent le plus d'hydrocarbures paraffiniques tandis que la proportion (naphtènes + aromatiques) a tendance à croître avec l'alourdissement des fractions.

Remarque: signalons en passant que les pétroles bruts trouvés dans les terrains anciens (Dévonien, Carbonifère) sont souvent paraffiniques, tandis que ceux trouvés dans les terrains plus récent (crétacé, Tertiaire) sont en générale naphténiques ou asphaltiques.

II. Essais préliminaires sur le pétrole:**II.1. Importance de l'échantillonnage:**

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

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

En ce qui concerne les pétroles paraffiniques et à l'état solide, un chauffage judicieux est nécessaire afin de dissoudre les paraffines et une agitation permet d'homogénéiser le brut. Les méthodes d'échantillonnages sont régies par des normes telles que la norme française NF M07-001 et la norme américaine ASTM D270-55J.

II.2. Essais normalisés

Chaque raffinerie possède un laboratoire de contrôle où sont effectués sur les différents produits intermédiaires ou finis un certain nombre de tests classiques qui ont un double but:

- Vérifier rapidement que le réglage des unités de production est correct;
- S'assurer que la qualité des produits finis correspond bien aux normes.

Ces tests, nous permettent d'accéder aux principales propriétés physico-chimiques du pétrole brut et de ses fractions pétrolières, ils correspondent à des essais normalisés qui décrivent un protocole opératoire pour la mesure d'une propriété physique sur un appareil donné

Il existe plusieurs types de normes, les plus importantes sont:

- ASTM; Américain standard for Testing Materials (Etat unis)
- INAPI: institut national de la propriété industrielle (Algérie)
- AFNOR: association française de normalisation (France)

II.2 La densité:

La densité est le rapport du poids d'un certain volume d'échantillon à une température donnée sur le poids du même volume d'eau à une température standard ceci en ce qui concerne les liquides. Pour les vapeurs, nous faisons appel soit à la masse volumique Kg/m^3 ou la densité par rapport à l'air.

La densité légale se mesure à 20°C .

La terminologie anglo-saxonne, propose la specific-gravity; définie pour deux températures standards identiques, soit 60°F:(sg 60/60 °F), c'est à dire environ la densité à 15°C.

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

$$^{\circ}\text{API} = (141.5/\text{sg}_{60/60}^{\circ}\text{F}) - 131.5$$

Cette propriété présente l'intérêt de connaître le degré de stabilisation du pétrole, et les pertes accidentelles des produits légers dues aux conditions d'exploitation, de stockage et de transport.

La densité est fréquemment utilisée pour classer d'une manière approximative les pétroles bruts

- Pétrole léger: $.76 < d < 0.82$
- Pétrole moyen: $0.82 < d < 0.86$
- Pétrole lourd: $0.86 < d < 0.9$
- Pétrole extra lourd: $d > 0.9$

Sa détermination expérimentale est régie par des normes différentes selon les pays, mais reposant toutes sur le même principe. Il s'agit à titre d'exemple des normes:

AFNOR NF T60-101; ASTM D1298

II.3 La viscosité:

La viscosité est une grandeur physique qui mesure la résistance interne à l'écoulement d'un fluide, résistance due au frottement des molécules les unes aux autres.

On distingue trois types de viscosités:

1. la viscosité absolue ou dynamique: c'est la force nécessaire par unité de surface, pour maintenir entre deux plans parallèles séparés par une unité de distance, un gradient de vitesse égal à 1.
2. La viscosité relative: c'est le rapport de la viscosité du produit à celle de l'eau à 20°C.
3. La viscosité cinématique: c'est le rapport de la viscosité absolue en centipoise et de la masse volumique mesurée à la même température. C'est un critère particulièrement important pour apprécier les qualités de pompabilité des produits et définir le type d'écoulement dans les canalisations.

Ainsi, la connaissance de la viscosité du pétrole brut à différentes températures, est utile pour le calcul des débits à travers les pipe-lines et dans les échangeurs ainsi que pour le choix des pompes.

Les normes utilisées pour sa détermination expérimentale sont:

- AFNOR NF T60-100 ; ASTM D445 et ASTM D88

II.4. Teneur en soufre:

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

La teneur en soufre du brut est une des caractéristiques les plus importantes pour le raffineur car elle permet d'éviter les risques de corrosion des installations et d'empoisonnement des catalyseurs utilisés au cours du traitement chimique du brut.

Il existe de nombreux tests normalisés permettant d'estimer la teneur en soufre des pétroles les plus connus sont:

- La méthode à la bombe qui fait appel aux normes : AFNOR NF T60-109 et ASTM D129
- La méthode à la lampe qui fait appel aux normes AFNOR NF M07-005 et ASTM D1266

II.5. Point de congélation, point d'écoulement

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

Le point de congélation est la température à laquelle une fraction pétrolière soumise au refroidissement dans une éprouvette demeure immobile, lorsque l'éprouvette est inclinée de 45°.

La connaissance de ces points caractérise soit la teneur en paraffines des huiles, soit la teneur en hydrocarbures à haut point de congélation des autres produits et permet d'apprécier les limites de températures à respecter dans la mise en œuvre des produits, en particulier, pour leur pompage en hiver.

Les normes utilisées pour son évaluation expérimentale sont:

- AFNOR NF T60-105, D97-47 et IP76/70.

II.6. Le point éclair:

Le point d'éclair d'un liquide est la température minimale à laquelle il faut le porter pour que les vapeurs émises s'enflamment au contact d'une flamme dans des conditions opératoires normalisées.

Il définit ainsi, les limites d'explosivité et les températures d'auto-inflammabilité. Pour sa détermination expérimentale, on utilise l'une des normes suivantes:

- AFNOR NF T118 et ASTM D92 en vase ouvert.
- AFNOR NF M07-011 et ASTM D93 en vase fermé.

II.7. Tension de vapeur R.E.I.D

La tension de vapeur R.E.I.D mesure la tendance des molécules à s'échapper d'une phase liquide pour engendrer une phase vapeur en équilibre thermodynamique.

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

Les normes utilisées pour sa détermination sont les normes: AFNOR NF M07-007 et ASTM D323.

II.8. Teneur en eau, sédiments et sels des pétroles bruts

Les pétroles bruts contiennent, en faible quantités, eau, sédiments et sels minéraux dont la majeure partie est dissoute dans l'eau, le reste se trouve sous forme de cristaux très fins.

Une grande importance est attachée à leur présence dans le pétrole brut à cause des problèmes qu'ils engendrent dans les installations de raffinage; des problèmes liés à la corrosion des équipements et au bouchage des tubes des fours et des échangeurs suite à des dépôts.

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

II.9. L'acidité:

L'indice d'acidité total d'un produit pétrolier est la quantité totale exprimé en milligramme de potasse, nécessaire pour neutraliser les constituants acides présents dans un gramme de celui-ci.

Sa détermination permet de prévoir les problèmes de corrosion qui peuvent être engendrés dans les pipes ou les réservoirs de stockage.

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

II.10. Résidu de carbone Conradson:

Le résidu de carbone Conradson nous renseigne sur la tendance à former du coke ou des dépôts charbonneux au cours d'une combustion incomplète du pétrole brut, ou par suite de présence d'un fort pourcentage de produits lourds. Un carbone Conradson élevé fera penser à un pétrole contenant beaucoup de produit lourd (fuel et résidu) et pas assez de léger.

L'essai de détermination du résidu Conradson est présenté dans les normes:

- AFNOR NF T 60-11 et ASTM D189.

II.12 le pouvoir calorifique:

Le pouvoir calorifique massique ou volumique représente la quantité de chaleur libérée par unité de masse ou de volume du combustible lors de la réaction chimique de combustion complète conduisant à la formation de CO₂ et H₂O.

le combustible est pris à l'état liquide et à température généralement avoisinant les 20°C, l'ensemble des réactifs et des produits sont considérés à cette température.

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

II.13. Fractionnements analytiques et préparatifs:

II.13.1. Introduction:

La distillation est la technique de fractionnement la plus utilisée dans les laboratoires d'analyse; elle permet la séparation des différents constituants d'un mélange (dans notre cas, le pétrole) en fonction de leur températures d'ébullition.

On distingue les distillations préparatives destinées à séparer des fractions pour des analyses ultérieures et les distillations analytiques non préparatives destinées à caractériser la charge elle-même; par exemple, la courbe de distillation qui donne le volume ou le poids recueilli en fonction de la température de distillation, caractérise la volatilité du produit. Dans le même ordre d'idée, on peut simuler une distillation par chromatographie en phase gazeuse.

Tout comme en raffinerie, la distillation au laboratoire est très souvent la toute première opération à être menée, puisque c'est elle qui donnera les rendements en différentes coupes(essence, kérosène...), et qui permettra ultérieurement la détermination des caractéristiques de ces coupes.

II.13.2. La distillation TBP

Elle fait l'objet de la norme ASTM D2892 et correspond à une technique de laboratoire, définie par une colonne de 15 à 18 plateaux théoriques avec un taux de reflux de 5/25; et elle s'applique au pétroles bruts stabilisés (débutanisés) mais peut s'étendre à un mélange pétrolier quelconque sauf les gaz de pétroles liquéfier, les naphthas très légers et les fractions ayant un point d'ébullition au dessus de 400°C.

Une telle distillation est menée en discontinue et est appelée TBP (true boiling point) parce que la haute sélectivité de l'appareil permet d'obtenir en tête de colonne les constituants purs du pétrole brut.

La charge peut varier de 0.5 à 30 litres, et cette distillation permet :

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

L'appareillage permet la distillation soit à pression atmosphérique, soit sous pression réduite (jusqu'à 2mm de Hg), en effet, au delà d'une température de 340°C dans le bouilleur, on assiste au début du craquage thermique du résidu.

Si l'on arrête alors la distillation, le résidu contenu dans le bouilleur constituera 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, et on distille à nouveau jusqu'à ce que la température limite dans le ballon atteigne 350 à 400°C.

II.13.3. Distillation ASTM D86

Cette méthode s'applique à la distillation des essences, des kérosènes, des fuels et des produits pétroliers. La prise d'essais d'échantillon est de 100 ml; les conditions de distillation sont en fonction de la nature de l'échantillon.

On observe simultanément la lecture de la température et du volume condensé, les résultats du test sont calculés et reportés sous la forme température d'ébullition en fonction du volume distillé.

II.13.4. Fractions lourdes

Comme nous l'avons vu pour la distillation TBP, on ne peut chauffer au delà de 340°C, un produit pétrolier, à pression atmosphérique sans provoquer un craquage de ses molécules, pour cette raison, la distillation analytique des fractions lourdes s'effectue selon la méthode ASTM D1160, qui concerne la détermination des produits pétrolier qui peuvent être partiellement ou complètement vaporisés à une température maximale de 400°C pour des pressions de 50 à 1mmde Hg (6.55 à 0.133 Kpa).

L'échantillon est distillé à des températures prédéterminées et très précisément contrôlées, dans des conditions procurant un fractionnement de 1 plateaux théorique.

La représentation du résultat consiste en une courbe de distillation reliant le volume distillé au point d'ébullition corrigé pour être ramené à la pression atmosphérique. Ces deux dernières distillations sont beaucoup moins sélectives que la distillation TBP. Elle sont utilisées pour fournir les spécifications de distillations des produits pétrolier, mais ils ont l'avantage d'être de courte durée.

II.13.5. Transformation des données :

Les résultats obtenus sont le plus souvent convertis en températures équivalentes atmosphériques, en utilisant une relation standard qui néglige la nature chimique des constituants.

$$T' = 748.1 A / (1/T + 0.3861 A - 5.1606 * 10^{-4})$$

$$A = 5.9991972 - 0.9774472 \log P / 2663.129 - 95.76 \log P$$

Avec :

T' : température équivalente à pression atmosphérique (K)

T : température expérimentale relevée à la pression P (K)

P : pression (mm Hg)

Log : logarithme de base 10

Les résultats de la distillation D1160 convertis à 760 mmHg ne peuvent pas être directement convertis en résultats de TBP atmosphérique. Il est nécessaire de transformer les

résultats D1160 convertis à 760 mmHg en résultats D1160 à 10 mmHg, puis de transformer les résultats D1160 à 10 mmHg en résultats TBP à 10 mmHg et enfin, de transformer les résultats TBP à 10 mmHg en résultats TBP à 760 mmHg.

a- Transformation des températures convertis à 760 mmHg en températures à 10 mmHg :

Pour cela, on emploie la formule suivante

$$T'' = 0.683398 * T' / 1 - 1.6343 * 10^{-4} * T' \dots\dots\dots (1)$$

T'' : température de la D1160 à 10 mmHg (K)

T' : température de la D 1160 à 760 mmHg (K)

b- Transformation des données D 1160 à 10 mmHg en TBP à 10 mmHg :

Les données de la distillation D 1160 à 10 mmHg, sont transformées en données TBP à 10 mmHg selon les formules suivantes :

$$T_{50} = T''_{50} \dots\dots\dots (2)$$

$$T_{30} = T_{50} - f_1 (T''_{50} - T''_{30}) \dots\dots\dots (3)$$

$$T_{10} = T_{30} - f_1 (T''_{30} - T''_{10}) \dots\dots\dots (4)$$

$$T_i = T_{10} - f_2 (T''_{10} - T''_i) \dots\dots\dots (5)$$

Avec :

T50 : température du point 50% volume distillé TBP (°C)

T30 : température du point 30% volume distillé TBP (°C)

T10 : température du point 10% volume distillé TBP (°C)

Ti : température du point initial TBP (°C)

T''50 : température du point 50 % volume distillé ASTM D 1160 (°C)

T''30 : température du point 30 % volume distillé ASTM D 1160 (°C)

T''10 : température du point 10 % volume distillé ASTM D 1160 (°C)

T''i : température do point initial ASTM D 1160 (°C)

Les fonctions f1(dT) et f2 (dT) sont obtenues par interpolation des valeurs figurant au tableau

dT (°C)	f ₂ (dT) (°C)	F ₁ (dT) (°C)
0	0.0	0.0
10	20.0	13.0
20	35.5	24.0
30	47.5	34.5
40	57.0	44.0
50	64.0	53.5
60	70.0	63.0
70	75.0	72.0
80	82.5	81.5
90	91.0	90.5
100	100.0	100.0

Tableau 4.1 Valeurs des fonctions f (dT) de transformation d'une ASTM D 1160 à 10 mmHg en TBP à 10 mmHg

dT : intervalle de température sur l'ASTM D 1160 ;
 f₁(dT) : intervalle de température sur la TBP ;
 f₂(dT) : intervalle de température sur la TBP.

Pour des fractions distillées supérieures à 50% ; les courbes TBP et D 1160 sont identiques.

C- Transformation des données TBP à 10 mmHg en TBP atmosphérique :

Les données de la TBP à 10 mmHg sont transformées en TBP atmosphérique par les formules de Maxwell et BONNEL (1955) qui sont décrites par les formules suivantes :

$$t = (748.1 * x * T) / [1 + T (0.3861 * x - 0.00051606)] \dots\dots\dots (6)$$

$$X = (5.994296 - 0.972546 * \log P) / (2663.129 - 95.76 * \log P) \dots\dots\dots (7)$$

Avec :

- T : température de la TBP à 760 mmHg (K)
- T : température observée à la pression P (K)
- P : pression à laquelle la distillation a été réalisée en mmHg.

2^{ème} méthode :

a- Transformation des températures converties à 760 mmHg en températures D 1160 à 10 mmHg :

Pour ce faire On utilise l'équation (1)

b-1- On calcul l'écart de température ΔT pour deux points successifs du pourcentage volumique distillé en utilisant les équations suivantes :

$$\Delta T_i = T_{10} - T_i \dots\dots\dots (8)$$

$$\Delta T_{10} = T_{30} - T_{10} \dots\dots\dots (9)$$

$$\Delta T_{30} = T_{50} - T_{30} \dots\dots\dots (10)$$

$$\Delta T_{50} = T_{70} - T_{50} \dots\dots\dots (11)$$

$$\Delta T_{70} = T_{80} - T_{70} \dots\dots\dots (12)$$

avec :

- T_i : température du point initial distillé D 1160 à 10 mmHg en °F
- T₁₀ : température du point 10% volume distillé D 1160 à 10 mmHg en °F
- T₃₀ : température du point 30% volume distillé D 1160 à 10 mmHg en °F
- T₅₀ : température du point 50% volume distillé D 1160 à 10 mmHg en °F
- T₇₀ : température du point 70% volume distillé D 1160 à 10 mmHg en °F
- T₈₀ : température du point 80% volume distillé D 1160 à 10 mmHg en °F

B-2- En utilisant l'abaque donné en annexe, nous calculant l'écart correspondant pour une TBP pour chaque segment (à 10 mmHg)

C- On peut alors calculer les températures TBP à 10 mmHg en utilisant les équation suivantes :

$$T''_{50} = T_{50} \dots\dots\dots (13)$$

$$T''_{30} = T_{50} - \Delta T''_{30} \dots\dots\dots (14)$$

$$T''_{10} = T''_{30} - \Delta T_{10} \dots\dots\dots (15)$$

$$T'' = T''_{10} - \Delta T_i \dots\dots\dots (16)$$

Avec :

T_{50} : température du point 50 % volume distillé D 1160 à 10 mmHg en °F

T''_{50} : température du point 50% volume distillé TBP à 10 mmHg en °F

T''_{30} : température du point 30% volume distillé TBP à 10 mmHg en °F

T''_{10} : température du point 10% volume distillé TBP à 10 mmHg en °F

T''_i : température du point initial TBP à 10 mmHg en °F

D- Transformation des données TBP à 10 mmHg en TBP atmosphérique en utilisant les équations (6) et (7).

I.10.5. Distillation flash:

C'est une vaporisation simple menée en continue. La charge après être chauffée sous pression, est détendue dans une enceinte appelée "zone de flash".

On peut noter les valeurs du pourcentage vaporisé en fonction de la température et traduire graphiquement ces résultats sous forme de courbe de "flash" du brut.

Le but d'une telle opération est de vaporiser le maximum de brut. On utilise généralement des bruts lourds dont on veut extraire le maximum de fuel oil.

Cependant ce fractionnement est loin d'être parfait du fait de l'absence de reflux qui améliorerait la séparation et empêcherait l'entraînement des composés lourds dans le di

III.1. Détermination expérimentale et corrélative des propriétés physiques du pétrole brut et des fractions pétrolières**III.1.1 Introduction :**

Lorsqu'il s'agit de déterminer la qualité de la matière de départ, des produits de raffinage et de la pétrochimie, nous recourons souvent aux résultats de l'analyse technique ou industrielle. Cette dernière consiste à déterminer certaines propriétés physico-chimiques et Parmi les méthodes qu'elle utilise nous distinguerons:

1. Les méthodes chimiques utilisant les protocoles classiques de la chimie analytique.
2. Les méthodes physiques: ces méthodes seront détaillées plus loin et ils serrent dans notre cas à la détermination de la densité, la viscosité, les points de fusions et de congélation et d'ébullition, la chaleur de combustion, la masse molaire, ainsi que quelques indices conventionnels.
3. les méthodes physico-chimiques: calorimètre, réfractomètre, spectroscopie, titrage potentiométrique, chromatographique,..etc.

III.2. la composition :**III.2.1. Méthodes d'analyse et d'identification des différentes familles :**

L'industrie pétrolière connaît depuis assez longtemps un certain nombre de méthodes d'analyse qui permettent de déterminer avec une bonne précision la teneur en telles ou telles classe d'hydrocarbures.

III.2.1.1. Méthodes basées sur les caractéristiques physiques:

Les caractéristiques physiques classiques telles que l'indice de réfraction, la densité, le point d'ébullition et de fusion, la masse moléculaire, les propriétés critiques et de dissolution, la viscosité, pouvoir rotatoire sont surtout utilisées pour identifier les corps purs ou doser des mélanges simples .une étude détaillée de quelques une de ces propriétés, ainsi que d'autres propriétés importantes et qui caractérisent les pétroles bruts et les fractions pétrolières est donnée dans le chapitre suivant.

III.2.1.2. Méthodes chimiques d'identification:

Parmi les méthodes chimiques d'identification des produits pétroliers , il y a lieu de citer l'analyse élémentaire où des produits tels que le carbone, l'hydrogène, le soufre , l'azote et l'oxygène sont déterminés à l'échelle micro ou semi-micro dans les laboratoires spécialement équipés.

D'autres méthodes chimiques qui consistent au dosage des hydrocarbures ont été utilisées, toutefois, notons que les méthodes chimiques sont en plus nette régression. Ceci est vraisemblablement dû au fait que les différentes familles d'hydrocarbures disparaissent de plus en plus lorsque le poids moléculaire augmente.

III.2.1.3. Méthodes physiques d'identification:

1. Chromatographie en phase gazeuse (C.P.G)

La chromatographie en phase gazeuse est une méthode physico-chimique de séparation, basée sur la répartition des composants entre deux phases: fixe et mobile, cette dernière traversant en continu la phase stationnaire. Un détecteur analyse en continu la phase mobile à la sortie de la colonne et y relève la présence de substance différentes du gaz vecteur. De plus, il est relié à un enregistreur qui traduit sous la forme de chromatogramme les information reçues du détecteur . en règle générale, l'analyse d'un mélange comporte les opérations suivantes:

- Séparation: la séparation se réalise au niveau de la colonne, et la présence des différentes substances dans le gaz vecteur sont mises en évidence par le détecteur analysant en continu la phase gazeuse ou mobile à la sortie de la colonne.
- Méthode d'identification : l'identification est obtenue en utilisant la méthode de Kovatz, qui est parfaitement adaptée à l'identification des hydrocarbures présent dans les fractions pétrolières .
- Mesures de surfaces: l'analyse quantitative est obtenue en utilisant un intégrateur électronique pour les mesures de surfaces car l'aire obtenue est proportionnelle à la quantité massique en tenant compte du facteur de réponse.

- **Avantages de la C.P.G:**

Il s'agit d'une méthode rapide, et présentant une grande souplesse, car on peut faire varier de nombreux facteurs pour améliorer la séparation. De plus, elle s'applique à presque toutes les substances gazeuses, liquides ou solides (vaporisables) à la température ambiante. Enfin, c'est une méthode qualitative et quantitative.

2. Chromatographie en phase liquide (H.P.L.C.)

A l'inverse de la C.P.G. ,la chromatographie en phase liquide haute pression (High pressure liquide chromatography) utilise un liquide(solvant) comme phase mobile.

En H.P.L.C., nous rencontrons trois types d'interactions:

Soluté \longleftrightarrow phase stationnaire

phase stationnaire \longleftrightarrow soluté

phase mobile \longleftrightarrow soluté.

En raison de ces trois types d'interactions, les possibilités de séparation sont beaucoup plus grande que de la C.P.G, mais en revanche la méthode est plus complexe. La H.P.L.C. a comme autre avantage la possibilité d'améliorer la séparation en jouant sur la composition de la phase mobile. Pour la détection d'hydrocarbures, il est fait recours à l'emploi de détecteurs réfractomètres différentiels et de détecteur ultraviolet visible. Le détecteur réfractomètre différentiel est d'un emploi universel, tandis que le détecteur UV visible est utilisé uniquement pour la détection de composés ayant une ou plusieurs doubles liaisons.

3. Spectrométrie de masse et couplage G.C/M.S

La spectrométrie de masse a été appliquée la première fois en 1940 à l'analyse des fractions pétrolières à bas point d'ébullition, mais il a été difficile de l'utiliser pour identifier les composants d'un mélange de masse moléculaire plus élevée du fait de l'analogie que présentent les spectres de masse de certains hydrocarbures et surtout les isomères.

Le principe de la spectrométrie de masse consiste en une ionisation dissociative des molécules organiques par choc électronique, accompagnée de formation d'une série de fragments enregistrable, qui caractérisent les molécules initiales.

De nos jours, on s'oriente vers l'utilisation du couplage chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse (CPG/MS, ou en anglais GC/MS). Cette méthode des résultats autrement plus performants que les méthodes classiques, en effet, l'apport informatique permet de disposer d'une banque de données de plusieurs milliers de spectres de références, et l'appareil donne par comparaison très rapide les probabilités de ressemblance entre le spectre de référence et celui de l'expérience, et ceci pour chaque pic.

Cependant au-delà de 150 ou 200°C, le nombre d'isomères devenant important, on doit se résigner à se contenter d'une analyse par familles chimiques.

4. Spectroscopie infrarouge

Les spectres IR nous aident à déterminer le type de pétrole. c'est l'aire S_1 de la bande à 1610 cm^{-1} traduisant les vibrations des liaisons double entre les atomes de carbone du noyau aromatique qui sert à la mesure de la teneur des alcènes. La teneur en alcanes est exprimée par l'aire S_2 de la bande 720 cm^{-1} , caractéristique des liaisons simple dans les chaînes longues. Le rapport S_1/S_2 sert d'indice d'aromaticité des pétrole.

Notons que dans le cas des essences, la spectroscopie infrarouge permet de déterminer tous les hydrocarbures individuels saturés jusqu'à 120°C et tous les hydrocarbures aromatiques depuis le benzène jusqu'aux composés en C_{10} .

Cependant cette méthode n'est plus applicable lorsque le poids moléculaire des hydrocarbures augmente, les spectres infrarouge des corps d'une même famille deviennent identiques et tendent vers un spectre limite.

5. Spectroscopie Ultraviolette:

L'absorption d'énergie dans l'U.V. est due aux variations de l'état énergétique des électrons périphériques. Étant donné que les bandes d'absorption des alcanes sont situées dans l'U.V. lointain (au-dessus de 200nm), seuls les structures polyéniques et aromatiques absorbent dans l'U.V. moyen (200-400nm).

La bonne sensibilité de la spectroscopie UV permet de détecter les traces d'alcènes dans les produits non aromatiques. La spectroscopie UV permet d'identifier et de doser les hydrocarbures aromatiques, qui donnent des spectres d'absorption caractéristiques dans le domaine (200-400nm). Alors que des isomères et les spectres trop voisins des hydrocarbures aromatiques monomoléculaires ne permettent pas de les distinguer. Le naphthalène et les

premier termes de sa série ont des spectres qui leur sont propres et qui permettent de les identifier et de les doser .

6. Résonance magnétique nucléaire (RMN)

L'absorption d'énergie de radiations est utilisée dans la RMN, qui est liée aux propriétés magnétiques des noyau. La technique consiste à mettre en résonance un noyau magnétique placé dans un champs magnétique d'une vibration électromagnétique de fréquence bien déterminée et en appliquant un champ électrique oscillant à des fréquences radio bien déterminées (ex:60Mhz). C'est la résonance magnétique protonique qu'on utilise le plus souvent pour l'étude des composés organique, y compris le pétrole. La RMN présente un intérêt particulier du point de vue de l'étude des fractions pétrolières a point d'ébullition élevé .

La RMN s'est développé d'une manière extrêmement rapide depuis l'utilisation de la transformé de Fourier, qui permet l'enregistrement des spectres du carbone -13 en abondance naturelle . l'enregistrement d'un spectre de carbone -13 d'un brut permet d'obtenir très rapidement le rapport aliphatique sur aromatique de ce brut et présente l'avantage de distinguer entre les atomes de carbone dans les ramifications saturés des aromatiques

III.2.2. Corrélations proposées :

II.2.2.1.La méthode n.d.PA de M.ROBERT

ROBERT a proposé les relation suivantes pour déterminer les différents groupe structuraux à partir de l'indice de réfraction n, la densité et le point d'aniline PA en °C :

$$\%C_A = 1039.4 n - 470.4 d - 0.315 PA - 1094.3$$

$$\%C_N = -1573.3 n - 840.15 d - 0.4619 PA + 1662.2$$

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

où :

$\%C_A$: pourcentage en carbone aromatique

$\%C_N$: pourcentage en carbone naphthénique

$\%C_P$: pourcentage en carbone paraffinique

cette méthode s'applique aux fractions pétrolières légères et moyennes et donne une bonne précision, néanmoins elle présente l'inconvénient de la détermination du point d'aniline qui n'est pas toujours possible surtout pour les fractions lourdes qui sont colorées (difficulté de repérer le point de disparition des deux phases).la définition du point d'aniline sera donnée ultérieurement.

II.2.2.2.Corrélation de RIAZI-DAUBERT :

L'application de ces corrélations nécessite la connaissance des propriétés physiques suivantes : la viscosité, la densité, la température d'ébullition, l'indice de réfraction et la masse moléculaire. Trois corrélations ont été proposées :

1. La méthode Ri , V.G :

cette méthode utilise les propriétés Ri , VGF , VGC que l'on définira plus tard.
Deux types de corrélation sont proposées selon la masse molaire qui est calculé par les formules de HUANG ou autre (WINNN , Kuop, etc.).

- Pour $M < 200$

$$\begin{aligned} P\% &= -1335.9 + 1445.91Ri - 141.344 VGF \\ N\% &= 2398.28 - 2333.304 Ri + 81.517 VGF \\ A\% &= 100 - (P\% + N\%) \end{aligned}$$

- Pour $M > 200$

$$\begin{aligned} P\% &= 257.37 + 101.33Ri - 357.3 VGC \\ N\% &= 246.4 - 367.01 Ri + 196.312 VGC \\ A\% &= 100 - (P\%+N\%) \end{aligned}$$

Avec, P%, N%, A% : les pourcentage massiques, respectivement en paraffines , naphtènes et aromatiques.

III.3. la température d'ébullition

III.3.1. Le corps pur:

L'ébullition est une vaporisation rapide, d'un liquide, elle se produit au sein même du liquide et à température bien déterminer, c'est la température d'ébullition sous une pression constante.

C'est donc une caractéristique du corps pur, et elle est déterminée expérimentalement par un thermomètre ou un thermocouple lors de l'ébullition.

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

II.3.2. Mélange et fractions pétrolières :

Pour un mélange de corps purs, la température d'ébullition n'a pas de signification car en réalité le mélange distillé dans un intervalle plus ou moins large de température selon la diversité des constituants, dans ce cas nous parlerons plutôt de température moyenne d'ébullition.

Il est admis que la température d'ébullition est une propriété additive, pour un mélange de corps purs, nous pouvant calculer selon la formule :

$$(Teb)_m = \frac{\sum (Teb)_i X_i}{\sum X_i} \quad (1)$$

où: X_i : fraction molaire;

$(T_{eb})_i$: température d'ébullition du constituant i

$(T_{eb})_m$: température d'ébullition du mélange.

Pour un mélange de corps purs ou une fraction pétrolière qui est considérée comme un mélange complexe de plusieurs constituants, on définit une température "moyenne" d'ébullition correspondant à la température du point 50% de distillation. en comptant les pourcentage distillés en volume, en poids ou en mole, on obtient respectivement la température volumétrique moyenne t_v , la température pondérale moyenne t_p et la température moléculaire t_m .

Pendant, aucune de ces températures moyennes ne rend compte de la vraie température d'ébullition, on convient de définir la température moyenne pondérée ou température "mean-average" (t_{mav}) qui peut être calculée à partir des différentes températures moyennes en y ajoutant un incrément qui dépendra de la pente de la distillation TBP ou ASTM, cette pente est donnée par divers abaques.

II.3.3. Corrélations proposées:

II.3.3.1. corrélation de STIEL et THODOS:

la corrélation proposée est valable uniquement pour les hydrocarbures aliphatiques saturés.

$$T_{eb}(K) = 1209 - \frac{1163}{1 + 0.0742(N^{0.85})} \quad (2)$$

N est le nombre d'atomes de carbone dans le composé.

II.3.3.2. corrélation de RIAZI-DAUBERT:

RIAZI et DAUBERT proposent une équation générale donnant plusieurs propriétés pour la température d'ébullition, l'équation est de la forme:

$$T_b = a \exp[b\theta_1 + c\theta_2 + d\theta_1\theta_2] \theta_1^e \theta_2^f \quad (3)$$

a, b, c, d, e, f sont des constantes données dans le tableau suivant.

Avec T_b : température d'ébullition moyenne en °R

No.	θ_1	θ_2	a	b	c	d	e	f
T_b^1	M	S	1.58262	$3.7740 \cdot 10^{-3}$	2.984036	$-4.25288 \cdot 10^{-3}$	6.77857	0.4016
T_b^2	M	I	0.4283	0.0	0.0	0.0	136.395	0.4748
T_b^3	M	CH	0.47237	$-1.5741 \cdot 10^{-4}$	$-4.5707 \cdot 10^{-2}$	$9.22926 \cdot 10^{-6}$	36.45625	0.5129
T_b^4	ν_1	S	1.3489	$-1.3051 \cdot 10^{-2}$	-1.68759	$-2.1247 \cdot 10^{-2}$	$4.28375 \cdot 10^3$	0.2629
T_b^5	ν_1	I	-3.8798	$-6.5236 \cdot 10^{-2}$	14.9371	$6.029 \cdot 10^{-2}$	$9.1133 \cdot 10^{-2}$	0.3228
T_b^6	ν_1	CH	0.6056	$-3.8093 \cdot 10^{-2}$	$-7.7305 \cdot 10^{-2}$	0.0	444.377	0.2899

Tableau n°: II.1. valeurs des coefficients a, b, c, d, e, f , de l'équation (3)

M = masse moléculaire.

S = Specific Gravity

I = facteur de caractérisation de Huang

CH = le rapport en masse C/H

ν_1 = la viscosité cinématique à 100°F

le domaine d'application: $70 < M < 300$ et $80 < T_b < 650^\circ\text{F}$

Ces corrélation peuvent être appliquées aux hydrocarbures purs, mélange d'hydrocarbures purs et fractions pétrolières.

II.4. La densité

II.4.1. corrélation proposées:

II.4.1.1. corrélation de Riazi-Daubert

Cette corrélation relie la masse volumique d en g/cm^3 à 20°C , la "Specific Gravity" S et la température d'ébullition T_b en $^\circ\text{R}$:

$$d = 0.982554 T_B^{0.002016} S^{1.0055} \quad (4)$$

L'erreur relative moyenne en % de cette méthode est de l'ordre de 0.028% et le domaine d'application de cette corrélation est :

$$70 < M < 300 \quad 100 < T_b < 850^\circ\text{F}$$

II.4.1.2. corrélation de RIAZI-DAUBERT (2)

Cette corrélation relie la masse volumique d en g/cm^3 à 20°C , le facteur de caractérisation I et la masse molaire M :

$$d = 2.83086M^{0.03975} I^{1.13543} \quad (5)$$

$$\text{le domaine d'application : } 300 < M < 600 \quad 650 < T_b < 1000^\circ\text{F}$$

II.4.1.3. corrélation de RIAZI-DAUBERT (3)

Ces corrélation relient la "specific Gravity" avec les différentes propriétés physiques. Ces équations sont de la forme suivantes:

$$S = a \exp[b\theta_1 + c\theta_2 + d\theta_1\theta_2] \theta_1^e \theta_2^f \quad (6)$$

A, b, c, d, e, f des constantes, leurs valeurs sont données dans le tableau suivant:

No.	θ_1	θ_2	a	b	c	d	e	f
S1	T_b	I	6.9195	$-2.33 \cdot 10^{-4}$	-23.5535	$2.2152 \cdot 10^{-3}$	$2.9806 \cdot 10^7$	-0.341
S2	T_b	CH	0.73238	$-1.01845 \cdot 10^{-3}$	$-8.1635 \cdot 10^{-3}$	$3.60649 \cdot 10^{-5}$	$1.699 \cdot 10^{-3}$	0.89

S3	M	I	6.3028	$-1.588 \cdot 10^{-3}$	-20.594	$7.344 \cdot 10^{-3}$	$1.1284 \cdot 10^6$	-0.077
S4	M	CH	0.91925	$-1.48844 \cdot 10^{-3}$	$-7.925 \cdot 10^{-2}$	$4.92111 \cdot 10^{-5}$	$6.844 \cdot 10^{-2}$	0.2898
S5	ν_1	I	8.04224	$-6.1406 \cdot 10^{-2}$	-26.3934	0.2533	$3.8083 \cdot 10^7$	-0.023
S6	ν_1	CH	1.17777	0.02614	-0.10966	-5.654	0.18242	0.0052

Tableau n° :II.2 Valeurs des coefficients a, b, c, d, e, f de l'équation (6)

Les différentes propriétés sont déjà définies pour l'équation (3), ainsi que le domaine d'application. ces corrélations sont appliquées aux hydrocarbures purs, mélange d'hydrocarbures purs et fractions pétrolières.

II.5. La viscosité:

Expérimentalement on détermine la viscosité cinématique par mesure du temps d'écoulement du produit entre deux traits repères d'un tube capillaire calibré d'un viscosimètre.

II.5.1.Corrélations proposées:

II.5.1.1 corrélation de Walter:

Cette corrélation exprime la variation de la viscosité en fonction de la température suivant la formule:

$$\log \log (\nu + a) = A - b \log T \quad (7)$$

où $a = 0.8$; A et B sont des constantes.

Certains auteurs ont récemment proposés de remplacer la valeur de a par 0.6 au lieu de 0.8.

II.5.1.2. corrélation d'Andrade:

Cette corrélation est la seule qui donne des résultats satisfaisants compte tenue de l'erreur expérimentale (5%):

$$\mu = A \exp (B/C + T) \quad (8)$$

où A, B et C sont des constantes.

L'introduction d'un terme correctif s'est révélé nécessaire pour des substances plus complexes.

II.5.1.3. corrélation d'ARREHENIUS:

$$\log \mu = \sum x_i \log \mu_i \quad (9)$$

où μ est la viscosité du mélange (cP);
 μ_i est la viscosité du constituant i (cP)

x_i est la fraction molaire du constituant i dans la mélange.

II.6. La masse molaire:

La masse moléculaire est la importante caractéristique physico-chimique de toute substance. Dans la cas des produits pétroliers, ce paramètre présente un intérêt particulier, car il fournit la valeur "moyenne" de la masse moléculaire des corps constituant telle ou telle fraction pétrolière. la détermination de la masse moléculaire ne pose pas de problème pour un corps pur ou pour un mélange de corps purs. Il est en effet possible d'écrire :

$$M = \frac{\sum M_i x_i}{\sum x_i} \quad (10)$$

avec, x_i : la fraction molaire du constituant i

dans la pratique analytique, on emploie des méthodes cryoscopique, ébullioscopique et osmométrique.

Pour une fraction pétrolière, nous avons recours à des abaques, par exemple l'abaque Kuop proposé par Watson, Nelson et Murphy, et qui donne la masse molaire moyenne des fractions pétrolières connaissant leurs densité et leur température moyenne d'ébullition.

II.6.1. corrélations proposées

II.6.1.1 formule de Robert:

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

$$M = 1705.45n_D^{20} + 792.43 d_4^{20} + 4.55PA - 3287 \quad (11)$$

II.6.1.2. formule de HERSH:

$$\log M = 0.001978T_{eb} + 1.9394 + \log(2.15 - n_D^{20}) \quad (12)$$

II.6.1.3. formule de HUANG:

En 1977, HUANG a proposé les relation suivantes concernant l'évaluation de la masse molaire

- pour $M < 200$:

$$M = 7.7776 * 10^{-5} * T_{eb}^{2.1157} * I^{2.089} * d_4^{20} \quad (13)$$

- pour $M > 200$

$$M = 6.8654 * 10^{-8} * T_{eb}^{2.7359} * I^{2.51} * d_4^{20} \quad (14)$$

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

II.6.1.4. corrélation de RIAZI-DAUBERT

Cette corrélation relie la masse molaire (M), la température d'ébullition moyenne T_{eb} en °R et la "specific Gravity" (S):

$$M = 4.5673 * 10^{-5} T_{eb}^{2.1962} * S^{-1.0164} \quad (15)$$

L'erreur relative en % de cette corrélation est de l'ordre de 2.6% et le domaine d'application de cette méthode est: $100 < T_{eb} < 850^{\circ}F$.

II.6.1.5. corrélations de RIAZI-DAUBERT:

Ces corrélations relient la masse molaire avec les différentes propriétés physiques. Ces équation ont la forme:

$$M = a \exp [b\theta_1 + c\theta_2 + d\theta_1\theta_2] \theta_1^e \theta_2^f \quad (16)$$

A, b, c, d, e, f des constantes, leurs valeurs sont données dans le tableau suivant:

No.	θ_1	θ_2	a	b	c	d	e	f
M ₁	Teb	S	581.96	$5.43076 * 10^{-3}$	-9.53384	$1.110 * 10^{-3}$	0.974776	6.51274
M ₂	Teb	I	$2.606 * 10^{-6}$	$8.6574 * 10^{-6}$	4.2376	0.0	2.0935	-1.9985
M ₃	Teb	CH	$3.065 * 10^{-3}$	$5.3305 * 10^{-4}$	0.079113		1.6736	-0.68681
M ₄	ν_1	S	$1.517 * 10^5$	-0.195411	-9.63897	0.16247	0.56370	6.89383
M ₅	ν_1	I	$4.0 * 10^{-9}$	$-8.9854 * 10^{-2}$	38.106	0.0	0.6675	-10.6
M ₆	ν_1	CH	84.1505	$-5.976 * 10^{-2}$	-03.10741	0.0	0.5596	0.65815
M ₇	ν_1	ν_2	288.916	0.1380	-0.7311	$-5.704 * 10^{-3}$	0.051	0.8411

Tableau n°:II.3. Valeurs des coefficients a, b, c, d, e, f de l'équation (16)

Les différentes propriétés sont déjà définies pour l'équation (3), ainsi que le domaine d'application. ces corrélations sont appliquées aux hydrocarbures purs, mélange d'hydrocarbures purs et fractions pétrolières.

II.6.1.6 corrélation de Lee -Kesler :

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

$$M = \frac{([P] - 57)}{2.3}$$

Avec :

$$\text{Log}_{10} [P] = -4.20895 + 2.29319 \log_{10} \left(\frac{T_{eb}}{S^{0.5878}} \right)$$

[P] : parachor

Teb : température en °R

S : specific gravity

II.6.1.7. corrélation de Kuppou-bardon

$$M = \left(\frac{Teb}{A} \right)^B$$

Avec :

$$A = 22.31 + 1.68 Kuop$$

$$B = 1.27 + 0.071 Kuop$$

Teb : température d'ébullition en K

II.6.2.7. corrélation de l'API :

Cette équation est valable pour Teb < 800°F

$$M = 204.38 (Teb)^{0.118} (S)^{1.88} \exp(0.00218 Teb) \exp(-3.07S)$$

Teb : température d'ébullition en °R

II.7. L'indice de réfraction:

II.7.1 définition et détermination expérimentale

L'indice de réfraction ,noté n, caractérise le changement de direction d'une onde passant d'un milieu à un autre.

Il est égal au rapport entre le sinus de l'angle d'incidence et le sinus de l'angle de réfraction. Cet indice, mesuré à une température T, est constant pour une irradiation donnée et deux milieu bien définis. Sa détermination est faite généralement par rapport à la raie D jaune du Sodium à 20°C.

On désignera l'indice de réfraction par n_D^{20} ou n

L'effet de la température est pris en compte à l'aide de la formule:

$$n_D^t = n_D^{20} + 0.004(20 - t)$$

L'indice de réfraction présente un grand intérêt non seulement pour les corps purs, mais aussi pour les produits pétroliers parce qu'il traduit la teneur relative en hydrogène, en effet la valeur de l'indice de réfraction est d'autant plus petite que la teneur en hydrogène des hydrocarbures est élevée.

L'indice de réfraction est une propriété physique que l'on peut déterminer facilement au laboratoire à l'aide d'un appareil que nous appelons "réfractomètre". La mesure de l'indice de réfraction fait l'objet des normes Américaine ASTM D1218-61.

II.7.2. Corrélations proposées :

En l'absence de mesure de l'indice de réfraction, des corrélations sont utilisées parmi lesquelles on citera :

II.7.2.1. corrélation de LIPKIN-MARTIN :

$$n_D^{20} = \frac{69.878 * d_4^{20} - 0.4044 * A * d_4^{20} - 0.797 * A + 136.566}{5.543 * d_4^{20} - 0.746 + 126.683} \quad (18)$$

$$A = 55.3 + \frac{3516}{M + 12}$$

d_4^{20} : densité à 20°C en g/cm³

M : masse molaire en g/cm³

II.7.2.2. corrélation CHITOUR-BOUAMRA :

ces auteurs proposent une série de corrélations pour les hydrocarbures purs

- Paraffines (C₂₀ – C₃₀)

$$n = 0.537415 - 1.449457 * 10^{-3} T_{eb} + 1.260401 * d_4^{20} \quad (19)$$

- Naphtènes (C₂₀ – C₃₀)

$$n = 3.936443 + 3.58839 * 10^{-4} T_{eb} - 3.275242 d_4^{20} \quad (20)$$

- Aromatiques (C₂₀ – C₃₀)

$$n = 2.346458 - 2.184909 * 10^{-5} T_{eb} - 0.995619 d_4^{20} \quad (21)$$

avec T_{eb} : la température d'ébullition en K

II.7.2.3. A partir de la connaissance du facteur de caractérisation de HUANG :

En effet le calcul de I nous permet d'atteindre l'indice de réfraction par la relation:

$$n = \sqrt{\frac{2I + 1}{1 - I}} \quad (22)$$

le facteur de caractérisation est estimé à partir de corrélations Parmi lesquelles on citera :

II.7.2.4. corrélation de HUANG:

$$- \text{ pour } M < 200 \quad I = 3.583 \cdot 10^{-3} \text{Teb}^{1.0147} (M/d)^{-0.4787} \quad (23)$$

$$- \text{ pour } M > 200 \quad I = 1.4 \cdot 10^{-3} \text{Teb}^{1.09} (M/d)^{-0.3984} \quad (24)$$

où, M : la masse molaire
 d : la densité à 20°C et 1atm en g/cm³
 Teb : la température d'ébullition moyenne en °R

II.7.2.5. corrélation de RIAZI-DAUBERT:

$$I = 0.3824 T_b^{-0.02269} S^{0.9162} \quad (25)$$

Où T_b : température d'ébullition moyenne en °R
 S : specific Gravity

L'erreur relative moyenne est de l'ordre de 1.0%

Domaine d'application : 100 < T_b < 850°F

II.8. Le point d'aniline:

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

Le point d'aniline peut être également déterminé à partir de l'analyse par chromatographie en phase gazeuse, en appliquant la corrélation de WALSH et MORTIMER:

$$PA (^{\circ}C) = -204.9 - 1.498 (NC_{50}) + 100.5 \left[\frac{(NC_{50})^{1/3}}{d} \right] \quad (26)$$

NC₅₀ : nombre de carbone du normale paraffine à 50%

d : densité relative de la fraction.

Un point d'aniline élevé dénote une nature paraffinique, tandis qu'un point d'aniline bas dénote une nature aromatique.

II.9. Le pouvoir calorifique:

la quantité de chaleur libérée par la combustion de l'unité de poids d'une substance est appelé pouvoir calorifique. Le bilan thermique de la réaction de combustion établi pour un combustible pris à 15°C et les produits de la combustion gazeux à la même température, donne le pouvoir calorifique inférieur (PCI), tandis que si l'on condense la vapeur d'eau dans les fumées à 15°C, on obtient le pouvoir calorifique supérieur (PCS).

Le pouvoir calorifique s'exprime généralement en Kcal/Kg.

La mesure expérimentale du pouvoir calorifique supérieur des produits pétrolier consiste à brûler un échantillon du produit pétrolier sous atmosphère d'oxygène, dans une bombe calorimétrique renfermant de l'eau. l'effet thermique est calculé à partir de l'élévation de la température du milieu et des caractéristiques calorifique de l'appareillage.

Deux abaques sont donnés en annexe pour prédire le pouvoir calorifique des produits pétroliers.

II.10. Grandeurs caractéristiques des produits pétroliers :

Dans le but de caractériser les fraction pétrolières du point de vue composition, plusieurs facteurs empiriques ont été proposés par les différents laboratoires Parmi ces facteurs :

II.10.1 l'intercepte de réfraction (Ri) :

Il est déterminé à partir de la formule :

$$Ri = n - \frac{d}{2} \quad (27)$$

Avec, n: l'indice de réfraction à 20°C par rapport à la raie jaune du sodium D(589.3 nm)
d: la densité à 20°C par rapport à l'eau à 4°C.

II.10.2 facteur de caractérisation Kuop :

NELSON, WATSON et MURPHY de la société UOP (Universal Oil products) ont cherchés à mettre en équation sous une forme simple les courbes fondamentales des hydrocarbures à caractère chimiques pur et ont proposés la formule suivante :

$$Kuop = \frac{3\sqrt{Teb(^{\circ}R)}}{s} \quad (28)$$

Avec, Teb: température d'ébullition en °R
S: Specific Gravity.

II.10.3 L'indice de corrélation (CI) :

Ce facteur est donné par la formule:

$$CI = \frac{87552}{Teb(^{\circ}R)} + 473.7s - 456.8 \quad (29)$$

II.10.6. Les fonctions VGF et VGC :

elles sont utilisées quelques fois pour caractériser une fraction pétrolière:

IV. PARTIE EXPERIMENTALE :

Dans cette partie nous avons effectué des essais préliminaires sur un pétrole brut Algérien; dans le but de déterminer ses principales propriétés physico-chimiques.

Par la suite nous avons procédé au fractionnement de ce brut en utilisant des méthodes mettant en œuvre une séparation par point d'ébullition. une fois les fractions recueillies, nous avons effectués sur un certain nombre d'entre elles des analyses comprenant, la densité, l'indice de réfraction, le poids moléculaire, la viscosité...etc.

En deuxième partie, nous avons tentés de trouver des relations mathématiques entre les différentes propriétés physico-chimiques des fractions obtenues, afin de pouvoir compléter notre banque de donnée.

A)- Première partie**IV.1. déterminations des caractéristiques physico-chimiques du pétrole brut Algérien****IV.1.1. densité:**

dans notre cas la détermination expérimentale de la densité c'est faite au moyen d'un densimètre électronique.

IV.1.2. Principe :

Le principe de cette méthode est de mesurer la période d'oscillation d'un corps soumis à sa propre masse à une fréquence donnée; cette dernière est liée à la masse volumique par la relation suivante:

$$F = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{C}{M + \rho V}}$$

Avec C : constante

M: masse du récipient contenant de l'échantillon (tube en U)

ρ :masse volumique du corps considéré.

D'autre part la période n'est autre que l'inverse de la fréquence.

$$T = 1/F = 2\pi \sqrt{\frac{M + \rho V}{C}}$$

D'ou l'on obtient:

$$T^2 = 4\pi^2 \left(\frac{M + \rho V}{C} \right) = \frac{4\pi^2 M}{C} + \frac{4\pi^2 \rho V}{C}$$

$$T^2 = A \rho + B$$

A et B sont des constantes spécifiques à l'appareil, qu'on détermine par un calibrage avec des corps dont la masse volumique est connue (généralement, l'eau où l'air à 20°C).

IV.1.3 Mode opératoire:

On met le bain thermostaté en marche et on le laisse se stabiliser à la température de mesure (20°C).

Une fois la température voulue reste stable on procède ainsi :

- on met la pompe à air en marche pour nettoyer la cellule .
- on injecte une faible quantité de la prise d'essais (env. 0.7ml) à l'aide d'une seringue.
- On vérifie qu'il n'y a pas de bulle d'air dans l'échantillon et on enclenche l'appareil
- La valeur de la densité de l'échantillon est alors affiché et la mesure est relevé une fois l'indication stabilisée.

Résultat : $d = 0.789$ à $t = 20^\circ\text{C}$

Des table de conversion donne la densité à 15°C à partir de celle obtenue à 20°C.

IV.1.2. Viscosité cinématique :

Sa définition a été donnée dans la partie théorique.

IV.1.2.1. Principe :

On mesure le temps mis par un volume déterminé de prise d'essais contenu dans le réservoir d'un viscosimètre en verre pour s'écouler par un capillaire calibré sous une charge liquide exactement reproductible à une température contrôlée.

IV.1.2.2. Appareillage :

- Un bain thermostaté réglé à la température de mesure.
- Un thermomètre
- Deux chronomètres

- Un viscosimètre

Pour le viscosimètre, son étalonnage se fait dans un laboratoire agréé qui remet un certificat donnant sa constante et son temps d'écoulement minimale, le choix du calibre du viscosimètre dépend de la fluidité du liquide.

IV.1.2.3. Mode opératoire :

- On met le bain en marche et on laisse la température se stabiliser.
- On charge le viscosimètre avec le liquide jusqu'au trait de remplissage et on bouche l'une des ouvertures du viscosimètre.
- Une fois le bain stabilisé, on introduit le viscosimètre, et on le fixe pour le laisser atteindre l'équilibre de température
- Une fois l'équilibre atteint, on enlève le bouchon et on laisse le liquide descendre jusqu'au premier trait de repaire.
- Quand le liquide atteint ce trait, on enclenche le chronomètre pour mesurer le temps d'écoulement du liquide à travers le premier bulbe.
- On arrête le premier chronomètre et on démarre le deuxième simultanément , une fois que le liquide arrive au second bulbe; et on mesure le temps mis pour le traverser.

IV.1.2.4. Résultats et calculs :

L'essai a été effectué à 20°C et 37.8°C :

- **A T =20°C**

Le viscosimètre utilisé est de taille 75/270 dont les constantes sont :

$K_1 = 0.009002$ pour la première bulbe.

$K_2 = 0.006285$ pour la deuxième bulbe.

Les temps d'écoulement notés sont :

$t_1 = 223$ secondes

$t_2 = 318$ secondes

le calcul de la viscosité se fait à partir de l'expression suivante :

$$\mu = K \cdot t$$

K : constante du viscosimètre utilisé

T : le temps d'écoulement .

On trouve alors :

$$\mu_1 = 2.0$$

$$\mu_2 = 1.99$$

La viscosité cinématique de notre pétrole brut est la moyenne arithmétique de ces deux valeurs.

$$\mu = 2.00 \text{ cst}$$

- **A T = 37.8°C**

On procède de la même manière, le viscosimètre utilisé est de taille 50/185

$$K_1 = 0.003845$$

$$K_2 = 0.002965$$

$$t_1 = 412 \text{ secondes}$$

$$t_2 = 532 \text{ secondes}$$

on trouve alors :

$$\mu_1 = 1.58$$

$$\mu_2 = 1.57$$

La valeur moyenne de la viscosité sera donc :

$$\mu = 1.58 \text{cst}$$

IV.1.3. Tension de vapeur "REID"

IV.1.3.1. Principe :

Une bombe "REID" contenant le produit à analyser est introduite dans un bain réglé à 37.8°C jusqu'à l'équilibre de pression.

La valeur lue sur le manomètre est la tension de vapeur.

IV.1.3.2. Appareillage :

- Un bain thermostaté
- Un manomètre
- Une bombe de REID

IV.1.3.3. Mode opératoire :

- On met le bain en marche et on le laisse se stabiliser à 37.8°C. d'autre part, on laisse refroidir la bombe de REID et l'échantillon à analyser pour ne pas perdre les hydrocarbures légers.

- Une fois la température désirée est atteinte , on introduit la prise d'essais dans la bombe, et on la raccorde au manomètre et on introduit l'appareil dans le bain (il est recommandé de secouer énergiquement l'appareil avant de l'introduire dans le bain).
- Une fois l'équilibre de pression atteint, on note la pression affichée sur le manomètre.

Résultat :

On trouve: TVR = 13.6 psi = 0.952 Kg/cm²

IV.1.4.Point éclair**IV.1.4.1. Principe :**

On chauffe par l'intermédiaire d'un bain d'eau le vase contenant le produit à analyser.

Après chaque élévation de température de 0.5°C, un dispositif présente la flamme d'une veilleuse par un orifice aménagé dans le couvercle pendant une période de 2 secondes.

On continue cette opération jusqu'à ce que une inflammation des vapeurs se produit sur la surface de prise d'essai.

La température lue lors de l'inflammation est le point éclair du produit.

IV.1.4.2. Appareillage :

- Un vase et un bain de chauffage.
- Couvercle
- Dispositif d'allumage
- Un Thermomètre pour le vase et un autre pour le bain.

IV.1.4.3. Mode opératoire :

- On remplit le vase du produit à analyser .
- On pose le couvercle et on pose le tout sur le dispositif d'allumage
- On chauffe l'appareil pour que la température s'accroisse de 5°C environs par minute.
- On allume la flamme d'essai et on l'ajuste à la grosseur de la perle et on actionne l'agitateur.

- Au moyen d'un système mécanique on applique la flamme d'essai (on arrête l'agitation pendant la manœuvre de la flamme). Le point éclair est la température lue au moment où la flamme d'essai produit une lueur distincte dans le vase.

Résultat :

Le point éclair du brut est inférieur à 15°C

IV.1.5. Acidité**IV.1.5.1 Principe :**

La prise d'essai est dissoute dans un mélange de toluène et d'alcool isopropylique. La solution obtenue est titrée avec une solution normalisée de base ou d'acide en présence de paranaphtal benzène comme indicateur.

IV.5.2. Produits utilisés :

- Un solvant de titrage, qui est un mélange de 495 ml d'alcool isopropylique et de 500 ml de toluène avec 5 ml d'eau.
- Une solution de potasse dans l'alcool isopropylique 0.1N
- Un indicateur coloré.

IV.1.5.3. Appareillage :

- Une burette de 10 ml graduée
- Ampoule à décanter de 250 ml
- Une fiole conique

IV.1.5.4. Préparation de la solution de potasse alcoolique :

- On ajoute 6 gr de potasse à un litre d'alcool isopropylique et on fait bouillir à reflux 10 à 15 minutes en agitant fréquemment pour éviter la formation d'une croûte solide au fond du ballon dans lequel est faite l'opération.
- On ajoute 2 gr de chlorure de Baryum $BaCl_2$ et on fait bouillir à nouveau pendant 10 à 15 minutes à reflux.
- On laisse refroidir à température ambiante .
- On filtre la solution à travers un entonnoir(cette opération a pour but d'éliminer les carbonate insolubles dans l'alcool.

IV.1.5.5. Mode opératoire :

- On pèse une quantité de 0.3 gr de la prise d'essai
- On introduit dans une fiole conique 100 ml de solvant et 0.5 ml de solution colorante (paranaphtal benzène) , on bouche et on agite .
- On fait le titrage par KOH (0.1N) à la température ambiante
- On arrête le titrage quand la solution vire au vert et on note bien sûr le volume de KOH nécessaire pour cela.

Résultat :

$$V_{\text{KOH}} = 3.56 \text{ ml}$$

L'indice d'acide total se calcul par la formule :

$$\text{IA} = \frac{V_{\text{KOH}} \cdot N \cdot 56.1}{M} \text{ en mg de potasse par gr de prise d'essai.}$$

N : normalité de la solution de potasse.

M : masse de la prise d'essai

$$\boxed{\text{IA} = 0.667 \text{ mg de KOH/gr.}}$$

IV.1.6. Teneur en eau par extraction**IV.1.6.1. Principe :**

L'eau contenue dans la prise d'essai est entraînée par distillation à reflux d'un solvant non miscible dans l'eau. après condensation l'eau se sépare du solvant et s'accumule dans un tube de recette gradué.

IV.1.6.2. Appareillage :

- Un ballon
- Un dispositif de chauffage
- Un réfrigérant droit
- Un tube de recette

IV.1.6.3. Produits utilisés :

- La prise d'essai
- Solvant : xylène

IV.1.6.4. mode opératoire :

- On agite le contenu du ballon et on assemble les éléments de l'appareil
- On agite le contenu du ballon et on assemble les éléments de l'appareil
- On fait circuler l'eau froide dans le réfrigérant
- On chauffe le ballon en réglant la température de façon à ce que le distillat condensé s'écoule à l'extrémité du réfrigérant à une vitesse de 2 à 5 gouttes par seconde.
- Quand le reflux commence on laisse la distillation continuer pendant trente minutes.
- On arrête le chauffage et on laisse le tube de recette et son contenu refroidir à température ambiante
- On lit le volume d'eau rassemblé au fond du tube de recette à la division de l'échelle la plus voisine de l'interface eau-solvant.

Résultat :

La teneur en eau du brut est nulle.

IV.1.7. Point de congélation

IV.1.7.1 Principe :

Le principe de cette méthode est de déterminer l'intervalle de température dans lequel se fait le passage d'une substance à l'état solide lorsque celle-ci est exposée au froid.

IV.1.7.2. Appareillage :

- Un tube à essai
- Un thermomètre
- Une jaquette
- Un joint annulaire

- Un bain réfrigérant

IV.1.7.3. Mode opératoire :

- On verse le brut dans le tube d'essai jusqu'au trait circulaire. On bouche le tube d'essai avec un bouchon muni d'un thermomètre maintenu verticalement et bien centré .
- On place le tube dans la jaquette qui est maintenu verticalement dans le bain réfrigérant de manière qu'elle ne dépasse pas plus de 25 mm le niveau du milieu réfrigérant.
- On commence les mesures à température ambiante et on examine le tube à essai toute les trois degrés.
- Des que le brut ne coule plus , en position incliné, on le maintient à l'horizontal pendant cinq secondes. Si la surface du brut ne se déforme pas pendant ce temps la température sera notée et sera considérée comme le point de congélation de la prise d'essai.
- Le point d'écoulement s'obtient en ajoutant 3°C à cette température.

Résultat :

Le point de congélation du brut est inférieur à : -30°C

IV.1.8. Teneur en Asphaltène :**IV.1.8.1. Principe :**

La teneur en asphaltène d'un produit pétrolier représente le pourcentage en masse des insolubles dans n-heptane, mais soluble dans le toluène chaud, ils sont obtenus par précipitation du n-heptane.

IV.1.8.2 Mode opératoire :**1. La précipitation :**

- On ferme l'obturateur en Téflon
- On introduit dans le bouilleur le solvant de précipitation
- On introduit la prise d'essai
- On porte à ébullition pendant 30 mn

2. *La filtration :*

- On laisse refroidir 10 mn et on ouvre le chauffe ballon supérieur
- On filtre en ouvrant l'obturateur
- On recueille le filtrat dans un ballon

3. *Le lavage au solvant de précipitation :*

- On porte le filtrat à ébullition
- On poursuit le lavage tant que le filtrat ne coule pas limpide
- On veille à ce que le chauffage soit suffisant pour avoir un bon reflux au niveau du rebouilleur

4. *La redissolution :*

- On remplace le ballon par un autre préalablement taré
- On introduit 200 ml de toluène et on porte à ébullition
- On poursuit le chauffage jusqu'à ce que le filtrat coule limpide

5. *L'évaporation du solvant de redissolution :*

- On ouvre les deux vannes sans arrêter le chauffage
- On recueille le toluène distillé
- On abaisse le chauffage du ballon afin d'éviter un craquage, on refroidit le ballon et on le pèse

Résultat :

La teneur en asphaltène est : 0.09(% poids)

IV.2. Détermination de quelques propriétés spécifiques du pétrole brut :

IV.2.1. le poids moléculaire :

Cette propriété est déterminé à partir de la connaissance de la valeur du Kuop du pétrole brut et de sa densité

$$d_{15}^4 = 0.7926$$

D'où PM = 168 gr/mole

$$\text{Kuop} = 12.10$$

IV.2.2. Pouvoir calorifique supérieur :

Pour déterminer le pouvoir calorifique supérieur on utilise l'abaque de HOUGEN et WATSON. Ayant la valeur du facteur de caractérisation K_{uop} du pétrole brut et sa densité, on lit sur l'abaque la valeur du pouvoir calorifique supérieur désigné par PC.

$$K_{uop} = 12.10$$

$$d_{15}^4 = 0.7926$$

d'ou on trouve : PC = 11120 cal/gr.

Les résultats obtenus lors des essais préliminaires effectués sur le brut sont regroupés dans le tableau suivant :

Caractéristiques	résultats
Densité :	
A 20°C	0.789
A 15°C	0.7926
Viscosité cinématique	
A 20°C	2
A 37.8°C	1.58
Tension de vapeur (Kg/cm ²)	0.952
Teneur en eau	nulle
Kuop	12.10
Pouvoir calorifique(cal/gr)	11120
Teneur en soufre(%massique)	0.0863
Teneur en asphaltènes(%massique)	0.09
Masse molaire	168
Indice d'acidité	0.667
Point éclair	< 15°C
Point de congélation	< -30°C

Tableau n°: IV.1. : Résultats des essais sur le pétrole brut Algérien

Commentaire :

A première vue des résultats présentés dans le tableau IV.I, nous pouvons d'emblée constater qu'on a affaire un pétrole brut léger (densité de 0.789 à 20°C) avec une proportions en hydrocarbures volatiles importantes (valeur élevée de la TVR) due sûrement à une mauvaise stabilisation du pétrole.

Il s'agit aussi d'un pétrole à faible teneur en soufre et en asphaltènes, ce qui évitera ultérieurement des opérations de désulfuration et les problèmes de dépôt de substance lourde dans les pipe lines. Son transport sera facilité et ceci grâce à sa faible valeur de la viscosité qui lui conférera de bonnes qualités de pompage,

l'absence d'eau ainsi qu'un indice d'acidité tout juste moyen dans ce nous évitera une bonne partie des problèmes de corrosion des différentes installations dans la raffinerie.

Enfin le facteur de caractérisation Kuop classe notre brut Parmi les bruts mixtes c'est à dire de base naphthéno-paraffinique, ce qui est à première vue en contradiction avec son point de congélation élevé, (les paraffines ont un point de congélation élevés) ce qui n'est pas pour nous déplaire, mais quand on sait toute la complexité chimique de notre mélange, on ne peut se fier à des constatation faite sur la base d'étude faite sur des corps purs.

IV.3. Distillation du pétrole brut Algérien

IV.3.1. Distillation ASTM D86

IV.3.1.1 Principe :

Une prise d'essai de 100ml est distillée dans les conditions prescrites appropriées à sa nature.

IV.3.1.2. Appareillage :

- Un ballon de distillation
- Un condenseur
- Une enveloppe protectrice
- Un support de ballon
- Une source de chaleur
- Une éprouvette graduée
- Des thermomètres

IV.3.1.3. Mode opératoire :

- Il est pris 100 ml du brut que nous mettons dans un ballon de distillation
- On chauffe le ballon
- Quand le mélange commence à bouillir nous remarquons la formation des vapeurs qui montent vers un tube en cuivre baignant dans un mélange d'eau et de glace pour piéger les légers (condenseur).
- La température d'apparition de la première goutte est notée et est appelée point initial de la distillation (PI).
- On continue la distillation en notant les températures qui correspondent respectivement à 5%, 10%, 20%,,90% du produit distillé recueillis dans l'éprouvette.
- Une fois les légers recueillis nous devons chauffer le bain dans lequel baigne le condenseur pour mieux permettre aux fractions lourdes de passer dans le tube.
- Pour trouver le point final (PF) de la distillation il suffit de suivre l'évolution de la température. En effet on remarque que cette dernière augmente jusqu'à arriver à une température maximale puis décroît, cette température est le point final de distillation.
- Après refroidissement du ballon on mesure le volume du résidu.

Le bilan volumique de l'opération est :

$$\%V(\text{Distillat}) + \%V(\text{résidu}) + \%V(\text{pertes}) = 100\%$$

ces pertes sont liées à la volatilité de l'échantillon, elles correspondent aux fractions légères qui ont été distillées au début du chauffage et ne se sont pas condensées dans le tube.

Résultats

Les résultats obtenus lors de cette distillation ASTM sont donnés dans le tableau suivant et sont portés sur un diagramme ayant pour abscisse le pourcentage volumique distillé et comme ordonnée la température. Cette courbe est appelée courbe de distillation ASTM D86.

%volumique distillé	Température (°C)
PI	28
05	56
10	/
20	107
30	139
40	167
50	205
60	249
70	300
80	353
90	375
PF	378
D(%vol)	96.8

Tableau n° :IV.2. Résultat de la distillation ASTM D86

Commentaire :

50% du volume de ce pétrole est distillé à une température avoisinant les 200°C, ce qui dénote d'une grande richesse en essence, ceci étant prévisible au vu de la densité du pétrole brut relativement faible et de sa tension de vapeur élevée.

Le pourcentage total distillé à 378°C est de 96.8% de la charge initiale, montre que ce pétrole contient un faible pourcentage de produit lourd (résidu).

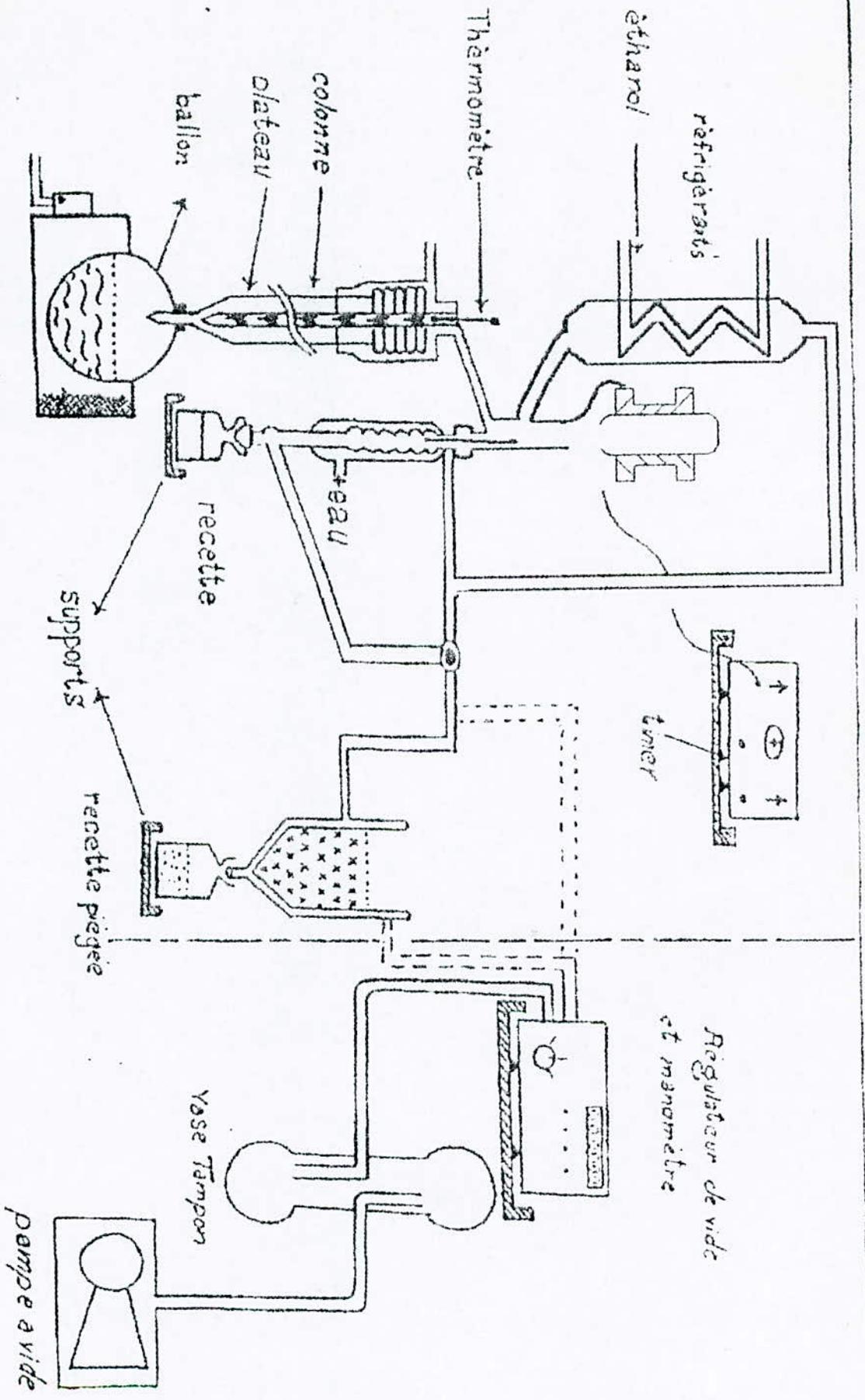


Fig 4: Montage de l'appareil de distillation TBP

IV.3.2 Distillation T.B.P du pétrole brut algérien :

La distillation T.B.P du pétrole brut à été faite dans un appareil de distillation OLDERSHAW: c'est une colonne à 30 plateaux perforés réel fonctionnant avec un taux de reflux égal à 5/25

Cette distillation à été effectuée en deux étapes :

1. Sous pression atmosphérique.

IV.3.2.1. Mode opératoire :

- Nous pesons le ballon rempli du brut à distillé
- Nous le plaçons sur le chauffe ballon
- On procède au dégazage du brut. La température en tête de colonne ne commence à varier que quand les premières vapeurs lui arrivent. Les vapeur sont refroidies dans le piège alimenté par de la neige carbonique. Il est à noter que pendant ce moment la distillation s'effectue à reflux totale, le dégazage se fait pendant une période de 2 heures environs jusqu'à stabilisation de la température
- On règle le reflux de manière à sortir un volume de distillat pour cinq volumes de condensats qui retournent dans la colonne
- On recueille chaque coupe distincte à des intervalle de température de 5°C.

Conditions opératoires :

- Masse de la charge : 3280.2 gr
- Volume de la charge : 4157.4 cm³
- Taux de reflux : 5/25

IV.3.2.2 Résultat :

Cette distillation à été effectuée jusqu'à l'apparition de fumée ; signalant le début du cracking thermique des molécules relativement lourdes. A ce moment la température en tête de colonne est de 220°C.

Lors de cette distillation les pertes ont été évaluées à 0.19%, soit à 6.23 gr de la charge total du brut distillé, ces pertes sont réparties entre les gaz combustibles (C₅) et la première fraction distillée de la manière suivante :

les 2/3 des pertes sont ajoutés aux C₅ et le tiers restant sera pour la première fraction, d'où la correction faite sur la masse de ces deux fractions (% mas cor).

Cette distillation nous a permis de recueillir 32 fractions pétrolières plus un résidu. Les résultats de cette distillation sont portés dans le tableau n°: IV.3

2. La distillation sous vide :

Cette distillation est réservée au fractionnement des coupes lourdes dont les températures d'ébullition sont supérieures au seuil du craquage.

Le domaine de température lors du premier vide est compris entre 220 et 300 °C (température convertie en pression atmosphérique).

Lors du deuxième vide, la température est comprise entre 300 et 380°C. Le passage du premier vide au deuxième se fait pour les mêmes raisons que le passage de la distillation atmosphérique à la distillation sous vide.

IV.3.2.3. Mode opératoire :

- On laisse la colonne et le résidu atmosphérique se refroidir et on procède à cette distillation sous pression réduite de 40 mm Hg réglée au moyen d'un régulateur de vide.
- La démarche générale est identique à celle de la distillation à pression atmosphérique.
- Vers les 300°C en tête de colonne, on obtient un nouveau résidu et la distillation continue sous pression plus réduite de 10mm Hg jusqu'à ce que la température du craquage soit atteinte.

Les résultats de ces deux distillations sont portés sur les tableaux IV.4 et IV.5 .

FP	Teb (°C)	Poids FP	% Poids	% P (cor)	% P (cum)	% vol	% vol (cum)
C5-	< 17.5	183.3	5.59	5.72	5.72	6.45	6.40
1	65	215	6.55	6.61	12.33	8.16	14.61
2	70	63.7	1.94	1.94	14.27	2.25	16.86
3	75	23.7	0.72	0.72	14.99	0.82	17.68
4	80	27.2	0.83	0.83	15.82	0.93	18.56
5	85	28.7	0.87	0.87	16.69	0.98	19.59
6	90	43.2	1.32	1.32	18.01	1.47	21.01
7	95	64.9	1.98	1.98	19.99	2.21	23.27
8	100	51.1	1.56	1.56	21.55	1.71	24.98
9	105	22.0	0.67	0.67	22.22	0.73	25.71
10	110	19.4	0.59	0.59	22.81	0.64	26.35
11	115	34.9	1.06	1.06	23.87	1.15	27.50
12	120	60.9	1.86	1.86	25.73	2.00	29.50
13	125	55.5	1.69	1.69	27.42	1.82	31.32
14	130	45.3	1.38	1.38	28.80	1.47	32.79
15	135	39.4	1.20	1.20	30.00	1.27	34.06
16	140	42.7	1.30	1.30	31.30	1.37	35.43
17	145	45.1	1.37	1.37	32.67	1.45	36.88
18	150	54.8	1.67	1.67	34.34	1.75	38.63
19	155	57.2	1.74	1.74	36.08	1.81	40.44
20	160	34.6	1.05	1.05	37.13	1.09	41.53
21	165	26.6	0.81	0.81	37.94	0.83	42.36
22	170	19.8	0.60	0.60	38.54	0.62	42.98
23	175	55.9	1.70	1.70	40.24	1.74	44.72
24	180	52.4	1.60	1.60	41.84	1.62	46.34
25	185	44.5	1.36	1.36	43.20	1.37	47.71
26	190	44.6	1.36	1.36	44.56	1.37	49.08
27	195	41.4	1.26	1.26	45.82	1.27	50.35
28	200	37.1	1.13	1.13	46.95	1.13	51.48
29	205	32.8	1.00	1.00	47.95	1.00	52.48
30	210	37.4	1.14	1.14	49.09	1.14	53.62
31	215	36.7	1.12	1.12	50.21	1.11	54.73
32	220	47.7	1.45	1.45	51.66	1.44	56.17

Tableau n°:IV.3. : Résultats de la distillation atmosphérique du brut

FP	Teb à 40 mmHg	Teb à 760 mmHg	M FP	% poids	% P cum	% vol	% vol cum
33	133.0	230	83.9	1.45	54.22	2.51	58.88
34	141.5	240	84.5	2.56	56.80	2.52	61.20
35	150.5	250	43.0	2.58	58.11	1.27	62.47
36	158.5	260	72.0	1.31	60.31	2.12	64.59
37	167.0	270	70.9	2.20	62.47	2.07	66.66
38	175.0	280	60.5	2.16	64.31	1.75	68.41
39	184.0	290	61.3	1.84	66.18	1.77	70.18
40	193.0	300	65.8	1.87	68.19	1.90	72.08

Tableau n°:IV.4.: Résultats de la distillation à 40 mmHg

FP	Teb à 10 mmHg	Teb à 760 mmHg	M FP	% poids	% P cum	% vol	% vol cum
41		310	162.7	4.96	73.15	4.62	76.7
42	174.5	320	116.5	3.55	76.7	3.27	79.97
43	182.5	330	64	1.95	78.65	1.78	81.75
44	191	340	29.6	0.90	79.55	0.82	82.57
45	199	350	37.6	1.15	80.7	1.04	83.61
46	207	360	44.8	1.37	82.07	1.23	84.84
47	215	370	40.0	1.22	83.29	1.09	58.93
48	219	375	22.6	0.69	83.98	0.61	86.54
49	223	380	17.9	0.55	84.53	0.48	87.02
380+		> 380	507.5	15.47	100	12.98	100

Tableau n°: IV.5. Résultats de la distillation à 10 mmHg

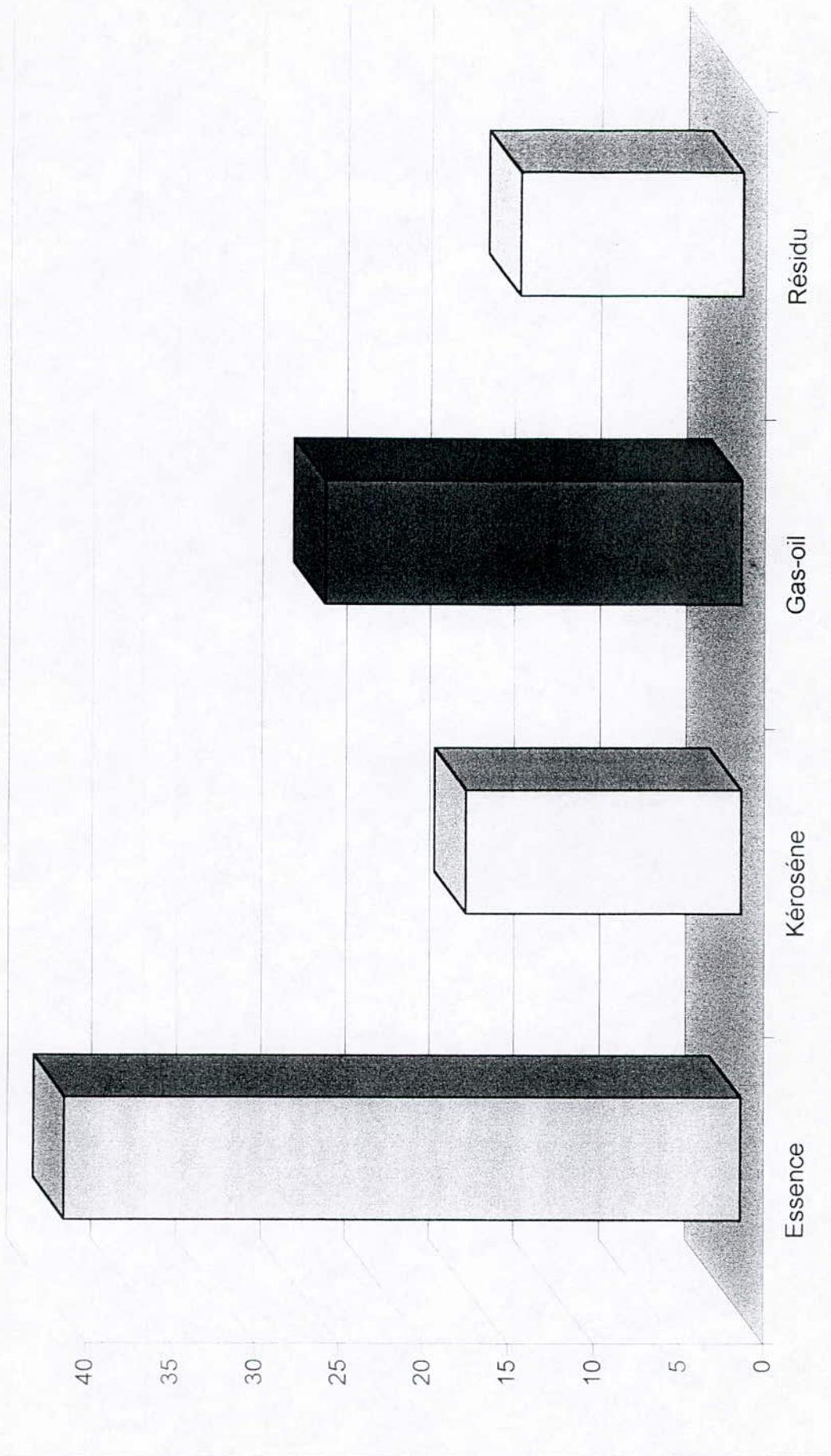
Commentaire :

Lors de la phase de dégazage, nous avons récupéré une quantité importante de gaz (5.72%), ce résultat confirme l'hypothèse avancé lors de la détermination de la TVR (essai préliminaire sur le brut) sur le fait que le brut n'est pas stabilisé, les gaz récupérés ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse (CPG), les résultats de cette analyse sont regroupés dans le tableau n°:

Lors de la distillation atmosphérique, nous avons récupérés 32 fractions, le pourcentage volumique cumulé de ces fractions représente 49.72% du volume de la charge initiale, ce résultat prouve que notre brut renferme une quantité importante d'hydrocarbures légers et moyens, ce qui justifie l'allure de la courbe TBP dans cette parcelle, avec un aspect allongé dû à la quantité d'hydrocarbures obtenue.

Concernant la deuxième phase de distillation (sous vide), le nombre de fraction récupérées est de 17 ; avec une masse de résidu égale à 507.5 g, ce qui représente un pourcentage massique de 15.47 %, ce la veut dire que nous avons distillé 84.53 % de la charge initiale du brut.

Répartition des différentes coupes pétrolières dans le brut



Selon le découpage effectué, le brut contient :

- Une fraction légère (essence légère + essence lourde) dont le point d'ébullition est inférieur ou égal à 180 °C avec un pourcentage volumique distillé de 39.89 %.
- Une fraction de type Kérosène ayant une température d'ébullition inférieur ou égal à 250°C avec un pourcentage volumique distillé de 16.13%.
- Une fraction de type gas-oil ayant un point d'ébullition inférieur à 400 °C avec un pourcentage volumique distillé de 24.55 %.
- Un résidu dont la température d'ébullition est supérieur à 380°C avec un pourcentage volumique de 12.98 %.

Pour mieux rendre compte de ce découpage nous l'avons représenté sur un graphique sous forme d'histogramme .

Comme observation , nous noterons la proportion importante d'essence (39.89%) et de gas-oil (24.55%), ceci étant prévisible vu la densité de ce pétrole qui le classe Parmi les pétroles légers et donc à grand rendement en essence et en gas-oil.

Analyse de gaz :

L'analyse des gaz a été faite par chromatographie en phase gazeuse, avec les conditions opératoires suivantes :

Type de chromatographe : Hewlett- packard. HP 7510A.

Injecteur : c'est un chromatographe à deux injecteurs :

- Injecteur on colonne
- Injecteur Split

Pour nos analyses on a utilisé l'injecteur on colonne pour ces nombreux avantages tel que la capacité de travailler à froid et celle d'éviter la ségrégation lors de la séparation.

Colonne :

Phase stationnaire : elle est apolaire, composée de 100% de diméthyle silohexane.

Longueur de la colonne : 50m

Diamètre intérieur : 0.32mm

Épaisseur de la phase stationnaire : 0.47 µm (micro mètre)

Gaz vecteur : Hélium (1cc/mn)

Détecteur : F.I.D.

Les résultats sont donnée dans le tableau suivant :

Constituant	d ¹⁵	Poids	% Poids	Volume	% Volume
C2	0.3745	0.33	0.01	0.88	0.02
C3	0.5072	20.34	0.62	40.1	0.79
iC4	0.5625	20.66	0.63	36.73	0.72
nC4	0.5836	118.42	3.61	202.91	3.99
iC5	0.6241	16.73	0.51	26.81	0.53
nC5	0.6305	11.15	0.34	17.68	0.35
Total		187.63	5.72	325.11	6.40

Tableau n°IV.6: Résultats de l'analyse chromatographique en phase gazeuse des C5-

Remarque : les différents pourcentages donnés dans le tableau IV.6 sont rapportés à la charge initiale de distillation.

Commentaire :

Les résultats obtenues par chromatographie en phase gazeuse sur les gaz piégés lors du dégazage du brut démontrent qu'il n'y a pas eu d'entraînement de molécules lourdes par les molécules plus légères ce qui constitue avec le pourcentage très faible de perte un bon critère d'évaluation de la distillation effectuée. Donc avec les données en notre possession nous pouvons affirmer que la distillation c'est effectuée dans de bonnes conditions.

IV.4. DETERMINATION DES PROPRIETES PHYSICO-CIMIQUES DES FRACTIONS PETROLIERES :

La détermination des propriétés physico-chimiques communes au pétrole brut obéit au même modes opératoires cités auparavant .

IV4.1. La densité :

Les résultats obtenus (densité à 20°C) ainsi que le calculs des différentes propriétés qui en découlent sont portés dans le tableau n°:IV.7

Commentaire :

L'évolution de la densité des fractions pétrolières est proportionnelle à l'évolution de la température d'ébullition (voir courbe n°), cette évolution étant prévisible vu la nature de la séparation effectuée (du plus léger au plus lourd).

FP	d20	d15	SpGr	Kuop	°API
1	0.6379	0.6426	0.6432	12.8598	88.4877
2	0.6800	0.6844	0.6850	12.4014	75.0519
3	0.3944	0.6987	0.6993	12.2068	70.8245
4	0.7030	0.7073	0.7079	12.1162	88.3644
5	0.7043	0.7085	0.7091	12.1529	68.0259
6	0.7049	0.7091	0.7097	12.1992	67.8571
7	0.7067	0.7109	0.7115	12.2243	67.3523
8	0.7200	0.7241	0.7247	12.0559	63.7273
9	0.7274	0.7315	0.7322	11.9874	61.7524
10	0.7282	0.7323	0.7330	12.0272	61.5413
11	0.7306	0.7347	0.7354	12.0402	60.9107
12	0.7311	0.7352	0.7359	12.0838	60.7798
13	0.7328	0.7369	0.7376	12.1071	60.3362
14	0.7413	0.7453	0.7460	12.0209	58.1741
15	0.7461	0.7501	0.7508	11.9934	56.9604
16	0.7478	0.7518	0.7525	12.0152	56.5342
17	0.7496	0.7535	0.7542	12.0366	56.1100
18	0.7547	0.7586	0.7593	12.0034	54.8487
19	0.7595	0.7633	0.7640	11.9766	53.7013
20	0.7651	0.7689	0.7696	11.9357	52.3524
21	0.7674	0.7712	0.7719	11.9460	51.8041
22	0.7727	0.7764	0.7771	11.9112	50.5764
23	0.7735	0.7772	0.7779	11.9438	50.3890
24	0.7768	0.7805	0.7812	11.9376	49.6200
25	0.7794	0.7831	0.7838	11.9418	49.0186
26	0.7821	0.7857	0.7864	11.9457	48.4212
27	0.7853	0.7889	0.7896	11.9401	47.6914
28	0.7882	0.7918	0.7925	11.9388	47.0351
29	0.7897	0.7933	0.7940	11.9583	46.6976
30	0.7904	0.7940	0.7947	11.9895	46.5405

31	0.7922	0.7958	0.7965	12.0037	46.1377
32	0.7951	0.7987	0.7994	12.0010	45.4928
33	0.8038	0.8073	0.8080	11.9333	43.6073
34	0.8065	0.8100	0.8107	11.9726	43.0265
35	0.8145	0.8179	0.8186	11.9342	41.3379
36	0.8169	0.8203	0.8210	11.9754	40.8322
37	0.8229	0.8263	0.8270	11.9630	39.5809
38	0.8310	0.8344	0.8352	11.9198	37.9201
39	0.8319	0.8353	0.8361	11.9789	37.7375
40	0.8338	0.8372	0.8380	12.0227	37.3535
41	0.8463	0.8496	0.8504	11.9163	34.8890
42	0.8574	0.8607	0.8615	11.8301	32.7432
43	0.8657	0.8690	0.8698	11.7831	31.1745
44	0.8662	0.8695	0.8703	11.8416	31.0809
45	0.8676	0.8709	0.8717	11.8870	30.8196
46	0.8755	0.8737	0.8795	11.8447	29.3787
47	0.8817	0.8849	0.8857	11.8238	28.2515
48	0.8863	0.8895	0.8903	11.8085	27.4254
49	0.8884	0.8916	0.8924	11.8110	27.0551

Tableau n°:IV.7 valeurs des différentes densités des fractions pétrolières

IV.4.2. L'indice de réfraction :

L'indice de réfraction à 20°C a été déterminé par un réfractomètre du type ABBAY par rapport à la raie jaune du sodium .

Les résultats trouvés sont les suivants :

FP	n^{20}
1	1.3720
2	1.3925
3	1.3994
4	1.4032
5	1.4041
6	1.4045
7	1.4049
8	1.4068
9	1.4154
10	1.4176
11	1.4180
12	1.4184
13	1.4189
14	1.4237
15	1.4268
16	1.4272
17	1.4277
18	1.4296
19	1.4328

20	1.4361
21	1.4378
22	1.4406
23	1.4413
24	1.4432
25	1.4448
26	1.4461
27	1.4476
28	1.4484
29	1.4492
30	1.4498
31	1.4505
32	1.4518
33	1.4562
34	1.4575
35	1.4628
36	1.4650
37	1.4682
38	1.4736
39	1.4742
40	1.4747
41	1.4807
42	1.4865
43	1.4918
44	1.4924
45	1.4932
46	1.4945
47	1.4968
48	1.5027
49	1.5035

Tableau n°IV.8. : valeurs expérimentale de l'indice de réfraction des fractions obtenues

IV.4.3. La viscosité cinématique :

L'essai normalisé est réalisé à trois températures différentes ; 20°C, 37.8°C et 98.9°C.

Les valeurs des viscosités à ces trois dernières températures ainsi que les constantes des viscosimètres utilisés et les temps de passage des échantillons sont portés sur les tableaux IV.9, IV.10 et IV.11 respectivement.

- viscosité à 20°C :

Fractions	k_1	k_2	t_1 (s)	t_2 (s)	μ (cst)
36	0.009002	0.006285	388	560	3.50
37	0.001768	0.001328	230	309	4.08
38	0.001743	0.001307	271	364	4.74
39	0.001691	0.001323	333	429	5.65
40	0.001623	0.001180	421	571	6.78
41	0.003697	0.002904	278	352	10.25
42	0.003611	0.002800	429	561	15.60

Tableau n°IV.9. : Valeurs expérimentales de la viscosité de quelques fractions à 20°C

- Viscosité à 37.8 °C :

Fractions	k_1	k_2	t_1 (s)	t_2 (s)	μ (cst)
36	0.009002	0.006285	271	385	2.42
37	0.008369	0.006462	329	420	2.73
38	0.008138	0.006369	425	593	3.05
39	0.008366	0.005956	368	354	3.54
40	0.001577	0.001125	268	368	4.18
41	0.016660	0.013160	354	448	5.89
42	0.016690	0.013090	487	625	8.15

Tableau n°IV.10. : valeurs expérimentales de la viscosité de quelques fractions à 37.8°C

- Viscosité à 98.5 °C :

Fractions	k_1	k_2	t_1 (s)	t_2 (s)	μ (cst)
43	0.008138	0.006369	328		2.67
44	0.008366	0.005956	361	504	3.01
45	0.009002	0.006285	376	537	3.37
46	0.001691	0.001323	224	286	3.79
47	0.01743	0.01743		329	4.30
48	0.01588	0.01237	309	398	4.91
49	0.01273	0.01287	310	440	5.55

Tableau n°IV.11. : valeurs expérimentales de la viscosité de quelques fractions à 98.9°

Commentaire :

Le tracé des courbes reliant les viscosités à différentes températures à la température d'ébullition montre bien que la viscosité cinématique est une propriété physique

inversement proportionnelle à la température de l'essai mais par contre elle augmente avec la température d'ébullition des fractions analysées.

IV.4.4. Le point d'aniline :

IV.4.4.1. Mode opératoire :

Le point d'aniline est déterminé par le mélange de 10 ml d'aniline avec le même volume de fraction pétrolière, le mélange est introduit dans une cellule munie d'un agitateur et d'un thermomètre. La solution est chauffée progressivement et cela jusqu'à la disparition du trouble qui forme celle-ci, le point d'aniline correspond à la température en ce point et donc à la température de miscibilité des deux constituants.

Les valeurs du point d'aniline des fractions pétrolières sont regroupées dans le tableau suivant :

FP	Point d'aniline (°C)
36	70.2
37	69.8
38	68.6
39	73.0
40	75.2
41	77.2
42	79.2
43	81.8
44	83.1
45	86.8
46	88.6
47	89.6
48	Faible quantité
49	Faible quantité

Tableau n°IV.12. : Valeurs expérimentales du point d'aniline des fractions lourdes

Commentaire :

Nous remarquons que la valeur du point d'aniline est, en moyenne, en progression avec l'augmentation de la température d'ébullition des fractions pétrolières, cela reflète la nature chimique de ces corps, et donc montre que la teneur en hydrocarbures aromatiques diminue avec l'augmentation de la température d'ébullition des fractions, contrairement à la teneur en paraffines.

IV.4.5. La masse molaire :**IV.4.5.1. Mode opératoire :**

La détermination de la masse molaire a été faite par la méthode osmométrique, celle-ci repose sur le principe suivant :

L'osmométrie est basée sur la mesure de l'abaissement de la tension de vapeur d'un solvant pur en présence d'un soluté.

Elle consiste à placer côte à côte sur deux thermistances deux gouttes (solvant) et (solvant + soluté) dans une atmosphère saturée en solvant à 40°C. Pour la solution ayant une tension de vapeur inférieure à celle du solvant, une condensation d'une quantité de solvant est alors engendrée jusqu'à ce que la tension de vapeur de la solution redevienne égale à celle du solvant pur. La condensation du solvant conduit alors à une différence de température entre les deux thermistances, qui est proportionnelle à la masse molaire du soluté :

$$\Delta T = K * C / M$$

avec :

ΔT : différence de température entre les thermistances en °C ;

C : concentration du soluté dans la solution (g/kg) ;

M : masse molaire de l'échantillon (g/mole) ;

K : constante caractéristique du solvant (toluène) ; déterminée par étalonnage.

Dans le cadre de notre étude, le solvant utilisé est le toluène, quand à l'osmomètre il a été étalonné en utilisant du Benzyl.

IV.4.5.2. Etalonnage de l'appareil:

Afin de déterminer la valeur de la constante caractéristique du solvant (K), l'appareil doit être étalonné, cette démarche consiste à déterminer la valeur de l'élévation de température ΔT de quatre solutions de Benzyl de concentration différente.

Les valeurs de ΔT sont reportées sur une courbe donnant la variation de $\Delta T/C = f(C)$, (concentration molaire), et la constante caractéristique du solvant (K) correspond à l'ordonnée à l'origine de la droite ; (voire courbe N°)

Les résultats de l'étalonnage sont regroupés dans le tableau suivant :

Solution	m(soluté)	m (solvant)	C (mole/kg)	ΔT	$\Delta T/C$
1	0.1152	21.6071	0.02536	6.57	259.06
2	0.1711	21.4711	0.0379	8.4	221.635
3	0.2841	21.6542	0.0624	13.55	217.145
4	0.4706	21.4249	0.1045	21.77	208.32

Tableau n° IV.13. : résultat de l'étalonnage de l'osmomètre

IV.4.5.3. Mesure de la masse molaire des fraction pétrolière :

Afin de déterminer la masse molaire des fractions pétrolières, on prépare des solutions (toluène-fractions) de différentes concentrations massiques et en extrapolant la droite $\Delta T/C = f(C)$ à $[C] = 0$, on détermine l'ordonné à l'origine k_i (voir annexe) et on déduit la masse molaire de la fraction comme suit :

$$M = 229.42 / k_i$$

Les résultats trouvés sont les suivants :

NFI	C1(g/kg)	C2 (g/kg)	C3 (g/kg)	C4 (g/kg)	ΔT	M (g /mole)
36	5.88	8.72	14.01	23.51	6.2/9.4/14.8/23.9	205.86
37	6.69	10.25	13.85	23.34	7.7/11.4/14.6/23	204.7
38	5.73	8.74	14.14	23.52	6 / / 14.3/22.7	213.5
39	5.7	8.66	13.41	23.53	5.6/8.6/13.2/21.6	219.43
40	5.72	8.6	13.8	23.81	5.1/8.1/12.7/20.9	234.5
41	5.63	8.73	13.7	23.4	5/8/12.1/19.7	239.87
42	5.78	9.21	13.97	23.81	5 / / 11.6/19	259.26
43	5.59	8.6	13.76	23.49	4.1/6.5/10.2/16.8	294.5
44	5.73	8.77	13.84	23.37	4.1 / / 9.7/15.8	314.4
45	5.93	8.76	13.91	23.68	3.2/5.6/9.2/15.5	-
46	2.4	5.64	13.91	23.49	2.3/3.8/9.3/15.1	334
47	5.89	8.69	13.78	23.16	3.8/5.6/8.7/14.1	344.73
48						-
49	6.06	9.27	14.07	23.71	3.7/5.7/8.6/14.1	364.4

Tableau n°IV.14. : valeurs expérimentales de la masse molaire des fractions pétrolières lourdes

IV.4.6. Point de congélation :

IV.4.6.1. Résultats trouvés :

Fractions	Point de congélation (°C)
36	-23
37	-21
38	-20
39	-12
40	-9
41	-6
42	4
43	10
44	13
45	15

Tableau n° IV.15. valeurs des point de congélations des fractions pétrolières

Commentaire :

Le point de congélation diminue d'une façon nette avec la température d'ébullition des fractions analysé, ce résultat dénote d'une présence paraffinique où de naphthéniques à longue chaîne paraffinique (les paraffines ont un haut point de congélation) accrue au sein des fractions lourdes du brut analysé.

IV.4.7. Teneur en soufre :

Fractions	Teneur en soufre (% massique)
36	0.0136
37	0.0254
38	0.0299
39	0.0366
40	0.0476
41	0.1336
42	0.2308
43	0.2399
44	0.2202
45	0.1731
46	0.1827
47	0.2001
48	0.2167
49	0.2225

Tableau n° IV.16. : valeurs de la teneur en soufre des fractions pétrolières

Commentaire :

Quoi que le pourcentage massique en soufre de ces fractions reste acceptable, on remarque que, le soufre se concentre plutôt dans les fractions lourdes du pétrole brut dépassant souvent les 0.2%. ceci étant dit la teneur en soufre ne croit plus avec la température d'ébullition à partir de la fraction n° 42, ce qui laisse supposer que le soufre se trouve en combinaison avec d'autres éléments chimiques qui ont une certaine affinité pour les fraction moyenne.

IV.4.8. Pouvoir calorifique :**IV.4.8.1 Mode opératoire :**

La mesure expérimentale de la chaleur de combustion consiste à mettre une masse de l'échantillon à analyser comprise entre 0.7 et 1.1g dans une capsule, dans laquelle on plonge un filament en coton, celui-ci est fixé sur un fil en Nickel qui sert de conducteur de la charge électrique afin d'enclencher la combustion du filament et donc de l'échantillon.

□Le montage est introduit dans une bombe remplie avec de l'oxygène (30 à 35 bar), et quelque millilitre d'eau distillée, et le tout est introduit dans un calorimètre relié à un thermocouple. La valeur du PCS correspond à l'élévation de la température au cours de la

combustion, cette valeur doit être corrigée en retranchant les chaleurs de combustion du filament et des acides formés lors de l'essai (HNO₃, H₂SO₄).

IV.4.8.2.Méthode de calcul :

Afin de bien expliqué cette méthode de calcul nous allons utilisé les résultats du test sur la 36ème fraction :

Masse de l'échantillon, (Pe) = 0.7026 g

Masse du fil en coton (Pfc) = 0.0049 g

Masse du fil en Nickel (Pfn) = 0.0200 g

Température initiale Ti = 26.634 °C

Température finale Tf = 29.630 °C

Calcul de la chaleur dégagée par les fil :

Pfn = 0.02 g ; (après combustion) (Pfn = 0.01 ; (la masse du fils brulé est m = 0.01g (la quantité de chaleur dégagée par un gramme de fils, est de 355 cal)

Pfc = 0.0049 g (après combustion) (Pfc = 0 (la quantité de chaleur degagée par un gramme de fil est de 3900 cal).

CFn : $0.01 * 335 = 3.35 \text{ cal}$

CFc : $3900 * 0.0049 = 19.11 \text{ cal}$

Chaleur dégagée par la formation des acides :

- Formation de l'acide Nitrique :

Afin de déterminer la quantité d'acide nitrique formé, on dose l'eau renfermée dans la bombe, et qui sert à dissoudre l'acide formé avec une solution de KOH 0.1N, en présence de phénolphtaline comme indicateur coloré ; (les acides dissous dans l'eau de la bombe sont diluées à 100 ml avant la neutralisation.)

La chaleur dégagée par HNO₃ = a1 = $1.43 * VKOH = 1.43 * 9 = 12.87 \text{ cal}$.

- Formation de l'acide sulfurique :

$a2 = \%S * Pe * 103 * 1.4 / 100$

avec :

%S : la teneur en soufre de l'échantillon

$a2 = 0.0136 * 0.7026 * 1.4 * 103 / 100 = 0.133 \text{ cal}$

Calcule du PCS :

$$\text{PCS} = E * (T - (a + b + \text{CFn} + \text{CFc}) / \text{Pe}$$

- $\text{PCS} = 2500 * 2.996 - (12.87 + 22.46) / 0.7026 = 10610.12 \text{ cal/g}$

IV.4.83. Résultats :

Fractions	P.C.S (Kcal/gr)
36	10.610
37	10.800
38	10.732
39	10.716
40	10.720
41	10.648
42	10.598
43	10.672
44	
45	10.675
46	10.648
47	10.610
48	
49	

Tableau n°IV.17. : pouvoir calorifique supérieur des fractions pétrolières lourdes

Commentaire :

Les valeurs obtenus expérimentalement, porté sur un graphique (courbe n° :) en fonction de la température d'ébullition, démontre une tendance vers la baisse du pouvoir calorifique supérieur, ceci malgré quelques points expérimentaux "erroné" conséquence du contrôle très difficile de l'adiabacité du processus utilisé.

Détermination de quelques propriétés physiques des fractions pétrolières :

Nous avons calculés, à partir des données expérimentales quelques propriétés spécifiques aux fractions pétrolières, et dont les définitions ont été présenté dans la partie théorique, tel que l'indice de corrélation et le rapport C/H.

Fractions	C/H	CI	RI
1	5.95372464	2.59130281	1.05305
2	6.44292597	10.4906763	1.0525
3	6.66495577	15.2058275	1.0522
4	6.77845719	17.2771895	1.0517
5	6.74477697	15.8962147	1.05195
6	6.70034289	14.2848123	1.05205
7	6.68063806	13.2942438	1.05155
8	6.88767582	17.7587939	1.0468
9	6.98145033	19.521007	1.0517
10	6.94191341	18.1996768	1.0535
11	6.93561084	17.6810913	1.0527
12	6.89199081	16.3040144	1.05285
13	6.8732499	15.5367195	1.0525
14	6.98863346	17.9855329	1.05305
15	7.03291486	18.7652041	1.05375
16	7.01527979	18.1114295	1.0533
17	6.99834998	17.4927753	1.0529
18	7.0500178	18.5201169	1.05225
19	7.09429603	19.3904709	1.05305
20	7.15742928	20.7191013	1.05355
21	7.15424357	20.5134703	1.0541
22	7.21038917	21.7123036	1.05425
23	7.17771055	20.8532782	1.05455
24	7.19621189	21.2071191	1.0548
25	7.20102438	21.2556249	1.0551
26	7.20630244	21.3298391	1.05505
27	7.22412478	21.7134266	1.05465
28	7.236333	21.9788548	1.0543
29	7.22081671	21.6037935	1.05435
30	7.18988984	20.8720078	1.0546
31	7.18148705	20.6836946	1.0544
32	7.19537027	21.0381842	1.05425
33	7.30190342	23.6234901	1.0543
34	7.26992816	22.9823315	1.05425
35	7.34360909	24.8809405	1.05555
36	7.30872268	24.2416442	1.05655
37	7.34722172	25.3753555	1.05675
38	7.42929018	27.5672271	1.0581
39	7.36857482	26.4042599	1.05825

40	7.32985107	25.7714071	1.0578
41	7.50119033	30.1702393	1.05755
42	7.65054539	34.0030192	1.0578
43	7.74531971	36.5559888	1.05895
44	7.68031463	35.456013	1.0593
45	7.63580616	34.8260356	1.0594
46	7.72315389	37.271844	1.05575
47	7.77928021	38.9982605	1.05595
48	7.82123717	40.2940298	1.05955
49	7.82956085	40.7108649	1.0593

Tableau n°:IV.18. valeurs de quelques propriétés physiques des fractions pétrolières

Remarque : le rapport C/H est calculé par la corrélation de HUGGIN

IV.5. Analyses des fractions légères par CPG :

Une analyse par chromatographie en phase gazeuse a été effectuée pour les 21 premières fractions pétrolières.

Les résultats sont groupés dans le tableau suivant :

FP	Teb	% P	% N	% A
1	41.25	96.23	2.13	1.64
2	67.5	80.37	12.41	7.23
3	72.5	69.7	23	7.3
4	77.5	64.31	28.17	7.52
5	82.5	65.1	29.5	5.4
6	87.5	67.01	28.64	4.36
7	92.5	67.67	28.84	3.49
8	97.5	70.11	26.95	2.95
9	102.5	59.04	32.56	8.41
10	107.5	61.51	30.41	8.08
11	112.5	64.31	31.13	4.55
12	117.5	68.55	25.87	5.37
13	122.5	65.24	26.23	8.52
14	127.5	57.08	31.47	11.45
15	132.5	54.75	32.51	12.74
16	137.5	55.52	31.88	12.61
17	142.5	56.68	29.24	14.08
18	147.5	57.92	28.19	13.9
19	152.5	58.91	23.81	17.28
20	157.5	58.04	21.44	20.51
21	162.5	58.37	20.26	21.37

Tableau n°:IV.19 composition des fractions pétrolières par CPG

Remarque 1: les différents pics obtenus pour ces fractions ainsi que l'identification des différents constituants sont donnés en annexe.

Remarque 2: les résultats obtenus par chromatographie nous ont permis le calcul des masses molaires des 21 premières fractions à partir des masses molaires de corps purs composant ces fractions (la masse molaire est une propriété additive).

Commentaire :

Le tracé des différents pourcentages massiques (voir courbe) nous permet de confirmer la valeur du Kuop trouvé (12.10) qui indique une forte teneur en paraffines et en naphtésènes. En effet, malgré un pourcentage massique en baisse par rapport à la température d'ébullition au profit des aromatiques, les paraffines demeure majoritaire dans la composition de ces fractions.

III.6. Conclusion de la première Partie :

L'étude expérimentale de ce pétrole brut, nous à permis une caractérisation globale de notre nouveau pétrole on le classant Parmi les pétroles à haut rendement en essence avec une teneur nulle en eau et en sédiments, un indice d'acidité moyen et une faible teneur en soufre ce qui lui évitera des opérations de prétraitement; ce qui lui octroi des atouts économiques non négligeables.

Cette étude nous a permis aussi de recueillir 49 fractions pétrolières dont on à déterminer pour certaines les propriétés physiques accessibles expérimentalement en vue d'une part de pouvoir fournir ces données aux raffineries intéressés et d'autre part enrichir notre banque de données concernant les propriétés des fractions pétrolière, ce qui nous amènera tout naturellement à l'établissement de corrélations nécessaires pour la prévision des valeurs des propriétés physiques pour les fractions non analysés pour des raisons multiples et complexes.

B)- deuxième partie :**III.7.Introduction :**

Dans cette partie de notre travail, nous avons réunis toutes les propriétés obtenues expérimentalement, afin d'une part, pouvoir les comparés avec ceux données par la littérature (corrélations) et d'autre part trouver des relations spécifiques à notre brut afin de mieux le caractérisé.

IV.7.1. principe mathématique de recherche des corrélations :

En pratique, il arrive souvent que l'on mette en évidence une relation entre deux ou plusieurs variable et que l'on souhaite exprimer cette relation sous forme mathématique en déterminant une équation qui relie ces variables.

Plusieurs méthodes sont disponible et nous avons choisis d'utiliser la plus simple d'entre elles qui es t la méthode de régression multilinéaire

IV.7.2 Méthode utilisant la régression multilinéaire :

La première étape de cette méthode consiste dans la collecte des données correspondantes aux différentes valeurs de la variable à corrélér.

Supposons, par exemple qu'il existe une relation linéaire entre une variable X dépendante de m variables indépendante ou dépendantes X_1, X_2, \dots, X_m , nous cherchons alors une équation de la forme :

$$X = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 + \dots + a_m X_m$$

Cette équation représente une régression multilinéaire de X sur X_1, X_2, \dots, X_m .

Pour déterminer l'expression (), il faut trouver les valeurs des constantes $a_0, a_1, a_2, \dots, a_m$, en utilisant la méthode des moindres carrés qui conduit à la résolution du système d'équation suivant :

$$\sum_{i=1}^n X_i = n a_0 + a_1 \sum_{i=1}^n X_{1i} + a_2 \sum_{i=1}^n X_{2i} + \dots + a_m \sum_{i=1}^n X_{mi}$$

$$\sum_{i=1}^n X_{1i} X_i = a_0 \sum_{i=1}^n X_{1i} + a_1 \sum_{i=1}^n X_{1i}^2 + a_2 \sum_{i=1}^n X_{1i} X_{2i} + \dots + a_m \sum_{i=1}^n X_{1i} X_{mi}$$

$$\sum_{i=1}^n X_{2i} X_i = a_0 \sum_{i=1}^n X_{2i} + a_1 \sum_{i=1}^n X_{2i} X_{1i} + a_2 \sum_{i=1}^n X_{2i}^2 + \dots + a_m \sum_{i=1}^n X_{2i} X_{mi}$$

$$\sum_{i=1}^n X_{mi} X_i = a_0 \sum_{i=1}^n X_{mi} + a_1 \sum_{i=1}^n X_{mi} X_{1i} + a_2 \sum_{i=1}^n X_{mi} X_{2i} + \dots + a_m \sum_{i=1}^n X_{mi}^2$$

où, n est le nombre de points expérimentaux.

Pour déterminer la précision de l'équation (), nous associons au calcul des constantes a_0 a_1 a_2 a_m , le calcul suivant, en tenant compte des notations suivantes :

X_e : la valeur expérimentale de X

X_t : la valeur estimée de X,

\bar{X} est donnée par la formule :

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_e}{n}$$

- l'erreur absolue moyenne, définie par la formule :

$$E_a = \frac{\sum_{i=1}^n |X_e - X_t|}{n}$$

L'erreur type d'estimation, définie par la formule :

$$E_t = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_e - X_t)^2}{n - m - 1}}$$

Le coefficient de corrélation, définie par la formule :

$$R = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_t - \bar{X})^2}{\sum_{i=1}^n (X_e - \bar{X})^2}}$$

La recevabilité des corrélations obtenues se fera sur la base du calcul de "Ea", "Et", et R, respectivement l'erreur absolue moyenne, l'erreur type d'estimation et le coefficient de corrélation.

Une bonne corrélation est une corrélation qui donne pour "Ea" et "Et" des valeurs minimale et pour R une valeur proche de 1.

A noter aussi que souvent l'erreur relative "e" est prise aussi comme critère de recevabilité d'une corrélation :

$$e = (X_e - X_t) / X_e$$

IV.7.3 Corrélations proposées pour les fractions pétrolières :

IV.7.3.1 Introduction

La méthode utilisée pour l'établissement des différentes corrélations est basée sur l'application de la régression multilinéaire aux propriétés physiques des fractions obtenues, sur les différentes grandeurs physiques facilement accessible expérimentalement (Teb, d,..)

Avant de ce faire, nous avons cru bon de calculer les différentes propriétés physico-chimiques par le biais de corrélations proposées par différents auteurs, Ce qui nous permettra de comparer nos résultats non seulement avec les résultats expérimentaux pris comme référence mais aussi avec ceux trouvés par calcul.

IV.7.3.2 Détermination des différentes propriétés par calcul :

1. Indice de réfraction :

Les corrélations utilisés font référence au calcul du facteur de caractérisation I
Les résultats sont regroupés dans le tableau n°:IV.20.

Fractions	n (exp)	n_1	e_1	n_2	e_2
1	1.372	1.360	0.855	1.362	0.728
2	1.393	1.386	0.489	1.377	1.103
3	1.399	1.394	0.383	1.384	1.089
4	1.403	1.399	0.294	1.389	1.047
5	1.404	1.400	0.308	1.389	1.066
6	1.405	1.400	0.312	1.389	1.072
7	1.405	1.401	0.265	1.390	1.035
8	1.407	1.409	0.152	1.397	0.674
9	1.415	1.413	0.148	1.401	0.994
10	1.418	1.414	0.270	1.402	1.117
11	1.418	1.415	0.198	1.403	1.052
12	1.418	1.415	0.206	1.403	1.060
13	1.419	1.416	0.170	1.404	1.029
14	1.424	1.421	0.157	1.409	1.031
15	1.427	1.424	0.175	1.412	1.054
16	1.427	1.425	0.132	1.413	1.013
17	1.428	1.426	0.096	1.414	0.978
18	1.430	1.429	0.017	1.417	0.902
19	1.433	1.432	0.045	1.419	0.929
20	1.436	1.436	0.042	1.423	0.922
21	1.438	1.437	0.064	1.424	0.942

22	1.441	1.440	0.043	1.427	0.914
23	1.441	1.440	0.058	1.428	0.927
24	1.443	1.442	0.053	1.430	0.916
25	1.445	1.444	0.055	1.432	0.913
26	1.446	1.446	0.037	1.433	0.889
27	1.447	1.447	0.013	1.435	0.831
28	1.448	1.449	0.057	1.437	0.778
29	1.449	1.450	0.064	1.438	0.766
30	1.450	1.451	0.052	1.439	0.776
31	1.451	1.452	0.078	1.440	0.743
32	1.452	1.453	0.109	1.442	0.702
33	1.456	1.459	0.163	1.447	0.611
34	1.458	1.460	0.186	1.449	0.575
35	1.463	1.465	0.150	1.454	0.568
36	1.465	1.466	0.099	1.456	0.604
37	1.468	1.470	0.130	1.460	0.535
38	1.474	1.475	0.098	1.466	0.509
39	1.474	1.476	0.094	1.467	0.505
40	1.475	1.477	0.139	1.468	0.446
41	1.481	1.484	0.246	1.477	0.233
42	1.487	1.491	0.314	1.486	0.055
43	1.492	1.496	0.301	1.492	0.023
44	1.492	1.497	0.281	1.493	0.009
45	1.493	1.497	0.286	1.494	0.030
46	1.494	1.502	0.589	1.500	0.427
47	1.497	1.506	0.625	1.505	0.543
48	1.503	1.509	0.420	1.509	0.401
49	1.504	1.510	0.453	1.510	0.464

**Tableau n°: IV.20 calcul de
l'indice de réfraction**

Avec n_1 , n_2 , calculés par les corrélations de RIAZI-DAUBERT1 et RIAZI-DAUBERT2

L'écart moyen relatif que donne la première corrélation est de l'ordre de 0.2% et de 0.7% pour la seconde corrélation

Ces écarts relatifs données par ces corrélations demeurent acceptables avec un net avantage pour la corrélation 1, qui se distingue de la deuxième corrélation par son écart 2 fois plus faible et surtout aussi par sa linéarité

Remarque : les deux corrélations utilisent comme paramètre la température d'ébullition en °R et la SpGr

IV.20.La masse molaire :

Le calcul des masses molaires c'est fait par rapport au 21 premières fractions et aux 13 dernières, et ceci par manque de résultats expérimentaux pour le restes des fractions .

Les résultats son présenté dans le tableau n°IV.21.

N° FP	M1	E1	M2	E2	M3	E3	M4	E4
1	73.38	5.64	89.79	15.47	75.28	3.18	81.64	4.99
2	84.96	0.36	99.48	17.52	85.69	1.23	89.57	5.81
3	86.57	0.25	101.11	17.08	86.30	0.07	90.80	5.14
4	88.74	0.32	102.93	16.36	88.14	0.36	92.42	4.47
5	91.69	0.54	105.10	15.25	91.61	0.46	94.43	3.55
6	94.76	1.01	107.33	14.41	95.25	1.54	96.55	2.92
7	97.75	1.06	109.55	13.25	98.68	2.02	98.72	2.05
8	99.46	0.58	111.23	11.19	99.47	0.57	100.73	0.69
9	101.84	1.68	113.20	9.29	101.60	1.91	101.86	1.66
10	105.04	0.07	115.58	9.96	105.30	0.18	103.89	1.16
11	108.09	0.33	117.91	8.72	108.66	0.19	106.22	2.06
12	111.45	1.26	120.40	9.38	112.54	2.24	108.61	1.33
13	114.71	2.57	122.86	9.85	116.16	3.86	111.03	0.73
14	117.06	2.81	124.91	9.71	118.08	3.71	112.84	0.90
15	119.93	3.32	127.23	9.61	120.93	4.18	114.94	0.98
16	123.30	3.72	129.82	9.20	124.63	4.84	117.52	1.14
17	126.72	4.85	132.45	9.59	128.37	6.21	120.14	0.59
18	129.64	4.59	134.86	8.80	131.20	5.85	122.58	1.10
19	132.65	5.34	137.33	9.06	134.15	6.53	124.85	0.86
20	135.53	5.18	139.76	8.47	136.87	6.22	127.13	1.33
21	139.00	6.65	142.52	9.34	140.54	7.82	129.75	0.45

Tableau IV.20 calcul de la masse malaire

N° FP	M5	E5	M6	E6	M8	E8
1	74.96	3.60	76.78	1.26	79.45	2.17
2	85.72	1.26	86.56	2.26	88.87	4.99
3	87.42	1.22	87.91	1.80	89.85	4.04
4	89.65	1.35	89.87	1.59	91.59	3.53
5	92.18	1.08	92.41	1.33	94.31	3.43
6	94.85	1.11	95.07	1.35	97.17	3.58
7	97.73	1.04	97.78	1.08	99.89	3.27
8	101.60	1.56	100.21	0.17	101.01	0.97
9	101.62	1.89	101.29	2.21	102.96	0.60
10	103.61	1.42	103.69	1.35	105.87	0.73
11	106.68	1.63	106.49	1.81	108.59	0.13
12	109.52	0.50	109.32	0.68	111.63	1.42
13	112.53	0.61	112.17	0.30	114.52	2.40
14	114.49	0.55	114.11	0.22	116.38	2.21
15	116.73	0.56	116.44	0.31	118.81	2.35
16	119.87	0.84	119.39	0.43	121.77	2.43
17	123.02	1.79	122.34	1.23	124.76	3.23
18	126.01	1.67	125.02	0.86	127.21	2.63
19	128.29	1.87	127.41	1.18	129.73	3.02
20	130.65	1.40	129.80	0.74	132.12	2.54
21	133.34	2.30	132.59	1.73	135.10	3.65

Tableau n° IV.20 suite

N° FP	M1	E1	M2	E2	M3	E3	M4	E4
36	209.60	1.82	202.42	1.67	211.78	2.87	190.09	7.66
37	217.85	6.42	209.99	2.58	219.76	7.36	198.01	3.27
38	225.57	5.65	217.43	1.84	226.97	6.31	205.59	3.70
39	235.74	7.43	226.45	3.20	237.25	8.12	214.97	2.03
40	245.87	4.85	235.64	0.49	247.30	5.46	224.81	4.13
41	252.42	5.23	243.02	1.31	252.85	5.41	233.19	2.79
42	259.43	0.07	250.81	3.26	258.98	0.11	241.93	6.69
43	267.52	9.16	259.42	11.91	266.37	9.55	251.16	14.72
44	278.74	11.34	270.21	14.06	277.42	11.76	262.62	16.47
45	289.90	/	281.21	/	288.26	/	274.51	/
46	298.55	10.61	290.91	12.90	296.11	11.34	287.15	14.03
47	307.97	10.66	301.35	12.58	304.81	11.58	299.01	13.26
48	315.13	/	309.42	/	311.40	/	306.60	/
49	320.39	12.08	315.20	13.50	316.32	13.20	313.26	14.03

Tableau n°: IV.21 calculs de la masse molaire des fractions lourdes

N° FP	M6	E6	M7	E7	M8	E8
36	190.012	7.698	178.849	13.121	193.666	5.924
37	196.695	3.910	187.243	8.528	200.321	2.139
38	202.825	5.000	197.412	7.535	206.529	3.265
39	210.497	4.071	219.182	0.113	214.658	2.175
40	218.344	6.889	231.558	1.255	222.680	5.041
41	224.565	6.381	260.808	8.729	227.946	4.971
42	230.942	10.923	288.607	11.320	233.592	9.900
43	237.572	19.331	316.065	7.323	240.050	18.489
44	245.805	21.818	323.404	2.864	248.807	20.863
45	254.113	/	342.724	/	257.459	/
46	262.732	21.338	357.696	7.094	264.288	20.872
47	270.437	21.551	372.793	8.140	271.668	21.194
48	275.087	/		/	277.264	
49	279.308	23.351			281.326	22.797

Tableau n°: IV.21 (suite)

M1 : corrélation de KUPPU BARDON
M3 : corrélation de LEE-KESLER
M5 : corrélation de HUANG
M7 : corrélation de Robert

M2 : corrélation de l'API
M4 : corrélation de HERSH
M6 : corrélation de RIAZI I
M8 : corrélation de RIAZI II

Commentaire :

Nous avons utilisés un maximum de 8 corrélations différentes pour déterminer la masse molaire des fractions légères, et 7 corrélations pour les fractions lourdes, à cause de la grande importance de cette propriété.

A noter que les écarts relatifs calculés sont obtenus pour les fractions légères, par rapport aux résultats de la chromatographie en phase gazeuse, quand aux fractions lourdes on a fait référence aux résultats obtenus par osmométrie.

Les résultats obtenus par les différentes corrélations sont dans l'ensemble convainquant, ceci est d'autant plus vrai en ce qui concerne les fractions légères, mais notre mélange devenant de plus en plus complexe la précision des corrélations devient de plus en plus incertaine dépassant pour certaines fractions les 20% d'erreur, ce qui pourrait nous pousser à remettre en cause quelques résultats expérimentaux surtout concernant les dernières fractions.

Néanmoins nous constatons que la corrélation de ROBERT présente les meilleurs écarts par rapport à l'expérimentale ce qui concorde parfaitement avec la théorie.

Remarque :

Nous n'avons pas pu déterminer le reste des propriétés physiques par corrélations par manque de données expérimentales, c'est en partie ce qui nous a poussé à l'établissement de nouvelles corrélations qui ne dépendrait que de la densité et la température d'ébullitions qui représentent les données facilement accessible par excellence.

IV.21. Etablissement de nouvelles corrélations :**IV.21.1. Introduction :**

Notre idée de base, dans cette dernière partie, était de relier toutes les propriétés physico-chimiques auxquelles on a accéder expérimentalement entre elles, de sorte qu'on est besoin de moins d'expériences pour avoir plus de propriétés, malheureusement ceci s'est avéré très difficile voir utopique, nous nous sommes donc résigné à relier les propriétés physiques à comportement plus ou moins linéaire avec la densité et la température d'ébullition.

Ce choix c'est fait sur la base de nombreuses raisons, dont on citera la relative facilité de leur détermination expérimentale, leur disponibilité pour toutes les fractions et enfin leur bon coefficient de corrélations avec la plupart des propriétés.

- **L'indice de réfraction :**

Nous avons calculés le rapport de force (coefficient de corrélation) entre l'indice de réfraction et la température d'ébullition en °C, puis entre l'indice et la densité à 20°C.

Nous avons obtenus :

$$R(N, T_{eb}) = 0.980 \text{ avec } E_t = 0.000$$

$$R(N, d_{20}) = 0.978 \text{ avec } Et = 0.000$$

Le coefficient R a été également calculé pour une régression de n_{20} sur T_{eb} et d_{20} on a obtenu : $R = 0.986$ et $Et = 0.000$

La détermination des coefficients de l'équation de régression nous permet d'écrire :

$$N_{20} = 1.218 + 2.579 \cdot 10^{-4} T_{eb} (^{\circ}C) + 0.233 \cdot d_{20}$$

L'application de cette nouvelle corrélation donne les résultats suivants :

Fractions	n20	d20	Teb	n	E
1	1.372	0.6379	41.25	1.377	0.3840
2	1.3925	0.68	67.50	1.394	0.0968
3	1.3994	0.6944	72.50	1.398	0.0648
4	1.4032	0.703	77.50	1.402	0.1008
5	1.4041	0.7043	82.50	1.403	0.0514
6	1.4045	0.7049	87.50	1.405	0.0219
7	1.4049	0.7067	92.50	1.407	0.1151
8	1.4068	0.72	97.50	1.411	0.2918
9	1.4154	0.7274	102.50	1.414	0.1046
10	1.4176	0.7282	107.50	1.415	0.1556
11	1.418	0.7306	112.50	1.417	0.0533
12	1.4184	0.7311	117.50	1.419	0.0176
13	1.4189	0.7328	122.50	1.420	0.1011
14	1.4237	0.7413	127.50	1.424	0.0067
15	1.4268	0.7461	132.50	1.426	0.0552
16	1.4272	0.7478	137.50	1.428	0.0349
17	1.4277	0.7496	142.50	1.429	0.1196
18	1.4296	0.7547	147.50	1.432	0.1599
19	1.4328	0.7595	152.50	1.434	0.1042
20	1.4361	0.7651	157.50	1.437	0.0548
21	1.4378	0.7674	162.50	1.439	0.0635
22	1.4406	0.7727	167.5	1.441	0.0442
23	1.4413	0.7735	172.5	1.443	0.0981
24	1.4432	0.7768	177.5	1.445	0.1089
25	1.4448	0.7794	182.5	1.447	0.1292
26	1.4461	0.7821	187.5	1.449	0.1719
27	1.4473	0.7853	192.5	1.451	0.2294
28	1.4484	0.7882	197.5	1.453	0.2890
29	1.4492	0.7897	202.5	1.454	0.3467
30	1.4498	0.7904	207.5	1.456	0.4054
31	1.4505	0.7922	212.5	1.457	0.4748
32	1.4518	0.7951	217.5	1.459	0.5202
33	1.4562	0.8038	225	1.463	0.4885
34	1.4575	0.8065	235	1.467	0.6189
35	1.4628	0.8145	245	1.471	0.5581
36	1.465	0.8169	255	1.474	0.6213

37	1.4682	0.8229	265	1.478	0.6729
38	1.4736	0.831	275	1.483	0.6071
39	1.4742	0.8319	285	1.485	0.7553
40	1.4747	0.8338	295	1.488	0.9260
41	1.4807	0.8463	305	1.494	0.8879
42	1.4865	0.8574	315	1.499	0.8418
43	1.4918	0.8657	325	1.504	0.7860
44	1.4924	0.8662	335	1.506	0.9261
45	1.4932	0.8676	345	1.509	1.0666
46	1.4935	0.8755	355	1.514	1.3422
47	1.4968	0.8817	365	1.518	1.3876
48	1.5027	0.8863	372.5	1.521	1.1896
49	1.5035	0.8884	377.5	1.522	1.2540

Tableau n°:IV.22 calcul de l'indice de réfraction par une nouvelle corrélation

Commentaire :

Le calcul de l'indice de réfraction par cette nouvelle corrélation donne de très bon résultats (un écart moyen de 0.4062%) sans apporter néanmoins d'améliorations significatives par rapport aux autres corrélations déjà établies.

- **Le point d'aniline :**

Le calcul des constantes de la multiregression du point d'aniline sur la température d'ébullition en K et la specific Gravity noté ici S; à donné naissance à la corrélations suivantes:

$$PA = -10.641 + 0.214 * T_{eb} - 41.141 * S$$

FP	PA (exp)	Teb	S	PA	E
36.00	70.20	528.00	0.82	68.57	2.32
37.00	70.80	538.00	0.83	70.46	0.48
38.00	71.20	548.00	0.84	72.27	1.50
39.00	73.00	558.00	0.84	74.37	1.88
40.00	75.20	568.00	0.84	76.43	1.64
41.00	77.20	578.00	0.85	78.06	1.12
42.00	79.20	588.00	0.86	79.75	0.69
43.00	81.80	598.00	0.87	81.55	0.31
44.00	83.10	608.00	0.87	83.67	0.68
45.00	86.80	618.00	0.87	85.75	1.21
46.00	88.60	628.00	0.88	87.57	1.17
47.00	89.60	638.00	0.89	89.45	0.16

Tableau n°: IV.22 calcul du point d'aniline par une nouvelle corrélation

Commentaire :

La corrélation proposée pour le calcul du point d'aniline donne une erreur relative moyenne de 1.1% ce qui représente un écart acceptable, sans être toutefois confirmé par d'autres corrélations, faute d'études approfondies concernant cette propriété.

- **La viscosité :**

Nous avons essayé de déterminer des corrélations reliant les viscosités à différentes températures (20, 37.8, 98.9°C).

1. à 20°C

cette corrélation relie la viscosité cinématique à 20°C à la densité et l'indice de réfraction. elle se présente sous la forme :

$$\mu = 1546.108 + 1216.317 * S - 1735.071$$

μ	S	μ_1	E
3.5	0.8211	2.9468737	15.8036086
4.08	0.8271	4.6925485	15.0134436
4.74	0.8352	5.1753328	9.18423629
5.65	0.8361	5.2289755	7.45176106
6.78	0.838	6.6724423	1.58639676
10.25	0.8504	11.3443471	10.6765571
15.6	0.8615	14.782054	5.24324359

Tableau n°: IV.23 calcul de la viscosité à 20°C

2. à 37.8°C

cette corrélation est de la forme :

$$\mu = 698.546 + 561.273 * n - 789.892 * S$$

μ	n	S	μ_1	E
2.43	1.465	0.8211	2.2154803	8.82797119
2.73	1.4682	0.8271	3.0554639	11.9217546
3.05	1.4736	0.8352	3.3363584	9.3888
3.54	1.4742	0.8361	3.3675689	4.87093503
4.18	1.4747	0.838	4.0390416	3.37221053
5.89	1.4807	0.8504	6.2594748	6.27291681
8.15	1.4865	0.8615	7.9082315	2.96648466

Tableau n°: IV.24 calcul de la viscosité à 37.8°C

- à 98.9°C
cette corrélation est de la forme :

$$\mu = 170.939 + 68.164 * S + 76.79 * n$$

μ	S	n	μ_1	E
2.67	0.87	1.49	2.91	8.82
3.01	0.87	1.49	2.99	0.81
3.37	0.87	1.49	3.14	6.75
3.78	0.88	1.49	3.70	2.19
4.30	0.89	1.50	4.37	1.70
4.91	0.89	1.50	5.14	4.68
5.55	0.89	1.50	5.34	3.71

Tableau n° : IV.24 calcul de la viscosité à 98.9°C

Commentaire :

Nous avons réussi à établir des corrélations reliant les viscosités cinématique à différentes températures avec deux propriétés qui sont l'indice de réfraction et la Specific Gravity .

On obtient des écart relatifs moyens de 9.28%, 6.8% et 4.09% respectivement pour la viscosité à 20, 37.8 et 98.9°C; ces écarts relativement important en apparence permettent malgré tout à se faire une idée assez claire quand à la valeur probable prise par la viscosité pour une température donnée.

• La masse molaire :

Pour essayer de corréler la masse molaire nous avons, compte tenu de l'intervalle de nos résultats, proposés deux corrélations l'une pour les fractions légères à point d'ébullition inférieur à 240°C environs (régression appliquée aux 21 premières fractions) et une autre pour les fractions pétrolières plus lourde (de la 36^{ème} fraction jusqu'à la dernière fraction.)

Notre première corrélation utilise comme paramètre la Specific Gravity, la température d'ébullition en °C et le facteur de caractérisation I Elle est de la forme suivante :

$$M = 140.433 - 103.823 * S + 0.596 * T_{eb} - 97.605 * I$$

Pour les fractions plus lourde nous avons le choix entre deux corrélations l'une en fonction de la température d'ébullition en °K et la Specific Gravity et on a rajouter le ° API pour la deuxième.

$$M1 = 682.307 + 203.655 * S + 1.327 * T_{eb}$$

$$M2 = 24441.9 + 23612.707 * S + 116.711 * \text{°API}$$

Les résultats trouvés sont portés sur les tableaux suivants :

M(exp)	I	Teb	S	M	E
77.76	0.23	41.25	0.64	76.05	2.19
84.65	0.24	67.50	0.69	86.27	1.91
86.36	0.24	72.50	0.70	87.40	1.21
88.46	0.24	77.50	0.71	89.29	0.94
91.19	0.24	82.50	0.71	92.10	1.00
93.81	0.24	87.50	0.71	94.99	1.26
96.73	0.25	92.50	0.71	97.77	1.07
100.04	0.25	97.50	0.72	99.28	0.76
103.58	0.25	102.50	0.73	101.04	2.45
105.11	0.25	107.50	0.73	103.82	1.22
108.45	0.25	112.50	0.74	106.53	1.77
110.07	0.25	117.50	0.74	109.44	0.57
111.84	0.25	122.50	0.74	112.22	0.34
113.86	0.26	127.50	0.75	114.08	0.19
116.08	0.26	132.50	0.75	116.40	0.28
118.88	0.26	137.50	0.75	119.18	0.26
120.86	0.26	142.50	0.75	121.96	0.91
123.95	0.26	147.50	0.76	124.31	0.29
125.93	0.26	152.50	0.76	126.64	0.57
128.85	0.26	157.50	0.77	128.87	0.02
130.34	0.26	162.50	0.77	131.53	0.91

Tableau n°:IV.24 calcul de la masse molaire des fractions légères par une nouvelle corrélation

Mexp	M1	E1	M2	E2
205.86	185.57	9.86	202.83	1.47
204.70	200.06	2.27	207.90	1.56
213.50	214.98	0.69	214.81	0.61
219.43	228.44	4.10	224.08	2.12
234.50	242.09	3.24	233.46	0.44
239.87	257.89	7.51	248.21	3.48
259.26	273.42	5.46	269.42	3.92
294.50	288.39	2.08	291.81	0.91
314.40	301.76	4.02	302.01	3.94
/	315.31		313.90	
334.00	330.17	1.15	339.39	1.61
344.73	344.71	0.01	363.67	5.49
/	355.60		382.95	
364.40	362.66	0.48	393.55	8.00

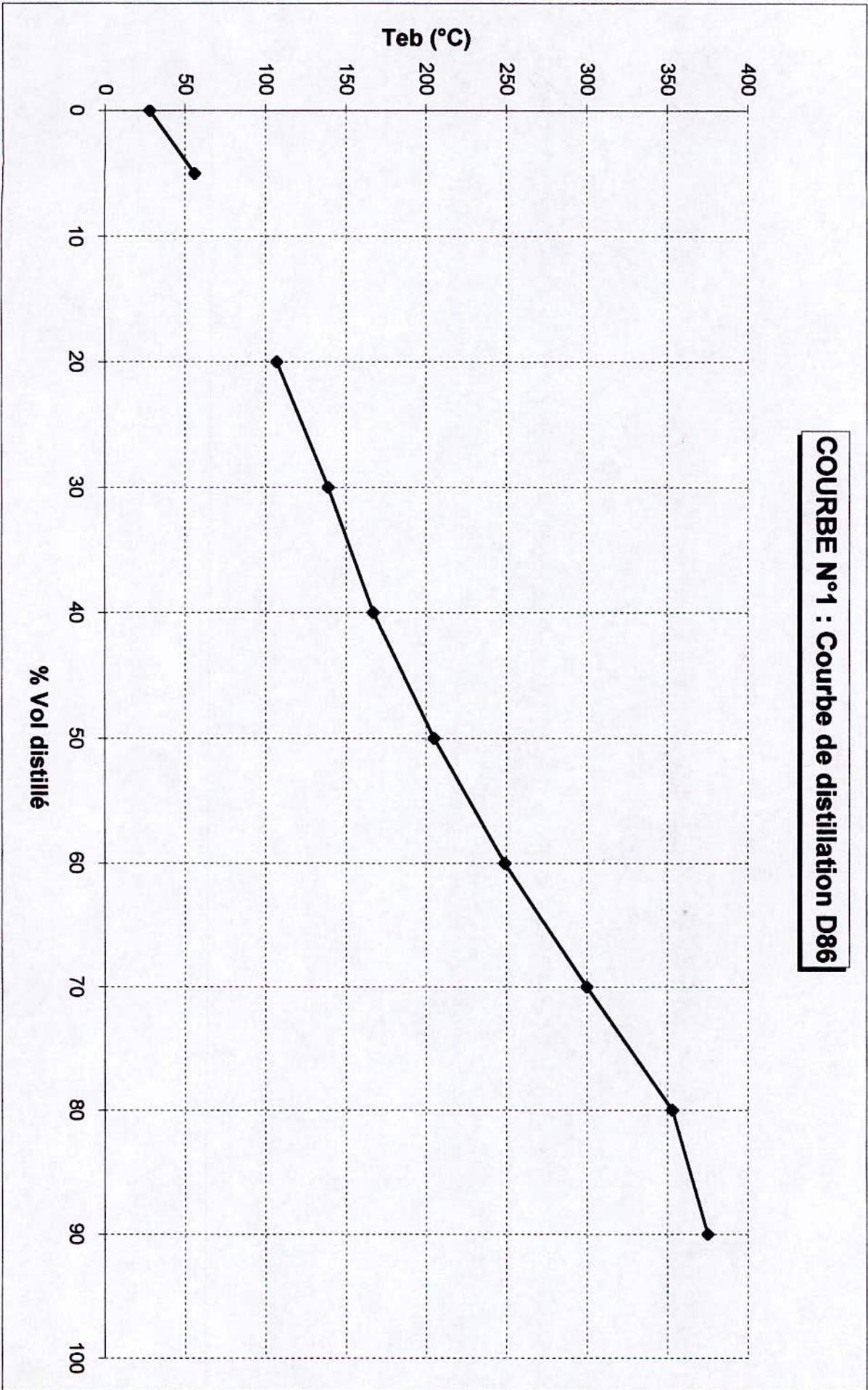
TABLEAU IV.25. calcul de la masse molaire par de nouvelles corrélations

Commentaire :

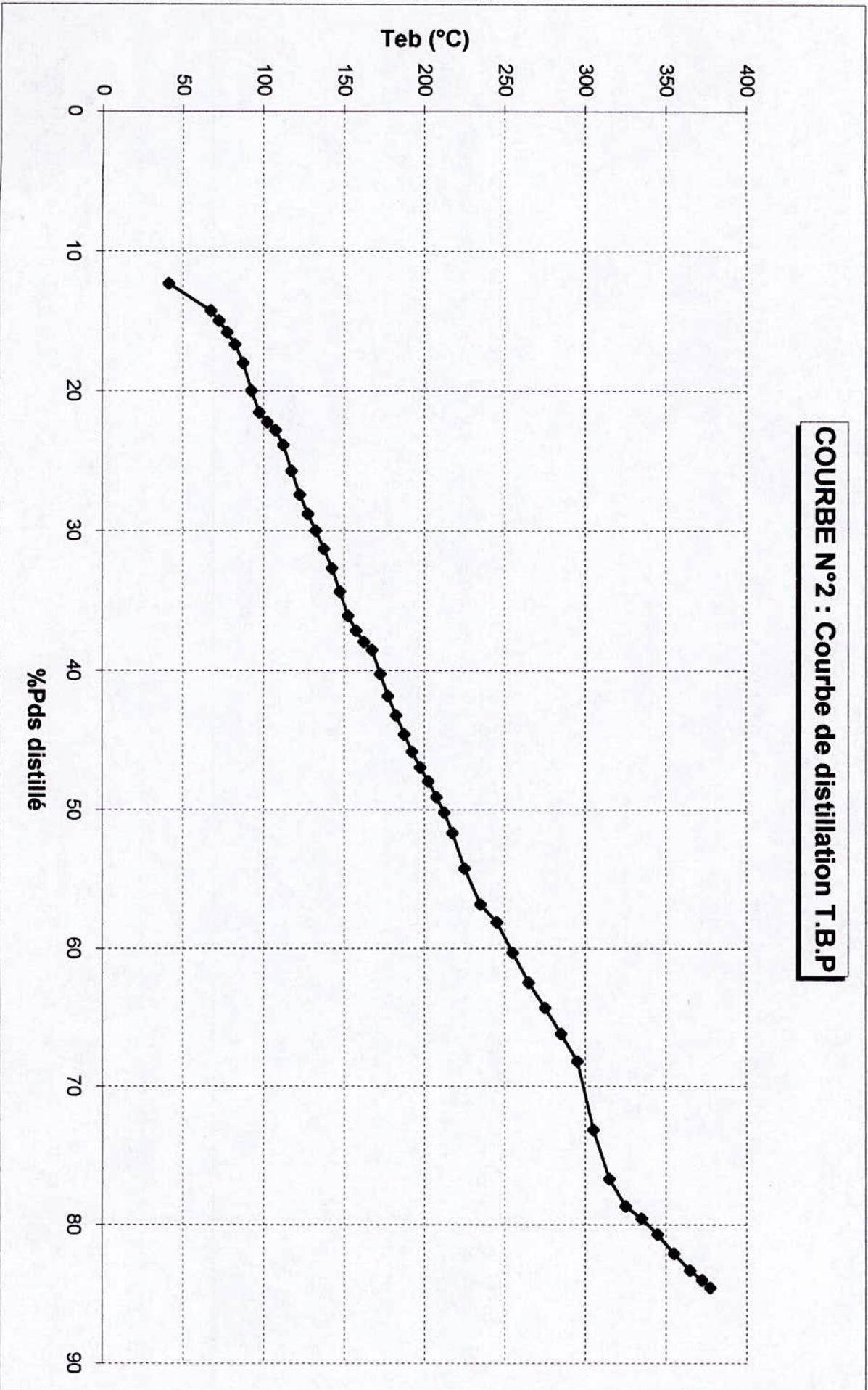
La corrélation trouvée pour la détermination de la masse molaire des fractions légères donne un écart relatif moyen de 0.958% ce qui constitue une précision très appréciable, étant donnée la complexité de la détermination expérimentale cette propriété et de sa grande importance dans l'établissement des différents bilan chimique.

Quand aux fractions plus lourdes, une première corrélation a été trouvée faisant appel à la température d'ébullition et la SpGr mais donnant un écart moyen de 3.27%, cet écart a pu être réduit à 2.797 grâce à l'introduction du °API comme troisième paramètre.

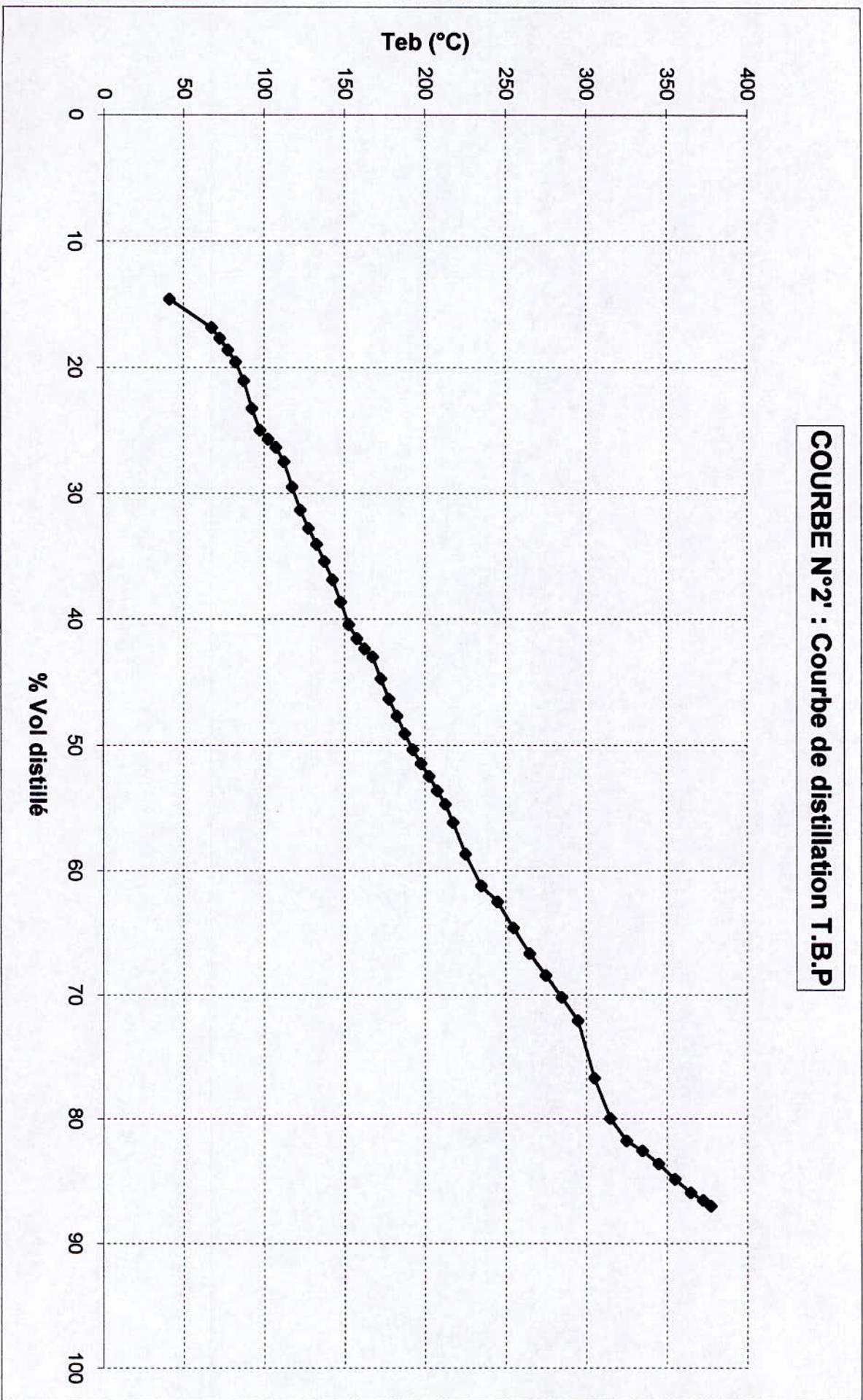
COURBE N°1 : Courbe de distillation D86



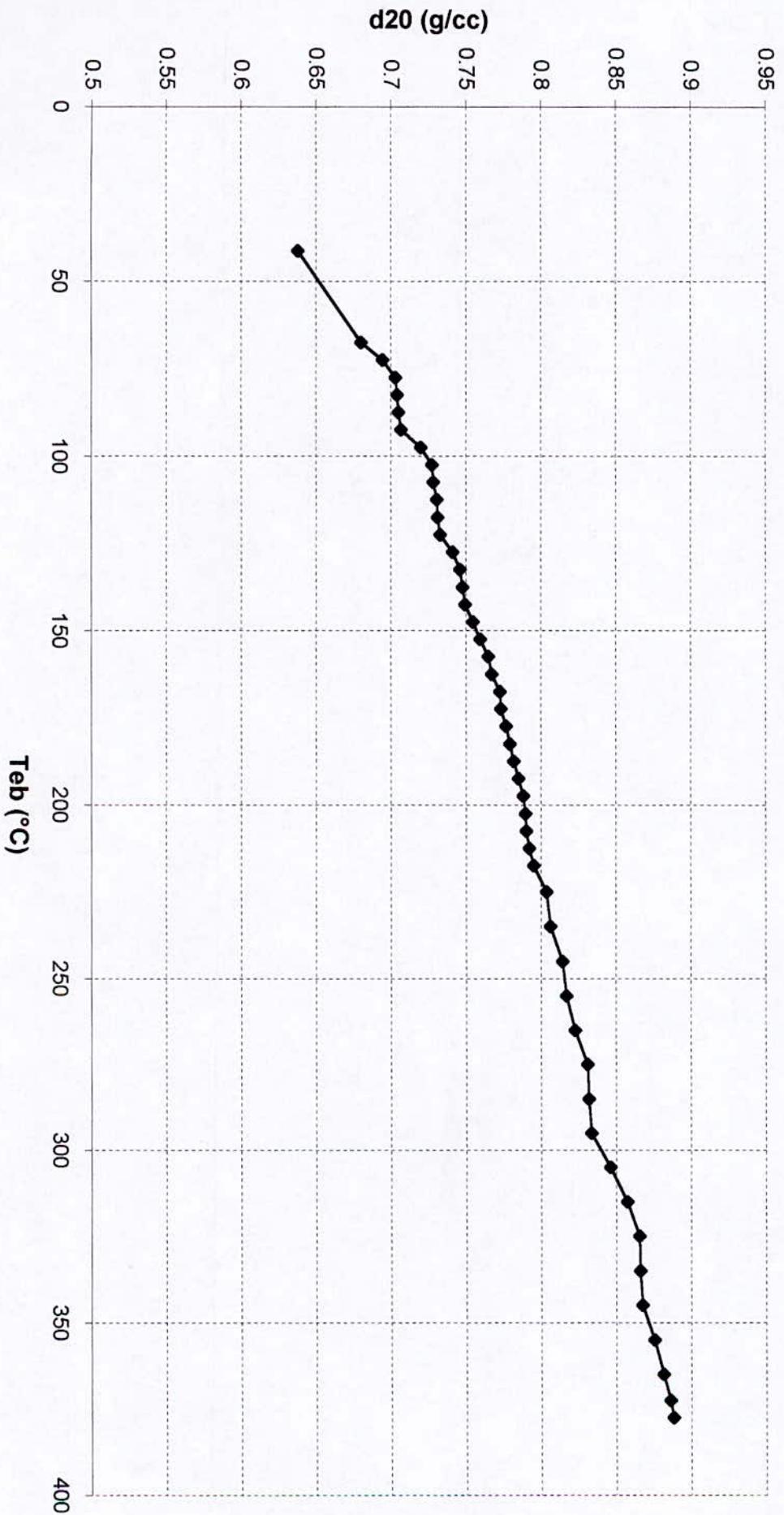
COURBE N°2 : Courbe de distillation T.B.P



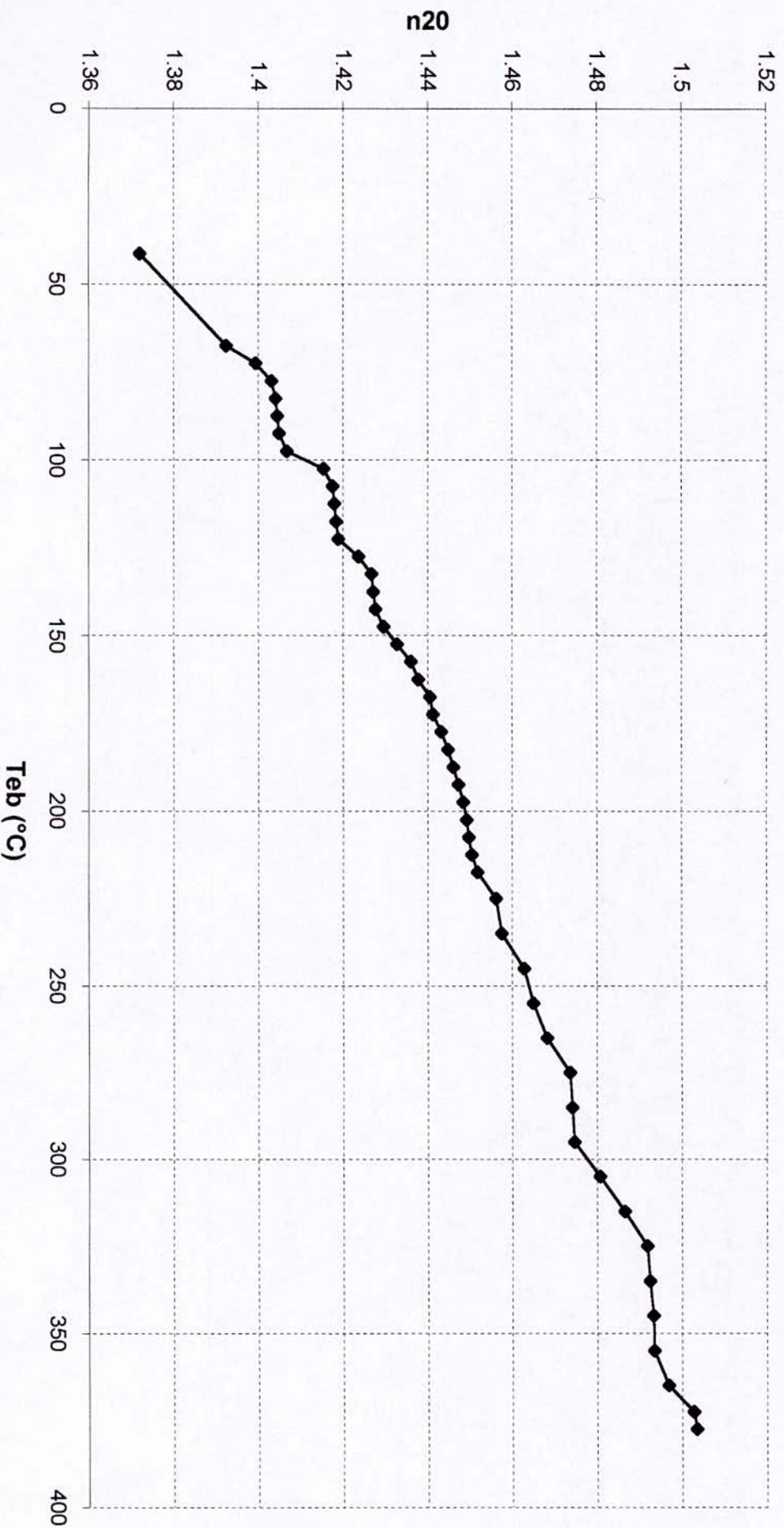
COURBE N°2' : Courbe de distillation T.B.P



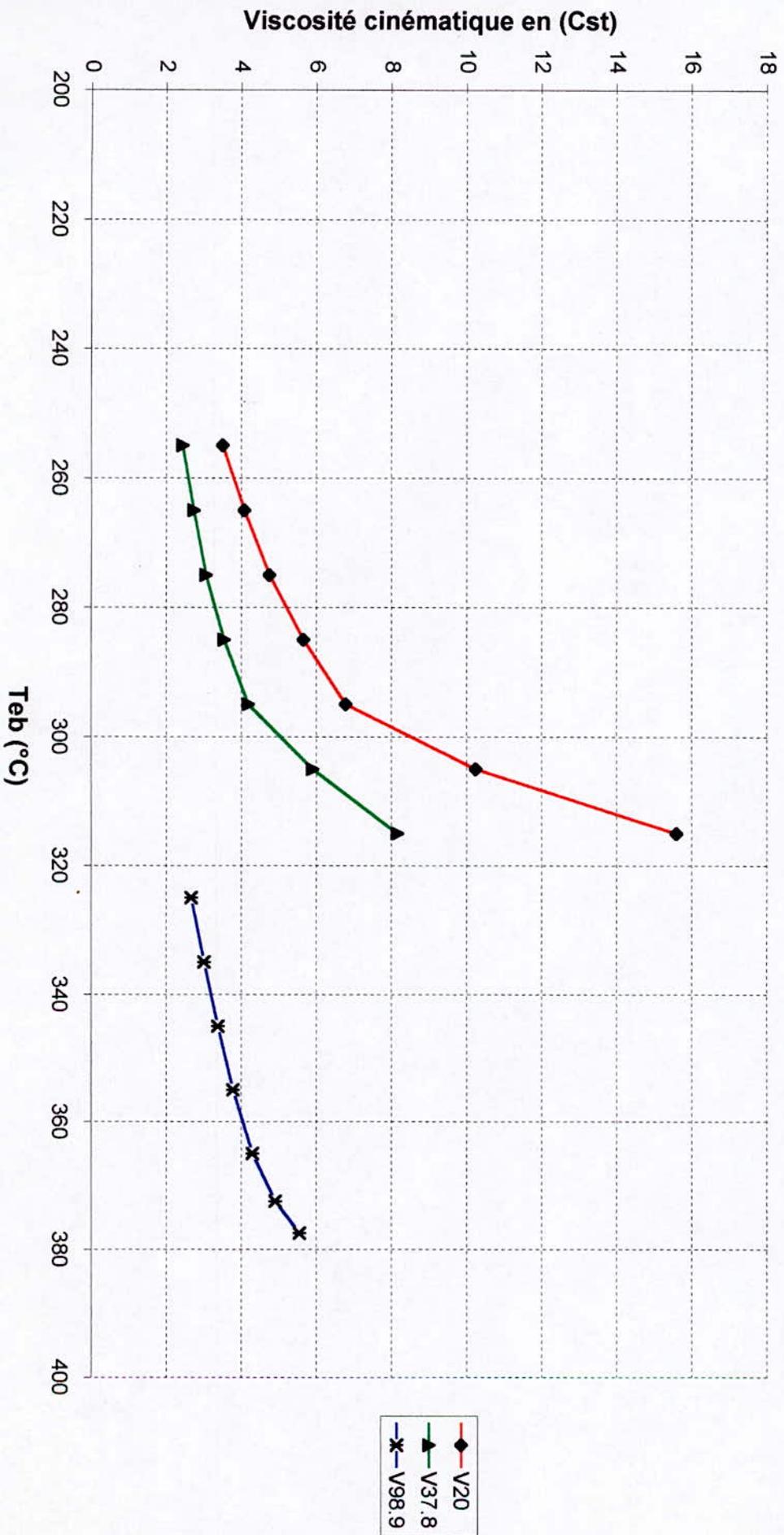
COURBE N°3 : Evolution de la densité à 20°C en fonction de la température d'ébullition



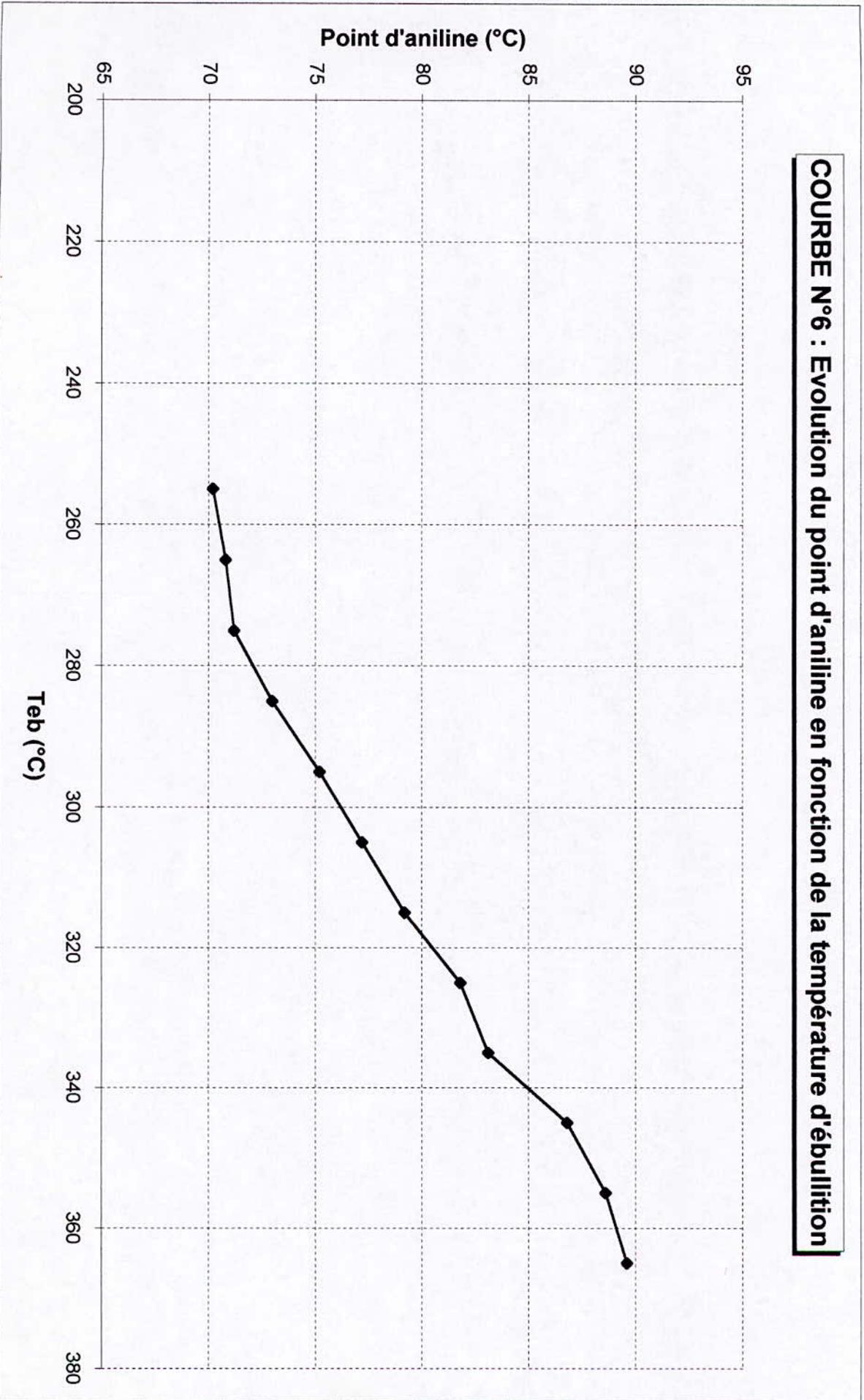
COURBE N°4 : Evolution de l'indice de réfraction à 20°C en fonction de la température d'ébullition



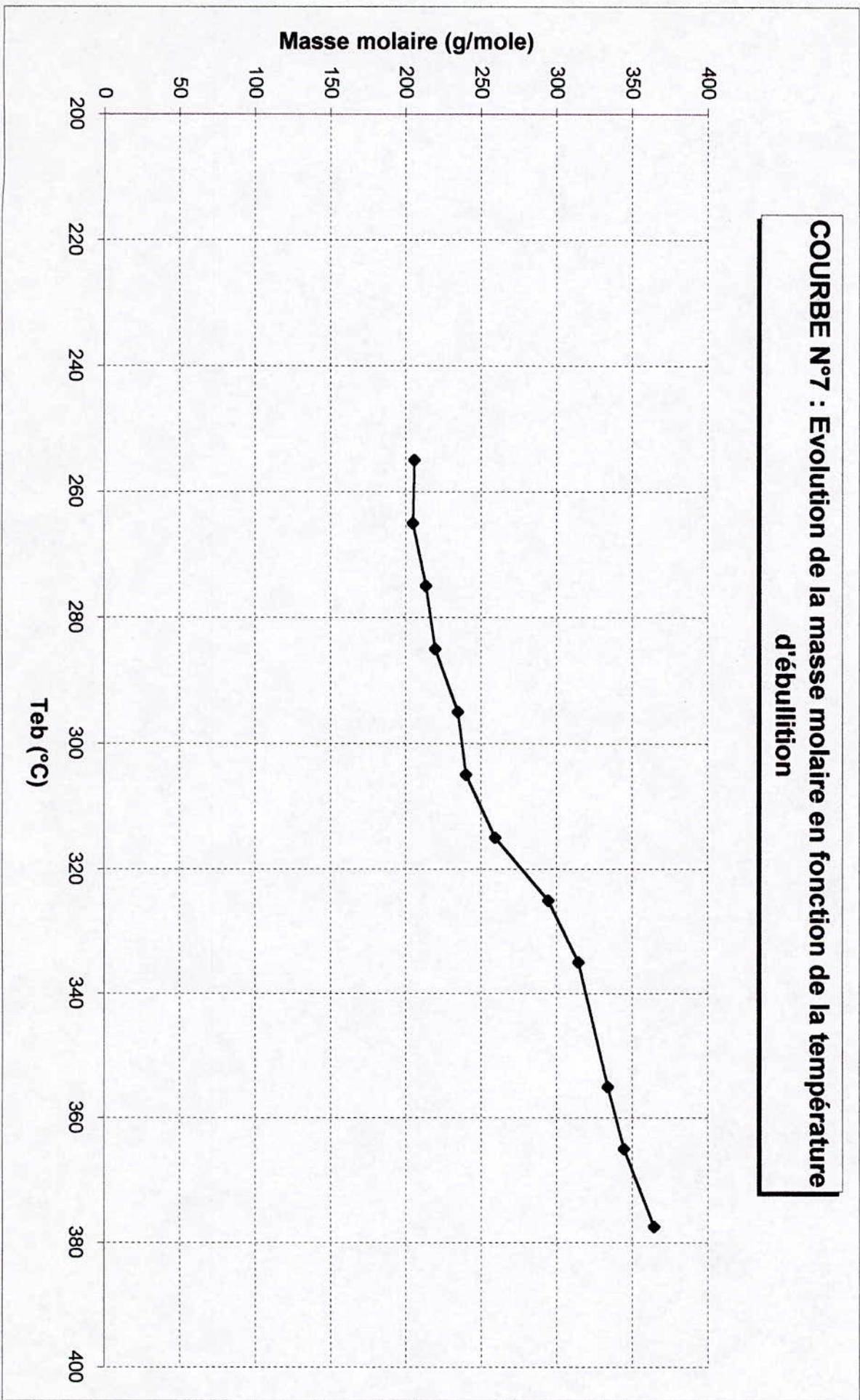
COURBE N°5 : Evolution de la viscosité cinématique en fonction de la température d'ébullition



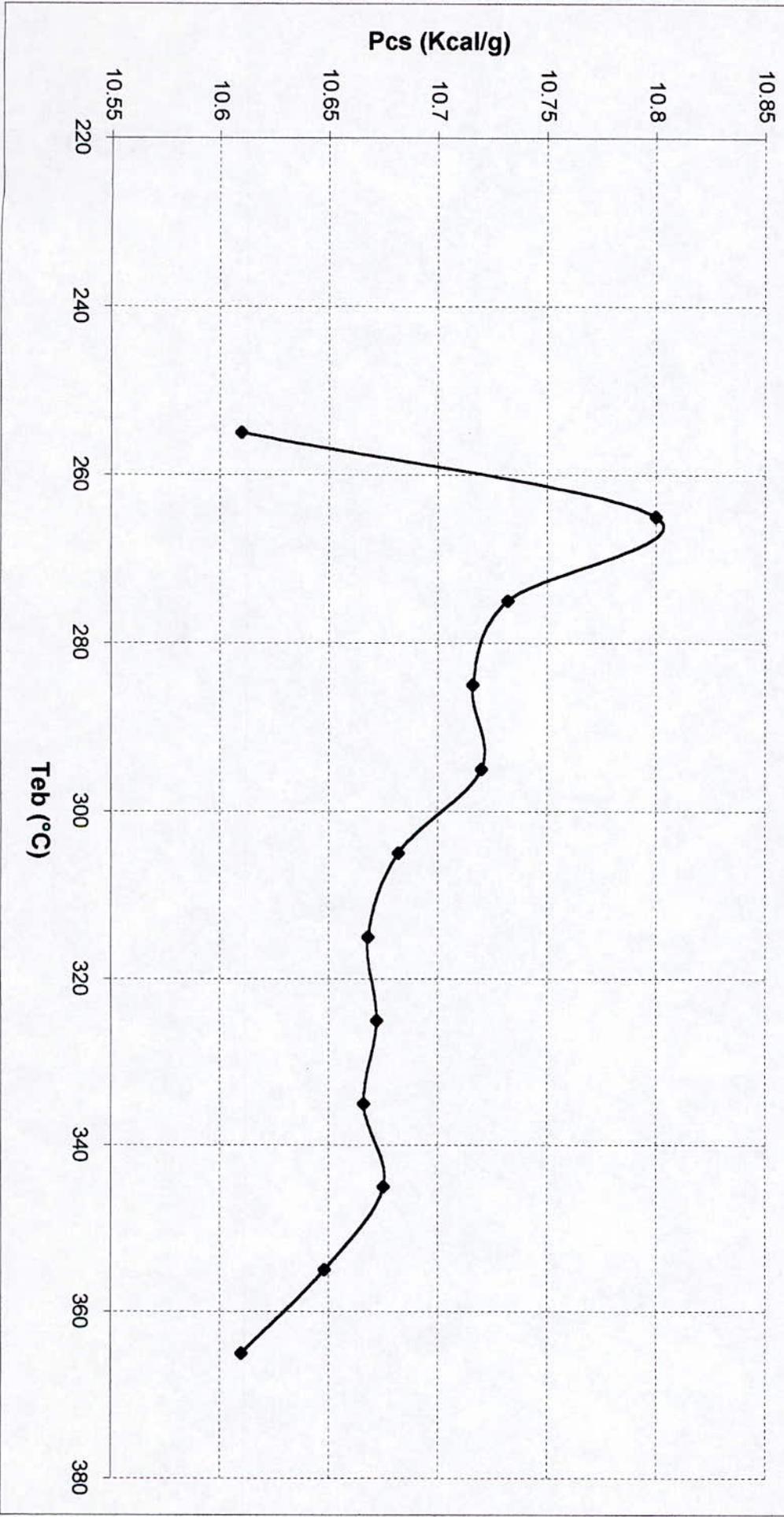
COURBE N°6 : Evolution du point d'aniline en fonction de la température d'ébullition



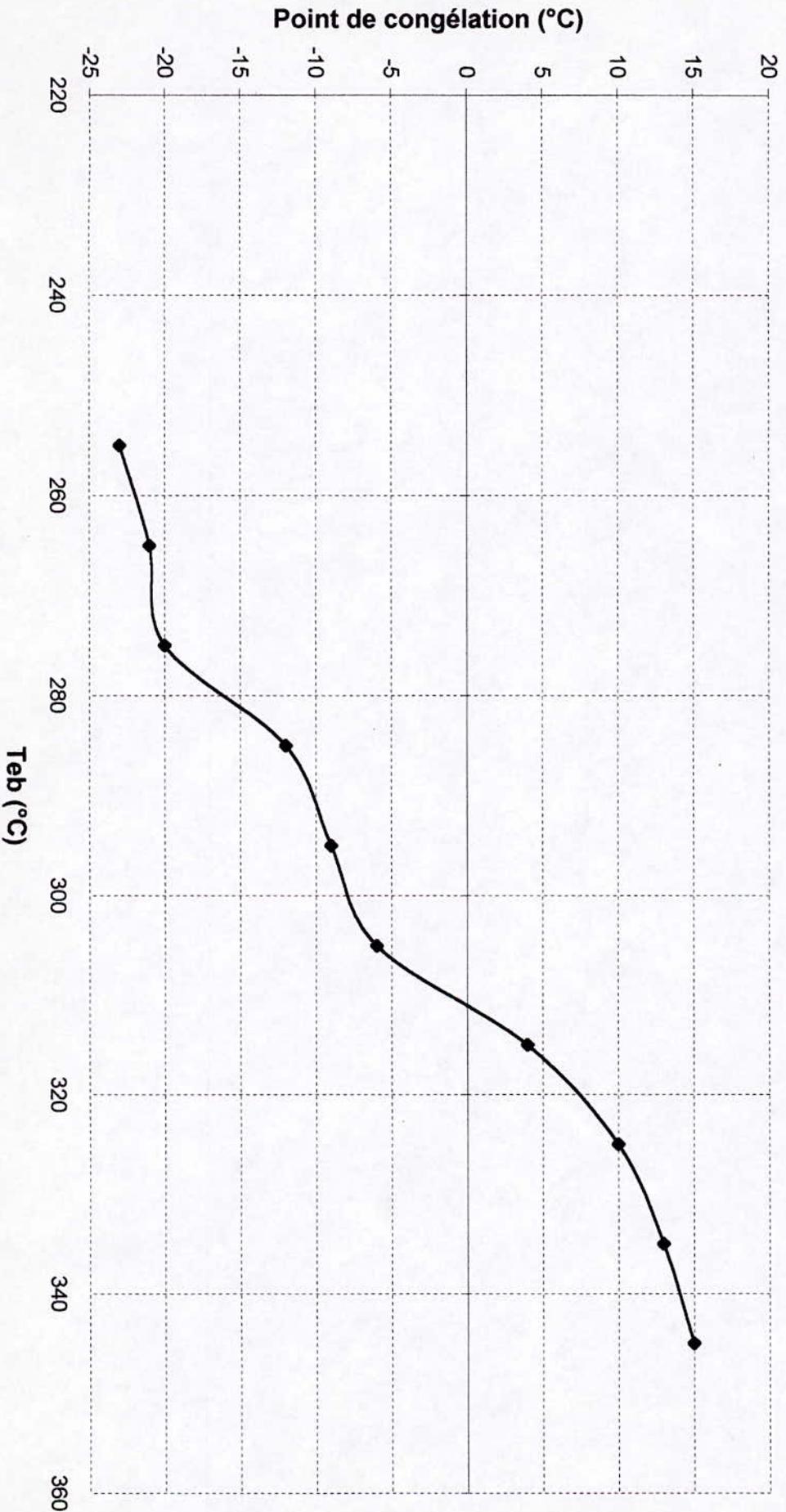
COURBE N°7 : Evolution de la masse molaire en fonction de la température d'ébullition



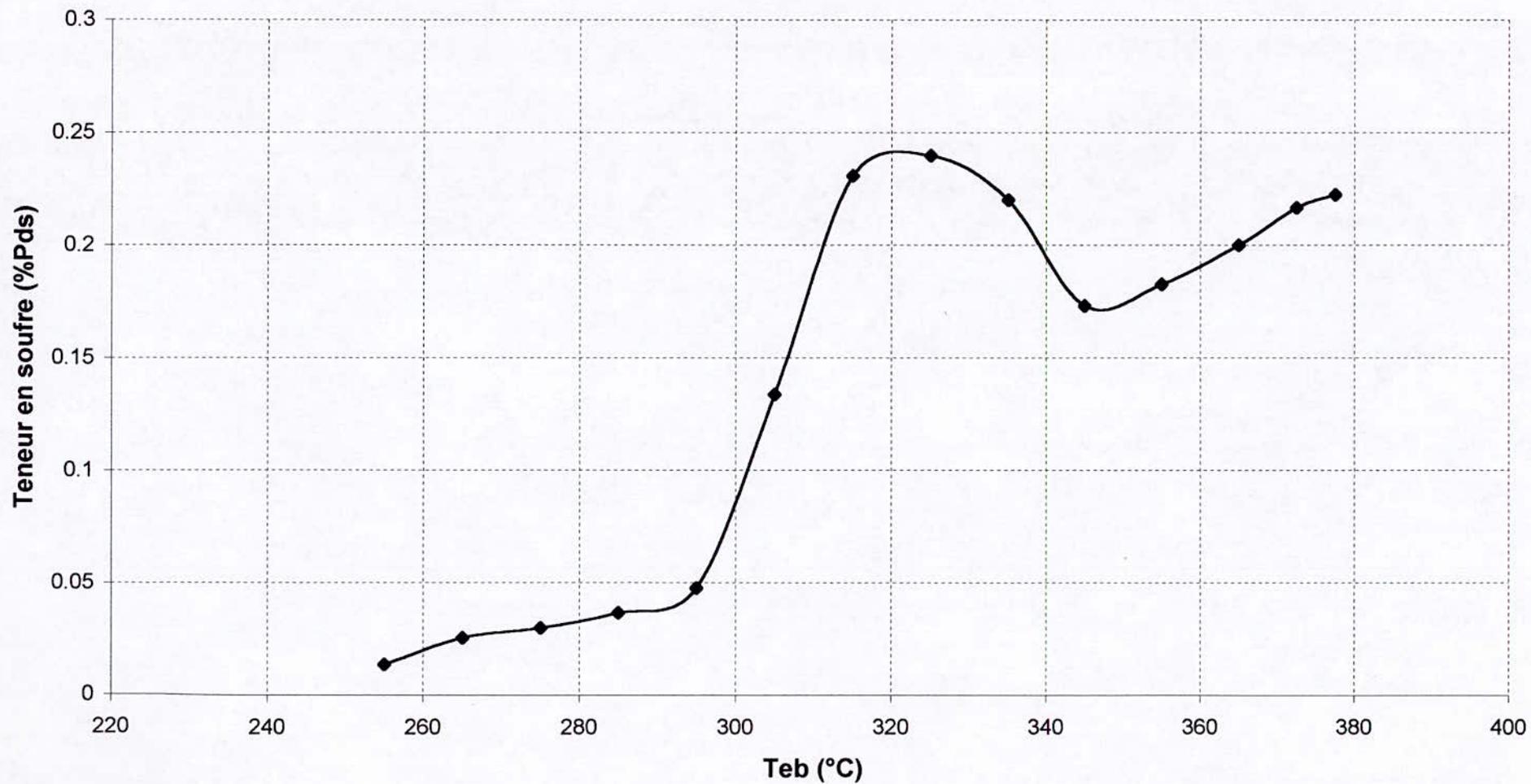
COURBE N°8 : Evolution du pouvoir calorifique supérieur en fonction de la température d'ébullition



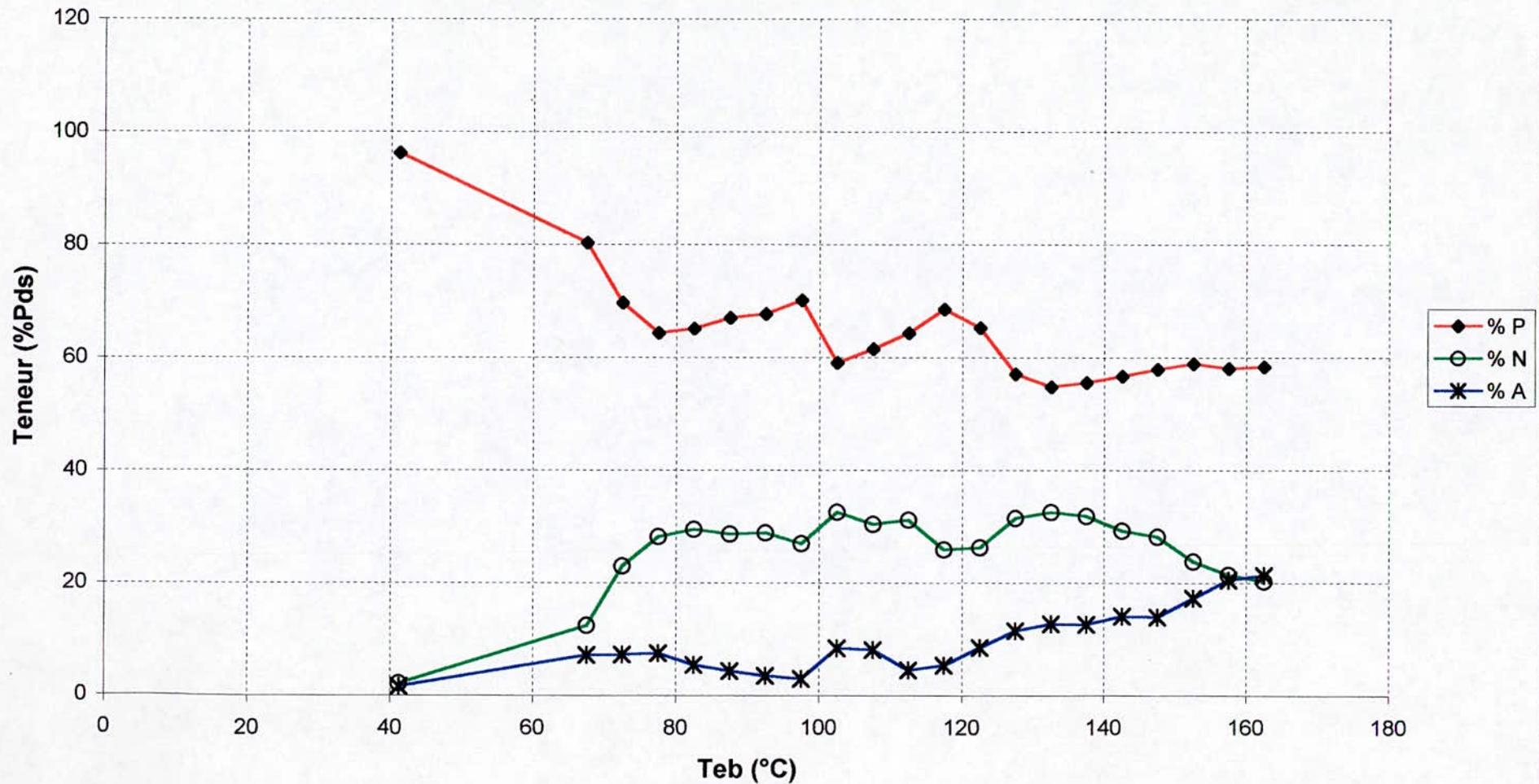
COURBE N°9 : Evolution du point de congélation en fonction de la température d'ébullition



COURBE N°10 : Evolution de la teneur en soufre en fonction de la température d'ébullition



COURBE N°11 : Evolution de la composition des fraction légères en fonction de la température d'ébullition



CONCLUSION

L'étude effectuée dans ce projet se divise en deux parties distinctes: une première partie expérimentale où une série d'essais normalisée a été réalisée sur un nouveau pétrole Algérien, suivie d'une distillation TBP à pression atmosphérique, puis sous vide, ainsi que la détermination des caractéristiques physico-chimiques de quelques fractions de ce brut. La deuxième partie a été consacrée à l'établissement de quelques corrélations reliant les résultats expérimentaux entre eux.

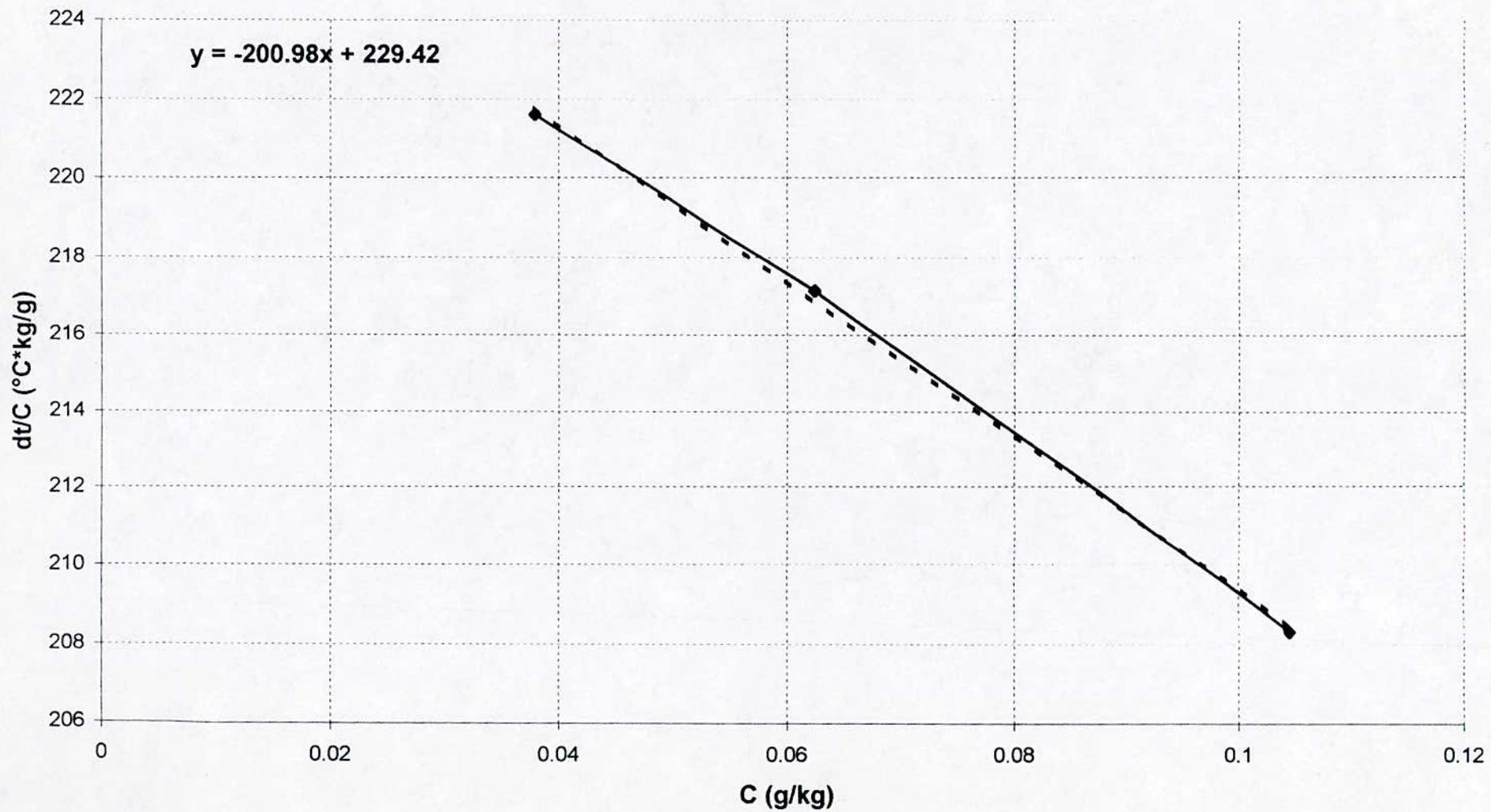
La distillation atmosphérique a permis de recueillir 32 fractions avec un point final de 220°C quand à la distillation sous un premier vide de 40mmHg puis, un deuxième de 10mmHg, elle nous a permis de recueillir 17 fractions soit 49 fractions au total. Le découpage de ce pétrole présente une partie légère importante près de 40% d'essence ce qui le situe Parmi les brut léger. Des analyses faites sur quelques fractions molaire nous ont permis d'accéder à quelques propriétés physico-chimique du brut tel que : la masse molaire, le pouvoir calorifique, la teneur en soufre...etc.

Dans la deuxième partie , nous avons essayer, sur la base de quelques valeurs expérimentales d'établir des corrélations, pour pouvoir compléter la caractérisation de ce nouveau pétrole.

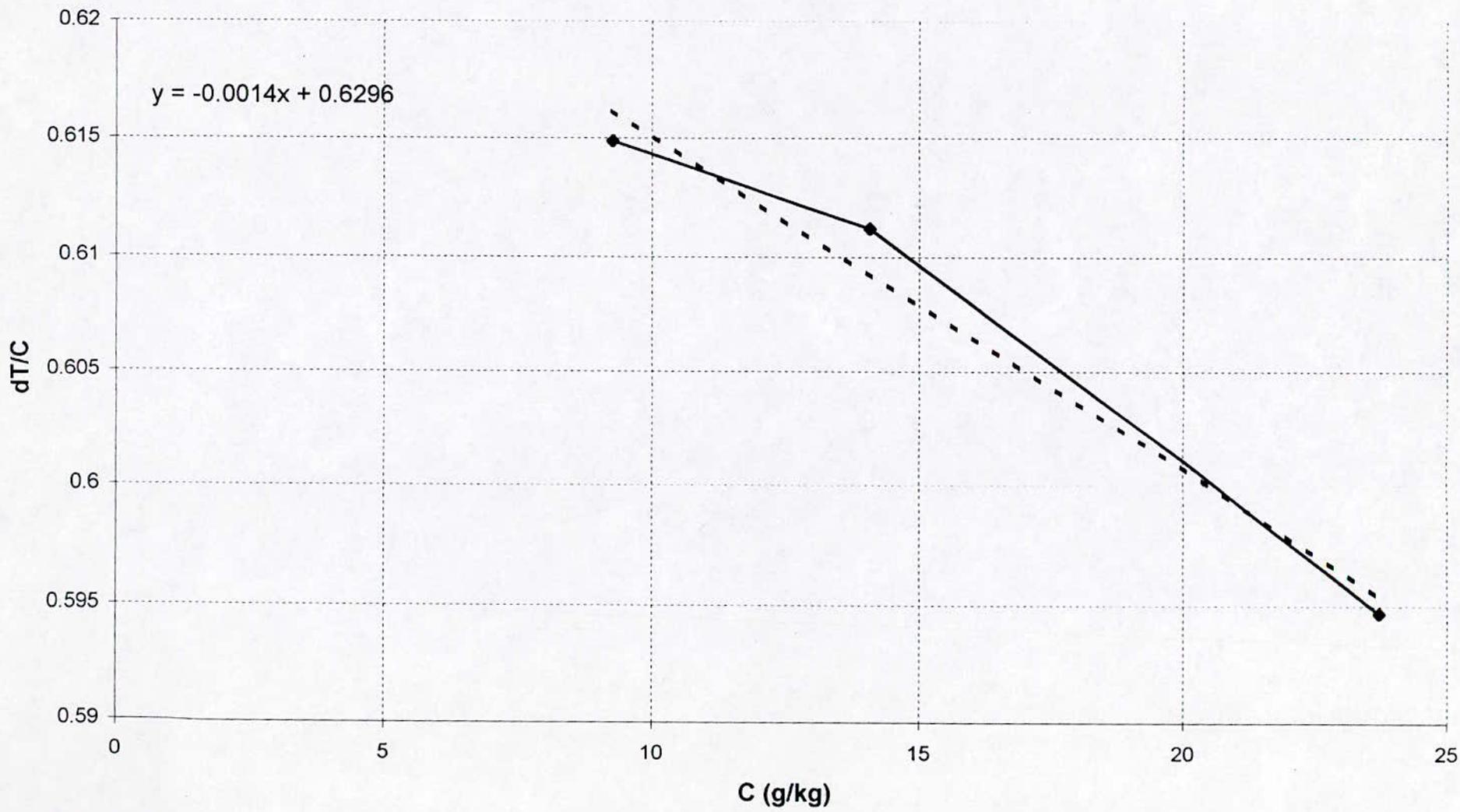
Les différentes corrélations trouvées semblent être cohérentes, et semblent donner des résultats plus précis que les corrélations utilisées jusque là; mais elles nécessitent tout de même une confirmation par des applications à d'autres pétroles.

Enfin les fractions pétrolières obtenues doivent faire l'objet d'analyses plus poussées et plus complètes et qui peuvent s'étendre aisément au résidu.

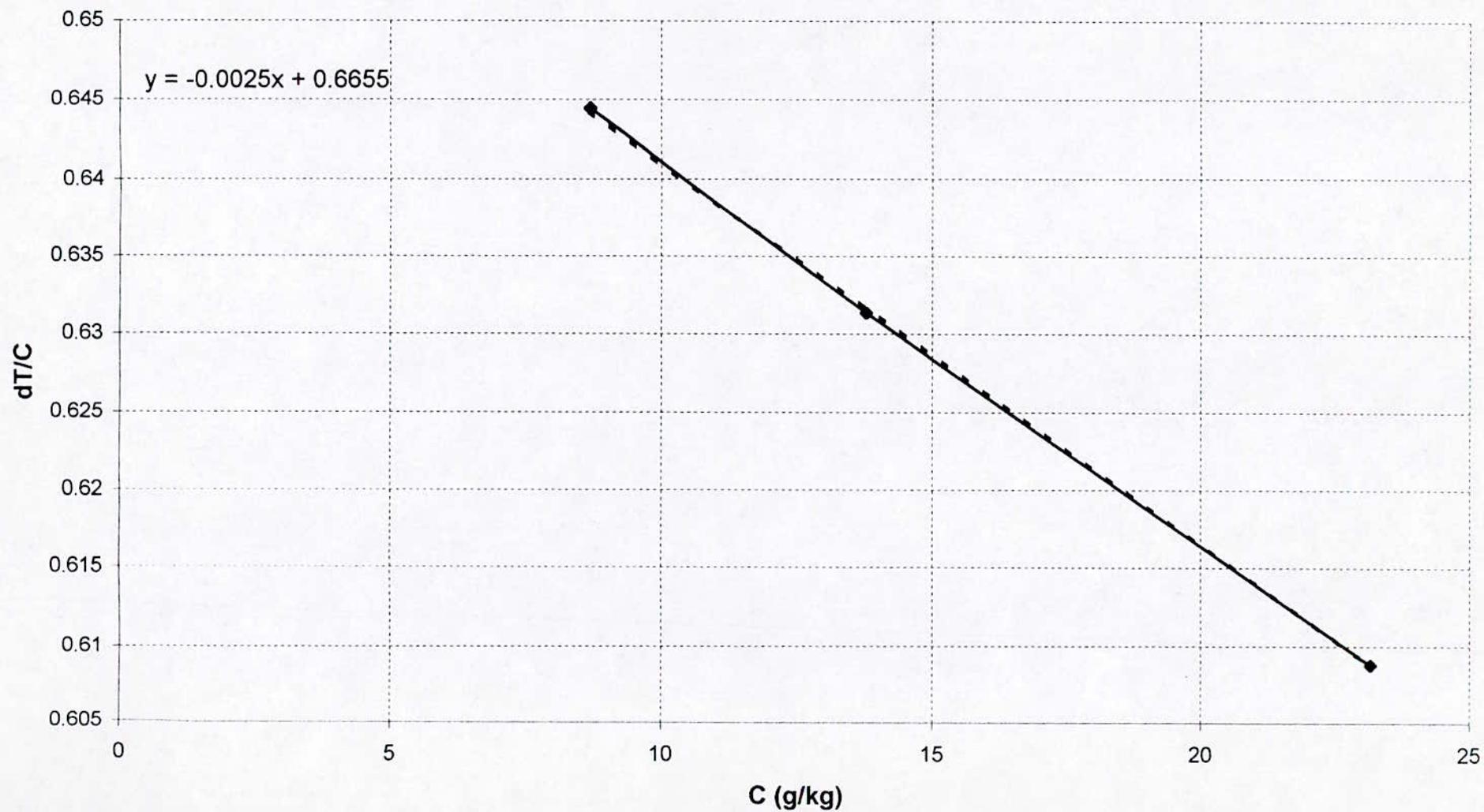
Courbe d'étalonnage de l'osmomètre



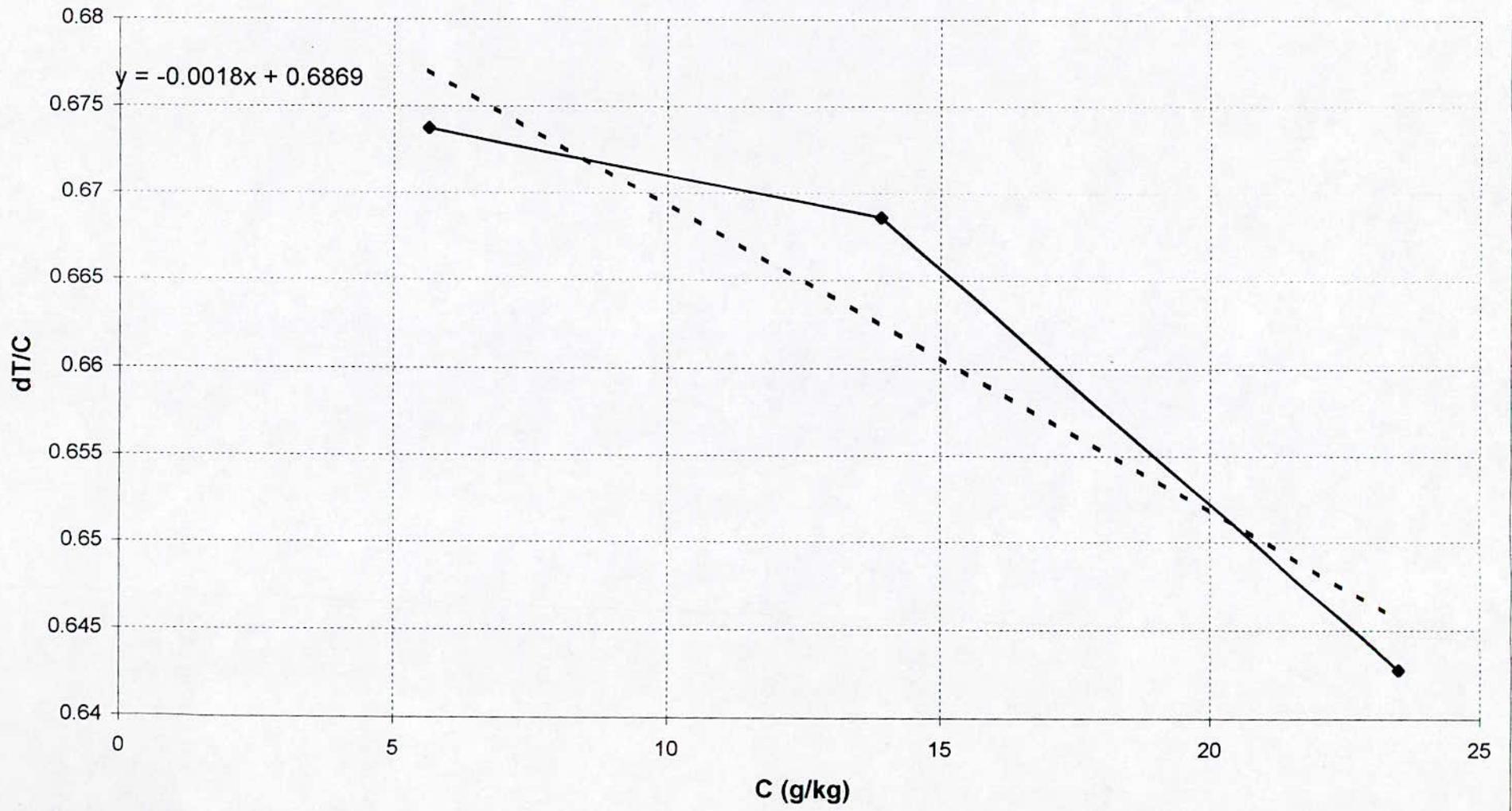
Masse molaire de la fraction N°49



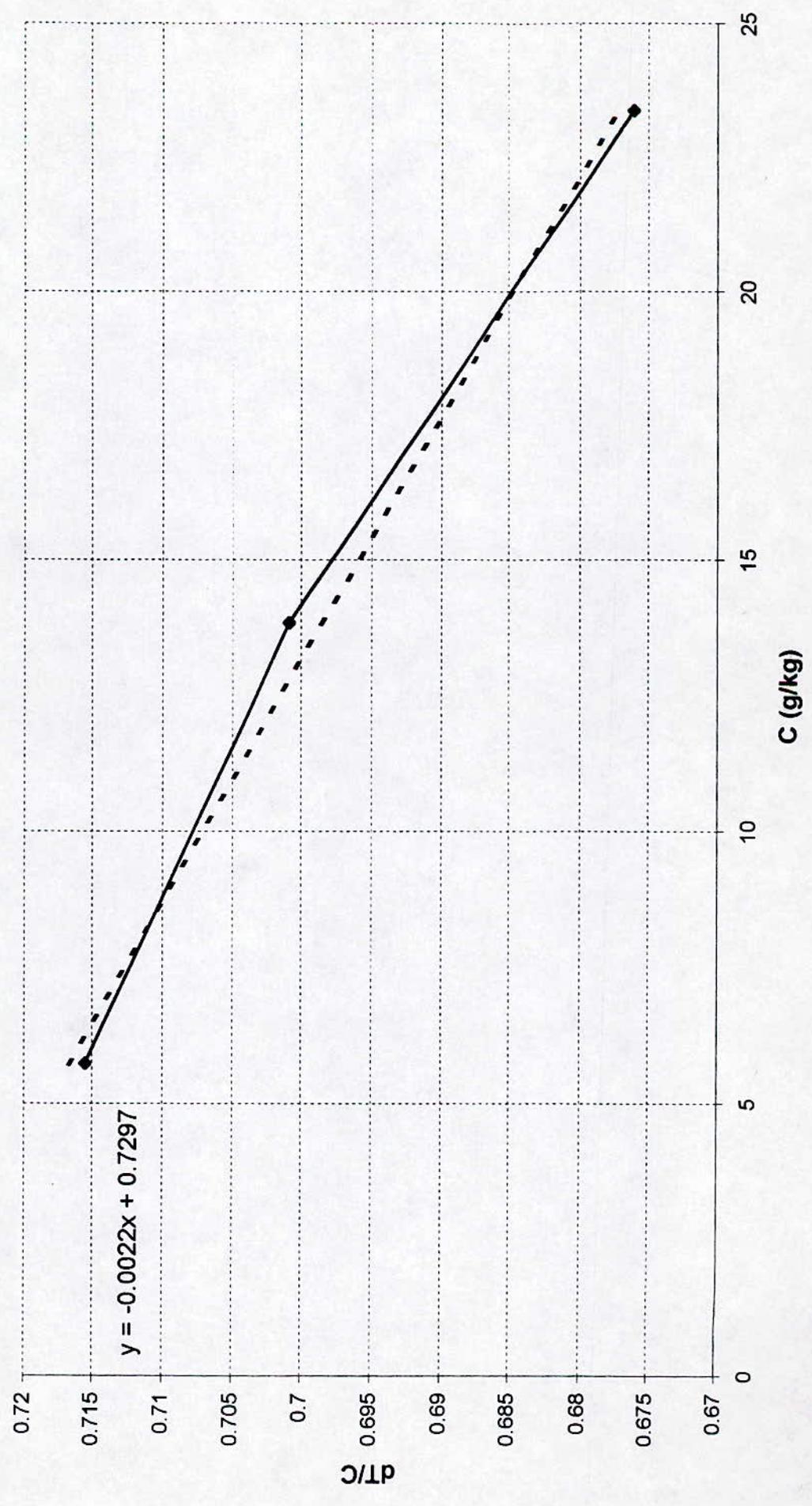
Masse molaire de la fraction N°47



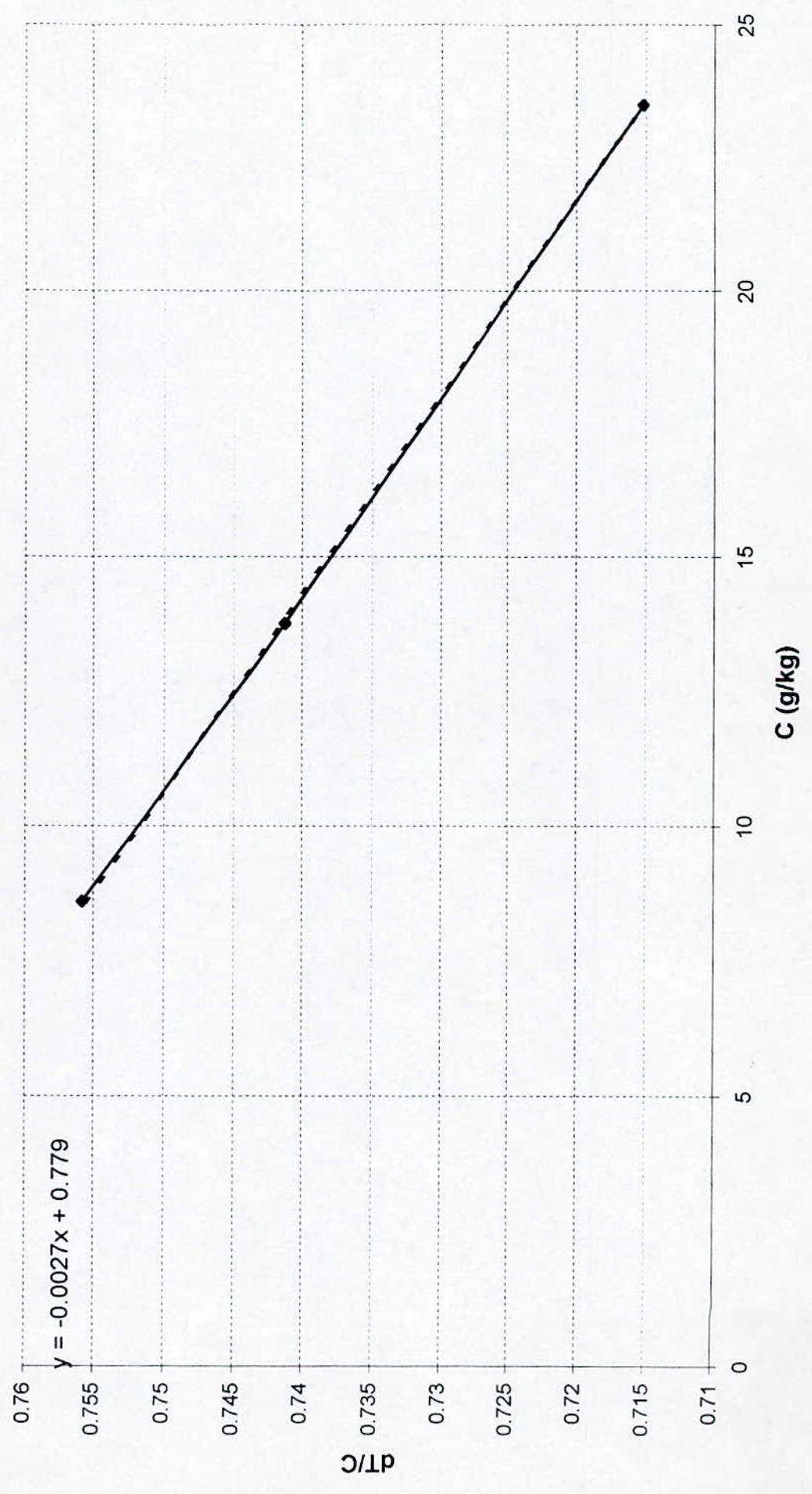
Masse molaire de la fraction N°46



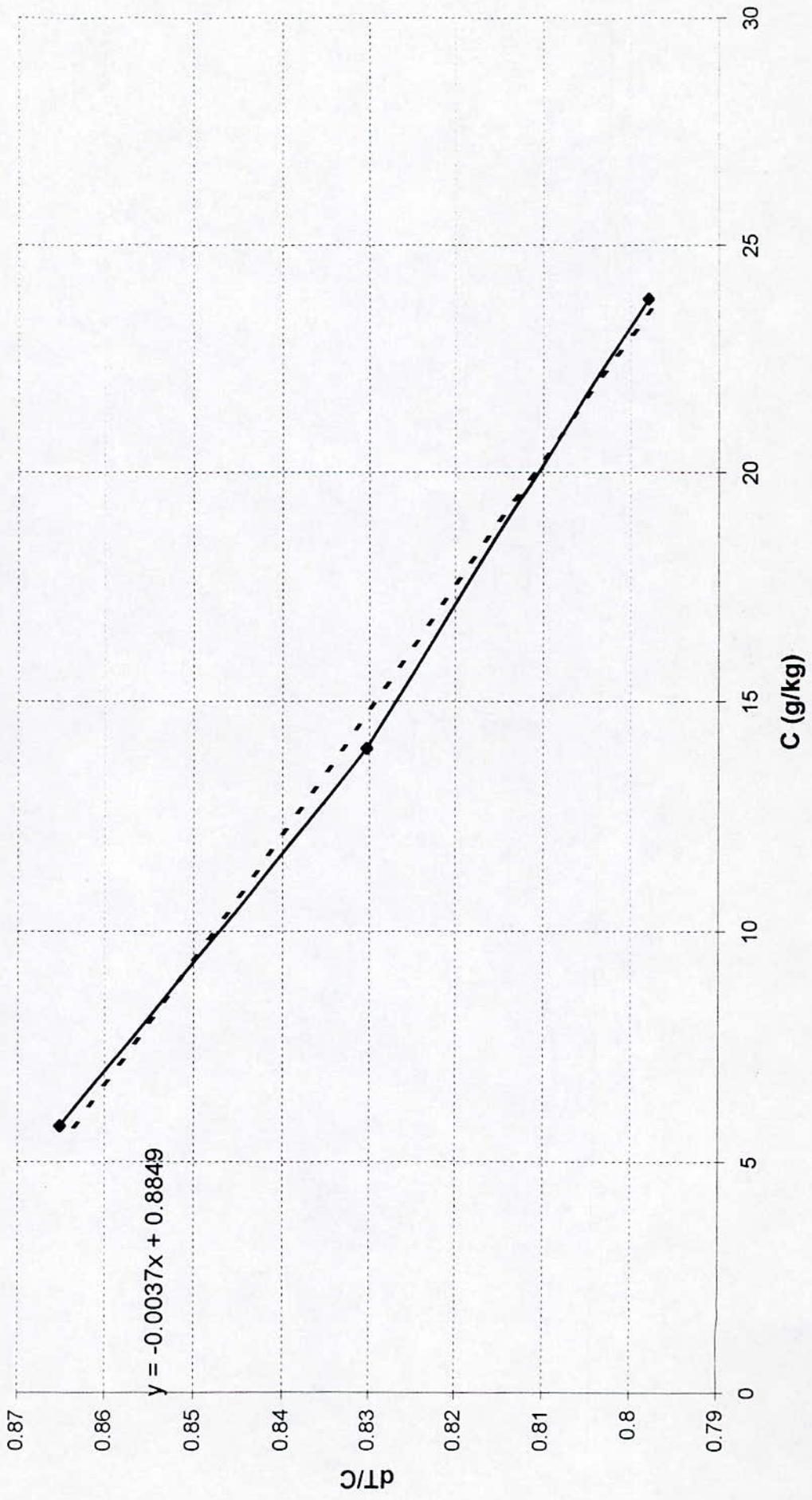
Masse molaire de la fraction N°44



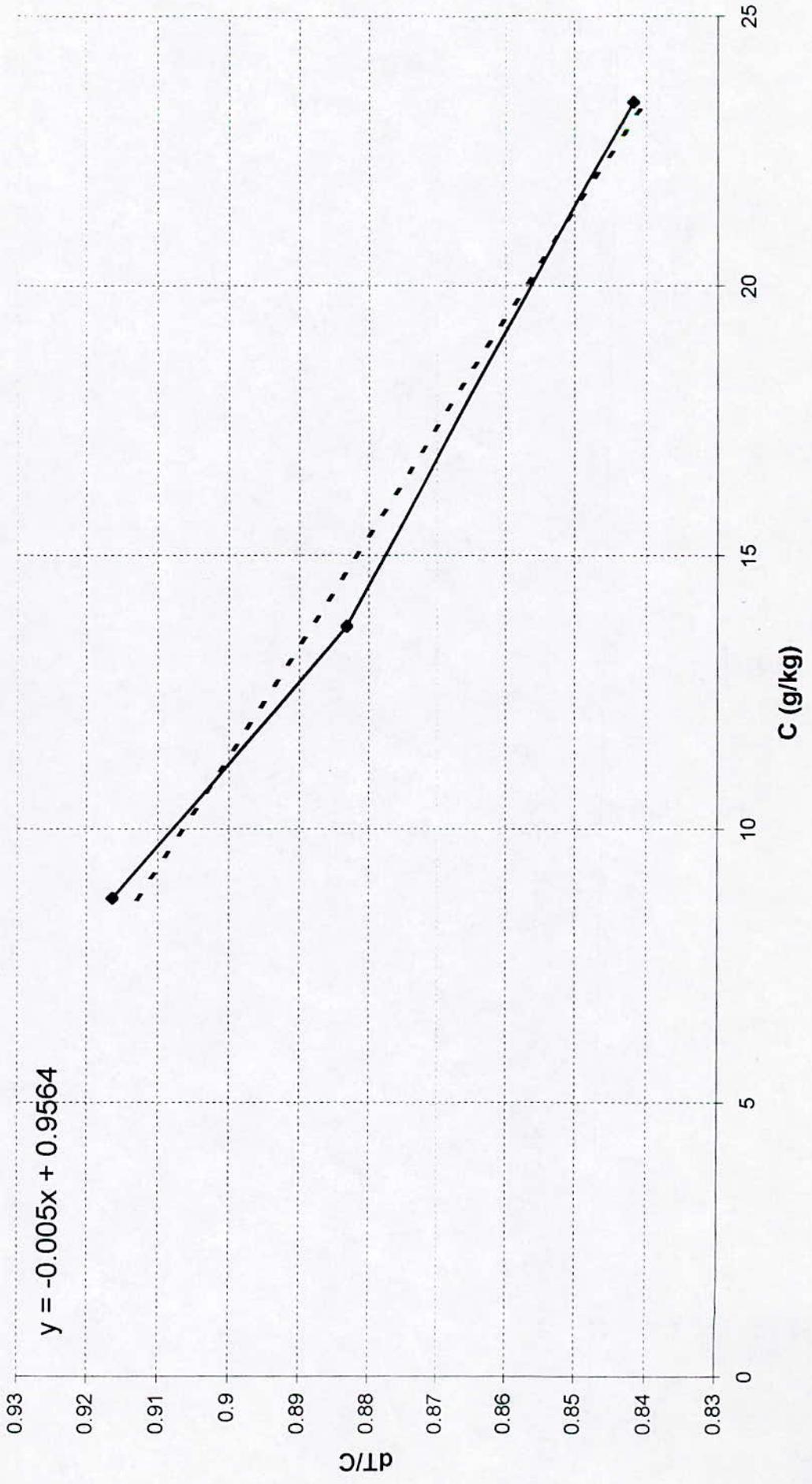
Masse molaire de la fraction N°43



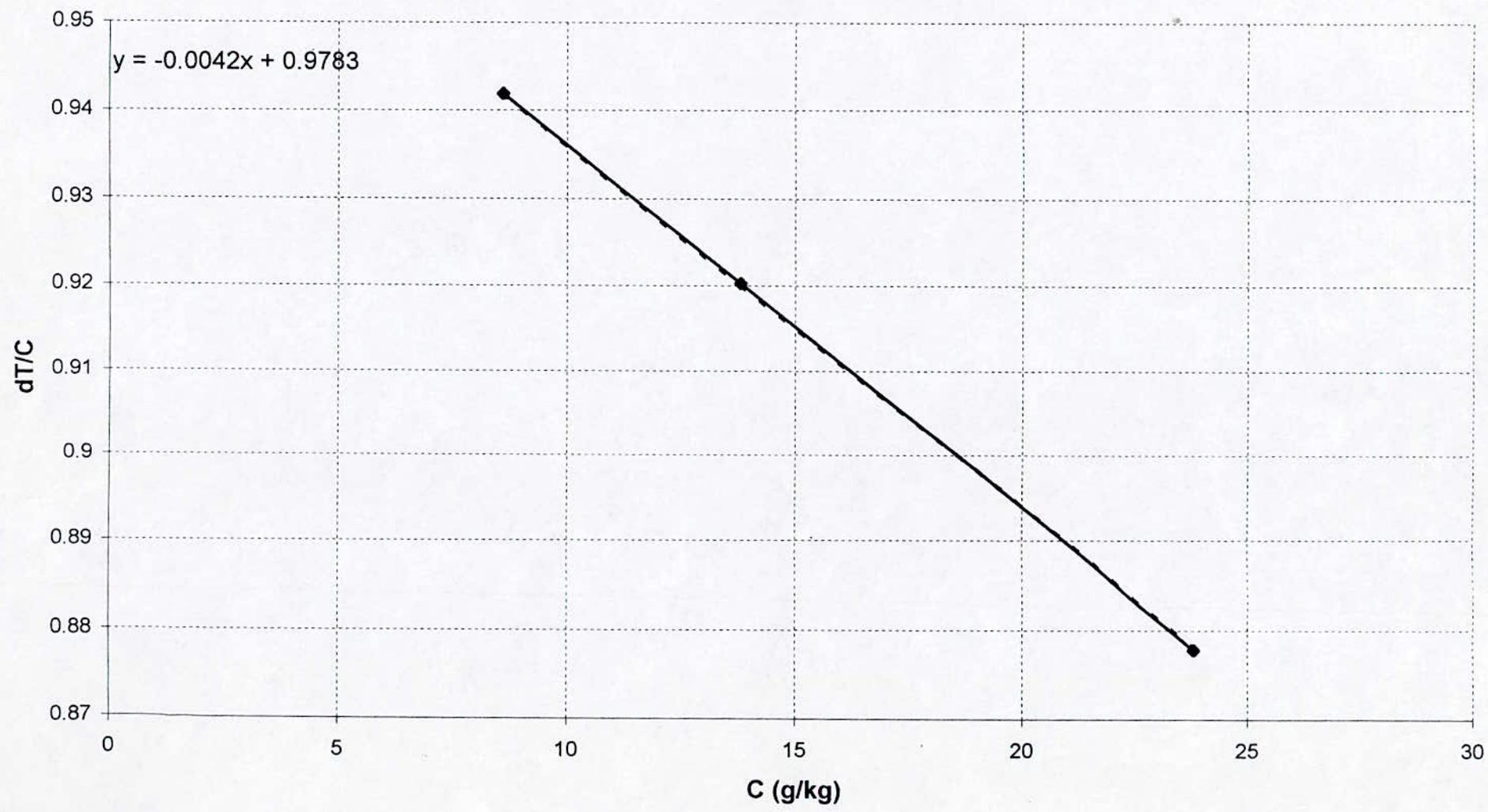
Masse molaire de la fraction N°42



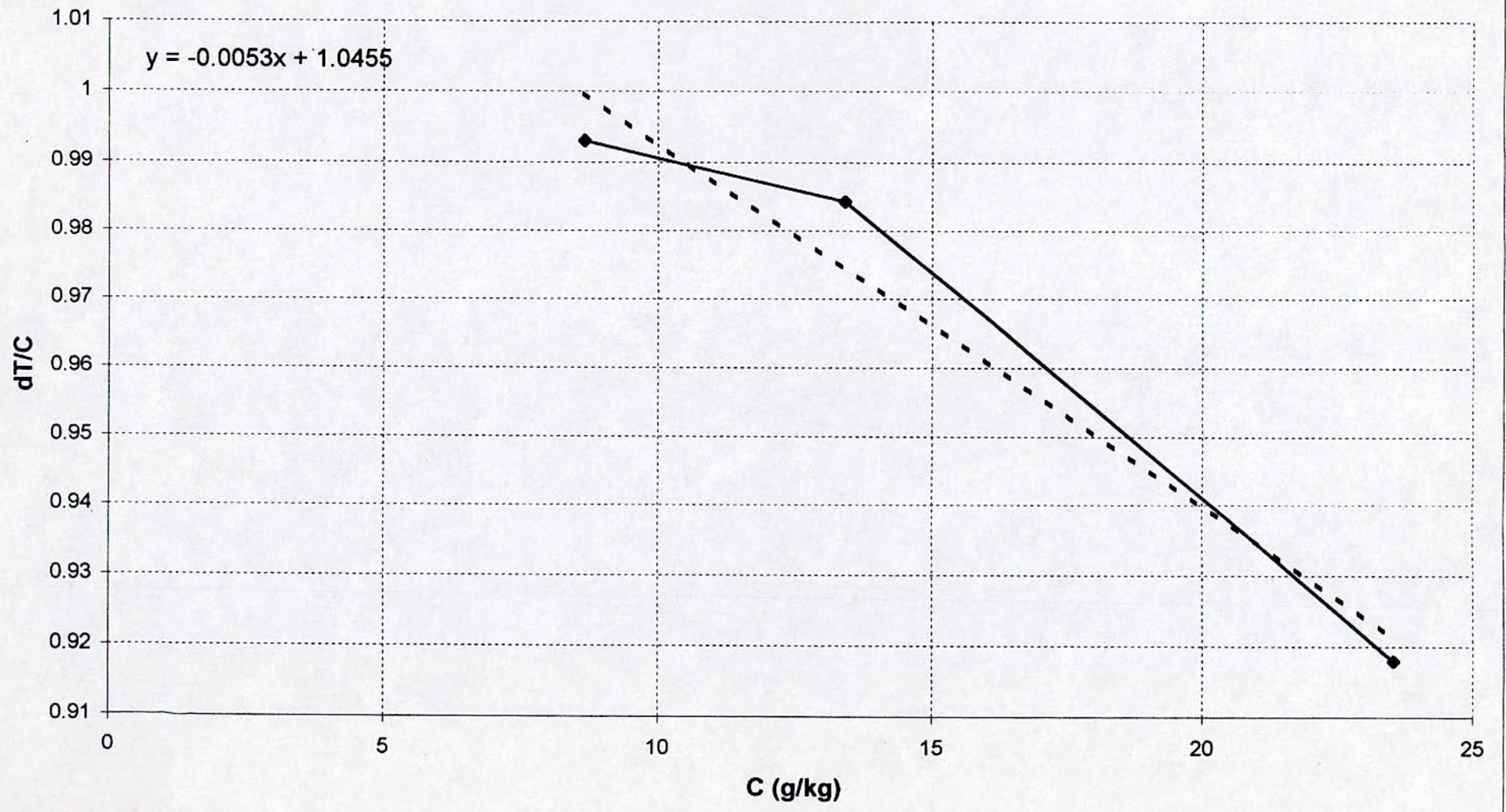
Masse molaire de la fraction N°41



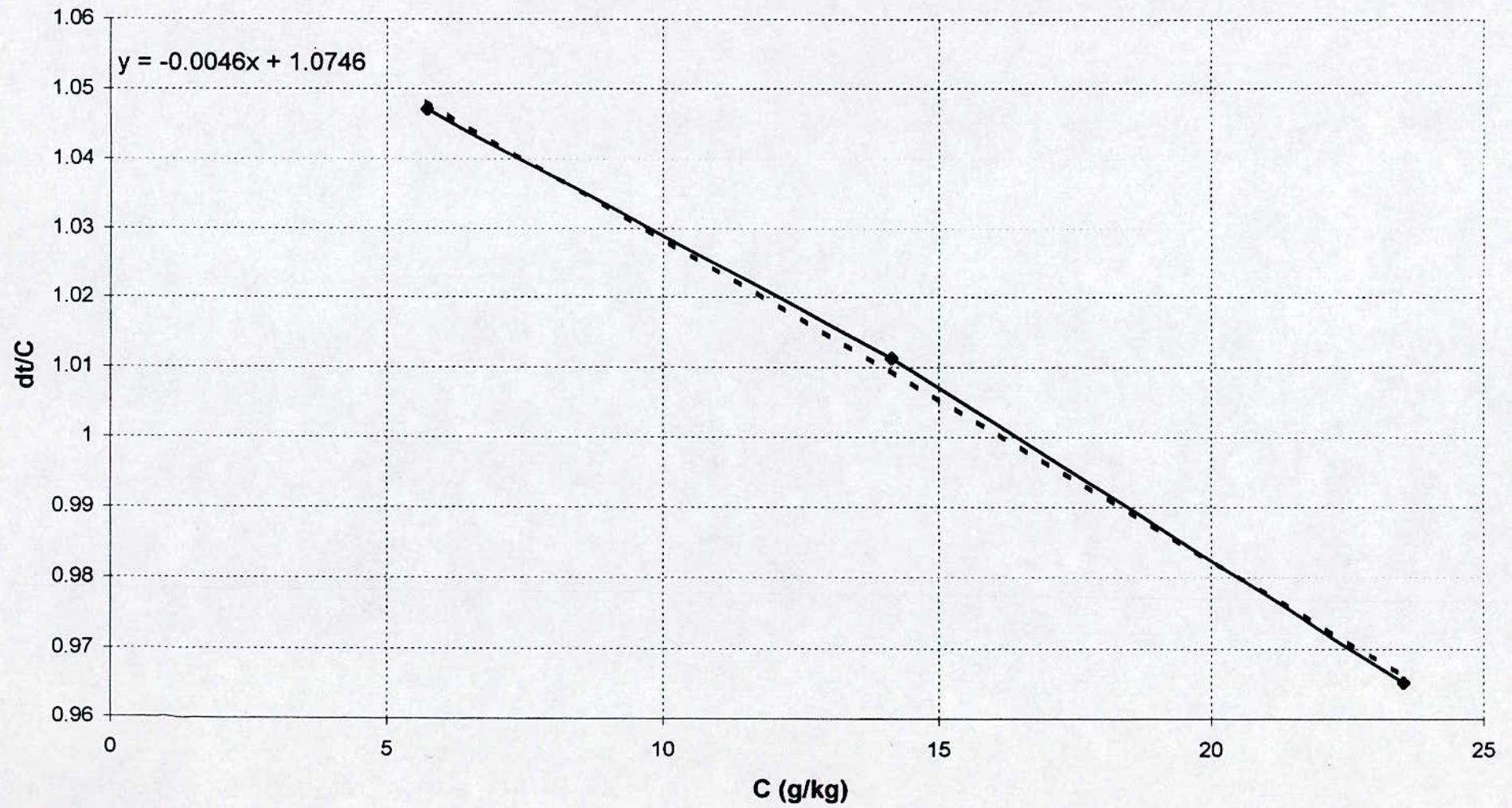
Masse molaire de la fraction N°40



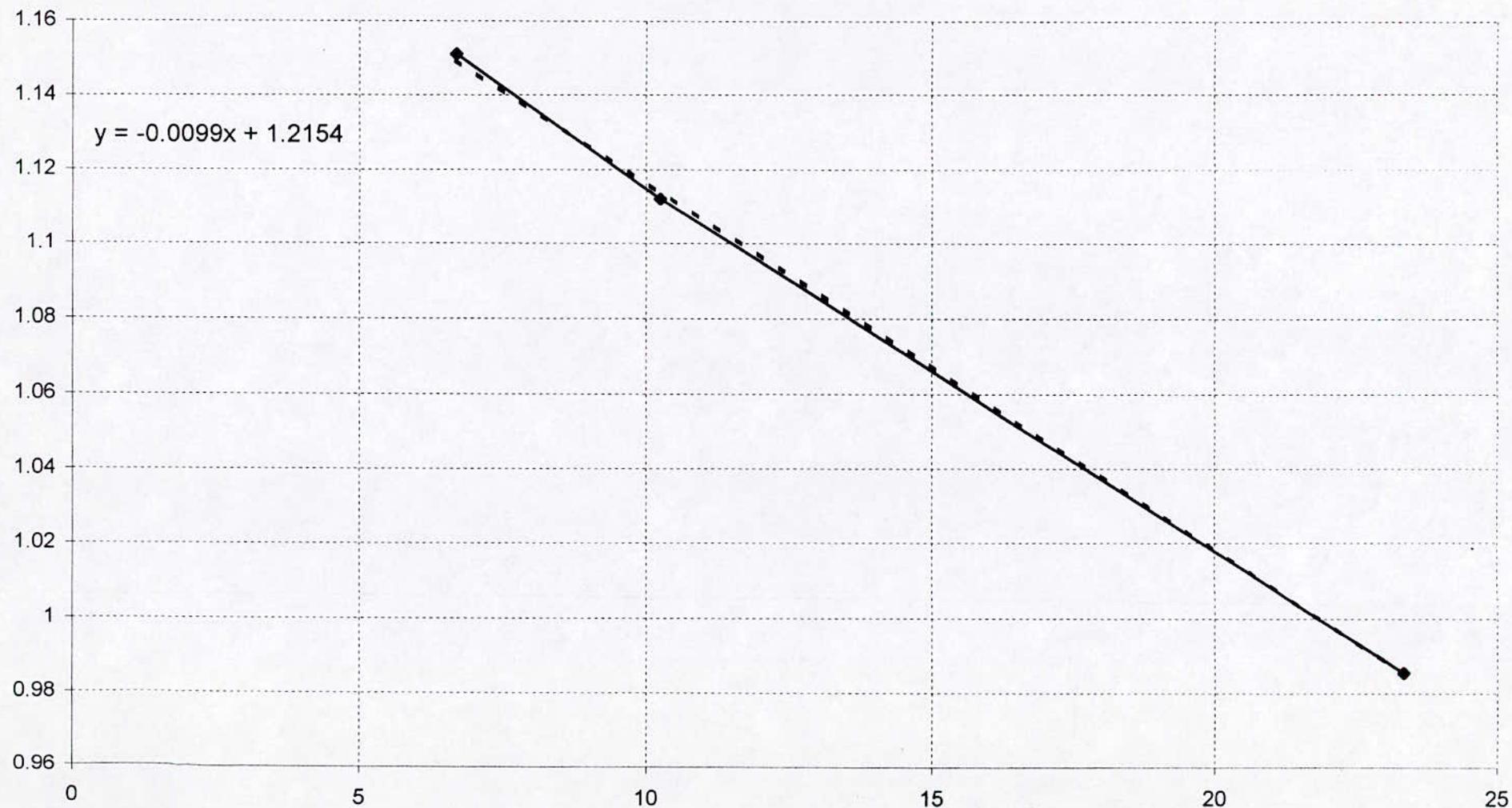
Masse molaire de la fraction N°39



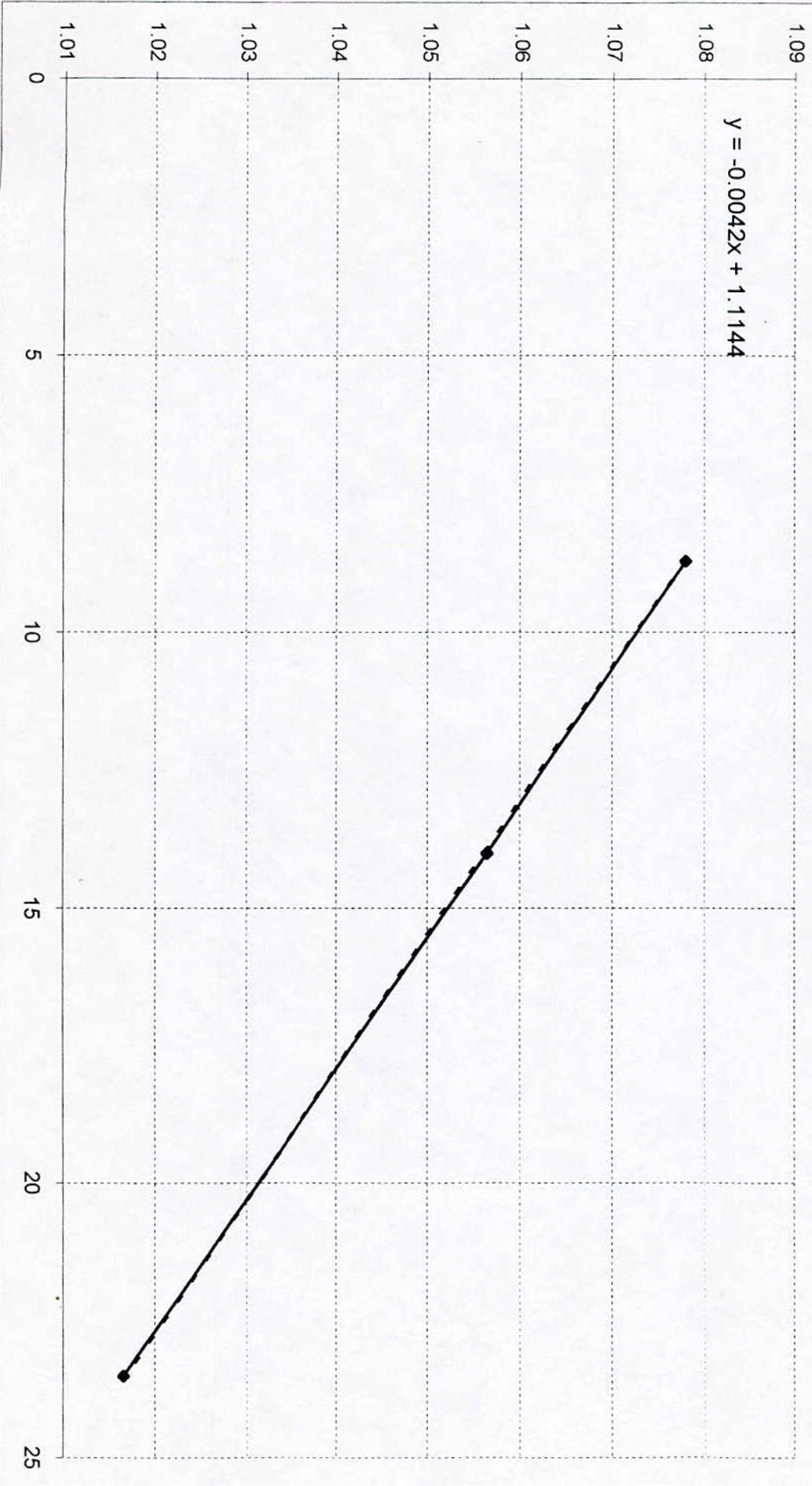
Masse molaire de la fraction N° 38

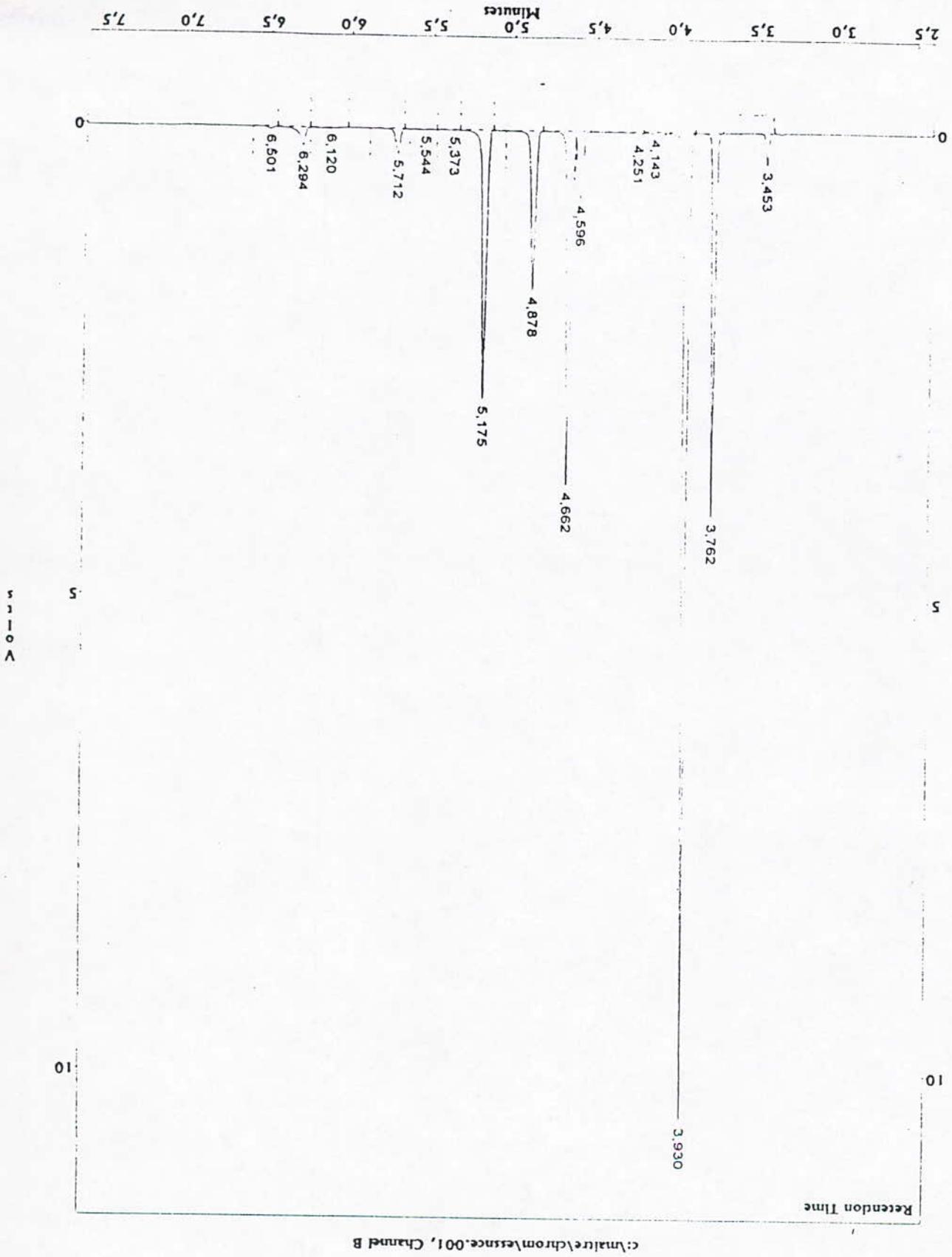


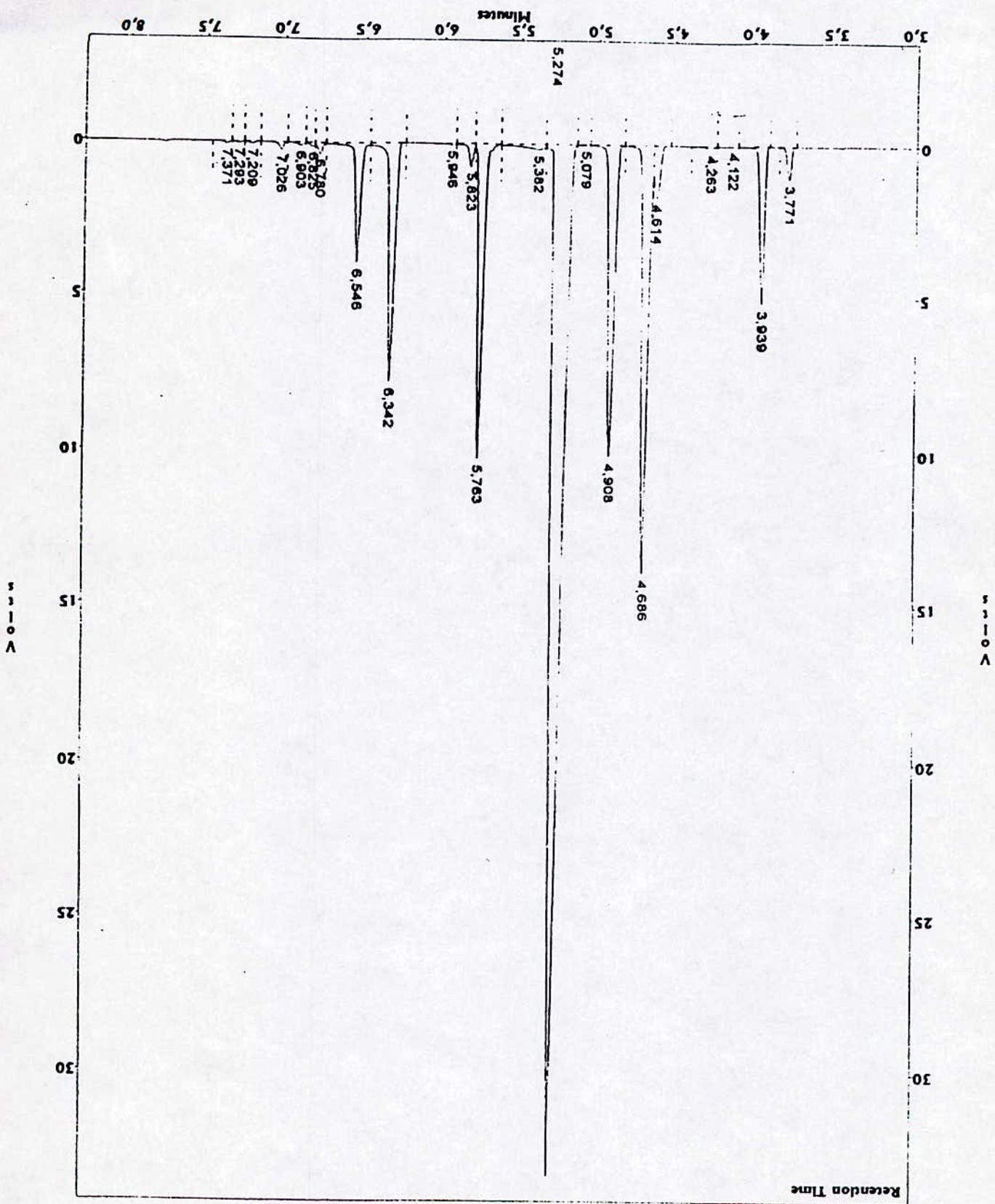
Masse molaire de la fraction N° 37

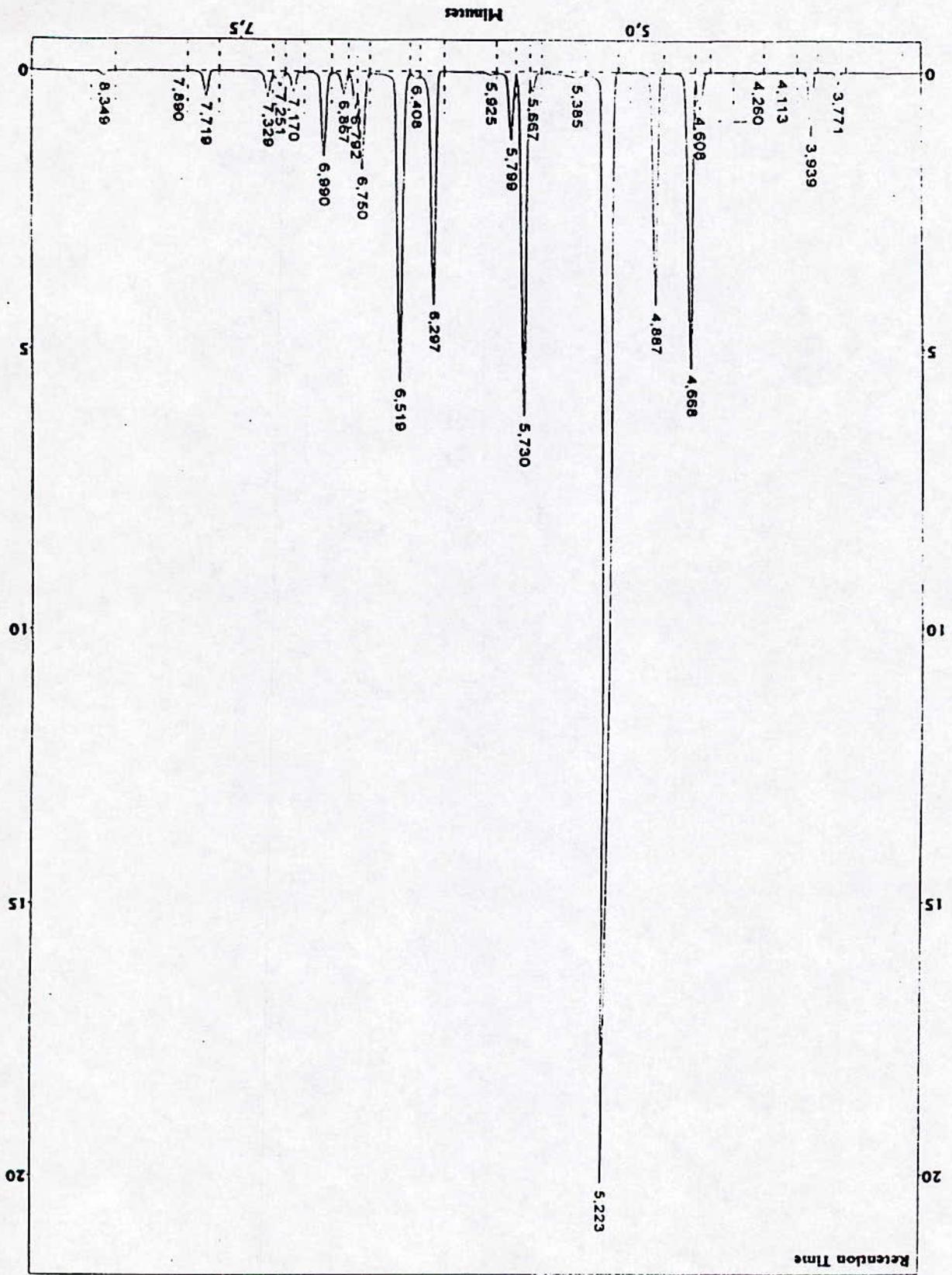


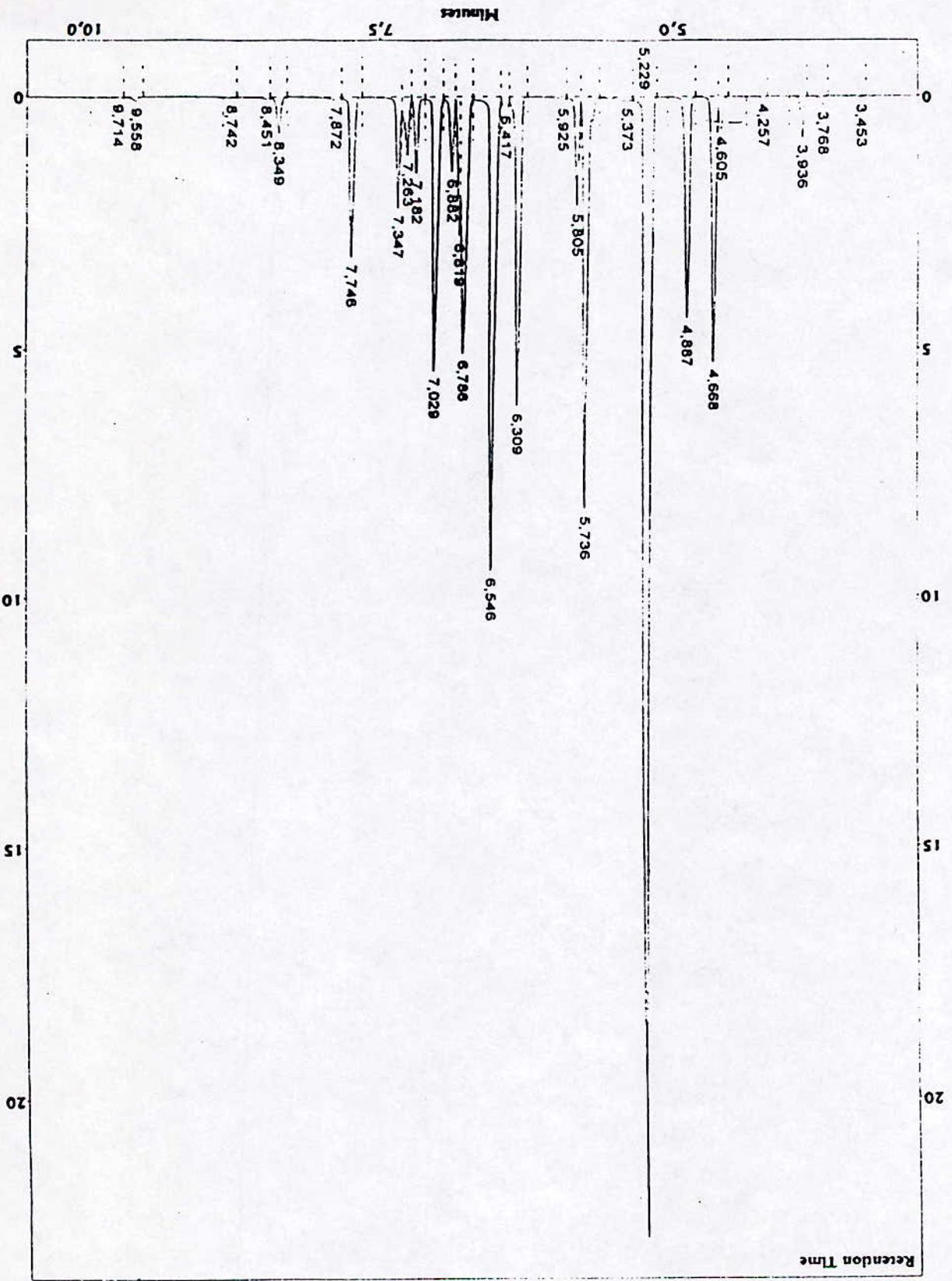
Masse molaire de la fraction N° 36







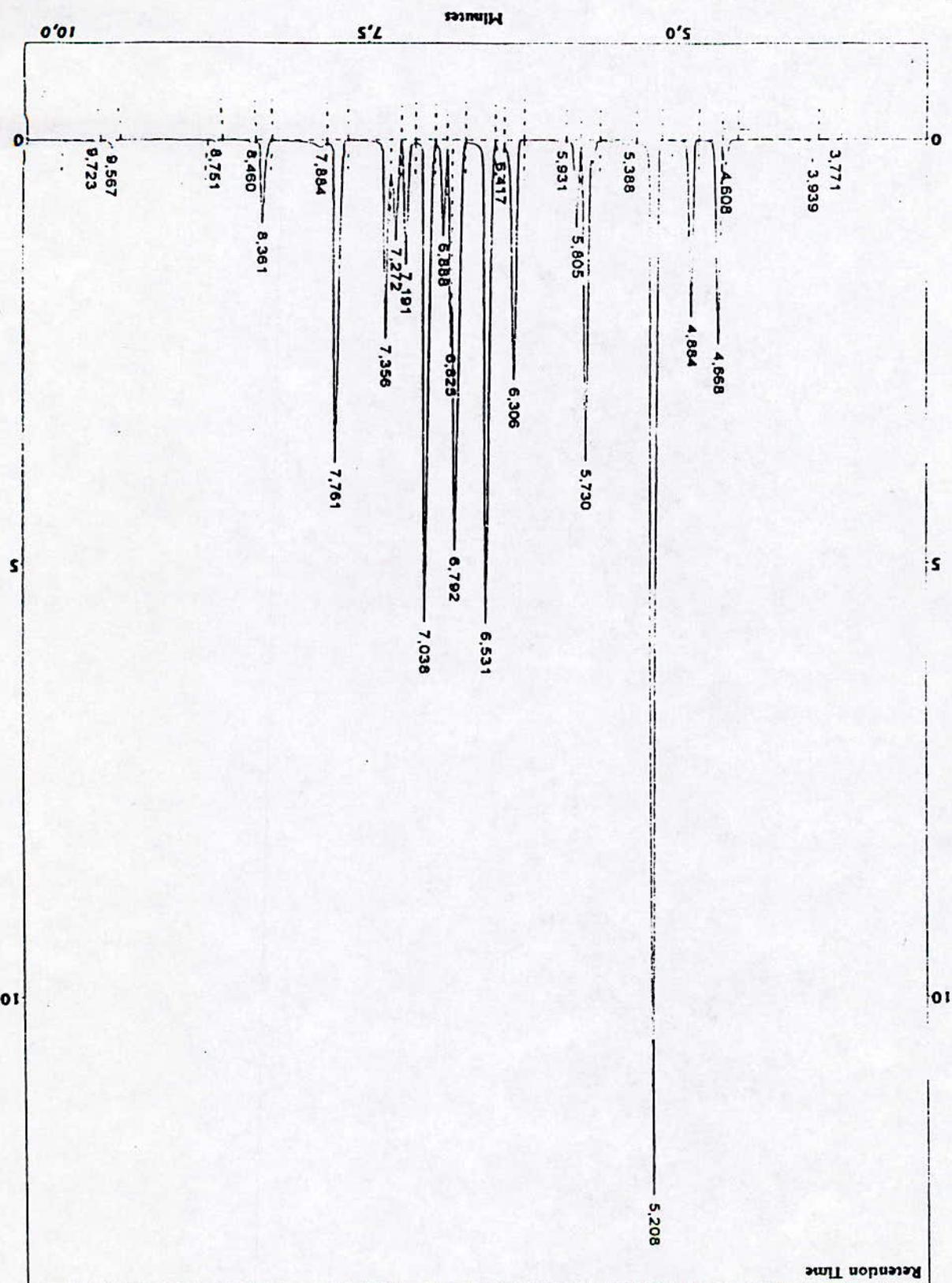


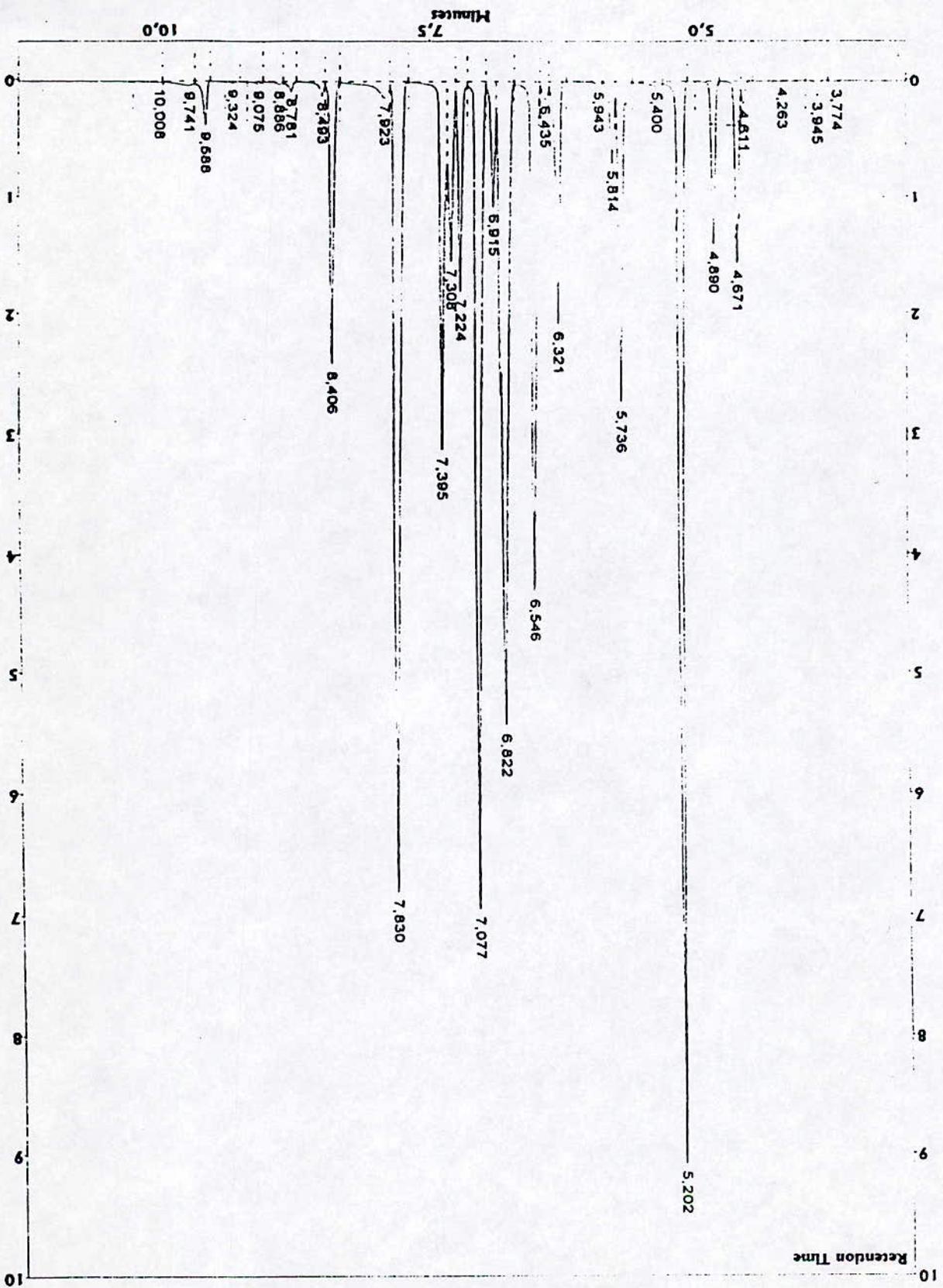


Response

Retention Time

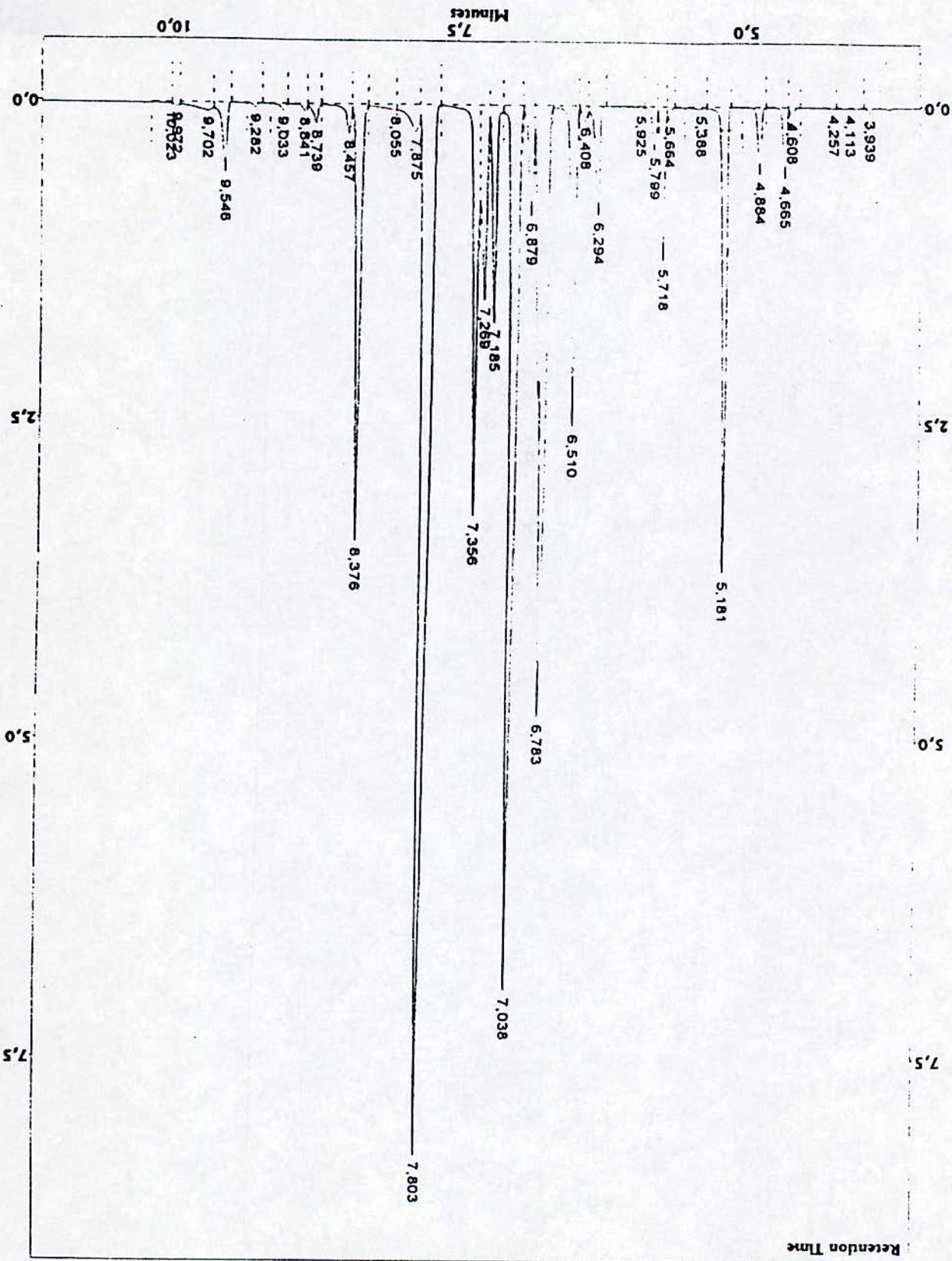
Response

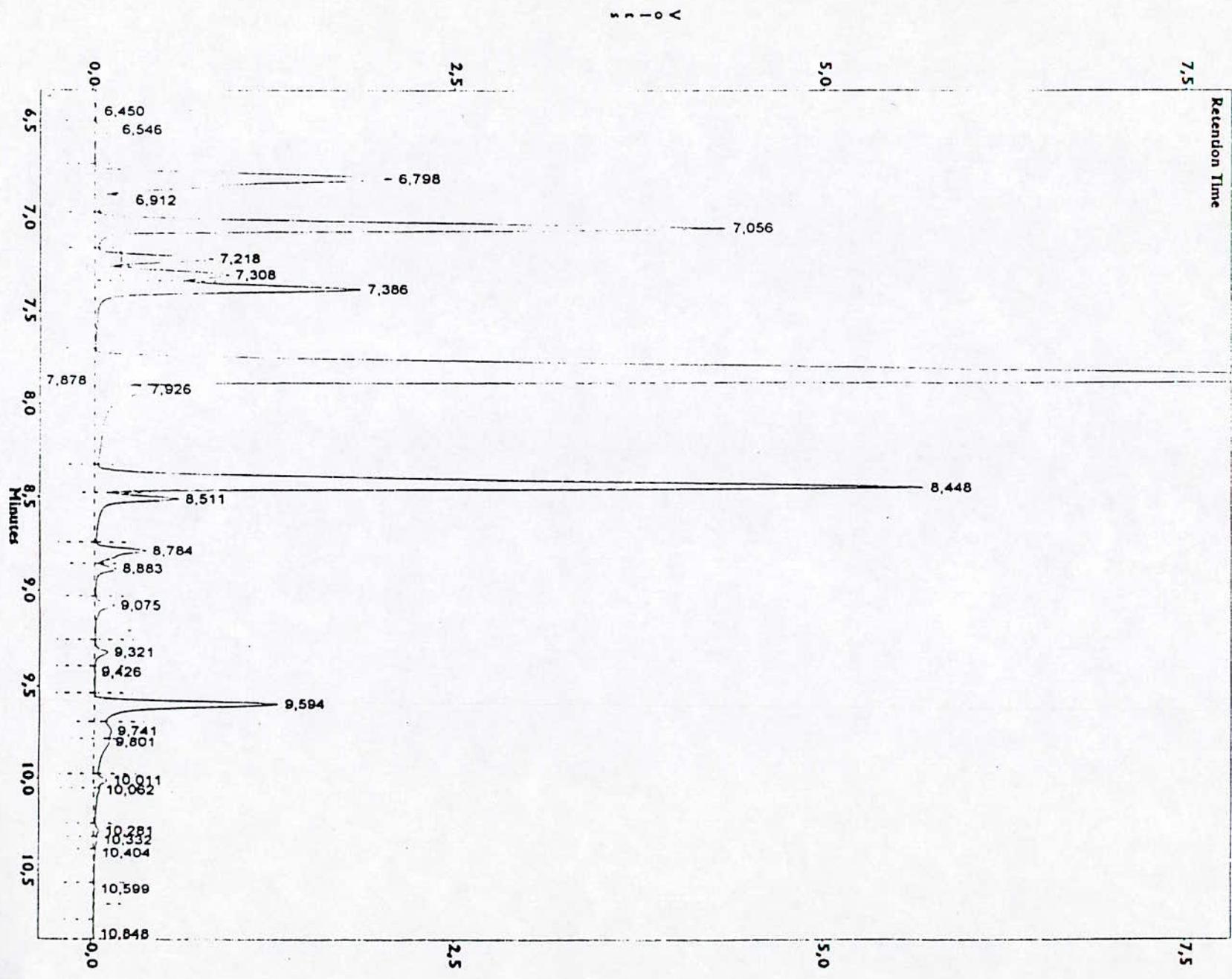


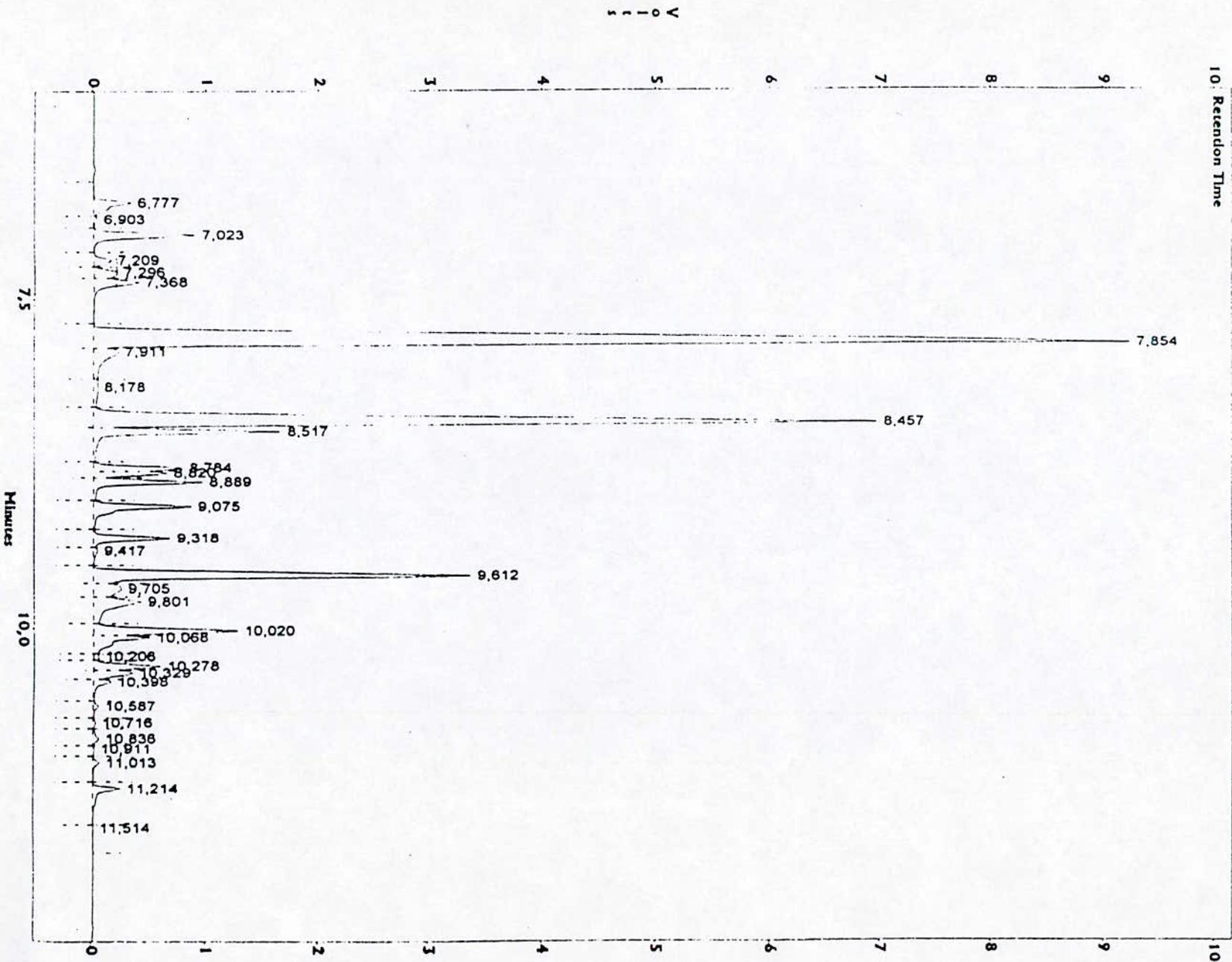


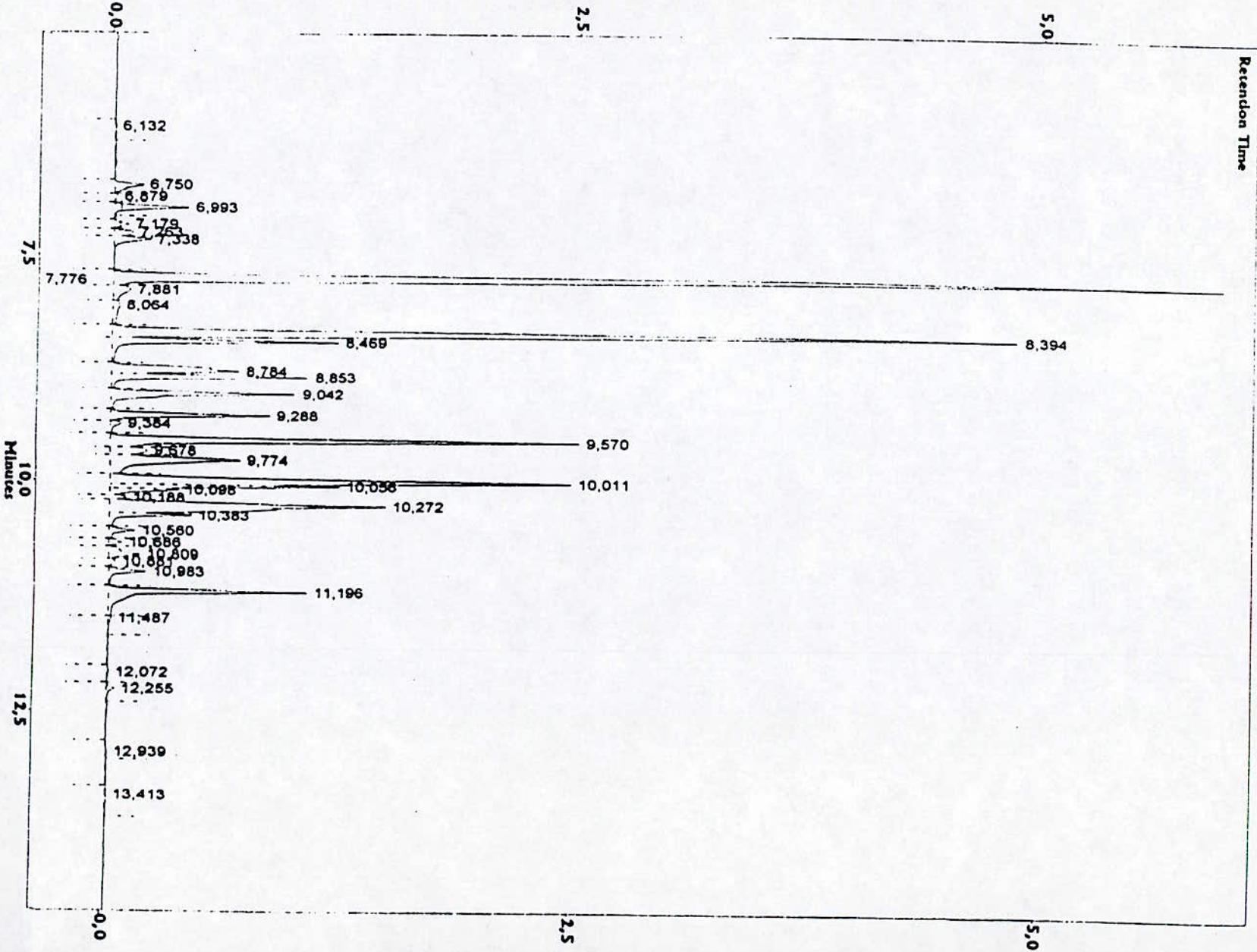
110 V

110 V





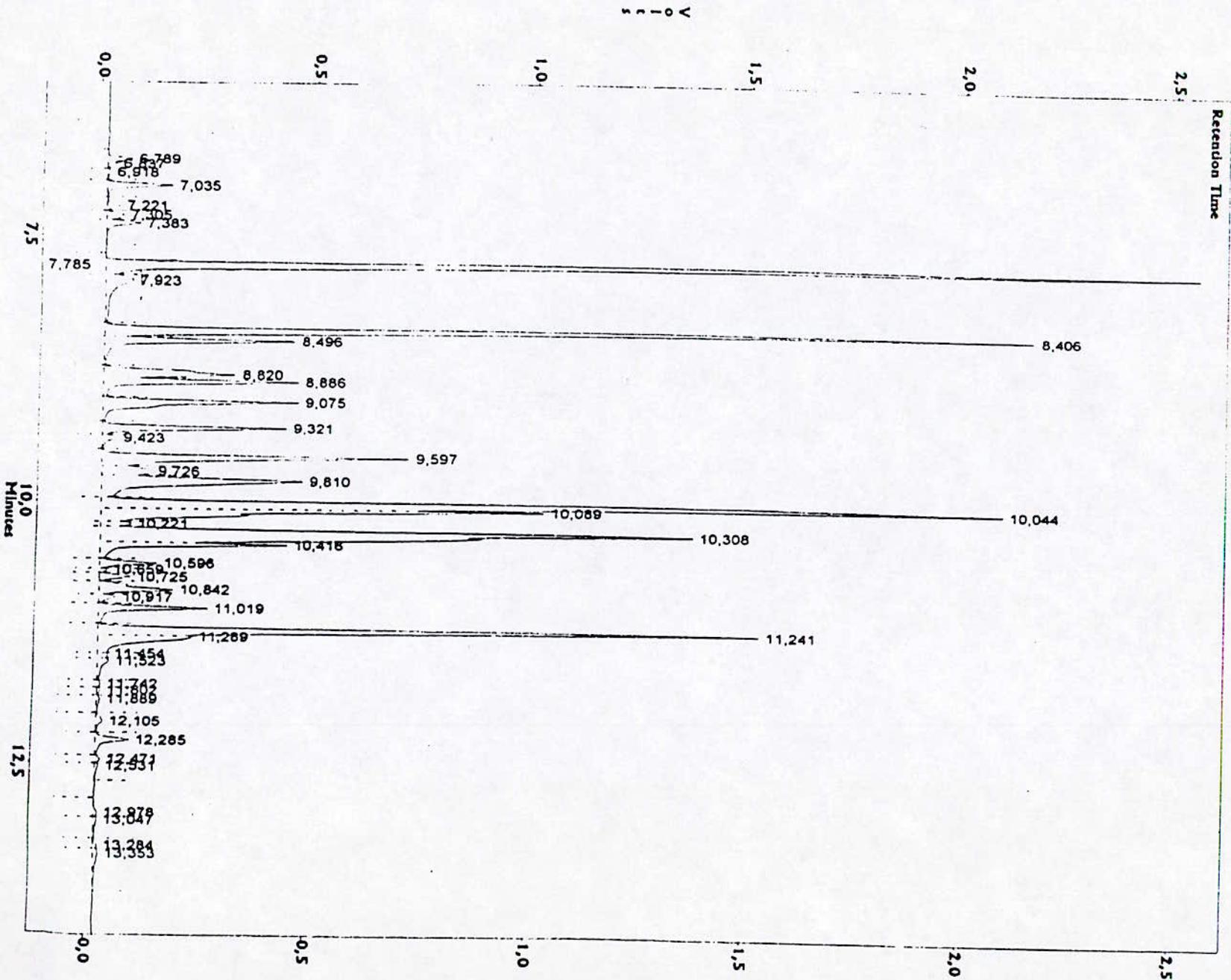




c:\mnlire\chrom\litence.010, Channel B

V
o
l
t
s

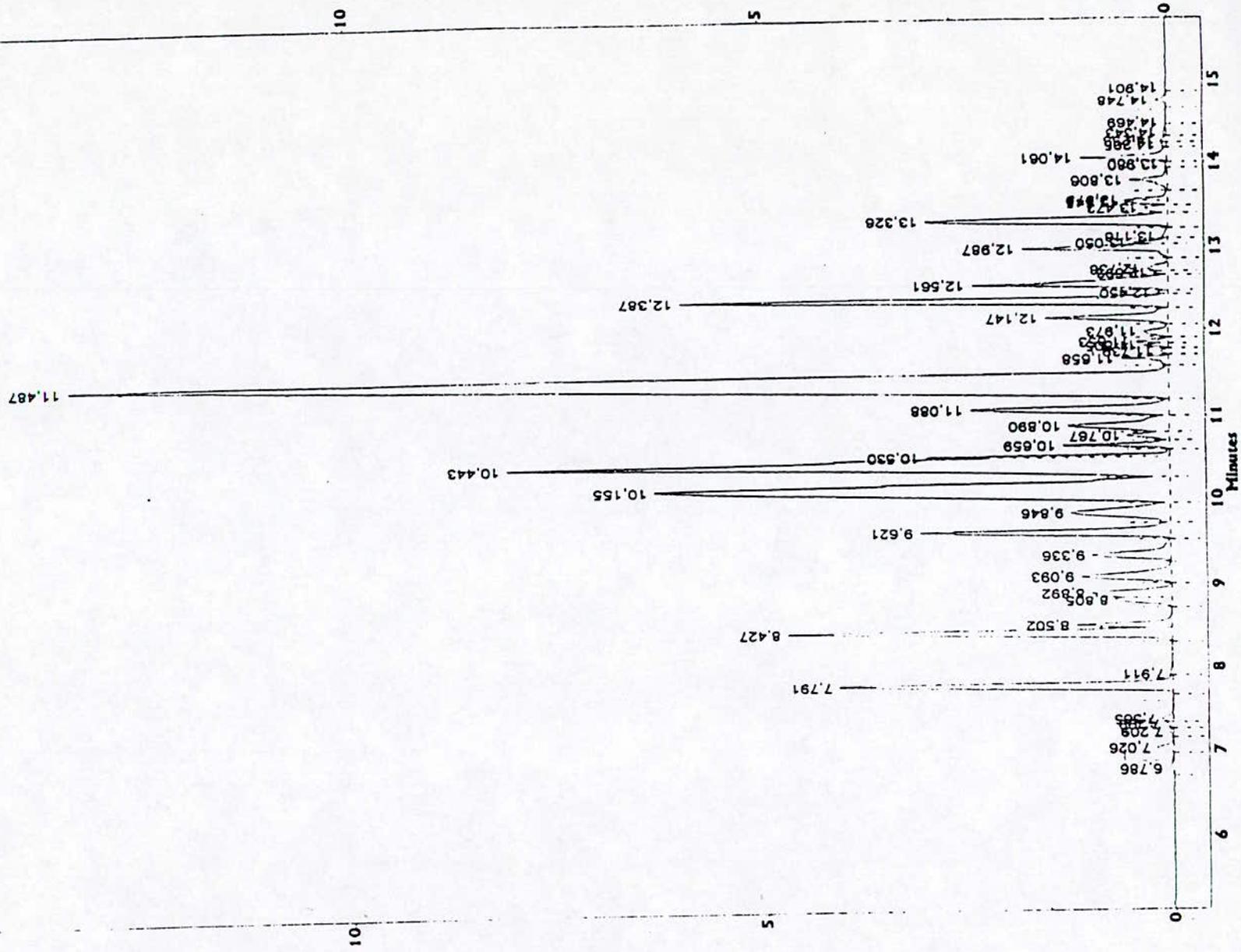
V
o
l
t
s



c:\Analyte\chrom\Essence.011, Channel B

c:\maître\chrom\Essence.013, Channel B

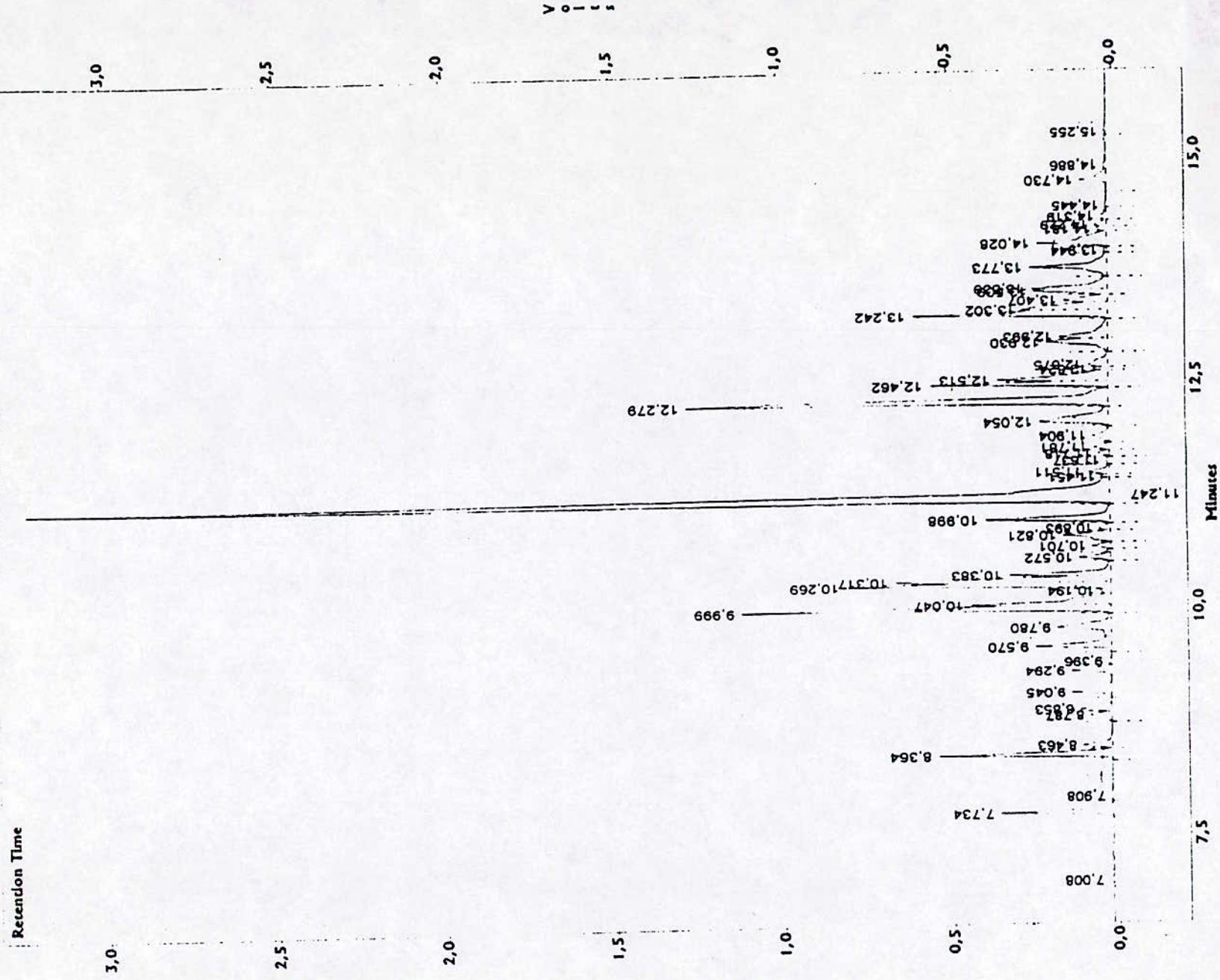
Retention Time



V o i c e s

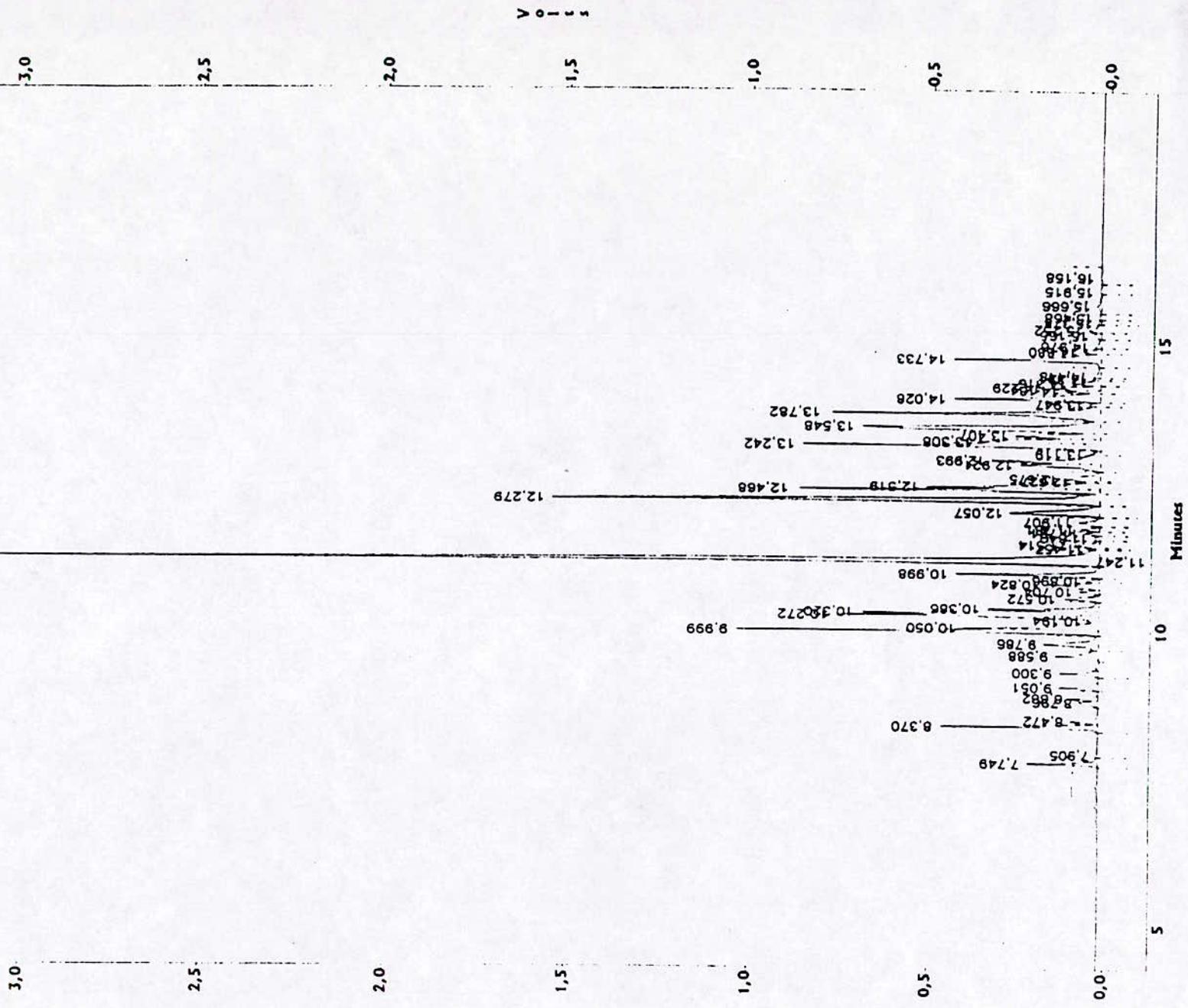
V o i c e s

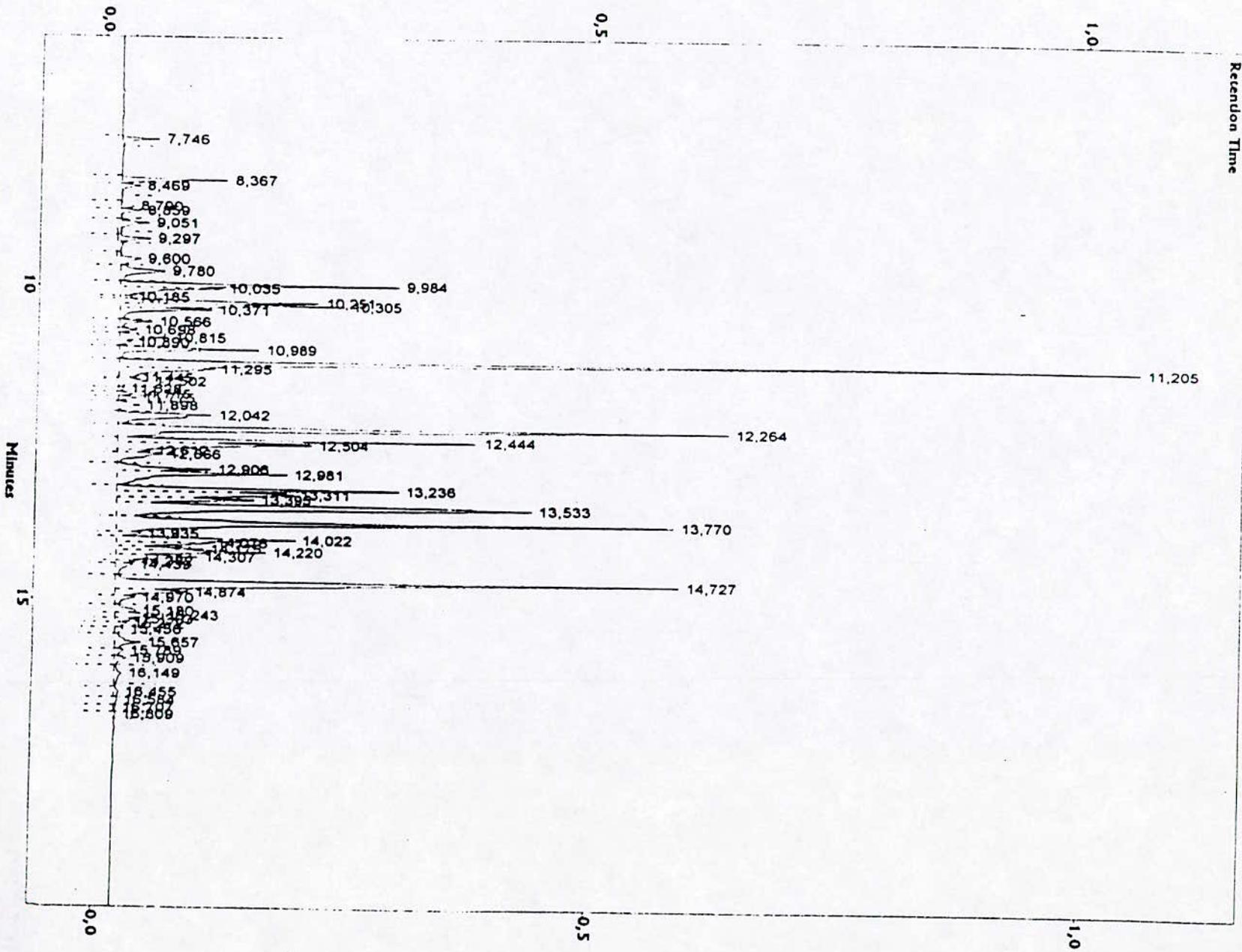
c:\maltre\chrom\Essence.014, Channel B



c:\amaltre\chrom\Essence.015, Channel B

Retention Time

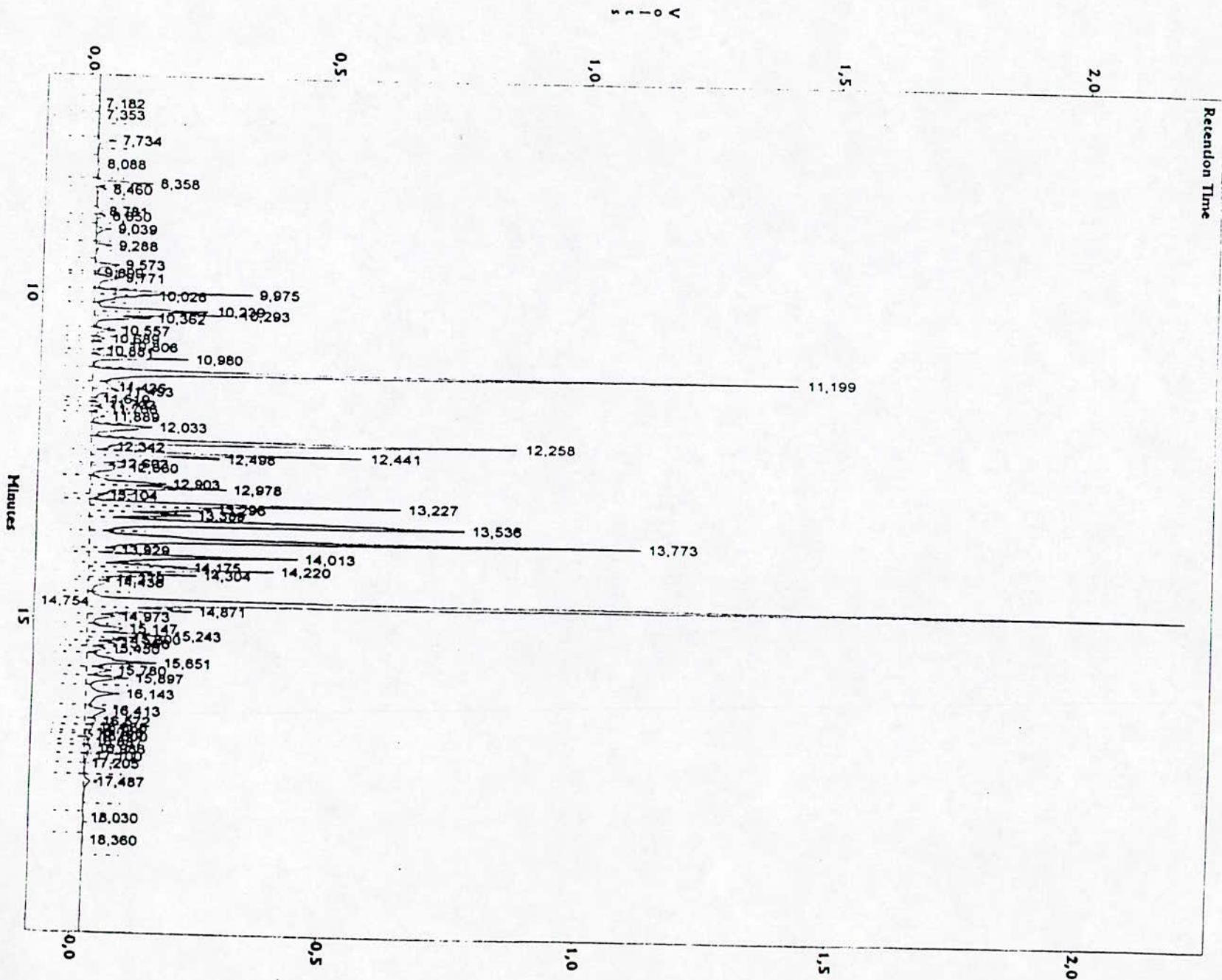




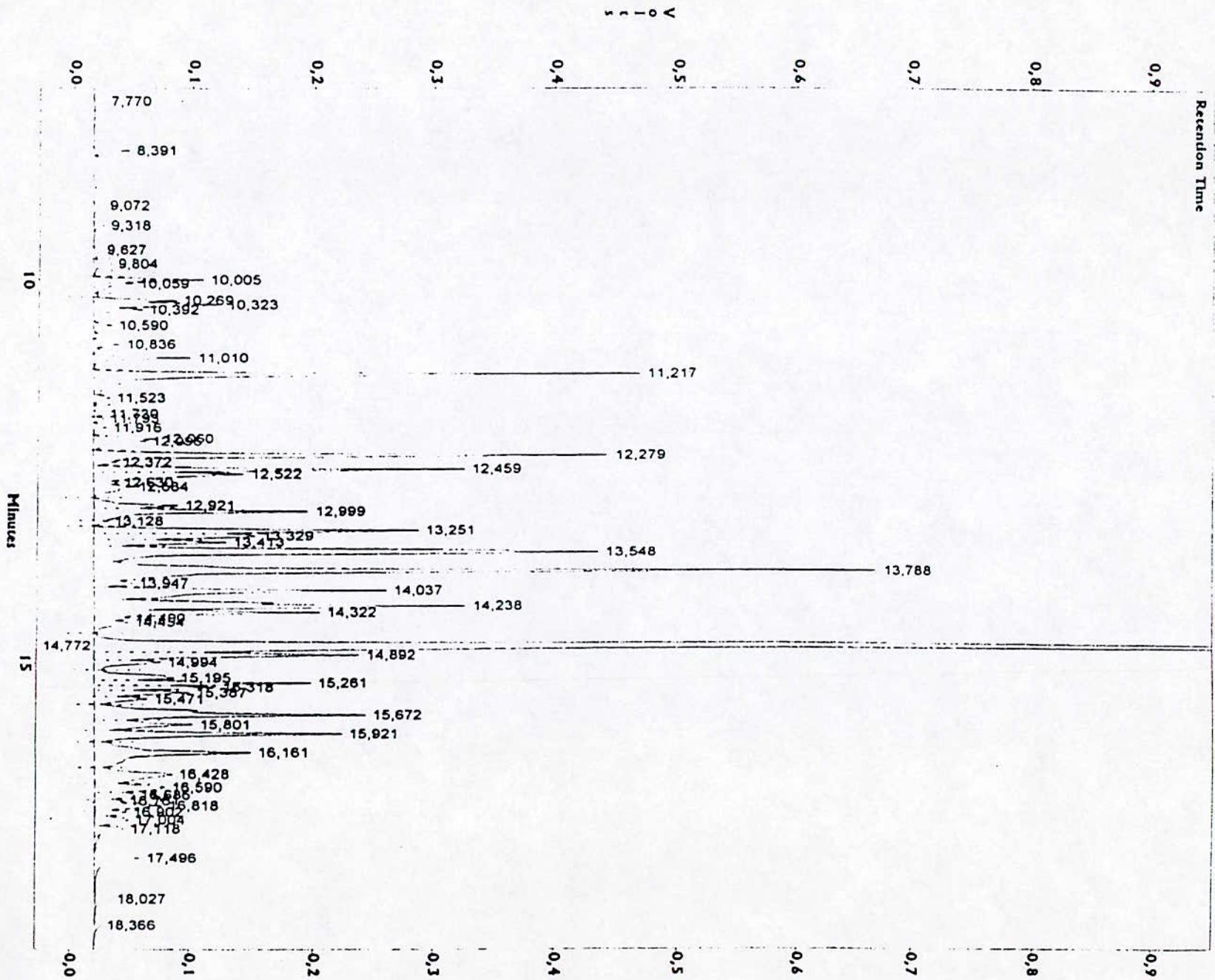
c:\Analut\chrom\Essence.016, Channel B

V
o
l
t
s

V
o
l
t
s

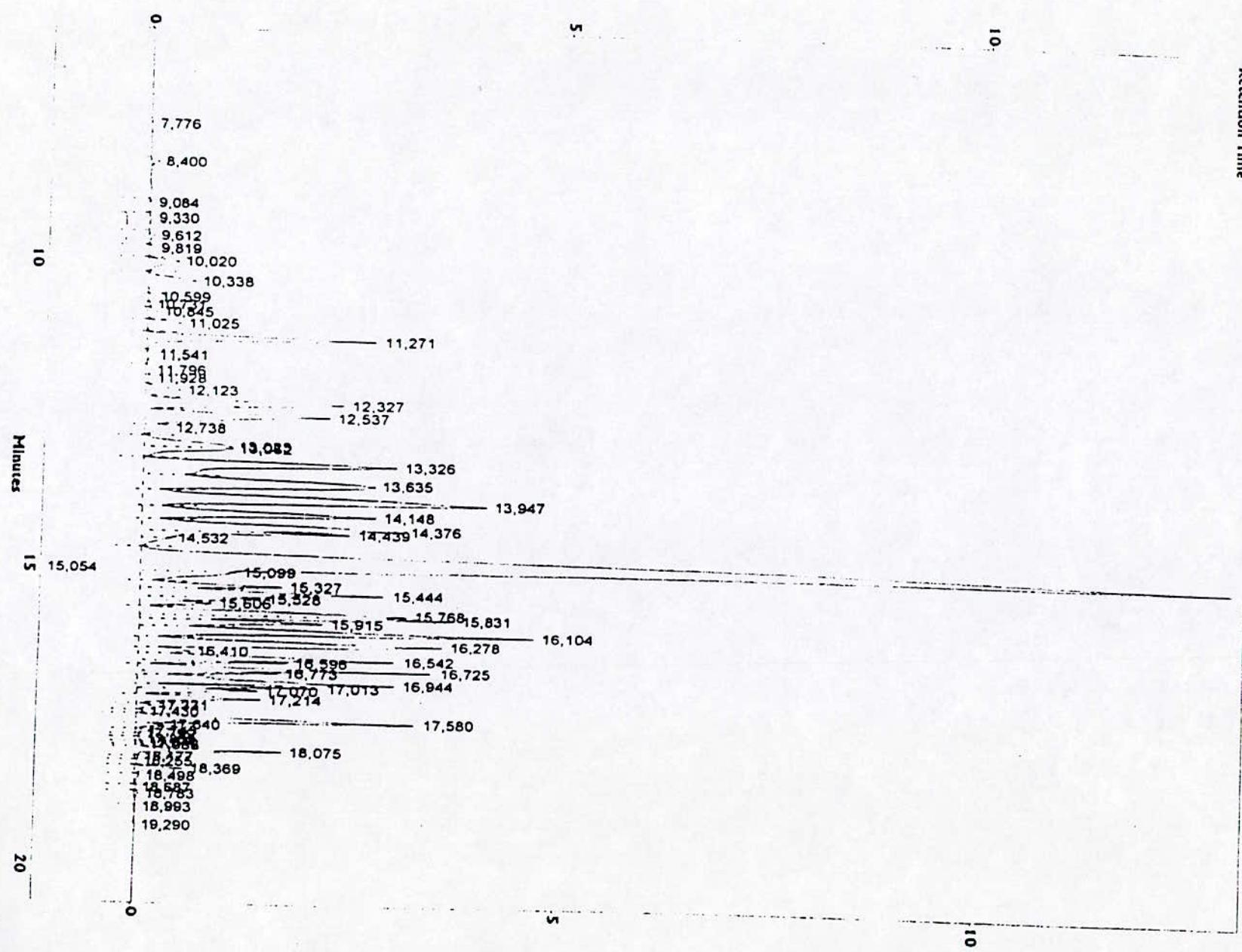


c:\nature\chrom\Essence.017, Channel B



Retention Time

c:\nature\chrom\Essence.019, Channel B

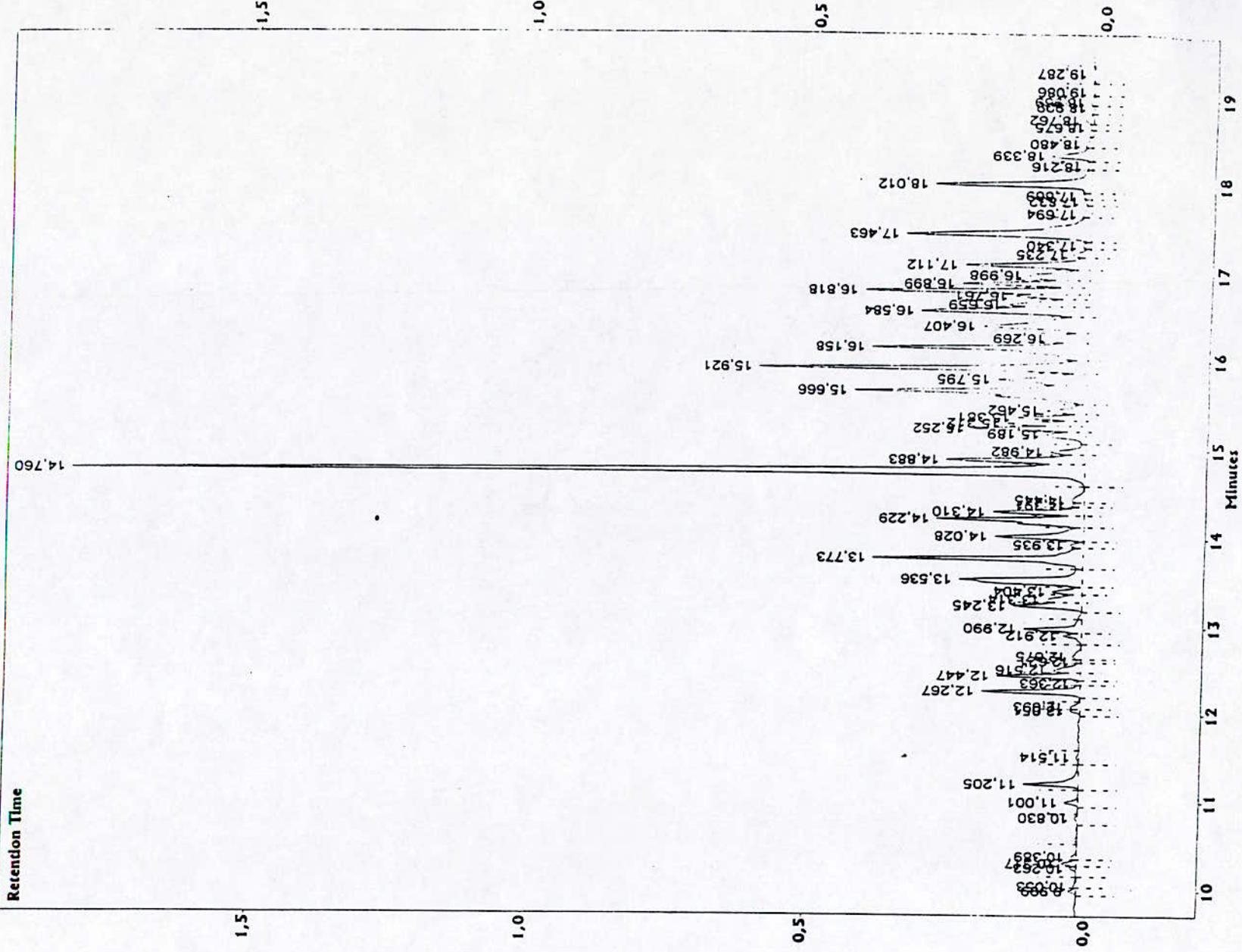


V
I
I
I

V
I
I
I

c:\maitre\chrom\essence.020, Channel B

Retention Time



1 1 1 1 1

1,0

1,5

0,0

0,5

1,0

1,5

1 1 1 1 1

0,0

0,5

1,0

1,5

10

11

12

13

14

15

16

17

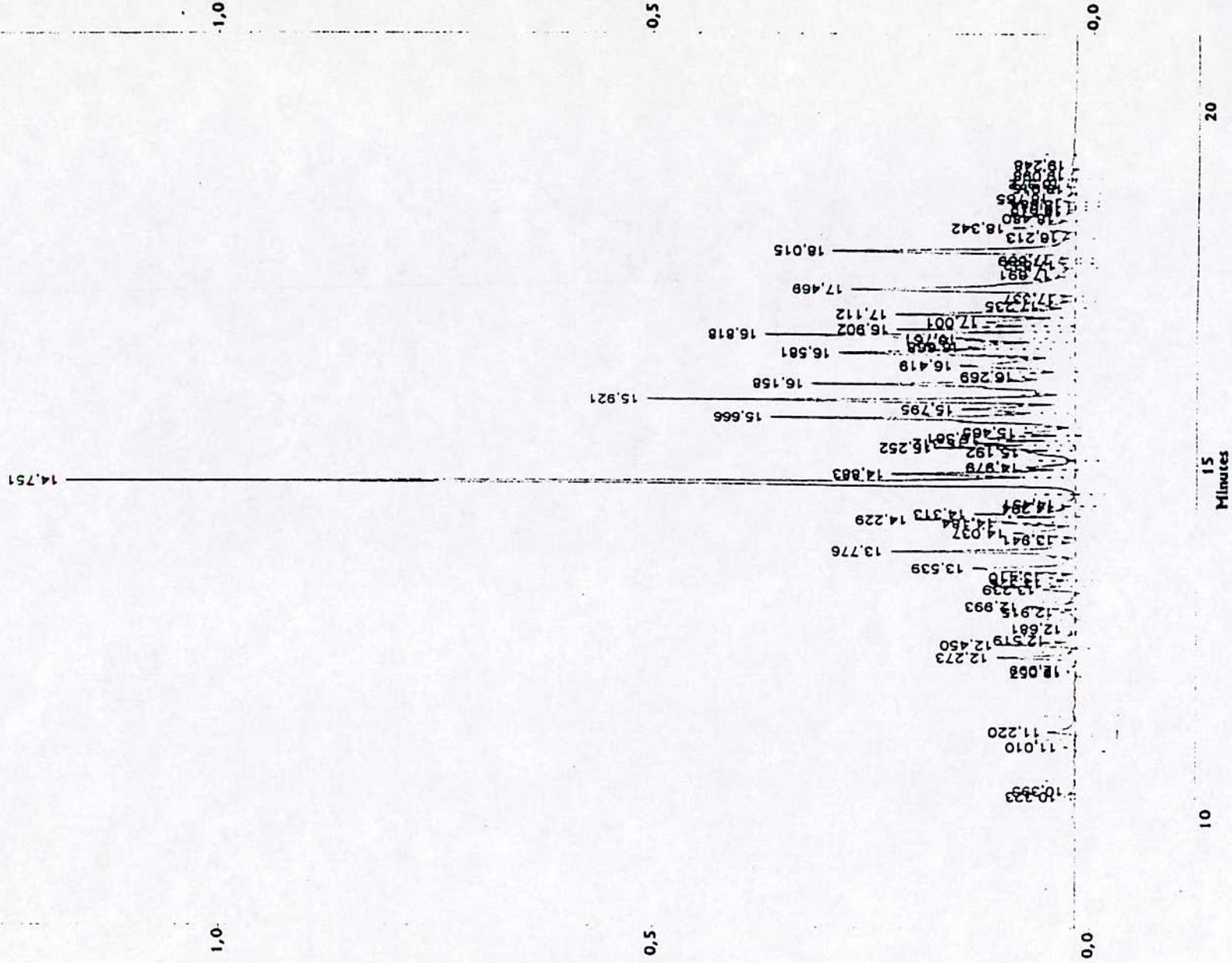
18

19

Minutes

c:\maltre\chrom\Essence.021, Channel B

Retention Time



- [1] : Encyclopédie universaliste version
- [2] : P.WUITHIER « Raffinage et génie chimique » ; publication de l'institut français du pétrole, édition Technip tome 1 (1972).
- [3] : J. PERRET et P. WUITIER « Pétrole brut et fractions pétrolières » ; publication de l'institut français du pétrole, édition Technip (1972).
- [4] : V.PROSKOURIAKOV et A.DRABKINE « La chimie du pétrole et du gaz », Ed. MIR, MOUSCOU, (1981).
- [5] : DJAMEL EL-HADI « Contribution à la détermination de la composition des fractions pétroliers », thèse de magister en génie chimique, sous la direction de C.E.CHITOUR , E.N.P.
- [6] : CHEMS EDDINE CHITOUR « Raffinage , les propriétés physiques des hydrocarbures et des fractions pétrolières » ; Tome 1; Office des Publications Universitaires.
- [7] : CHEMS EDDINE CHITOUR « Technologie du pétrole » ; Université des sciences et techniques d'Alger, école nationale polytechnique ; département génie chimique; année 74 – 75.
- [8] : J-P. WANQUIER « Le raffinage du pétrole ; pétrole brut, produits pétroliers, schémas de fabrication » ; ed TECHNIP, 1994.
- 9 : N. Skander Etude analytique du pétrole brut de GUELLALA, Boumerdes : centre de Recherche et de développement (CRD). 1995.
- 10: Book of ASTM standards. Table ASTM 53
- 11: Goual, Skander Etude analytique du brut HM, Projet de fin d'étude, ENP, 1993