

12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22) Date de dépôt : 10.02.98.

30) Priorité :

43) Date de mise à la disposition du public de la demande : 13.08.99 Bulletin 99/32.

56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

71) Demandeur(s) : INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE
— FR.

72) Inventeur(s) : BACO FRANCK, QUIGNARD ALAIN et
SZYMANSKI RAYMOND.

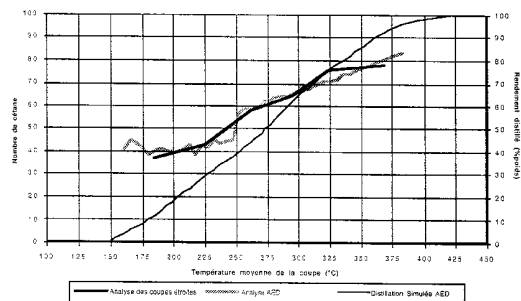
73) Titulaire(s) :

74) Mandataire(s) :

54) METHODE DE DETERMINATION D'AU MOINS UNE PROPRIETE PHYSICOCHIMIQUE D'UNE COUPE PETROLIERE.

57) On décrit une méthode de détermination d'au moins une propriété physicochimique d'une coupe pétrolière dans laquelle on effectue une analyse conventionnelle de la propriété pour un ensemble d'échantillons pétroliers de référence, on analyse chaque échantillon de référence par chromatographie gazeuse couplée à un détecteur par émission atomique (GC-AED) pour déterminer la répartition d'un élément du groupe du carbone, de l'hydrogène, du soufre et de l'azote, en fonction de la température d'ébullition des constituants de l'échantillon, et on détermine les coefficients du modèle corrélatif à partir de l'ensemble des informations. La coupe pétrolière dont la propriété est à déterminer est analysée par chromatographie dans les mêmes conditions et les informations obtenues sont multipliées par les coefficients du modèle de façon à déterminer la valeur de ladite propriété en fonction de la température d'ébullition de ses constituants.

Application à la détermination de l'indice de cétane en fonction du profil de distillation des constituants de la coupe pétrolière.



L'invention est relative à une méthode analytique permettant de prédire rapidement un ensemble de propriétés physicochimiques globales et/ou en profil de température sur des produits pétroliers complexes en utilisant une combinaison de la chromatographie couplée à des détecteurs spécifiques.

5 Traditionnellement, les méthodes analytiques relatives à la détermination de propriétés pétrolières sur des hydrocarbures sont longues à mettre en oeuvre et de ce fait très consommatrices de temps. Les produits pétroliers sont constitués de milliers de composés. Ainsi ces produits sont généralement caractérisés et classés à partir de certaines de leurs propriétés, comme par exemple : le domaine de distillation, la densité, l'indice de cétane.

10

La chromatographie en phase gazeuse a été utilisée dans le but de prédire des propriétés pétrolières dans les produits pétroliers de type essence. Crawford et Hellmuth, Fuel, 1990, 69, 443-447, décrit une analyse chromatographique capable de prédire l'indice d'octane de différents effluents issus de raffinerie, par l'application de modèles mathématiques basés sur la technique statistique de régression sur les composantes principales (PCR). Un brevet japonais JP 03-100463 est relatif à une méthode
15 permettant de prédire l'indice de cétane à partir d'une analyse spécifique par couplage de la chromatographie en phase gazeuse à la spectrométrie de masse. L'indice de cétane prédit est calculé par régression multilinéaire à partir des intensités des ions sélectifs.

20 Ces méthodes sont donc capables de déterminer une propriété globale d'un produit hydrocarboné mais ne sont pas adaptées à fournir une information sur cette propriété en fonction de la température d'ébullition des constituants du produit.

Dans l'état actuel, il serait intéressant, et c'est l'objet de l'invention d'avoir une méthode analytique
25 capable de prédire à partir de différentes données analytiques un ensemble de propriétés pétrolières (ou déterminations) aussi bien globales qu'en profil de distillation. Pour cela, les techniques de couplage de la chromatographie à des détecteurs spécifiques sont les voies des plus prometteuses.

Ces techniques de couplage peuvent être la chromatographie en phase gazeuse couplée soit à la
30 spectrométrie de masse, soit à un détecteur à ionisation de flamme soit à des détecteurs spécifiques du

soufre ou de l'azote. A ces techniques a été préféré le couplage de la chromatographie en phase gazeuse et d'un détecteur par émission atomique pour ses facilités d'utilisation, permettant de délivrer la valeur d'au moins un élément, choisi dans le groupe du carbone, de l'hydrogène, du soufre et de l'azote, et de préférence l'hydrogène ou le carbone, en fonction du profil de température.

5

L'invention est relative à une méthode analytique capable de prédire un ensemble de données constituées de propriétés pétrolières globales et/ou en profil de température d'ébullition de produits pétroliers, à partir de modèles mathématiques corrélatifs.

10 Pour cela, on peut :

- a) définir un ensemble de propriétés et de caractérisations pétrolières susceptibles d'être prédites à partir des analyses obtenues par couplage;

15 - b) sélectionner un ensemble, le plus large possible d'échantillons pétroliers de référence constituant la base de calibration, sur lesquels seront déterminées, selon les méthodes analytiques conventionnelles, les différentes propriétés et déterminations pétrolières qui seront prédites à partir des résultats du couplage;

20 - c) suivre la démarche analytique suivante:

(1) analyser chacun des échantillons pétroliers de référence selon les méthodes analytiques conventionnelles connues de l'homme du métier. Les résultats analytiques pour chacune des déterminations constitueront un bloc Y par exemple de la matrice de calcul pour l'élaboration des
25 différents modèles corrélatifs ;

(2) injecter les produits étalons dans le but d'étalonner les différents canaux analytiques du dispositif de couplage dans les conditions dynamiques d'analyse (étalonnage de la réponse du carbone, de l'hydrogène, du soufre, de l'azote,) ;

30

- (3) injecter un mélange connu de n-alcanes dans les conditions analytiques définies afin de déterminer la relation qui lie les temps de rétention des ces n alcanes à leur température d'ébullition ;
- (4) injecter chacun des échantillons pétroliers de référence constituant la base de calibration dans les mêmes conditions analytiques, en enregistrant les signaux des différents canaux, ceux relatifs aux carbone et hydrogène de préférence.
- (5) Traiter les signaux des différents canaux ;
- 10 (6) constituer une base de résultats issus du traitement des signaux des différents canaux analytiques (%C, %H, %S, %N,, Température d'ébullition) qui constitueront un bloc X par exemple de la matrice de corrélation ;
- (7) analyser les différentes données analytiques selon les différentes méthodes d'analyse multivariées telle que la régression sur les carrés partiels, la régression sur les composantes principales, l'approche topologique, les réseaux neuronaux, dans le but de déterminer les différents coefficients des modèles corrélatifs.
- 15
- d) Pour le traitement d'une coupe pétrolière inconnue, suivre la procédure de c(2) à c(3) et injecter l'échantillon dans les mêmes conditions que c(4), appliquer les étapes de c(5) à c(6)
- 20
- e) Multiplier la matrice par les coefficients des modèles obtenus en c(7) afin de prédire la propriété ou l'ensemble des propriétés et/ou déterminations désirées.
- 25 De manière plus précise, l'invention concerne une méthode de détermination d'au moins une propriété physicochimique d'une coupe pétrolière, caractérisée en ce que :
- a) On effectue au moins une analyse conventionnelle d'un ensemble d'échantillons pétroliers de référence pour déterminer le premier ensemble d'informations d'une matrice de calcul pour l'élaboration d'un modèle corrélatif ;
- 30

- b) On analyse chaque échantillon pétrolier de référence par chromatographie, couplée à au moins un détecteur dans des conditions adéquates, de façon à déterminer la répartition d'au moins un élément choisi dans le groupe formé par le carbone, l'hydrogène, le soufre et l'azote en fonction de la température d'ébullition des constituants de l'échantillon et on établit un second ensemble d'informations de la matrice de calcul ;
5
 - c) On détermine à partir des premier et second ensembles d'informations les différents coefficients du modèle corrélatif selon des méthodes d'analyses multivariées ;
 - 10 - d) On effectue l'analyse chromatographique de la dite coupe pétrolière dans les mêmes conditions que celle de l'étape (b) pour en déterminer la répartition d'au moins un élément du groupe carbone, hydrogène, soufre et azote en fonction de la température d'ébullition et on établit un troisième ensemble d'informations relatives à la coupe pétrolière ;
 - 15 - e) On multiplie le troisième ensemble d'informations de l'étape (d) par les différents coefficients du modèle corrélatif; et
 - f) On détermine la propriété physicochimique dérivée de la coupe pétrolière en fonction de la température d'ébullition de ses constituants.
20
- Le couplage de la chromatographie en phase gazeuse/détecteur à émission atomique (GC-AED) peut être avantageusement utilisé pour prédire un ensemble de propriétés en fonction du profil de température telles que :
- des caractéristiques physico-chimiques du produit; indice de réfraction, masse volumique
 - 25 - la composition élémentaire en profil de distillation
 - la courbe de distillation simulée du produit ($\%(m/m)=f(T^{\circ}C)$)
 - les propriétés à froid (point d'écoulement, point de trouble par exemple) ;
 - des données relatives à la concentration des différentes espèces et leur répartition en fonction de la température d'ébullition du produit;
 - 30 - le point d'aniline ;

- le point de fumée ;
 - le pourcentage % (m/m) de Carbone aromatique Ca ;
 - le pourcentage % (m/m) de Carbone paraffinique Cp ;
 - le pourcentage % (m/m) de Carbone naphtéinique Cn ;
- 5 - l'indice de cétane

L'ensemble de ces déterminations est déterminé en un temps relativement court (par exemple de l'ordre de 90 minutes).

- 10 On peut ainsi optimiser par la méthode selon l'invention les points de coupe des produits dans les procédés de raffinage et de pétrochimie, en fonction des spécifications visées.

- 15 La présente méthode permet de prédire par méthode corrélatrice un ensemble de propriétés physicochimiques et un certain nombre de caractérisations pétrolières globales et/ou en profil de température de mélanges complexes d'hydrocarbures à partir des résultats de l'analyse élémentaire détaillée (en fonction de la température d'ébullition) du produit pétrolier obtenue par couplage de la chromatographie, en particulier en phase gazeuse, et détection par un détecteur spécifique, de préférence par émission atomique (GC-AED).

- 20 Cependant la technique chromatographique assurant la séparation des différents constituants peut dans certains cas différer selon les applications mises en oeuvre. La chromatographie en phase liquide ou par fluide supercritique peut dans certains cas être utilisée ou la séparation des différentes familles de composés saturés, aromatiques et composés polaires (résines) par chromatographie préparative en phase liquide suivie de l'analyse de ces différentes fractions par GC-AED.

- 25 Mais, la chromatographie en phase gazeuse avec colonne capillaire associée à un détecteur à émission atomique reste la technique la plus couramment utilisée.

Le pilotage instrumental (chromatographe, détecteur), l'acquisition des données analytiques ainsi que leur traitement sont facilités par un logiciel de pilotage et d'exploitation.

L'échantillon pétrolier est injecté dans le chromatographe, où les composés sont séparés en fonction de leur température d'ébullition. Pour ce type d'analyse, une séparation partielle des composés s'avère le plus souvent suffisante.

5 L'analyse permet entre autre la détermination d'un ensemble de propriétés en fonction de la température d'ébullition du produit. Pour ce faire, un étalonnage préalable de la chaîne analytique par l'injection d'un mélange synthétique d'hydrocarbures (généralement des n alcanes) permet de déterminer la relation qui lie les temps de rétention des produits de référence à leur température d'ébullition.

10 Afin d'effectuer une analyse élémentaire quantitative du produit pétrolier, les différents canaux analytiques du détecteur (C, H, S, N, etc....) sont étalonnés soit à partir d'un ou plusieurs produits purs, soit à partir d'un produit pétrolier de référence dont l'analyse élémentaire est connue (essais circulaires effectués avec différents laboratoires par exemple).

La technique est en général applicable à tous les produits chromatographiables dont la température d'ébullition est inférieure à 700°C.

15 Les différentes espèces totalement ou partiellement séparées sont transférées au détecteur dans des conditions dynamiques de débit préalablement définies par la méthode analytique. Les effluents chromatographiés sont atomisés dans le plasma de haute énergie. Les atomes en se désexcitant émettent un spectre d'émission atomique qui est transmis à un spectromètre à travers une fenêtre dans une chambre de mesure dans l'axe du plasma. Le spectre émis est séparé en longueurs d'ondes
20 caractéristiques focalisées sur le détecteur.

Les résultats analytiques (analyse élémentaire détaillée en fonction de la température) et les propriétés associées sont enregistrées dans deux matrices dans le but d'être traités suivant les méthodes mathématiques de traitement qui sont décrites plus loin.

25

Les valeurs de références obtenues selon les techniques conventionnelles sur l'ensemble des échantillons pétroliers qui constituent la base de calibration sont stockées par exemple dans une matrice Y. L'ensemble des données analytiques issus du couplage GC-AED (T°C, %C, %H, %S, %N, rendement de distillation, etc...) sont rangées par exemple dans la matrice X. Le deux matrices
30 sont soumises à un traitement mathématique qui peut-être suivant les cas : les méthodes de régression

sur les carrés partiels (PLS), régression sur les composantes principales (PCR), réseau neuronal, approche topologique, dans le but de décrire la relation qui lie les propriétés aux données analytiques issues du couplage GC-AED. Les coefficients ainsi déterminés par le modèle sont multipliés aux données analytiques d'un ensemble de produits pétroliers pour lequel nous voulons :

5

a) prédire la ou les propriétés désirées;

b) suivre l'évolution d'une ou un ensemble de propriétés en cours de process (suivi des unités pilotes ou industrielles)

10

Les méthodes statistiques PLS et PCR sont décrites dans la littérature, Wold S., A. Ruhe, H. Wold, and W.J. Dunn, « The collinearity Problem in Linear Regression » La technique Partial Least Square (PLS) « Approach to Generalized Inverses », Siam J. Sci. Stat. Compt., 1984 5(3), 735-743, ou Gelaidi P., R.B. Kowalski, « Partial Least Square » Un aide pédagogique « Anal. Chim. Acta, 1986, 185, 1-17, ou Hökuldson A., PLS Regression Methods », J. Chemometrics, 1988, 2, 211-228, et d'autres articles édités dans des revue telles que Journal of Chemometrics or Intelligence Laboratory Systems; Frank I., Friedman J., « A user's guide to principal component », Wiley Interscience, New York, 1991, Montgomery, D.C., « Introduction to Linear Regression Analysis », Wiley Interscience, New York, 1990 et Martens H., Naes T., « Multivariate calibration », Wiley Interscience, New York, 1989.

20

L'invention sera mieux comprise au vu des figures suivantes, parmi lesquelles :

25

- la figure 1 présente un exemple d'une base d'échantillons à partir de la teneur en hydrocarbures aromatiques et la température moyenne de la coupe

- la figure 2 illustre le diagramme de parité de l'indice de cétane

30

- les figures 3 à 6 représentent des profils de cétane de différents gazoles et leurs rendements de distillation en fonction de la température moyenne de coupe

- la figure 7 montre le diagramme de parité pour le carbone aromatique (% m/m)
- les figures 8 et 9 montrent le profil de carbone aromatique (% m/m) en fonction de la température moyenne de coupe de deux gazoles de structures différentes.

5

Dans le but de prédire les propriétés d'un distillat inconnu, la première étape consiste à choisir un ensemble de distillats de référence sur lesquels a été déterminé, suivant les méthodes de référence, l'ensemble des propriétés et des caractérisations pétrolières que nous souhaitons prédire par corrélation.

- 10 Parmi ces produits, ont été sélectionnés des distillats issus du procédé de craquage catalytique (essence lourde de craquage catalytique, Light Cycle Oil et Heavy Cycle Oil), des gazoles d'origines diverses (des gazoles de distillation atmosphérique, des gazoles hydrotraités, des gazoles d'hydrocraquage, des gazoles de viscoréduction, des gazoles d'hydrodémétallation et d'hydrorafinage ainsi que des kérosènes de différentes origine. La liste des différents produits est
- 15 indiquée dans le tableau 1.

- La figure 1 représente le domaine couvert par la base d'échantillons. Pour cela, on a représenté la teneur totale en aromatiques mesurée par spectrométrie de masse en fonction de la température moyenne d'ébullition, celle-ci définie comme la moyenne arithmétique des trois températures
- 20 correspondant à 10, 50 et 90% en volume distillé selon la méthode ASTM D86.

- La méthode de prédiction de propriétés et/ou de caractérisation pétrolières est illustrée par deux exemples sur gazoles, décrivant le calcul du nombre de cétane et du % carbone de type aromatique à partir des données issues du couplage, ces valeurs pouvant être calculées en global et en profil de
- 25 distillation. Cette méthodologie est applicable au calcul d'un ensemble de propriétés (et déterminations pétrolières) aussi bien physiques que chimiques sur tous les produits pétroliers chromatographiables.

30

Tableau 1- distillats constituant la base de calibration

Réf.	Type du distillat	Réf.	Type du distillat
1	distillation atmosphérique	26	Light Cycle Oil (FCC)
2	distillation atmosphérique	27	viscoréduction
3	hydrotraité	28	hydrodémétallation
4	distillation atmosphérique	29	hydrodémétallation
5	distillation atmosphérique	30	distillation atmosphérique
6	hydrocraquage	31	distillation atmosphérique
7	distillation atmosphérique	32	distillation atmosphérique
8	distillation atmosphérique	33	distillation atmosphérique
9	oligomérisation	34	craquage thermique
10	distillation atmosphérique	35	distillation atmosphérique
11	hydrodémétallation	36	gazole lourd de craquage thermique
12	distillation atmosphérique	37	hydrorafinage
13	viscoréduction	38	hydrorafinage
14	Light Cycle Oil (FCC)	39	hydrotraité
15	Heavy Cycle Oil (FCC)	40	kérosène hydrotraité
16	distillation atmosphérique	41	distillation atmosphérique
17	kérosène de distillation atmosphérique	42	hydrodésulfuration
18	ester méthylique de colza	43	gazole lourd de distillation atmosphérique.
19	kérosène de distillation atmosphérique	44	hydrotraité
20	s/vidé Distillation atmosphérique	45	hydrodésulfuration
21	kérosène Distillation atmosphérique	46	hydrotraité
22	distillation atmosphérique	47	hydrocraquage
23	essence lourde de FCC	48	hydrotraité
24	Light Cycle Oil (FCC)	49	distillation atmosphérique
25	Light Cycle Oil (basse teneur en S)	50	hydrorafinage

FCC = Fluid Catalytic Cracking

Exemple 1 : Détermination du nombre de cétane global et en profil de distillation

Les conditions analytiques dans lesquelles sont analysés les produits de référence et ceux dont on souhaite prédire certaines propriétés sont résumées dans les tableaux 2 à 4. Elles peuvent le cas

5 échéant être modifiées pour l'analyse d'un produit particulier.

Tableau 2- Conditions chromatographiques

Paramètres expérimentaux	Conditions expérimentales
<u>Température programmée de l'injecteur</u>	
Température initiale	80°C
Vitesse de programmation	200°C/min
Température finale	330°C
Durée du palier final	51 min
<u>Température programmée du four</u>	
Température initiale	60°C
Isotherme initial	5 min
Vitesse de programmation	10°C/min
Température finale	330°C
Durée du palier final	20 min
Température de la ligne de transfert	330°C
<u>Régulateur électronique de pression (He)</u>	
Pression initiale	34,5 kPa
Durée du palier initial	5 min
Vitesse de programmation	1,4 kPa/min
Pression finale	96,5 kPa
Durée du palier initial ifinal	2 min
Volume injecté	0,5 µl
Dilution du distillat dans le CH ₂ Cl ₂	1 % volume

Tableau 3- Conditions du détecteur à émission atomique

Pression dans la cavité	10,3 kPa
Température de la cavité	330°C
<u>Débit de gaz auxiliaire d'hélium</u>	80 ml/min
Analyse des distillats	
<u>Raies analytiques utilisées</u>	
Carbone (1 ^{ère} injection)	496 nm
Hydrogène (1 ^{ère} injection)	486 nm
Soufre (2 ^{ème} injection)	181 nm
Azote (2 ^{ème} injection)	174 nm
<u>Pression des gaz d'alimentation</u>	
gaz vecteur Hélium (qualité N55)	206,7 kPa
<u>Gaz réactants</u>	
Pression oxygène (qualité N48)	151,6 kPa
Pression d'hydrogène (qualité N55)	379 kPa
<u>Durée de la purge sovant</u>	
Analyse des distillats	3 min

Tableau 4- Colonne chromatographique

5

Colonne chromatographique*	Caractéristiques
CP-Sil-19 CB (Chrompack)	Longueur : 10 m
<u>Composition</u>	Diamètre interne: 0,53 mm
7% cyanopropyl	Diamètre externe: 0,70 mm
85% méthyl et 1% vinylpolysiloxane	Epaisseur de film : 1 µm
	Nombre de plateaux théoriques : 23500

* Une colonne chromatographique apolaire de type DB-1, HP-5, Cpsil-5 peut tout aussi bien être utilisée.

L'analyse élémentaire d'un gazole par tranche de matière de 2% (m/m) est donnée à titre d'exemple dans le tableau 7 (ce découpage peut être modifié par tranches de 2%, 5%, 10%, 20%, par exemple). A partir de ces variables (rendement, T°C, %C,%H, %S, %N, etc...) nous pouvons construire la matrice X, constituée de z variables par échantillon. L'illustration de la matrice X est donnée en

5 tableau 5. Elle est constituée à partir d'un ensemble de produits (n échantillons) de référence (base de calibration du modèle) analysés dans les conditions décrites dans les tableaux 2 à 4).

Les différents produits pétroliers qui constituent la base de calibration sont par ailleurs, analysés selon les méthodes analytiques conventionnelles de référence (nombre de cétane par moteur CFR selon la méthode ASTM D613). Cette série de valeurs constituent le Bloc Y de la matrice de calcul,

10 représentée par le tableau 6.

Tableau 5- Bloc X de la matrice de calcul (n échantillons, z variables)

$X_{1,1}$	$X_{1,2}$	$X_{1,3}$...	$X_{1,z}$
$X_{2,1}$	$X_{2,2}$	$X_{2,3}$...	$X_{2,z}$
$X_{3,1}$	$X_{3,2}$	$X_{3,3}$...	$X_{3,z}$
.
.
$X_{n,n}$	$X_{n,2}$	$X_{n,3}$		$X_{n,z}$

15

Tableau 6- Bloc Y de la matrice de calcul (n échantillons)

Y_1
Y_2
Y_3
.
.
Y_n

Tableau 7- Exemple d'analyse obtenue par GC-AED sur le distillat 14

Rdt %	T°C	%C	%H	%S	Rdt %	T°C	%C	%H	%S
PI	149	88,3	11,70	0,041	52	267	87,9	11,20	0,902
2	171	85,5	14,40	0,066	54	269	90,3	8,80	0,854
4	182	87,3	12,60	0,046	56	271	88,2	9,90	1,950
6	189	87,0	12,90	0,036	58	272	91,2	8,45	0,322
8	195	88,0	11,90	0,022	60	276	89,1	9,38	1,540
10	199	87,3	12,70	0,044	62	281	88,7	10,80	0,463
12	203	88,6	11,40	0,020	64	285	88,9	9,820	1,310
14	208	87,0	12,90	0,034	66	288	88,5	10,30	1,130
16	211	87,8	12,20	0,028	68	291	89,8	9,20	0,957
18	214	89,2	10,70	0,024	70	295	88,9	10,0	1,110
20	215	88,7	11,30	0,017	72	299	89,3	9,89	0,819
22	218	88,5	11,50	0,032	74	302	89,4	9,79	0,769
24	222	88,6	11,40	0,027	76	305	90,0	9,39	0,637
26	224	89,3	10,70	0,022	78	310	89,0	10,30	0,707
28	227	87,9	12,10	0,022	80	315	88,5	10,80	0,670
30	230	90,0	9,95	0,030	82	319	90,3	9,30	0,446
32	233	88,3	11,00	0,762	84	324	90,0	9,60	0,412
34	236	88,0	11,90	0,061	86	331	88,1	10,80	1,050
36	239	89,0	11,00	0,038	88	337	89,9	9,54	0,533
38	243	89,2	10,80	0,032	90	344	89,5	10,00	0,500
40	247	87,6	12,20	0,201	92	350	87,0	10,70	2,240
42	249	90,3	8,93	0,750	94	355	90,1	9,11	0,791
44	251	90,9	8,45	0,689	96	363	86,8	10,80	2,380
46	253	89,9	9,34	0,776	98	373	88,2	10,1	1,75
48	256	87,7	10,90	1,350	PF	409	87,2	10,9	1,88
50	262	88,0	11,70	0,249					

PI = Point Initial

5 PF = Point Final

Les résultats de la prédiction du nombre de cétane par GC-AED sont représentés sur la figure 2 (indice de cétane calculé en fonction du nombre cétane mesuré par moteur CFR), et dans le tableau 8.

Tableau 8- Exemples de prédiction de l'indice de cétane du distillat par GC-AED

5

Réf.	Mesuré	prédit	Réf.	Mesuré	prédit
3	61,8	59,1	27	41,1	41,1
4	42,4	42,9	29	40,2	44,4
5	52,8	50,4	32	52,5	53,0
6	54,7	57,2	33	53,1	50,6
8	43,7	46,5	34	48,4	46,6
10	57	54,0	36	46,4	44,8
13	44,1	44,2	38	52,4	57,3
14	21,5	19,8	40	44,3	46,0
15	28	27,5	41	45,2	45,2
17	42,4	44,4	42	57,5	57,1
20	50,6	52,1	43	55,5	57,2
22	43,6	44,7	45	55,8	53,2
23	19,5	21,4	46	62,6	58,6
24	23,1	21,8	47	65,5	64,0
26	24,7	24,0	48	63,2	62,0

10 Le couplage GC-AED est aussi la technique permettant de décrire les produits pétroliers en fonction de leur profil de distillation avec le couplage de la chromatographie en phase gazeuse - spectrométrie de masse. Beaucoup plus facile à mettre en oeuvre, le couplage GC-AED permet d'obtenir avec une relative simplicité la composition élémentaire globale et en profil, par pas du pourcentage de matière distillée. Cette information demeure une information structurale moyenne dans le cas de mélanges aussi complexes et peut être de ce fait corrélée à certaines propriétés pétrolières.

A travers l'exemple du nombre de cétane qui est l'une des propriétés les plus importantes des gazoles, on a également montré qu'il était possible de prédire l'évolution en fonction du profil de distillation, de propriétés reliées à la structure moyenne des distillats. Cette application est particulièrement utile pour optimiser les intervalles de distillation des coupes pétrolières en fonction des spécifications visées et pour analyser plus finement l'effet des conditions opératoires sur la qualité des effluents d'un procédé.

A titre d'exemple on présente sur les figures 3 à 6 le profil cétane GC-AED comparé au profil cétane déterminé par moteur sur les coupes étroites obtenues par distillation préparative sur un gazole de craquage catalytique, d'hydrodémétallation, de distillation atmosphérique et d'hydrocraquage. L'analyse GC-AED permet donc de déterminer l'indice de cétane pour une coupe de distillation donnée et de connaître, simultanément, son rendement.

Exemple 2: Détermination du pourcentage de Carbone aromatique global et en profil de distillation

Cette analyse permet de suivre l'évolution de la teneur en carbone aromatique et elle peut être corrélée à la consommation en hydrogène des procédés de raffinage de façon à optimiser l'économie du procédé.

La teneur en carbone aromatique est habituellement déterminée par Résonance Magnétique Nucléaire du carbone (ASTM D5292), elle peut être aussi calculée dans le cadre des méthodes corrélatives ndM (ASTM D3238)

Les résultats de la prédiction du pourcentage de carbone aromatique par GC-AED sont présentés sur la figure 7. A titre d'exemple on présente sur les figures 8 et 9 le profil du pourcentage de Carbone aromatique GC-AED comparé à celui déterminé par la méthode de référence par RMN sur les coupes étroites obtenues par distillation préparative sur un gazole de craquage catalytique (réf 14) et de distillation atmosphérique (réf 4). L'analyse GC-AED permet donc de déterminer le pourcentage de carbone aromatique pour une coupe de distillation donnée et de connaître, simultanément, son rendement.

Revendications

1 Méthode de détermination d'au moins une propriété physicochimique d'une coupe pétrolière, caractérisé en ce que :

5

- a) On effectue au moins une analyse conventionnelle d'un ensemble d'échantillons pétroliers de référence pour déterminer le premier ensemble d'informations d'une matrice de calcul pour l'élaboration d'un modèle corrélatif;

10

- b) On analyse chaque échantillon pétrolier de référence par chromatographie, couplée à au moins un détecteur dans des conditions adéquates, de façon à déterminer la répartition d'au moins un élément choisi dans le groupe formé par le carbone, l'hydrogène, le soufre et l'azote en fonction de la température d'ébullition des constituants de l'échantillon et on établit un second ensemble d'informations de la matrice de calcul ;

15

- c) On détermine à partir des premier et second ensembles d'informations les différents coefficients du modèle corrélatif selon des méthodes d'analyses multivariées ;

20

- d) On effectue l'analyse chromatographique de la dite coupe pétrolière dans les mêmes conditions que celle de l'étape (b) pour en déterminer la répartition d'au moins un élément du groupe carbone, hydrogène, soufre et azote en fonction de la température d'ébullition et on établit un troisième ensemble d'informations relatives à la coupe pétrolière ;

25

- e) On multiplie le troisième ensemble d'informations de l'étape (d) par les différents coefficients du modèle corrélatif; et

- f) On détermine la propriété physicochimique dérivée de la coupe pétrolière en fonction de la température d'ébullition de ses constituants.

30

2 Méthode selon la revendication 1, dans lequel l'élément de l'étape (b) est l'hydrogène.

3 Méthode selon l'une des revendications 1 et 2 dans lequel l'élément de l'étape (b) est le carbone.

4 Méthode selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel le détecteur est un spectromètre de masse.

5 Méthode selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel le détecteur est un détecteur par émission atomique.

5

6 Méthode selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel la chromatographie est la chromatographie en phase gazeuse.

7 Méthode selon l'une des revendications 1 à 6 dans le quel la propriété physicochimique à
10 déterminer est comprise dans le groupe formé par :

- la masse volumique;
- l'indice de réfraction;
- la composition élémentaire en profil de distillation;
- 15 - la courbe de distillation simulée du produit ($\%(m/m)=f(T^{\circ}C)$);
- les propriétés à froid (point d'écoulement, point de trouble par exemple);
- des données relatives à la concentration des différentes espèces et leur répartition en fonction de la température d'ébullition du produit;
- le point d'aniline;
- 20 - le point de fumée;
- le pourcentage % (m/m) de Carbone aromatique Ca;
- le pourcentage % (m/m) de Carbone paraffinique Cp;
- le pourcentage % (m/m) de Carbone naphénique Cn;
- l'indice de cétane

25

8 Méthode selon l'une des revendications 1 à 7 dans lequel on réalise une chromatographie liquide préparative en amont de la chromatographie en phase gazeuse.

1/5

FIG.1

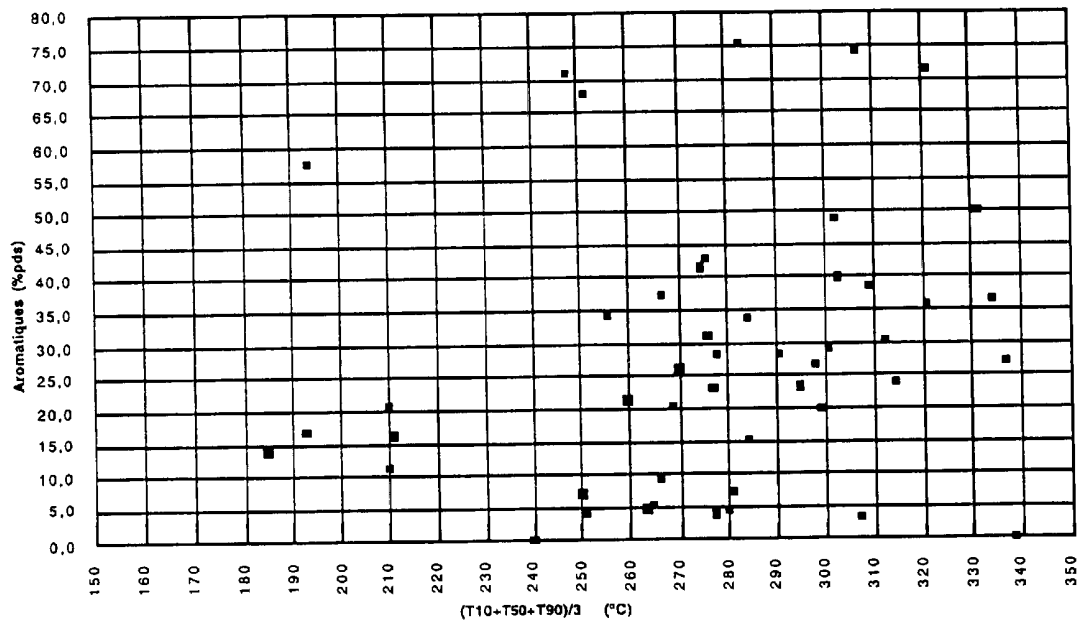


FIG.2

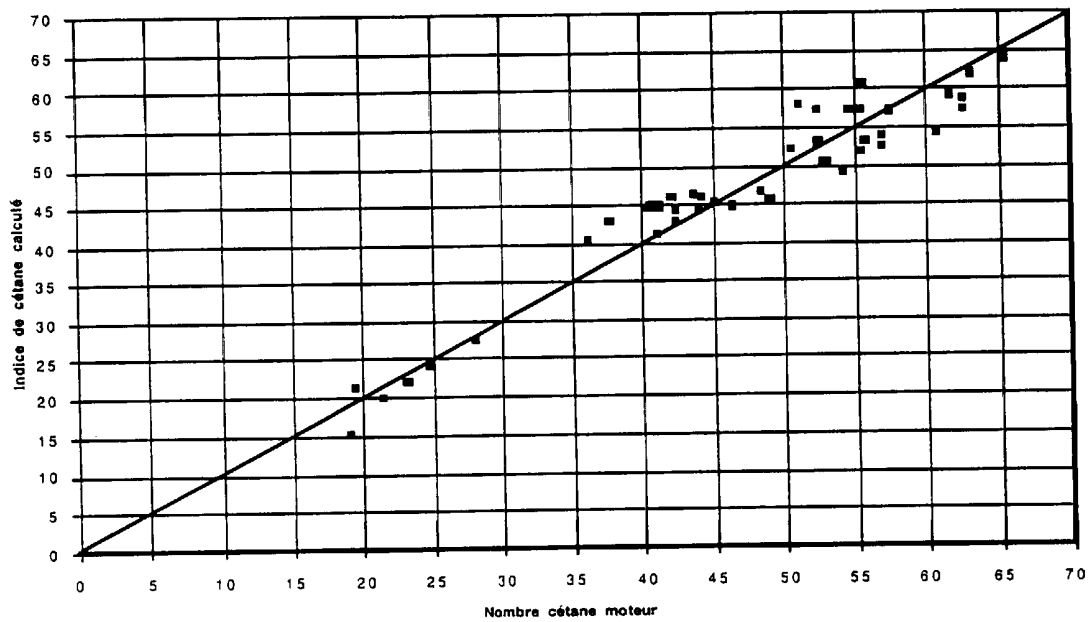
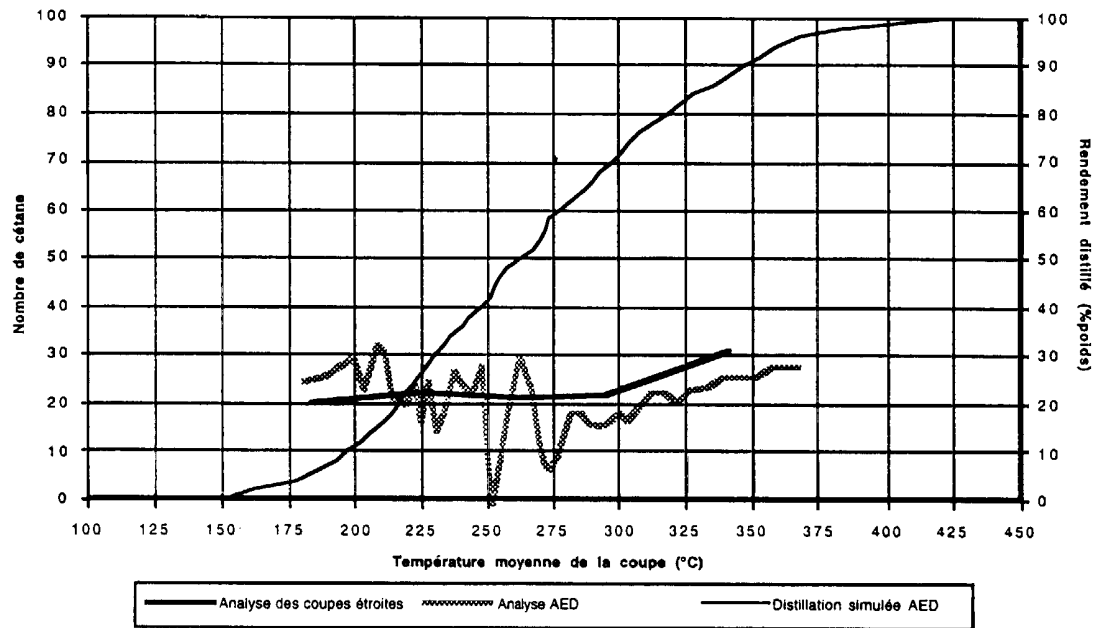


FIG.3



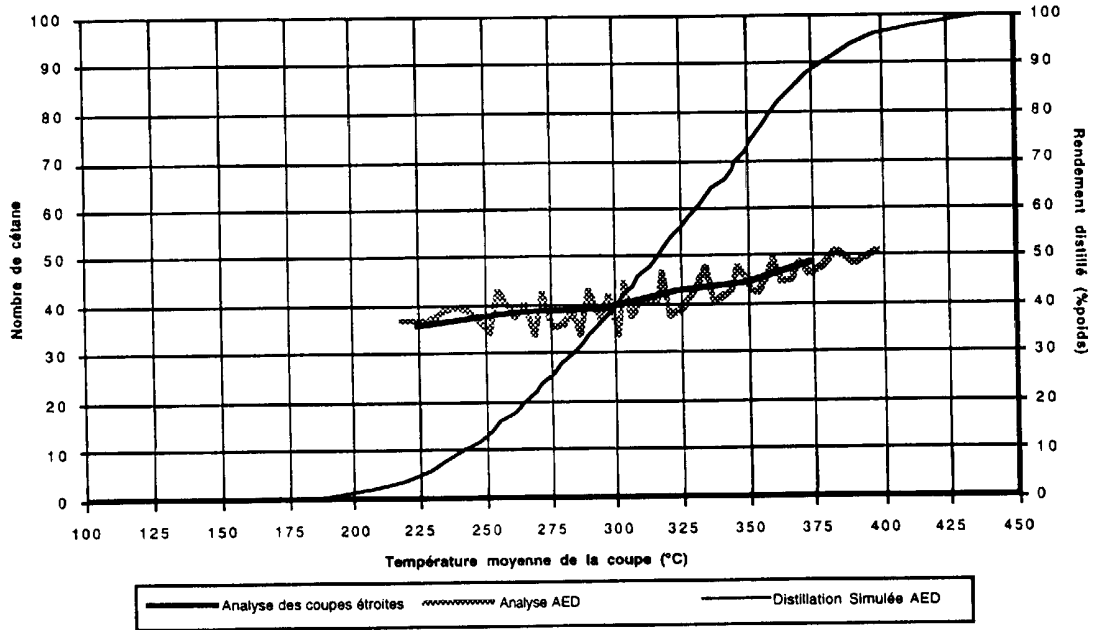
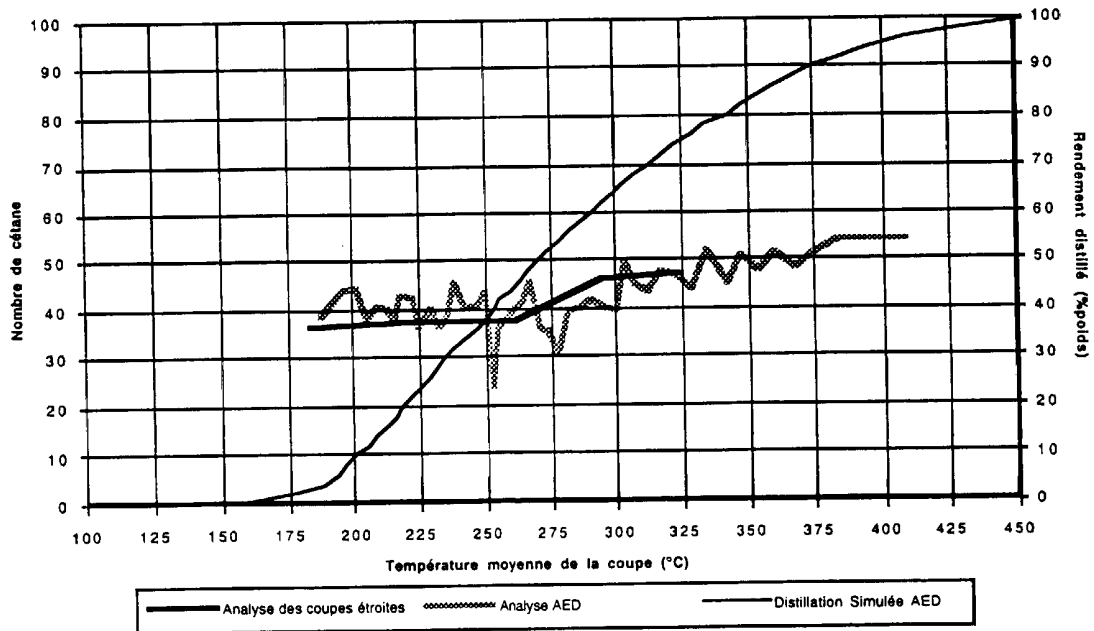
3/5
FIG.4

FIG.5



4/5

FIG.6

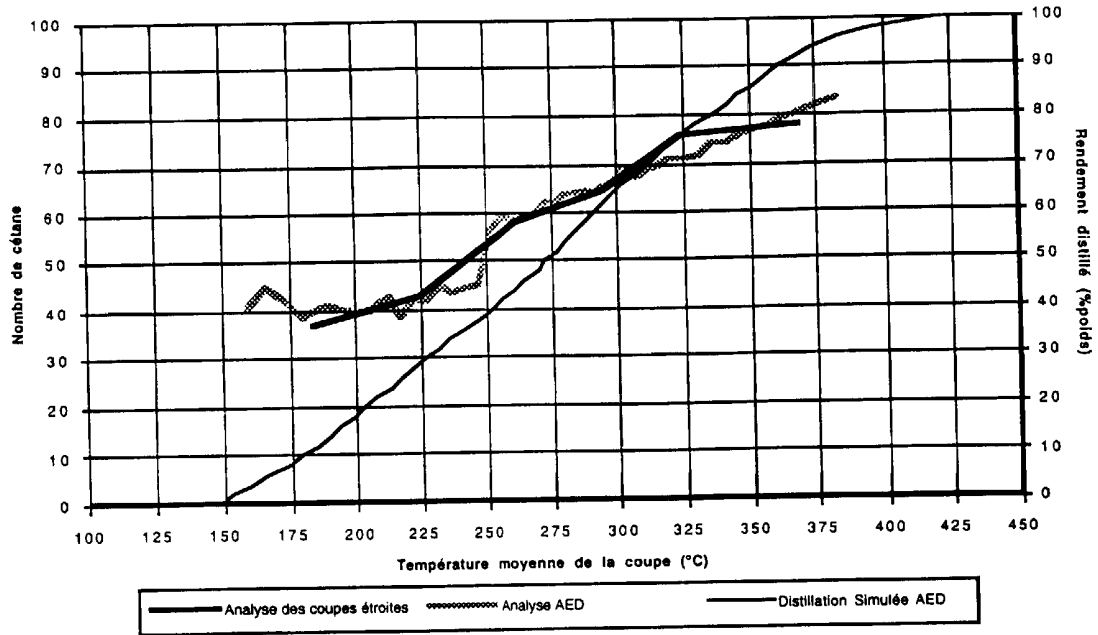
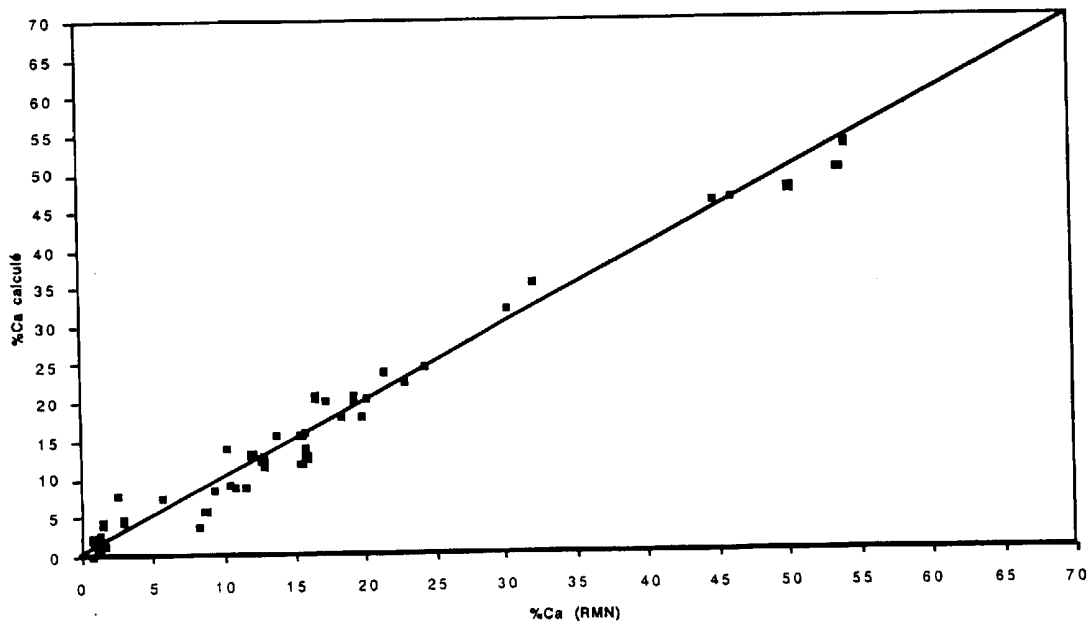


FIG.7



5/5

FIG.8

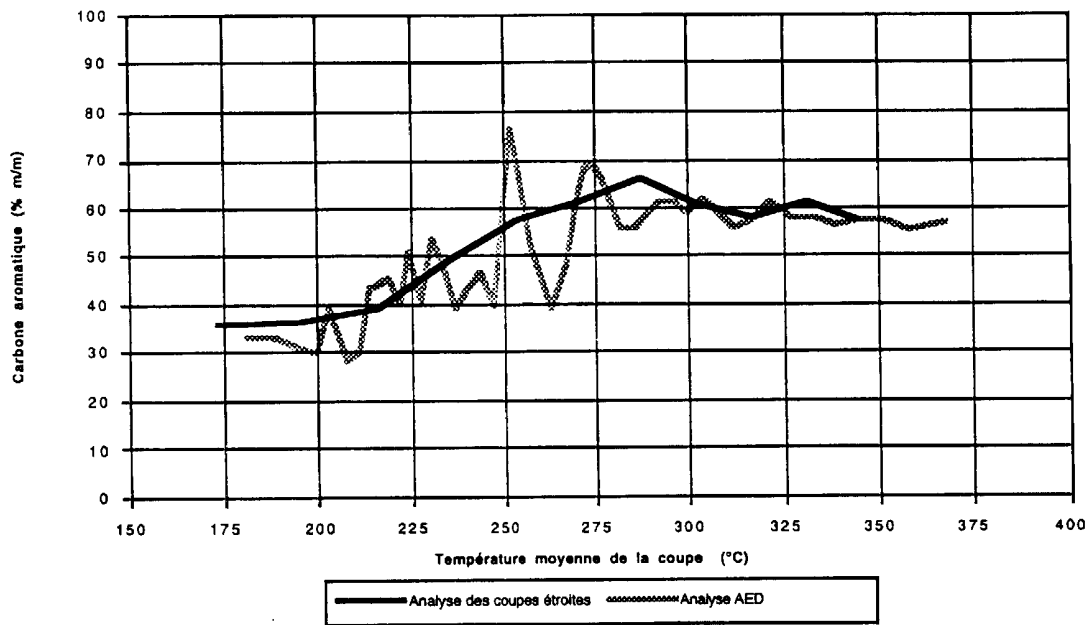
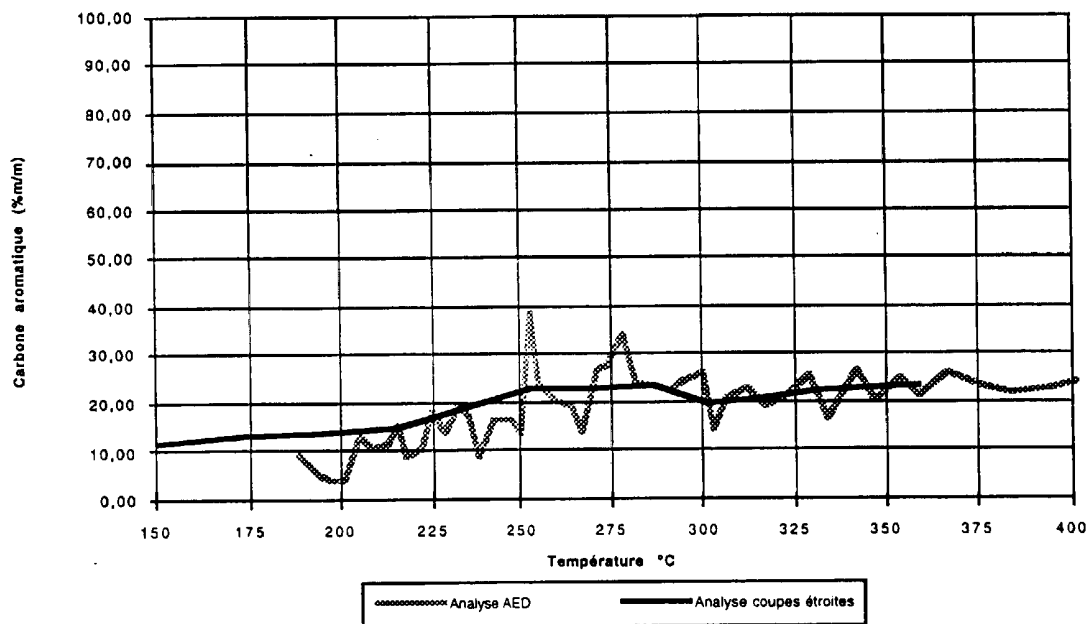


FIG.9



INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 552934
FR 9801523

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	US 5 699 269 A (FEDORA JAMES WADE ET AL) 16 décembre 1997 * colonne 1, ligne 49 - colonne 2, ligne 42; figure 8 *	1
A	SEINSCH K ET AL: "ANWENDUNG DER PLS-REGRESSIONSMETHODE AUF DATEN DER GASCHROMATOGRAPHIE UND DER IR-SPEKTROSKOPIE QUALITY CONTROL OF JET FUELS - PLS REGRESSION ANALYSIS OF GASCHROMATOGRAPHIC AND IR-SPECTROSCOPIC DATA" ERDOEL ERDGAS KOHLE, vol. 112, no. 6, juin 1996, pages 261-263, XP000641535 * page 261, colonne 2, alinéa 3 - page 263, colonne 1 *	1
A	US 4 971 915 A (SCHWARTZ HERBERT E ET AL) 20 novembre 1990 * colonne 2, ligne 23-68 * * colonne 6, ligne 25-47; figure 2 *	1
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		G01N
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
18 novembre 1998		Zinggrebe, U
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		

2

EPO FORM 1503 03.82 (P04C13)