

SOMMAIRE

UNIVERSITE D'ANTANANARIVO.....	1
-----.....	1
FACULTE DES SCIENCES.....	1
ET DE CHIMIE PHYSIQUE.....	1
Option : Chimie Physique.....	1
Soutenu publiquement le 05 Septembre 2003.....	1
Professeur Titulaire.....	1
Professeur Titulaire	1
Nom : RAMINOSOA	2
Prénom : Elysa	2
SOMMAIRE.....	4
INTRODUCTION.....	10
CHAPITRE 1.....	11
GENERALITES SUR LE PETROLE BRUT ET LE GASOIL.....	11
1.1. LE PETROLE BRUT	11
1.1.1. Définition	11
1.1.2. Origine et Composition du pétrole brut	12
1.1.2.1. Origine du pétrole brut.....	12
1.1.2.2. Composition chimique du pétrole brut	12
1.1.2.2.1. Les hydrocarbures paraffiniques	12
1.1.2.2.2. Les hydrocarbures cycliques saturés ou cyclanes ou naphtènes	12
1.1.2.2.3. Les hydrocarbures aromatiques	14
.....	14
1.1.2.2.4. Les hydrocarbures mixtes	14
1.1.2.2.5. Composés soufrés	14

Le premier de la série est l'hydrogène sulfuré H_2S , puis viennent les mercaptans de formule générale $R-SH$. On peut citer à titre d'exemple :	14
1.1.2.2.6. Les composés azotés :	15
1.1.2.2.7. Les composés oxygénés :	15
<i>1.2. RAFFINAGE DU PETROLE BRUT</i>	15
<i>1.3. LE GASOIL:</i>	17
1.3.1. Définition :	17
CHAPITRE 2.....	17
<i>RAPPELS DES CARACTERISTIQUES PHYSICO- CHIMIQUES DU PETROLE BRUT ET DU GASOIL.....</i>	17
<i>2.1. CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DU PETROLE BRUT ET DU GASOIL.....</i>	<i>17</i>
2.1.1. Densité relative :	17
2.1.2. Densité A.P.I	18
2.1.3. Indice de réfraction :	18
2.1.4 Masse molaire moyenne :	19
2.1.5. Distillation ASTM.....	19
<i>2.2. CARACTERISTIQUES CHIMIQUES DU PETROLE BRUT ET DU GASOIL.....</i>	<i>19</i>
2.2.1. Pouvoir calorifique :	19
2.2.2. Point d'aniline :	20
2.2.4. Indice de cétane :	21
<i>2.3. CARACTERISTIQUES THERMIQUES DU PETROLE BRUT ET DU GASOIL.....</i>	<i>22</i>
2.3.1. Phénomènes thermiques à haute température :	22
2.3.1.1. Tension de vapeur :	22
2.3.1.2. Point d'éclair :	22
2.3.1.3. Point d'auto-inflammation :	22
2.3.2. Phénomène thermique à basse température :	22

2.3.2.1. Point de trouble :	23
2.3.2.2. Point d'écoulement :	23
2.3.2.3. Température limite de filtrabilité :	23
CHAPITRE 3.....	24
METHODES DE CARACTERISATION DU PETROLE BRUT ET DES PRODUITS	
PETROLIERS.....	24
3.1. METHODES DES ABAQUES.....	24
3.1.1. Poids moléculaire:	24
3.1.2. Facteur de caractérisation:	24
.....	25
3.2. METHODES PREDICTIVES.....	26
3.2.1. Refractivity Intercept :	26
3.2.2. Facteur de caractérisation de Huang :	27
3.2.3. Méthode de TADEMA ou méthode n.d.M.:	27
3.2.4. Méthode n.d.PA :	28
3.2.6. Méthode de Riazi - Daubert :	28
3.3. METHODE SPECTRALE : SPECTROSCOPIE DE RESONANCE MAGNETIQUE	
NUCLEAIRE DU PROTON ET DU CARBONE-13	29
3.3.1. Le noyau atomique :	29
3.3.2. Le phénomène de résonance magnétique :	30
.....	30
3.3.3.1. Constante d'écran :	30
3.3.3.2. Déplacement chimique :	31
3.3.3.3. Substances de référence :	31
3.3.3.4. Solvants utilisés :	32
3.3.4. R.M.N. du proton.....	32
3.3.5. R.M.N. du Carbone-13 :	33

3.3.6. Paramètres structuraux :	34
CHAPITRE 4.....	35
RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	35
4.1. CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DU PETROLE BRUT ET DE SA FRACTION « GASOIL »	36
4.1.1 . Distillation ASTM du Pétrole brut.....	36
4.1.2.- Densité:.....	38
4.1.3.- Indice de réfraction :	39
4.1.4.- Masse moléculaire moyenne :	39
4.1.4.1.- Méthode des abaques :	40
4.1.4.2. Méthode de Huang :	40
Cette méthode consiste à corrélér la masse moléculaire moyenne M avec la température d'ébullition Tb le facteur de Huang I et la densité d par la formule:	40
4.1.4.3. Méthode de Riazi-Daubert :	41
4.2 . CARACTERISTIQUES CHIMIQUES DU PETROLE BRUT ET DE SA FRACTION GASOIL.....	42
4.2.1.- Pouvoir calorifique.....	42
4.2.1.1.- Pouvoir calorifique supérieur.....	42
4.2.1.2.- Pouvoir calorifique inférieur.....	42
4.2.2.- Point d'aniline	45
4.2.3.- Indice de Diesel et indice de cétane	46
4.3. CARACTERISTIQUES THERMIQUES DU PETROLE BRUT ET DE SA FRACTION GASOIL.....	48
4.3.1.- Point d'éclair.....	48
4.3.2.- Point d'écoulement.....	48
4.4. COMPOSITION CHIMIQUE DU PETROLE BRUT ET DE SA FRACTION GASOIL...	49
4.4.1.- Analyse élémentaire.....	49

4.4.2.- Facteur de Caractérisation KUOP	50
4.4.3.- Méthode n.d.M.	52
<p>Ces résultats montrent que la fraction « gasoil » est formé majoritairement de carbones paraffiniques, viennent ensuite les carbones naphéniques puis les carbones aromatiques. Il y a aussi presque autant de cycles aromatiques que de cycles naphéniques dans la molécule moyenne représentant la fraction.....</p>	
4.4.3.- Méthode de RIAZI-DAUBERT	53
P % = 198,42 - 27,722 RI - 15,643 CH.....	53
RI = 1,04995 CH = 6,62	53
P % = 71,04	53
A % = 4,14.....	53
4.4.4. Détermination des paramètres structuraux par résonance magnétique nucléaire du proton et de carbone -13.	54
4.4.4.1.- Résultats obtenus à partir des spectres RMN 1H et 13C du pétrole brut.....	54
4.4.4.1.1.- RMN du proton :	54
4.4.4.1.2.- RMN du 13C :	55
4.4.4.1.3.- Paramètres structuraux :	56
4.4.4.2.- Résultats obtenus à partir des spectres RMN 1H et 13C de la fraction « gasoil ».....	58
4.4.4.2.1.- RMN du proton :	58
4.4.4.2.2.- RMN du 13C :	59
4.4.4.2.3.- Paramètres structuraux :	60
4.5.- ETUDE COMPARATIVE DE LA FRACTION « GASOIL » AVEC DES ECHANTILLONS DE GASOILS TROUVES DANS LE COMMERCE.....	61
4.5.1.- Etude comparative des paramètres physiques.....	62
4.5.2.- Etude comparative des caractéristiques thermiques.....	62
4.5.3.- Etude comparative des caractéristiques chimiques.....	63
CONCLUSION.....	66

<i>BIBLIOGRAPHIE.....</i>	<i>68</i>
<i>PARTIE EXPERIMENTALE.....</i>	<i>69</i>

Rapport-gratuit.com 
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

INTRODUCTION

L'histoire du pétrole remonte à des milliers d'années. Le pétrole fut longtemps utilisé, sous forme de bitume, pour le calfatage des bateaux, l'imperméabilisation des vêtements et l'allumage des torches. A la Renaissance, la distillation fut faite en vue d'obtenir des lubrifiants et des produits médicaux. Mais la véritable exploitation du pétrole brut ne commença pas avant le XIX^e siècle. En 1852, un physicien et géologue canadien, Abraham Gessner, déposa un brevet pour obtenir le pétrole lampant à partir de pétrole brut. Puis la production du pétrole brut, qui débuta en 1859 avec la découverte du Colonel Edwin L. Drake, conduisit au développement des moteurs à combustion interne et des carburants d'origine pétrolière ainsi qu'à l'avènement des véhicules automobiles à la fin du XIX^e siècle.

Au cours des années, grâce à de nombreuses recherches beaucoup d'améliorations et de perfectionnements ont été apportés non seulement aux carburants mais aussi aux différents types de moteurs qui les utilisent : moteurs à essence, diesel, à réaction.

Aujourd'hui le pétrole demeure indispensable : à la fois source d'énergie et de matières premières, il permet après raffinage d'obtenir plusieurs centaines de produits différents allant des carburants comme les essences ou le gasoil aux matières plastiques, engrais, etc.

Choisir le pétrole comme combustible, bien qu'il favorise la pollution environnementale, est toujours la préférence des dirigeants. Son remplacement implique une prédiction subtile et demande encore un peu plus de temps.

A Madagascar, pour les moteurs à combustion, on trouve sur le marché trois types d'essence : l'essence ordinaire, le super et depuis peu le super sans plomb et pour les moteurs du type diesel, le gasoil. Nous avons choisi le pétrole et sa fraction gasoil comme cadre de notre étude, vu la place qu'il occupe dans la vie économique du pays.

L'étude des produits pétroliers commercialisés à Madagascar a déjà fait l'objet de nombreux travaux surtout au sein de notre laboratoire. Pour notre part, nous nous proposons d'apporter des compléments d'information sur les caractéristiques physico-chimiques d'un échantillon de pétrole brut et de sa fraction « gasoil ».

Pour ce faire, nous allons procéder comme suit :

- au chapitre premier, nous abordons les généralités sur le pétrole brut et le gasoil.
- Au second chapitre nous définissons les paramètres physico-chimiques nécessaires à la caractérisation du pétrole brut et du gasoil.
- Dans le chapitre trois, nous développons les méthodes de caractérisation du pétrole brut et du gasoil.
- Enfin, nous donnons au chapitre quatre les résultats obtenus en étudiant un échantillon de pétrole brut et sa fraction gasoil ainsi que l'étude comparative de cette fraction avec des échantillons de gasoil disponibles sur le marché local.

CHAPITRE 1

GENERALITES SUR LE PETROLE BRUT ET LE GASOIL

1.1. LE PETROLE BRUT

1.1.1. Définition

Le pétrole brut est un liquide noir, bitumineux d'origine naturelle quelquefois à reflets verdâtres et généralement plus léger que l'eau. Il est plus ou moins fluide suivant son origine, son odeur est habituellement forte et caractéristique. On le trouve en grandes quantités sous

la surface de la terre; il est utilisé comme combustible et comme matière première pour l'industrie chimique.

Le pétrole et ses dérivés sont utilisés dans la production de médicaments, d'engrais, de produits alimentaires, de plastiques, de matériaux de construction, de peintures et de vêtements, ainsi que dans la production d'électricité. [1]

1.1.2. Origine et Composition du pétrole brut

1.1.2.1. Origine du pétrole brut

Le pétrole s'est formé sous la surface de la terre, par suite de la décomposition d'organismes marins. Les restes de minuscules organismes vivant dans la mer et, dans une moindre mesure, ceux des organismes terrestres qui sont entraînés vers la mer par les rivières et des plantes qui poussent sur le bord des océans, sont mélangés aux sables fins et aux sédiments qui se déposent sur le fond des bassins marins. Ces dépôts riches en matières organiques sont les roches sédimentaires, sources de la génération du pétrole brut. Le processus a commencé il y a des millions d'années avec le développement d'une vie abondante et il se poursuit encore aujourd'hui. Les sédiments s'alourdissent et tombent au fond de l'eau sous l'effet de leur propre poids. Au fur et à mesure que les dépôts supplémentaires s'empilent, la pression exercée sur ceux qui se trouvent en - dessous augmente plusieurs milliers de fois et la température s'accroît de plusieurs centaines de degrés. La boue et le sable durcissent pour former des schistes argileux et du grès, le carbone est précipité et les coquilles de squelettes durcissent et se transforment en calcaires; les restes des organismes morts sont ainsi transformés en pétrole brut et en gaz naturel. [2]

1.1.2.2. Composition chimique du pétrole brut

La composition chimique de tous les types de pétrole repose principalement sur les hydrocarbures, bien que certains composés azotés, soufrés et oxygénés soient habituellement présents. La teneur en soufre varie de 0,1 à 5 %. Le pétrole contient des éléments gazeux, liquides et solides. La consistance du pétrole va d'un liquide aussi léger que l'essence à un liquide si lourd que son écoulement est presque impossible. De faibles quantités de composants gazeux sont en général dissous dans le liquide; lorsque ces composants se trouvent en plus grande quantité, le dépôt de pétrole est associé à un dépôt de gaz naturel. La composition du pétrole brut varie avec les origines géographiques. Le pétrole est essentiellement constitué d'hydrocarbures paraffiniques, aromatiques et naphthéniques; viennent s'ajouter à cela des composés oxygénés, azotés, et soufrés en proportions variables. Enfin, le pétrole renferme également des traces de métaux, en particulier du vanadium. [3a]

1.1.2.2.1. Les hydrocarbures paraffiniques

Les paraffines sont des hydrocarbures saturés linéaires (paraffines normales) ou ramifiés (isoparaffines). Leur formule générale est C_nH_{2n+2} . Elles sont chimiquement inertes aux basses températures et, en général elles n'entrent en réaction, qu'à température élevée. L'isomérie commence à partir de C_4 et le nombre d'isomères possibles croît avec le nombre d'atomes de carbone. [4a]

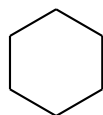
1.1.2.2.2. Les hydrocarbures cycliques saturés ou cyclanes ou naphènes

Ce sont des hydrocarbures saturés cycliques de formule générale C_nH_{2n} . On trouve ainsi le cyclopropane, le cyclobutane, le cyclopentane et le plus connu, le cyclohexane de formule C_6H_{12} . La condensation de deux noyaux quelconques donne un hydrocarbure complexe

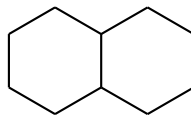
saturé et plus lourd tel que la décaline, obtenue par juxtaposition de deux cycles à six atomes de carbone. Dans les pétroles bruts, les cycles les plus fréquemment rencontrés sont ceux à cinq ou six atomes de carbone.

Dans les cyclanes à 4 ou 5 cycles, on trouve les hydrocarbures ayant conservé en partie, la structure de la matière vivante à l'origine de la formation du pétrole (stéranes, hopanes) : ce sont les marqueurs biologiques. **[4b]**

Exemple :



Cyclohexane

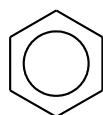


Décaline

1.1.2.2.3. Les hydrocarbures aromatiques

Ce sont des hydrocarbures cycliques non saturés. La non-saturation ne pourra se présenter que sous trois formes : simples, doubles ou triples, car dans ce noyau deux doubles liaisons consécutives sont impossibles.

Les hydrocarbures aromatiques se trouvent dans les pétroles bruts en proportions variables : les bruts de Bornéo et Sumatra ont une nature aromatique très prononcée. L'hydrocarbure type de cette famille est le benzène. [4c]



Benzène

1.1.2.2.4. Les hydrocarbures mixtes

Les hydrocarbures aliphatiques et les hydrocarbures aromatiques sont qualifiés de race pure. Les réactions de substitution permettent leur union pour donner naissance à une molécule bâtarde présentant par hérédité des caractères communs aux deux races. Des cycles peuvent se substituer sur les chaînes paraffiniques ou inversement. Les propriétés de la molécule mixte seront fonction de l'importance relative des noyaux et des chaînes dans la structure.

On imagine aisément que ce petit jeu de combinaisons par substitution permet de construire une infinité de molécules mixtes plus ou moins complexes. Ces types des molécules sont très abondants dans les pétroles bruts et l'on peut même dire que ce sont elles qui constituent pratiquement les fractions lourdes : gasoil, fuel-oil et coupes lubrifiantes. Elles assurent la continuité des propriétés entre les cycles et les chaînes.

1.1.2.2.5. Composés soufrés

Les pétroles bruts contiennent des hydrocarbures soufrés. La teneur en soufre total d'un pétrole brut varie entre 0,05 % à 5 % en poids, rapport qui est en accord avec la teneur en soufre des débris organiques qui sont à l'origine des pétroles bruts. On reconnaît en générale quatre grandes classes [4d] :

1.1.2.2.5.1. Composés acides et malodorants

Le premier de la série est l'hydrogène sulfuré H_2S , puis viennent les mercaptans de formule générale $R-SH$. On peut citer à titre d'exemple :

Méthylmercaptan : CH_3-S-H

Phénylmercaptan : C_6H_5-S-H

1.1.2.2.5.2. Les sulfures, disulfures et polysulfures :

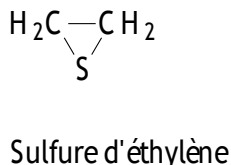
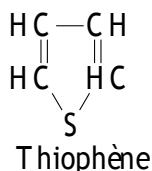
Ils sont neutres, sans odeur, mais, instables à chaud, il se décomposent pour donner les composés du premier groupe. On distingue :

Les sulfures : $R-S-R$

Les disulfures : $R-S-S-R$

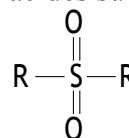
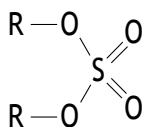
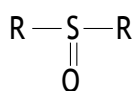
1.1.2.2.5.3. Les sulfures cycliques :

Ces composés sont neutres, mais stables à chaud à l'inverse des précédents. On peut citer :



1.1.2.2.5.4. Les composés sulfurés oxygénés :

On a trouvé des traces de composés oxygénés dans le pétrole brut. Parmi ces composés, on peut citer : les sulfoxydes, les alkylsulfates, les sulfones et les acides sulfoniques.



1.1.2.2.6. Les composés azotés :

Dans les pétroles, l'azote se trouve préférentiellement dans les fractions de point d'ébullition supérieur à 250°C et est particulièrement concentré dans les résines et les asphaltènes. [4e]

Les pétroles bruts renferment des hydrocarbures azotés sous formes basiques tels que la quinoléine, l'isoquinoléine, la pyridine, et sous formes neutres comme le pyrrole, l'indole, le carbazole,

1.1.2.2.7. Les composés oxygénés :

Les bruts contiennent généralement moins d'oxygène que de soufre. Bien que peu d'abondants, l'oxygène peut jouer un rôle non négligeable, en particulier, il est responsable de l'acidité des pétroles. On trouve l'oxygène sous forme de phénols, furane et benzofurane, d'acides carboxyliques et d'esters.

1.2. RAFFINAGE DU PETROLE BRUT

Le pétrole n'est pratiquement jamais utilisé en l'état. Il faut le transformer en des produits de caractéristiques bien définis. Cette transformation s'appelle raffinage.

Le raffinage a pour fonction de transformer des pétroles bruts d'origines diverses en un ensemble de produits pétroliers répondant à des spécifications précises, dans des proportions correspondant aussi bien que possible à la demande du marché. [4f]

A titre d'information, nous donnons à la figure (1.1) le schéma de la raffinerie de Toamasina.

RAFFINERIE DE TOAMASINA

SCHEMA DE RAFFINAGE

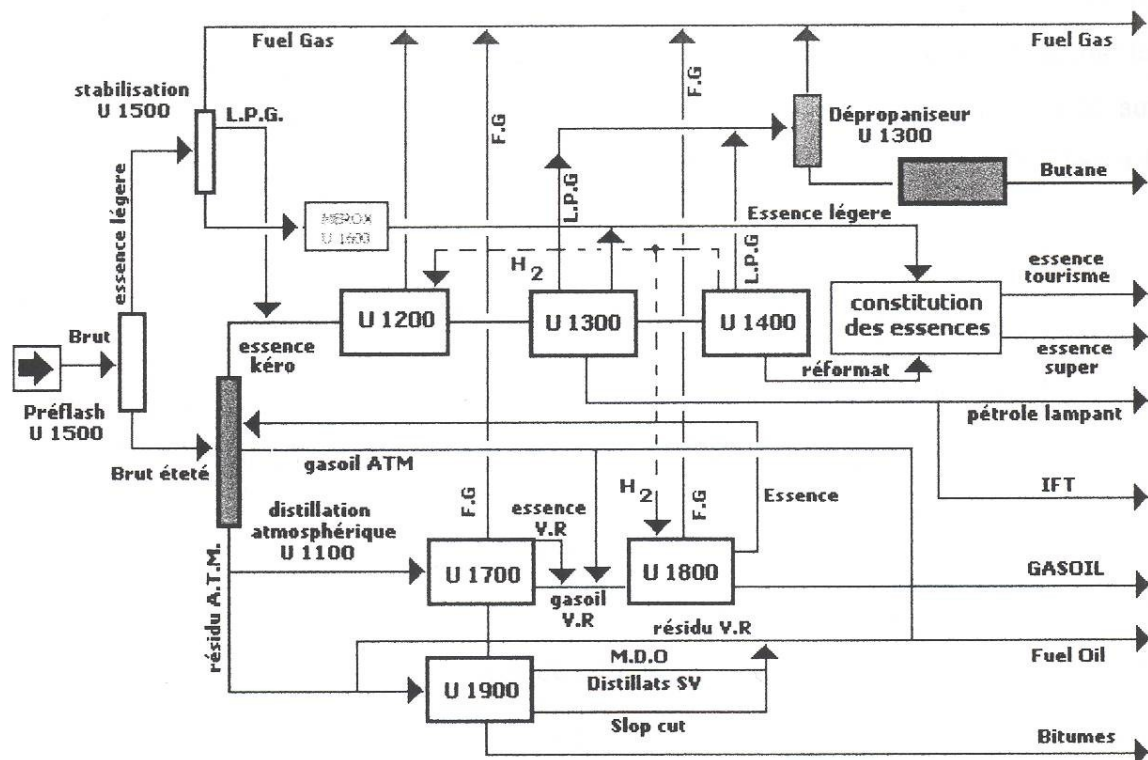


Figure 1.1.- Schéma de la raffinerie de Toamasina.

U 1500 : Préflash ou prédistillation : son rôle est d'enlever les produits légers, gaz et essence, contenus dans le Pétrole brut.

U 1600 : Mérox : cette unité a pour but de débarrasser du préflash des composants sulfureux.

U 1100 : Distillation atmosphérique: cette unité permet d'obtenir à partir du brut étêté du préflash, les constituants suivants: essence totale sulfurée, gasoil, fuel oil en résidu atmosphérique.

U1200 : Hydrotraitement: cette unité traite l'essence totale venant de la distillation atmosphérique pour la débarrasser des composés sulfurés.

U 1300 : Fractionnement: son rôle est de fractionner l'essence totale en ses constituants: essence légère, naphta, kérosène. Le kérosène peut être suivant la coupe du white spirit, du pétrole lampant ou du jet.

U 1400 : Reforming catalytique: cette unité permet de transformer les fractions d'essence lourde en carburant à haut indice d'octane par modification de leur structure chimique sur un catalyseur à base de platine. HPtCl_6

U 1700 : Viscoréduction : son rôle est de transformer par craquage thermique le résidu de la distillation atmosphérique en produits légers: essence, gasoil.

U 1800 : Hydrosulfuration du gasoil: son rôle est d'enlever les impuretés comme le soufre et les oléfines contenues dans le gasoil de la distillation atmosphérique.

U 1900 : Bitumes: elle permet d'obtenir du bitume par distillation sous vide du résidu

1.3. LE GASOIL:

1.3.1. Définition :

Le gasoil est la fraction du pétrole brut qui est distillée entre 190°C et 360°C. On peut subdiviser cet intervalle en deux parties: entre 190°C et 300°C on obtient le gasoil léger; le gasoil lourd qui constitue le reste du distillat s'obtient à une température supérieure à 300°C.

Le gasoil est aussi un combustible formé principalement d'hydrocarbures appartenant aux classes des aliphatiques, des cycles saturés, des aromatiques et des composés renfermant des éléments autres que le carbone et l'hydrogène comme le soufre, l'oxygène,.. [5]

Le gasoil est destiné à alimenter les moteurs diesel équipant les voitures routières jusqu'aux poids lourds et des véhicules non routières comme les bateaux, navires et tracteurs agricoles.

A Madagascar le gasoil est essentiellement fourni par la raffinerie de Toamasina dont le schéma de fabrication est donné par la Figure 1.1 précédente.

CHAPITRE 2.

RAPPELS DES CARACTERISTIQUES PHYSICO- CHIMIQUES DU PETROLE BRUT ET DU GASOIL

Tous les dérivés liquides du pétrole brut sont des mélanges très complexes contenant plusieurs dizaines d'hydrocarbures associés à des petites combinaisons soufrées, oxygénées ou azotées. Le but de ce chapitre est de proposer un ensemble de paramètres physico-chimiques permettant de caractériser le pétrole brut ou ses dérivés comme le gasoil.

2.1. CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DU PETROLE BRUT ET DU GASOIL

Parmi les caractéristiques physiques du pétrole brut et du gasoil, on peut citer, la densité relative, la densité API, l'indice de réfraction, la masse moléculaire moyenne et la distillation ASTM.

2.1.1. Densité relative :

La densité relative d'un liquide est définie par le quotient du poids d'un certain volume d'échantillon à une température t au poids du même volume d'eau à une température standard.

Le choix de l'état standard de 4° C permet l'identification des chiffres qui mesurent la densité et la masse volumique. On prend $t = 20^\circ \text{C}$ pour obtenir la densité légale.

La température $t = 4^\circ \text{C}$ a été choisie pour l'eau car à cette température, la masse volumique de l'eau est maximale et égale à $999.973 \text{ kg.m}^{-3}$.

La densité relative est alors définie par la relation:

$$d_4^{20} = \frac{\text{poids d'un volume de produit à } 20^\circ \text{C}}{\text{poids du même volume d'eau à } 4^\circ \text{C}}$$

2.1.2. Densité A.P.I

La densité s'exprime également en degrés A.P.I (American Petroleum Institute) définis par

la formule suivante : $^{\circ}\text{A.P.I} = \frac{141,5}{\text{Sp.gr}_{60/60\text{F}}} - 131,5$

où Sp.gr (60/60) est la densité standard mesurée à 60° F.

Dans les pays anglo-saxons, la mesure de la densité ou « specific gravity » par l'utilisation d'un hydromètre est prévue par des normes différentes de celles de l'utilisation d'un pycnomètre. Il faut souligner l'inversion des mots « specific gravity » et « density » qui signifient respectivement densité et masse volumique.

2.1.3. Indice de réfraction :

L'indice de réfraction est utile pour caractériser une coupe pétrolière.

L'onde électromagnétique ne se transmet pas dans l'espace de façon instantanée. Elle se propage avec une vitesse qui est appelée célérité des ondes électromagnétiques que l'on désigne dans le vide par C. La valeur la plus précise mesurée actuellement est:

$$C = 299.793 \pm 1 \text{ km.s}^{-1}$$

La théorie électromagnétique établit que:

où ϵ_0 et μ_0 sont la permittivité électrique et la perméabilité magnétique du vide.

$$C = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}}$$

Dans un milieu matériel où ϵ_r et μ_r sont respectivement la permittivité électrique et la

$$v = \frac{C}{\sqrt{\epsilon_r \mu_r}}$$

perméabilité magnétique relatives, la vitesse est:

On a toujours $v < C$

ϵ_r et μ_r ne sont pas constants pour un milieu. Ils dépendent de la fréquence de l'onde. Dans le vide la célérité des ondes électromagnétiques ne dépend pas de leur fréquence. Il n'en est pas de même dans les milieux matériels.

Dans les milieux matériels, on emploie très souvent le rapport:

où n est l'indice de réfraction du milieu par rapport au vide, ou indice de réfraction

$$n = \frac{C}{v}$$

absolu. [5]

Dans un milieu matériel, la vitesse v, et par suite l'indice de réfraction d'une onde électromagnétique dépendent de sa fréquence et de sa couleur. C'est le phénomène de dispersion de réfraction.

Les mesures d'indice de réfraction sont généralement faites par la raie D du sodium à 20 °C et parmi les différents appareils de mesure, le plus simple est le réfractomètre d'Abbe, qui est basé sur l'angle limite de réfraction.

L'indice de réfraction varie de l'ordre de 1,35 à 1,60 pour les hydrocarbures; celui des hydrocarbures aromatiques est supérieur à celui des naphténiques, lui-même supérieur à celui des paraffiniques.

2.1.4 Masse molaire moyenne :

Les diverses techniques qui servent à mesurer les masses molaires fournissent différents types de valeurs moyennes pour les systèmes non uniformes. Rappelons qu'un système est uniforme lorsqu'il a une masse molaire unique et bien définie comme une protéine pure par exemple. Dans l'étude des produits pétroliers, on utilise la masse molaire moyenne par nombre désignée par \overline{M}_n . La masse molaire moyenne par nombre est la valeur obtenue en pondérant chaque masse molaire par le nombre de molécules de cette masse présente dans l'échantillon :

$$\overline{M}_n = \frac{1}{N} \sum_i N_i M_i$$

M_i : masse molaire du constituant i

N_i : Nombre de molécules de masse molaire M_i

N : nombre total de molécules dans l'échantillon [6]

2.1.5. Distillation ASTM

La distillation est un procédé de séparation. Le principe est simple : la phase liquide sous l'action de la chaleur passe à l'état de vapeur. Les vapeurs obtenues sont condensées par refroidissement et le liquide ainsi recueilli est le distillat. [7]

Le pétrole brut commence à se vaporiser à une température inférieure à celle de l'ébullition de l'eau. Les hydrocarbures ayant les poids moléculaires les plus bas se vaporisent aux températures les plus basses, alors que des températures plus élevées sont nécessaires pour distiller les molécules plus importantes.

Le point initial de distillation noté PI est la température d'apparition de la première goutte de condensat. Ensuite la température est relevée régulièrement lorsque 5, 10, 20 ... 90 et 95 % du produit sont distillés et recueillis. A la fin de la distillation, le point final PF de distillation correspond à la température maximale où la dernière goutte du liquide se vaporise.

En désignant par :

- d % le pourcentage de distillat obtenu au point PF,

- r % le pourcentage de la quantité du liquide résiduel , après refroidissement du ballon ;

- p % le pourcentage de la perte

on peut dresser le bilan volumétrique : $d + r + p = 100$.

Finalement ces résultats sont reportés sur un diagramme ayant comme coordonnées le pourcentage distillé et la température. Les pertes sont placées au début, de sorte que toutes les abscisses de pourcentage distillé doivent être majorées de la valeur p de la perte. On retrouve après le point final, la valeur du résidu r. Tous les points obtenus sont ensuite réunis par une courbe que l'on appelle courbe de distillation A.S.T.M. du produit.

2.2. CARACTERISTIQUES CHIMIQUES DU PETROLE BRUT ET DU GASOIL

Parmi les caractéristiques chimiques du pétrole brut et du gasoil, on peut citer le pouvoir calorifique, le point d'aniline, le carbone de Conradson et l'indice de cétane.

2.2.1. Pouvoir calorifique :

Le pouvoir calorifique massique ou volumique d'un carburant est la quantité d'énergie libérée par unité de masse ou de volume de carburant lors de la réaction chimique de

combustion complète conduisant à la formation de gaz carbonique (CO₂) et de l'eau (H₂O). Le carburant est pris à l'état liquide et à une température de référence, généralement à 25 °C.

L'air et les produits de combustion sont considérés à cette même température. [4g]

On fait la distinction entre le pouvoir calorifique supérieur (PCS) et le pouvoir calorifique inférieur (PCI), selon que l'eau obtenue par combustion se trouve à l'état liquide ou à l'état gazeux. Dans la pratique, on utilise le PCI car dans les produits de combustion rejetés par les moteurs et les brûleurs, l'eau se trouve sous forme de vapeur.

Le pouvoir calorifique massique se mesure généralement par calorimétrie. Cette technique fournit le PCS massique (PCS_m). Pour déterminer le PCI massique (PCI_m), il faut connaître, en outre, la teneur massique en hydrogène W_H du carburant exprimée en pourcentage. La masse d'eau M fournie lors de la combustion d'un kilogramme de carburant est :

$$M = \frac{W_H}{100} \times \frac{M_{H_2O}}{2}$$

M_{H₂O} masse molaire de l'eau (0,018 kg.mol⁻¹)

En prenant en compte l'enthalpie massique de vaporisation de l'eau à 25° C (Δ H_v)= 2 443 kJ/kg), on obtient :

$$PCI_m = PCS_m - 220 W_H$$

où PCI_m et PCS_m sont exprimés en kJ/kg

La connaissance de la masse volumique ρ du carburant permet de calculer le PCI volumique (PCI_v):

$$PCI_v = \rho PCI_m$$

2.2.2. Point d'aniline :

Des volumes égaux d'aniline et de produit à examiner sont placés dans un tube et mélangés mécaniquement. Le mélange est généralement chauffé jusqu'à ce que les deux phases se résolvent en une seule puis refroidi à vitesse définie. Le point d'aniline est la température à laquelle apparaît un trouble net. Le point d'aniline est donc la température la plus basse à laquelle des volumes égaux d'aniline et du produit considéré sont complètement miscibles, la rupture de miscibilité se manifestant par l'apparition d'un trouble. [8]

2.2.3. Carbone de Conradson :

Lorsque le produit pétrolier est porté à une température élevée en atmosphère confinée, les constituants légers se volatilisent alors que les constituants lourds se cokéfient en un déchet charbonneux appelé résidu Conradson. [9]

Le carbone Conradson d'un gasoil détermine donc la qualité de combustion, principalement dans les brûleurs à pulvérisation par coupelle rotative. Dans cet essai, le combustible est chauffé jusqu'à la décomposition à l'abri de l'air. On peut repérer également la tendance du gasoil à se cokéfier sur les injecteurs en mesurant l'indice de Conradson.

2.2.4. Indice de cétane :

Dans le moteur diesel, il est nécessaire que le gasoil présente une structure chimique favorable à l'auto - inflammation. Cette qualité s'exprime par l'indice de cétane IC. Un gasoil présente un indice de cétane x , s'il se comporte comme un mélange binaire de x % (en volume) de n- cétane ou hexadécane de formule $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{CH}_3$, affecté d'une valeur de l'indice de cétane 100 et de $(100 - x)$ % d' α - méthyl-naphtalène.

Dans la pratique, on prend comme référence de base l'heptaméthylnonane (HMN, isomère ramifié du n-cétane. Le HMN présente un indice de cétane de 15. Dans un système binaire n - cétane – HMN, contenant en volume, Y % de n- cétane, l'indice de cétane se définit par :

$$\text{IC} = Y + 0,15 (100 - Y)$$

On peut utiliser une autre méthode pour déterminer l'indice de cétane. On détermine d'abord l'indice de Diesel ID défini par la relation suivante :

$$\text{Indice de diesel (ID)} = \frac{\text{Densité}(\text{° A.P.I.}) * \text{PA}(\text{° F})}{100}$$

où PA = point d'aniline.

La figure 2.1. permet d'établir la correspondance approximative entre la valeur de l'indice de cétane et celle de l'indice de Diesel.

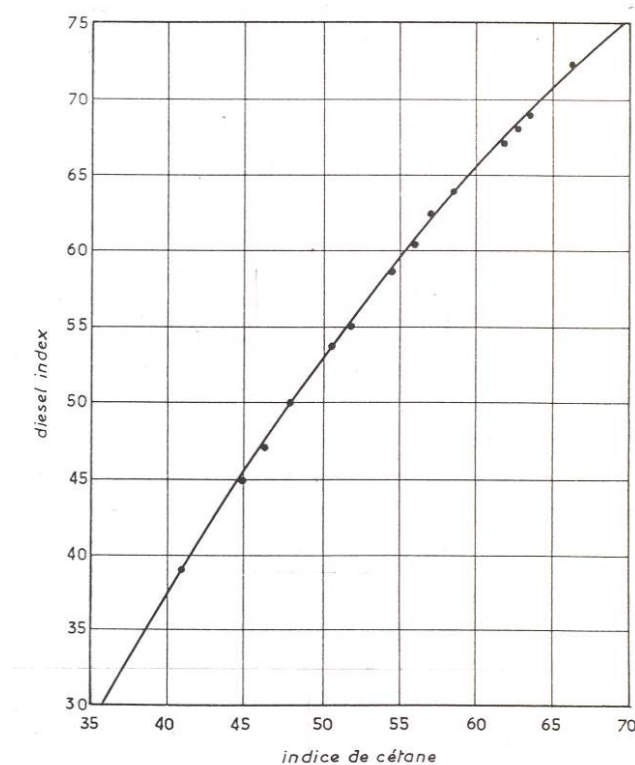


Figure 2.1. : Courbe donnant la correspondance entre l'indice de cétane et l'indice de Diesel

L'indice de cétane IC peut aussi être estimé à l'aide des relations utilisant le point d'aniline PA et l'indice de Diesel ID selon :

$$\text{IC} = \text{PA} - 15,5 \quad (\text{PA en } ^\circ\text{C})$$

$$\text{IC} = 0,72 \times (\text{ID}) + 10$$

2.3. CARACTERISTIQUES THERMIQUES DU PETROLE BRUT ET DU GASOIL

Les caractéristiques thermiques du pétrole brut et du gasoil peuvent être déterminées à haute ou à basse température.

2.3.1. Phénomènes thermiques à haute température :

Parmi les phénomènes thermiques à haute température, nous pouvons citer la tension de vapeur, le point d'éclair et le point d'auto-inflammation.

2.3.1.1. Tension de vapeur :

La tension de vapeur est la pression exercée lorsqu'un liquide est en équilibre avec sa vapeur. Les molécules d'un corps pur à l'état liquide sont animées d'un mouvement incessant.

Lorsqu'elles se trouvent au voisinage de la surface, il est possible qu'elles s'échappent et passent à l'état gazeux. Ce phénomène atteint un état d'équilibre lorsque la phase gazeuse proche du liquide est saturée : elle est susceptible de redonner du liquide au moindre changement des conditions opératoires. Cette saturation est étroitement liée à la température.

La pression exercée par cette phase gazeuse saturée à une température donnée s'appelle la « tension de vapeur π » qui varie en fonction de la température. [3b]

Elle exprime la tendance des molécules à s'échapper. Plus la tension de vapeur d'un composé sera forte, plus il sera volatil. Pour un produit pétrolier, on distingue la tension de vapeur Reid et la tension de vapeur vraie.

La tension de vapeur Reid est la valeur absolue de la pression de vapeur obtenue à 37,8 °C (100 °F) à partir d'un échantillon liquide disposé dans une enceinte étanche (bombe Reid).

La tension de vapeur vraie des hydrocarbures représente la pression de vapeur qui règne au-dessus d'un liquide saturé, en équilibre avec la phase vapeur qui le surmonte. La mesure de la tension de vapeur des coupes pétrolières permet d'estimer la teneur en hydrocarbures légers de celles-ci.

2.3.1.2. Point d'éclair :

Le point d'éclair d'un produit pétrolier liquide est la température à laquelle il faut le porter pour que les vapeurs émises brûlent spontanément en présence d'une flamme.

Il caractérise la teneur en produits volatils et permet de connaître jusqu'à quelle température un produit pourra être chauffé sans danger. [3c]

Le point d'éclair PE dépend du point initial PI de distillation et peut être estimé, pour les produits lourds à partir du gasoil selon la formule suivante :

$$PE = PI - 100 \text{ (}^\circ\text{C)}$$

2.3.1.3. Point d'auto-inflammation :

Le point d'auto-inflammation [10] est défini comme la température à laquelle la coupe pétrolière, en présence d'air et en l'absence de toute ignition (état des corps en combustion) provoquée, est susceptible de s'enflammer spontanément.

L'accroissement de la pression peut abaisser la température d'auto-inflammation. Ce phénomène est intéressant dans le fonctionnement des moteurs diesel.

2.3.2. Phénomène thermique à basse température :

Parmi les phénomènes thermique à basse température, nous pouvons citer le point de trouble, le point d'écoulement et la température limite de filtrabilité.

2.3.2.1. Point de trouble :

Le point de trouble [4h] est la température à laquelle les cristaux de paraffine, normalement dissous dans la solution constituée par l'ensemble des autres composants, commencent à apparaître et à affecter la limpidité du produit. Le point de trouble est déterminé visuellement. Il peut être déterminé de façon plus précise par des techniques de calorimétrie différentielle puisque la formation des cristaux est un phénomène endothermique.

2.3.2.2. Point d'écoulement :

Si après solidification prolongée du produit, on le réchauffe, la température à laquelle il redevient fluide s'appelle point d'écoulement. [11]

2.3.2.3. Température limite de filtrabilité :

C'est la température minimale pour laquelle un volume déterminé de gasoil traverse en un temps limité, un appareil de filtration bien définie. C'est donc la température en - dessous de laquelle la suspension ne s'écoule plus à travers un filtre normalisé. [4i]

La température limite de filtrabilité est généralement comprise entre le point de trouble et le point d'écoulement.

CHAPITRE 3

METHODES DE CARACTERISATION DU PETROLE BRUT ET DES PRODUITS PETROLIERS

Si la distillation et les analyses élémentaires sur coupes fournissent déjà une bonne évaluation des qualités d'un pétrole brut, elles sont néanmoins insuffisantes. En effet, de très nombreux usages du pétrole réclament une analyse moléculaire détaillée et ce, pour toutes les fractions issues de la distillation. En effet, certains pétroles seront essentiellement valorisables par leurs fractions légères utilisées comme carburant, d'autres seront intéressants car ils fourniront des huiles lubrifiantes de qualité, d'autres parce qu'ils constituent d'excellentes bases pour la formulation de bitumes routiers.

De plus, l'industrie de raffinage a une absolue nécessité des analyses moléculaires afin d'interpréter les processus chimiques mis en jeu et d'apprécier l'efficacité des traitements qu'ils soient thermiques ou catalytiques. Dans ce chapitre seront donc présentées les méthodes d'analyses dans la caractérisation des produits pétroliers.

On peut classer ces méthodes en trois catégories :

- la méthode dite « des abaques » utilisant des courbes et abaques pour obtenir les caractéristiques du produit étudié ;
- les méthodes prédictives utilisant des relations empiriques pour obtenir ces caractéristiques ;
- les méthodes spectrales comme la RMN, cette dernière étant la mieux appropriée car les hydrocarbures qui constituent la majeure partie des produits pétroliers sont essentiellement à base d'atomes de carbone et d'hydrogène.

3.1. METHODES DES ABAQUES

On peut utiliser la méthode des abaques pour déterminer le poids moléculaire et le facteur de caractérisation de Watson K_{UOP} du produit pétrolier.

3.1.1. Poids moléculaire:

Dans cette méthode, la masse moléculaire d'un produit pétrolier est déterminée à partir des courbes iso-propriétés ci-après (Figure 3.1). On porte en abscisse la température d'ébullition et en ordonnée la « specific gravity » (60/60°F). Connaissant la densité et la température moyenne d'ébullition T_b du produit, on peut utiliser la Figure 3.1. pour déterminer la valeur de la masse moléculaire M de ce produit.

3.1.2. Facteur de caractérisation:

Le facteur de caractérisation K_{UOP} peut être déterminé selon deux méthodes différentes.

Première méthode:

Elle consiste à utiliser les courbes iso-propriétés (Figure 3.1.). Le tracé de ces courbes iso-propriétés implique la notion de continuité entre les hydrocarbures purs, continuité qui est assurée précisément par les fractions pétrolières, mélanges d'hydrocarbures. Connaissant la densité d , la température d'ébullition T_b , la masse moléculaire M d'une fraction, par simple lecture sur la courbe, nous pouvons obtenir le facteur de caractérisation K_{UOP} de cette fraction.

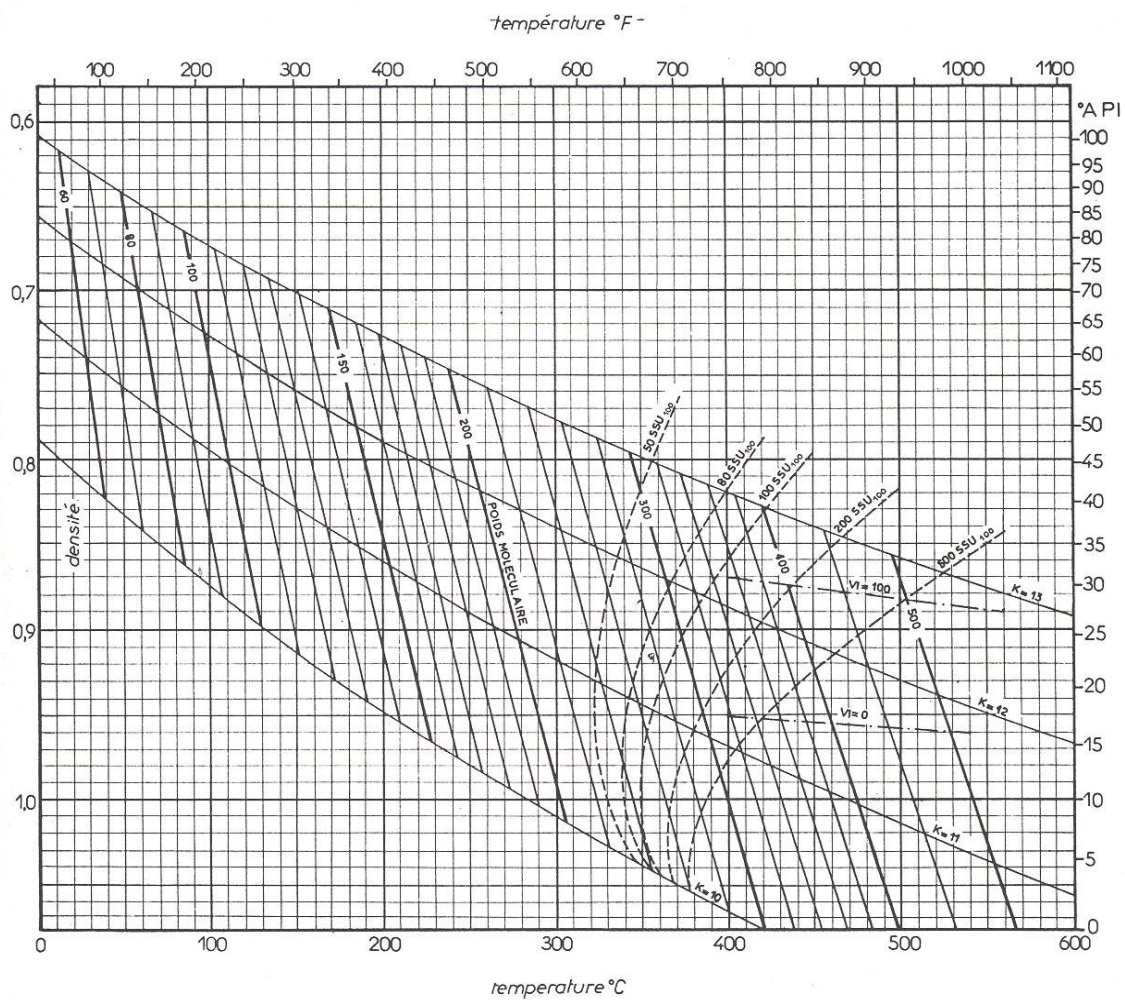


Figure 3.1: Courbes iso-propriétés du facteur de caractérisation [3d]

Deuxième méthode :

Elle repose sur les constatations que les densités des hydrocarbures sont liées aux rapport H/C, donc à leur caractère chimique et que leur point d'ébullition est lié aux nombres d'atomes de carbone. Nelson, Watson et Murphy de la société U.O.P (Universal Oil Products) ont alors cherché à établir une relation mathématique simple entre la « specific gravity » et la température pour obtenir des courbes se superposant au mieux sur celles des différentes familles et ont proposé la formule suivante qui définit le facteur de caractérisation K_{UOP} pour trouver un moyen de classer les hydrocarbures en familles chimiques.

$$K_{UOP} = \frac{\sqrt[3]{T(^{\circ}R)}}{Sp.gr\ 60^{\circ}/60^{\circ}F}$$

T en $^{\circ}R$ (degrés Rankine) avec $^{\circ}R = 1,8 \times ^{\circ}C + 491,7$

S = densité standard $d_{15,6}^{15,6}$ ou $Sp.gr_{60^{\circ}F}^{60^{\circ}F}$

Les valeurs du K_{UOP} des hydrocarbures de différentes familles chimiques sont les suivantes :

- $K_{UOP} = 13$: paraffiniques normaux ou iso ;
- $K_{UOP} = 12$: hydrocarbures mixtes où le cycle et la chaîne sont équivalents ;
- $K_{UOP} = 11$: naphténiques purs ou aromatiques légèrement substitués ;
- $K_{UOP} = 10$: aromatiques purs.

On peut conclure qu'une valeur de K_{UOP} permet de définir une famille d'hydrocarbures.

3.2. METHODES PREDICTIVES

Plusieurs méthodes sont utilisées pour prédire les propriétés chimiques du pétrole brut et de ses fractions comme le gasoil, à savoir : le Refractivity Intercept RI, le facteur de caractérisation I de Huang, la méthode de Tadema (ou méthode n.d.M), la méthode n.d.PA et la méthode de Riazi-Daubert.

3.2.1. Refractivity Intercept :

Les paraffines, les naphténes et les aromatiques sont les constituants majeurs des fractions pétrolières. Les concentrations de ces constituants dépendent de l'origine et de la localisation du pétrole et varient donc dans les différentes fractions pétrolières.

Le « Refractivity Intercept » RI est un paramètre utilisé pour séparer ces différents groupes d'hydrocarbures.

Il est défini par Kurtz et Ward [12] selon la relation :

$$RI = n - \frac{d}{2}$$

où

n : indice de réfraction de la fraction pétrolière

d : densité de la fraction pétrolière.

3.2.2. Facteur de caractérisation de Huang :

Le facteur de caractérisation I proposé par Huang [12] qui est seulement fonction de l'indice de réfraction n , est aussi un facteur utile dans les calculs pour la prédiction de la composition des fractions pétrolières .

Il est donné par la relation suivante :

$$I = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$$

3.2.3. Méthode de TADEMA ou méthode n.d.M.:

La méthode n.d.M. est utilisée pour établir les corrélations entre l'indice de réfraction (n), la densité (d) et la masse moléculaire (M) de la fraction pétrolière et les pourcentages en carbones paraffiniques, en carbones naphthéniques et en carbones aromatiques (% C_P , % C_N , % C_A).

Cette méthode permet de calculer directement les pourcentages en carbones paraffiniques, en carbones naphthéniques et en carbones aromatiques (% C_P , % C_N , et % C_A) et les nombres de cycles aromatiques R_A ou naphthéniques R_N contenus dans les fractions. [13]

Le Tableau 3.1.suivant nous donne les différentes équations utilisées pour cette méthode :

n ET d MESURES A 20° C		n ET d MESURES A 70° C	
$V = 2,51 (n - 1,4750) - (d - 0,8510)$		$V = 2,42 (n - 1,4600) - (d - 0,8280)$	
$W = (d - 0,8510) - 1,11 (n - 1,4750)$		$W = (d - 0,8280) - 1,11 (n - 1,4600)$	
$V > 0$	$V > 0$	$\% C_A = 410 V + \frac{3\ 660}{M}$ $R_A = 0,41 + 0,055 MV$	
$V < 0$	$V < 0$		
0	$W > 0$		

W < 0		W < 0	

Tableau 3.1.- : METHODE n.d.M

3.2.4. Méthode n.d.PA :

La méthode n.d.PA est aussi une méthode pour déterminer la composition chimique des fractions pétrolières.

Comme son nom l'indique, cette méthode nécessite la connaissance de l'indice de réfraction (n), de la densité, (d) et du point d'aniline (PA). Elle permet de calculer directement par des formules, les pourcentages en carbones paraffiniques (% C_P), en carbones naphténiqes (% C_N) et en carbones aromatiques (% C_A) des diverses molécules complexes de la fraction pétrolière ainsi que le nombre de cycles aromatiques (R_A). Les formules proposées à partir des valeurs de n et d mesurées à 20° C sont les suivantes:

$$\begin{aligned}\% C_A &= 1039,4 \, n - 470,4 \, d - 0,315 \, PA - 1094,3 \\ \% C_N &= -1573,3 \, n + 840,15 \, d - 0,4619 \, PA + 1662,2 \\ \% C_P &= 100 - (\% C_A + \% C_N)\end{aligned}$$

3.2.6. Méthode de Riazi - Daubert :

La méthode de Riazi et Daubert [14] pour prédire la composition en paraffines, en naphténes et en aromatiques des fractions pétrolières, est basée sur la composition des mélanges d'hydrocarbures bien définis. Cette méthode nécessite la connaissance de la viscosité, du « Refractivity Intercept », donc de la densité standard sp.gr et de l'indice de réfraction. Mais dans certains cas où la viscosité est inconnue, surtout pour les fractions légères, d'autres paramètres sont alors nécessaires pour établir des corrélations. Ces auteurs ont proposé pour les fractions légères (M ≈ 200) les formules suivantes :

$$\begin{aligned}P \% &= 257 - 287,7 \, S + 2,876 \, CH \\ N \% &= 52,641 - 0,7494 \, (P \%) - 2,1811 \, m \\ A \% &= 100 - (P \% + N \%)\end{aligned}$$

ou

$$\begin{aligned}P \% &= 373,87 - 408,29 \, S + 1,4772 \, m \\ N \% &= -150,27 + 210,15 \, S - 2,388 \, m \\ A \% &= 100 - (P \% + N \%)\end{aligned}$$

avec $m = M(n - 1,4750)$

CH = rapport carbone sur hydrogène en poids.

M = masse moléculaire

n = indice de réfraction

La valeur de CH est donnée par la formule suivante:

$$CH = 17,220 \exp (8.25 \cdot 10^{-3} T_b + 16,94 S - 6,94 \cdot 10^{-3} T_b S) T_b^{-2,725} S^{-6,798}$$

Avec:

S = la densité standard ou sp. gr (60/60°F)

T_b = la température d'ébullition

3.3. METHODE SPECTRALE : SPECTROSCOPIE DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DU PROTON ET DU CARBONE-13

La Résonance Magnétique Nucléaire en milieu liquide ou RMN liquide est une technique utilisée pour l'analyse des structures de nombreuses molécules. Elle sert principalement à la détermination structurale des composés organiques. Les principaux noyaux étudiés sont le proton ¹H, le ¹³C, et le phosphore ³¹P.

La méthode repose sur le magnétisme nucléaire. Les noyaux de certains atomes (¹H, ¹³C, etc.) possèdent un moment magnétique nucléaire, c'est - à - dire qu'ils se comportent comme des aimants microscopiques caractérisés par une grandeur quantique.

3.3.1. Le noyau atomique :

Le noyau est un constituant de l'atome. Il est constitué par des neutrons et des protons. [15]

La physique atomique nous enseigne que certains noyaux possèdent un moment cinétique de spin P et également un moment magnétique $\vec{\mu}$. En mécanique quantique, on décrit un système atomique au moyen de fonctions d'ondes, qui provient de la solution de l'équation de Schrödinger. Pour un proton, le noyau a nombre quantique de spin I (qui peut être entière ou demi entière), et dans le cas où m ne peut prendre que les deux valeurs - 1/2 et + 1/2. En effet, les fonctions d'ondes propres correspondant à ces valeurs sont: α pour m = + 1/2 ; β pour m = -1/2 .

m correspond au nombre quantique magnétique qui caractérise l'état stationnaire du noyau. Celui-ci est relié aux nombres de spin I du noyau.

Le nombre total possible des états stationnaires ou propres du noyau est donc égal à: 2I + 1. Par conséquent le proton ne peut exister par rapport à son moment de spin que dans deux états stationnaires. Hors champ magnétique les états α et β ont la même énergie, on dit qu'ils sont dégénérés.

. Propriétés magnétiques dues au spin

L'existence du spin, donc du mouvement de rotation, confère à la particule (électron ou noyau) des propriétés magnétiques dont rendent compte deux valeurs :

■ Le nombres magnétiques m,

■ Le vecteur moment magnétique $\vec{\mu}$ porté par l'axe de rotation et donc colinéaire au vecteur moment angulaire \vec{A} . [16a]

Ces valeurs peuvent être reliées au nombre quantique de spin symbolisé par I et au moment angulaire.

Le moment magnétique est donné par la relation :

$$\vec{\mu} = \gamma \cdot \vec{A}$$

ou γ est une constante caractéristique du noyau d'un atome donné et nommée *rapport gyromagnétique*.

3.3.2. Le phénomène de résonance magnétique :

La présence du champ magnétique \vec{H}_0 implique plusieurs niveaux énergétiques (2 si les valeurs de spin sont $\pm 1/2$). Pour cela, il doit être possible d'induire l'absorption d'un quantum d'énergie, qui fasse passer la particule d'un état fondamental, à un état excité, c'est-à-dire dans le cas le plus habituel de l'état E_β à l'état E_α . Le quantum d'énergie correspond à :

$$\Delta E = E_\alpha - E_\beta = h\nu_0 = \gamma h / 2\pi \|\vec{H}_0\|$$

Il est simple de tirer la fréquence $\nu_0 = \gamma h / 2\pi \|\vec{H}_0\|$.

Si l'on soumet donc au champ magnétique d'une radiation monochromatique sinusoïdale de fréquence ν_0 , le système dans lequel les deux états énergétiques E_α et E_β ont été séparés grâce à un champ magnétique uniforme \vec{H}_0 , on peut observer l'absorption d'un quantum d'énergie par la particule. On dit que celle-ci a subi une « résonance magnétique ». L'absorption de la radiation électromagnétique provient du fait que le mouvement de précession du vecteur moment magnétique présente alors la même fréquence ν_0 que la radiation elle-même. Il y a donc alors transfert d'énergie par résonance magnétique. [16b].

3.3.3.1. Constante d'écran :

Quand on a créé un champ induit, on observe un effet diamagnétique. Ce champ est proportionnel au champ extérieur \vec{H}_0 , et de sens opposé : $\vec{h} = -\sigma \vec{H}_0$.

En effet, le champ local devient donc :

$$\begin{aligned}\vec{H}_{loc} &= \vec{H}_0 - \sigma \vec{H}_0 \\ \vec{H}_{loc} &= (1 - \sigma) \vec{H}_0\end{aligned}$$

Ce champ est donc inférieur au champ extérieur \vec{H}_0 , dont le passage à travers la molécule est en quelque sorte gêné par un écran dû aux mouvements de l'électron. D'où le nom de constante d'écran donné à la constante σ . Cette constante est très petite, de l'ordre de 10^{-6} .

La fréquence ν reçue au niveau du noyau est donc proportionnelle à \vec{H}_{loc}

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} \vec{H}_{loc}$$

Où γ est le rapport gyromagnétique ou une constante caractéristique du noyau d'un atome donné. [16c]

Si l'on considère que dans le cas théorique d'un noyau isolé la résonance a lieu pour une valeur du champ extérieur H_{AO} , dans le cas réel pour obtenir le phénomène, il faut produire un champ H_{BO} supérieur au premier et tel que :

$$\vec{H}_{loc} = \vec{H}_{AO} = \vec{H}_{BO} (1 - \sigma)$$

Si dans une molécule plusieurs noyaux ont un environnement électronique identique, ils ont la même constante d'écran et donc résonnent pour une même valeur du champ H_0 . Ils sont dits chimiquement équivalents ou isochrones. Dans le cas contraire où σ est différent, ils sont anisochrones.

3.3.3.2. Déplacement chimique :

Pour mieux différencier les valeurs de fréquence de résonance, il suffit de mesurer la constante d'écran σ . Mais ici, il est utile de prendre comme référence une valeur nulle de la constante, ce qui correspond à un noyau dépourvu de tout environnement électronique. Il est, en pratique, impossible d'étudier un tel noyau nu. Aussi est-on conduit à choisir une substance de référence, dont, de préférence, tous les noyaux sont isochrones, et à considérer la différence $\Delta \nu$ des fréquences de résonance.

Si ν_x est la fréquence de résonance d'un certain types de noyaux isochrones X et ν_R la fréquence de résonance de la substance de référence. [16d]

$$\Delta \nu = \nu_x - \nu_R = \frac{\gamma}{2\pi} (H_x - H_R)$$

$$\Delta \nu = \frac{\gamma}{2\pi} [H_O(1 - \sigma_x) - H_O(1 - \sigma_r)]$$

$$\Delta \nu = \frac{\gamma}{2\pi} H_O(\sigma_r - \sigma_x)$$

Cette différence est de l'ordre de 1,5 kHz pour un champ H_O donnant une fréquence de 60 MHz dans le cas de la résonance du proton. Elle dépend de la valeur du champ magnétique. Comme celle-ci peut varier selon les appareils, on est conduit à l'éliminer en faisant le rapport :

$$\delta = \frac{\Delta \nu}{\nu_0} = \sigma_R - \sigma_X$$

ν_0 est la fréquence théorique du noyau nu.

δ est appelé déplacement chimique, il est très petit de l'ordre de quelques millionièmes, et il est exprimé en parties par million (p.p.m).

Il existe une relation entre déplacement chimique et constante d'écran. Pour une même espèce de noyau (proton, carbone-13, etc.) la fréquence de résonance est une constante et correspond à une même valeur du champ local. Il en résulte que plus la constante d'écran est petite et plus le champ H_0 extérieur, nécessaire pour atteindre cette fréquence de résonance, est faible puisque :

$$H_{loc} = H_O(1 - \sigma)$$

3.3.3.3. Substances de référence :

Pour qu'une substance puisse servir de référence, il faut que la constante d'écran des noyaux dont la résonance doit être étudiée soit très élevée, donc que l'environnement électronique soit assez dense. Il est en outre souhaitable qu'il y ait un nombre important de noyaux isochrones. Pour le proton, le plus utilisé est le tétraméthylsilane (T.M.S) mais on peut employer aussi l'alcool tertiobutylique, le cyclohexane ou même l'eau, selon le solvant utilisé qui doit dissoudre à la fois la molécule à étudier et le produit de référence.

Pour la R.M.N. ^{13}C , le TMS peut également être utilisé, ainsi que le sulfure de carbone.

3.3.3.4. Solvants utilisés :

Dans le cas des appareils classiques, il convient d'opérer en milieu liquide et donc de mettre en solution, les substances dont on veut étudier le spectre.

Pour la R.M.N. du proton, il faut éviter un solvant hydrogéné dont les protons interféreraient par leur résonance propre. Dans ce cas, il est préférable d'utiliser les dérivés ne contenant que du deutérium. Par exemple le deutério D.M.S.O , etc. [16e]

3.3.4. R.M.N. du proton

La R.M.N. est une méthode d'analyse structurale d'une molécule organique. Le déplacement chimique nous aide à identifier les différents protons présents dans une molécule. Ainsi l'échelle de déplacement chimique s'étend pour l'hydrogène, sur une quinzaine de ppm, allant de l'hydrogène du CH_3 d'un alcane ($\delta = 0,9$ ppm) aux hydrogènes acides ($\delta = 15$ ppm), en passant par les CH oléfines ($\delta = 5$ ppm) et les CH aromatiques ($\delta = 7$ à 8 ppm).

Pour les produits pétroliers de distillation directe (exempt d'oléfines) les quatre types d'atomes d'hydrogène sont en général faciles à différencier; on peut citer donc :

- Les hydrogènes portés par les groupes méthyle CH_3 situés en position γ et au-delà des cycles aromatiques (HS_γ)
- Les hydrogènes portés par les carbones des cycles aromatiques (HA)
- Les hydrogènes portés par les carbones situés en position α de ces cycles (HS_α)
- Tous les autres hydrogènes, c'est-à-dire les CH , CH_2 des chaînes en position β et au-delà, et les CH_3 en position β (HS_β).

A partir de la R.M.N ^1H , l'aire du signal est directement proportionnelle au nombre de protons et donc, sur un spectre, les pourcentages en surface des différents signaux sont assimilables à des pourcentages en atomes. Il est alors facile d'obtenir le pourcentage d'hydrogène de chacune des espèces décrites plus haut par les relations suivantes:

Le pourcentage en protons saturés :

$$\begin{aligned}\% \text{HS} &= \frac{\text{I}(\text{HS}) * 100}{\text{I}(\text{H})} \\ \% \text{HS}_\alpha &= \frac{\text{I}(\text{HS}_\alpha) * 100}{\text{I}(\text{H})} \\ \% \text{HS}_\gamma &= \frac{\text{I}(\text{HS}_\gamma) * 100}{\text{I}(\text{H})} \\ \% \text{HS}_\beta &= \frac{\text{I}(\text{HS}_\beta) * 100}{\text{I}(\text{H})}\end{aligned}$$

Le pourcentage en protons aromatiques :

$$\% \text{HA} = \frac{\text{I}(\text{HA}) * 100}{\text{I}(\text{H})}$$

avec

$\text{I}(\text{HA})$: intégrale des protons aromatiques

$\text{I}(\text{HS})$: intégrale des protons saturés

$\text{I}(\text{H})$: intégrale totale des protons.

$\text{I}(\text{HS}_\alpha)$: intégrale des protons sur le carbone saturé en α d'un cycle aromatique

$\text{I}(\text{HS}_\beta)$: intégrale des protons sur le carbone saturé en β ($-\text{CH}_3$) ou β et plus ($-\text{CH}_2$) d'un cycle aromatique.

$I(HS^\gamma)$: intégrale des protons sur le carbone saturé en γ ou plus d'un cycle aromatique. On produit le spectre R.M.N d'hydrogène qui renferme de manière implicite la structure moléculaire de tous les hydrocarbures contenus dans une coupe de pétrole. Cette même structure moléculaire étant le fondement des propriétés des coupes, on peut étudier des corrélations à partir des structures R.MN. 1H .

L'avantage de la R.M.N. 1H est sa rapidité (quelque minutes) et le faible volume d'échantillon utilisé (quelques ml) compatible avec la production d'un micropilote.

3.3.5. R.M.N. du Carbone-13 :

Le carbone 12, isotope le plus abondant naturellement, ne possède pas de spin et ne peut pas être étudié par la RMN. Par contre son isotope 13 possède un neutron supplémentaire et une faible abondance naturelle (1,1 %). Cela implique que le ^{13}C peut être étudié par la RMN. Mais son étude est un peu difficile. Par conséquent, seule la RMN à impulsion peut être utilisée.

Mais la R.M.N. ^{13}C présente plusieurs avantages sur celle du proton :

- La gamme de déplacements chimiques est beaucoup plus étendue : (250 ppm au lieu de 15 ppm).
- Pour l'étude des hydrocarbures, elle permet une analyse sans hypothèse préalable.
- De plus, des fréquences d'impulsion plus élaborées permettent d'obtenir après addition ou soustraction, des spectres, où ne figurent que :
 - les CH_3 et le CH ;
 - les CH_2 ;
 - les C quaternaires. [17]

Cette méthode permet aussi de suivre, au cours d'un procédé, l'évolution de trois types de carbones aromatiques :

- les CH aromatiques ;
- les C aromatiques substitués par une chaîne alkyle;
- les C aromatiques dits condensés c'est-à-dire appartenant à deux cycles accolés.

A partir de la R.M.N. ^{13}C , on peut donc obtenir directement les pourcentages des différents types de carbones:

Pourcentage en carbone saturé :

$$\%CS = \frac{I(CS) * 100}{I(C)}$$

Pourcentage en carbone aromatique :

$$\%CA = \frac{I(CA) * 100}{I(C)}$$

avec :

$I(C)$: intensité totale des carbones

$I(CS)$: intensité des carbones saturés

$I(CA)$: intensité des carbones aromatiques.

La plage de résonance des divers types de protons et ceux de ^{13}C est donnée dans le Tableau 3.2 . suivant :

	Domaine (ppm)	Nomenclature	Symbole
Type de Proton			
	9,30 - 6,30	Proton aromatique	HA
	6,30 - 5,00	Proton oléfinique	HO
	5,00 - 1,00	Proton saturé	HS
	4,50 - 1,85	Proton sur un carbone saturé en α d'un cycle aromatique	HS $_{\alpha}$
	1,85 - 1,00	Proton sur un carbone saturé en β (-CH ₃) ou β ou plus (-CH ₂) d'un cycle aromatique	HS $_{\beta}$
	1,00 - 0,50	Proton méthyle (-CH ₃) sur un carbone en γ ou plus d'un cycle aromatique	HS $_{\gamma}$
Type de Carbone			
CA Carbones Aromatiques	118 - 130,5	Carbone aromatique protoné	CAH
	129 - 137	Carbone aromatique substitué par un groupe méthyle	CACH ₃
	123,5 - 136,5	Carbone aromatique tête de pont (ou interne)	CAI
	132 - 137	Carbone aromatique benzonaphténique (à la jonction d'un cycle aromatique et d'un cycle hydroaromatique à 6 membres)	CAN ₍₆₎
	137 - 150	Carbone aromatique substitué par un groupe alkyle (non méthylique)	CAL
	150 - 200	Carbone aromatique benzonaphténique (à la jonction d'un cycle aromatique et d'un cycle à 5 membres) Carbones aromatiques substitués par des groupes polaires	CAN ₍₅₎ CAIN
CS Carbones Saturés	10 - 15	Groupe méthyle terminal d'une chaîne aliphatique en position γ , δ ou autre position d'un cycle aroamatique (excepté la cas où deux groupes méthyles sont terminaux)	CH ₃ $_{\gamma t}$
	15 -17,5	Groupe méthyle d'un substituant éthyle attaché à un cycle aromatique	CH ₃ $_{\beta}$
	18 - 22	Groupe méthyle en α d'un cycle aromatique	CH ₃ $_{\alpha}$
		Groupe méthyle branché à une chaîne alkyle ou à un cycle naphténique, en position γ d'un cycle aromatique	CH ₃ $_{\gamma b}$
	22 - 23	Groupe méthyle branché à une chaîne alkyle ou à un cycle naphténique, en position β d'un cycle aromatique	CH ₃ $_{\beta b}$
	22 -60	Carbone méthylénique d'une chaîne alkyle ou d'un cycle naphténique	CH ₂
	27 - 60	Carbone méthyne d'une chaîne alkyle ou d'un cycle naphténique	CH

Tableau 3.2. : Nomenclature et Déplacements chimiques des Protons et Carbones en RMN

3.3.6. Paramètres structuraux :

Les paramètres structuraux comme leur noms les indique, permettent une caractérisation de la molécule. Ils donnent des informations concernant la composition et la structure moléculaire moyenne des coupes pétrolières.

De plus, moyennant l'hypothèse que le nombre moyen d'atomes d'hydrogènes portés par les carbones des chaînes est de deux et en utilisant les résultats de l'analyse élémentaire donnant les pourcentages en carbone et en hydrogène il est possible de dégager les paramètres suivants : [18]

- Le rapport du proton et de carbone saturé dans la molécule

$$(C/H)_S = \frac{\% C_S}{\% H_S} * \left[\frac{C}{H} \right]_{a,e}$$

- Le rapport du proton et de carbone aromatique dans la molécule

$$(C/H)_A = \frac{\% C_A}{\% H_A} * \left[\frac{C}{H} \right]_{a,e}$$

- Le facteur d'aromaticité proton (rapport du nombre d'atomes d'hydrogène aromatique sur le nombre total d'atomes d'hydrogène)

$$fa = \frac{\% H_A}{H_T}$$

- Le facteur d'aromaticité carbone (rapport du nombre d'atome de carbone aromatiques sur le nombre total d'un atome de carbone)

$$FA = \frac{\% C_A}{\% C_T}$$

- Le nombre moyen d'atome d'hydrogène par carbone aliphatique.

$$Z = \frac{(HS_\alpha + HS_\beta) * (H/C)}{1 - FA - \left[(H/C) * \left(\frac{HS_\gamma}{3} \right) \right]}$$

CHAPITRE 4

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Dans cette partie, nous allons essayer d'appliquer les caractéristiques étudiées dans les chapitres précédents à un échantillon de pétrole brut mis gracieusement à notre disposition par la raffinerie de Toamasina et de sa fraction « gasoil », obtenue par distillation directe du pétrole brut au laboratoire.

Les mesures des caractéristiques physico-chimiques des échantillons ont été faites aux Laboratoires de Chimie Physique des Macromolécules, de Chimie Structurale, et au laboratoire de Synthèse du Département de Chimie Minérale et de Chimie physique de la Faculté des Sciences Antananarivo.

Les spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton et du carbone-13 ainsi que l'analyse élémentaire des échantillons ont été réalisés au Service Central d'Analyse du CNRS à Vernaison – Solaize (France).

Pour exposer les résultats obtenus et leurs interprétations, nous allons adopter la même présentation que celle adoptée aux chapitres 2 et 3.

4.1. CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DU PETROLE BRUT ET DE SA FRACTION « GASOIL »

Il est indispensable de déterminer les caractéristiques physiques du pétrole brut et de fraction du gasoil, car ces propriétés sont liées au transport et au stockage de ces produits.

Parmi ces caractéristiques, nous allons voir la distillation ASTM, la densité, le poids moléculaire, etc.

4.1.1 . Distillation ASTM du Pétrole brut

La distillation ASTM est utilisée pour avoir des fractions à partir du pétrole brut. Elle donne simultanément la température d'ébullition et le volume condensé recueilli dans l'éprouvette. Elle est réalisée à partir de 200 ml d'échantillon.

Les résultats sont reportés dans le tableau 4.1 :

volume distillé (ml)	température (°C)
0	53
10	90
20	110
30	130
40	150
50	166
60	189
70	209
80	230
90	250
100	263
110	273
120	282
130	287
140	293
160	296

Tableau 4.1.- Distillation ASTM

La première goutte condensée a été recueillie à 53° C. Chaque volume de fraction séparée a été numéroté afin de pouvoir les analyser ultérieurement.

Si on trace dans un repère cartésien les températures d'ébullition en fonction des volumes recueillis, on obtient la courbe de distillation ASTM représentée par la Figure 4.1 :

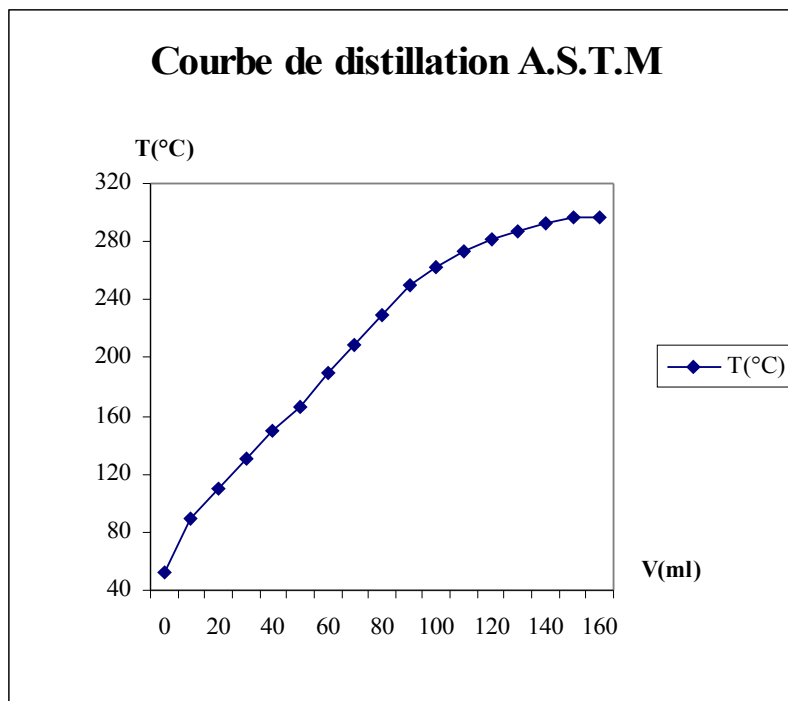


Figure 4.1.- Courbe de distillation ASTM

Cette distillation ASTM nous a permis d'établir le bilan volumétrique donné au Tableau 4.2. suivant :

	d	r	p
Volume (ml)	160	25	15
Volume (%)	80	12,5	7,5

Tableau 4.2.- Bilan volumétrique.

d représente le volume recueilli après le point final de distillation;

r est le volume restant dans le ballon à la fin de l'opération ;

p est la perte représentant la différence entre le volume initial et le volume total récupéré.

La distillation ASTM du pétrole brut nous a aussi permis d'obtenir les fractions représentées au Tableau 4.3. ci - dessous. Nous allons analyser les fractions distillées, de températures

d'ébullition allant de 150° C aux 296° C , qui représentent celles du gasoil et qui sont numérotées à partir de la cinquième fraction.

Fraction n°	Intervalle d'ébullition (° C)	Température moyenne d'ébullition : (T _b) (° C)
5	150 - 166	158
6	166 - 189	177,5
7	189 - 209	199
8	209 - 230	219,5
9	230 - 250	240
10	250 - 263	256,5
11	263 - 273	268
12	273 - 282	277,5
13	282 - 287	284,5
14	287 - 293	290
15	293 - 296	294,5

Tableau 4.3.- Température moyenne d'ébullition des fractions

4.1.2.- Densité:

La densité d'un produit est un guide pour la connaissance de sa composition chimique. Toutefois, la densité à elle seule ne suffit pas pour déterminer la composition chimique, il faut toujours la combiner avec d'autres propriétés.

La mesure de la densité relative à 20° C a été effectuée par la méthode du pycnomètre. Nous avons obtenu les résultats suivants :

- Pour le pétrole brut : $d_4^{20} = 0,8749$
- Pour la fraction « gasoil » : $d_4^{20} = 0,8441$
- Pour les fractions obtenues par distillation directe du pétrole brut ; les valeurs de la densité sont consignées dans le Tableau 4.4.

Fraction n°	T _b (° C)	d	° A.P.I.
5	158	0,7930	46,3
6	177,5	0,7999	45,4
7	199	0,8192	41,2
8	219,5	0,8376	37,4
9	240	0,8402	36,9
10	256,5	0,8407	36,8
11	268	0,8411	36,7
12	277,5	0,8411	36,7
13	284,5	0,8788	29,5
14	290	0,8792	29,4
15	294,5	0,8789	29,5

Tableau 4.4.- Densités des différentes fractions

En général, la densité des gasoils commerciaux se situe entre 0,825 à 0,850. La valeur trouvée pour notre échantillon est donc conforme aux spécifications requises pour un gasoil.

4.1.3.- Indice de réfraction :

L'indice de réfraction n de chaque échantillon a été mesuré à 20° C, à la longueur d'onde correspondant à la raie D de sodium, avec un réfractomètre de type Abbe.

- Pour le pétrole brut : $n = 1,4868$
- Pour la fraction «gasoil » : $n = 1,4705$
- Le Tableau 4.5. donne ceux des fractions.

Fraction n°	n
5	1,4380
6	1,4435
7	1,4515
8	1,4600
9	1,4680
10	1,4750
11	1,4800
12	1,4835
13	1,4855
14	1,4865
15	1,4860

Tableau 4.5.- Indice de réfraction des différentes fractions du pétrole brut.

L'observation de ce tableau, nous permet d'affirmer que l'indice de réfraction et la valeur T_b augmentent avec la densité : le nombre d'atomes de carbone des molécules constituant les fractions est de plus en plus élevé lorsque la température d'ébullition croît.

4.1.4.- Masse moléculaire moyenne :

Il existe plusieurs méthodes pour la détermination de la masse moléculaire moyenne du pétrole brut et de sa fraction «gasoil » : la méthode des abaques, la méthode de Huang et celle de Riazi et Daubert.

4.1.4.1.- Méthode des abaques :

Dans cette méthode, la masse moléculaire d'un produit pétrolier est déterminée à partir des courbes iso-propriétés (Figure 3.1). Nous portons en abscisse la température d'ébullition et en ordonnée la « specific gravity ».

Pour la fraction représentant le gasoil : en utilisant la valeur de la densité $d = 0,8441$ et celle de la température moyenne d'ébullition $T_b = 242,3$ °C, nous avons obtenu une masse moléculaire moyenne : $M = 190$.

Pour les fractions du pétrole brut, les valeurs des masses moléculaires moyennes obtenues sont consignées dans le Tableau 4.6. suivant :

Fraction n°	T_b	d	M
5	158	0,7930	132
6	177,5	0,7999	145
7	199	0,8192	159
8	219,5	0,8376	170
9	240	0,8402	182
10	256,5	0,8407	197
11	268	0,8411	206
12	277,5	0,8411	214
13	284,5	0,8788	215
14	290	0,8792	220
15	294,5	0,8789	225

Tableau 4.6.- Masses moléculaires moyennes des fractions obtenues à partir des courbes iso-propriétés

Ces valeurs nous confirment que les produits de faibles masses moléculaires sortent en premier puis viennent ceux qui ont des masses moléculaires plus élevées.

4.1.4.2. Méthode de Huang :

Cette méthode consiste à corréliser la masse moléculaire moyenne M avec la température d'ébullition T_b , le facteur de Huang I et la densité d par la formule:

$$M = 7,7776 * 10^{-6} T_b^{2,1197} * I^{-2,089} * d$$

$$I = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$$

où n est l'indice de réfraction du produit.

Dans la méthode de Huang, la température moyenne d'ébullition est exprimée en ° R. Notons que :

$$^{\circ} R = 1,8 \times (^{\circ} C) + 491,7$$

Le résultat obtenu à partir de cette méthode se présente comme suit :

Pour la fraction « gasoil » :

$$T_b = 927,8^{\circ} R$$

$$I = 0,2792$$

$$M = 184$$

Les valeurs des masses moléculaires trouvées par la méthode de Huang pour les différentes fractions sont consignées dans le Tableau 4.7:

Fraction n°	$T_b(^{\circ} R)$	n	d	I	M
5	776,1	1,4380	0,7930	0,2625	134
6	811,2	1,4435	0,7999	0,2653	145
7	849,9	1,4515	0,8192	0,2695	159
8	886,8	1,4600	0,8376	0,2738	172
9	923,7	1,4680	0,8402	0,2779	183
10	953,4	1,4750	0,8407	0,2815	191
11	974,1	1,4800	0,8411	0,2840	197
12	991,1	1,4835	0,8411	0,2859	201
13	1003,8	1,4855	0,8788	0,2868	214
14	1013,7	1,4865	0,8792	0,2873	217
15	1021,8	1,4860	0,8789	0,2871	221

Tableau 4.- : Masse moléculaire moyenne de chaque fraction obtenue par la méthode de Huang

En analysant ce résultat, on peut conclure que la masse moléculaire moyenne augmente avec la température d'ébullition T_b , la densité d et l'indice de réfraction n.

4.1.4.3. Méthode de Riazi-Daubert :

La méthode de Riazi - Daubert permet de calculer les masses moléculaires moyennes en respectant les conditions suivantes :

$$M = 70 \text{ à } 300 ;$$

$$T_b = 80 \text{ à } 600 ^{\circ} F \text{ ou } (26,7 \text{ à } 315,6 ^{\circ} C)$$

Cette méthode utilise la relation entre le poids moléculaire M, la température d'ébullition T_b et la densité d : $M = 981,62 \exp(-1,135 \cdot 10^{-3} T_b - 11,869 d + 2,509 \cdot 10^{-3} T_b) T_b^{1,2752} d^{7,4615}$

Pour la fraction « gasoil » dont :

$$d = 0,8441$$

$$T (^{\circ} R) = 927,8$$

la masse moléculaire obtenue par cette méthode, est :

$$M = 188$$

Les valeurs des masses moléculaires moyennes des fractions trouvées par la méthode de Riazi- Daubert sont regroupées dans le Tableau 4.8. ci - dessous :

Fraction n°	T _b (°R)	d	M
5	776,1	0,7930	132
6	811,2	0,7999	143
7	849,9	0,8192	156
8	886,8	0,8376	168
9	923,7	0,8402	183
10	953,4	0,8407	197
11	974,1	0,8411	206
12	991,1	0,8411	214
13	1003,8	0,8788	215
14	1013,7	0,8792	219
15	1021,8	0,8789	224

Tableau 4.8.- : Masses moléculaires moyennes des fractions par la méthode de Riazi et- Daubert

La méthode des abaques et celle de RIAZI-DAUBERT conduisent à des résultats semblables tandis que celle de HUANG donne une valeur légèrement inférieure.

4.2 . CARACTERISTIQUES CHIMIQUES DU PETROLE BRUT ET DE SA FRACTION GASOIL

4.2.1.- Pouvoir calorifique

Il y a deux sortes de pouvoir calorifique : le pouvoir calorifique supérieur PCS et le pouvoir calorifique inférieur PCI.

4.2.1.1.- Pouvoir calorifique supérieur

Connaissant la densité et le facteur de caractérisation K_{UOP} d'un produit, on peut déterminer son pouvoir calorifique supérieur à partir de la figure 4.1. Nous avons trouvé pour la fraction « gasoil »:

$$PCS_m = 10.650 \text{ kcal / Kg}$$

ou

$$PCS_m = 44.570 \text{ kJ / Kg}$$

4.2.1.2.- Pouvoir calorifique inférieur

La teneur en hydrogène est utilisée dans le calcul du pouvoir calorifique inférieur. Elle peut être déterminée à partir de la figure 4.2. Connaissant la valeur du facteur de caractérisation K_{UOP} et la température d'ébullition T_b , en nous reportant à la figure 4.2., nous avons trouvé une teneur en hydrogène : $w_H = 11,8 \%$

A partir de la relation $PCI_m = PCS_m - 212,2 \times w_H$ nous avons trouvé :

$$PCI_m = 42.066 \text{ kJ / Kg}$$

Le pouvoir calorifique volumique PCI_V s'obtient à partir de la masse volumique à 25° C (densité standard) et du PCI_m par la relation:

$$PCI_V = \rho \cdot PCI_m$$

Pour la fraction représentant le gasoil:

$$PCI_V = 36.820 \text{ kJ/L}$$

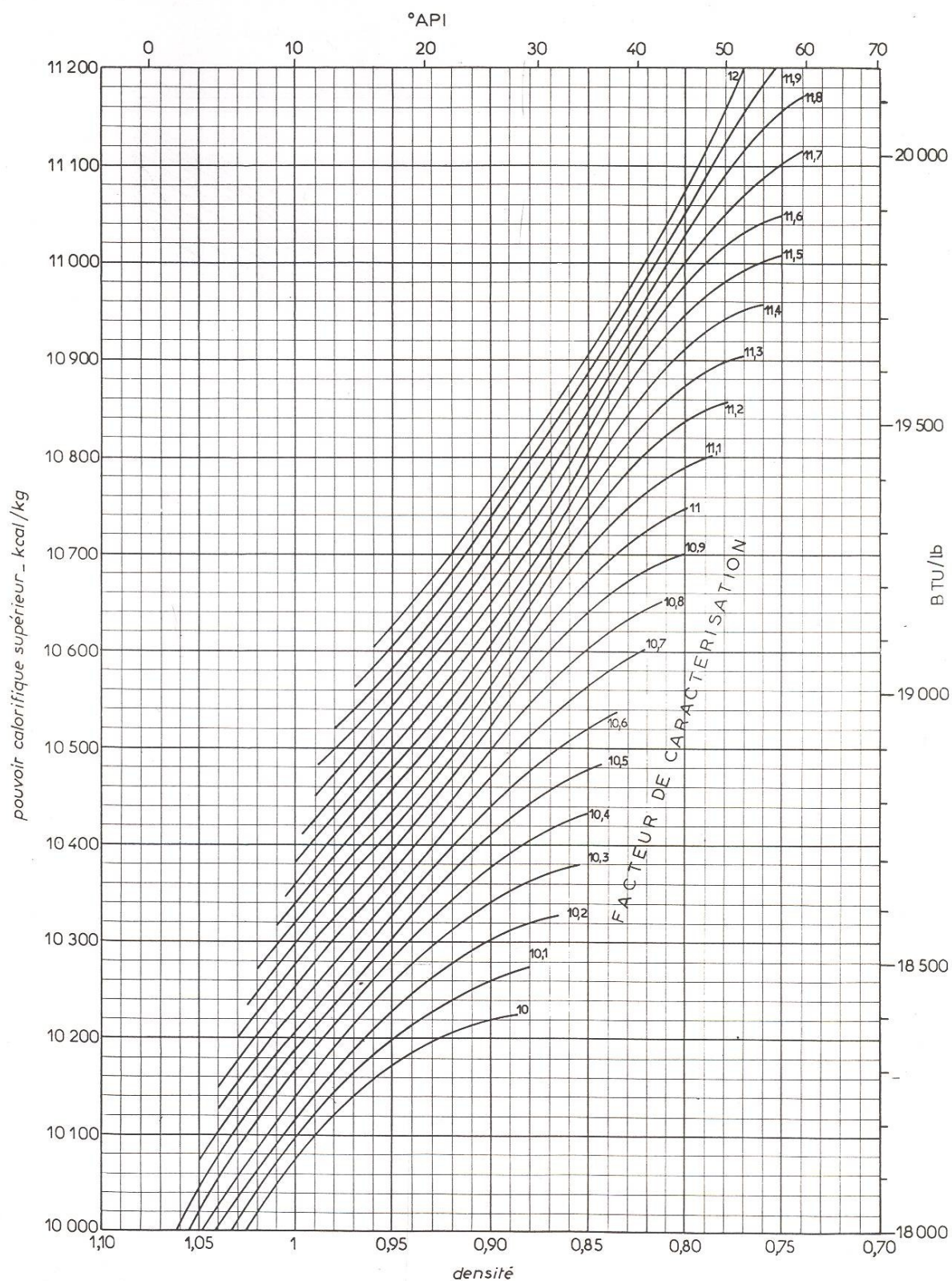


Figure 4.1.- Pouvoir calorifique supérieur des combustibles liquides [4j]

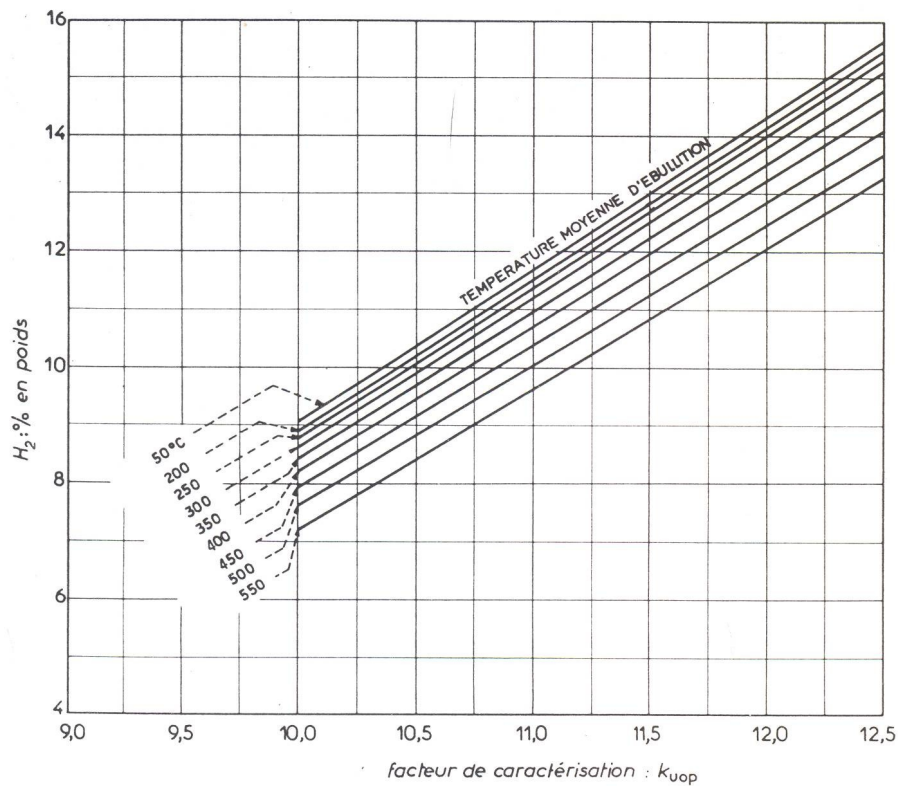


Figure 4.2.- Teneur en hydrogène des fractions pétrolières [4k]

Pour un grand nombre d'hydrocarbures et de fractions pétrolières, le pouvoir calorifique inférieur massique PCI_m est comprise entre 40.000 et 45.000 kJ/kg. Nous constatons que notre échantillon est conforme à la norme.

Pour le PCI_v , il est généralement compris entre 27.000 et 36.000 kJ/L pour un d'hydrocarbures. La valeur de PCI_v trouvée est aussi conforme à la norme.

Cette grandeur PCI_v représente une réelle importance économique car la consommation et le coût du carburant sont fréquemment exprimés en litres / 100 km et en Francs / litre.

Le pouvoir calorifique du carburant détermine la puissance du moteur : plus le pouvoir calorifique augmente, plus le moteur est puissant.

4.2.2.- Point d'aniline

La figure 4.3. représentant les courbes des points d'aniline des familles chimiques d'hydrocarbures, permet d'estimer le point d'aniline PA de la fraction « gasoil ». La valeur trouvée est de 72° C ou 161,6° F.

A cette température, des volumes égaux de gasoil et d'aniline sont complètement miscibles.

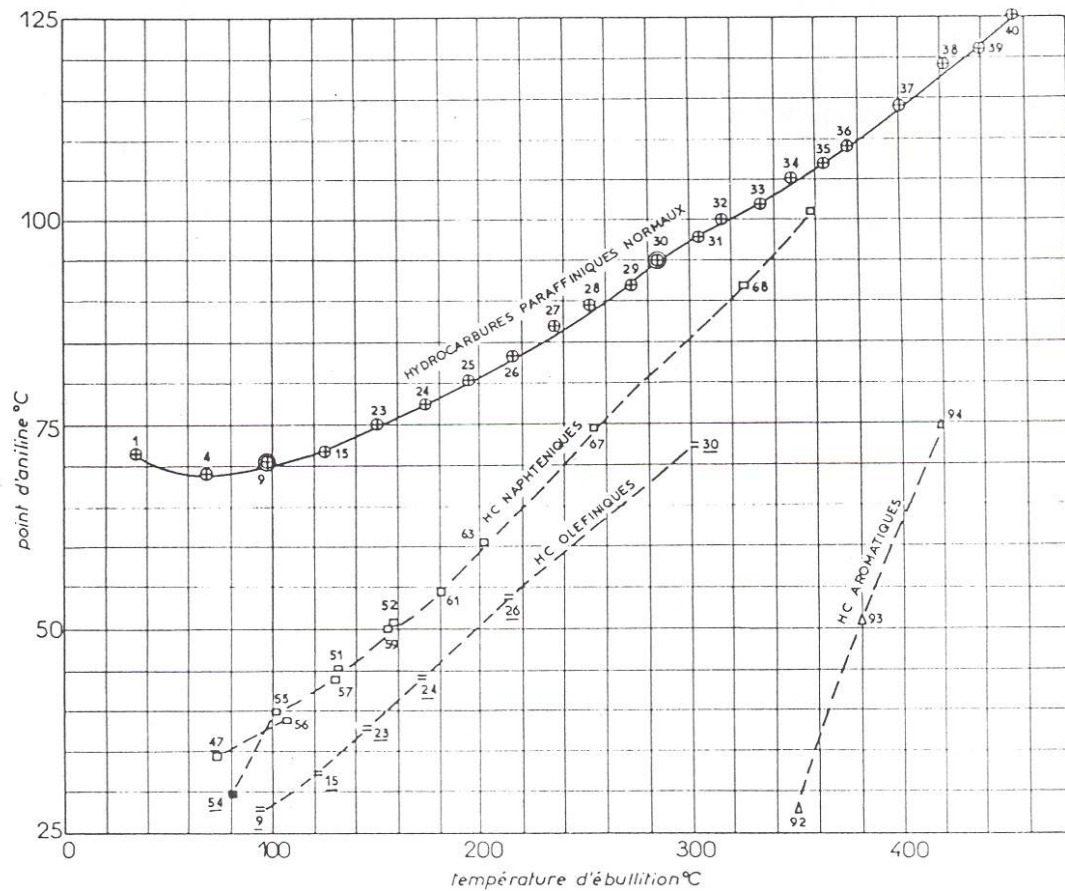


Figure 4.3.- Courbes des points d'aniline des familles d'hydrocarbures [41]

4.2.3.- Indice de Diesel et indice de cétane

L'indice de diesel ID est une caractéristique utilisée pour apprécier l'aptitude d'un gasoil à l'auto-inflammation. Connaissant la température d'ébullition T_b de la fraction représentant le gasoil et son facteur de caractérisation K_{UOP} , nous pouvons estimer l'indice de Diesel sur la figure 4.4. La valeur ainsi trouvée ($ID = 49$) est ensuite utilisée sur la courbe de la figure 2.1. donnant la correspondance entre l'indice de Diesel et l'indice de cétane pour estimer ce dernier.

L'indice de cétane de la fraction « gasoil » trouvé est de 48. Cette valeur de l'indice de cétane nous permet de dire que la fraction « gasoil » suit bien les spécifications requises quant à cette caractéristique.

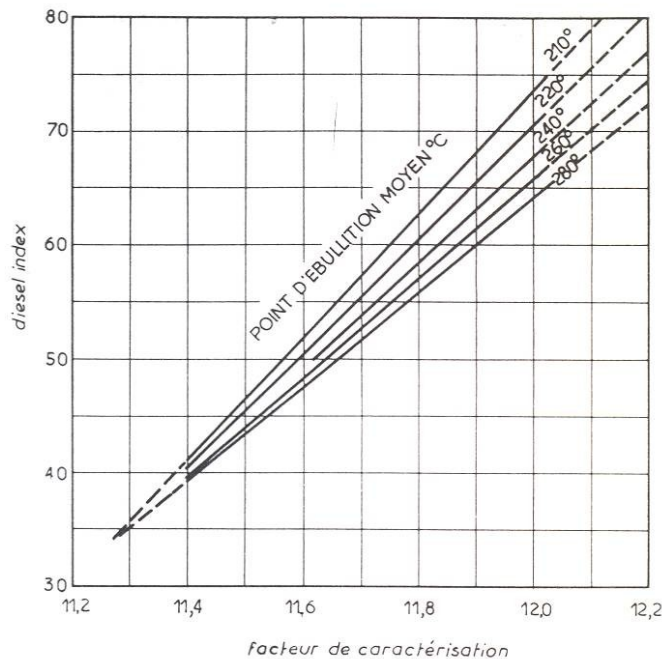


Figure 4.4.- Estimation de l'indice Diesel des distillats [4m]

Une autre méthode faisant intervenir la densité exprimée en degrés API et le point d'aniline PA permet aussi de calculer l'indice de diesel selon la relation suivante :

$$\text{Indice de diesel} = \frac{\text{Densité}(\text{° A.P.I}) * \text{PA}(\text{° F})}{100}$$

Nous avons trouvé une valeur de ID = 58 en appliquant cette relation.

On peut aussi calculer l'indice de cétane à partir de la valeur du point d'aniline en utilisant la relation suivante :

$$\text{IC} = \text{PA} - 15,5 = 72 - 15,5 = 56,5.$$

Nous constatons une différence entre les valeurs trouvées. Cette différence peut être expliquée par le fait que les valeurs trouvées sont obtenues par des méthodes des abaques qui sont des méthodes approximatives.

L'indice de cétane ne joue pas le même rôle que l'indice d'octane dans l'optimisation moteur-carburant ; en particulier il n'exerce pas d'incidence directe sur le rendement du moteur. Cependant, un indice de cétane inférieur au niveau requis entraînerait des difficultés des qualités d'utilisation comme le démarrage difficile, bruit plus intense en particulier au ralenti à froid, émission plus élevée de fumées au démarrage.

Nous avons remarqué que la valeur estimée (IC = 48) est très proche de celle indiquée comme minimale (IC = 49) en zone tempérée.

Il est possible de résoudre les problèmes de la faible valeur de l'indice de cétane : on peut améliorer celui-ci par ajout des additifs. On peut citer par exemple le « procétane » comme additif d'amélioration de l'indice de cétane. Les additifs sont des produits oxydants particulièrement labiles dont la décomposition génère des radicaux libres et favorise ainsi l'auto-inflammation

4.3. CARACTERISTIQUES THERMIQUES DU PETROLE BRUT ET DE SA FRACTION GASOIL

4.3.1.- Point d'éclair

Le point d'éclair PE dépend du point initial de distillation et peut être estimé pour les produits lourds à partir du gasoil par la relation :

$$PE = PI - 100$$

Pour la fraction « gasoil », le point d'éclair est donc :

$$PE = 150 - 100 = 50^{\circ} \text{ C}$$

Cette valeur est légèrement inférieure à celle admise par les spécifications selon lesquelles PE doit être supérieur à 55° C .

4.3.2.- Point d'écoulement

Le point d'écoulement de la fraction représentant le gasoil est estimé à partir de la figure 4.5.

Nous avons trouvé comme résultat la valeur de -32° C .

La température d'écoulement caractérise le fonctionnement sûr des moteurs thermiques quelque soit la variation de température d'un pays à un autre où ils ont été utilisés. Son rôle le plus important est donc de déterminer à quelle température minimale le gasoil peut être utilisé.

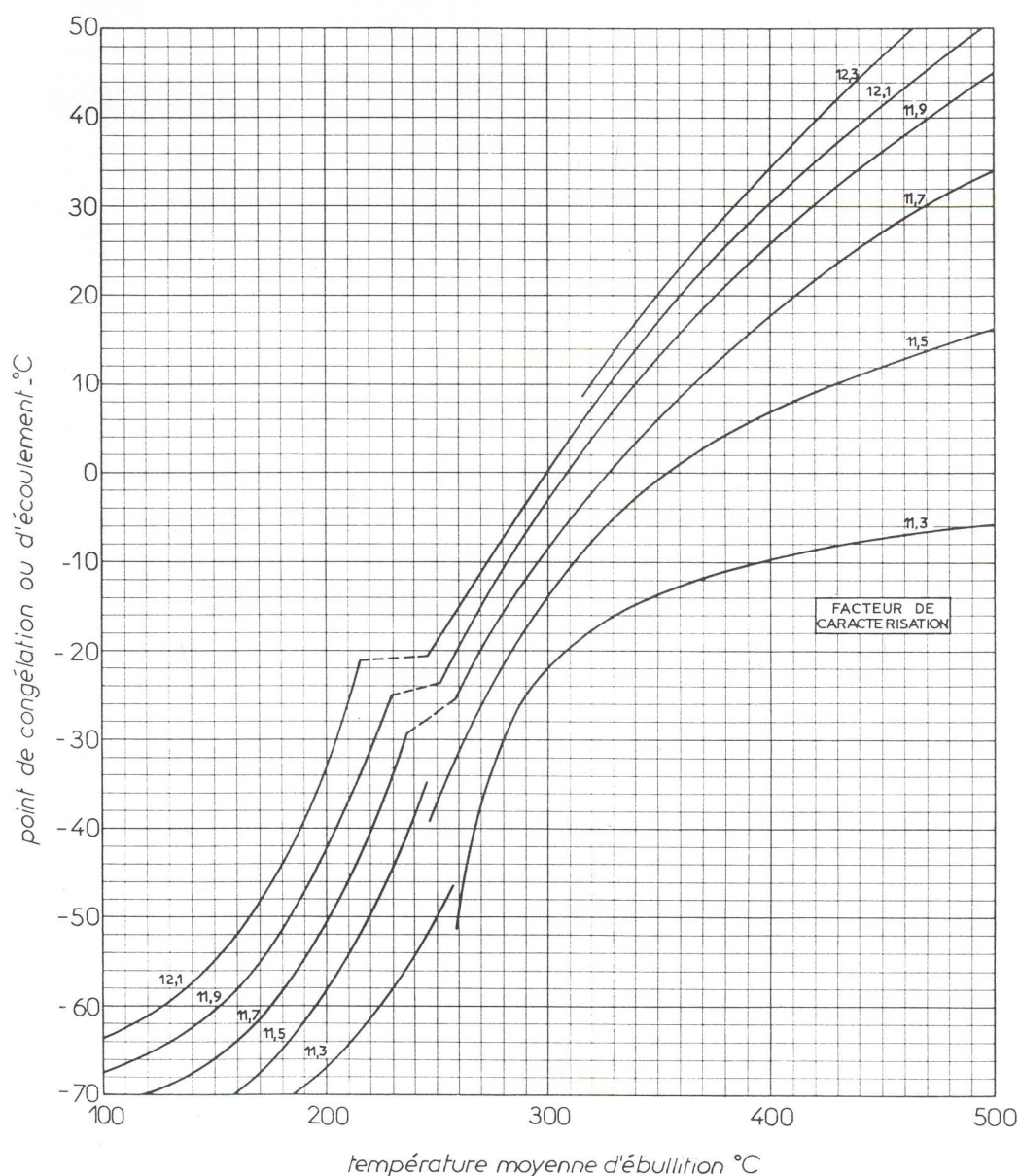


Figure 4.5.- Estimation des points d'écoulement des gasoils [4n]

4.4. COMPOSITION CHIMIQUE DU PETROLE BRUT ET DE SA FRACTION GASOIL

4.4.1.- Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire est une méthode qui donne les pourcentages en éléments constitutifs d'un échantillon. Les mesures ont été effectuées au Service Central d'Analyse du CNRS à Solaize France pour le pétrole brut et le gasoil.

Les pourcentages en masse du carbone d'hydrogène, d'azote, du soufre et d'oxygène dans le pétrole brut et la fraction représentant le gasoil sont donnés dans le Tableau 4.9. suivant:

Eléments	Pétrole Brut (%)	Fraction « gasoil » (%)
----------	-----------------------	------------------------------

C	85,57	85,65
H	12,71	13,29
N	0,24	0,18
S	1,49	1,24
O	0,09	0,36

Tableau 4.9. Résultats de l'analyse élémentaire

Ce résultat montre un pourcentage en carbone comparable pour les deux échantillons, alors que la fraction représentant le gasoil est plus riche en hydrogène (13,29 %) que son brut d'origine. La majeure partie du soufre se concentre dans les coupes lourdes et les résidus tandis que l'azote se trouve préférentiellement dans les fractions de point d'ébullition supérieur à 250°C: les résines et les asphaltènes.

4.4.2.- Facteur de Caractérisation K_{UOP}

Le facteur de caractérisation K_{UOP} est déterminé selon deux méthodes :

- La première méthode consiste à utiliser les courbes iso-propriétés. Sur ces courbes, nous pouvons déterminer la valeur de K_{UOP} connaissant la valeur de la masse moléculaire moyenne M et de la densité d .

Pour la fraction « gasoil », nous avons aussi obtenu une valeur de K_{UOP} de 11,6.

- L'autre méthode utilise la formule ci - dessous :

$$K_{UOP} = \frac{\sqrt[3]{T(^{\circ}R)}}{Sp.gr(60/60^{\circ}F)}$$

$Sp.gr(60/60^{\circ}F)$ est la densité standard mesurée à 60° F .

T est la température moyenne d'ébullition (en °R)

Pour le gasoil entier, nous avons aussi obtenu la valeur de 11,6.

Rappelons que la valeur de K_{UOP} permet de connaître la nature chimique du produit pétrolier :

$K_{UOP} = 13$ pour les paraffines

$K_{UOP} = 12$ pour les hydrocarbures où les poids relatifs des chaînes et des cycles sont équivalents.

$K_{UOP} = 11$ pour les naphthéniques

$K_{UOP} = 10$ pour les aromatiques purs.

D'après la valeur de K_{UOP} trouvée, nous pouvons dire que notre échantillon a une composition chimique renfermant des cycles essentiellement naphténiques et des chaînes.

Pour les fractions, le Tableau 4.10.suivant donne les valeurs de K_{UOP} :

fraction n°	T _b	K _{UOP} (abaques)	K _{UOP} calculé
5	158	11,6	11,6
6	177,5	11,7	11,7
7	199	11,6	11,6
8	219,5	11,5	11,5
9	240	11,6	11,6
10	256,5	11,7	11,7
11	268	11,8	11,8
12	277,5	11,8	11,8
13	284,5	11,4	11,4
14	290	11,5	11,5
15	294,5	11,5	11,5

Tableau 4.10.- Valeurs de K_{UOP} des différentes fractions.

Nous pouvons dire que les deux méthodes d'obtention de la valeur de K_{UOP} donnent des valeurs semblables. Celles-ci montrent que les fractions sont des mélanges d'hydrocarbures naphténiques et d'hydrocarbures mixtes.

4.4.3.- Méthode n.d.M.

Cette méthode utilise l'indice de réfraction, la densité et le poids moléculaire afin de connaître la composition chimique du pétrole brut et de ses fractions, particulièrement les pourcentages en carbones paraffiniques C_P %, naphténiques C_N %, et aromatiques C_A % ainsi que les nombres de cycles aromatiques R_A, naphténiques R_N et totaux R_T.

Les résultats obtenus concernent uniquement la fraction « gasoil » car la masse molaire moyenne du pétrole brut n'est pas connue. Les valeurs obtenues sont les suivantes :

$$\begin{aligned}
 \% C_P &= 50,0 \\
 \% C_N &= 26,7 \\
 \% C_A &= 18,3 \\
 R_T &= 0,95 \\
 R_A &= 0,42 \\
 R_N &= 0,53
 \end{aligned}$$

Ces résultats montrent que la fraction « gasoil » est formé majoritairement de carbones paraffiniques, viennent ensuite les carbones naphténiques puis les carbones aromatiques. Il y a aussi presque autant de cycles aromatiques que de cycles naphténiques dans la molécule moyenne représentant la fraction.

La méthode n.d.M. présente donc un caractère paraffinique de la fraction gasoil obtenue par distillation directe du pétrole brut.

4.4.3.- Méthode de RIAZI-DAUBERT

La méthode de Riazi-Daubert permet de déterminer la composition chimique des fractions pétrolières. Elle donne les proportions des hydrocarbures paraffiniques (P %), naphthéniques (N %), et aromatiques (A %) présentes dans la fraction. Il y a deux méthodes différentes se présente :

Dans cette méthode, les proportions d'hydrocarbures paraffiniques (P %), naphthéniques (N %) et aromatiques (A %) sont calculées à partir des trois équations suivantes :

$$P \% = 198,42 - 27,722 \text{ RI} - 15,643 \text{ CH}$$

$$N \% = 59,77 - 76,1745 \text{ RI} + 6,8048 \text{ CH}$$

$$A \% = 100 - (P \% + N \%)$$

Cette méthode nécessite la connaissance de la valeur du RI et celle de CH. Nous pouvons calculer ces deux paramètres à partir des équations suivantes :

$$RI = n - \frac{d}{2}$$

$$CH = 17,220 \exp(8,25 \cdot 10^{-3} T_b + 16,94 d - 6,94 \cdot 10^{-3} T_b d) T_b^{-2,725} d^{-6,798}$$

où :

T_b : Température d'ébullition en (°R)

d : densité de la fraction

n : indice de réfraction de la fraction

En appliquant cette méthode nous avons obtenu les résultats suivants :

Pour la fraction « gasoil » :

$$RI = 1,04995$$

$$CH = 6,62$$

$$P \% = 71,04$$

$$A \% = 4,14$$

$$N \% = 24,82$$

Ce résultat montre une nette prédominance des hydrocarbures paraffiniques dans la fraction gasoil issue de la distillation directe du pétrole brut. Ce résultat est en accord avec celui obtenu par la méthode n.d.M.

Pour chaque fraction, les résultats sont représentés dans le Tableau 4.12.

fraction n°	RI	CH	P %	N %	A %
5	1,0415	6,391	74,8	23,9	1,3
6	1,0435	6,359	75,2	23,6	1,3
7	1,0419	6,542	72,4	24,9	2,7
8	1,0412	6,716	69,7	26,2	4,1
9	1,0479	6,617	71,1	24,9	4,0
10	1,0546	6,530	72,3	23,9	3,8
11	1,0594	6,480	73,1	23,5	4,2

12	1,0629	6,441	73,5	22,6	3,9
13	1,0461	6,935	66,2	27,3	6,5
14	1,0469	6,903	66,7	27,1	6,2
15	1,0465	6,869	67,2	26,8	6,0

Tableau 4.12. Méthode de Riazi-Daubert appliquée aux fractions.

On constate encore que les hydrocarbures paraffiniques constituent aussi la majeure partie des fractions qui contiennent très peu d'hydrocarbures aromatiques. Cette constatation découle aussi des valeurs de RI qui montrent encore la nature paraffinique du « gasoil entier et des fractions.

4.4.4. Détermination des paramètres structuraux par résonance magnétique nucléaire du proton et de carbone -13.

4.4.4.1.- Résultats obtenus à partir des spectres RMN ^1H et ^{13}C du pétrole brut

4.4.4.1.1.- RMN du proton :

Le spectre RMN du proton du pétrole brut est représenté à la Figure 4.7.

Les différents types de protons que nous avons dans le spectre sont caractérisés par leurs abondances et leurs déplacements chimiques correspondants.

Nous pouvons calculer les pourcentages de chaque type de proton à partir des relations suivantes :

- Pourcentages en protons saturés :

$$\% \text{ HS} = \frac{I(\text{HS}) * 100}{I(\text{H})}$$

$$\% \text{ HS}_\alpha = \frac{I(\text{HS}_\alpha) * 100}{I(\text{H})}$$

$$\% \text{ HS}_\gamma = \frac{I(\text{HS}_\gamma) * 100}{I(\text{H})}$$

$$\% \text{ HS}_\beta = \frac{I(\text{HS}_\beta) * 100}{I(\text{H})}$$

- Pourcentage en protons aromatiques :

$$\% \text{ HA} = \frac{I(\text{HA}) * 100}{I(\text{H})}$$

Figure 4.7.- Spectre RMN ^1H du pétrole brut

Pour le pétrole brut, les résultats obtenus sont représentés dans le Tableau 4.13 :

Nature du proton	Déplacement chimique (ppm)	Pourcentage %
HS	0 - 5	95,53
HS _γ	0 - 1	31,34
HS _β	1 - 1,8	55,24
HS _α	1,8 - 5	8,95
HA	6 - 10	4,47

Tableau 4.13.- Résultats obtenus à partir du spectre RMN ¹H du pétrole brut

Ces résultats nous permettent de faire les constatations suivantes :

- de 0 à 5 ppm, nous trouvons les protons saturés (CH₂, CH₃ éloignés des cycles aromatiques). Ils représentent la majeure partie des atomes d'hydrogène contenus dans notre échantillon (95,5 %). Ils se répartissent comme suit :
- les protons saturés en position β sont plus importants car leur pourcentage est de 55,24 %. Ils constituent la majorité des protons saturés, viennent ensuite les protons en position γ qui ne représentent que 31,34 %. Enfin les protons en position α ne forment qu'une faible partie (8,95 %) des protons saturés.
- de 5,00 à 6,30 ppm, se situent les protons oléfiniques. Notre échantillon ne contient pas de protons oléfiniques.
- de 6,30 à 10 ppm, se situent les protons aromatiques qui représentent seulement une faible proportion : 4,47%.

Ces valeurs de pourcentages des différents types de protons nous permettent d'avoir des informations sur la structure moléculaire moyenne de l'échantillon de pétrole brut.

4.4.4.1.2.- RMN du ¹³C :

Comme dans le cas de la RMN du proton, le spectre RMN ¹³C du pétrole brut représenté par la Figure 4.8, peut nous donner d'autres informations.

Figure 4.8.- Spectre de RMN du carbone-13 du pétrole brut

Nous avons deux types d'atomes de carbones : les carbones saturés et les carbones aromatiques. Leurs proportions respectives dans l'échantillon étudié, sont calculées à partir des relations suivantes :

Pourcentage en carbone saturé :

$$\% \text{CS} = \frac{I(\text{CS}) * 100}{I(\text{C})}$$

Pourcentage en carbone aromatique :

$$\% \text{CA} = \frac{I(\text{CA}) * 100}{I(\text{C})}$$

Les résultats obtenus pour le pétrole brut sont regroupés dans le Tableau 4.14 :

Nature du carbone	Déplacement chimique	Pourcentage %
CS	0 - 60	85,85
CA	110 - 200	14,15
CH _{3γt}	0 - 15	10,10
CH _{3α} -CH _{3βb} -CH _{3γB}	15 - 18	2,02
CACH ₃	18 - 22	6,74
CH ₂	22 - 60	68,01

Tableau 4.14.- Résultats obtenus à partir du spectre RMN ¹³C du pétrole brut

En ce qui concerne le déplacement chimique de RMN ¹³C nous avons :

De 0 à 60 ppm, se situent les carbones aliphatiques et naphéniques avec un pourcentage de 85,85 %. Ils se répartissent comme suit suivant leurs déplacement chimiques :

- de 0 à 15 ppm, se situent les CH₃ terminaux. Leur pourcentage dans l'échantillon est de 10,10 %.
- de 15 à 18 ppm, se situent les groupes méthyles substitués. Ils constituent 2,02 % en nombre d'atomes dans le mélange.
- de 18 à 22 ppm, nous trouvons les groupes méthyles en position α d'un cycle aromatique avec un pourcentage de 6,74 %.
- de 22 à 60 ppm, se trouvent les CH₂ en milieu de la chaîne ou dans le cycle naphénique. Leur pourcentage est de 68,01 %.

Les carbones aromatiques apparaissent entre 110 et 200 ppm, avec une proportion assez faible par rapport aux carbones saturés : seulement 14,15 %.

4.4.4.1.3.- Paramètres structuraux :

Les résultats relatifs aux calcul des paramètres structuraux de l'échantillon (E) sont regroupés dans le Tableau 4.15 ci - dessous :

Pétrole brut	
Formules	Résultats
$\left(\frac{\text{C}}{\text{H}}\right)_{a,e}$	0,50

$(\frac{C}{H})_s = \frac{\%CS}{\%HS} * (\frac{C}{H})_{a,e}$	0,50
$(\frac{C}{H})_A = \frac{\%CA}{\%HA} * (\frac{C}{H})_{a,e}$	1,58
$f_a = \frac{HA}{HT}$	0,033
$F_A = \frac{CA}{CT}$	0,10
$Z = \frac{(HS_\alpha + HS_\beta) * (H / C)}{1 - F_a - [(H / C) * (HS_\gamma / 3)]}$	1,71
CN	18,17

Tableau 4.15.- Paramètres structuraux obtenus pour le pétrole brut

Ces résultats nous permettent de tirer les conclusions suivantes :

- Le rapport $(C/H)_s$ des carbones et des hydrogènes saturés est égal à 1/2. Cette valeur est identique avec le rapport (C/H) obtenu à partir de l'analyse élémentaire.
- Le facteur d'aromaticité hydrogène est très faible ($f_a = 0,033$) de même que le facteur d'aromaticité carbone ($F_A = 0,10$). Ces résultats montrent que le pétrole brut étudié est très peu aromatique.
- Le rapport $(C/H)_a$ des carbones et des hydrogènes aromatiques est égal à 1,58. Il y a donc environ deux atomes d'hydrogène pour trois atomes de carbone aromatiques.
- Le nombre moyen d'atomes d'hydrogène par carbone aliphatique Z est de 1,71. Cette valeur voisine de 2 explique la linéarité de la chaîne carbonée de l'échantillon.
- Le pourcentage en nombre d'atomes de carbones naphténiques C_N dans le pétrole brut est de 18,17 %. Il est obtenu en soustrayant de l'intégrale des massifs compris entre 27 et 60 ppm, les intégrales des pics principaux.
- Les pourcentages en nombres d'atomes de carbones paraffiniques (C_P %), naphténiques (C_N %) et aromatiques (C_A %) dans le pétrole brut se répartissent comme suit :

$$C_P \% = 67,68$$

$$C_A \% = 14,15$$

$$C_N \% = 18,17$$

D'après l'analyse par RMN ^{13}C , nous pouvons dire que le pétrole brut a un fort pourcentage en atomes de carbones paraffiniques. Ceci permet de conclure à une nature paraffinique de notre échantillon.

4.4.4.2.- Résultats obtenus à partir des spectres RMN ^1H et ^{13}C de la fraction « gasoil »

4.4.4.2.1.- RMN du proton :

Le spectre RMN du proton de la fraction « gasoil » obtenue par distillation directe, est représenté par la Figure 4.9.

Les pourcentages des différents types de protons sont déterminés de la même façon que pour le cas du pétrole brut.

Les résultats obtenus sont représentés dans le Tableau 4.16 suivant :

Nature du proton	Déplacement chimique (ppm)	Pourcentage %
HS	0 - 5	96,24
HA	6 - 10	3,76
HS _{γ}	0 - 1	25,56
HS _{β}	1 – 1,8	60,15
HS _{α}	1,8 - 5	10,53

Tableau 4.16.- Résultats tirés du spectre RMN ^1H de la fraction « gasoil »

Figure 4.9.- Spectre RMN ^1H de la fraction « gasoil »

En ce qui concerne les déplacements chimiques, nous avons :

- de 0 à 5 ppm, nous trouvons les protons de type saturés (CH_2 , CH_3 éloignés des cycles aromatiques) une abondance très élevée de 96,24 % s'y présente ;
- de 6 à 10 ppm, se situent les protons aromatiques avec une faible proportion de 3,76 % ;
- de 5 à 6,30 ppm, se situent les protons oléfiniques, qui n'existent pas dans l'échantillon.
- Les protons saturés en position β sont plus importants car leur pourcentage est de 60,15 %. Ils constituent la majeure partie des protons saturés, face aux protons en position γ qui n'ont que 25,56 %. Les protons en position α ne couvrent qu'une faible quantité : (10,53 %) des protons saturés.

Ces différentes valeurs des pourcentages en protons peuvent nous donner des informations sur la structure moléculaire moyenne de la fraction « gasoil ».

4.4.4.2.2.- RMN du ^{13}C :

Comme dans la RMN du proton, le spectre RMN ^{13}C de la fraction « gasoil » représenté par la Figure 4.10, peut nous donner quelques informations. Les différents types des carbones peuvent être déterminés de la même manière que pour le pétrole brut.

Les résultats obtenus pour la fraction « gasoil », sont regroupés dans le tableau 4.17 :

Nature du carbone	Déplacement chimique	Pourcentage %
CS	0 - 60	84,76
CA	110 - 200	15,23
$\text{CH}_{3\gamma\text{t}}$	0 - 15	7,94
$\text{CH}_{3\alpha}\text{-CH}_{3\beta\text{b}}\text{-CH}_{3\gamma\text{B}}$	15 - 18	2,00
CACH_3	18 - 22	6,61
CH_2	22 - 60	68,21

Tableau 4.17.- Résultats obtenus à partir du spectre RMN ^{13}C de la fraction « gasoil »

Figure 4.10.- Spectre RMN ^{13}C de la fraction « gasoil »

En ce qui concerne le déplacement chimique de RMN ^{13}C nous avons :

De 0 à 60 ppm, se situent les carbones aliphatiques et naphéniques avec un pourcentage de 84,76%. Il se répartissent comme suit, suivant leurs déplacements chimiques :

- de 0 à 15 ppm, se situent les CH_3 terminaux. Son pourcentage dans l'échantillon est de 7,94 %.
- de 15 à 18 ppm, se trouvent les groupes méthyles substitués. Ils constituent 2 % en nombre d'atomes dans le mélange.
- de 18 à 22 ppm, nous avons les groupes méthyles en position α d'un cycle aromatique avec un pourcentage de 6,61 %.
- de 22 à 60 ppm, se situent les CH_2 en milieu de la chaîne ou dans le cycle naphénique. Leur pourcentage est de 68,21 %

Les carbones aromatiques apparaissent à 110 à 200 ppm, avec une proportion assez faible de 15,23 % par rapport aux carbones saturés.

4.4.4.2.3.- Paramètres structuraux :

Les résultats relatifs aux calculs des paramètres structuraux de la fraction « gasoil » sont regroupés dans le Tableau 4.18 ci - dessous :

Fraction « gasoil »	
Formules	Résultats
$\left(\frac{\text{C}}{\text{H}}\right)_{a,e}$	0,50
$\left(\frac{\text{C}}{\text{H}}\right)_s = \frac{\% \text{CS}}{\% \text{HS}} * \left(\frac{\text{C}}{\text{H}}\right)_{a,e}$	0,50
$\left(\frac{\text{C}}{\text{H}}\right)_A = \frac{\% \text{CA}}{\% \text{HA}} * \left(\frac{\text{C}}{\text{H}}\right)_{a,e}$	2,03
$f_a = \frac{\text{HA}}{\text{HT}}$	0,028
$F_A = \frac{\text{CA}}{\text{CT}}$	0,10
$Z = \frac{(\text{HS}_\alpha + \text{HS}_\beta) * (\text{H} / \text{C})}{1 - F_a - [(\text{H} / \text{C}) * (\text{HS}_\gamma / 3)]}$	1,60
CN	35,10

Tableau 4.18 Résultats des paramètres structuraux de la fraction « gasoil »
A partir de ces résultats, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- Le rapport $(C/H)_s$ des carbones et des hydrogènes saturés est égal à 1/2. Cette valeur est identique avec le rapport (C/H) obtenu par analyse élémentaire.
- Le rapport $(C/H)_A$ des carbones et des hydrogènes aromatiques est de 2,03. Il y a donc deux atomes de carbone aromatique par atome d'hydrogène. Cela suppose que les cycles aromatiques sont condensés ou qu'ils sont très substitués.
- Le facteur d'aromaticité hydrogène est très faible ($f_a = 0,028$) de même que le facteur d'aromaticité carbone ($F_A = 0,10$). Ces valeurs montrent que notre échantillon est peu aromatique.
- Le nombre moyen d'atomes d'hydrogène par carbone aliphatique Z est de 1,60. Cette valeur voisine de 2 explique la linéarité de la chaîne carbonée de l'échantillon.
- Le pourcentage en nombre d'atomes de carbones naphténiques C_N dans l'échantillon « gasoil » est de 35,10 %, il est obtenu en soustrayant de l'intégrale des massifs compris entre 27 et 60 ppm, les intégrales des pics principaux.
- Les pourcentages en nombres d'atomes de carbones paraffiniques (C_P %), naphténiques (C_N %) et aromatiques (C_A %) dans la fraction « gasoil » sont :

$$\begin{aligned} C_P \% &= 49,66 \\ C_A \% &= 15,33 \\ C_N \% &= 35,10 \end{aligned}$$

En conclusion, quelles que soient les méthodes utilisées pour la détermination de la composition chimique de l'échantillon elles conduisent toujours aux mêmes résultats qui est la nature paraffinique de notre échantillon. Le pétrole brut de départ est aussi d'origine paraffinique.

4.5.- ETUDE COMPARATIVE DE LA FRACTION « GASOIL » AVEC DES ECHANTILLONS DE GASOILS TROUVES DANS LE COMMERCE

Pour mieux situer notre fraction « gasoil » obtenu par distillation directe d'un pétrole brut, par rapport aux gasoils trouvés sur le marché, nous avons repris les échantillons étudiés lors d'un précédent travail [20]. Nous rappelons ci-dessous les lieux d'approvisionnement et la notation de ces échantillons.

- A : échantillon pris à la station d'Ampefiloha Antananarivo
- B : échantillon pris à la station de Bel'air Antananarivo
- C : échantillon pris à la station d'Ampasapito
- D : échantillon provenant de l'Ile de la Réunion
- E : Fraction « gasoil » obtenue par distillation directe du pétrole brut.

Notre étude comparative portera successivement sur :

- les caractéristiques physiques,
- les caractéristiques thermiques ;
- la nature chimique

des différents échantillons.

4.5.1.- Etude comparative des paramètres physiques

Les paramètres utilisés lors de cette étude sont :

- la densité,
- l'indice de réfraction n ,
- la masse moléculaire moyenne M
-

Le Tableau 4.19 suivant, donne les valeurs de ces paramètres pour les différents échantillons :

Echantillon	n	d	M
A	1.478	0,8537	230
B	1.480	0,8552	235
C	1.4747	0,8536	250
D	1,4675	0,8354	205
E	1,4705	0,8441	190

Tableau 4.19 . Valeurs de n , d , et M des différents échantillons.

Nous remarquons que l'échantillon de gasoil provenant de l'Ile de la Réunion a le plus faible indice de réfraction et la plus faible densité. Par contre c'est la fraction « gasoil » obtenue par distillation directe qui possède la plus faible masse moléculaire. Les échantillons de gasoils trouvés sur le marché local ont les plus fortes densités : ils sont donc constitués de molécules plus lourdes et ont par conséquent les masses moléculaires moyennes les plus élevées.

4.5.2.- Etude comparative des caractéristiques thermiques

Les caractéristiques prises en considération sont :

- la température moyenne d'ébullition T_b ,
- le point d'aniline,
- l'indice Diesel,
- l'indice de cétane,
- le point d'écoulement,
- les pouvoirs calorifiques massiques et volumétrique.

Le Tableau 4.20. résume les résultats obtenus pour les différents échantillons étudiés.

	A	B	C	D	E
T_b	296,5	299	310	265,2	242,3
PA (°C)	84	85	87	75	72
PA (°F)	181,4	185	188,6	167	151,5
Indice diesel	61	61	64	59	49
Indice de cétane	55	58	61	53	48
Point d'écoulement (°C)	- 9	- 10	- 2	- 28	- 32
PCS _m (kJ/kg)	45 311	45 302	45 391	45 395	44 570
PCI _m (kJ/kg)	42 468	42 480	42 505	42 742	42 066
PCI _v (kJ/L)	36 255	36 329	36 282	35 707	36 820

Tableau 4.20.- Valeurs des différentes caractéristiques thermiques des échantillons

D'après ce tableau, on constate que la fraction «gasoil » de distillation directe a la plus petite température moyenne d'ébullition. Ceci permet d'expliquer pourquoi elle a aussi la plus petite masse moléculaire moyenne. Cette fraction a aussi le point d'aniline le moins élevé. Cela signifie que la fraction étant constituée de molécules plus petites, la température pour obtenir un mélange complètement miscible de volumes égaux d'aniline et d'échantillon, est plus basse pour cette fraction.

Ces résultats sont encore confirmés par un point d'écoulement le plus bas pour cet échantillon. On peut donc l'utiliser même par temps très froid. Par contre les gasoils livrés sur le marché local sont bien adaptés aux conditions climatiques de notre pays.

En ce qui concerne le pouvoir calorifique, nous constatons que tous les échantillons ont à peu près les mêmes valeurs du pouvoir calorifique inférieur massique PCI_m et que celles-ci sont bien conformes aux normes et spécifications admises.

4.5.3.- Etude comparative des caractéristiques chimiques

Les paramètres utilisés pour la détermination de la composition chimique des différents échantillons sont :

- le facteur de caractérisation K_{UOP} ,
- le facteur de caractérisation de Huang I,
- le « Refractivity Intercept » RI,
- le pourcentage en masse des trois séries d'hydrocarbures :
paraffiniques, naphténiques et aromatiques.

Les résultats obtenus pour les différents échantillons étudiés, sont consignés dans le Tableau 4.20.

échantillon	K_{UOP}	I	RI	% P	% N	% A
A	11,73	0,2830	1,0520	63,50	13,80	22,70
B	11,74	0,2840	1,0524	67,07	24,05	8,88
C	11,85	0,2813	1,0479	68,08	24,00	7,92
D	11,65	0,2777	1,0480	69,00	23,60	7,40

E	11,60	0,2792	1,0499	71,04	24,82	4,14
---	-------	--------	--------	-------	-------	------

Tableau 4.20.- Valeurs des différents paramètres de composition chimique
Afin de mieux étudier la composition chimique des échantillons de gasoils, nous avons repris les paramètres cités par Riazi et Daubert [12]. Le tableau 4.21 et la figure 4.11 résument ces paramètres.

Hydrocarbures	RI	VGC	K _{UOP}	I
Paraffiniques	1,048 – 1,05	0,74 - 0,75	13,1 - 13,5	0,267 - 0,273
Naphténiques	1,03 - 1,046	0,89 - 0,94	10,5 - 13,2	0,278 - 0,308
Aromatiques	1,07 - 1,105	0,95 - 1,13	9,5 - 12,53	0,298 - 0,362

Tableau 4.21.- Valeurs des facteurs de caractérisation [11]

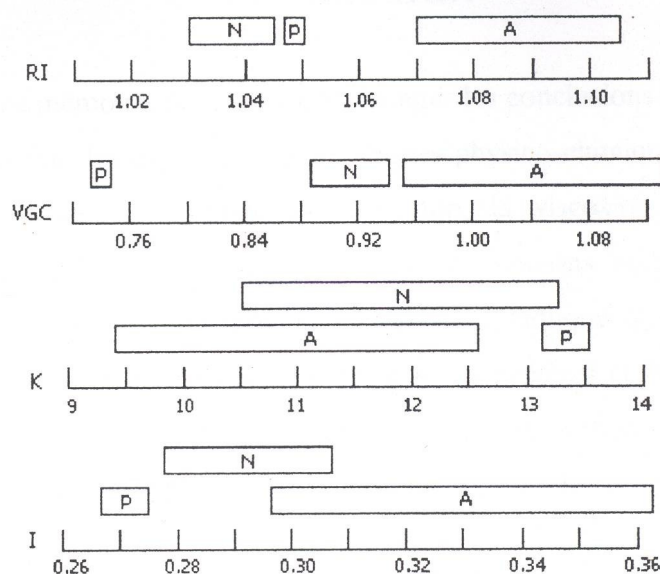


Figure 4.11.- Comparaison des différents facteurs de caractérisation [11]

Les valeurs de K_{UOP} entre 11,6 et 11,9, montrent que tous ces échantillons sont constitués d'un mélange d'hydrocarbures mixtes et d'hydrocarbures naphténiques.

Le facteur de caractérisation de Huang calculé pour chaque échantillon montre par contre une prédominance des hydrocarbures naphténiques que ce soit pour les gasoils provenant du marché local ou la fraction « gasoil » obtenu par distillation directe du pétrole brut.

Les valeurs du « refractivity intercept » RI attestent cependant la nature paraffinique de tous les échantillons étudiés. La fraction « gasoil » présente le pourcentage le plus élevé en hydrocarbures paraffiniques (71 %), il est ensuite suivi par le gasoil en provenance de l'Ile de la Réunion (69 %). Les gasoils livrés sur le marché local ont par contre les plus grandes teneurs en hydrocarbures aromatiques (entre 8 et 22 %).

En conclusion, nous pouvons remarquer que les paramètres utilisés conduisent à des résultats différents. En effet d'après la figure 4.11, nous observons que la séparation des hydrocarbures paraffiniques, naphténiques et aromatique à partir des RI est très nette, tandis que celle

obtenue à partir de KUOP et de I présente des chevauchements. Nous pouvons donc dire que les échantillons étudiés ont un caractère paraffinique prononcé. Ce résultat est d'ailleurs confirmé par l'analyse par RMN dans le cas du gasoil de distillation directe.

CONCLUSION

Au terme de ce mémoire, nous pouvons dégager les conclusion suivantes :

En nous servant des diverses caractéristiques physico-chimiques du pétrole brut et du gasoil, comme la densité, l'indice de réfraction, la distillation ASTM, l'indice de cétane etc., nous pouvons prévoir leur composition et leur nature chimique. Ces propriétés ont toutes leurs importances dans les industries pétrolières et dans les raffineries.

Pour la fraction « gasoil », lorsque nous utilisons les valeurs de facteurs de caractérisation K_{UOP} , nous avons remarqué que notre échantillon est un mélange où les cycles naphténiques et les chaînes sont presque équivalents. Par contre, d'après le facteur de caractérisation de Huang, notre échantillon est de nature naphténique. Et lorsque nous avons utilisé les valeurs du « Refractivity Intercept » RI, la méthode de Tadema (méthode ndM) et celle de Riazi-Daubert nous avons trouvé une prédominance des paraffines. Nous avons trouvé aussi que la méthode proposée par Riazi-Daubert donne les meilleurs résultats.

Les spectres 1H et ^{13}C montrent une nette prépondérance d'atomes hydrogène et d'atomes de carbone saturés et la nature paraffinique de la fraction « gasoil » est aussi confirmée par les valeurs des paramètres structuraux tirés de ces spectres. De même les spectres 1H et ^{13}C du pétrole brut indiquent la nature paraffinique de ce brut. Enfin, nous pouvons affirmer que si la fraction gasoil a une nature paraffinique, son brut d'origine a aussi cette même composition.

Les résultats tirés de l'étude comparative de la fraction « gasoil » avec les gasoils commercialisés à Madagascar, nous ont permis d'affirmer que notre échantillon est conforme aux normes et spécifications en vigueur. Cependant nous pouvons apporter une amélioration à notre échantillon, en ajoutant un mélange des fractions lourdes distillant vers 300 – 360° C afin d'augmenter sa densité et des additifs comme le peroxyde d'acétane etc. Pour améliorer son indice de cétane.

Nous pouvons encore approfondir et améliorer les résultats obtenus et notre prochain travail consistera donc à étudier un nombre important d'échantillons et à utiliser d'autres méthodes :

- Techniques chromatographiques : la CPG et la HPLC permettant de séparer les fractions aromatiques, paraffiniques, naphténiques et d'étudier par spectrométrie de masse les fractions obtenues afin d'avoir la répartition par familles ainsi que les masses moléculaires moyennes et les pourcentages de ce familles.
- RMN : séquence DEPT permettant de doser quantitativement les groupements CH, CH₂, CH₃ et C quaternaires afin de pouvoir calculer les paramètres structuraux moyennes et proposer des formules moléculaires moyennes de nos échantillon.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] X. NORMAND - *Leçons sommaires sur l'industrie du raffinage du pétrole - Tome 1*. Editions Technip, Paris, 1968.
- [2] R. PERRIN, J. P. SCHARFF - *Chimie industrielle - Tome 1*, Masson, Paris, 1993.
- [3] P. WUITHIER - *Le pétrole. Raffinage et génie chimique - Tome 1*, Editions Technip, Paris, 1972.
[3a] p. 40 ; [3b] p. 69 ; [3c] p. 8 ; [3d] p. 49.
- [4] J P WAUQUIER - *Le raffinage du pétrole. Tome 1 : Pétrole brut - Produits pétroliers Schémas de fabrication*, Editions TECHNIP, Paris, 1994.
[4a] p. 3 ; [4b] p. 4 ; [4c] p. 5 ; [4d] p. 330
[4e] p. 334 ; [4f] p. 66 ; [4g] p. 180 ; [4h] p. 217
[4i] p. 361 ; [4j] p. 109 ; [4k] p. 110 ; [4l] p. 55
[4m] p. 118 ; [4n] p. 119
- [5] J.C. GUIBET et E. FAURE - Techniques de l'ingénieur,
Article: B.E 8545 Volume: B.E Parution: 04/1998
- [6] P.W. ATKINS – *Chimie Physique* – De Boeck Université, Bruxelles, 2000, p. 680.
- [7] G MAHUZIER, M HAMON. *Abrégé de Chimie analytique. Tome 2. Méthodes de séparation* - Edition MASSON, Paris, 1990, p. 93.
- [8] R. CHAMAYOU - Techniques de l'ingénieur,
Article: B.M 6590 Volume: B.A.L Parution: 10/1997
- [9] J. F. J. G. FOURNIER - Techniques de l'ingénieur,
Article: J 5915 Volume: J P Parution: 12/2001
- [10] J. L. GUSTIN - Techniques de l'ingénieur,
Article: J 3894 Volume: J.P Parution: 09/2002
- [11] J. AYEL - Techniques de l'ingénieur,
Article: B 5340 Volume: B.A.D Parution: 08/1996
- [12] M.R. RIAZI et T.E. DAUBERT- Prediction of composition of petroleum fractions-
Ind. Eng. Chem.Process Des. Dev. 1980, **19**, 289-294.
- [13] J. DENIS, J. BRIANT, J.C. HIPEAUX - *Physico-chimie des lubrifiants. Analyses et essais*, Edition TECNIP, Paris, 1997.
- [14] M.R. RIAZI et T.E. DAUBERT- Prediction of molecular type analysis of petroleum fractions - *Ind. Eng. Chem.Process Des. Dev.* 1985, **25**, 1009-1015.
- [15] H. GUNTHER - *La spectroscopie de RMN*, MASSON, Paris, 1994.
- [16] M. HAMON, F. PELLERIN, M.GUERNET, G. MAHUZIER - *Abrégé de Chimie analytique. Tome 3. Méthodes spectrales et analyses organiques* - Edition MASSON, Paris, 1990.
[16a] p. 154 ; [16b] p. 158 ; [16c] p. 167 ; [16d] p. 168
[16e] p. 169.
- [17] M. BOUQUET et A. BAILLEUL - Routine method for quantitative carbon 13 NMR spectra editing and providing structural patterns. Application to every kind of petroleum including residues and asphaltenes - *Fuel*, 1986, **65**, 1240.
- [18] Suzy Barbara MAMY VOLOLONA
Contribution à l'étude physico - chimique d'un pétrole brut et de sa fraction essence.
Etude comparative de la fraction essence et des essences commercialisées à

- Madagascar. Mémoire de D.E.A. de Chimie Physique, Faculté des Sciences, Université d'Antananarivo, 2002.
- [19] Rado RAHARINTSALAMA
Prédiction des propriétés thermodynamiques et de la composition chimique d'un gasoil et ses fraction à partir de leurs caractéristiques physico - chimiques. Mémoire de D.E.A. de Chimie Physique, Faculté des sciences, Université d'Antananarivo, 2001.
- [20] Jean Joseph RABEMANANTSOA .
Contribution à l'étude physico - chimique des gasoils commercialisées à Madagascar. Mémoire de D.E.A. de Chimie Physique, Faculté des Sciences, Université d'Antananarivo, Février 1999.

PARTIE EXPERIMENTALE

1.- MESURE DE LA DENSITE

La méthode de pycnomètre permet d'obtenir la densité d'un liquide avec précision. Un pycnomètre est un flacon constitué de deux parties. La partie inférieure possède un col assez

large pour que le liquide puisse y pénétrer. Un bouchon de verre creux et rodé s'adapte exactement au col du flacon. Ce bouchon est prolongé par un tube fin à entonnoir sur lequel est gravé un trait de jauge. Lorsqu'on remplit le flacon liquide, on règle le niveau en face de ce trait en utilisant éventuellement du papier Joseph.

Appareillage :

Il comprend :

- Un pycnomètre de 5 ml
- Une balance électronique
- Du papier Joseph

Mode opératoire :

- On pèse le pycnomètre vide sur une balance de précision. Soit X la valeur obtenue.
- Ensuite, le pycnomètre rempli de pétrole brut ou (d'une fraction du gasoil) à la température de 20° C est pesé. Soit Y cette valeur.

En utilisant la valeur de la densité de l'eau à 4° C (d) donnée dans la littérature, la densité de l'échantillon sera :

$$d_4^{20} = \frac{Y - X}{V \cdot d}$$

V est le volume du pycnomètre

2.- INDICE DE REFRACTION

Les mesures sont effectuées à l'aide d'un réfractomètre type Abbe sous la raie D du sodium.

Appareillage :

- Réfractomètre.

Mode opératoire :

- On nettoie et sèche la plaque de verre du réfractomètre avec du papier Joseph.
- On règle l'appareil.
- On met quelques gouttes de l'échantillon sur la plaque de verre, on lit sur l'appareil la valeur de l'indice de réfraction de chaque échantillon.

3.- DISTILLATION

La distillation d'un pétrole brut consiste à le fractionner en plusieurs coupes pétrolières qui ont des points d'ébullition différents.

Appareillage :

L'appareillage comprend :

- Un ballon de 500 ml
- Un chauffe-ballon
- Un thermomètre pouvant donner des températures supérieures à 300°C
- Un réfrigérant (condenseur)
- Eprouvette graduées.
- Coudes
- Pierres ponce.

Mode opératoire :

- L'échantillon et le ballon sont placés dans le bain de glace pour avoir la température de 13° C.
- On verse l'échantillon de 200 ml dans le ballon
- On installe l'appareillage.
- On met en marche le chauffe-ballon.
- La première goutte de distillat tombe dans l'éprouvette ; sa température constitue le point initial de distillation.
- On recueille la fraction essence jusqu'à la température de 150° C, puis on prend après la fraction gasoil à partir de 150° C jusqu'à la température finale de 296°C.