

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université 8 Mai 1945 Guelma



Faculté Sciences et Technologie
Département de Génie des procédés

Mémoire de Fin d'étude de MASTER

Filière : Génie Chimique

Thème :

**Suivi de la qualité de trois carburants de la raffinerie RA1K et
modélisation QSPR de quelques propriétés physique et
thermodynamique des hydrocarbures aliphatiques.**

Encadré par :
Dr. H. Bouchemella.

Présenté par :
1. Mechaala Zahra.
2. Tolba Amina.

Année Universitaire : 2022 /2023

Remerciement

Nous tenons à remercier tout d'abord Dieu qui nous a donné la santé et courage et la patience pour élaborer et finir ce travail à temps.

*Nous remercions notre aimable promotrice madame **Dr. Bouchemlla Houria** Pour sa patience, sa disponibilité et ses judicieux conseils qui ont amélioré notre projet de fin d'étude.*

Nous tenons également à remercier nos respectueuses familles pour leurs attentions et encouragements tout au long de ces années, pour leur soutien et leur confiance indéfectibles pour nos choix.

Nous tenons à remercier les membres de jury d'avoir accepté d'examiner notre travail et de soulever les critiques nécessaires afin d'enrichir nos connaissances et d'apporter plus à notre projet.

On remercie profondément tous nos enseignants dont on appris beaucoup de chose durant notre cycle de formation ainsi que tout le personnel du département de génie des procédés.

*On remercie tout le personnel de la raffinerie **RAIK** de **SKIKDA**.*

DEDICACE

Je remercie dieu de m'avoir donnée la santé pour finir mon cursus universitaire :

*Je dédie ce modeste travail à la fleur de ma vie, **ma mère** qui a sacrifié les plus belles années de sa vie pour me voir grandir et réussir et qui a toujours été ma source de tendresse.*

*A mon **cher père**, ma source d'espoir et mon guide du savoir, son courage et sa patience me serviront toujours d'exemple ; et ses conseils éclaireront toujours mon chemins vers l'avenir.*

*A mon cher frère **Diya eddine** et mes chère sœurs **Zineb** et **Hadjer** ma source de bonheur.*

*A mon cher mari "**Ala Dridi**", qui était mon bon assistant tout au long de mon travail, il m'a encouragé et m'a soutenue jusqu'au dernier point, que Dieu le préserve. Je veux le remercier pour tout.*

*A la famille maternelle et la famille paternelle et exceptionnellement à mon frère **Badr Eddine**.*

*A tout mes amies, et exceptionnellement les amis du **Pavions 6**, dans la résidence universitaire qui a vécu avec moi les moments les plus importants de ma vie qu'ils soient bons ou mauvais.*

*Aux petits poussins **Djouidi Ranime**, **Yousef Yazan** et **Oulfa Toulina**.*

*A ma binôme de ce travail **Zahra** et tout ma promotion de master 2023.*

Amina Tolba.

DEDICACE

En prime abord, je remercie Dieu de m'avoir donnée la santé pour finir mon cursus universitaire.

*Je dédie ce modeste travail à la fleur de ma vie, **ma mère** « **MENIDJEL A.** » «qui a sacrifié les plus belles années de sa vie pour me voir grandir et réussir et qui a toujours été ma source de tendresse.*

*A mon **cher père** « **MECHAALA K.** », ma source d'espoir et mon guide d'avenir, son courage et sa patience me serviront toujours d'exemple ; et ses conseils éclaireront toujours mon chemin vers un avenir prospère 'In Chaâ Allah'.*

*A mes chères sœurs « **AMEL** » et « **IMANE** » mes deux sources de bonheur et encouragement.*

*A mon cher mari "**AMAR BENDJEDOU**", qui était mon bon assistant tout au long de mon travail, il m'a encouragé et m'a soutenue jusqu'à l'accomplissement de ce mémoire, que Dieu le préserve et guide ses pas. Je veux le remercier pour tout.*

*A mes chers amis: « **T.FATEN, A.AMIRA, B.CHANEZ, F. IMANE, B. HASSNA** »*

*A mes oncles et mes tantes, à toute la famille : « **MECHAALA** » et « **MENIDJEL** »*

*A ma belle-famille « **BENDJEDOU** » ma belle-mère et mes belles-sœurs « **FAYZA** et **ASYA** » et mes beaux-frères.*

*A tous mes camarades de classe « **M2 - GENIE CHIMIQUE** » A ma binôme de ce travail « **AMINA.** »*

Mechaâla Zahra.

SOMMAIRE

Sommaire	i
Liste des figures	v
Liste des tableaux	vii
Liste des abréviations	viii
Résumé	ix
Introduction générale	01

Chapitre I: Généralités sur le pétrole brut et présentation de la raffinerie

RA1K DE SKIKDA

I.1 Introduction	03
I.2 Définition du pétrole brut	03
I.3 Classification du pétrole	03
I.3.1 Classification selon sa densité	03
I.3.2 Selon la teneur en Soufre	04
I.3.3 Selon la composition chimique majoritaire	04
I.4 Composition chimique du pétrole brut	04
I.4.1 Hydrocarbures saturés (Alcanes)	04
I.4.2 Hydrocarbures aromatiques monocycliques BTEX	06
I.4.3 Hydrocarbures aromatiques polycycliques HAP	06
I.4.4 Hydrocarbures insaturés	07
I.4.5 Composés polaires	08
I.4.5.1 Composés soufrés	08
I.4.5.2 Composés oxygénés	08
I.4.5.3 Composés azotés	08
I.4.5.4 Composés organométalliques	09
I.4.6 Coupes pétrolières	09
I.5 Le raffinage en Algérie	12
I.6 Présentation de la raffinerie de Skikda	13
I.7 Les procédés de raffinage	14
I.7.1 La distillation atmosphérique - unités 10 et unités 11	14
I.7.2 Reformage catalytique - unité 100 et unité 103	14
I.7.3 Séparation et traitement des gaz- unité 30 - unité 31-unité 104	14

I.7.4 Extraction des aromatiques -unité 200	15
I.7.5 Procédé de cristallisation - Unité 400	15
I.7.6 Production des bitumes- unité 70	15
I.8 La centrale thermique (unité 1050)	16
I.9 Unité MELEX -600	16

Chapitre II: Méthodes et matériels des carburants étudiés

II.1 Introduction	17
II.2 Présentation du laboratoire centrale de la raffinerie RA1K	17
II.2.1 Laboratoire de l'analyse des eaux	17
II.2.2 Laboratoire des analyses de contrôle de qualité	17
II.2.3 Laboratoire de l'analyse des bitumes	18
II.2.4 Laboratoire de l'analyse des produits finis	18
II.2.5 Laboratoire des analyses spéciales	18
II.2.6 Laboratoire du Moteur Cooperative Fuel Research (CFR)	18
II.2.7 Laboratoire de chromatographie	18
II.3 Carburants analysés	18
II.3.1 Le Gasoil	18
II.3.2 L'Essence	19
II.3.3 Le Kérosène	21
II.4 Méthodes d'analyse des carburants étudiés	21
II.4.1 La distillation ASTM D86	21
II.4.2 La masse volumique	23
II.4.3 La viscosité	23
II.4.4 La tension de vapeur Reid (TVR)	24
II.4.5 Le point d'écoulement	24
II.4.6 Le point de congélation	25
II.4.7 Point de fumée	25
II.4.8 Point d'éclair	25
II.4.9 Point d'aniline	25
II.4.10 La couleur Saybolt	26
II.4.11 L'indice d'octane	26
II.4.12 Indice de Cétane	26
II.5 Matériels et protocoles expérimentaux	28

II.5.1 Distillation ASTM D86	28
II.5.2 La Masse volumique ASTM d1298-12b	30
II.5.3 La Viscosité Cinématique ASTM D445	31
II.5.4 Point d'Aniline ASTM D611	32
II.5.5 Point d'éclair ASTM D 93-20	33
II.5.6 Point d'écoulement ASTM D97	34
II.5.7 Point de congélation ASTM D 2386	36
II.5.8 Point de fumée ASTM D1322	36
II.5.9 Acidité totale ASTM D3242	37
II.5.10 La Couleur Saybolt ASTM D156	38
II.5.11 La tension de vapeur Reid ASTM D6378	39
II.5.12 Détermination de l'indice d'octane ASTM D2699	41
II.5.13 Détermination de l'indice de cétane ASTM D976	42

Chapitre III: Suivi des analyses et discussions

III.1 Introduction	43
III.2 Distillation ASTM D 86	43
III.2.1 Distillation ASTM D86 de la fraction Essence sans plomb	43
III.2.2 Distillation ASTM D86 de la fraction kérosène	44
III.2.3 Distillation ASTM D86 de la fraction gasoil	45
III.3 Densité à 15°C (ASTM D 1296) (NA417) des carburants	46
III.3.1 Densité à 15°C (ASTM D 1298) (NA417)de l'essence	46
III.3.2 Densité à 15°C (ASTM D 1298) (NA/417) du kérosène	47
III.3.3 Densité à 15°C (ASTM D 1298) (NA417)du gasoil	48
III.4 Caractérisation de la fraction pétrolière du gasoil	49
III.4.1 Viscosité du gasoil ASTM D445-21/NA1443	49
III.4.2 Le point d'écoulement du gasoil ASTM D 97	49
III.4.3 Le point d'éclair du gasoil	50
III.4.4 Le point d'aniline du gasoil ASTM D611	51
III.4.5 Indice de cétane (ASTM D976)	51
III.5 Caractérisation de la fraction pétrolière Kérosène	52
III.5.1 Le point d'éclair du Kérosène	52
III.5.2 Le point de congélation du kérosène	53
III.5.3 Le point de fumée du kérosène	54

III.5.4 Acidité totale du kérosène	54
III.5.5 Couleur Saybolt du Kérosène	55
III.6 Caractérisation de la fraction pétrolière de l'essence sans plomb	56
III.6.1 Tension de vapeur Reid	56
III.6.2 Indice d'octane recherche (RON) de l'essence sans plomb	56
III.7 Conclusion	57

Chapitre IV: Contribution à l'estimation de quelques propriétés physique et thermodynamique des alcanes

IV.1 Introduction	58
IV.2 Les relations quantitatives structures - propriétés physiques QSPR	58
IV.3 Types de descripteurs	58
IV.4 Corrélation de régression linéaire multiple	61
IV.5 Estimation des paramètres statistiques de la régression	62
IV.6 Méthodologie	64
IV.7 Analyse des résultats	64
IV.7.1 Analyse des résultats à deux paramètres	64
IV.7.2 Analyse des résultats à cinq paramètres	66
IV.8 Test de validation externe	68
IV.9 Conclusion	71
Conclusion générale	72

LISTE DES FIGURES

Figure I.1: points de fusion des alcanes linéaire.	6
Figure I.2 : Procédés de séparation des fractions lourdes.	10
Figure I.3: Répartition du brut en fonction des températures d'ébullition et le nombre de carbone.	11
Figure I.4: Les Raffineries en Algérie.	13
Figure I.5: Procédés de raffinage et installations au niveau de la RA1K.	15
Figure II.1: Vue du laboratoire RA1K Skikda.	17
Figure II.2 : Exemple d'une courbe de distillation	22
Figure II.3: Diagramme de pression du cycle Diesel	27
Figure II.4: Structure chimique du α -méthyl-naphtalène	28
Figure II.5 :Distillateur ASTM-D86.	29
Figure II.6 :(A) Appareillages utilisé pour la mesure de la densité	30
Figure II.7 :Viscosimètre de type SCAVIN	32
Figure II.8 : Appareillage de mesure du point d'aniline.	33
Figure II.9 : (A) Appareil Pensky Martins, (B) principe de l'appareil	34
Figure II.10: Appareillage de détermination de point d'écoulement.	35
Figure II.11 :Appareil pour la détermination du point de congélation.	36
Figure II.12 : Appareil pour mesure du point de fumée.	37
Figure II.13 :Mesure de l'acidité	38
Figure II.14 : Appareil pour détermination de la couleur Saybolt.	39
Figure II.15 :Appareil de mesure de la tension de vapeur Reid.	40
Figure II.16: Photo montrant le moteur C.F.R.	41
Figure III.1: Courbes de distillation ASTM de la fraction Essence sans plomb.	44
Figure III.2: Courbes de distillation ASTM de la fraction Kérosène.	45
Figure III.3: Courbes de distillation ASTM de la fraction gasoil.	46
Figure III.4.: Représentation de la densité des échantillons de l'essence	47
Figure III.5.: Représentation de la densité des échantillons du Kérosène.	48
Figure III.6: Représentation de la densité des échantillons du gasoil.	48
Figure III.7: Représentation de la viscosité cinématique de sept échantillons du gasoil.	49
Figure III.8: Représentation du point d'écoulement de six échantillons du gasoil.	50

Figure III.9: Représentation du point d'éclair de sept échantillons du Gasoil.	51
Figure III. 10: Représentation de l'indice de cétane des échantillons de Gasoil.	52
Figure III.11: Représentation du point d'éclair de sept échantillons du Kérosène.	53
Figure III.12: Représentation du point de congélation de sept échantillons du kérosène.	54
Figure III.13: Représentation du point de fumée de sept échantillons du Kérosène.	54
Figure III.14: Valeurs de l'acidité des échantillons de Kérosène.	56
Figure III.15: Représentation de la tension de vapeur Reid échantillons Essence.	56
Figure III.16: : Représentation de l'indice d'octane recherchée des échantillons de l'essence sans plomb.	57
Figure IV.1: Représentation graphique de l'isobutane	59
Figure IV.2: Droite de corrélation multiple	62
Figure IV.3: droite de régression de l'enthalpie de vaporisation.	65
Figure IV.4: droite de régression de la température d'ébullition.	65
Figure IV.5: droite de régression du volume molaire.	66
Figure IV.6: droite de régression de l'enthalpie de vaporisation.	67
Figure IV.7: droite de régression de la température d'ébullition.	68
Figure IV.8: droite de régression de la température d'ébullition.	68

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1: Classification du brut selon la densité.	4
Tableau I.2: Propriétés physiques de deux isomères	5
Tableau I.3 :Points d'ébullition de quelques alcanes.	5
Tableau I.4 : Propriétés physiques de quelques hydrocarbures aromatiques.	7
Tableau I.5:Compositions organiques hétéro-atomiques des quelques brute dans le monde	10
Tableau II.1: Propriétés physiques et chimiques des gasoils.	19
Tableau II.2: Propriétés physiques et chimiques des essences	20
Tableau II.3: Propriétés physico-chimiques des kérosènes	21
Tableau III.1: Valeurs du point aniline du gasoil.	51
Tableau III.2 : Valeurs des couleurs des échantillons du Gasoil.	55
Tableau VI.1: Classes et sous-classes des descripteurs	59
Tableau VI.2: Paramètres statistiques de la régression à deux paramètres	64
Tableau VI.3: Paramètres statistiques de la régression à cinq paramètres.	66
Tableau IV.4: Validation du model de la température d'ébullition.	69
Tableau IV.5: Validation du model du volume molaire.	70
Tableau IV.6: Validation du model de l'enthalpie de vaporisation.	71

LISTE DES ABREVIATIONS

- RA1K** : Raffinerie de Skikda.
- ASTM** : American Society for Testing and Material.
- GPL** :Gaz de Pétrole Liquéfié
- CFR** :Coordinating Fuel Research.
- HGO** : Heavy Gas Oil
- LGO**: Light Gas Oil
- CTE** : Centrale Thermo Electricque.
- RON**: Reaserch Octane Number.
- PSI**: Pond Square inch.
- ppm** : partie par million
- D₄¹⁵**: densité à 15°C
- BTEX**: Benzène, Toluène, Éthylbenzène et Xylènes.
- HAP**: Hydrocarbures aromatiques polycycliques
- API**: American Petroleum Institute.

ABSTRACT

In this work we carried out laboratory analyzes of the RA1K refinery of Skikda of three fuels: unleaded gasoline, kerosene and diesel.

In a second part we obtained, using the QSPR technique, three mathematical relationships of the boiling temperature, the density and the enthalpy of vaporization of linear, branched and cycloalkanes as a function of the number of carbon, number of hydrogen, the Wiener index, the partition coefficient and the molar refractive index.

The model retained is that with four molecular descriptors and a topological index having acceptable coefficients of R_m , R^2 , R_{aj}^2 , SD and F.

Keywords: Fuels, ASTM, QSPR, hydrocarbon, multiple linear regression (MRL), Wiener index.

Résumé

Dans ce travail nous avons effectué des analyses en laboratoire de la raffinerie RA1K de Skikda de trois carburants: l'essence sans plomb, le kérosène et le gasoil.

Dans une deuxième partie nous avons obtenu, en utilisant la technique QSPR, trois relations mathématiques de la température d'ébullition, la densité et l'enthalpie de vaporisation des alcanes linéaire, ramifié et cycloalcanes en fonction du nombre de carbone, nombre d'hydrogène, l'indice de Wiener, le coefficient de partage et l'indice de réfractivité molaire. Le modèle retenu est celui à quatre descripteurs moléculaires et un indice topologique ayant des coefficients de R_m , R^2 , R_{aj}^2 , SD et F acceptables.

Mots clés: Carburants, ASTM, QSPR, hydrocarbure, régression linéaire multiple (LMR), indice de Wiener.

ملخص :

أجرينا في هذا العمل تحليلات معملية لمصفاة RA1K في سكيكدة لثلاثة أنواع من الوقود: البنزين الخالي من الرصاص والكروسيين والديزل.

في الجزء الثاني حصلنا ، باستخدام تقنية QSPR ، على ثلاث علاقات رياضية بين درجة حرارة الغليان ، والكثافة والمحتوى الحراري لتبخير الألكانات الخطية والمتفرعة وسيكلو ألكانات كدالة لعدد الكربون ، وعدد الهيدروجين ، ومؤشر وينر. ومعامل التقسيم ومعامل الانكسار المولي.

النموذج الذي تم الاحتفاظ به هو النموذج الذي يحتوي على أربعة واصفات جزيئية ومؤشر طوبولوجي له معاملات مقبولة لـ R_m و R^2 و SD و F.

الكلمات المفتاحية: الوقود ، ASTM ، QSPR ، الهيدروكربون ، الانحدار الخطي المتعدد (MRL) ، مؤشر وينر.

INTRODUCTION GENERALE

Introduction Générale

L'introduction générale de notre travail s'articule en deux axes: le premier concerne le travail pratique effectué dans la raffinerie de Skikda. Le deuxième axe est une introduction à la partie simulation avec la technique QSPR consacré à une classe des hydrocarbures linéaire, ramifié et cycloacane.

Le pétrole est une source d'énergie fossile, non renouvelable en perpétuelle consommation mondiale; ainsi il est la première matière de l'industrie du plastique, du textile, des engrais, de l'industrie pharmaceutique et essentiellement des différents carburants : Essences-gasoil, kérosène, etc., des huiles lubrifiants et solvants. Au regard de ces débouchés une industrie lourde a été développée depuis la soixantaine du vingtième siècle et qui ne cesse de se développer selon les exigences de la demande du marché mondiale d'une part et des restrictions imposées par le respect de l'environnement.

Le raffinage du pétrole est la première opération de traitement du pétrole brut, il transforme ce dernier en différents produits commercialisables répondant à des normes mondiales ou nationale: comme le GPL, les carburants (essences, Jet A1, Gasoil, BTX, fuel), Naphta, bitumes routiers, etc.

Ces normes correspondent aux analyses standard effectuées aux produits finis et qui doivent répondre à des valeurs de seuils d'acceptabilité par le marché. On distingue les normes nationales codifiées par les deux lettres **NA** suivi des chiffres correspondant au code de l'analyse en question: ainsi le code NA 417 correspond à l'analyse de la densité. La Norme **ASTM** est une norme internationale qui est l'acronyme de American Society For Testing and Materials qui est un leader mondiale dans le développement des normes consensuels utilisées par les entreprises à travers le monde, elle est formée par les trois lettres ASTM suivies d'une autre lettre initiale de l'analyse et finie par une suite de chiffres; ainsi le code ASTM D86 correspond à l'analyse de la distillation atmosphérique à l'échelle labo.

Dans ce contexte, la première partie de notre travail concerne le stage pratique dans la raffinerie de Skikda RA1K où nous avons été affecté au service laboratoire afin d'effectuer et suivre de près les analyses consacrés aux carburants; en l'occurrence l'essence sans plomb, le gasoil et le kérosène.

Le pétrole est un mélange formé de plusieurs milliers de molécules différentes dont le point commun sont les hydrocarbures de type paraffines, cycloalcanes, aromatiques, des composés insaturés, etc. [1] ainsi la connaissance des propriétés physiques, chimiques et des propriétés thermodynamiques de ce mélange facilitera la conception

et le bon fonctionnement des équipements utilisés dans l'industrie pétrochimique. En pratique, pour obtenir une propriété donnée d'un mélange on applique les règles de mélange [2] qui utilise les propriétés des composés purs qui entrent dans la composition dudit mélange. Or, il se trouve que ces propriétés sont étroitement liés à leurs structures chimiques, c'est ainsi que s'est développé la méthode **QSPR**, acronyme de '*Quantitative structure - property relationship*' qui lie une propriété cible à la structure de la molécule ou au sens large du terme à ses indices topologiques. Dans cet optique la branche de la chimie computationnelle a émerger. La technique QSPR utilise des logiciels comme Hyperchem, Dragon, Minitab et bien d'autres, ainsi le premier est appliqué pour la génération des structures chimiques en 3D, le deuxième est utilisé pour le calcul des indices topologique et Minitab est un exemple de logiciel de techniques mathématiques et statistiques permettant de fournir un modèle mathématique comme la régression linéaire multiple (MLR), la régression en composants principales (PCR) ainsi que fournir une évaluation statistique de fiabilité du modèle.

L'objectif de la deuxième partie de notre travail est une contribution à la prédiction de quelques propriétés physiques et thermodynamiques en particulier l'enthalpie de vaporisation, la température d'ébullition et le volume molaire des alcanes linéaires, ramifiés et cycloalcanes en utilisant la technique QSPR.

Ce mémoire de fin d'étude est rédigé en quatre chapitres:

- Dans le premier chapitre on présente des généralités sur le pétrole et la raffinerie de Skikda.
- Le deuxième chapitre expose le service laboratoires de la raffinerie, une étude bibliographique des carburants étudiés, le matériel utilisé dans les analyses et leurs protocoles expérimentales.
- Le troisième chapitre énumère et commente les résultats des analyses effectuées.
- Le quatrième chapitre est une contribution à l'estimation de quelques propriétés physiques et thermodynamique des alcanes en utilisant la technique QSPR.

CHAPITRE I : Généralités sur le pétrole brut et présentation de la RA1K de Skikda

I.1 Introduction

L'industrie pétrolière repose en grande partie sur le procédé de raffinage qui regroupe plusieurs procédés de séparation en vue de l'obtention de produits finis (gaz, bitumes, essences, kérosène, gasoil, fuel-oil, aromatiques, etc.). Dans ce chapitre on effectue une étude bibliographique sur le pétrole brut, puis un bref historique du raffinage du pétrole est fait et on termine par présenter la raffinerie de Skikda ainsi que les différents procédés de raffinage qui s'accomplissent avec les éventuels capacités de production.

I.2 Définition du pétrole brut

Le pétrole brut est un fluide visqueux, à forte odeur, inflammable, ayant un aspect qui varie du noir au brun foncée selon sa composition, c'est un mélange extrêmement complexe comprenant plusieurs milliers de molécules différentes, il se compose principalement de trois types d'hydrocarbures : les paraffines ou alcanes, les naphthéniques ou cycloalcanes et les aromatiques, à cause de leurs instabilités les composés aliphatiques insaturés comme les oléfines et les dioléfines ne sont pas présents dans le pétrole brut mais seront produits dans les procédés de raffinage [1]. Dans les pétroles bruts, certains atomes de carbone sont liés à des hétéroatomes comme le soufre, l'azote, l'oxygène. Le soufre est le plus répandu dans les pétroles bruts, sa teneur en masse peut varier de 0,1 % à plus de 8 % selon le gisement. Les pétroles bruts peuvent contenir également de faibles quantités d'azote entre 0,1% et 0,5 % en masse et d'oxygène entre 0,2 % et 2 %.[3], Le pétrole contient aussi des traces de métaux particuliers comme le Vanadium, le Molybdène et le Nickel ainsi que de l'eau et des gaz acides comme le dioxyde de carbone et hydrogène sulfuré, ainsi que de l'azote [4].

I.3 Classification du pétrole

A cause de la grande disparité dans la composition du pétrole brut, ses caractéristiques physico-chimiques sont aussi extrêmement différentes. La qualité du brut est classé selon sa viscosité, sa densité, sa teneur en soufre et de ses constituants majeurs.

I.3.1 Classification selon la densité

La densité d'un pétrole reflète la répartition relative de ses différents constituants : gaz, essences, fractions moyennes et lourdes. La densité du brut varie généralement entre 0.8 et 1.0 bien que certains bruts puissent avoir une densité supérieur à 1.

Dans le tableau I.1 on expose les différents types de pétroles selon leurs densités °API et la densité mesurée à 15 °C. Le pétrole léger de type Saharien ou Libyen conduisent, dès le stade de la distillation à des rendements élevés en essences et coupes moyennes. Les bruts moyens proviennent généralement du Moyen-Orient. le pétrole lourd provenant généralement du Canada, le Venezuela et l'Iran fournissent par distillation directe jusqu'à 80% de fuels.

Tableau I.1: Classification du brut selon la densité.

Type de pétrole brut	Densité °API	Densité d_4^{15}
Pétrole léger	°API > 31.1	0.800-0.836
Pétrole moyen	22.3 < °API < 31.1	0.825-0.875
Pétrole lourd	10 < °API < 22.3	0.890
Pétrole extra lourd	°API < 10	1

1.3.2 Selon la teneur en Soufre

Le brut ayant une faible teneur en soufre est qualifié de pétrole doux généralement sa concentration est inférieure à 0,5% , alors qu'un pétrole ayant une forte teneur en soufre est dit soufré, sa concentration est de 0,5% à 2 %. La présence du soufre dans le brut est considéré comme polluant car c'est un élément corosif qu'il faut s'en débarrasser au cours des opérations de raffinage [5].

1.3.3 Selon la composition chimique majoritaire

Un pétrole riche en paraffines est dit pétrole paraffinique généralement avec une concentration en paraffine supérieur à 50 %. Un pétrole à caractère naphthénique contient plus de 50 % de dérivés naphthéniques, enfin un brut est dit aromatique si le pourcentage en hydrocarbures benzénique est supérieur à 35 % [5].

I.4 Composition chimique du pétrole brut

Du point de vue chimique le pétrole est un mélange d'hydrocarbure qui se compose de carbone et d'hydrogène groupés selon les familles suivantes: alcanes, composés cycliques et composés aromatiques: monocycliques (BTEX) et polycycliques (HAP) et éventuellement des hydrocarbures insaturés.

I.4.1 Hydrocarbures saturés (Alcanes)

Les alcanes sont des molécules composés uniquement de carbone et d'hydrogène, toutes ses structures sont basées sur la tétravalence du carbone. Deux types de configurations sont possibles:

- Les aliphatiques ayant une formule générale C_nH_{2n+2} , on distingue les alcanes linéaires et les alcanes ramifiés, appelé aussi isoalcanes. Dans l'industrie pétrolières ces composés sont appelés paraffines et isoparaffines. Ainsi pour une molécule ayant une même formule brute existe plusieurs isomères caractérisés par des propriétés physiques distinctes. Dans le tableau I.2 est illustré une comparaison des propriétés physiques du n-butane et l'isobutane.

Tableau I.2: Propriétés physiques de deux isomères.

Nom hydrocarbure	Formule brute	Formule développée	Masse Molaire (g/mol)	Temp d'éb. ((°C, 1atm)	Densité d_4^{15}
n-Butane	C ₄ H ₁₀	C-C-C-C	58.1	-0.5	0.585
Isobutane	C ₄ H ₁₀	$ \begin{array}{c} \text{C-C-C} \\ \\ \text{C} \end{array} $	58.1	-11.7	0.563

➤ Les cycloalcanes sont des composés cycliques de formule brute C_nH_{2n}, dans l'industrie pétrolière ces composés sont appelés naphènes ou cycloparaffines.

Les températures d'ébullition des alcanes s'élèvent avec l'augmentation du nombre de carbone et d'hydrogène attribuée aux forces de Van der Waals qui s'établissent entre les molécules. Dans le tableau I.3 les températures d'ébullition de l'hexane et de l'heptane sont respectivement 69 °C et 98 °C, une différence de 29 °C pour chaque unité de CH₂ ajouté. On pourrait prévoir une température d'ébullition de l'octane égale à 127 °C qui est très proche de la valeur expérimentale égale à 126 °C.

Tableau I.3 : Points d'ébullition de quelques alcanes. [6]

Nombre de Carbone	Formule brute	Température d'ébullition (°C, 1atm)
6	C ₆ H ₁₄	69
7	C ₇ H ₁₆	98
8	C ₈ H ₁₈	126

Les températures de fusion des alcanes s'ajuste avec le nombre de carbone et une bonne corrélation existe lorsque le nombre de carbone est pair ou impair comme il est montré sur la figure I.1.

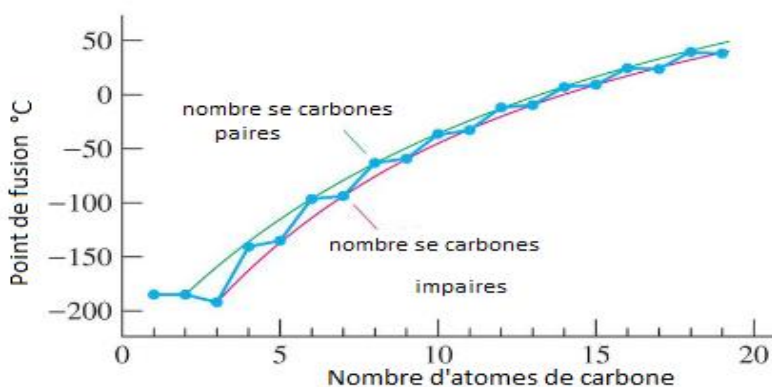


Figure I.1: points de fusion des alcanes linéaires [7].

Les alcanes sont volatils pour les composés de C_5 à C_{12} et sont modérément volatils pour les composés de C_{12} à C_{26} et sont faiblement soluble à l'eau.

La masse volumique augmente avec le poids moléculaire : 0,626 kg/l pour le pentane (5 atomes de carbone), 0,791 kg/l pour le pentacosane (25 atomes de carbone), néanmoins elle reste toujours très inférieure à 1.

I.4.2 Hydrocarbures aromatiques monocycliques BTEX

Ce sont des hydrocarbures cycliques polyinsaturés de formule brute générale C_nH_{2n-6} présents en forte concentration dans les pétroles bruts. La présence dans leur formule d'un cycle à trois doubles liaisons conjuguées leur confère des propriétés remarquables. Le benzène, le toluène, l'Ethylbenzène (styrène) et le xylène (Para, Orto et Méta) sont des matières premières fondamentales de la pétrochimie comme pour l'essence ils contribuent à augmenter l'indice d'octane [6].

I.4.3 Hydrocarbures aromatiques polycycliques HAP

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont des molécules organiques comportant plusieurs noyaux benzéniques. Leurs propriétés sont conditionnées par le nombre de cycles benzéniques. Ils sont en général néfastes pour l'environnement, la santé publique, la détérioration de l'activité de catalyseurs par leur capacité à former du coke [6].

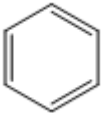
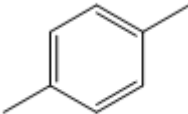
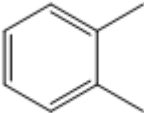
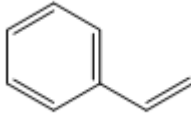
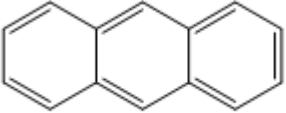
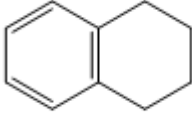
Dans le tableau I.4 on a répertorié des exemples de quelques aromatiques ainsi que quelques propriétés physiques.

I.4.4 Hydrocarbures insaturés

Dans les hydrocarbures insaturés certains atomes de carbone liés aux autres atomes par une ou plusieurs doubles et triples liaisons carbone-carbone de formule brute générale C_nH_{2n} pour les oléfines et C_nH_{2n-2} pour les acétylènes. A cause de la multiplicité d'incidence des insaturations, le nombre des isomères augmente par rapport aux alcanes. Ainsi une configuration en cis signifie que les deux substitutions sont du même côté par rapport au plan perpendiculaire à celui de l'insaturation alors qu'une configuration en trans signifie que les deux substitutions sont dans deux côtés opposés par rapport à la double liaison.

Les oléfines et les acétylènes ne se rencontrent pas ou très peu dans le pétrole brut ou les produits de distillation directe mais peuvent être présents dans les recettes des procédés de raffinage, particulièrement dans les fractions provenant des procédés de conversion thermique ou catalytique des fractions lourdes. Les premiers termes de cette famille sont également des matières de base très importantes de la pétrochimie comme l'éthylène, le propène, etc. [6].

Tableau I.4 : Propriétés physiques de quelques hydrocarbures aromatiques.

Nom de L'hydrocarbure	Formule brut	Formule développée	Masse molaire [g/mol]	Température d'ébullition [°C, 1atm]	Densité g/cm ³
Benzène	C ₆ H ₆		78.1	80.1	0.878
Para-Xylène	C ₈ H ₁₀		106.16	138.35	0.861
Ortho-Xylène	C ₈ H ₁₀		106.16	144.4	0.88
Styrène	C ₈ H ₈		104.15	145.14	0.906
Anthracène	C ₁₄ H ₁₀		178.23	341.3	1.28
Tétralin	C ₁₀ H ₁₂		132.2	207	0.970

On peut trouver dans les effluents de procédés de conversion les dioléfines et les hydrocarbures acétyléniques comme 1,3-butadiène et l'isoprène qui sont des monomères de base pour les polymères.

I.4.5 Composés polaires

Correspond à des molécules hétérocycliques, telles que des composés oxygénés, soufrés et azotés.

I.4.5.1 Composés soufrés

Le soufre est l'hétéro élément le plus répandu dans les pétroles bruts. Sa concentration peut aller de 0,1 à plus de 8 % en poids, sa teneur permet de classer le brut en pétrole léger ou lourd. Le soufre peut être présent sous forme élémentaire, Hydrogène sulfuré H_2S , Oxysulfure de carbone COS ou engagé dans des molécules organiques. Les composés soufrés sont nocifs à plusieurs égards; odeur désagréable, production des SO_x par combustion, empoisonnement des catalyseurs [6].

I.4.5.2 Composés oxygénés

Le pétrole brut contient aussi des dérivés oxygénés bien que peu abondant par rapport aux dérivés soufrés, l'oxygène est responsable de l'acidité des pétroles. On trouve l'oxygène dans le pétrole sous forme de phénols, furanes, des acides carboxyliques et des esters [6].

I.4.5.3 Composés azotés

Dans le pétrole brut, 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 comme il se trouve sous forme d'azote dans les coupes légères du pétrole à la suite du craquage catalytique ce qui pourrait détériorer la qualité de celles-ci. Généralement l'azote est présent sous forme d'amide, amines et de carbazoles où un cycle azoté est condensé à un ou plusieurs cycles aromatiques [6].

I.4.5.4 Composés organométalliques

On trouve ces composés dans les fractions les plus lourdes telles que les résines et les asphaltènes, il s'agit des atomes métalliques comme le Nickel et le Vanadium.

I.4.6 Coupes pétrolières

Il s'agit des fractions les plus lourdes du pétrole qualifiées de coupes chimiquement mal définis, ainsi on a:

➤ Les Asphaltènes

Les asphaltènes sont des solides noirs, brillants, leurs masses moléculaires peut varier de 10^3 à 10^6 g/mol. leur forme ressemble à celle des feuillets de graphite et sont constitués de cycles polyaromatiques condensés, reliés par des chaînes saturés. Les Asphaltènes précipite en présence d'un solvant paraffinique comme l'heptane ou le pentane [5].

➤ Les Résines

Sont en général des molécules à caractère aromatique très marqué qui renferme des hétéro éléments comme l'azote, l'oxygène le soufre et parfois du Nickel et du Vanadium. Leurs masses moléculaires peut varier de 500 à 10^3 g/mol [5].

La figure I.2 montre le procédé de séparation des fractions lourdes qui se fait au n-heptane pour l'obtention de deux fractions : une fraction soluble qui est formé principalement par les maltènes qui par une séparation par chromatographie liquide avec l'isopropanol permet de le séparer en une résine qui est la fraction insoluble ainsi que l'huile qui est la fraction soluble. Une deuxième fraction non soluble qui, après une extraction au benzène donne deux phases, une phase soluble au benzène ce sont les asphaltènes et une deuxième phase non soluble sont les sédiments.

Dans le tableau I.5 sont représentés les bruts de quelques pays avec leurs compositions hétéro-atomiques ainsi que leurs teneurs en asphaltènes. On remarque que le brut algérien est caractérisé par une faible teneur en soufre qui est inférieur à 0.1% en poids, en azote entre 0.34 % à 0.38% en poids et par un forte teneur en composés oxygénés. Le brut de Hassi-Messaoud contient des métaux avec une teneur inférieur à 0.2 % ppm en Nickel et Vanadium ainsi qu'une faible concentration en Asphaltène en comparaison avec les autres bruts.

La figure I.3 montre la répartition de la composition chimique du pétrole brut en fonction de leur températures d'ébullition et le nombre d'atomes de carbone [6] .

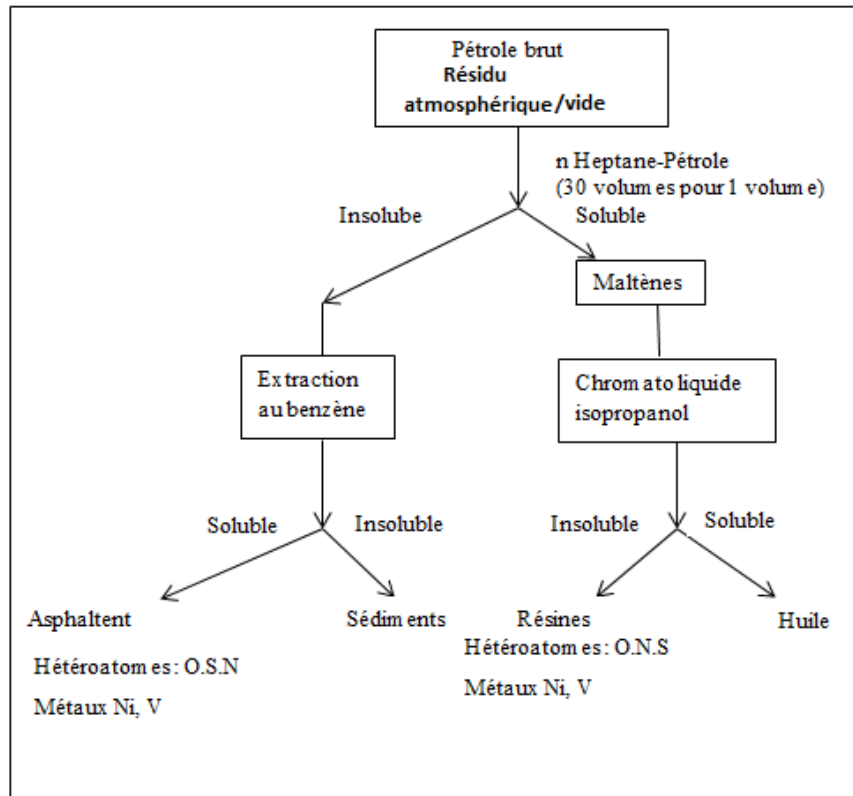


Figure I.2 : Procédés de séparation des fractions lourdes [5].

Tableau I.5 :Compositions organiques hétéro-atomiques des quelques brute dans le monde [6].

Brut	origine	Viscosité (mm ² /sec)	O (% pds)	N (% pds)	S (% pds)	Ni (ppm)	V (ppm)	Asphaltène (pds %)
Batirman	Turquie	1180	0.53	0.49	7.04	99	153	22.1
Boscan	Venezuela	595	0.79	0.74	5.46	125	1220	14.1
Emeraude	Congo	113	1.10	0.56	0.57	64	9	1.7
Edjeleh	Algeria	5.3	0.73	0.34	<0.10	1.5	2.3	0.1
HassiMessaoud	Algeria	2.32	1.93	0.38	<0.10	<0.2	<0.2	0.1

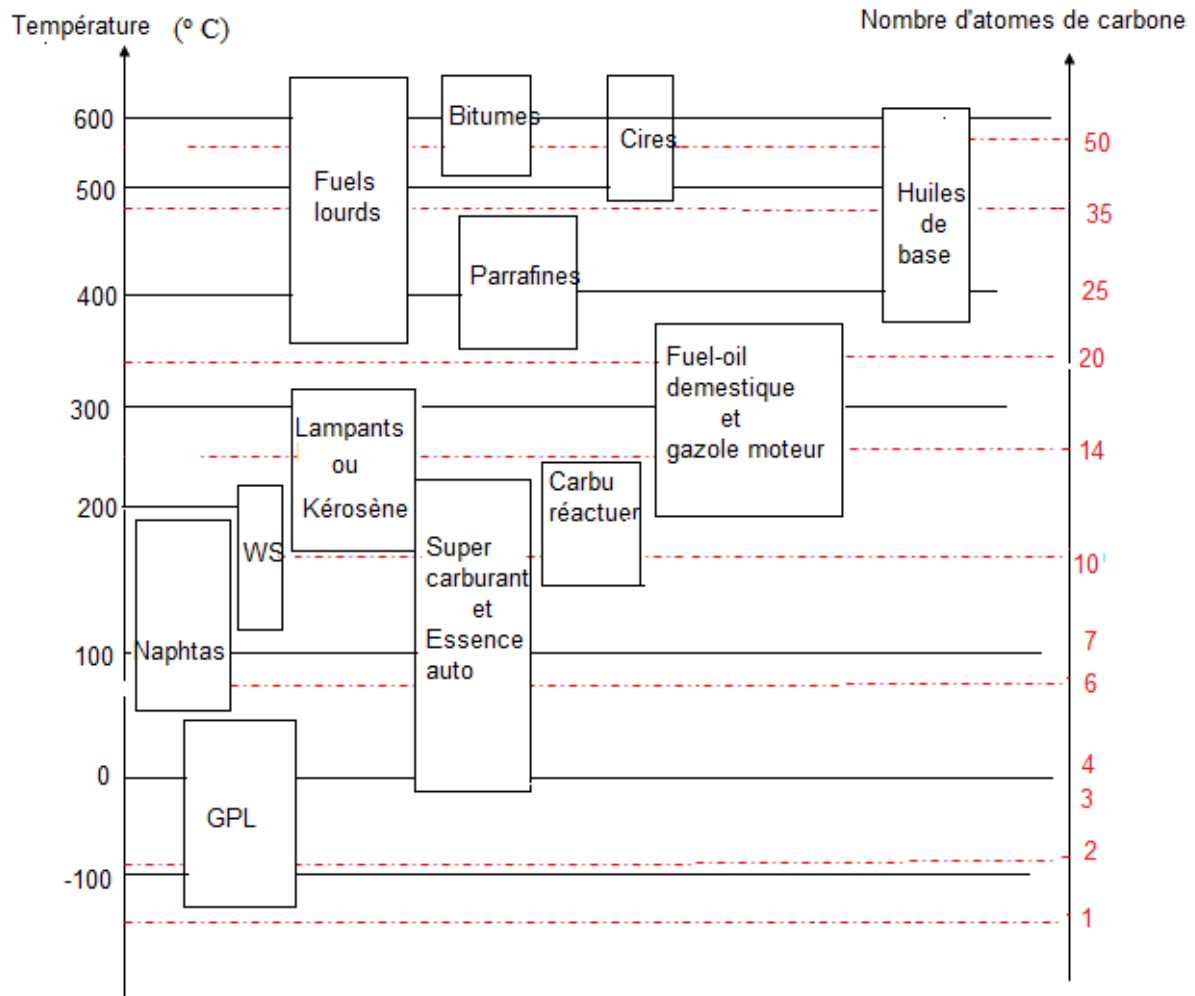


Figure I.3: Répartition du brut en fonction des températures d'ébullition et le nombre de carbone [6].

I.5 Le raffinage en Algérie

Le raffinage du pétrole est une industrie lourde qui transforme le pétrole brut, en produits énergétiques et non énergétiques cette transformation s'effectue dans les raffineries qui sont des usines à feux continus, automatisées et très complexes qui se diversifie selon la gamme des produits fabriqués et la qualité des pétroles bruts comparée aux exigences du marché [6].

Depuis la découverte du pétrole, les procédés de raffinage n'ont pas cessé de s'améliorer tantôt guidé par les besoins du marché et d'autres par les exigences d'antipollution. Ainsi dans le début des années 70 la raffinerie produisait seulement des carburants et des combustibles lourd, à la fin des années 80 on a introduit le procédé de conversion des lourds, actuellement le procédé de raffinage est plus complexe il doit respecter l'environnement et assurer la conversion totale des lourds [6].

En Algérie le raffinage a débuté avec l'indépendance c'est-à-dire vers les années 70, La figure I.4 présente les différentes raffineries existant en Algérie, La capacité globale de traitement de

pétrole brut est de 25,41 millions t/an. où l'on trouve 5 stations de raffinage réparties comme suit, à partir du nord: la raffinerie d'Arzew(RA1Z) avec une capacité estimée 3,75 millions t/an, la raffinerie de Skikda(RA1K) avec une capacité de 16,5 millions t/an et la raffinerie d'Alger (RA1G) avec une capacité de 2,7 millions t/an, ainsi que les stations de raffinage du sud: Raffinerie de Hassi-Messaoud (RHM1 et RHM2) avec une capacité estimée 0,16 et 1,7 millions t/an et la raffinerie d'Adrar (RA1D)) avec une capacité de production de 0,6 millions t/an [MINISTÈRE DE L'ÉNERGIE ET DES MINES].

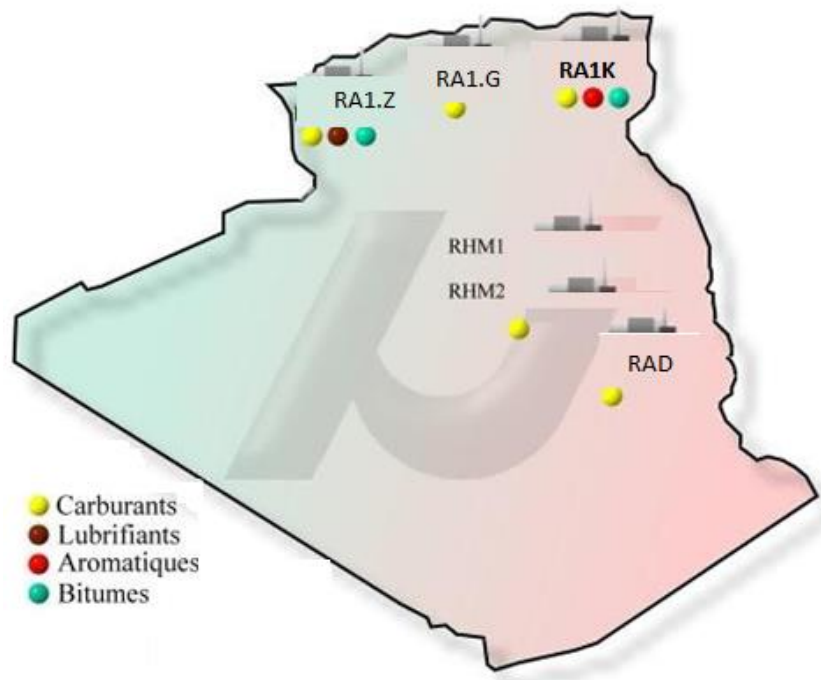


Figure I.4: Les Raffineries en Algérie.

I.6 Présentation de la raffinerie de Skikda

La raffinerie de Skikda est située dans la zone industrielle à 7 Km à l'est de Skikda et à 2 Km de la mer méditerranéenne, occupant une superficie de 190 hectares. Depuis 1988, la raffinerie de Skikda est une entreprise nationale de raffinage du pétrole (NAFTEC) et depuis 1998 l'entreprise est une filiale dont les actions sont détenues à 100 % par SONATRACH dénommée en société nationale de raffinage du pétrole (NAFTEC.SPA).

La raffinerie fut construite en 1976 par le constructeur italien SNAPROGETTI en sous-traitance avec les sociétés nationales: SONATRO, SONATIBA et SNMETAL. En 1993 la société japonaise J-GC construit l'unité de prétraitement et l'unité de platforming U103 ainsi que le séparateur des gaz U104 [8].

Le brut traité par la raffinerie sont: le brut de Hassi-Messaoud qui est déversé au moyen d'un pipeline de 700 km de longueur, le brut d'Arzew arrive à la raffinerie au moyen des bateaux citernes. Il est prévu une capacité de traitement de 15 millions de t/an pour les deux bruts. le brut réduit de Tai Juana medium importé du Venezuela pour la production des bitumes issu de la distillation sous vide avec une capacité de 165000 t/an [8].

La raffinerie de Skikda (RA1K) a pour mission de transformer le pétrole brut appelé « Sahara Blend » en fractions pétrolières finies ou semi finies valorisables sur le marché intérieur et/ou extérieur. Sa capacité de traitement est de 16.500.000 t/an après sa rénovation. De même, elle traite le brut réduit importé avec une capacité de 277,000 t/an pour l'obtention des bitumes routier et oxydé.

La production de la raffinerie consiste en la production des gaz de (propane et butane) ,de l'essence normale, l'essence export, le naphta, les BTEX(benzène, toluène, mélange xylènes), le kérosène, le gasoil, le fuel-oil, le bitume routier, le bitume oxydé et les produits oxydés.

I.7 Les procédés de raffinage

Selon la figure I.5 les procédés de raffinge effectués par la raffinerie de skikda sont :

1.7.1 La distillation atmosphérique - unités 10 et unités 11

Ce procédé est appelé aussi topping, A cet effet deux colonnes de distillation sont prévues topping 1 (unité 10) et topping 2 (unité 11) avec des capacités de 15 million t/an et 2,3 million de t/an . Avant l'introduction du pétrole brut dans les colonnes de distillation, une opération de déssalage est nécessaire, qui consiste au lavage du brut par l'eau et la soude afin d'extraire les sels (Chlorure de sodium, chlorur de potassium) et réduire ainsi leur effets de corrosion acide et de minimiser les sallisures et dépôts [6].

1.7.2 Reformage catalytique - unité 100 et unité 103

Pour ce procédé deux colonnes de reforming sont prévues, il s'agit d'un reformage catalytique pour donner des essences sans plomb à haut indice d'octane, des GPL, des gaz combustibles et de l'hydrogène ainsi que le naphta moyen à partir des fractions pétrolières naphta lourd (naphta B, essence lourde) obtenues par la distillation atmosphérique ayant un PI (point initial de la distillation) de 80°C-100°C et un PF (point final de la distillation) de 150°C - 220°C .

I.7.3 Séparation et traitement des gaz- unité 30 - unité 31-unité 104

Le but est la production du butane et du propane à partir des gaz liquéfiés (GPL) issus des unités 10, 11, 100 et 103. Ainsi dans ces unités le GPL est séparé des produits dangereux comme les sulfures et des gaz incondensables comme l'hydrogène, le méthane et l'éthane.

Le traitement des gaz dans ces unités est accompli en deux étapes: Dans une première étape, on fait subir au gaz un traitement qui consiste à passer la charge à travers une colonne

contenant des tamis moléculaires qui possèdent la propriété de retenir l'humidité et l'acide H₂S par absorption. La deuxième étape c'est l'étape de la séparation des gaz effectuée par deux colonnes, la première est la colonne de dé-éthaniseur où on fait le stripping des gaz incondensables (méthane, éthane et le gaz H₂) qu'on envoi à partir de la tête vers le réseau fuel gaz, le produit de fond (butane, propane) alimente la deuxième colonne où le propane est séparé du butane par une simple distillation.

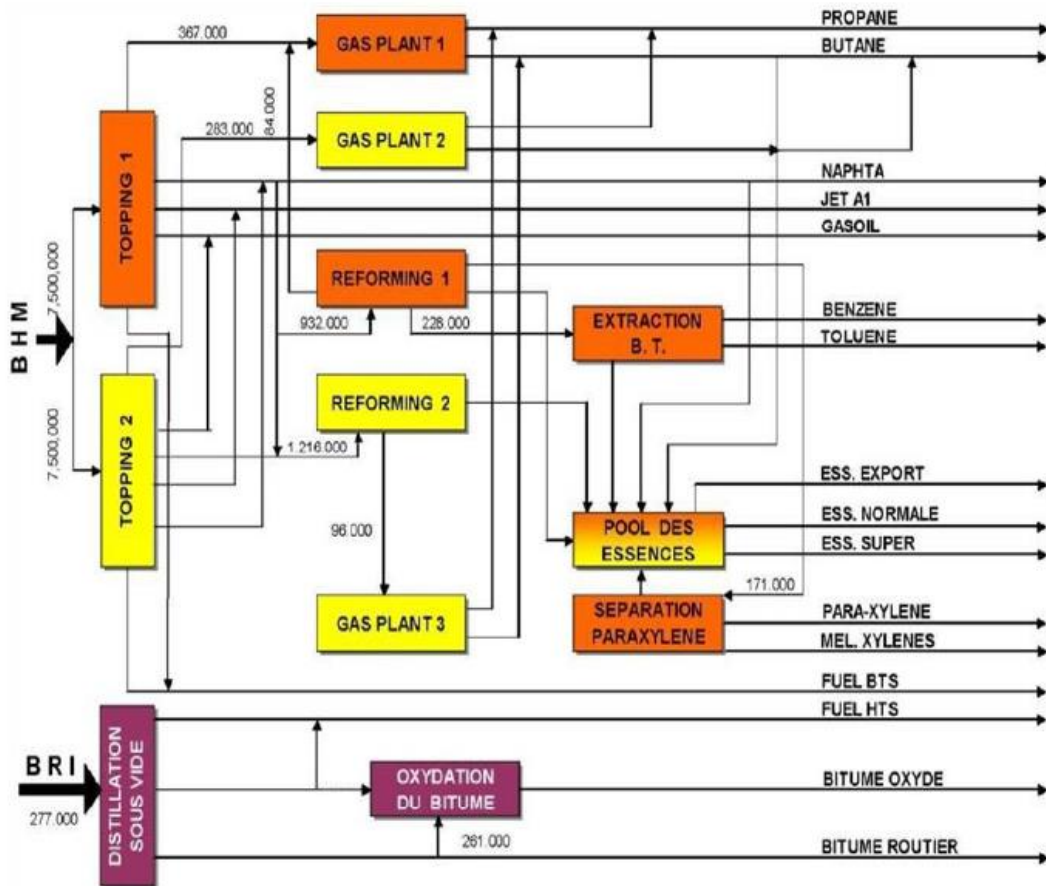


Figure I.5: Procédés de raffinage et installations au niveau de la RA1K[8].

I.7.4 Extraction des aromatiques -unité 200

Cette unité a pour objectif l'extraction des aromatiques à partir de l'essence réformée. La charge initiale est constituée de la fraction reformat léger de l'unité 100. Le procédé consiste en l'extraction des aromatiques par un solvant sélectif qui est le sulfolane, suite à quoi un raffinat est obtenu constitué principalement en hydrocarbures paraffinés qui est envoyé vers le stockage et un extrait qui alimente une colonne de distillation où il est séparé en toluène, benzène et en aromatiques lourds.

I.7.5 Procédé de cristallisation - Unité 400

Le procédé de cristallisation permet l'obtention du para-xylène pure ainsi que le mélange BTEX. Le para-xylène et le mélange des xylènes sont utilisés comme solvant dans la fabrication des peintures.

I.7.6 Production des bitumes- unité 70

Il s'agit d'un procédé de distillation sous vide chargé de traité le brut importé pour être séparé en un résidu Tia Juane moyen obtenu à une température supérieur à 372 °C, un deuxième résidu Tia Juane lourd obtenu à une température supérieur à 450 °C et un troisième résidu du brut du Koweit. L'unité se compose essentiellement d'une colonne de distillation sous vide et d'un réacteur d'oxydation des bitumes. Le produit de fond de colonne est le bitume routier ordinaire qui est envoyé en partie vers le stockage et l'autre partie comme charge à la section d'oxydation où elle sera oxydée au moyen de l'air en bitume oxydé.

I.8 La centrale thermique (unité 1050)

Elle assure les utilités indispensables pour le bon fonctionnement de toutes les unités, elle comprend:

1. La tour de refroidissement (unité 1020)

Elle répond en continue aux besoins de la raffinerie en eau de refroidissement. Avec un fonctionnement en cycle fermé, les eaux polluées et chaudes provenant des différentes unités de production sont traités par voie chimique afin d'éliminer les acides chlorhydriques, puis l'eau est refroidie à l'aide d'un ensemble d'aéro-réfrigérant et ensuite renvoyé vers les unités par des pompes.

2. Unité d'azote

L'azote est aspiré de l'air atmosphérique puis comprimé à 7.7 bars dans des compresseurs à membrane pour être prêt à l'utilisation.

3. Unité vapeurs HP, MP et BP

Il s'agit de l'unité 1060, comme son nom l'indique assure les besoins de la raffinerie en vapeurs; haute pression, moyenne pression et basse pression. Les vapeurs sont produites dans des grandes chaudières.

4. Unité de l'air comprimé-unité 1080

Après avoir été filtré, l'air atmosphérique passe par deux compresseurs et ensuite envoyé vers les différentes unités, une autre partie de cet air est séché sur un lit en alumine puis utilisé dans les systèmes de régulation pneumatique.

I.9 Unité MELEX -600

MELEX est l'acronyme de mélange et expédition il a pour fonction la gestion des bacs de stockage et l'expédition des produits finis vers les différents dépôts comme le dépôt

d'Elkheroub, le mélange des gasoils ainsi que le contrôle et le chargement des produits vers le port de Skikda [9].

CHAPITRE II: Méthodes et matériels des carburants étudiés

II.1 Introduction

Dans ce chapitre nous présentons le laboratoire auquel nous étions affecté ensuite nous effectuons une étude théorique des trois carburants étudiés à savoir le Gasoil, l'essence et le Kérosène et on termine par exposer les appareils utilisés, chacun avec son code ASTM et le protocole expérimental suivi.

II.2 Présentation du laboratoire centrale de la raffinerie RA1K

Le laboratoire de la raffinerie est chargé du suivi de la marche des unités de la raffinerie ainsi que le contrôle des spécifications des produits finis commercialisés sur le marché extérieur et sur le marché intérieur, c'est un laboratoire accrédité [8], il est composé de plusieurs laboratoires:



Figure II.1: Vue du laboratoire RA1K Skikda.

II.2.1 Laboratoire de l'analyse des eaux

Ce laboratoire est chargé des analyses des eaux de l'unité des utilités; comme les eaux de chaudières, eaux résiduaires et eaux déminéralisées. Les analyses effectuées sont: le PH, la conductivité, le titre alcalimétrique (TA), le titre alcalimétrique complet (TAC), la dureté de l'eau (TH), le dosage des ions Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , etc.

II.2.2 Laboratoire des analyses de contrôle de qualité

Il a pour mission le contrôle des produits des unités topping U10 et U11, les analyses effectuées sont la distillation ASTM, la densité, la tension de vapeur Reid (TVR), ainsi que les analyses du pétrole brut avant et après traitement de dessalement afin de déterminer le taux des sels contenus dans ce dernier.

II.2.3 Laboratoire de l'analyse des bitumes

Il est chargé du contrôle de la qualité du bitume, les analyses effectuées sont le ramollissement, la pénétration et la densité.

II.2.4 Laboratoire de l'analyse des produits finis

Ce laboratoire est chargé de l'analyse et le contrôle des produits stockés issu de l'unité Melex 600 prêts à être commercialisée sur le marché extérieur et intérieur, les analyses comprennent la densité, la distillation ASTM, l'acidité, la viscosité, le point d'écoulement, le point de congélation, le point d'éclair et le point de fumée.

II.2.5 Laboratoire des analyses spéciales

Ce laboratoire effectue des analyses spectrales pour toutes les unités qui nécessitent des analyses supplémentaires comme le dosage des métaux lourds par adsorption atomique, la teneur en soufre par fluorescence et ultra-violet, dosage des métaux (Fe^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+}) dans les dépôts durant l'arrêt des unités.

II.2.6 Laboratoire du Moteur Cooperative Fuel Research (CFR)

Ce laboratoire est spécialisé aux analyses chimiques des carburants issus des unités magnaforming de l'unité U100 et des unités reforming U101 et U103. Les analyses effectuées sont: L'indice d'octane pour les essences, l'indice de cétane pour les gasoils et l'analyse de la teneur en eau pour les Kérosènes (Jet A1).

II.2.7 Laboratoire de chromatographie

Il est chargé du contrôle des aromatiques des unités extraction U200, xylènes U400, séparation des gaz U30, U31, U104 et des unités du magnaforming, reforming ainsi que le contrôle des aromatiques dans les bacs intermédiaires.

II.3 Carburants analysés

Les carburants sont des composés chimiques liquides dont la combustion en présence de l'air permet le fonctionnement des moteurs thermiques: à essence, diesel, réacteur d'avion [5]. Notre travail consiste en le suivi et les analyses physico-chimiques de trois carburants : l'essence sans plomb, le gasoil et le kérosène et ceci de plusieurs échantillons étalés sur une quinzaine de jours.

II.3.1 Le Gasoil

Le gasoil ou le diesel est une huile lourde contenant 2000 à 4000 hydrocarbures différents dont le nombre de carbone varie entre 11 et 25. Le diesel est un liquide incolore ou légèrement jaune et présente une odeur de pétrole. Il est utilisé comme carburant automobile dans les moteurs à allumage par compression [10]. En moyenne le gasoil est composé de

50% d'aromatiques et 35% d'isoalcanes, les alcanes, alcènes et cycloalcanes sont présents en quantités minimales.

Le gasoil doit présenter une forte tendance à l'auto-inflammation puisque le principe de fonctionnement du moteur diesel exige une inflammation du carburant injecté sous haute pression dans l'air, cette caractéristique s'exprime par l'indice de cétane qui a une conséquence directe sur le démarrage à froid, le bruit et les émissions des polluants. Une deuxième caractéristique essentielle du gasoil est sa tenue au froid puisque la formation des cristaux obstrue le filtre disposé sur le circuit d'alimentation. L'ajustement de ces deux caractéristiques se fait par optimisation des compositions des mélanges de base du carburant et en incorporant certains additifs [11].

Les additifs sont de plusieurs types chacun a un objectif visé ainsi:

- Le cétane est ajouté, généralement on utilise le nitrate d'éthyl-2-hexyle pour améliorer le processus de combustion; susceptible de s'auto-enflammer facilement.
- Des produits détergents afin de maintenir le circuit d'injection propre, les composés utilisés ont des structures tensio-actives qui favorisent la dispersion des gouttelettes du carburant dans la chambre de combustion.
- Des additifs améliorant la combustion du gasoil et réduisant les émissions de fumées et de suies sont ajoutés comme les sels de baryum ou de fer en solution colloïdale avec des concentrations de 0.6 à 0.8 % en masse.
- Des additifs améliorant le comportement du gasoil aux basses températures, il s'agit des copolymères avec des parties : ester de vinyle, acrylate d'alkyle ou fumarate d'alkyle qui influent sur le point d'écoulement en réduisant la taille des cristaux favorisant un écoulement à basse température [10].

Dans le tableau II.1 sont répertoriés les propriétés physiques et chimiques du gasoil.

Tableau II.1: Propriétés physiques et chimiques des gasoils [12].

Température d'ébullition	Solubilité dans l'eau	Masse volumique à 15°C	Limites d'explosivité dans l'air	Pression de vapeur saturante
170-390 °C	Très peu soluble	0.82-0.89 g/cm ³	Inférieure: 1% vol. Supérieure 6% vol.	1hPa à 20 °C

II.3.2 L'Essence

L'essence est un liquide inflammable et très volatil, elle se présente sous une couleur jaune très pâle voire transparente et fortement odorante. Elle contient environ 230 hydrocarbures différents qui comprennent entre 4 et 10 atomes de carbone. L'essence est composée de cinq

classes d'hydrocarbures: les aromatiques, les n-alcanes, les isoalcanes, les cycloalcanes et les alcènes. En moyenne une essence contient 36% en BTEX, 14% d'autres aromatiques, 35% d'isoalcanes, 9% de n-alcanes, 4% d'alcènes et 2% de cycloalcanes [12].

L'essence contient aussi, en quantités significatives, des composés oxygénés comme les éthers et les alcools, appelé additifs afin d'augmenter l'indice d'octane. [13].

Ce carburant est utilisé dans le moteur à allumage commandé par étincelle et doivent présenter des propriétés physiques comme la masse volumique, la courbe de distillation et la pression de vapeur qui permettent sa pulvérisation dans l'air avant son admission dans le cylindre. En plus son utilisation dans des conditions climatiques très variable impose des spécifications de volatilité distinctes selon les saisons.[11].

La nécessité de l'adéquation entre moteur et carburant exige l'utilisation des additifs pour essence, deux types de produits sont ajoutés aux essences issues du raffinage du pétrole: les détergents et les améliorants de l'indice d'octane. L'objectif visé par l'ajout des détergents est d'éviter le calage du moteur au démarrage par temps froid et humide à cause de la cristallisation de l'eau sur ses parois froides et l'évaporation de l'essence dans le circuit d'admission. Comme tout tensio-actif, il est constitué d'une partie lipophile hydrocarbonée lié à une partie hydrophile polaire, Il existe entre 10^3 et 2.10^3 formulations différentes d'additifs détergents pour essences dont on peut distinguer trois familles principales: la famille des amides gras qui n'offrent pas de variation de la partie lipophile, la famille des dérivés du polyisobutène comme les mono-succinimides et la famille des dérivés des alkyl-phénols ces deux derniers offrent beaucoup de possibilités de modification du rapport hydrophiles et lipophiles. Ces détergents sont ajoutés en faible quantités de l'ordre de 50 à 125 ppm. Ils ont une double action, sur les circuits propres, ils tapissent la paroi du moteur d'une couche organique qui éviterait le dépôt de la glace et les dépôts organiques et sur les circuits contaminés ils ont un pouvoir solvant sur les dépôts organiques [11]. Le deuxième additif est destiné à améliorer l'indice d'octane, une explication plus en détail de cet additif sera donné dans la partie méthodes d'analyse des carburants étudiés. Le type d'essence étudié est l'essence sans plomb utilisé pour la première fois en France en 1988.

Dans le tableau II.2 on présente les propriétés physiques et chimiques des essences.

Tableau II.2: Propriétés physiques et chimiques des essences [12].

Température de fusion [°C]	Température de vaporisation [°C]	Solubilité dans l'eau [mg/l]	Masse volumique à 15°C (Kg/m ³)	Limites d'explosivité dans l'air	Pression de vapeur saturante [hPa]
< - 60	25 - 220	100 -250	680-790	Inférieure: 1,4 % vol. Supérieure 7,6% vol.	350-900

II.3.3 Le Kérosène

Le kérosène est un liquide inflammable de couleur blanc ou légèrement jaune, ayant une légère odeur du pétrole. Le kérosène est plus lourd que l'essence, Il est obtenu de la distillation fractionnée du pétrole entre 150 °C et 275 °C. Il est composé d'hydrocarbures allant de C12 à C15 atomes de carbone, avec une température d'inflammabilité compris entre 42 °C et 72 °C [14].

Dans le passé ce carburant fut utilisé comme pétrole lampant et le chauffage, désormais il est le principal carburant pour avion, carburant pour tracteurs agricoles ainsi que des applications spéciales dans l'industrie pétrochimique [15].

Ce carburéacteur doit présenter des propriétés qui sont liées au mode de fonctionnement aux réacteurs d'avion: une excellente tenue au froid jusqu'à -50 °C, une flamme rayonnante ne provoquant pas de dépôts de carbone, une basse teneur en impuretés (sédiments, eau, gommages) [11], dans le tableau II.3 sont répertoriés les propriétés physico-chimiques du kérosène.

Tableau II.3: Propriétés physico-chimiques des kérosènes [12].

Température de fusion	Température d'ébullition	Solubilité dans l'eau	Masse volumique à 15°C	Pression de vapeur saturante
- 50 °C	125 - 300 °C	Insoluble	779-820 Kg/m ³	350-900 hPa

II.4 Méthodes d'analyse des carburants étudiés

L'objectif de ce travail, consiste à réaliser une étude sur les caractéristiques physico-chimiques des carburants commercialisés telles que : la densité, la distillation ASTM, la viscosité, point d'éclair, le point d'écoulement, point de congélation, point fumé, point d'aniline, la couleur, l'indice d'octane et tension Vapeur Reid.

II.4.1 La distillation ASTM D86

A tout composé pur correspond une température fixe d'ébullition, contrairement aux coupes pétrolières comme dans notre cas les carburants étudiés, il s'agit d'un mélange d'hydrocarbure qui lui correspondrait un intervalle de température d'ébullition en fonction du pourcentage en volume de fluide distillé [16].

Ainsi en raffinerie on travaille sur des courbes de distillation qui présente les caractéristiques de volatilité des fractions pétrolières. La figure II.2 montre l'allure générale d'une courbe de distillation sur laquelle on mentionne le point d'ébullition initial (IBP) qui correspond à la température d'ébullition de l'hydrocarbure le plus léger et le point d'ébullition final (FBP) qui correspond à la température d'ébullition de l'hydrocarbure le plus lourd.

L'information essentielle à tirer de cette courbe sont les températures d'évaporation des coupes pétrolières qui se situe à 10% , 50% et 90% du volume évaporé; ainsi:

- Un distillat récupéré à un température inférieur à 70 °C et correspondant à 10% en volume caractérise la facilité du démarrage au froid.
- Un distillat récupéré à un température inférieur à 140 °C et correspondant à 50% en volume indique une bonne vaporisation du carburant permettant de tirer le maximum de puissance.
- Un distillat récupéré à un température inférieur à 195 °C et correspondant à 90% en volume indique que le carburant ne contient pas beaucoup de composants lourds qui risquerait de former le coke ou la souille [15].

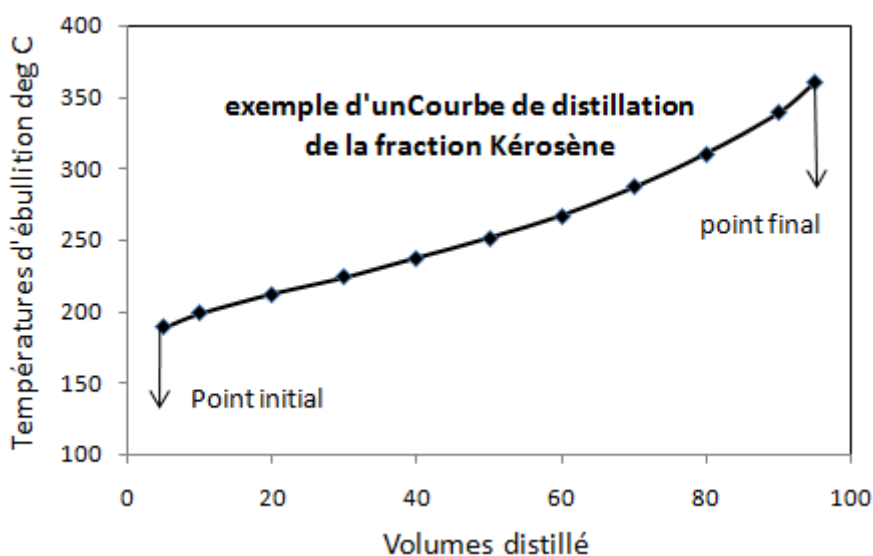


Figure II.2 : Exemple d'une courbe de distillation

En raffinerie plusieurs opérations de distillation sont effectuées destinés à des coupes pétrolières précises, ainsi on distingue: La distillation ASTM D86 qui est une opération de distillation appliquée à la distillation de l'essence, Kérosène, Gasoil, le Naphta et les coupes pétrolières similaires. La distillation D1160 qui est une opération de distillation à pression réduite de 1 mmHg à 5 mmHg et une température maximale de 400 °C destinés aux hydrocarbures lourds afin d'éviter leurs craquages. Alors que la distillation D2892 destinés aux pétroles bruts à une température maximale de 400 °C. Il s'agit d'une colonne de 14 à 18 plateaux fonctionnant avec un taux de (1/5) reflux qui permet de récupérer un fractionnement de haute qualité et la distillation à température d'ébullition vraie ou communément connue sous l'appellation '*True boiling point distillation*' (TBP) qui est une technique appliquée à l'échelle de laboratoire et permet de donner une image presque exacte de la composition d'un

pétrole brut, par la mesure de la température d'ébullition des constituants qui le composent[11].

II.4.2 La masse volumique

Elle est définie comme le rapport de la masse au volume de l'échantillon à une température donnée, généralement mesuré à 15 °C et à la pression atmosphérique avec un aéromètre ou un densimètre ou avec un densimètre électronique et s'exprime en kg/l.

elle est donnée par la formule:

$$\rho = \frac{m}{v} \quad (\text{II.1})$$

La densité est le rapport de la masse volumique du carburant à 15 °C à celle de l'eau à 4 °C, la densité peut être ramenée aux conditions standards en utilisant la formule:

$$d_4^{15} = d_4^T - 0,00085(T - 15) \quad (\text{II.2})$$

T: Température en °C.

d_4^T, d_4^{15} : la densité à la température T et à la température à 15 °C.

Dans l'industrie pétrochimique on fait recours à la densité du pétrole comme définie par l'institut Américain du pétrole (API) est donné par la formule:

$$d (^{\circ}API) = \frac{141.5}{d (60^{\circ}F)} - 131.5 \quad (\text{II.3})$$

En pratique, un carburant plus dense offre une basse consommation spécifique, il est estimé qu'une augmentation de 4 à 5% dans la masse volumique entraîne une réduction de consommation de 3 à 5%.

II.4.3 La viscosité

La viscosité est une grandeur physique qui mesure la résistance interne à l'écoulement d'un fluide, résistance due aux frottements des molécules qui glissent les unes sur les autres. Ainsi on définit la viscosité dynamique ou absolue (μ) et la viscosité cinématique (ν) [17].

La viscosité dynamique, noté (μ) est la constante de proportionnalité entre la contrainte de cisaillement et le gradient de vitesse perpendiculaire au plan de cisaillement, elle est donnée par l'équation:

$$\tau = \mu \frac{du}{dy} \quad (\text{II.4})$$

on définit aussi la viscosité cinématique comme:

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \quad (\text{II.5})$$

μ : Est la viscosité dynamique [Pa.sec].

ρ : Masse volumique [Kg/m³].

ν : viscosité cinématique [m²/sec].

II.4.4 La tension de vapeur Reid (TVR)

La tension de vapeur représente la pression de la vapeur qui règne au-dessus de son liquide saturé, en équilibre avec sa vapeur à une température donnée. La pression de vapeur Reid, notée TVR est une pression relative par rapport à la pression atmosphérique, c'est une caractéristique importante pour les essences qui est généralement comprise entre 350 et 1000 mbar. Il s'agit d'une chambre métallique normalisée; appelé aussi bombe qui contient un certain volume d'essence à la température 37.8 °C, le rapport de la vapeur à celui du liquide doit être voisin de 4 [13]. Il existe deux méthodes de mesure de la tension de vapeur Reid, la méthode standard est la technique dite de '*bombe humide*' qui consiste en l'immersion de la bombe contenant le carburant dans l'eau avant essai puis égouttés mais non séchés, mais si l'essence contient des produits organiques solubles dans l'eau, il faut sécher le ballon afin que les vapeurs dégagées ne soient pas absorbées par l'eau des parois, c'est la méthode dite de '*bombe sèche*' , en toutes circonstances, celle de la bombe sèche s'avèrera préférable [11].

Il est nécessaire de respecter, selon les saisons chaude et froide, un seuil minimal et un seuil maximal de la TVR. Par temps froid la volatilité soit être suffisante afin d'assurer un démarrage rapide et par temps froid il faut limiter la volatilité pour éviter la formation de tampons de vapeur dans le circuit d'alimentation. A cause de l'amélioration de l'aérodynamique des moteurs des véhicules, les constructeurs automobiles préfèrent une réduction de la TVR. Aussi les exigences d'ordre écologique exige de limiter les pertes par évaporation du carburant. En tout état de cause, la tendance actuelle va vers une réduction de la TVR, ce qui pose une contrainte au raffineurs qui se voient de limiter l'ajout des fractions légères dans leurs carburant [11].

II.4.5 Le point d'écoulement

En raison de la présence des composés paraffiniques dans le gasoil qui cristallisent partiellement à basse température et colmatent ainsi le filtre disposé sur le circuit d'alimentation a nécessité l'adoption des spécifications très strictes en matière de comportement au froid du gasoil. Ces caractéristiques sont le point de trouble, le point d'écoulement et le point limite de filtrabilité.

Le point de trouble se situe entre 0°C et -10°C, il correspond à la formation des cristaux et la perte de limpidité du carburant, le point d'écoulement qui est plus important à analyser s'effectue à des températures entre -15°C et -30°C où les cristaux augmentent de taille, s'organisent en réseaux qui emprisonnent le liquide et l'empêchent de s'écouler.

Le point minimale de filtrabilité est la température minimale pour laquelle un volume déterminé de gasoil traverse en un temps limité, un appareil de filtration bien définis, elle est en moyenne entre -15°C et -25°C [11].

II.4.6 Le point de congélation

Le Kérosène est un carburant destiné à être utilisé dans des conditions climatiques sévères à des températures proche de -40°C à -50°C . De ce fait le carburant doit rester suffisamment fluide, cette propriété s'exprime par la température de disparition des cristaux ou point de congélation qui est la température à laquelle les cristaux formés au cours d'un refroidissement disparaissent quand on réchauffe le carburacteur.

Si le carburant contient de faibles quantités d'eau dissoute qui se cristallise à 0°C , il faut utiliser des additives anti-glaces à des doses maximales de 1500 ppm qui absorbent l'eau et abaissent la température de congélation comme le 2-méthoxyéthanol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$) ou le 2-methoxyéthoxy éthanol ($\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_3$) [11].

II.4.7 Point de fumée

Le point de fumée est une analyse propre au kérosène, il correspond, pour une lampe à mèche normalisée, à la hauteur maximale possible de la flamme sans formation de fumée. Les valeurs de la hauteur de la flamme sont comprises entre 10 et 40 mm pour un seuil minimal fixe de 25 mm. Le point de fumée est directement lié à la structure chimique du carburant, la flamme est élevée pour les paraffines linéaires, plus faible pour les paraffines ramifiées et très bas avec les naphènes et les aromatiques. Le point de fumée correspondant à la norme exigée permet de maintenir un rendement énergétique élevée et une longévité de la chambre de combustion. Ainsi une flamme claire minimise les échanges de chaleur par rayonnement et limite la formation de dépôt de carbone [11].

II.4.8 Point d'éclair

Le point d'éclair est la température à laquelle un carburant chauffé progressivement émet des vapeurs en quantité suffisante pour former un mélange inflammable en présence d'une flamme statique. Le point d'éclair est un guide appréciable afin d'éviter les incendies liés à l'utilisation du dudit carburant. Le point d'éclair est important surtout pour le gasoil, si celui-ci est trop bas, indique une contamination par des composés plus volatils comme l'essence et un risque d'incendie et d'explosion [10,13].

II.4.9 Point d'aniline

Le point d'aniline est défini comme étant la température à laquelle un mélange en volumes égaux d'aniline et du carburant à analyser devient homogène [11], la rupture de la miscibilité se manifeste par l'apparition d'un trouble net. Le point d'aniline est une indication sur la

nature chimique d'un carburant et plus particulièrement de sa teneur en composés aromatiques. L'essai du point d'aniline est surtout utilisé pour le gasoil est fait l'objet de plusieurs normes d'essai comme ASTM D-56, ASTM-D93, etc., dans ce travail l'essai de sa détermination est régi par la norme ASTM D611 [8].

II.4.10 La couleur Saybolt

La couleur est une sensation résultant de l'impression produite sur l'œil par une lumière émise par une source et reçue directement ou après avoir interagit avec un corps non lumineux.

La couleur Saybolt est une échelle de détermination de la couleur de l'essence et des huiles combustibles. Cette caractéristique s'applique aux produits dits blancs mais, en réalité, plus ou moins colorés depuis le jaune très pâle jusqu'au brun foncé, on estime la couleur du carburant soit par le colorimètre classique en utilisant des étalons de verre coloré, l'échelle varie de 0,5 à 8 [14].

II.4.11 L'indice d'octane

la formulation d'un bonne essence doit s'orienter vers la sélection de produits présentant une très bonne résistance à l'auto-inflammation. La méthode utilisé depuis plus de 50 ans consiste à introduire la notion de l'indice d'octane. L'indice d'octane est une mesure qui indique la capacité du carburant à résister à l'auto-inflammation pendant la période de compression, avant l'allumage commandé [11].

L'essence testé est comparé à deux hydrocarbures purs choisi comme référence:

- Le premier est l'isooctane, le 2-2-4-triméthylpentane très résistant à l'auto-inflammation auquel on attribue l'indice 100.
- le deuxième est le n-heptane ($\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_5 - \text{CH}_3$) peu résistant à l'auto-inflammation auquel on attribue l'indice 0.

Par définition, un carburant a un indice d'octane x , si, dans le moteur C.F.R., il provoque un cliquetis équivalent à celui observé pour un mélange de x parties en volume d'isooctane et $(100-x)$ d'heptane [5].

Le moteur C.F.R. est l'acronyme de '*Cooperative Fuel Research*', c'est un moteur monocyclique à taux de compression variable par déplacement du fond du cylindre et de structure très robuste, il fonctionne à pleine admission en carburant et à faible régime de rotation [5].

Il existe deux procédures normalisées de détermination de l'indice d'octane : la méthode dite *recherchée* désignés par le symbole '*RON*' et la méthode dite *moteur* désigné par '*MON*' qui différent essentiellement selon le régime de rotation du moteur, les températures d'admission du carburant et l'avance à l'allumage du moteur. Pour calculer l'indice d'otane des mélange

d'hydrocarbures complexes, on fait recours à des modèles non linéaires où le constituant pur i dépend de son milieu hydrocarboné qui est donné par l'équation [11]:

$$IO = \sum_i^n (IO_{ppi} + K_i^*) C_i \quad (\text{II.6})$$

avec:

IO : est l'indice d'octane RON ou MON.

IO_{ppi} : indice d'octane du produit i pur.

C_i : la concentration massique du produit i .

K_i^* : coefficient qui est une fonction des concentrations des différentes familles

d'hydrocarbures. $K_i^* = f(C_{f1}, C_{f2}, C_{f1} \cdot C_{f2} \dots)$

II.4.12 Indice de Cétane

L'indice de cétane est une mesure de la qualité d'allumage du carburant diesel et est déterminé par un test de moteur standard, La qualité de l'allumage est quantifiée en mesurant le délai d'allumage, qui est la période entre le moment de l'injection et le début de la combustion du carburant, comme montré dans la figure II.3 [5, 18].

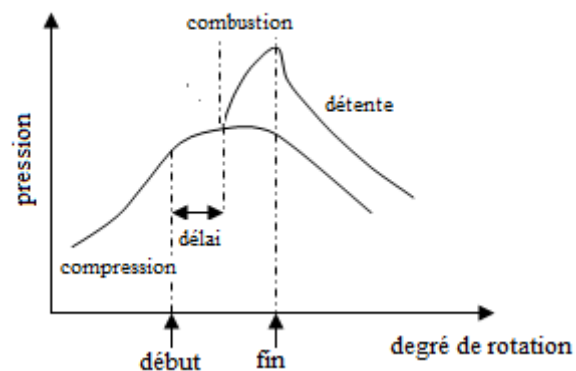


Figure II.3: Diagramme de pression du cycle Diesel [5].

Une méthode normalisée utilisant un moteur standard et deux carburants étalons permet le classement des gasoils en fonction de leur qualité de combustion. Le délai d'allumage est comparé à un mélange de carburants étalons donnant le même délai, on a choisi:

- le n-cétane ou hexadécane ($\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{14} - \text{CH}_3$) donnant une excellente combustion dans le moteur Diesel et affecté d'une valeur d'indice de cétane égale à 100.
- le alpha-méthyle-naphtalène, hydrocarbure aromatique bicyclique, ayant un délai d'allumage très élevée et affecté d'une valeur d'indice de cétane égale à 0 [5].

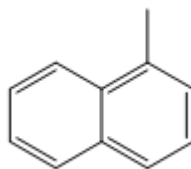


Figure II.4: Structure chimique du α -méthyl-naphtalène

Un carburant avec un indice de cétane élevé a une courte période de retard d'allumage et commence à brûler peu de temps après son injection dans le moteur [18].

Par définition, un gasoil a un indice de cétane égale à x , si, dans le moteur standard, il a un délai d'allumage équivalent à celui d'un mélange de x parties en volume de cétane et $(100-x)$ parties d'alpha-méthyle-naphtalène.

Il existe plusieurs corrélations non linéaire pour le calcul de l'indice de cétane, la formule utilisée pour calculer l'indice de cétane développée selon la norme (ASTM D976) est[11] :

$$CCI = 454.74 - 1641.416\rho + 774.74\rho^2 - 0.554(T_{50}) + 97.803(\log T_{50})^2 \quad (\text{II.7})$$

avec:

CCI : indice de cétane calculé.

ρ : masse volumique à 15 °C en kg/l selon ASTM D1296.

T_{50} : Température en °C correspondant à 50 % de volume distillé selon la méthode ASTM D86.

II.5 Matériels et protocoles expérimentaux

Dans ce qui suit on présente le matériel utilisés et les protocoles expérimentaux suivis pour l'analyse de nos échantillons des trois classes de carburants (Essence, Gasoil et Kérosène).

II.5.1 Distillation ASTM D86 [16]

A-But

Suivre l'évolution de la fraction distillée en volume, à pression atmosphérique, en fonction de la température.

B-Appareillage

Comme indiqué dans la figure II.5, l'appareillage nécessaire pour effectuer cette distillation comprend essentiellement :

- ✓ Un Compartiment de chauffe qui contient deux résistances à hauteurs réglables afin de permettre d'effectuer deux analyses en même temps.
- ✓ Un Bain d'eau de refroidissement avec entrée et sortie de l'eau d'appoint pour assurer la circulation continue de l'eau de refroidissement. Le produit à condenser passe dans un serpentín à l'intérieur du bain de refroidissement.

- Deux systèmes électriques avec deux cadrans de voltmètres pour régler manuellement la chauffe des deux résistances (les cadrans indiquent de 0 à 250 Volts).
- ✓ Un thermomètre pour mesurer la température à l'intérieur du ballon de distillation.
- ✓ Un thermomètre pour mesurer la température de l'eau de refroidissement.
- ✓ Ballon de distillation de 100 ou 125 ml.
- ✓ Eprouvette de 100 ml.



Figure II.5 : Distillateur ASTM-D86.

C- Protocole expérimentale

1. Noter les conditions opératoires de la pression, la température et l'humidité en début et en fin de l'essai.
2. Mesurer dans une éprouvette graduée de 100 ml l'échantillon et le transvaser dans un ballon de distillation de 250 ml.
3. Fixer le ballon de distillation muni du thermomètre dans le distillateur.
4. Régler le chauffage, en utilisant un chronomètre étalonné, de telle façon que la vitesse de distillation soit de 4 à 5 ml/min et arrêter la distillation lorsque 5 ml de résidu reste dans le ballon.
5. Relever le point initial et le point final de distillation et les température du thermomètre à 5%, 65%, 85% et 95% de volume de condensat.
6. Après le refroidissement du ballon de distillation et dissipation complète des vapeurs, déconnecter le ballon du condenseur, transvaser son contenu dans l'éprouvette graduée de 5 ml, suspendre le ballon au-dessus de l'éprouvette et le laisser s'égoutter jusqu'à observer un volume de liquide constant dans l'éprouvette.
7. Noter à 0,11 ml près le volume recueilli dans l'éprouvette comme pourcentage de résidu.

8. Le pourcentage total de récupération est la somme du pourcentage récupéré et du pourcentage du résidu. Soustraire de 100 le pourcentage total de récupération pour obtenir le pourcentage des pertes.

II.5.2 La Masse volumique ASTM d1298-12b [19]

A-But

Permet d'identifier la densité du carburant qui offre un meilleur pouvoir calorifique et par conséquent une basse consommation en litres pour un kilométrage bien définis.

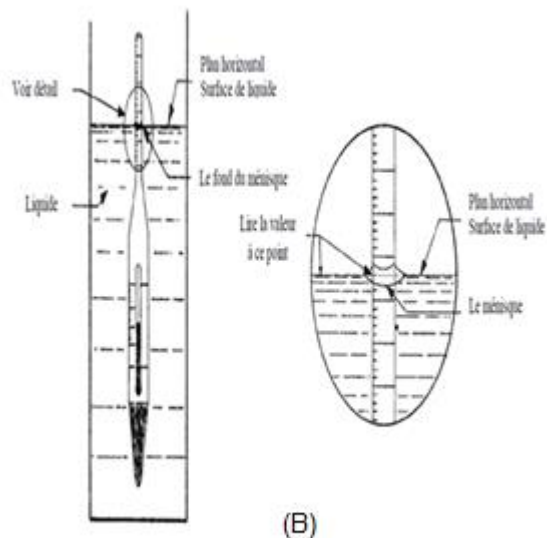
B-Appareillage

Comme indiqué dans la figure II.6 l'appareillage nécessaire pour effectuer cette distillation comprend essentiellement :

- ✓ Un aréomètre (densimètre).
- ✓ Une éprouvette.
- ✓ Un thermomètre.
- ✓ Un bain à température constante.
- ✓ Une barre d'agitateur (optionnel).



(A)



(B)

Figure II.6 :(A) Appareillages utilisé pour la mesure de la densité. (B) principe de la mesure.

C-Protocole expérimentale

1. Noter les conditions ambiantes en température, pression et humidité du milieu ambiant au début et à la fin de l'essai.
2. Introduire une prise d'essai dans l'éprouvette en prenant soin de ne pas faire d'éclaboussures, éviter la formation de bulles d'air et de réduire au maximum l'évaporation de l'échantillon.

3. Placer l'éprouvette contenant la prise d'essai en position verticale dans un endroit à l'abri des courants d'air, et où la température du milieu ambiant ne variera pas de plus de 2 °C.
4. Agiter la prise d'essai avec le thermomètre pour assurer une température et une masse volumique uniforme de toute l'éprouvette, noter la température à 0.1°C près. Retirer le thermomètre de l'éprouvette.
5. Introduire le densimètre approprié dans l'échantillon, et le laisser remonter et flotter librement jusqu'à l'équilibre.
6. Pour les liquides transparents, noter la valeur obtenue sur l'aréomètre au point de l'échelle où la surface du liquide coupe l'échelle ; déterminer ce point en se plaçant légèrement au-dessous du niveau du liquide et en remontant lentement jusqu'à la surface.
7. Pour les liquides opaques, noter la valeur obtenue sur l'aréomètre au point de l'échelle où l'échantillon apparaît ; déterminer ce point en se plaçant au-dessus de la surface plane du liquide.
8. Immédiatement après avoir relevé la lecture sur l'aréomètre, retirer le et mélanger l'échantillon verticalement à l'aide du thermomètre, noter la température de la prise d'essai à 0.1°C près, si cette température diffère du relevé de température effectué au début de l'essai de plus de 0.05 °C, recommencer les observations de l'aréomètre, puis la lecture sur le thermomètre jusqu'à ce que la température devienne stable à $\pm 0.05^\circ\text{C}$.

II.5.3 La Viscosité Cinématique ASTM D445 [20]

A-But

La mesure de la viscosité est importante pour le calcul des pertes de charge dans les tuyauteries et les pompes.

B-Appareillage

Comme indiqué dans la figure II.7 l'appareillage nécessaire pour effectuer cet essai comprend essentiellement :

- ✓ Un viscosimètre de marque SCAVIN.
- ✓ Un tube viscosimétrique .
- ✓ Un thermomètre de contrôle.
- ✓ Un chronomètre.
- ✓ Un bécher de 50 ml.
- ✓ Une Poire d'aspiration.



Figure II.7 :Viscosimètre de type SCAVIN [ASTM D445].

C-Protocole expérimentale

- Nettoyer le viscosimètre avec un solvant adapté, sécher en insufflant de l'air propre et sec.
- Remplir l'échantillon dans le viscosimètre capillaire.
- Mettre en place le viscosimètre à l'aide d'un support adapté. Attendre 30 minutes jusqu'à ce que l'échantillon atteigne la température de mesure de bain.
- Appliquer une aspiration afin que le liquide remonte jusqu'au bulbe supérieur (légèrement au-dessus) puis laisser le liquide s'écouler librement à travers le capillaire.
- Chronométrer à 1/10 seconde près, le temps d'écoulement du ménisque supérieur au ménisque inférieur.
- Effectuer une seconde mesure, calculer la moyenne.
- Calculer la viscosité cinématique en utilisant le coefficient d'étalonnage du viscosimètre capillaire.

II.5.4 Point d'Aniline ASTM D611[21]

A- But

L'essai donne une approximation de la teneur en composés aromatiques du carburant et permet de classer le carburant en familles; un point d'aniline élevé témoigne de sa nature paraffinique, par contre un point d'aniline bas témoigne d'une composition prédominante en aromatiques, les naphthéniques ont un point d'aniline intermédiaire.

B-Appareillage

Comme indiqué dans la figure II.8 l'appareillage nécessaire pour effectuer cet essai comprend essentiellement:

- ✓ Aniline $C_6H_5-NH_2$.
- ✓ Echantillon à analyser.
- ✓ Tube à essai gradué.
- ✓ Thermomètre.
- ✓ Source d'échauffement.



Figure II.8 : Appareillage de mesure du point d'aniline.

C-Protocole expérimentale

- sécher l'échantillon de 3 à 5 minutes par un déshydratant ensuite le chauffer afin de réduire sa viscosité.
- Enlever le déshydratant suspendu au moyen d'une centrifugeuse.
- Dans un tube à essai prendre 10ml d'aniline et 10ml de l'échantillon, le mélange des deux produits est homogène.
- Chauffer l'échantillon jusqu'à la miscibilité total des deux produits.
- Retirer la source d'échauffement pour refroidir le mélange.
- Dès que les deux produits commencent à se séparer, noter la première température qui correspond au point d'aniline.

II.5.5 Point d'éclair ASTM D 93-20 [22]

A- But

Le point d'éclair correspond à la température la plus basse pour laquelle les vapeurs émises s'allument momentanément en présence d'une flamme.

B-Appareillage

Comme indiqué dans la figure II.9 l'appareillage nécessaire pour effectuer cet essai comprend essentiellement:

- ✓ Appareil Pensky Martins vase clos Automatique.
- ✓ Thermomètre.

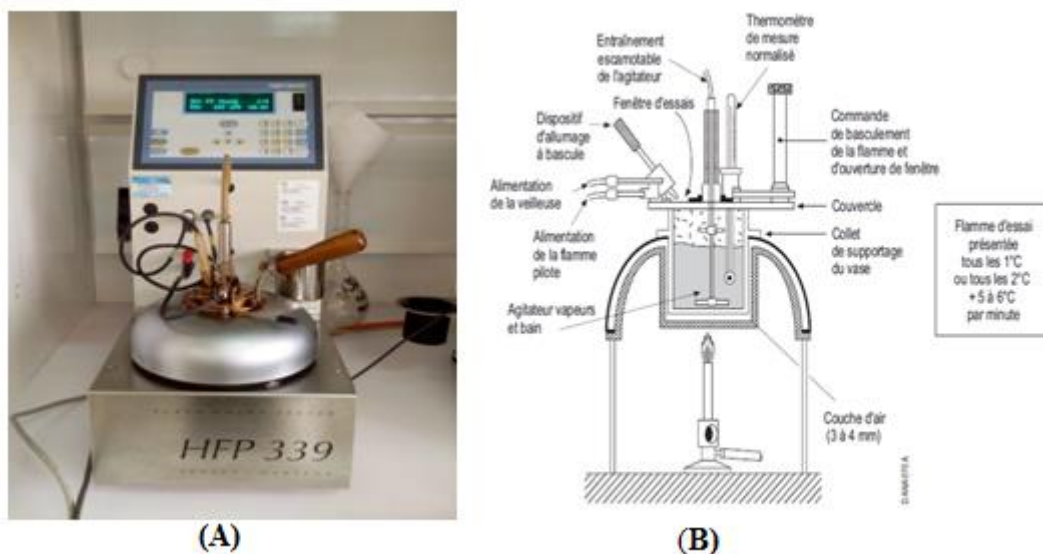


Figure II.9 : (A) Appareil Pensky Martins, (B) principe de l'appareil.

C- Protocole expérimentale

1. Noter les conditions ambiantes de température, pression et humidité du milieu ambiant au début et à la fin de l'essai et mettre l'appareil sous tension.
2. Remplir la coupelle de l'échantillon jusqu'au trait de jauge.
3. Placer la coupelle dans la jaquette et verrouiller la coupelle.
4. Insérer la sonde PT100, le détecteur de flash, l'agitateur et l'allumeur électrique.

II.5.6 Point d'écoulement ASTM D97 [23]

A-But

Le point d'écoulement correspond à la plus basse température à laquelle le carburant peut encore couler lorsqu'il est refroidi sans agitation dans des conditions normalisées.

B-Appareillage

Comme indiqué dans la figure II.10 l'appareillage nécessaire pour effectuer cet essai comprend essentiellement:

- ✓ Tube à essai.
- ✓ Thermomètres.
- ✓ Jaquette.
- ✓ Joint annulaire.
- ✓ Bains de refroidissement.

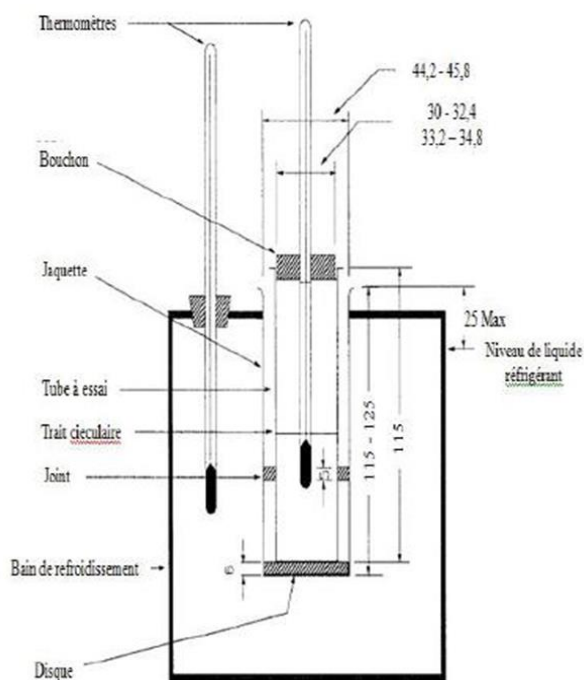


Figure II.10: Appareillage de détermination de point d'écoulement.

C- Protocole expérimentale

1. Noter les conditions ambiantes du milieu au début et à la fin de l'essai. Verser l'échantillon dans le tube à essais jusqu'au trait de jauge et le chauffer suffisamment au bain d'eau pour permettre son écoulement.
2. Refermer hermétiquement le tube à essais avec un bouchon muni du thermomètre.
3. Pour un point d'écoulement inférieur ou égale (-33°C), chauffer sans agiter jusqu'à une température de 45°C dans un bain d'eau maintenu à une température de $48^{\circ}\text{C} \pm 1.5^{\circ}\text{C}$ au maximum.
4. Refroidir ensuite l'échantillon à 27°C soit dans l'air, soit dans un bain-marie maintenu approximativement à $24^{\circ}\text{C} \pm 1.5^{\circ}\text{C}$.
5. Si l'échantillon n'a pas cessé de couler quand la température atteint 27°C , placer le tube à essais dans la jaquette d'un second bain réglé à $(0^{\circ}\text{C} \pm -1.5^{\circ}\text{C})$.
6. Commencer les mesures à une température de préférence multiple de 3°C et supérieure de 12°C à celle du point d'écoulement présumé.
7. Examiner le tube à essais avec précaution et l'incliner juste assez pour rendre compte s'il y a encore un mouvement de l'échantillon dans le tube à essais toute les fois que la température baisse de 3°C .
8. Continuer l'essai de la même manière jusqu'à ce que la surface d'échantillon ne se déforme pas pendant cinq secondes (5 secondes) durant lesquelles le tube à essai est maintenu horizontalement.

II.5.7 Point de congélation ASTM D 2386 [24]

A-But

Cet essai permet la détection de la température de formation des cristaux. Cette méthode est basée sur le passage d'un faisceau de lumière émis par une cellule photoélectrique à travers un échantillon de kérosène soumis à un refroidissement progressif.

B-Appareillage

La figure II.11 montre l'appareil constitué par un PC moniteur et un appareil principal contenant les éléments suivants: La jacket-Un tube d'échantillon.-L'embout d'accrochage qui est lui-même relié à:Un agitateur, un thermomètre et un détecteur de lumière.

C-Protocole expérimentale

1. Allumer le PC et l'appareil.
2. Remplir le tube avec l'échantillon jusqu'au trait de jauge.
3. Insérer le tube dans l'embout d'accrochage.
4. Introduire le tube dans le jacket.
5. Sur l'ordinateur, cliquer sur : Cold propriétés (double clique) → freezing point (double clique) et attend l'installation de programme → méthode ASTM D2386 → OK.



Figure II.11 :Appareil pour la détermination du point de congélation.

II.5.8 Point de fumée ASTM D1322 [25]

A- But

Le point de fumée est lié à la composition du carburant. En général, un carburant contenant des composés aromatiques produisent plus de fumée dans une flamme. L'échantillon est

brûlé dans une lampe fermée pourvue d'une échelle graduée. La hauteur maximum que peut atteindre la flamme est évaluée avec une approximation de 0,5mm.

B-Appareillage

Comme indiqué dans la figure II.12 l'appareillage nécessaire pour effectuer cet essai comprend essentiellement l'appareil pour mesure du point de fumée.



Figure II.12 : Appareil pour mesure du point de fumée.

C-Protocole expérimentale

1. Ajuster la mèche à 6mm de hauteur.
2. Introduire 25 ml d'échantillon dans la douille de la bougie.
3. Placer le dispositif douille à sa place.
4. Régler la flamme jusqu'à la disposition des fumées.
5. Lire la hauteur de la flamme en millimètres.

II.5.9 Acidité totale ASTM D3242 [26]

A-But

Cet essai est destiné au kérosène afin de contrôler une éventuelle présence des acides qui provoquerait la corrosion du carburéacteur, l'acidité ne doit pas dépasser un seuil limite.

B-Appareillage

Comme indiqué dans la figure II.13 l'appareillage nécessaire pour effectuer cet essai comprend:

- ✓ Burette de 25 ml graduée.
- ✓ 02 béchers 250ml.
- ✓ Agitateur avec barreau magnétique.
- ✓ Eprouvette de 100 ml.



Figure II.13 : Mesure de l'acidité.

C-Protocole expérimentale

1. Mesurer 100 ml du solvant avec l'éprouvette et le verser dans un bécher.
2. Ajouter quelques gouttes de l'indicateur (couleur orange en milieu acide).
3. Mettre le barreau magnétique et lancer l'agitateur.
4. Standardiser le solvant en titrant avec le KOH alcoolique jusqu'au virage de la couleur orange vers la couleur verte puis arrêter l'agitation.
5. Mesurer environ 50 g de l'échantillon et le verser avec le solvant standardisé.
6. Faire barboter légèrement avec de l'azote et lancer l'agitation.
7. Titrer avec solution KOH alcoolique jusqu'au virage de la couleur vers le vert et noter le volume titrant .

II.5.10 La Couleur Saybolt ASTM D156 [27]

A- But

La couleur Saybolt (cotation visuelle) est basée sur la mesure d'une hauteur de produit et la corrélation à une échelle de couleurs suivant une procédure normalisée. Cette méthode est appliquée aux produits pétroliers clairs tels que Naphta, Kérosène ...et couvre une échelle de +30 (clair et transparent) à -16 (fortement coloré).

B- Appareillage

Comme indiqué dans la figure II.14 l'appareillage nécessaire pour effectuer cet essai comprend:

- ✓ 2 tubes en verre (Borosilicate) un pour l'échantillon menu d'un robinet de déversement et l'autre comme référence.
- ✓ Un système optique (oculaire).
- ✓ Une source de lumière.

- ✓ 3 lentilles de couleurs standards numérotés 0.5, 1 et 2.
- ✓ Un système de chauffage.

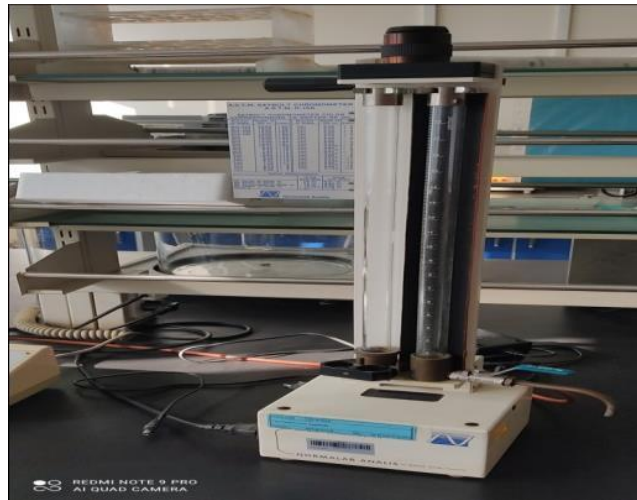


Figure II.14 : Appareil pour détermination de la couleur Saybolt.

C-Protocole expérimentale

1. Rincer le tube propre (côté droit du chronomètre) avec l'échantillon à analyser et le remplir avec le produit jusqu'à la graduation 20.
2. Essuyer le tube de l'extérieur avec un chiffon blanc propre et le placer avec précaution dans le compartiment de l'instrument.
3. Allumer la lampe de faisceaux lumineux.
4. Sélectionner la lentille de couleur standard numérotée.
5. Placer l'œil sur l'oculaire de l'instrument et comparer les deux demi-champs de couleur échantillon et standard.

II.5.11 La tension de vapeur Reid ASTM D6378 [28]

A- But

La tension de vapeur Reid est liée directement à la volatilité du carburant, ainsi sa connaissance permet d'assurer le bon fonctionnement des moteurs en évitant la formation des vapeurs.

B- Appareillage

Comme indiqué dans la figure II.15 l'appareillage nécessaire pour effectuer cet essai comprend:

- ✓ Une chambre à liquide.
- ✓ Une chambre à vapeur.
- ✓ Trois dispositifs de raccordement des chambres à vapeur et à liquide.
- ✓ Trois manomètres.

- ✓ Un bain d'eau thermostatique.



Figure II.15 :Appareil de mesure de la tension de vapeur Reid.

C- Protocole expérimentale

1. Refroidir l'échantillon et la chambre à liquide à une température entre 0°C et 1°C.
2. Après avoir purgé et rincé la chambre de vapeur et le manomètre, connectez le manomètre à la chambre de vapeur.
3. Plonger la chambre à vapeur à au moins 25,4 mm au-dessus de son sommet dans le bain-marie maintenu à 37,8°C pendant au moins 10 minutes juste avant de l'accoupler à la chambre de liquide.
4. Ne retirez pas la chambre de vapeur du bain tant que la chambre de liquide n'a pas été remplie avec l'échantillon.
5. Remplir la chambre à liquide avec l'échantillon et l'insérer avec la chambre de vapeur.
6. Introduction de l'appareil dans le bain et laisser l'échantillon de la chambre à liquide s'écouler dans la chambre à vapeur.
7. Avec l'appareil toujours inversé, secouer-le vigoureusement huit fois de haut en bas.
8. Plonger l'appareil assemblé dans le bain maintenu à 37,8°C, dans une position inclinée de sorte que la connexion de la chambre de liquide et de vapeur à même niveau d'eau et examiner avec soin les fuites.
9. Si vous ne constatez aucune fuite, plongez l'appareil à au moins 25 mm au-dessus du sommet de la chambre de vaporisation.
10. Observer l'appareil à la recherche de fuites tout au long du test et jetez le test chaque fois qu'une fuite est détectée.
11. Après que l'appareil assemblé soit dans le bain d'eau pendant au moins 5 minutes, tapez légèrement sur le manomètre et observez la lecture.
12. Retirer l'appareil du bain, le renverser, l'agiter vigoureusement et le remplacer aussi rapidement. Répéter cette opération au moins 5 fois à intervalle d'au moins 2 min jusqu'à

ce que deux lectures consécutives soient constantes, ce qui indique que l'équilibre a été atteint.

13. Lire la pression manométrique finale à 0,25 kPa et enregistrez cette valeur en tant que pression de vapeur non corrigée de l'échantillon.

14. Sans tarder, retirez le manomètre de l'appareil sans tenter de retirer tout le liquide susceptible d'être piégé dans l'appareil.

II.5.12 Détermination de l'indice d'octane ASTM D2699 [29]

A- But

Calculer l'indice d'octane de l'essence sans plomb.

B-Appareillage

Le moteur C.F.R. comme montré dans la figure II.16 est alimenté, tour à tour, avec le carburant à étudier et avec les carburants de référence dont les pourcentages respectifs d'isooctane et d'heptane sont connus. Le principe de la mesure consiste à augmenter progressivement le taux de compression du moteur jusqu'à l'obtention d'une intensité de cliquetis repérée par un détecteur de pression, le taux de compression enregistré est encadré par deux valeurs relevées avec deux systèmes binaires heptane-isooctane. L'indice d'octane est calculé par interpolation linéaire en déterminant le mélange primaire de référence qui présente le même comportement que le carburant testé.



Figure II.16: Photo montrant le moteur C.F.R.

C-Protocole expérimentale

1. Vérifier le niveau d'eau du condenseur : 12 à 15 mm de liquide à froid
2. Vérifier le niveau d'huile moteur : au-dessus du milieu du voyant d'huile sur le carter, A froid.-Graisser les culbuteurs : tête, axe et rotule arrière. (quelques gouttes d'huile suffisent).
3. Basculer l'interrupteur de l'appareil tour à glace automatique sur ON.

4. Ouvrir l'arrivée d'eau sur le moteur.
5. Remplir la cuve de carburateur avec du carburant de chauffage (cuve N°3) avec de l'essence sans plomb.
6. Démarrer le moteur attendre que la pression de l'huile monte au-dessus de 20 psi.
7. Placer le robinet sélecteur du carburateur sur le repère de la cuve de chauffage (N°3).
8. Placer l'interrupteur d'allumage (IGNITION) sur ON.
9. Mettre le bouton air *heater* sur ON.
10. Laisser tourner le moteur environ 20 à 25 minutes avec le carburant de chauffage sans cliquetis, a une position d'environ 600 sur le micromètre et ayant pris soin de bloquer le cylindre à l'aide du levier.

II.5.13 Détermination de l'indice de cétane ASTM D976 [30]

A- But

Mesure le taux de résistance du gasoil à l'auto-inflammation afin d'éviter des problèmes sur le démarrage à froid, le bruit et les émissions des polluants. A cause de la détérioration du moteur C.F.R pour gasoil, la raffinerie utilise l'indice de cétane calculé donné par l'équation (II.7).

CHAPITRE III: Suivi des analyses et Discussions

III.1 Introduction

Dans ce chapitre nous exposons notre travail qui consiste en l'analyse de trois carburants: le gasoil, le kérosène et l'essence. Nous avons effectué la distillation atmosphérique ASTM-D86, des mesures de la densité des trois carburants, ensuite des analyses spécifiques à chaque carburant. Pour le gasoil des analyses des points d'écoulement, d'éclair et d'aniline et l'indice de cétane ainsi que la viscosité sont faits sur six échantillons. Pour le kérosène des analyses des points d'éclair, de fumée, de congélation et de couleur Saybolt de sept échantillons. Pour l'essence des analyses de tension de vapeur Reid et de l'indice d'octane recherché (RON) de huit échantillons.

III.2 Distillation ASTM D 86

Après une filtration des échantillons étudiés issus du raffinage du pétrole, nous avons effectué la distillation ASTM D86 sur une prise d'essai de 100 ml de l'essence, gasoil et Kérosène sur une durée de 15 jours conformément à la norme ASTM D86. Les températures enregistrées en fonction des pourcentages en volume distillés sont regroupés dans les tableaux III.1, III.2 et III.3 en annexe A. les figures correspondants sont représentés dans les figures III.1, III.2 et III.3.

III.2.1 Distillation ASTM D86 de la fraction Essence sans plomb

La figure III.1 représente les courbes de distillation de sept échantillons de la fraction essence sans plomb, L'essence constitue une fraction du pétrole de C3 à C10 il s'agit d'un mélange d'hydrocarbures saturés, hydrocarbures saturés cycliques, hydrocarbures insaturés et hydrocarbures aromatiques.

Le point final des essences ne doit pas dépasser une valeur limite égale à 215 °C, on remarque que les sept échantillons ont un point final égal à 186 °C assez loin de la valeur limite. En pratique ce sont les valeurs de E10, E50 et E95 qui font l'objet d'une attention particulière, en Annexe C figurent ces valeurs qui sont respectivement égale à 55 °C, 91 °C et 172 °C au-dessous des valeurs limites imposés respectivement de 70 °C, 140 °C et 195 °C. Aussi les courbes de distillation sont superposables ce qui justifie d'une bonne formulation dudit carburant.

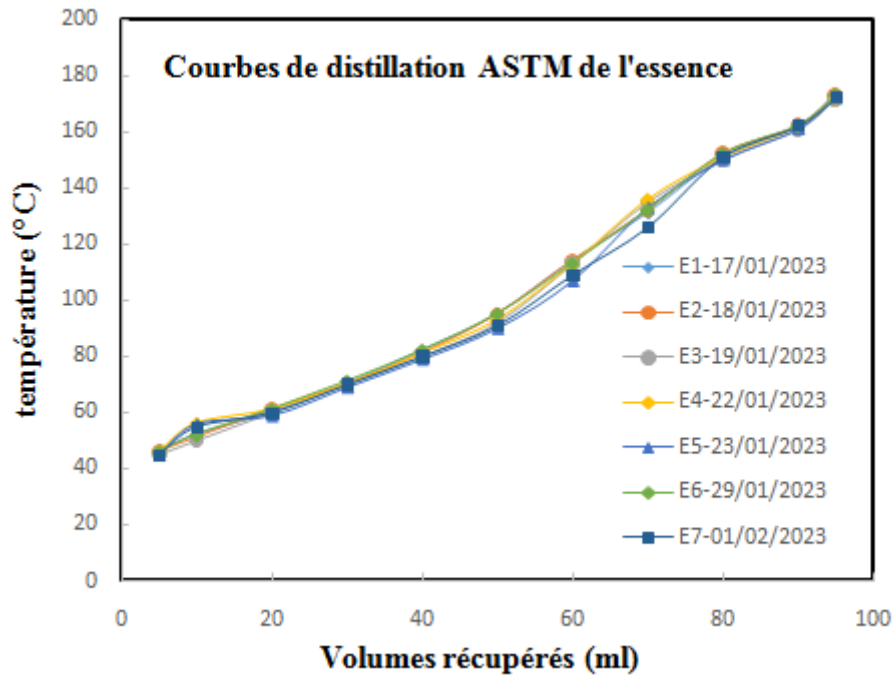


Figure III.1: Courbes de distillation ASTM de la fraction Essence sans plomb.

III.2.2 Distillation ASTM D86 de la fraction kérosène

La figure III.2 représente les courbes de distillation de sept échantillons de la fraction kérosène. Le kérosène appelé aussi pétrole lampant est un mélange d'hydrocarbures saturés allant de C10 à C14 ainsi que les cycloalcanes et des aromatiques. D'après la figure on remarque que la courbe de distillation à plus de 10 % en volume distillé correspond une température moyenne égale à 175 °C alors que la norme impose une température à 204 °C, le point finale de distillation entre 233 °C à 236 °C conforme à la norme qui impose un point final inférieur à 204 °C. Les sept échantillons du kérosène ont des courbes de distillation superposables, donc identiques.

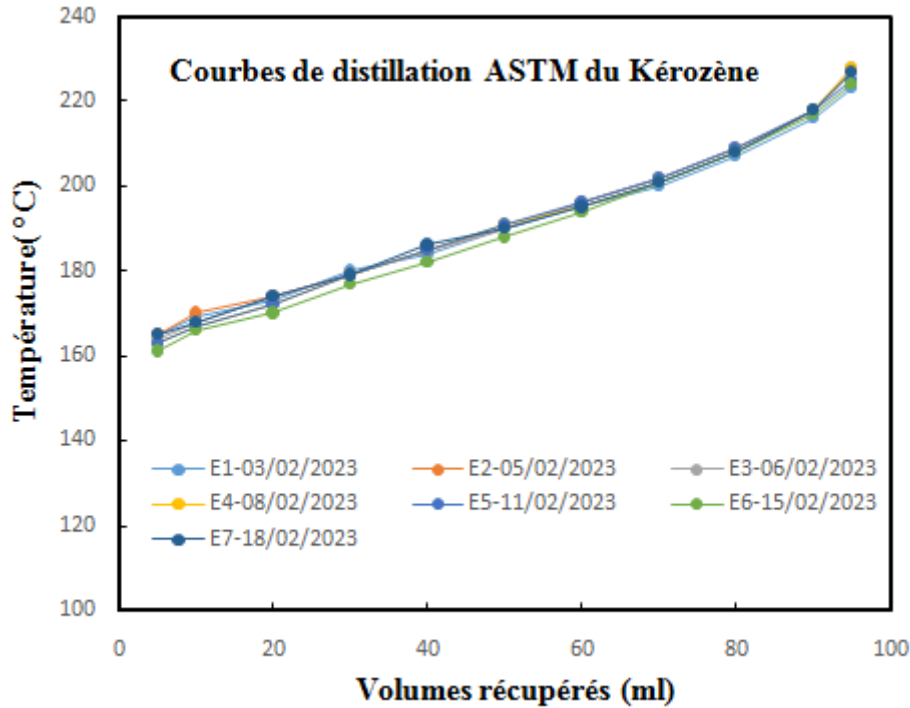


Figure III.2: Courbes de distillation ASTM de la fraction Kérosène.

III.2.3 Distillation ASTM D86 de la fraction gasoil

La figure III.3 représente les courbes de distillation de six échantillons de la fraction gasoil. Le gasoil appelé aussi diesel est un mélange hydrocarbures saturés et d'aromatiques de C10 à C21. les valeurs mesurées sur les produits commerciaux du point initial se situe entre 160 °C et 180 °C, on remarque que l'échantillon N°5 a un point initial égale à 192 °C qui dépasse la norme. Le point final de distillation se situe entre 350 °C et 385 °C, on remarque que l'échantillon N°5 a un point final égale à 387 °C qui dépasse la norme. On remarque aussi que l'échantillon N°2 présente des points de distillation les plus bas et un volume en pertes égale à 0.7 ml supérieur au autres échantillons. Les courbes de distillation des six échantillons sont légèrement décalées ce qui pourrait conduire à supposer que les recettes des échantillons sont différents.

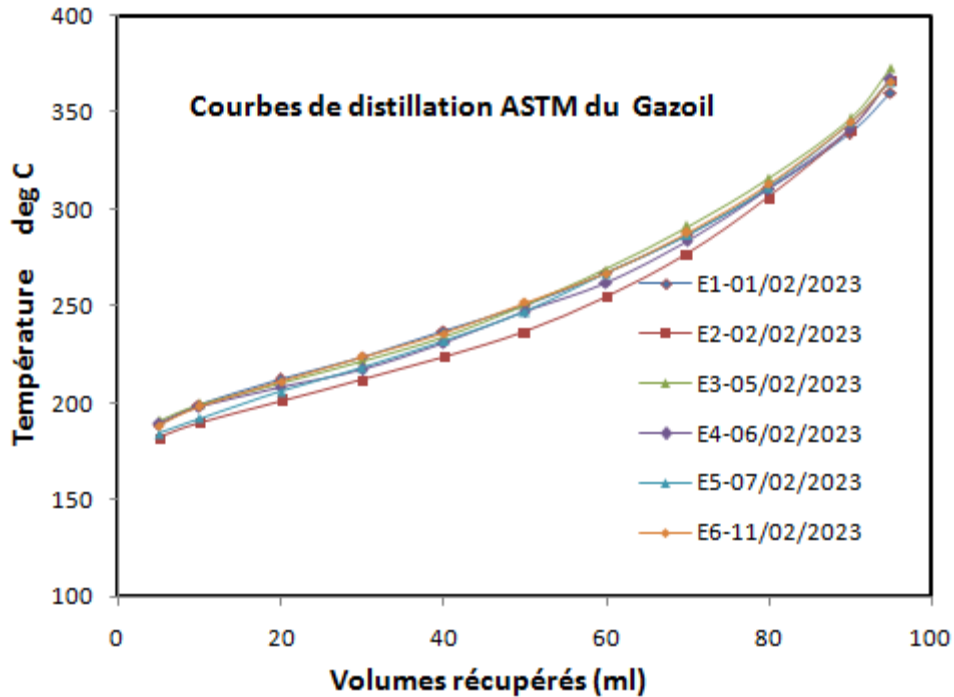


Figure III.3: Courbes de distillation ASTM de la fraction gazoil.

On remarque que la composition des trois coupes pétrolières influe directement sur le point initial et final de la distillation, ainsi l'essence a un point initial et final le plus bas comme il est léger alors que le gazoil a le plus haut point initial et point final comme il est le plus lourd.

III.3 Densité à 15°C (ASTM D 1296) (NA417) des carburants

Appelé à tort densité, en fait la mesure concerne la masse volumique. La connaissance de la densité est très utile pour effectuer des bilans massiques et pour le calcul des puissance des pompes pour suivre la marche des unités de raffinage [5]. Pour le cas des carburants (essence, gazoil et kérosène) la densité détermine le volume adéquat à injecter dans les organes d'injection (pompes et injecteurs) du moteur faute à avoir une combustion incomplète du carburant. Ainsi une limite minimale de la densité permet de prévoir une puissance maximale suffisante pour le moteur et une limite maximale de la densité éviterait la formation des fumées. Pour rappel la densité d'un hydrocarbure est liée directement au rapport H/C, la densité étant d'autant plus faible que le taux d'hydrogène est important [11], ainsi l'essence contiendrait un taux d'hydrogène le plus important puisque la densité de ce dernier est la plus faible.

III.3.1 Densité à 15°C (ASTM D 1298) (NA417) de l'essence

Selon la Norme Algérienne (NA 417/ASTM D1298 à 15 °) la densité de l'essence sans plomb doit être comprise entre 0,720 et 0,775, sept échantillons ont été analysés, Les

résultats des analyses sont représentés dans la figure III.4, nous constatons que les sept échantillons sont dans la fourchette de la norme algérienne (NA 417/ASTM D1298 à 15 °).

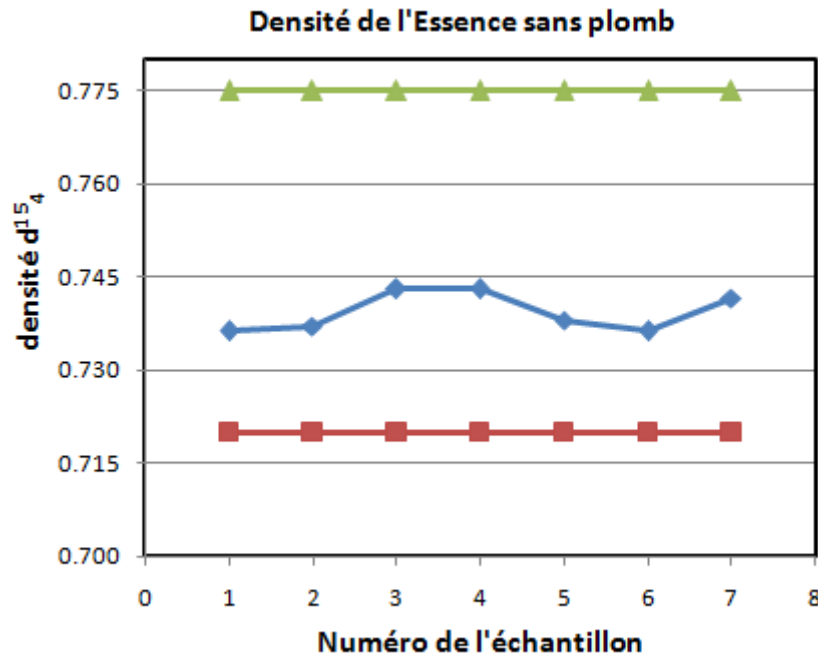


Figure III.4.: Représentation de la densité des échantillons de l'essence.

III.3.2 Densité à 15°C (ASTM D 1298) (NA/417) du kérosène

Selon la Norme Algérienne (NA 417/ASTM D1298 à 15 °) la densité du kérosène doit être comprise entre une densité minimale égale à 0,775 et une densité maximale égale à 0,840. Sept échantillons ont été analysés, les résultats des analyses sont représentés dans la figure III.5, nous constatons que les sept échantillons sont dans la fourchette de la norme algérienne, quoique très proche de la limite inférieure à une différence près de [0,0033-0.0045] et très loin de la limite maximale.

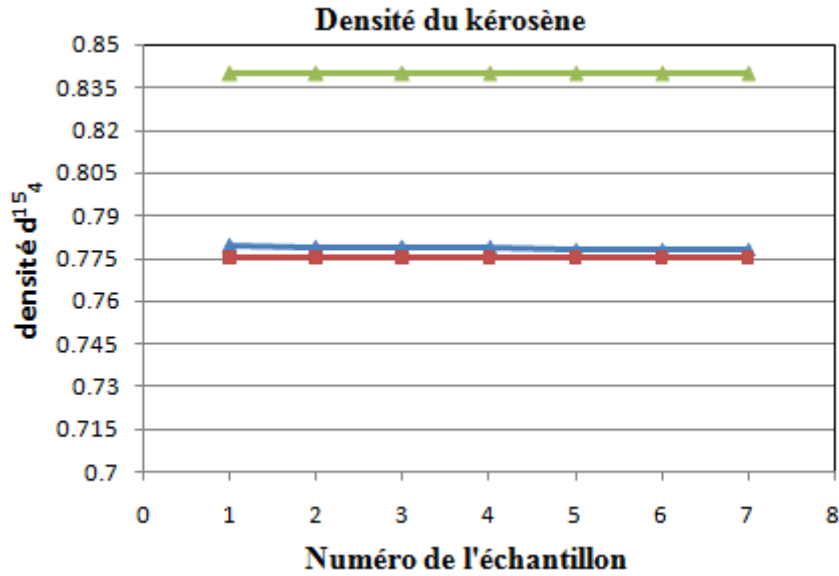


Figure III.5.: Représentation de la densité des échantillons du Kérosène.

III.3.3 Densité à 15°C (ASTM D 1298) (NA417) du gasoil

Selon la Norme Algérienne (NA 417/ASTM D1298 à 15 °) la densité du gasoil doit être comprise entre une densité minimale égale à 0,810 et une densité maximale égale à 0,860. Sept échantillons ont été analysés, Les résultats des analyses sont représentés dans la figure III.6, nous constatons que les échantillons sont dans la fourchette de la norme sauf l'échantillon N°3 qui est au-dessous de la norme minimale.

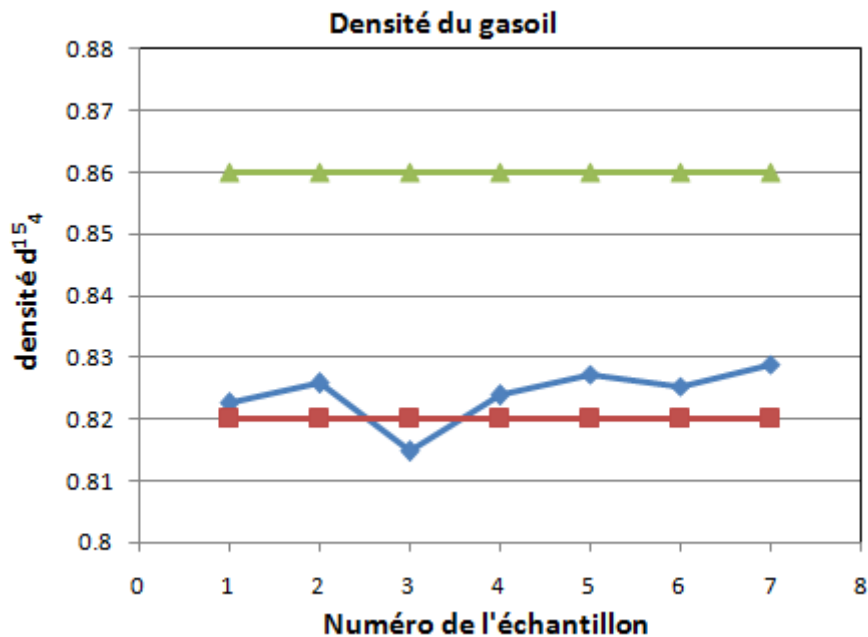


Figure III.6: Représentation de la densité des échantillons du gasoil.

III.4 Caractérisation de la fraction pétrolière du gasoil

III.4.1 Viscosité du gasoil ASTM D445-21/NA1443

La viscosité est un critère particulièrement important pour apprécier les qualités des produits et définir le type d'écoulement dans les canalisations [5], ainsi une viscosité insuffisante entraînera le grippage de la pompe d'injection au contraire un carburant trop visqueux augmente la perte de charge dans les pompes et les injecteurs.

La norme algérienne (NA1443) fixe une valeur limite maximale de viscosité à 40°C sur le marché domestique égale à 9 Centistokes et une valeur limite minimal égale à 2 cst., la figure III.7 montre les viscosités cinématiques des échantillons analysés de la fraction gasoil. On note que les échantillons analysés sont tous dans les normes fixés par le marché algérien.

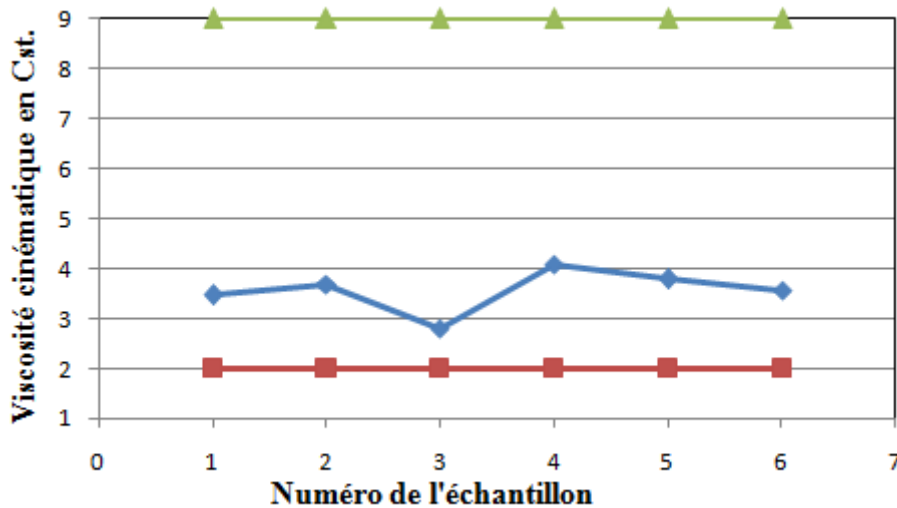


Figure III.7: Représentation de la viscosité cinématique de sept échantillons du gasoil.

III.4.2 Le point d'écoulement du gasoil ASTM D 97

Le point d'écoulement caractérise la température à laquelle le carburant solidifié s'écoule, le point d'écoulement est une mesure essentielle afin de donner une indication approchée de sa pompabilité. Cet essai est normalisé par la méthode ASTM D97.

Le point d'écoulement du gasoil algérien est classé selon deux saisons: l'été du 1^{er} Avril au 30 Octobre fixé à une valeur limite maximale égale à -7°C et la période d'hiver du 1^{er} Décembre au 30 Mars fixé à une valeur limite maximale égale à -12 °C. Les échantillons analysés correspondent à la période d'hiver et sont donnés dans la figure III.8. On remarque que les trois premières recettes ont un point d'écoulement

bien supérieur à la limite hivernale fixée, les trois autres échantillons sont exactement dans la norme.

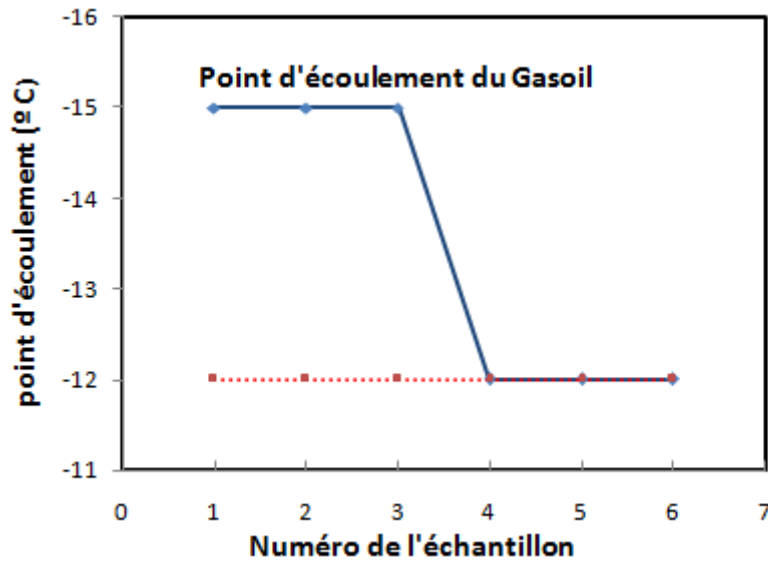


Figure III.8: Représentation du point d'écoulement de six échantillons du gazoil.

III.4.3 Le point d'éclair du gazoil

Pour rappel le point d'éclair ou encore flash correspond à la température à laquelle une quantité suffisante d'éléments volatils du carburant puisse être enflammé en présence d'une petite flamme, si on continue à chauffer le Gazoil on obtient une flamme stable qui correspond à la température d'inflammabilité ou *fire point* qui est supérieur de quelques degrés au point d'éclair. Selon la norme algérienne (NA 2658) le Gazoil commercialisé doit présenter un point d'éclair supérieur à 55 °C. Les échantillons analysés du Gazoil sont représentés dans la figure III.9 et d'après la figure tous les échantillons sont conformes à la norme.

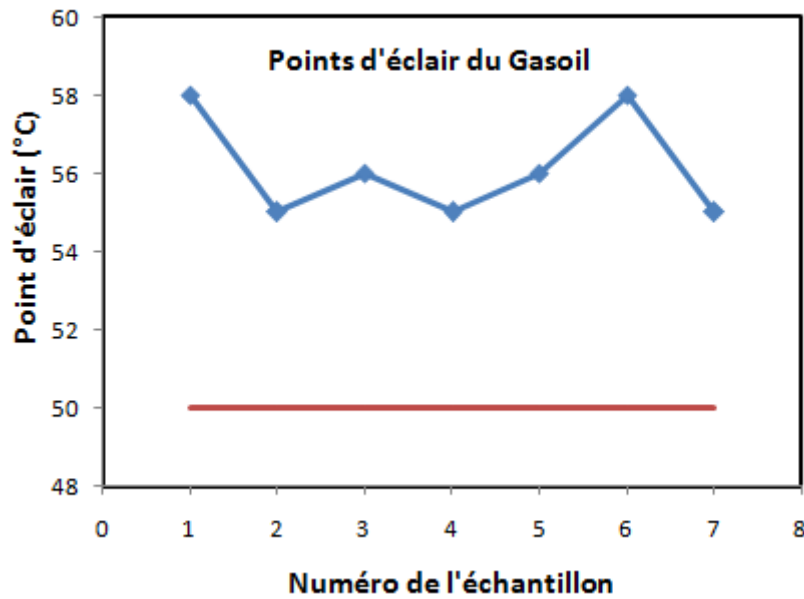


Figure III.9: Représentation du point d'éclair de sept échantillons du Gasoil.

III.4.4 Le point d'aniline du gasoil ASTM D611

Le point d'aniline correspond à la température minimale à laquelle la solution de deux volumes égaux de gasoil et d'aniline devient trouble ce qui est une indication de leur miscibilité par conséquent nous informons sur la nature chimique du gasoil. Ainsi une température basse indique une composition majoritairement riche en composés aromatiques alors qu'une température élevée indique un gasoil riche en paraffines. La norme de sa détermination est établie par la norme ASTM D611, il est donné en °F.

Tableau III.1: Valeurs du point aniline du gasoil.

Numéro de l'échantillon	Point d'Aniline (PA) (°F)
1	169
2	169
3	169
4	169
5	169
6	169
7	169

Tous les échantillons analysés indiquent un point d'aniline égale à 169 °F qui correspond à une température de 76.11 °C qui témoigne d'une forte teneur en aromatique [8].

III.4.5 Indice de cétane (ASTM D976)

L'indice de cétane minimal diffère d'un pays à un autre ainsi aux États-Unis et au Canada est le plus souvent inférieur à 50. Dans notre pays la limite minimale est fixée à

48. Un indice de cétane inférieur au niveau requis entraîne un démarrage difficile, bruit plus intense et émissions des fumées au démarrage.

La figure III.10 montre l'indice de cétane de sept échantillons de gasoil. Comme il est mentionné sur la figure tous les échantillons ont des indices de cétane calculé supérieur à la limite fixé à 48.

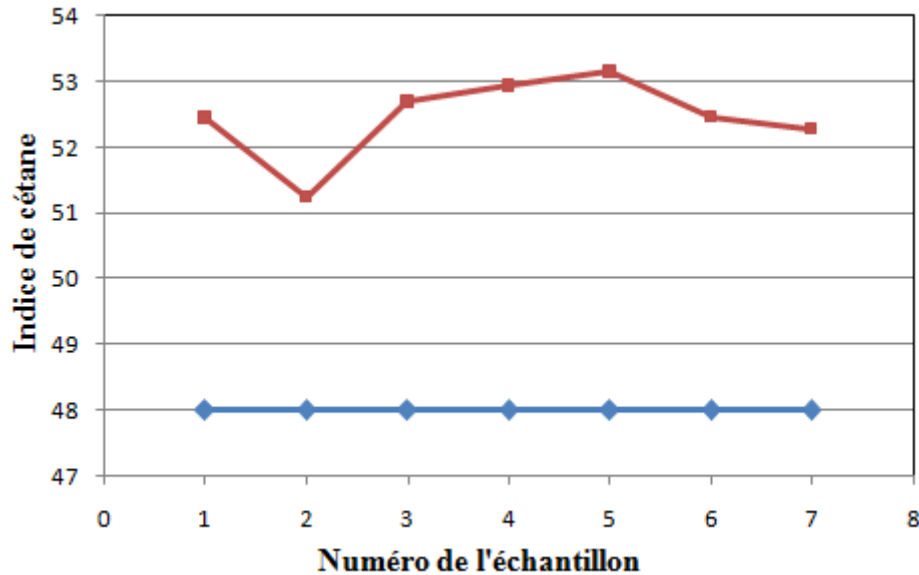


Figure III. 10: Représentation de l'indice de cétane des échantillons de Gasoil.

III.5 Caractérisation de la fraction pétrolière Kérosène

Ce carburant est destiné à l'alimentation des avions à réaction et des turbines terrestres. Le carburant le plus utilisé est le TRO ou le Jet A1 qui alimente la quasi totalité de l'aviation mondiale. Les réacteurs d'avion sont parcourus par un écoulement gazeux en continu, le déplacement de l'avion étant assuré par une poussée des gaz d'échappement. Pour assurer une bonne combustion le kérosène doit se vaporiser rapidement et se mélanger intimement à l'air, des spécifications rigoureuses sont fixés, ainsi la masse volumique doit être entre 0.775 et 0.840 kg/l, la courbe de distillation ASTM exige plus de 10 % distillé à 204 °C, le point final inférieur à 300 °C et la viscosité cinématique inférieur à 8 mm²/s à -20 °C [11].

III.5.1 Le point d'éclair du Kérosène

Le point d'éclair du Kérosène est soumis à la norme algérienne (ASTM D50) qui fixe une valeur minimale égale à 38 °C. Les échantillons analysés du Kérosène sont représentés dans la figure III.11, tous les échantillons sont conformes à la norme.

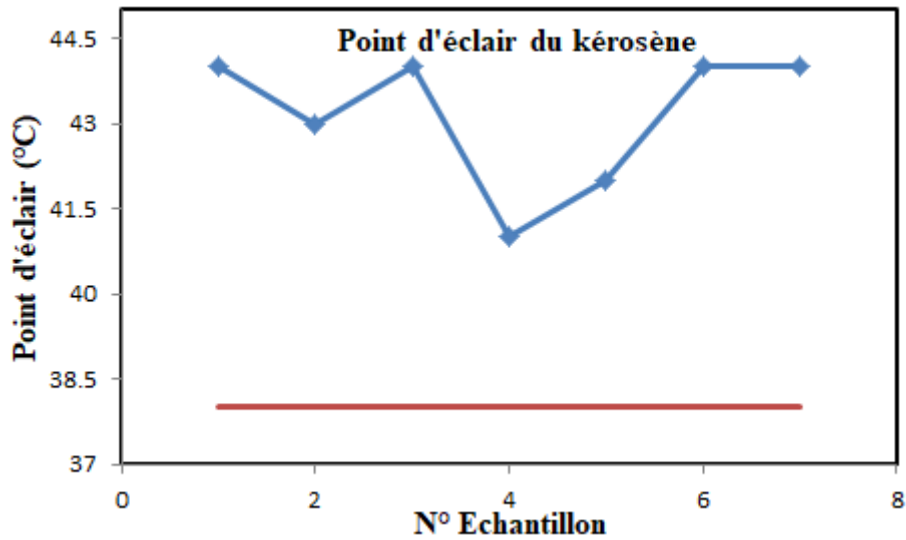


Figure III.11: Représentation du point d'éclair de sept échantillons du Kérosène.

III.5.2 Le point de congélation du kérosène

Le point de congélation indique la température à laquelle les cristaux de kérosène se forment et donne une indication de la température de bouchage du turboréacteur. selon la norme ASTM-D2386 la limite maximale est fixée à -47 °C. Sept échantillons ont été analysés, les résultats obtenus sont donnés dans la figure III.12. Tous les échantillons présentent des températures de disparition des cristaux soit à -58 °C soit à -59 °C qui sont au-dessous de la maximale, donc dans les normes.

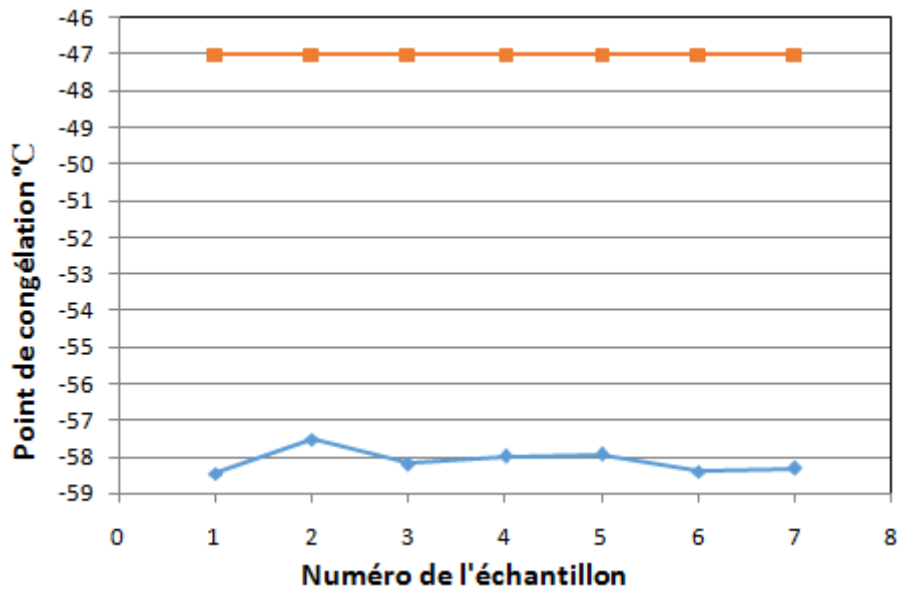


Figure III.12: Représentation du point de congélation de sept échantillons du kérosène.

III.5.3 Le point de fumée du kérosène

Le point de fumée caractérise la hauteur d'une flamme du kérosène normalisée ce qui est une indication de sa composition chimique. La norme utilisée (ASTM-D1322) impose une hauteur minimale de la flamme égale à 25 mm. Sur la figure III.13 sont représentés les points de fumés de sept échantillons du kérosène. Les échantillons analysés sont dans les normes puisque leurs températures de flamme sont supérieures à la hauteur de la limite inférieure.

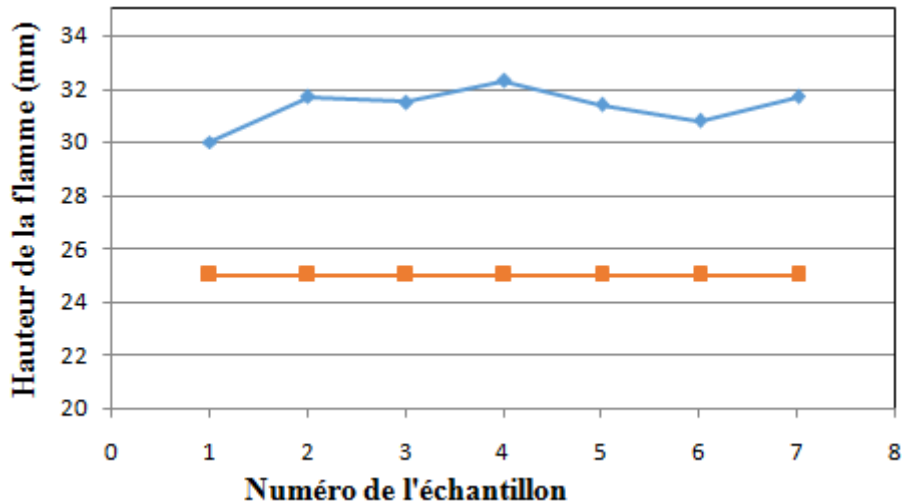


Figure III.13: Représentation du point de fumée de sept échantillons du Kérosène.

III.5.4 Acidité totale du kérosène

L'acidité du Jet A1 peut survenir des traitements de raffinage soit sont des acides organiques présents dans la coupe pétrolière. L'acidité d'un carburant provoque la corrosion du moteur et sa détérioration précoce. L'acidité est soumise à la norme (ASTM-D3242) qui fixe une valeur maximale de 0,015 mg de KOH/ par gramme du carburant. Le kérosène traité provient du procédé primaire de raffinage, il devrait présenter une acidité supérieur à celle du Jet A1 provenant du condensat qui a subit d'autres opérations de purification qui a une acidité égale à 0.007 mg KOH/g [14].

La figure III.14 montre l'acidité de 7 échantillons du kérosène issu du brut, Les valeurs des acidités mesurés sont au-dessous de la limité supérieur imposée par la norme.

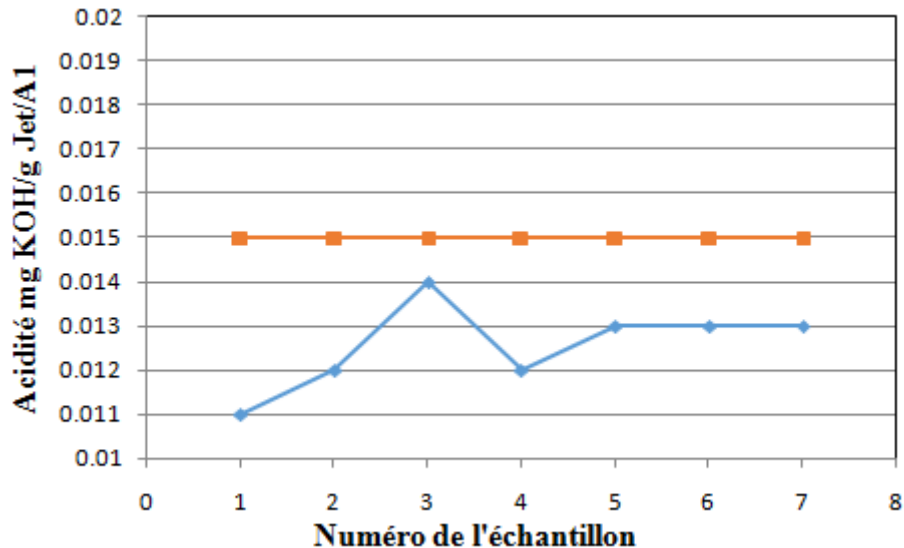


Figure III.14: Valeurs de l'acidité des échantillons de Kérosène.

III.5.5 Couleur Saybolt du Kérosène

Le Kérosène doit maintenir une couleur stable conforme à la norme à partir de sa fabrication, son stockage jusqu'à son utilisation, une modification de la couleur pourrait amener à la formation de sédiments et des gommages qui endommagerait le système d'injection dans le moteur.

La couleur Saybolt est la coloration du produit en comparaison avec une échelle de couleur standard normalisée (ASDM-D156) à partir du clair transparent (+30) à une couleur fortement coloré (-16). Les échantillons analysés sont regroupés dans le tableau III.2, tous les échantillons présentent une couleur clair bien appréciée par les raffineurs.

Tableau III.2 : Valeurs des couleurs des échantillons du kérosène.

Numéro de l'échantillon	Code de la Couleur	Aspect
1	> 30	Clair
2	> 30	Clair
3	> 30	Clair
4	> 30	Clair
5	> 30	Clair

III.6 Caractérisation de la fraction pétrolière de l'essence sans plomb

III.6.1 Tension de vapeur Reid

La pression ou appelé aussi tension de vapeur Reid est une pression relative par rapport à la pression atmosphérique, elle est comprise entre 350 et 1000 mbar. La

TVR des essences est une caractéristique déterminante de la qualité de l'essence, à chaque type d'essence (normal, super, sans plomb) correspond un seuil minimal et maximal de la TVR. La TVR fait l'objet de la norme (NA 422/ASTM-D6378) qui fixe une valeur maximal égale 0.8 bars. Dans la figure III.15 on représente les tensions de vapeur réel et Reid des échantillons analysés, on remarque que les tensions de vapeur réel sont inférieure aux tensions de vapeur Reid et que ces derniers sont aux normes exigés.

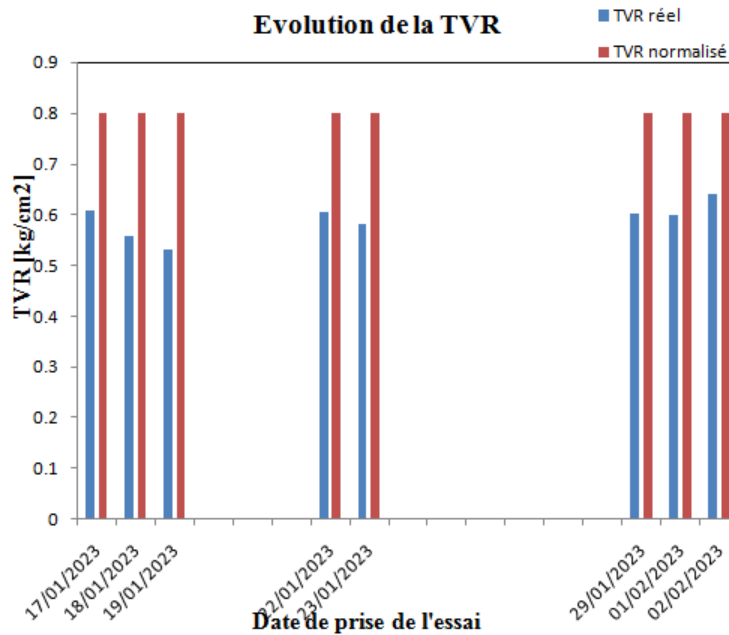


Figure III.15: Représentation de la tension de vapeur Reid échantillons Essence.

III.6.2 Indice d'octane recherche (RON) de l'essence sans plomb

L'indice d'octane mesure la résistance de l'essence à l'auto-allumage sans intervention de la bougie. Il existe deux indices d'octane: l'indice d'octane recherché (RON) qui correspond au comportement d'une essence à une vitesse de 600 Tr/min du moteur et l'indice d'octane moteur (MON) qui correspond au comportement d'une essence à une vitesse de 900 Tr/min du moteur. Dans notre étude nous avons effectué des analyses RON des essences qui est soumise aux normes (NA 2653/ASTM D2699) qui fixent une limite minimale égale à 91. Les résultats des analyses effectués sur huit échantillons sont regroupés dans la figure III.16. Les échantillons 2 et 3 sont exactement dans la limite, les autres échantillons présentent des indices d'octane recherchée supérieur à la limite.

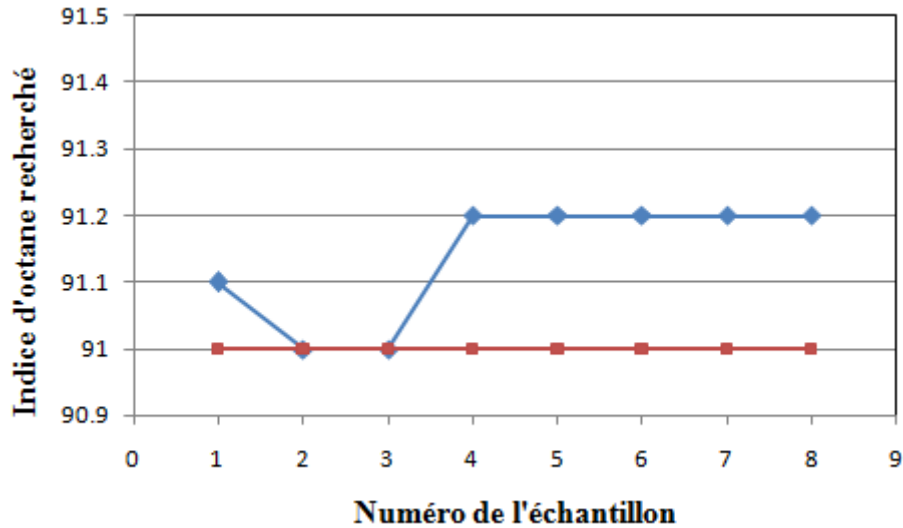


Figure III.16: Représentation de l'indice d'octane recherchée des échantillons de l'essence sans plomb.

III.7 Conclusion

Ce chapitre contenait l'essentiel de notre travail effectué durant notre stage effectué au sein de la raffinerie RA1K de Skikda, nous avons choisi de suivre les analyses effectuées au sein du laboratoire de la raffinerie de trois carburants à savoir : le gasoil, le kérosène et l'essence sans plomb. Tous les analyses ont aboutit à des résultats satisfaisants conforme à la norme algérienne et la norme internationale ASTM.

**CHAPITRE IV: Estimation de quelques
propriétés thermo-physiques des
alcane**

IV.1 Introduction

Les propriétés physico-chimiques et thermodynamiques des composés chimiques sont étroitement liés à leurs compositions chimiques, dispositions géométriques de leurs atomes (cis, trans, linéaire, cyclisation, etc.), surfaces, volumes, propriétés quantiques et autres, communément appelés descripteurs. La corrélation entre ces descripteurs à une propriété physico-chimique donnée est appelée *relations quantitatives structures - propriétés physiques* (QSPR) et nécessite l'utilisation d'un ensemble d'outils mathématique spécialisés; c'est l'analyse statistique qui permet de quantifier la contribution relative de chaque descripteur à la propriété ciblée. Les principales techniques mathématiques et statistiques permettant de fournir un modèle mathématique sont: la régression linéaire multiple (MLR), la régression en composantes principales (PCR) et les réseaux des neurones artificiels(ANN). Dans ce chapitre nous présentons la théorie QSPR avec les principaux descripteurs utilisés dans notre travail ainsi qu'un bref aperçu de la théorie de la régression linéaire multiple.

IV.2 Les relations quantitatives structures - propriétés physiques QSPR

Les relations quantitative structure-propriété physique et structure-activité biologique sont des modèles mathématiques qui relient une propriété physico-chimique/biologique des composés à leurs structures chimiques au biais d'un ensemble de descripteurs moléculaires. L'Union internationale de chimie pure et appliquée définit QSAR comme "Relations quantitatives structure-activité (QSAR) et QSPR comme "relations quantitative structure-propriété physico-chimique. La réussite d'une approche QSPR/QSAR dépend essentiellement de l'utilisation appropriée des descripteurs moléculaires.

IV.3 Types de descripteurs

Il existe de multitude de descripteurs, on distingue les descripteurs de constitution, descripteurs topologiques, géométriques, électrostatique, descripteurs liés à la distribution des charges, descripteurs de chimie quantique, etc. Le tableau suivant montre les classes et sous-classes des différents descripteurs, on présentera seulement les descripteurs utilisés dans notre travail.

Tableau VI.1: Classes et sous-classes des descripteurs

Classes des descripteurs	Sous-classes des descripteurs
Descripteurs de constitution	- Masse moléculaire. - le nombre total d'atomes dans une molécule. - le nombre relative des atomes. -le nombre de liaisons dans une molécule.
Descripteurs topologiques	- Indice de Wiener. -Indice de connectivité moléculaire de Randic. -Indice de Balaban, etc.
Descripteurs de chimie quantique	- Energie de de la plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO). - Energies de la plus basse orbitale moléculaire inoccupée (LUMO) . - Rigidité totale, etc.
Descripteurs géométriques	- Descripteurs liés à la surface (volume) moléculaire. - Descripteurs du champs stérique moléculaire,etc.

1. Indices topologiques-indice de Wiener

Les indices topologiques permettent d'extraire de manière quantitative l'information contenue dans la structure d'une molécule comme les ramifications dans une molécule. Pour le calcul des indices topologiques on fait recours à la théorie des graphes où les atomes sont représentés par des points (sommets) et les liaisons chimiques par des lignes comme l'exemple donné ci-dessous qui traduit une représentation graphique de l'isobutane.

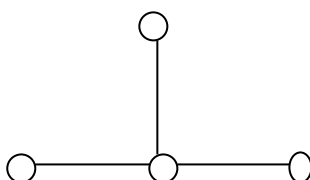


Figure IV.1: Représentation graphique de l'isobutane

Ensuite la molécule est représentée par une forme matricielle, comme la matrice de distance ou la matrice d'adjacence, etc.

Une matrice de distance notée D_{ij} est une distance carré $N \times N$ où N est le nombre d'atomes dans une molécule, définit comme :

$$D_{ij} = \begin{cases} d_{ij} & i \neq j \\ 0 & i = j \end{cases}$$

Avec: d_{ij} est la longueur du chemin le plus court possible entre l'atome i et l'atome j .

Une matrice d'adjacence d'un graphe moléculaire notée G_{ij} est une matrice carré définit comme:

$$G_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{si } i \text{ et } j \text{ sont adjacents} \\ 0 & \text{autrement} \end{cases}$$

On peut recensé plus de 250 indices disponibles dans la littérature, dans le chapitre des avantages on peut citer: bonne différenciation entre les isomères de position, de fonction, ne dépendent pas des propriétés physico-chimiques des molécules, dépendent de la taille de la molécule, etc. Le choix d'utilisation d'un indice spécifique dépend du degré de corrélation entre ce dernier et la propriété physico-chimique cible. L'indice de Wiener est le plus ancien, il a été proposé en 1947 par Harry Wiener [31] pour la prédiction des températures d'ébullition des paraffines et les iso-paraffines, il est basée sur la matrice de distance, cet indice diminue avec l'augmentation des ramifications et augmente avec le nombre de carbone. Il est donné par l'équation:

$$W(G) = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N d_{ij}$$

d_{ij} : est la plus courte distance entre l'atome i et l'atome j .

Pour les alcanes linéaires (n-alcanes) l'indice de Wiener est obtenu en appliquant une formule simple :

$$W(G) = \frac{n^3 - n}{6}$$

Avec n est le nombre de carbones dans une molécule.

2- Indice de réfractivité molaire

L'indice de réfractivité molaire, noté R_m est donné par l'équation [32].:

$$R_m = \left(\frac{M}{d}\right) \left(\frac{n^2-1}{n^2+1}\right) = VI$$

$$\text{Où : } V = \frac{M}{d} \text{ et } I = \frac{n^2-1}{n^2+1}$$

V : est le volume molaire apparent du fluide et I est définit comme la fraction de fluide occupée par les molécules

3- Le facteur de partition LogP

Le facteur de partition, appelé aussi coefficient de partage, caractérise le caractère hydrophile ou lipophile d'une molécule, il est définit comme le rapport de la concentration d'un soluté dans l'octanol à sa concentration dans l'eau. Il est donné par la formule:

$$\text{Log}P = \log \frac{C_{oct}}{C_{eau}}$$

Il renseigne sur la tendance d'accumulation des hydrocarbures dans un milieu organique (cellule organique, l'air, sol, etc.) ou au contraire dans un milieu à base d'huile, il est admis que le coefficient de partition est constant lorsque la molécule (soluté) ne subit pas de dimérisation et n'établit aucune interaction intermoléculaire avec les deux phases (octanol, eau). Dans le cas des hydrocarbures le coefficient de partition mesure sa solubilité dans la phase organique et l'eau. Le coefficient de partition est largement utilisé en pharmacologie, en biochimie et en toxicologie. Une valeur positive du coefficient de partition indique que le composé est lipophile, au contraire une valeur négative indique que ce composé est hydrophile [33].

IV.4 Corrélation de régression linéaire multiple

La régression linéaire multiple est une méthode de modélisation permettant d'établir une relation linéaire entre une variable dépendante continue et un ensemble d'autres variables indépendantes continues [34].

Afin d'analyser si une grandeur physique, appelée variable dépendante, noté y_i , a une relation avec un ensemble de descripteurs spécifiques, appelés variables dépendantes (x_1, x_2, \dots, x_n) pourvu que ceux-ci ne soient pas liés entre eux, il faut suivre les étapes suivantes:

- 1- Préparation d'une base de données.
- 2- Ecrire la forme mathématique convenable.
- 3- Déterminer s'il s'agit d'une relation positive, négative, monotone ou non.
- 4- Utiliser des tests statistiques adéquats.
- 5- Valider la relation sur un échantillon de données externes.

L'équation de la régression linéaire multiple a la forme générale suivante:

$$Y_i = a_0 + \sum_{i=1}^n b_i x_i + \varepsilon_i$$

Avec: a_0 : la constante de la régression et b_i : sont les coefficients de la régression, ε_i est le résidu.

Sous forme matricielle, l'équation précédente s'écrit pour un échantillon de n composés chimiques:

$$\begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \end{pmatrix} = a_0 \begin{pmatrix} 1 \\ \vdots \\ 1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} x_{11} & x_{12} & \dots & x_{1n} \\ x_{21} & x_{22} & \dots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ x_{m1} & \vdots & \dots & x_{mn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_n \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \vdots \\ \varepsilon_n \end{pmatrix}$$

Où $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_n$ sont les résidus dus aux erreurs du modèle entre les variables mesurées y_i et les variables estimées y_{est} .

On utilise la méthode des moindres carrés qui minimise la somme des carrés des erreurs qui fourniront la constante de régression et les coefficients de régression recherchés.

IV.5 Estimation des paramètres statistiques de la régression

1- Coefficient de détermination multiple R

Le coefficient de corrélation multiple R est le coefficient de Pearson qui permet de déterminer l'intensité de la corrélation linéaire entre deux ensemble ou plus de données, il est donné par la formule pour le cas d'un ensemble à deux variables dépendants:

$$-1 \leq r = \frac{S_{xy}}{\sqrt{S_{xx}S_{yy}}} \leq +1$$

avec:

$$S_{xx} = \sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n}; S_{yy} = \sum y^2 - \frac{(\sum y)^2}{n}; S_{xy} = \sum xy - \frac{\sum x \sum y}{n}$$

Si $r = 0$; alors aucune relation linéaire existe entre les variables x et y.

Si $r = -1$; alors une corrélation négative existe entre les variables x_i et y_i .

Si $r = +1$; alors une corrélation positive existe entre les variables x_i et y_i .

La figure ci-dessous donne des significations détaillées.

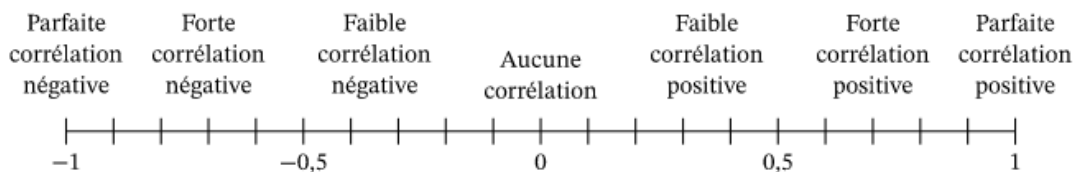


Figure IV.2: Droite de corrélation multiple

2- Coefficient de détermination R^2

Le coefficient de corrélation R^2 est le coefficient de détermination linéaire de Pearson, qui mesure la qualité de l'ajustement. [35], il est donné par la formule:

$$R^2 = \frac{SSR}{SST} = 1 - \frac{SSE}{SST}$$

Avec SSR, SSE, SST : sont respectivement la variance des résidus, variance des variables expliquées et la variance totale.

Sa valeur est comprise entre 0 et 1, plus R^2 est proche de l'unité plus la régression peut expliquer la variance de la variable totale de la variable à expliquer (indépendante). Ce coefficient est utilisé dans le cas de la régression linéaire simple, dans le cas de la régression linéaire multiple on utilise plutôt le coefficient de détermination ajusté R_{aj}^2 .

3- Coefficient de corrélation ajusté R_{aj}^2

Ce coefficient est utilisé surtout comme dans notre cas dans la régression linéaire multiple parce qu'il tient compte du nombre des variables indépendantes de la régression. [35]

Il est donné par la formule:

$$R_{aj}^2 = 1 - \frac{(n - 1)(1 - R^2)}{n - P}$$

Avec: n est le nombre des échantillons dans la base des données et P est le nombre des variables indépendantes.

A partir de la formule, il est aisé de remarquer que R_{aj}^2 est toujours inférieur à R^2 autant que le modèle contient un nombre important de descripteurs [36].

4- L'erreur-type

L'erreur type est une mesure de la qualité de l'ajustement, plus le nombre est petit, plus on peut être certain que l'équation de la est bonne. elle est une mesure absolue qui montre la distance moyenne à laquelle les points de données tombent de la ligne de régression [35].

5- Valeur critique de F

Il s'agit du test statistique de Student qui teste l'influence directe de la variable expliquée sur la variable dépendante. Si la valeur critique de F est inférieur à 0,05 le modèle est accepté sinon il est rejeté et il faut choisir une autre variable indépendante.[37].

IV.6 Méthodologie

La méthodologie suivi pour développer un modèle QSPR fiable passe par plusieurs étapes: la première étape concerne la collecte d'une base de données fiables, à cet effet nous avons préparé une banque de données de soixante composés d'une série d'alcane de C1 àC20: linéaire, ramifié et cyclane, donné en annexe D[38]. Ensuite nous avons sélectionné les descripteurs adéquats pour les propriétés physiques cibles; on a calculé les différents descripteurs en utilisant les logiciels: Hyperchem [39] et l'application Wiener Calculator [40].

finalement utiliser une méthode mathématique et statistique fiable pour l'analyse des résultats; ainsi des modèles ont été crée en utilisant la méthode de régression linéaire multiple en utilisant Excel. Les modèles générés sont évalués en utilisant les paramètres statistiques de la régression: le coefficient de détermination multiple R, le coefficient de corrélation ajusté R_{aj}^2 , l'erreur type qui est la racine du carré moyen des erreurs et la valeur critique de F.

IV.7 Analyse des résultats

Nous avons effectué deux types de régression, la première est une régression linéaire multiple à deux paramètres et le deuxième modèle est une régression linéaire multiple à cinq paramètres afin d'évaluer la conséquence de l'ajout des descripteurs sélectionnés sur le modèle.

IV.7.1 Analyse des résultats à deux paramètres

Une première étape est la modélisation de la température d'ébullition, l'enthalpie de vaporisation et le volume molaire en fonction de deux paramètres : le nombre de carbone et le nombre d'hydrogène. Les résultats des paramètres statistiques de la régression sont données dans le tableau IV.2 et les figures IV.1, IV.2 et IV.3. Toutes les valeurs de F critique sont inférieur à 0.05.

Tableau VI.2: Paramètres statistiques de la régression à deux paramètres.

	R multiple	R ²	R _{aj} ²	SD	F – critic
LHV	0.983	0.967	0.966	1638.85	2.38e-42
Téb	0.974	0.948	0.947	20.81	6.66e-37
Vm	0.994	0.9885	0.9881	6.75	4.7e-55

A1- Corrélation enthalpie de vaporisation

D'après la figure IV.1 l'enthalpie de vaporisation ne s'ajuste que faiblement aux nombres de carbone et d'hydrogène, ceci est justifié par la valeur de R_{aj}^2 et la grande valeur de l'écart-type SD .

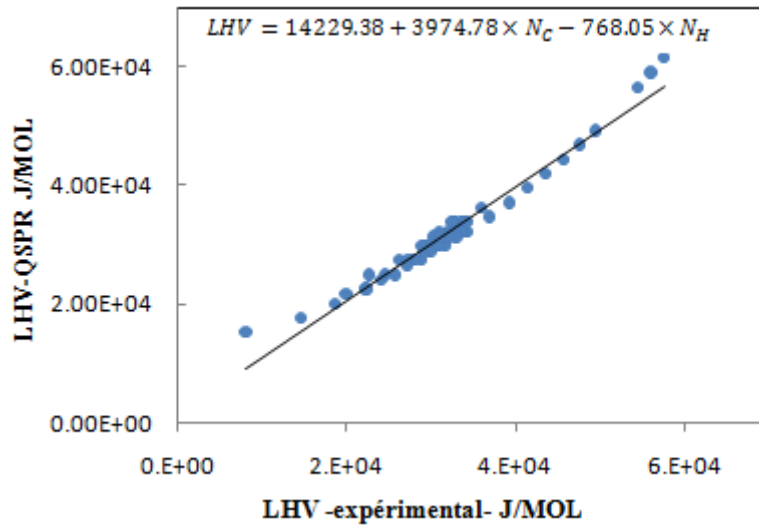


Figure IV.3: droite de régression de l'enthalpie de vaporisation.

B1-Corrélation de la température d'ébullition

D'après la figure IV.2 la température d'ébullition ne s'ajuste que faiblement aux nombres de carbone et d'hydrogène, ceci est justifié par la valeur de R_{aj}^2 quoique la valeur de l'écart type SD soit petite et égale à 20,81.

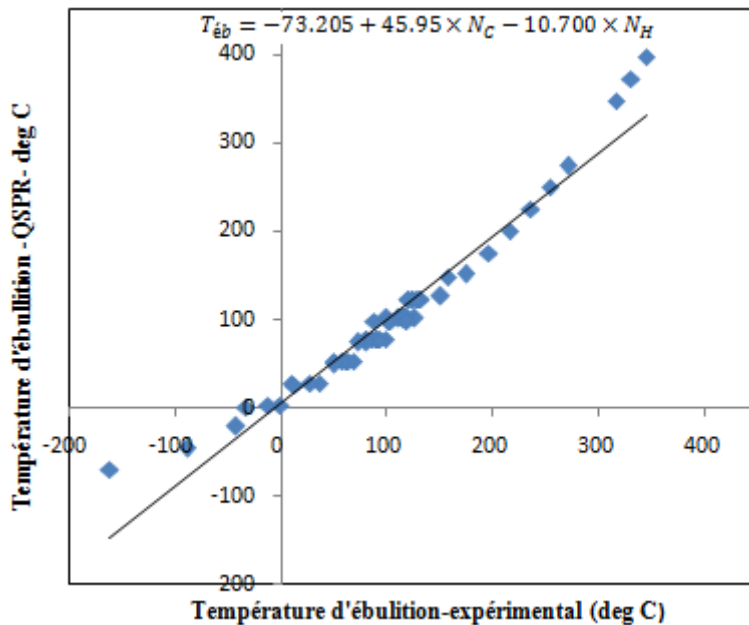


Figure IV.4: droite de régression de la température d'ébullition.

C1- Corrélation du volume molaire

D'après la figure IV.3 le volume molaire s'ajuste mieux par rapport à l'enthalpie de vaporisation et la température d'ébullition à juger de la valeur de R_{aj}^2 égale à 0.988 et la faible valeur de l'écart type égale à 6.75 et de F critique égale à 4.7e-55.

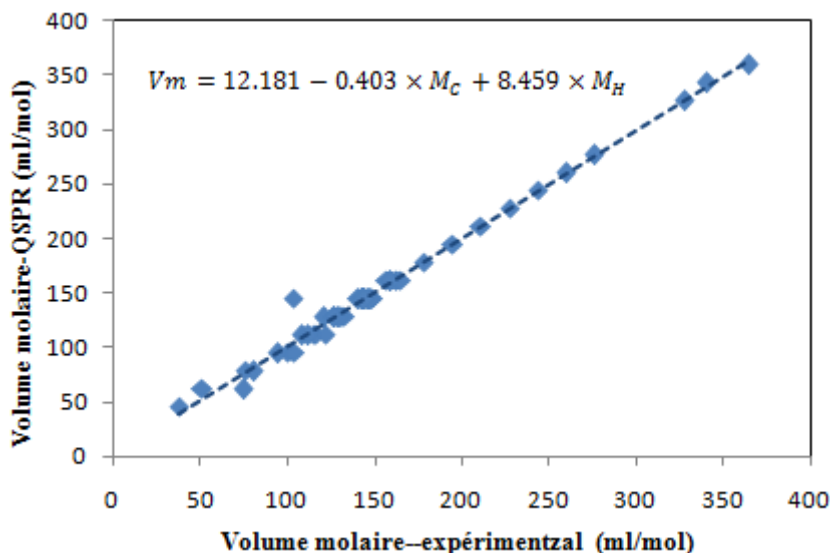


Figure IV.5: droite de régression du volume molaire.

IV.7.2 Analyse des résultats à cinq paramètres

Afin d'améliorer les résultats de la régression à deux paramètres, nous avons opté à augmenter le nombre de variables explicatives, nous avons ajouté l'indice de Wiener, le coefficient de réfractivité molaire R_m et le coefficient de partage LogP . Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau IV.3 et les figures IV.4, la figure IV.5 et la figure IV.6.

Tableau VI.3: Paramètres statistiques de la régression à cinq paramètres.

	R multiple	R ²	R _{aj} ²	SD	F – critic
LHV	0.996	0.993	0.993	779.17	7.88e-56
Téb	0.995	0.991	0.990	8.82	2.60e-53
Vm	0.994	0.9886	0.9875	6.90	3.10e-50

A2- Corrélation de l'enthalpie de vaporisation

En comparant les figures IV.1 et IV.4, on voit bien que la droite de régression donnée dans la figure IV.3 ajustent bien l'enthalpie de vaporisation d'autant plus que ceci est justifié par le coefficient de corrélation ajusté égale à 0.993, la diminution de la valeur de l'écart type qui est passé à 779 au lieu de 1638.

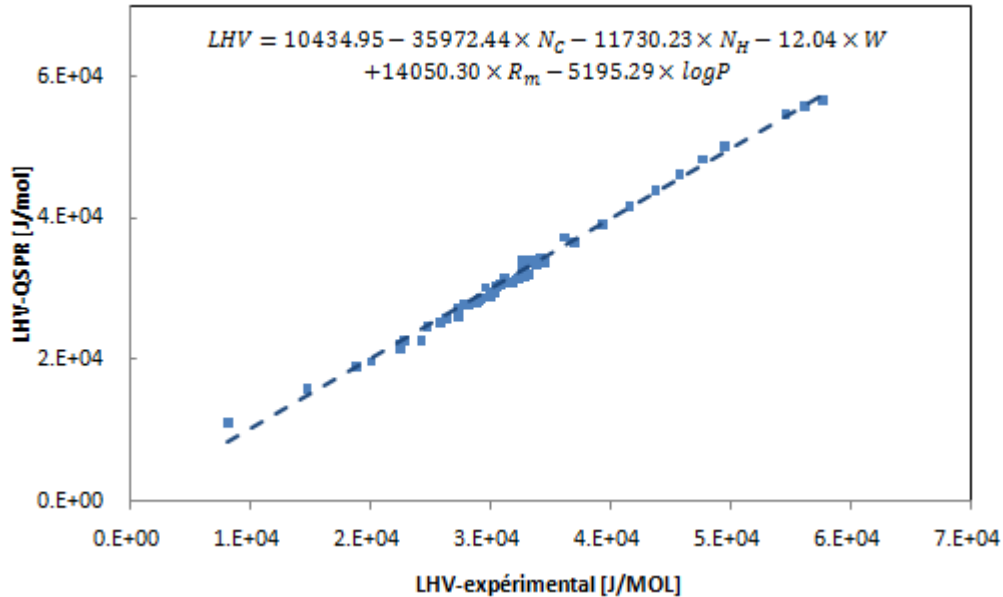


Figure IV.6: droite de régression de l'enthalpie de vaporisation.

B2- Corrélation de la température d'ébullition

A juger de l'allure de la figure IV.5, une amélioration est bien évidente en comparaison avec l'allure de la figure IV.2. Ceci est d'autant justifier par le coefficient de corrélation ajusté R_{aj}^2 qui est passé de 0.947 à 0.990, de la diminution de l'écart type qui est passé de 20.81 à 8.82.

C2-Corrélation du volume molaire

L'allure de la figure IV.6 semble être identique à l'allure de la figure IV.3, le coefficient de régression est le même égale à 0.994, le coefficient de régression ajusté est passé de 0.993 à 0.9875, l'écart-type a augmenté de 6.75 à 8.82. Pour être

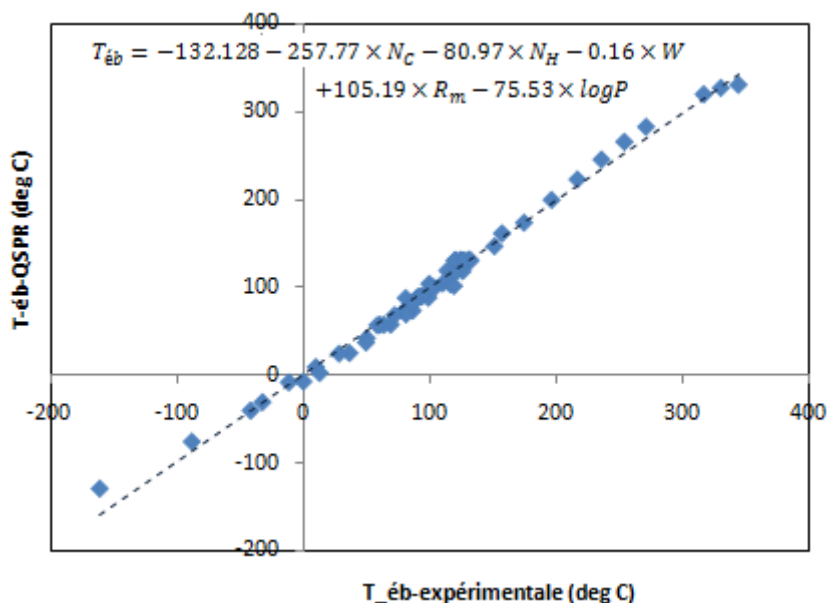


Figure IV.7: droite de régression de la température d'ébullition.

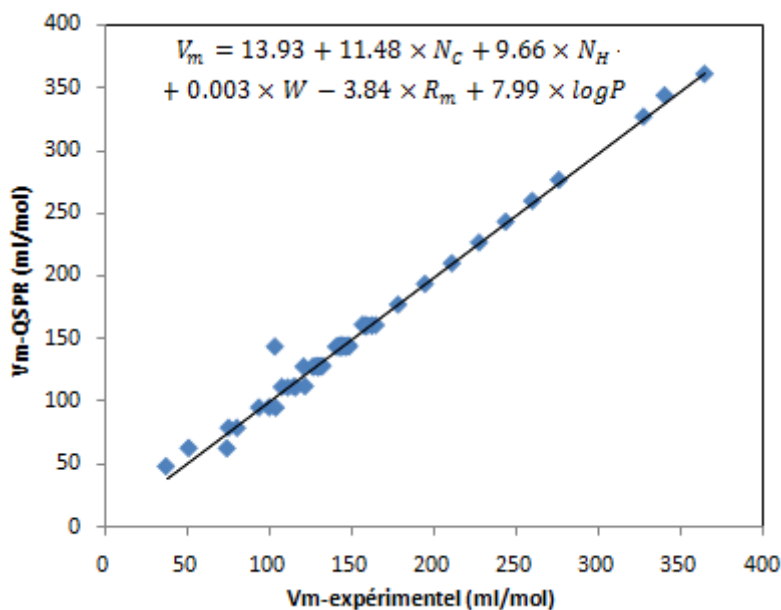


Figure IV.8: droite de régression de la température d'ébullition.

IV.8 Test de validation externe

Pour la validation de notre travail, nous avons appliqué nos modèles de l'enthalpie de vaporisation, volume molaire et température d'ébullition à un groupe de composés d'alcane linéaire, ramifiés et cycloalcanes, choisis de manière aléatoire, les résultats sont donnés dans les tableaux IV.4, IV.5 et IV.6, on remarque que toutes les erreurs relatives sont très acceptables en particulier pour le volume molaire, quelques composés concernant le modèle de la température d'ébullition ont présenté des erreurs

relatives jusqu'à 13.8 %. L'erreur relative maximale est égale à 3.83 pour l'estimation de l'enthalpie de vaporisation.

Tableau IV.4: Validation du model de la température d'ébullition.

N°	Nom de l'hydrocarbure	Téb.-Exp. (°C)	Téb.-QSPR (°C)	Erreur relative %
1	n-hexadecane	286.8	298.335	4.02
2	n-heptadecane	302	310.46	2.80
3	2,2,3-trimethylbutane (tripane)	80.8	74.4105	7.91
4	3-methylheptane	118.9	119.582	0.57
5	4-methylheptane	117.7	119.742	1.73
6	2,2-dimethylhexane	108.8	103.688	4.69
7	2,3-dimethylhexane	115.6	120.573	4.30
8	2,4-dimethylhexane	109.4	120.412	10.06
9	2,5-dimethylhexane	109.1	119.93	9.92
10	3,4-dimethylhexane	117.7	120.894	2.71
11	2,2,4-Trimethylpentane	99.2	104.518	5.36
12	2,3,3-Trimethylpentane	114.7	105.16	8.31
13	3,3-dimethylpentane	86	74.0618	13.8
14	1,1,2-trimethylcyclopentane	113.7	116.489	2.45
15	1,1,3-trimethylcyclopentane	104.8	116.168	10.84
16	isopropylcyclohexane	154.5	160.957	4.17
17	n-butylcyclohexane	180.9	189.472	4.73
18	isobutylcyclohexane	171.3	190.624	11.28
19	n-hexadecane	286.8	298.335	4.02

Tableau IV.5: Validation du model du volume molaire.

N°	Nom de l'hydrocarbure	V _m -Exp. (ml/mol)	V _m -QSPR (ml/mol)	Erreur relative %
1	n-hexadecane	292.94696	293.513665	0.19
2	n-heptadecane	309.09383	310.369155	0.41
3	2,2,3-trimethylbutane(tripane)	145.224638	144.590607	0.44
4	3-methylheptane	161.8017	160.58721	0.75
5	4-methylheptane	162.031206	160.583229	0.89
6	2,2-dimethylhexane	164.36259	161.387626	1.81
7	2,3-dimethylhexane	160.438202	160.195907	0.15
8	2,4-dimethylhexane	163.188571	160.199887	1.83
9	2,5-dimethylhexane	164.836941	160.211828	2.81
10	3,4-dimethylhexane	158.876217	160.187946	0.83
11	2,2,4-Trimethylpentane	165.075145	161.000304	2.47
12	2,3,3-Trimethylpentane	157.344353	160.984383	2.31
13	3,3-dimethylpentane	144.3	144.965988	0.46
14	isopropylcyclohexane	157.410224	160.212989	1.78
15	n-butylcyclohexane	175.556946	176.95522	0.80
16	isobutylcyclohexane	176.440252	176.559937	0.07

Tableau IV.6: Validation du model de l'enthalpie de vaporisation.

N°	Nom de l'hydrocarbure	LHV-Exp. (J/mo)	LHV-QSPR (J/mol)	Erreur relative %
1	n-hexadecane	51246	51993	1.46
2	n-heptadecane	52921	53475	1.05
3	2,2,3-trimhylbutane(tripane)	28968	28536	1.49
4	3-methylheptane	33913	33620	0.86
5	4-methylheptane	33913	33632	0.83
6	2,2-dimethylhexane	32280	31646	1.96
7	2,3-dimethylhexane	33226	33354	0.38
8	2,4-dimethylhexane	32615	33341	2.23
9	2,5-dimethylhexane	32657	33305	1.99
10	3,4-dimethylhexane	32298	33378	3.34
11	2,2,4-Trimethylpentane	31028	31367	1.09
12	2,3,3-Trimethylpentane	32364	31416	2.93
13	3,3-dimethylpentane	29668	28851	2.75
14	1,1,2-trimethylcyclopentane	32615	32255	1.10
15	1,1,3-trimethylcyclopentane	31694	32231	1.70
16	n-butylcyclohexane	38519	39994	3.83

IV.9 Conclusion

La technique QSPR est de plus en plus utilisé puisqu'elle offre des avantages en coût et en temps des mesures. On pense que l'introduction de cette dernière dans le cursus pédagogique des formations futures est indispensable.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion Générale

Le travail exposé dans ce mémoire de fin d'étude est divisé en deux parties:

➤ la première partie concerne la présentation des résultats du stage pratique effectué au niveau de la raffinerie **RAIK** de Skikda où nous avons fait des analyses sur trois types de carburants : l'essence sans plomb, le kérosène et le gasoil. Les essais ont montré une quasi-totalité au respect des normes **NA** et **ASTM**.

➤ La deuxième partie de notre travail consistait en l'application de la technique **QSPR** à une famille d'hydrocarbure d'alcanes linéaire, ramifié et cycloalcanes pour la prédiction du volume molaire, le température d'ébullition et l'enthalpie de vaporisation en fonctions de cinq paramètres structuraux : le nombre de carbone, le nombre d'hydrogène, l'indice de Wiener, le coefficient de réfractivité molaire R_m et le coefficient de partage LogP. Une première régression est effectuée en fonction de deux paramètres seulement à savoir le nombre de carbone et le nombre d'hydrogène, la deuxième régression englobe les cinq paramètres cités auparavant. Enfin, un test de validation externe est effectué afin de juger de l'exactitude de notre modélisation.

➤ Les résultats de la régression linéaire multiple en fonction de deux paramètres a montré que:

- ❖ L'enthalpie de vaporisation présente un coefficient de corrélation ajusté égale à 0.966 et un large écart-type égale à 1638.85 ce qui une indication d'une mauvaise régression.
- ❖ La température d'ébullition donne un coefficient de corrélation ajusté égale à 0.947 et un écart-type égale à 20.81 ce qui est moyennement bon.
- ❖ Le volume molaire a donné le meilleur résultat avec un coefficient de corrélation ajusté égale à 0.9881 et un écart-type égale à 6.74.

➤ Les résultats de la deuxième régression linéaire multiple en fonction des cinq paramètres a aboutit à:

- ❖ L'enthalpie de vaporisation a montré une amélioration dans les deux critères de l'évaluation statistique : le coefficient de corrélation est égale à 0.993 et l'écart-type a diminué, il est égale à 779.17.
- ❖ La même remarque est faite en ce qui concerne la température d'ébullition : le coefficient de corrélation ajusté a augmenté, il est égale à 0.991 et l'écart-type a diminué, il est égale à 8.82.
- ❖ En ce qui concerne la régression linéaire multiple du volume molaire, il semble que la régression à deux paramètres représente mieux ce dernier

Conclusion Générale

puisque le coefficient de corrélation et l'écart-type à cinq paramètres sont presque égale à ceux de la régression linéaire multiple à deux paramètres.

Le test de validation externe a regroupé un échantillon de 16 composés d'une série d'alcane linéaires, ramifiés et cycloalcanes. Les erreurs relatives sont très acceptables en particulier pour le volume molaire avec une erreur relative maximale égale à 2.81, Pour la température d'ébullition quelques composés ont présenté des erreurs relatives jusqu'à 13.8 %. L'erreur relative maximale est égale à 3.83 pour l'estimation de l'enthalpie de vaporisation.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références Bibliographiques

- [1]. Colin F., Pollution localisé des sols et des sous-sols par les hydrocarbures et par les solvants chlorés, Académie de sciences, rapport N° 44, Ed. Tec et Doc, 417, 2000.
- [2]. Reid R.C., Prausnitz J.M., Poling B.E., The properties of gases and liquids, Ed. McGraw Hill, 4th. edition, 1988.
- [3]. Bocard C., Marées noires et sols pollués par des hydrocarbures, enjeux environnementaux et traitement des pollutions, IFP, publications, Ed. TECHNIP, 2006.
- [4]. Bauquis, P. R., Bauquis E., H. Reeves, Comprendre l'avenir : pétrole et gaz naturel, Hirlé 2003.
- [5]. Wuithier P., Le pétrole-Raffinage et génie chimique, tome 1, deuxième Ed. Technip, 1972.
- [6]. WAUQUIER, J.P., Le Raffinage du Pétrole Brut, Procédés de Séparation, Édition Technique, Tome II, 1998.
- [7] https://profiles.uonbi.ac.ke/andakala/files/sch_102__2019_physical_properties_and_uses_of_alkanes.pdf.
- [8]. Fares, A., Boudelf, C., Mémoire fin d'étude, 'Caractérisation et analyse du gasoil au niveau du laboratoire RA1K', Institut algérien du pétrole, Ecole de Skikda, 2017.
- [9]. Abdelfattah, N., Master, 'Extraction des aromatiques étude d'un échangeur 200-E2'. Université Echahid Hamma Lakhdar, El-oued, 2014.
- [10]. Malainine C., Master, Désulfuration du Gasoil algérien selon les nouvelles normes européennes. Université Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem, 2010.
- [11]. Wauquier J.P., Pétrole brut Produits et Schémas de fabrication, Éditions Technip, Tome I, 1994.
- [12]. Colombo S. et al., Nature des produits pétroliers et origine du vieillissement. Rapport final, Rapport BRGM RP, 6417, FR, 163P., 2014.
- [13]. Rabchi K., Rezikat T., master, étude et suivi de la production de l'essence sans plomb, université mohammed Boudiaf, M'sila, 2020.
- [14]. Segouali A., Master, Fabrication du kérosène/jet A1 à partir du condensat, Université 08 Mai 1945, Guelma, 2022.
- [15]. Ousna Med., Bousbia S., suivi de la qualité de traitement du kérosène JET-A1 au niveau de l'unité topping-raffinerie d'Adrar, Université Ahmed Draria, Adrar, 2020.

- [16]. ASTM D86, Standard Test Method for Distillation of Petroleum products at atmospheric pressure, Manuel Raffinerie RA1K, service laboratoire, 2004.
- [17]. Merle C. P., David C. Wiggert, Fluid Mechanics, Schaum's Outlines, McGraw-Hill Companies, 2008.
- [18]. Stratiev, D et al. Opportunity to Improve Diesel-Fuel Cetane-Number Prediction from Easily Available Physical Properties and Application of the Least-Squares Method and Artificial Neural Networks. *Energy & Fuels*, 29(3), 1520–1533.2015, doi:10.1021/ef502638c.
- [19]. ASTM D1298 12b, Standard test method for density of crude petroleum products by hydrometer method, Manuel Sonatrach RA1K, service laboratoire, 2004.
- [20]. ASTM D445, Standard test method for kinematic viscosity of transparent and opaque liquids, Manuel Sonatrach RA1K, service laboratoire, 2004.
- [21]. ASTM D611, Standard test methods for aniline point and mixed aniline point of petroleum products and hydrocarbon solvents, Manuel Sonatrach RA1K, service laboratoire, 2004.
- [23]. ASTM D97, Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products, Manuel Raffinerie RA1K, service laboratoire, 2004.
- [24]. ASTM D2386, Standard Test Method for Freezing Point of Aviation Fuels, Manuel Raffinerie RA1K, service laboratoire, 2004.
- [25]. ASTM D 1322, Standard Test Method for Smoke Point of Kerosine and Aviation Turbine Fuel, Manuel Raffinerie RA1K, service laboratoire, 2004.
- [26]. ASTM D3242 Standard Test Method for Acidity in Aviation Turbine Fuel, Manuel Raffinerie RA1K, service laboratoire, 2004.
- [27]. ASTM D156, Standard Test Method for Saybolt Color of Petroleum Products, Manuel Raffinerie RA1K, service laboratoire, 2004.
- [28]. ASTM D6378, Standard Test Method for determination of Vapor Pressure of Petroleum Products, Manuel Raffinerie RA1K, service laboratoire, 2004.
- [29]. ASTM D2699, Standard Test Method for Research Octane Number of Spark-Ignition Engine Fuel, Manuel Raffinerie RA1K, service laboratoire, 2004.
- [30]. ASTM D976, Standard Test Method for Calculated Cetane Index of Distillate Fuels, Manuel Raffinerie RA1K, service laboratoire, 2004.
- [31]. Wiener H., Structural determination of paraffin boiling points, Brooklyn College, 1947.

- [32]. Riazi, Med., Roomi, Y.A., use of refractive index in the estimation of thermophysical properties of hydrocarbons and petroleum mixtures, *Ind. Eng. Chem.Res.* 2001, 40, 1975-7984.
- [33]. Ouzelif F., Master, 'Etude QSPR de la toxicité d'une série de composés phénoliques', Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, 2019.
- [34]. <https://oraprdnt.uqtr.quebec.ca/Gscdepot/paf1010/19/M13.pdf>
- [35]. <https://excelcorpo.com/analyse-de-regression-lineaire-avec-excel/>
- [36]. Ouzelif F., Master, 'Etude QSPR de la toxicité d'une série de composés phénoliques', Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, 2019.
- [37]. Boukrif N., 'Régression linéaire simple et multiple', cours, université Aberrahmane Mira, Bejaia, 2016.
- [38]. [GAVIN] Gavin T., Ray S., *Chemical engineering design, principles, practice and economics of plant and process design*, Elsevier Inc., 2008.
- [39]. Hypercube, Inc., USA (2002) Hyperchem, Release 7.51 for windows.Hypercube. Inc. (2002).
- [40]. <http://www.scfbio-iitd.res.in/software/drugdesign/wienerindex.jsp>.

ANNEXES

Tableau A.2: Données de la distillation ASTM D 86 de la fraction Gasoil

Pourcentage distillé	Température °C					
	E1	E2	E3	E4	E5	E6
	1/2/2023	2/2/2023	5/2/20233	7/2/2023	9/2/2023	11/2/2023
Point initial	170	164	170	169	192	171
5 % vol	189	182	191	184	221	188
10	199	190	199	192	235	198
20	212	201	210	206	249	211
30	224	212	222	218	260	224
40	237	224	234	232	270	236
50	251	237	251	247	281	252
60	267	255	269	267	293	267
70	287	277	2091	287	309	288
80	310	306	316	311	330	313
90	339	341	347	345	360	345
95	360	367	373	366	378	366
Point final	378	377	379	379	387	382
Distillat (ml)	98	98	98	98.5	98.5	98.5
Résidu (ml)	1.6	1.3	1.5	1.1	0.5	0.5
Pertes (ml)	0.4	0.7	0.5	0.4	0.5	0.5
Total (ml)	100	100	100	100	100	100

Tableau A.3: Données de la distillation ASTM D 86 de la fraction kérosène

Pourcentage distillé	Température °C						
	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7
	3/2/2023	5/2/2023	6/2/20233	8/2/2023	11/2/2023	15/2/2023	18/2/2023
Point initial	155	154	153	153	153	152	153
5 % vol	165	165	164	163	163	161	165
10	169	170	168	167	167	166	168
20	173	174	174	172	172	170	174
30	180	179	179	179	179	177	179
40	184	185	185	185	185	182	186
50	190	190	190	191	191	188	190
60	195	196	196	195	196	194	195
70	200	202	202	201	202	201	201
80	207	209	209	208	209	208	208
90	216	218	218	218	218	217	218
95	223	227	228	228	225	224	227
Point final	236	234	234	234	236	233	234
Distillat (ml)	99	99	99	99	99	99	99
Résidu (ml)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Pertes (ml)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Total (ml)	100	100	100	100	100	100	100

Annexe B

Tableau B.1: valeurs des densités d_4^{15} du gasoil.

N°Echantillon	La densité à 15°C
1	0.8225
2	0.8258
3	0.8147
4	0.8238
5	0.8273
6	0.8253

Tableau B.2: valeurs des densités d_4^{15} du Kérosène.

N° Echantillon	La densité à 15°C
1	0.7795
2	0.7787
3	0.7785
4	0.7787
5	0.7783
6	0.7784
7	0.7786

Tableau B.3: valeurs des densités d_4^{15} du L'essence.

N° Echantillon	La densité à 15°C
1	0.7362
2	0.7370
3	0.7430
4	0.7430
5	0.7380
6	0.7362
7	0.7416

Tableau B.4: valeurs des Points d'écoulement °C du gasoil.

N° Echantillon	Point d'écoulement °C
1	-15
2	-15
3	-15
4	-15
5	-12
6	-12

Tableau B.5: valeurs des viscosités cinématique à 20 °C (cst) du gasoil.

N° Echantillon	viscosité cinématique à 20 °C (cst)
1	3.471
2	3.683
3	2.81
4	4.075
5	3.79
6	3.564

Tableau B.6: valeurs des TVR de l'essence.

N° Echantillon	TVR
1	0.607
2	0.559
3	0.530
4	0.604
5	0.582
6	0.602
7	0.598

Tableau B.7: valeurs des Points de fumée (°C) du kérosène.

N ° Echantillon	Point de fumée (°C)
1	30
2	31.7
3	31.5
4	32.3
5	31.4
6	30.8
7	31.7

Tableau B.8: valeurs des Points de congélation (°C) du kérosène.

N ° Echantillon	Point de congélation (°C)
1	-58.46
2	-57.53
3	-58.19
4	-57.99
5	-57.93
6	-58.39
7	-58.32

Tableau B.9: valeurs des points d'éclair des échantillons du kérosène.

N ° Echantillon	PE (°C)
1	44
2	43
3	44
4	41
5	42
6	44
7	44

Tableau B.10: valeurs des points d'éclair du gazole.

N° Echantillon	PE (°C)
1	58
2	55
3	56
4	55
5	56
6	58
7	55

Annexe C

Figure C.1: Certificat de qualité d'un gasoil

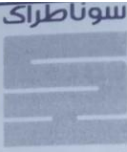
 <p>sonatrach Raffinerie de Skikda RA1K Département : Laboratoire</p>		<h2>Certificat de Qualité</h2> <p>Certificat N°: 77/G/2023 Délivré le : 11/02/2023</p>			
<h3>GAS-OIL</h3>					
Limites spécifications		: NA 8110			
Référence de Stockage		: S.78			
Destination		:			
NAVIRE/ CABOTEUR		: DEPOT BERRAHAL			
CARACTERISTIQUES	UNITES	METHODES D'ESSAI	NORMES ALGERIENNES	LIMITES	RESULTATS
MASSE VOLUMIQUE A 15°C	KG/L	ASTM D1298-12b	NA417	0.810-0.860	0.8225
DISTILLATION	65 %VOL	ASTM D86-20b	NA 1445	250 MIN.	279
	90 %VOL			360 MAX.	347
	PF %VOL			390 MAX.	384
VISCOSITE A 40°C	CST	ASTM D445-21	/	2 MIN-9 MAX	2.453
TENEUR EN SOUFRE	%PDS	ASTM D4294	/	0.25 MAX	0.040
TENEUR EN CENDRES	% PDS	ASTM D482	/	TND	TND
TENEUR EN EAU	% VOL	ASTM D95	NA 421	TND	TND
POINT D'ÉCLAIR	°C	ASTM D 93-20	NA 2658	55 MIN	61
TEMPERATURE LIMITE DE FILTRABILITE	HIVER: 1/11 AU 31/03	ASTM D 6371	/	-5 MAX	-9
	ÉTÉ : 1/04 AU 31/10			5 MAX	/
POINT D'ÉCOULEMENT	HIVER: 1/11 AU 31/03	ASTM D 97	NA 2660	-12 MAX.	-15
	ÉTÉ : 1/04 AU 31/10			-7 MAX	/
INDICE DE CETANE	/	ASTM D 976	NA 8117	48 MIN	52.85
CARBONE CONRADSON	% PDS	ASTM D189	/	0.3 MAX	TND
<p>• Produit conforme.</p>					
<p>Visa Inspecteur</p>			<p>Visa Responsable Laboratoire</p>		
<p>Page 1/1</p>					
<p>Raffinerie de Skikda BP 108 - Z.I. Skikda</p>			<p>Tél : 038.94.00.31 à 34 - Fax : 038.94.00.35</p>		

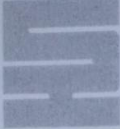
Figure C.2: Certificat de qualité de kérosène

Raffinerie de SKIKDA KATK Département Laboratoire		BULLETIN D'ANALYSE Jet A-1				
AFQRJOS ISSUE 33 BULLETIN N°: 07/JI/2023 Date: 12/02/2023 BAG n°: 5-76 Destination:		Caractéristiques		Résultats	Limites	
Methods	IP	APPEARANCE	ASPECT	Clair et Limpide sans eau non dissoute ni sédiments à T° ambiante	Clear and Bright (free from solid matter and undissolved water at ambient T°) Report	
D 6988 (procedure A) D 156 or D 6045		Visual Colour	Visual inspection Couleur	+ 30		
D 5452	423	Particulate contamination	Contamination par des particules OU Particules, à la raffinerie, N° cumulé par canal de comptage et comptage individuel par canal/ et code ISO	mg/l 0,5	1.0 max.	
D 7619	565 or 577	Particulate, at point of manufacture, cumulative channel particle counts & individual channel count / and ISO code ≥ 4 µm(c) ≥ 6 µm(c) ≥ 14 µm(c) ≥ 21 µm(c) ≥ 25 µm(c) ≥ 30 µm(c)		645.7/17 106.5/14 3.9/9 0.5/7 0.1/5 0.0/0	Report/Max19 Report/Max17 Report/Max14 Report Report Report/Max13	
D 3242 D 1319 D 6379	354 156 436	COMPOSITION Total Acidity Aromatics OR Total Aromatics	COMPOSITION Acidité Totale Aromatiques OU Aromatiques totaux	mg KOH/g % vol. % vol.	0.013 / /	0.015 max. 25.0 max. 26.5 max.
D5453 or D4294 or D1266 or D26253 D 3227 D 4952	336 342 30	Sulphur, Total Sulphur, Mercaptans OR Doctor Test	Soufre Total Soufre Mercaptan OU Doctor Test	% mass. % mass.	0.003 Negative	0.30 max. 0.0030 max. Negative
		Refinery Components at point of manufacture: Composition du lot lors de la fabrication en raffinerie Non Hydroprocessed components in batch Hydroprocessed components in batch Severely hydroprocessed components Synthetic components	% non Hydrotraité % Hydrotraité % Sévèrement hydrotraité % Synthétique	% vol. % vol. % vol. % vol.	100% NIL NIL NIL	Report (incl. "nil" or "100%") Report (incl. "nil" or "100%") Report (incl. "nil" or "100%") Report (incl. "nil" or "50%")
D 7787 D 7872	IP 585 /583 /590 /599	Incidental materials Fatty acid methyl ester (FAME) Pipeline Drag Reducer (DRA)	Composés accidentels Ester méthylique d'acide gras (EMAG)	mg/kg µg/l	NIL /	50 max 72 max
D 86 See D 7345 See norole (10)	123 9/8 406 See note (10)	VOLATILITY Distillation	VOLATILITE Point Initial 10% vol. rec. à 50% vol. rec. à 90% vol. rec. à Point Final Résidu Perte	°C °C °C °C °C % vol. °C	153 168 190 218 234 0.5 0.5 44	Report 205.0 max Report Report 300.0 max. 1.5 max. 1.5 max. 38.0 min.
Or IP 406 or D 2887		Flash Point	Point d'Éclair	kg/m³	778.6	775.0 min. to 840.0 max.
D 3828 or D 56 or D 93 or D 7236 D 1298 D 4052	170 or 523 534 160 or 365	Density at 15°C	Masse Volumique à 15°C		-58.32	minus -47.0 max
D 2386 or D 5972 or D 7153 or D 7154 or 528 or 529 D 445 D 7042 or D 7945	16 or 435 or 528 or 529 71	FLUIDITY Freezing Point Viscosity at -20°C	FLUIDITE Point de disparition des cristaux Viscosité à -20°C	°C mm²/s	3.312	8.000 max.
D 3338 D 4809	12 335	COMBUSTION Specific Energy, net	COMBUSTION Pouvoir Calorique inf.	MJ / kg	/	42.80 min.
D 1322 D 1322 D 1840	598 598	Smoke Point OR Smoke Point AND Naphtalènes	Point de fumée OU Point de fumée ET Naphtalènes	mm mm % vol.	31.7	25.0 min. 18.0 min. 3.00 max
D 130	154	CORROSION Corrosion, Copper strip, classification (2 hours +/- 5 min at 100°C +/- 1°C) THERMAL STABILITY (JFTOT) Control temperature Filter Pressure Differential	CORROSION Corrosion Cuivre Classification (2 heures +/- 5 min à 100°C +/- 1°C) STABILITE THERMIQUE (JFTOT) Temperature de contrôle Delta P du Filtre	°C mm Hg	260 0.1 1	260°C min. 25.0 max. < 3 max.
D 3241 D 3241	323 323	One of the following requirement shall be meet (1) Annex B VTR no "Peacock" or "Abnormal" colour deposits (2) Annex C ITR or Annex D ETR average over area of 2.5 mm²	Une seule des deux conditions doit être remplie (1) Annexe B VTR sans incision ou dépôts anormalement colorés (2) Annexe C ITR ou Annexe D ETR moyenne sur une aire de 2.5 mm²	°C nm	/	85 max
D 381 D 3948	540	CONTAMINANTS Existent Gum Microseparator (MSEP) ratings: Fuel with Static Dissipator Additive OR Fuel without Static Dissipator Additive	CONTAMINANTS Gommes Actuelles Colation (MSEP) Carburant additivé en additif antistatique OU Carburant non additivé en additif antistatique	mg/100 ml	0.4 92	7 max. 70 min. 85 min.
D 2624	274	CONDUCTIVITY Electrical Conductivity LUBRICITY BOCLE wear scar diameter	CONDUCTIVITE Conductivité électrique LUBRIFIANCE Diamètre d'usure BOCLE	pSim mm	160 NA	50 min. to 600 max. 0.85 max.
D 5001		ADDITIVES Names and approval codes from DEF STAN 91-091/12 should be quoted on quality certificates Antioxydant in final batch (Optional) Metal Deactivator (Optional) First doping Cumulative after field redoping Static Dissipator Additive First doping Cumulative after field redoping	ADDITIFS Norms et codes d'approbation selon DEF STAN 91-091/12 doivent être précisés sur les certificats de qualité Antioxydant dans le mélange final (optionnel) Désactivant des métaux (optionnel) Première additivation Cumul après ré-additivation Additif Antistatique Première additivation Cumul après ré-additivation	mg/l mg/l mg/l mg/l	NIL NIL NIL NIL	24.0 max 2.0 max 5.7 max 3.0 max 5.0 max
CODE ADDITIF DEF STAN 91-091 RDE/A/xxx RDE/A/...						
RDE/A/... RDE/A/650						
RDE/A/621 RDE/A/DSFA001						

Product is not containing any synthetic component or any biodiesel and Nil Addition of DRA
Objet d'essai conforme aux spécifications de la Norme AFQRJOS ISSUE 33

Visa Responsable Laboratoire

Figure C.3: Certificat de qualité de l'essence sans plomb

<p style="text-align: center;">سوناتراش</p>  <p>sonatrach Raffinerie de Skikda RA1K Département : Laboratoire</p>	<h2 style="margin: 0;">Certificat de Qualité</h2> <p>Certificat N° :35/E.S.P/2023 Délivré le : 02/02/2023</p>
---	---

ESSENCE SANS PLOMB	
Référence Stockage	: S.72
Destination	: DEPOT DE KHROUB
Navire/Caboteur	:

OCARACTERISTIQUES	UNITES	METHODES D'ESSAI	LIMITES	RESULTATS
DENSITE A 15 °C	G/ML	NA 417/ASTM D1298	Entre 0.72 et 0.775	0.7424
TVR HIVER (DU1/11 AU 31/03)	BAR	NA 422/ASTM D 6378	0.8 Max.	0.598
TVR ETE (DU1/04 AU 30/10)	BAR	NA 422/ASTM D 6378	0.65 Max.	/
DISTILLATION 10 %	° C	NA 1415/ASTM D86	70 Max.	55
DISTILLATION 50 %	° C	NA 1415/ASTM D86	140 Max.	91
DISTILLATION 95 %	° C	NA 1415/ASTM D86	195 Max.	172
DISTILLATION PF	° C	NA 1415/ASTM D86	210 Max.	186
RESIDU	% V/V	NA 1415/ASTM D86	2 Max	0.5
DOCTOR TEST		NA 8115/ASTM D484	NEGATIF	NEGATIF
CORROSION LAME DE CUIVRE		NA 566/ASTM D130	1 Max	1A
GOMME ACTUELLE	MG/100M L	NA 2654/ASTM D381	10 Max	0.6
NOMBRE D'OCTANE RECHERCHE		NA 2653/ASTM D2699	91 Min	91.2
TENEUR EN PLOMB	G/L	NA 2803	0.020 Max	TRACES
TENEUR EN SOUFRE	% PdS	NA 2810/ UOP 357	0.1 Max	0.003

• **Produit conforme.**

Visa Inspecteur

Visa Responsable Laboratoire

Raffinerie de Skikda BP 108 – Z.I. Skikda

Page 1/1
Tel : 038 94 00 31 à 34 - Fax : 038 94 00 35

Annexe D

N°	Hydrocarbures	Formule brute	LHV (J/mol)	Teb (°C)	Vm (ml/mol)
Alcanes Paraffines					
1	Méthane	CH ₄	8185	-161.1	37.75
2	Ethane	C ₂ H ₆	14717	-88.7	51.49
3	Propane	C ₃ H ₈	18786	-42.1	75.76
4	n-Butane	C ₄ H ₁₀	22408	-0.5	100.38
5	n-pentane	C ₅ H ₁₂	25791	36	115.25
6	Hexane	C ₆ H ₁₄	28872	68.7	130.76
7	n-heptane	C ₇ H ₁₆	31719	98.4	146.49
8	n-octane	C ₈ H ₁₈	34436	125.6	162.48
9	n-nonane	C ₉ H ₂₀	36940	150.8	178.62
10	n-décane	C ₁₀ H ₂₂	39306	174.1	194.90
11	n-unidécane	C ₁₁ H ₂₄	41533	195.9	211.22
12	n-dodécane	C ₁₂ H ₂₆	43668	216.3	227.71
13	n-trédécane	C ₁₃ H ₂₈	45678	235.4	243.85
14	n-tétra décane	C ₁₄ H ₃₀	47646	253.5	260.00
15	n-pentadécane	C ₁₅ H ₃₂	49488	270.6	276.21
16	n-octadécane	C ₁₈ H ₃₈	54512	316.3	327.52
17	n-nonadécane	C ₁₉ H ₄₀	56061	329.9	340.32
18	n-icosane	C ₂₀ H ₄₂	57527	343.8	364.56
Alcanes ramifiés- isoparaffines					
19	Isobutane	C ₄ H ₁₀	22408	-11.9	104.34
20	2- méthylebutane	C ₅ H ₁₂	24702	27.8	116.35
21	2,2diméthylepropane	C ₅ H ₁₂	22768	9.4	122.07
22	2-méthylepentane	C ₆ H ₁₄	27800	60.2	131.996
23	3-méthylepentane	C ₆ H ₁₄	28093	63.2	129.78
24	2,3-diméthylebutane	C ₆ H ₁₄	26322	49.7	132.78
25	2-méthylhexane	C ₇ H ₁₆	27298	58	130.17
26	3-méthylhexane	C ₇ H ₁₆	30689	90	147.57
27	2,2-diméthylepentane	C ₇ H ₁₆	30815	91.8	145.84
28	2,3-diméthylepentane	C ₇ H ₁₆	29182	79.2	148.66

29	2,4dimethylepentane	C ₇ H ₁₆	30409	89.7	103.83
30	3,3-dimethylpentane	C ₇ H ₁₆	29517	80.5	148.88
31	2,2,3-Trimethylbutane	C ₇ H ₁₆	28968	80.8	145.21
32	3-Ethylpentane	C ₇ H ₁₆	30978	93.4	143.55
33	2-Methylheptane	C ₈ H ₁₈	33829	117.6	162.71
34	3- Ethylhexane	C ₈ H ₁₈	33633	118.5	159.09
35	2,2,3-Trimethylpentane	C ₈ H ₁₈	32029	109.8	159.53
36	2,3,4-Trimethylpentane	C ₈ H ₁₈	32753	113.4	158.87
37	3-methyl-3-ethylpentane	C ₈ H ₁₈	32816	115.6	157.12
38	2, 2,4-Trimethylpentane	C ₈ H ₁₈	31028	99.2	165.06
Cyclanes-naphtènes-cycloparaffines					
39	Cyclopropane	C ₃ H ₆	20055	-32.8	74.74
40	Cyclobutane	C ₄ H ₈	24200	12.5	80.84
41	Cyclopentane	C ₅ H ₁₀	27315	49.2	94.13
42	Cyclohexane	C ₆ H ₁₂	29977	80.7	108.03
43	Methylcyclopentane	C ₆ H ₁₂	29098	71.8	111.61
44	Cycloheptane	C ₇ H ₁₄	33076	118.7	121.21
45	Ethylcyclopentane	C ₇ H ₁₄	32301	103.4	127.34
46	1,1-dimethylcyclopentane	C ₇ H ₁₄	30312	87.8	129.36
47	Methylcyclohexane	C ₇ H ₁₄	31150	100.9	126.85
48	1,1-dimethylcyclohexane	C ₈ H ₁₆	32615	119.5	142.94
49	Cis-1,2- dimethylcyclohexane	C ₈ H ₁₆	33662	129.7	140.96
50	TRANS-1,2- dimethylcyclohexane	C ₈ H ₁₆	32908	123.4	144.60
51	Cis-1,3- dimethylcyclohexane	C ₈ H ₁₆	32825	120.1	146.79
52	TRANS-1,3- dimethylcyclohexane	C ₈ H ₁₆	33871	124.4	142.94
53	Cis-1,4- dimethylcyclohexane	C ₈ H ₁₆	33787	124.3	143.31
54	TRANS-1,4- dimethylcyclohexane	C ₈ H ₁₆	32615	119.3	147.06

55	Ethylcyclohexane	C_8H_{16}	34332	131.7	142.4
56	N-propylcyclopentane	C_8H_{16}	34131	130.9	143.67
57	isopropylcyclopentane	C_8H_{16}	34122	126.4	144.6
58	n-propylcyclohexane	C_9H_{18}	36090	156.7	159.19