

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

11/94

وزارة التربية الوطنية

Ministère de l'Education Nationale

Ecole Nationale Polytechnique

Département : Génie Chimique

المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDES

S U J E T

**Etude Analytique de fractions pétrolières
issues d'un pétrole brut HRS 162
Elaboration d'un logiciel de calcul de
propriétés physiques**

PROPOSÉ PAR :
Pr. C. E. CHITOUR

ETUDIÉ PAR :
HEZIL Mohamed
BELGACEM Mayouf

DIRIGÉ PAR :
Pr. C. E. CHITOUR

PROMOTION Juillet 1994

ENP: 10, avenue Hacène Badi El-Harrach - Alger -

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التربية الوطنية

Ministère de l'Education Nationale

Ecole Nationale Polytechnique

Département : Génie Chimique

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDES

S U J E T

- Etude Analytique de fractions pétrolières issues d'un pétrole brut HRS 162
- Elaboration d'un logiciel de calcul de propriétés physiques

PROPOSÉ PAR :
Pr. C. E. CHITOUR

ETUDIÉ PAR :
HEZIL Mohamed
BELGACEM Mayouf

DIRIGÉ PAR :
Pr. C. E. CHITOUR

PROMOTION Juillet 1994

ENP. 10, avenue Hacène Badi El-Harrach - Alger -

المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

Cette étude est réalisée dans le cadre du projet de recherche
"ETUDES ANALYTIQUES DES PETROLES BRUTS " du laboratoire de
valorisation des énergies fossiles.

Sous la direction de Monsieur le Pr C.E.Chitour.

REMERCIEMENTS

Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements au Professeur C.E CHITOUR , ainsi qu'à madame ABBAS TURKI qui nous ont dirigé et conseillé dans notre travail.

Nous remercions vivement Monsieur le Professeur GUERMOUCHE pour l'honneur qu'il nous fait de présider le jury.

Nos remerciements s'adressent également à madame DERRICHE et mademoiselle SKANDER , pour avoir accepté de participer à la critique de ce travail en qualité de membres du jury.

L'expression de nos remerciements et notre sincère reconnaissance s'adresse particulièrement au personnel du département de raffinage du CERHYD.

On n'oubliera pas de remercier nos parents , nos amis , ainsi que tous ceux qui nous ont soutenus durant notre cursus universitaire.

RESUME

Notre étude consiste à évaluer les propriétés physiques d'un nouveau pétrole brut de HASSI R'MEL HRS 162

Ainsi que l'élaboration d'un logiciel permettant d'évaluer les différentes propriétés d'une fraction pétrolière

Our study consist to evaluate the physical properties of new crude petroleum from HASSI R'MEL HRS 162

And the elaboration of software able to evaluate the different properties of petroleum fractions

→

مُلخَص

يتمثل موضوع عملنا في دراسة تحليلية لبتترول خام صادر من الناحية الجنوبية لحاسي رمل وتقديم برنامج لحسابه الخاصيات الفيزيائية للبتترول.

SOMMAIRE

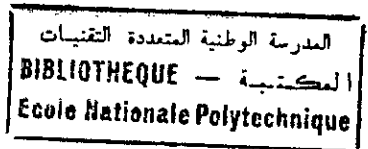
I - INTRODUCTION.	1
II - EVALUATION INITIALE DU PETROLE BRUT HRS 162.	3
II - 1 - T.B.P.	3
II - 2 - DISTILLATION A.S.T.M.	3
II - 3 - EVALUATION DE LA COMPOSITION.	4
A - PARTIE THEORIQUE.	
B - RESULTATS EXPERIMENTAUX ET CALCULS.	
C - CONCLUSION.	
II - 4 - ANALYSE PAR SPECTROPHOTOMETRIE.	8
INTRODUCTION .	8
II - 4 - 1 - ANALYSE PAR ULTRA-VIOLET.	9
A - PARTIE THEORIQUE.	
B - RESULTATS EXPERIMENTAUX ET CALCULS.	
II - 4 - 2 - ANALYSE PAR INFRA-ROUGE.	10
A - PARTIE THEORIQUE.	
B - RESULTATS EXPERIMENTAUX ET CALCULS.	
II - 5 - METHODES PHYSIQUES D'ANALYSES.	11
II - 5 - 1 - ANALYSE PAR C.P.G.	11
PARTIE THEORIQUE.	
II - 5 - 2 - ANALYSE PAR G.C/M.S.	12
RESULTATS EXPERIMENTAUX ET CALCULS.	
II - 5 - 3 - ANALYSE PAR H.P.L.C.	13
II - 5 - 4 - ANALYSE PAR R.M.N.	13

III - EVALUATION DES PROPRIETES.	15
III - 1 - PROPRIETES CLASSIQUES.	15
III - 1 - 1 - MASSE MOLAIRE.	15
A - PARTIE THEORIQUE.	
B - RESULTATS EXPERIMENTAUX ET CALCULS.	
C - CONCLUSION.	
III - 1 - 2 - VISCOSITE.	20
A - PARTIE THEORIQUE.	
B - 1 - RESULTATS EXPERIMENTAUX ET CALCULS A 20°C.	
B - 2 - CONCLUSION.	
C - 1 - RESULTATS EXPERIMENTAUX ET CALCULS A 50°C.	
C - 2 - CONCLUSION.	
III - 1 - 3 - TENSION DE VAPEUR.	23
PARTIE THEORIQUE.	
III - 1 - 4 - TENSION SUPERFICIELLE.	26
A - PARTIE THEORIQUE.	
B - 1 - RESULTATS EXPERIMENTAUX ET CALCULS A 20°C.	
B - 2 - CONCLUSION.	
C - 1 - RESULTATS EXPERIMENTAUX ET CALCULS A 50°C.	
C - 2 - CONCLUSION.	
III - 1 - 5 - VOLUME MOLAIRE.	32
A - PARTIE THEORIQUE.	
B - RESULTATS EXPERIMENTAUX ET CALCULS.	
C - CONCLUSION.	
III - 2 - PROPRIETES SPECIFIQUES.	36
III - 2 - 1 - FACTEURS DE CORRELATIONS.	36
A - PARTIE THEORIQUE.	
B - CALCULS.	
C - CONCLUSION.	
III - 2 - 2 - RAPPORT H/C.	40
A - PARTIE THEORIQUE.	
B - CALCULS.	
C - CONCLUSION.	

III - 2 - 3 - POINT D'ANILINE.	42
A - PARTIE THEORIQUE.	
B - RESULTATS EXPERIMENTAUX ET CALCULS.	
C - CONCLUSION.	
III - 2 - 4 - POINT ECLAIR.	43
A - PARTIE THEORIQUE.	
B - CALCULS.	
C - CONCLUSION.	
III - 2 - 5 - POINT DE FUMEE.	45
PARTIE THEORIQUE.	
III - 2 - 6 - POURCENTAGE EN SOUFRE.	45
A - PARTIE THEORIQUE.	
B - RESULTATS EXPERIMENTAUX.	
C - CONCLUSION.	
III - 3 - PROPRIETES THERMIQUES.	47
III - 3 - 1 - CHALEUR SPECIFIQUE.	47
A - PARTIE THEORIQUE.	
B - RESULTATS EXPERIMENTAUX ET CALCULS.	
C - CONCLUSION.	
III - 3 - 2 - POUVOIR CALORIFIQUE.	52
A - PARTIE THEORIQUE.	
B - RESULTATS EXPERIMENTAUX ET CALCULS.	
C - CONCLUSION.	
III - 3 - 3 - CONDUCTIBILITE THERMIQUE.	54
A - PARTIE THEORIQUE.	
B - 1 - RESULTATS EXPERIMENTAUX ET CALCULS A 20°C.	
B - 2 - CONCLUSION.	
C - 1 - RESULTATS EXPERIMENTAUX ET CALCULS A Teb.	
C - 2 - CONCLUSION.	
III - 3 - 4 - CHALEUR LATENTE DE VAPORISATION.	57
A - PARTIE THEORIQUE.	
B - RESULTATS EXPERIMENTAUX ET CALCULS.	
C - CONCLUSION.	

III - 3 - 5 - ENTHALPIES LIQUIDES ET VAPEURS.	63
A - PARTIE THEORIQUE. B - RESULTATS EXPERIMENTAUX ET CALCULS. C - CONCLUSION.	
III - 4 - PROPRIETES CRITIQUES.	64
A - PARTIE THEORIQUE. B - 1 - RESULTATS EXPERIMENTAUX ET CALCULS POUR LA TEMPERATURE CRITIQUE. B - 2 - CONCLUSION. C - 1 - RESULTATS EXPERIMENTAUX ET CALCULS POUR LA PRESSION CRITIQUE. C - 2 - CONCLUSION. D - 1 - RESULTATS EXPERIMENTAUX ET CALCULS POUR LE VOLUME CRITIQUE. D - 2 - CONCLUSION. E - 1 - RESULTATS EXPERIMENTAUX ET CALCULS POUR LA TEMPERATURE PSEUDO-CRITIQUE. E - 2 - CONCLUSION. F - 1 - RESULTATS EXPERIMENTAUX ET CALCULS POUR LA PRESSION PSEUDO-CRITIQUE. F - 2 - CONCLUSION.	
IV - PRESENTATION DU LOGICIEL.	76
IV - 1 - INTRODUCTION. IV - 2 - PROCEDURE D'EXECUTION. IV - 3 - EXEMPLE D'APPLICATION.	
V - CONCLUSION GENERALE.	77
BIBLIOGRAPHIE.	78
ANNEXE 1. ANNEXE 2. ANNEXE 3. ANNEXE 4. ANNEXE 5.	

n : indice de réfraction.
d : densité.
PA : point d'aniline.
Ri : refractivity intercept.
VGF : viscosity gravity function.
VGC : viscosity gravity constant.
Teb, Tb: Température d'ébullition.
Tmav : Température mean average.
SpGr : Specific Gravity.
Kuop : facteur de caractérisation.
IC : indice de cétane.
ID : indice Diesel.
CI : indice de corrélation.
Cp : Chaleur spécifique.
Hv : Chaleur latente de vaporisation.
C/H : Rapport massique.
Br : Température d'ébullition en degrés Rankine.
Tbc : Température d'ébullition critique.
Tbr : Température d'ébullition réduite.
MM : masse molaire.
 μ : viscosité dynamique.
TS : tension superficielle.
PCS : Pouvoir calorifique supérieur.
 Γ : Conductivité thermique.
ppm : partie par millions.



I- INTRODUCTION :

L'industrie du raffinage met en oeuvre des techniques de séparation et de transformation permettant de produire à partir du pétrole brut l'éventail complet des produits commerciaux allant des gaz aux asphaltes et au coke.

L'ordonnancement logique des différentes opérations de traitement du brut constitue le schéma de fabrication qui nécessite la connaissance précise des éléments suivants :

- Caractéristiques des produits finis ou spécifications.
- Composition des pétroles bruts.
- Propriétés physico-chimiques des fractions pétrolières.
- Techniques de séparation et de transformation.

Exemple :

Une bonne tenue au froid et une basse viscosité sont des critères favorables au transport et stockage de ce pétrole (pas d'apport de chauffage).

A cette fin , on s'est proposé d'étudier dix fractions issues de la distillation T.B.P d'un nouveau pétrole brut provenant de la région sud de HASSI-R'MEL qu'on note (HRS-162) .

Pour cela, il nous a semblé important de départager les propriétés en quatre familles :

1. Propriétés classiques : comme la masse molaire , la viscosité..
2. Propriétés spécifiques aux fractions pétrolières: comme les facteurs de corrélation, le point d'aniline, etc...
3. Propriétés critiques : comme le volume critique, la pression critique, température critique etc...
4. Propriétés thermiques : comme les enthalpies , l'enthalpie de vaporisation, la conductivité thermique etc...

et cela en suivant toujours la même procédure :

- a. Les corps purs :
- b. Les mélanges de corps purs :
- c. Les fractions pétrolières :

Et à chaque partie pour toute propriété , on essayera d'exposer toutes les méthodes numériques de calcul déjà élaborées , et ce afin de comparer leur résultats à l'expérience , qui est elle même exposée du point de vue normes et résultats et on en déduira la corrélation la plus adéquate pour chaque propriété .

On procédera de même , pour déduire la meilleur corrélation sur la composition , et ce en comparant les résultats à ceux de la C.P.G.

II- ETUDE DU PETROLE PAR LES ESSAIS NORMALISES :

II- 1 - DISTILLATION TBP (true boiling point) :

C'est une distillation discontinue permettant la séparation en fonction de la température d'ébullition.

La distillation TBP est une opération fondamentale de séparation dans le domaine du raffinage .

Cette distillation est conduite dans une colonne à garnissage , au sommet de laquelle passe tout d'abord la totalité du constituant le plus volatil , par la suite tous les constituants purs par ordre de volatilité.

Dans ces conditions, tant que passera un constituant pur sa température va demeurer constante et égale à sa température d'ébullition .

Les vapeurs issues de la vaporisation, sont conduites dans la colonne où ils rencontrent le liquide servant de reflux , s'enrichissant à son contact en produits légers , et abandonnant les produits plus lourds qui se condensent et redescendent dans la colonne . Les vapeurs ainsi enrichies en produits légers, passent en tête de colonne où elles sont condensées , une partie retourne à la colonne et constitue le reflux (fig 1) .

Les fractions sont recueillies tout les 4 à 5 °C en notant le pourcentage volumique (poids) de chacune d'elles , on pourra alors tracer la courbe TBP du brut.

Pour un mélange à nombre limité de constituants , la courbe TBP est formée d'une succession de paliers dont les longueurs sont proportionnelles à la concentration du corps pur dans le mélange (fig 2) .

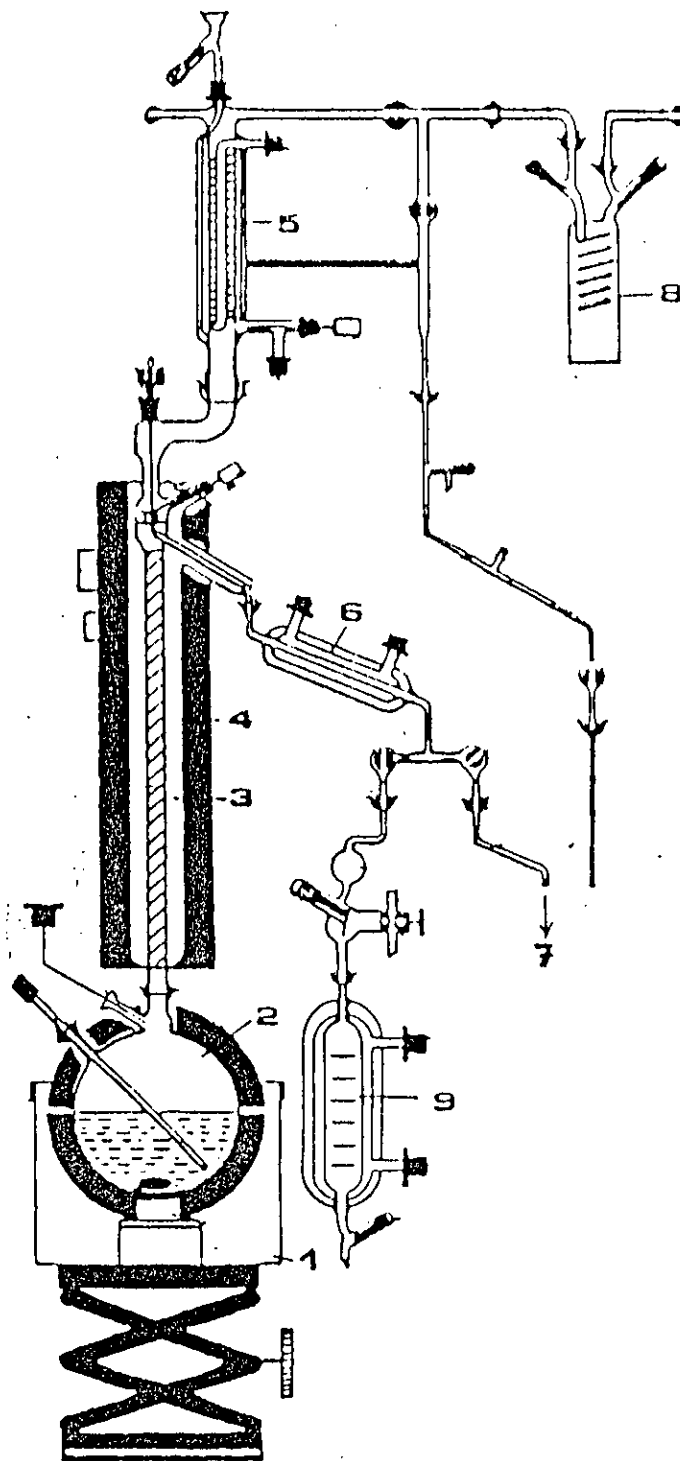
Par contre , dans le cas où le mélange est très complexe (pétrole - fraction pétrolière) , la succession de paliers n'est plus visible et ce , de par le grand nombre de composants et le rapprochement de leur points d'ébullition , la courbe sera donc continue pour ce cas là (fig 3) .

Cette distillation est d'abord effectuée à pression atmosphérique, jusqu'à ce que la température atteigne le début du cracking pour le résidu . On a alors recours à une distillation sous vide, et si l'on a une part de plus ou moins importante , on refait sous vide poussé.

II- 2 - DISTILLATION ASTM (American Society for Testing Material): [1],[2]

Cet essai fait l'objet des normes :

AFNOR NF M07-002 pour les produits légers jusqu'au kérosène.



1. BAIN CHAUFFANT A CHEMISE ISOLANTE
2. ALAMBIC DE 6 LITRES
3. COLONNE A GARNISSAGE
4. CHEMISE CHAUFFANTE DE COMPENSATION
5. CONDENSEUR PRINCIPAL A TRIPLE CHEMISE
6. REFRIGERANT DE DISTILLATION A TRIPLE CHEMISE
7. VERS COLLECTEUR AUTOMATIQUE DE FRACTIONS
8. REFRIGERANT DE GAZ
9. RECEPENT DE DISTILLATION A TRIPLE CHEMISE

Figure. 1. APPAREIL DE DISTILLATION T.B.P

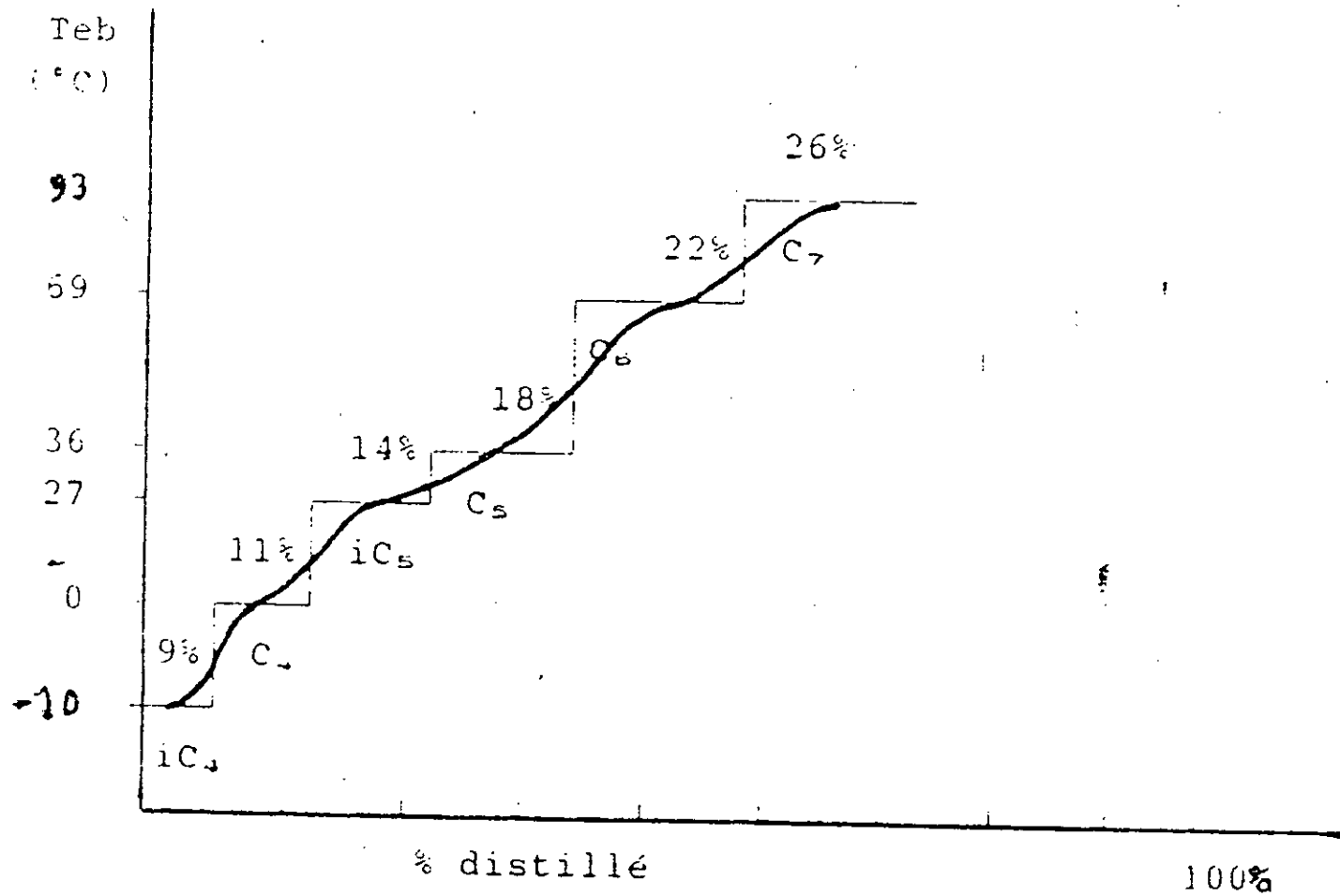


Figure. 2. T.B.P d'un mélange de corps Purs

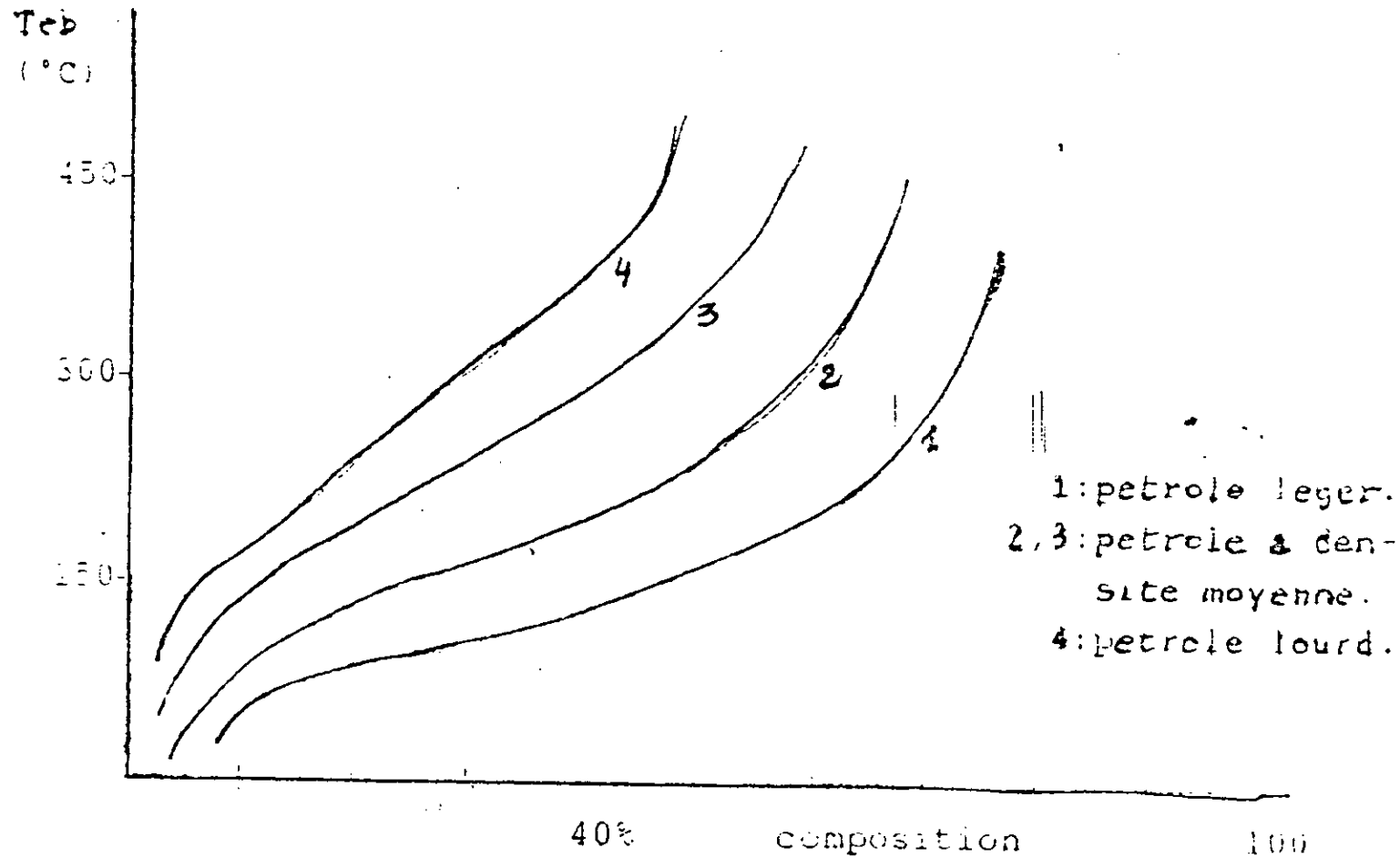


Figure.3. Distillation d'un Petrole

F.P	T(°C) à 760mmHg	%poids	%poids cumulé	d. ¹⁰	n. ²⁰	% volume	%volume cumulé
PI	32.7	-	-	-	-	-	-
01	32.7-40	0.25	5.55	-	1.3553	-	-
02	40-50	0.13	5.68	-	1.3637	-	-
03	50-60	0.22	5.90	-	1.3731	-	-
04	60-64	0.21	6.11	-	1.3812	-	-
05	64-68	0.27	6.38	-	1.3909	-	-
06	68-72	0.19	6.57	-	1.3958	-	-
07	72-76	0.20	6.77	-	1.3998	-	-
08	76-80	0.23	7.00	-	1.4015	-	8.22
09	80-84	0.17	7.17	0.7172	1.4058	0.20	8.42
10	84-88	0.33	7.50	0.7166	1.4049	0.40	8.82
11	88-92	0.46	7.96	0.7162	1.4043	0.54	9.36
12	92-96	0.53	8.49	0.7188	1.4053	0.62	9.99
13	96-100	0.45	8.94	0.7232	1.4082	0.53	10.51
14	100-104	0.36	9.30	0.7279	1.4102	0.42	10.93
15	104-108	0.51	9.81	0.7284	1.4106	0.59	11.52
16	108-112	0.35	10.16	0.7286	1.4110	0.40	11.92
17	112-116	0.40	10.56	0.7289	1.4112	0.46	12.38
18	116-120	0.65	11.21	0.7297	1.4116	0.76	13.14
19	120-124	0.59	11.8	0.7322	1.4129	0.69	13.83
20	124-128	0.59	12.39	0.7369	1.4150	0.68	14.51
21	128-132	0.51	12.90	0.7426	1.4157	0.59	15.09
22	132-136	0.53	13.43	0.7468	1.4205	0.60	15.69
23	136-140	0.68	14.11	0.7493	1.4219	0.76	16.45
24	140-144	0.69	14.80	0.7502	1.4220	0.78	17.23

25	144-148	0.82	15.62	0.7532	1.4239	0.92	18.15
26	148-152	0.69	16.31	0.7558	1.4248	0.77	18.92
27	152-156	0.63	16.94	0.7592	1.4269	0.70	19.62
28	156-160	0.83	17.77	0.7618	1.4282	0.93	20.55
29	160-164	0.91	18.68	0.7650	1.4301	1.01	21.56
30	164-168	0.94	19.62	0.7667	1.4311	1.04	22.60
31	168-172	0.32	19.94	0.7700	1.4330	0.35	22.95
32	172-176	0.39	20.33	0.7700	1.4330	0.43	23.38
33	176-180	0.47	20.80	0.7709	1.4334	0.52	23.90
34	180-184	0.58	21.38	0.7730	1.4340	0.63	24.53
35	184-188	0.62	22.00	0.7753	1.4354	0.68	25.21
36	188-192	0.77	22.77	0.7773	1.4362	0.84	26.05
37	192-196	0.73	23.50	0.7795	1.4371	0.80	26.85
38	196-200	0.57	24.07	0.7817	1.4383	0.62	27.47
39	200-204	0.70	24.77	0.7838	1.4395	0.75	28.22
40	204-208	0.65	25.42	0.7853	1.4407	0.70	28.92
41	208-212	1.03	26.45	0.7866	1.4412	1.10	29.62

FP	T(°C) 100mmHg	760mmHg	%poids	%poids cumulé	d_{4}^{20}	n_{D}^{20}	% volume	%volume cumulé
42	125.7-149	212-220	1.67	28.12	0.7959	1.4453	1.77	30.72
43	149-158	220-230	1.51	29.63	0.7970	1.4461	1.60	32.32
44	158-167	230-240	1.95	31.58	0.8010	1.4479	2.06	34.38
45	167-176	240-250	1.79	33.37	0.8064	1.4508	1.88	36.26
46	176-185.1	250-260	1.79	35.16	0.8104	1.4533	1.87	38.13
47	185.1-194.1	260-270	1.87	37.03	0.8149	1.4568	1.95	40.08
48	194.1-203.2	270-280	1.62	38.65	0.8210	1.4582	1.7	41.75
49	203.2-212.3	280-290	2.08	40.73	0.8222	1.4598	2.14	43.89
50	212.3-221.4	290-300	2.12	42.85	0.8256	1.4610	2.18	46.07

FP	T(°C) 5mmHg	760mmHg	%poids	%poids cumulé	d. ₁₅	n. ₂₀	% volume	%volume cumulé
51	143.9-152.1	300-310	1.57	44.42	0.8347	1.4652	1.59	47.66
52	152.1-160.2	310-320	1.34	45.76	0.8332	1.4655	1.36	49.02
53	160.2-168.4	320-330	2.09	47.85	0.8366	1.4670	2.11	51.13
54	168.4-176.6	330-340	1.80	49.65	0.8407	1.4687	1.82	52.95
55	176.6-184.9	340-350	1.81	51.46	0.8437	1.4710	1.81	54.46
56	184.9-193.2	350-360	1.87	53.33	0.8470	1.4729	1.87	56.63
57	193.2-201.5	360-370	1.93	55.26	0.8539	1.4759	1.92	58.55
58	201.5-209.9	370-380	1.50	56.76	0.8512	1.4748	1.49	60.04
résid du.	209.9+	380+	43.2	100	0.9159	-	39.96	100

Distillation T.B.P du Pétrole Brut

HRS 162

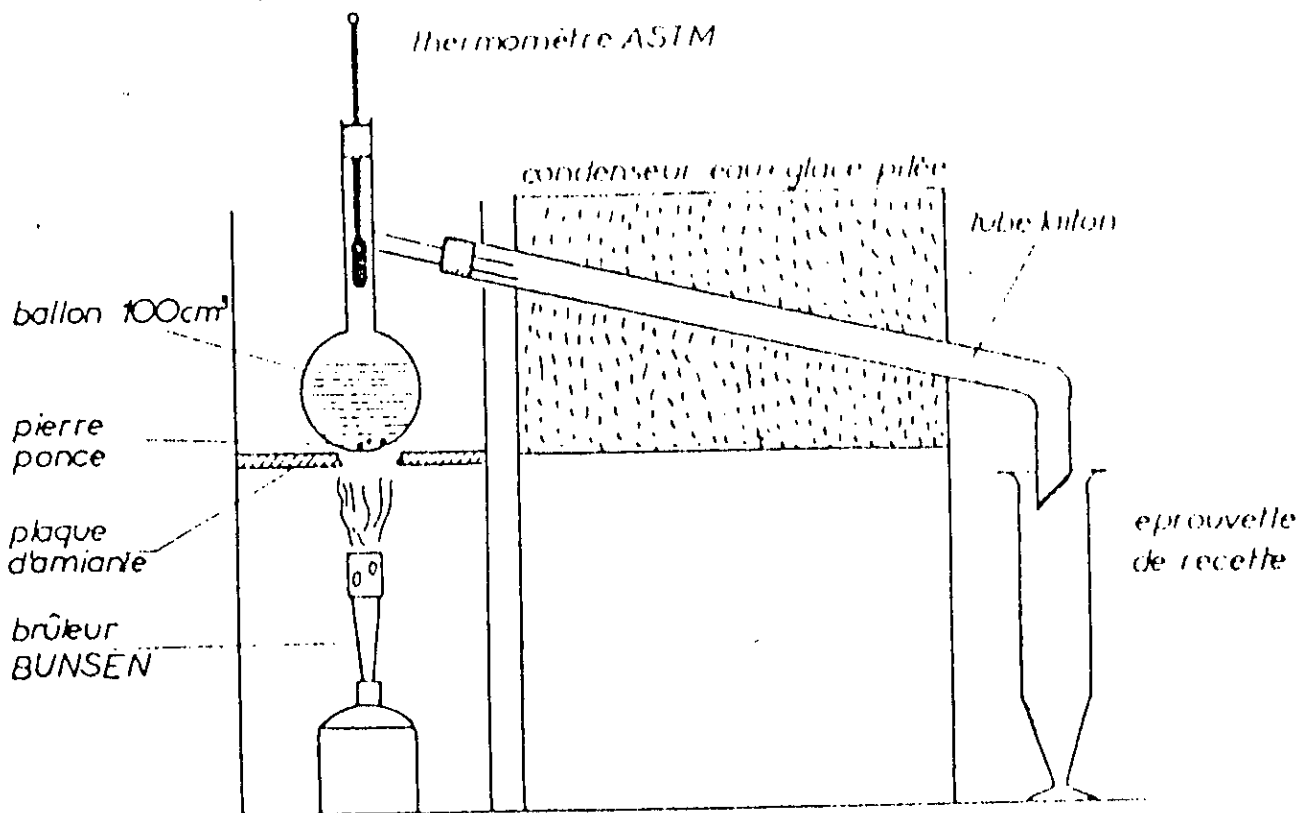


Figure.4. APPAREILLAGE de La distillation ASTM

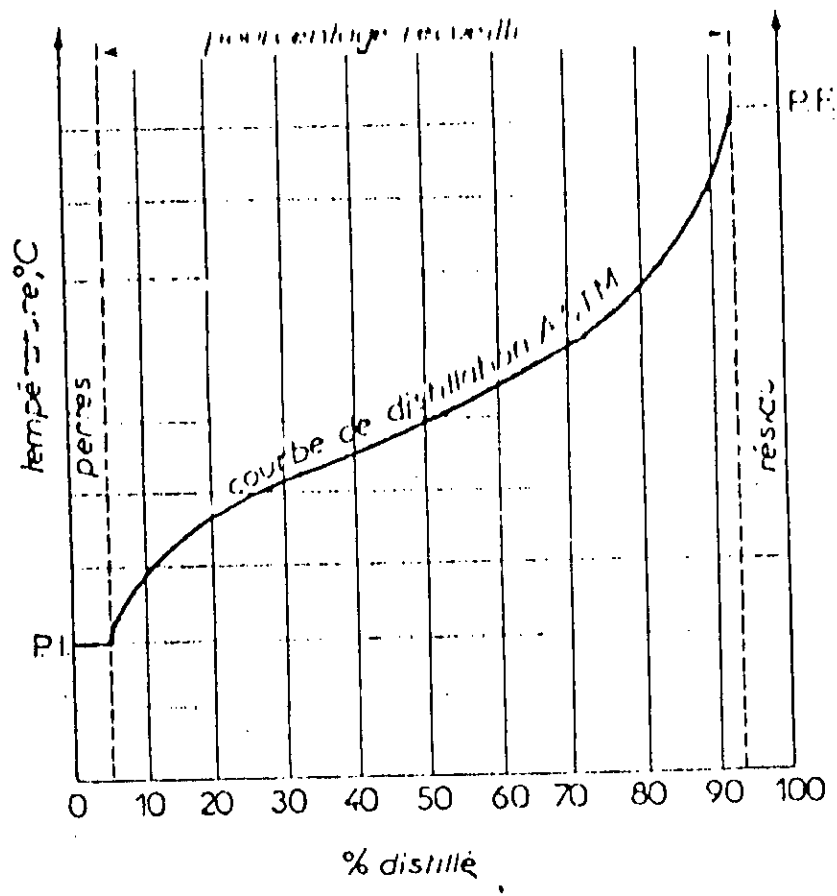


Figure 5. Courbe de Distillation ASTM

NF M07-009 pour les produits lourds.
ASTM D 86 D 216 D 158

Dans l'industrie du pétrole , on fait appel à une norme appelée distillation ASTM.Elle nous permet de prévoir le comportement de notre pétrole ou de notre coupe durant la T.B.P .

L'appareillage consiste en un ballon de 100 cc chauffé dans des conditions normalisées , les vapeurs formées sont condensées dans un tube en cuivre baignant dans un mélange d'eau et de glace pilée puis recueillies dans une éprouvette graduée (fig 4).

Les températures initiales et finales ainsi que celles correspondants à la distillation de 5, 10.....,95 cc de l'échantillon sont notées, le bilan volumétrique de l'opération qui fait apparaître un résidu r et un poste de perte p :

$$d+r+p=100$$

d: distillat

Finalement , ces résultats sont portés sur un diagramme ayant en coordonnées les températures , et en abscisses les pourcentages distillés . Les pertes sont placées au début , de sorte que toutes les abscisses de pourcentage distillé doivent être majorées de la valeur p des pertes . On retrouvera ainsi après le point final, la valeur du résidu r ,tous les points obtenus seront ensuite réunis par une courbe dite courbe de distillation ASTM de l'échantillon analysé (fig 5).

La distillation ASTM est beaucoup moins sélective que la distillation TBP . Toutefois la comparaison des courbes de distillation ASTM permet de tirer des conclusions sur la composition en hydrocarbures dans l'échantillon analysé , c'est un critère d'identification utilisé par les douanes afin de caractériser chaque produit . De plus le principal avantage de cette essai (distillation ASTM) est le temps court qu'elle nécessite .

I - 3 - EVALUATION DE LA COMPOSITION :

A - PARTIE THEORIQUE :

La connaissance exacte de la composition d'un pétrole ou de fractions pétrolières,s'avère être une tâche difficile voire impossible,c'est la raison pour laquelle on se contente de connaître la composition pour chaque famille d'hydrocarbures (paraffinique, aromatique, naphténique).

Cette composition est donnée par des équations qui exigent simplement la connaissance de quelques grandeurs physiques (densité , indice de réfraction...). Parmi ces équations ,on cite :

* Méthode n.d.P.A : [5]

La détermination du poids moléculaire étant souvent longue et délicate

MÉTHODE n.d.M.

n ET d MESURÉS A 20°C		n ET d MESURÉS A 20°C	
$V = 2,51 (n - 1,4750) - (d - 0,8510)$ $W = (d - 0,8510) - 1,11 (n - 1,4750)$		$V = 2,42 (n - 1,4600) - (d - 0,8280)$ $W = (d - 0,8280) - 1,11 (n - 1,4600)$	
V > 0	$\% C_A = 430 V + \frac{3\ 660}{M}$ $R_A = 0,44 + 0,058\ MV$	V > 0	$\% C_A = 410 V + \frac{3\ 660}{M}$ $R_A = 0,41 + 0,058\ MV$
V < 0	$\% C_A = 670 V + \frac{3\ 660}{M}$ $R_A = 0,44 + 0,080\ MV$	V < 0	$\% C_A = 720 V + \frac{3\ 660}{M}$ $R_A = 0,41 + 0,080\ MV$
W > 0	$\% C_R = 820 W - 3 S + \frac{10\ 000}{M}$ $R_T = 1,33 + 0,146\ M (W - 0,005\ S)$	W > 0	$\% C_R = 775 W - 3 S + \frac{11\ 500}{M}$ $R_T = 1,55 + 0,146\ M (W - 0,005\ S)$
W < 0	$\% C_R = 1\ 440 W - 3 S + \frac{10\ 600}{M}$ $R_T = 1,33 + 0,180\ M (W - 0,005\ S)$	W < 0	$\% C_R = 1\ 440 W - 3 S + \frac{12\ 100}{M}$ $R_T = 1,55 + 0,180\ M (W - 0,005\ S)$
$\% C_N = \% C_R - \% C_A$ $\% C_P = 100 - \% C_R$		$R_N = R_T - R_A$	

Methode N. D. M

ROBERT a essayé de l'éviter en proposant des corrélations calculants le pourcentage P.N.A :

$$\begin{aligned}\% \text{ CA} &= 1039.4 \text{ n} - 470.4 \text{ d} - 0.315 \text{ PA} - 1094.3 \\ \% \text{ CN} &= -1573.3 \text{ n} + 840.15 \text{ d} - 0.4619 \text{ PA} + 1662.6 \\ \% \text{ CR} &= 100 - (\% \text{ CA} + \% \text{ CN})\end{aligned}$$

* Corrélation de RIAZI - DAUBERT 1 : [6]

Ces auteurs ont proposé des corrélations pour les fractions légères et les fractions lourdes séparément .

- Fractions légères (M < 200) :

$$\begin{aligned}X_p &= -23.94 + 24.21 R_i - 1.092 \text{ VGF} \\ X_n &= 41.14 - 39.43 R_i + 0.627 \text{ VGF} \\ X_a &= -16.20 + 15.22 R_i + 0.465 \text{ VGF}\end{aligned}$$

- Fractions lourdes (M > 200) :

$$\begin{aligned}X_p &= -9 + 12.53 R_i - 4.228 \text{ VGC} \\ X_n &= 18.66 - 19.90 R_i + 2.973 \text{ VGC} \\ X_a &= -8.66 + 7.37 R_i + 1.255 \text{ VGC}\end{aligned}$$

* Corrélation de RIAZI - DAUBERT 2 : [7]

- Fractions légères (M < 200) :

$$\begin{aligned}X_p &= 257 - 287.7 \text{ SpGr} + 2.876 \text{ C / H} \\ X_n &= 52.641 - 0.7494 X_p - 2.1811 \text{ m} \\ X_a &= 100 - (X_p + X_n)\end{aligned}$$

- Fractions visqueuses (M > 200) :

$$\begin{aligned}X_p &= 198.42 + 0.74855 R_i - 19.966 \text{ C/H} \\ X_n &= 59.77 - 76.1745 R_i + 6.8048 \text{ C/H} \\ X_a &= 100 - (X_p + X_n)\end{aligned}$$

$$\text{avec } n = 1.4750 + m / M$$

* Corrélation EL HADI - CHITOUR : [8]

$$\begin{aligned}X_p &= -86.8711369 + 4.61399971 \text{ Kuop} - 1.3964181173 \text{ Tmav} + 2.253749477 \text{ M} \\ X_n &= 208.765076 - 11.70721463 \text{ Kuop} - 0.544672513 \text{ Tmav} - 0.918713216 \text{ M} \\ X_a &= 2.6257122 + 4.81195258 \text{ Kuop} + 0.805582197 \text{ Tmav} - 1.259497223 \text{ M}\end{aligned}$$

B - RESULTATS EXPERIMENTAUX :

La composition a été obtenue par CPG et GC/MS, et, ce seulement pour cinq fractions sur dix . Ces résultats nous ont permis de tirer les corrélations les plus proches des compositions CPG , lesquelles ont

été utilisées pour estimer la composition des cinq dernières fractions.

COMPOSITION DES FRACTIONS PETROLIERES PAR DIFFERENTES METHODES

FP	C.P.G	n.d.PA	% err	RIAZI 2	% err
13	XP= 64.73 XN= 30.20 XA= 5.07	75.97 18.94 5.09	17.36 37.28 0.39	65.21 18.28 16.51	0.74 39.47 225.64
19	XP= 62.23 XN= 33.27 XA= 4.50	67.61 23.59 8.80	8.64 29.10 95.56	62.50 21.02 16.48	0.43 36.82 265.78
22	XP= 66.82 XN= 24.76 XA= 8.42	66.43 23.80 9.77	0.58 3.88 16.03	58.73 22.80 18.46	12.11 7.92 119.24
28	XP= 69.75 XN= 18.50 XA= 11.75	65.70 23.83 10.40	5.81 28.81 11.49	54.65 25.34 20.01	21.65 36.97 70.30
32	XP= 72.57 XN= 15.70 XA= 11.73	72.76 18.73 8.51	0.26 19.30 27.45	52.41 26.57 21.03	27.78 69.24 79.28

El HADI CHITOUR	% err	n.d.M	% err
56.41 29.17 14.36	12.85 3.41 183.23	43.54 36.83 19.62	32.73 21.95 286.98
52.21 29.44 17.95	16.10 12.11 298.89	51.89 31.47 16.63	17.90 5.04 269.55
50.53 30.83 18.44	24.38 24.52 119.00	52.00 31.33 16.67	22.17 26.53 97.98
49.60 30.72 19.50	28.89 66.05 65.96	55.78 29.01 15.21	20.02 56.81 29.44
50.62 29.74 19.45	30.25 89.43 65.81	58.79 26.31 14.90	18.98 67.58 27.02

FP	n.d.PA	Riazi 2	% err	EL HADI CHITOUR	% err	
37	XP= XN= XA=	68.64 21.93 9.44	49.82 28.36 21.83	27.42 29.32 131.25	53.81 27.67 18.38	214.58 26.17 94.70
43	XP= XN= XA=	68.68 21.45 9.86	45.13 30.23 24.65	34.29 40.93 150.00	62.47 23.47 14.26	9.04 9.42 44.62
52	XP= XN= XA=	72.96 17.00 10.04	74.22 22.47 3.31	1.73 32.18 67.03	60.23 25.56 14.21	17.45 50.35 41.53
54	XP= XN= XA=	73.68 17.21 9.11	73.42 22.78 3.80	0.35 32.36 58.29	59.60 28.20 12.20	19.11 63.86 33.92
57	XP= XN= XA=	73.34 16.55 10.09	69.93 23.93 6.14	4.69 44.59 39.15	57.25 30.65 12.10	21.94 85.19 19.92

n.d.M	% err
60.78 26.20 13.02	11.45 19.49 38.51
62.70 25.04 12.26	8.70 16.73 24.34
68.15 20.62 11.24	6.60 21.29 11.95
67.87 21.75 10.38	7.88 26.38 13.94
64.47 24.48 11.05	12.10 47.91 9.51

C - CONCLUSION :

Le calcul de la composition est une opération délicate ce qui explique notre grande déviation par rapport à la C.P.G. , et ce malgré l'utilisation de deux corrélations très courantes et comprenant des paramètres évalués expérimentalement (indice de réfraction , densité, point d'aniline : n.d.PA ; pourcentage en soufre et masse molaire : n.d.M) . C'est la raison pour laquelle , on conseille d'évaluer la composition par analyse (C.P.G. et G.C./M.S.) ou à défaut, par n.d.PA mais en sachant que ces résultats sont approximatifs.

II - 4 - SPECTROPHOTOMETRIE D'ABSORPTION : [3]

INTRODUCTION :

Lorsqu'un faisceau de lumière monochromatique traverse une substance transparente , une partie de son énergie peut être absorbée par le milieu matériel .Si l'on appelle $I(\theta)$ son intensité avant l'absorption, et I son intensité après l'absorption :

$$I = I(\theta) \text{ EXP}(-K \times L \times C) \quad (\text{LOI DE BEER})$$

K : coefficient d'extinction moléculaire.

L : longueur du trajet optique dans le milieu absorbant(cm).

C : concentration en substance absorbante (moles/litres).

De cette relation, on définit :

-la transmission $T = I / I(\theta)$

-la densité optique $D = \text{LOG}_{10}(1/T) = e \times L \times C$

avec : $e = K / 2.3$

Un spectre d'absorption est le tracé de T ou D en fonction de la longueur d'onde de la lumière incidente , il s'obtient de nos jours à l'aide de spectrophotomètres très automatisés.

On a une bande d'absorption quand la transmission passe par un minimum ou si D passe par un maximum , elle se caractérise par une longueur d'onde (λ_{max}) et $e(\lambda_{\text{max}})$.

Les domaines de longueur d'ondes où on effectue les mesures sont :

- ULTRA VIOLET longueur d'onde 200 à 400 nm.
- VISIBLE - - - - - 400 à 700 nm.
- INFRA ROUGE - - - - - 2 à 15 microns

l'absorption est régie par des lois quantiques telles que :

$$E - E(\theta) = h \cdot \nu$$

E : énergie a l'état excité.

E(θ) : énergie a l'état fondamental.

h : constante de planck.

ν : fréquence d'émission (cm⁻¹).

Les hydrocarbures saturés exigent de l'énergie , c'est pourquoi ils absorbent dans l'U.V lointain (faibles longueurs d'ondes) , et inversement pour les insaturés : éthylène 193 nm ; butadiène 217 nm; benzène 260 à 270 nm.

Si l'observation des spectres d'un grand nombres de molécules ayant une caractéristique commune (exp : liaison C=O) a permis de mettre en évidence la présence constante d'une bande d'absorption à une position déterminée à l'échelle des longueurs d'ondes, inversement ,en observant cette bande dans le spectre d'un composé inconnu, on est fondé a penser qu'il possède aussi cette caractéristique.

II - 4 - 1 - SPECTROSCOPIE ULTRA-VIOLETTE (UV) : [3]

A - PARTIE THEORIQUE :

Utilisées pour les niveaux d'énergie très distants (E-E(θ)=400 kj/mole) les bandes d'absorption observées en U.V correspondent à la présence dans la molécule de groupements non saturés.

Exemples :

C=C.....180 nm
C=O.....280 nm

Ces spectres sont profondément modifiés par certaines particularités de structure , comme la conjugaison en liaison multiple.

Exemple :

Le benzène possède dans le domaine spectral de 240 à 260 nm ,une bande caractéristique présentant plusieurs pics,l'introduction de groupes ou de substances dépourvus de liaisons multiples et de paires électroniques libres ne modifie en rien la nature du spectre .

Mais dés que le noyau benzénique entre en conjugaison avec des liaisons multiples ou des paires d'électrons libres d'un substituant, la nature du spectre est profondément modifiée.

Les spectres U.V. traduisent donc le mieux la structure des systèmes a

électrons mobiles , particulièrement des composés aromatiques.

B - RESULTATS EXPERIMENTAUX :

L'analyse par les spectres U.V, a été faite au niveau du CERHYD, et cela pour nos dix fractions pétrolières en utilisant l'appareil suivant : " PERKIN-ELMER LAMBDA 3 SPECTROPHOTOMETER " (voir les spectres en annexe 1).

Il est à remarquer que pour chaque fraction , il faut procéder à plusieurs dilutions dans le solvant (hexane), et ce pour deux raisons :

- Eviter que les spectres soient en butée (dilution maximale).
- Mise en évidence des longueurs d'ondes d'absorption (dilution moyenne).

L'absorption pour nos dix (10) échantillons se fait entre 190 et 320 nano-mètres.

Ce qui explique que notre pétrole est à tendance paraffinique.

II- 4 - 2 - SPECTROSCOPIE INFRA ROUGE (IR) : [3]

A- PARTIE THEORIQUE :

Utilisée pour de plus faibles énergies de quantum que l'UV , donc de plus grandes longueurs d'ondes ($E - E(\theta) = 4 \text{ à } 40 \text{ KJ} / \text{MOLE}$).

EXEMPLES:

C-H	2850 à 2960 (cm ⁻¹).
O-H (alcools).....	3590 à 3650 (cm ⁻¹).
C=C (non conjugué.....)	1620 à 1680 (cm ⁻¹).
C=O (aldéhyde non conjugué..)	1720 à 1740 (cm ⁻¹).

Les spectres IR sont complexes et présentent beaucoup de bandes d'absorption , mais cette complexité , qui est un reflet de tous les détails de structure moléculaire, constitue l'intérêt des spectres IR : convenablement interprétés, ils fournissent sur les molécules étudiées des renseignements qui peuvent être très précis. Et d'autres part, sont " individuels " , en ce sens que seules deux molécules parfaitement identiques peuvent avoir exactement le même spectre .

En conséquence , l'identité complète du spectre d'un composé inconnu avec celui d'une substance connue constitue un moyen valable d'identification du composé .

B - RESULTATS EXPERIMENTAUX :

L'analyse par INFRA-ROUGE a été faite au département raffinage du CERHYD par l'appareil " SP3 SPECTROPHOTOMETER " (voir les spectres en annexe 2).

II - 5 - METHODES PHYSIQUES D'ANALYSE :

II - 5 - 1 -LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE (CPG) : [4]

La chromatographie en phase gazeuse est une méthode physique d'analyse de séparation en vue d'une analyse qualitative et quantitative , des constituants d'un mélange, ces constituants migrants différentiellement à travers la colonne , grâce à des affinités préférentielles vis à vis de deux phases, l'une dite stationnaire formée d'un adsorbant finement divisé (chromatographie d'adsorption) ou d'un support inerte recouvert d'un liquide peu volatil (chromatographie de partage), l'autre dite mobile constituée du mélange à séparer entraîné par un gaz inerte à la séparation dit en CPG gaz vecteur, tel que l'hydrogène, l'azote, l'hélium.

En CPG, on distingue deux types de colonne (capillaire, analytique) :

- Colonnes capillaires (10 à 100 m).
- Colonnes analytiques (1 à 6 m).

Les colonnes analytiques sont remplies d'un matériau qui constitue la phase fixe ou stationnaire qui peut être soit un solide adsorbant ou encore un support inerte recouvert d'un liquide peu volatil .

Pour les colonnes capillaires, la phase stationnaire est imprégnée aux parois de la colonne, ce type de colonne présente des avantages. Comme la phase stationnaire est chimiquement liée aux parois de la colonne donc ne peut pas être entraînée par le gaz vecteur , il nous sera donc possible de laver une colonne contaminée , de même sera possible d'utiliser de plus grandes quantités injectés, et de choisir des températures opératoires élevées.

Le temps mis par les constituants pour parcourir la colonne est dit temps de rétention , qui dépend respectivement, selon que la colonne soit apolaire ou polaire, de la température d'ébullition toute seule ou de la température d'ébullition associée à la polarité, le temps de rétention dans le deuxième cas étant plus grand . Par la suite , les constituants vont sortir de la colonne à des instants différents et par ce fait seront séparés , de sorte qu'un détecteur approprié (catharomètre , à ionisation de flamme , à décharge d'argon) placé à la sortie de la colonne, nous transmettra leur courbes d'éllution .

Cette méthode présente l'avantage d'être rapide et souple, cependant, elle est limitée quand il s'agit de substances sensibles à la température , peu volatiles , et les substances ionisées qui sont généralement peu volatiles, c'est pourquoi la méthode est souvent

couplée à la spectrométrie de masse (GC / MS).

II - 5 - 4 - SPECTROSCOPIE DE MASSE , COUPLAGE AVEC LA CPG (GC-MS) : [4]

A - PARTIE THEORIQUE :

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

La spectroscopie de masse consiste à bombarder une molécule à l'état gazeux par un faisceau d'électrons , pour avoir une série de fragments sous formes d'ions positifs enregistrables, caractéristiques de la molécule. Soumis à un champs magnétique, ces ions sont séparés selon le rapport de leur masse sur leur charge: m/e .

Cette technique est particulièrement intéressante dans le cas des hydrocarbures lourds dont la masse moléculaire varie entre 200 à 700.

Cependant pour l'analyse des fractions pétrolières , elle devient délicate, au delà de 150 à 200°C, la complication devient trop grande et on doit se résigner à obtenir les résultats par famille et par nombre de carbones .

La spectrométrie de masse n'est donc pas une méthode de séparation, cependant , c'est une excellente méthode d'identification . Or la chromatographie en phase gazeuse constitue pour de nombreux composés une méthode extrêmement puissante de séparation , par contre présente des difficultés pour les identifications .

Une solution élégante a été proposée en 1966 qui consiste a associer directement un spectromètre de masse à un chromatographe en phase gazeuse qui constitue l'instrument de séparation . Le spectromètre de masse ainsi branché en série à la sortie du capillaire constitue un outil analytique très performant notamment par l'utilisation des spectres étalons mémorisés , l'appareil procédant lui-même à l'identification .

B - RESULTATS EXPERIMENTAUX :

Sur les dix fractions analysées , on a pu réaliser que l'étude de cinq échantillons par GC/MS et ce , en raison de l'incapacité de la colonne a séparer les constituants des fractions dont la température d'ébullition est supérieur a 200°C.

Les spectres G.C/M.S. et C.P.G. , ainsi que les caractéristiques des appareils sont donnés en annexe 3.

II - 5 - 3 - LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE LIQUIDE (HPLC) : [4]

Bien que très ancienne , cette technique sur colonne a été très peu utilisée jusqu'à ces dernières années. Pour la séparation , elle utilise comme phase mobile un liquide (solvant) . Depuis la réalisation de colonnes très efficaces utilisant de hautes pressions pour entraîner le solvant sous grande vitesse à travers la colonne , on a parlé alors de chromatographie à haute performance ou la (HPLC).

Pour la détection des hydrocarbures, on utilise les détecteurs suivants : réfractomètre différentiel (emploi universel) et détecteur UVvisible (pour la détection des composés ayant une ou plusieurs doubles liaisons).

le phénomène de séparation dans cette technique peut être représenté par les quatre mécanismes suivants :

- adsorption des solutés sur une phase stationnaire absorbante : on parle de chromatographie d'adsorption liquide-solide.
- dissolution de solutés dans une phase stationnaire liquide , c'est la chromatographie de partage liquide-liquide.
- fixation des solutés sur des sites ioniques de la phase stationnaire, c'est la chromatographie d'échanges d'ions.
- filtration de solutés selon leur grosseur sur une phase stationnaire, c'est la chromatographie par perméation de gel.

Cette chromatographie n'est limitée , ni par la volatilité de l'échantillon , ni par sa stabilité.

De ce fait , la CPG et la HPLC ne sont pas concurrentes , mais complémentaires.

Dans les années 80 , on a assisté à la mise au point de techniques de couplage de l' HPLC avec la spectrométrie de masse.

II-5-4- LA SPECTROSCOPIE DE RESONNANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE (RMN) : [4]

Tous les noyaux possèdent une charge et une masse . Ceux qui possèdent soit un nombre de masse impair ou un nombre atomique impair, possèdent également un spin. Tout noyau possédant un spin peut être étudié par RMN , qui est la méthode de spectroscopie qui absorbe les transitions des molécules entre des niveaux d'énergie dont la séparation dépend du champ magnétique auquel est soumis l' échantillon .

Cette technique s'est développée d'une manière extrêmement rapide depuis que la transformée de Fourier est utilisée , qui permet l'enregistrement des spectres du (C13) en abondance naturelle .

Depuis quelques années, l'application de cette méthode s'est élargie au

domaine des hydrocarbures pour l'analyse des bruts et des produits pétroliers.

l'enregistrement du spectre (C13) d'un brut permet d'obtenir très rapidement le rapport aliphatique sur aromatique de ce brut et présente l'avantage de distinguer entre les atomes de carbone dans les ramifications saturées des aromatiques.

III - EVALUATIONS DES PROPRIETES :

II - 1 - PROPRIETES CLASSIQUES :

III - 1 - 1 - MASSE MOLAIRE :

A - PARTIE THEORIQUE :

La masse molaire d'une substance est définie comme étant la masse d'une mole de molécules de cette substance.

Expérimentalement, on peut la calculer, soit par cryoscopie, soit par ébullioscopie, basées toutes les deux sur la loi de RAOULT, en utilisant comme solvant le benzène, le toluène ...etc. Cependant ces méthodes demandent un certain temps, c'est pourquoi certains auteurs ont essayé de mettre en oeuvre des équations empiriques ou d'établir des graphes (abaques), pour en déduire la masse molaire recherchée.

Les corps purs :

connaissant la formule brute la masse molaire peut se faire par un simple calcul. Il existe aussi des nomogrammes reliant cette grandeur à d'autres telles que la densité, indice de réfraction etc...

La variation de cette propriété en fonction de la température est traduite par la figure 6.

Les mélanges de corps purs :

La masse molaire est une propriété additive, donc connaissant simplement les compositions qualitatives et quantitatives, on peut calculer la masse d'un mélange de corps purs en sommant comme suit :

$$M = \sum_{i=1}^n X_i M_i$$

X_i : la fraction molaire d'un constituant i .

M_i : masse molaire d'un constituant i .

Les fractions pétrolières :

La masse molaire moyenne d'une fraction pétrolière est accessible par l'une des méthodes suivantes :

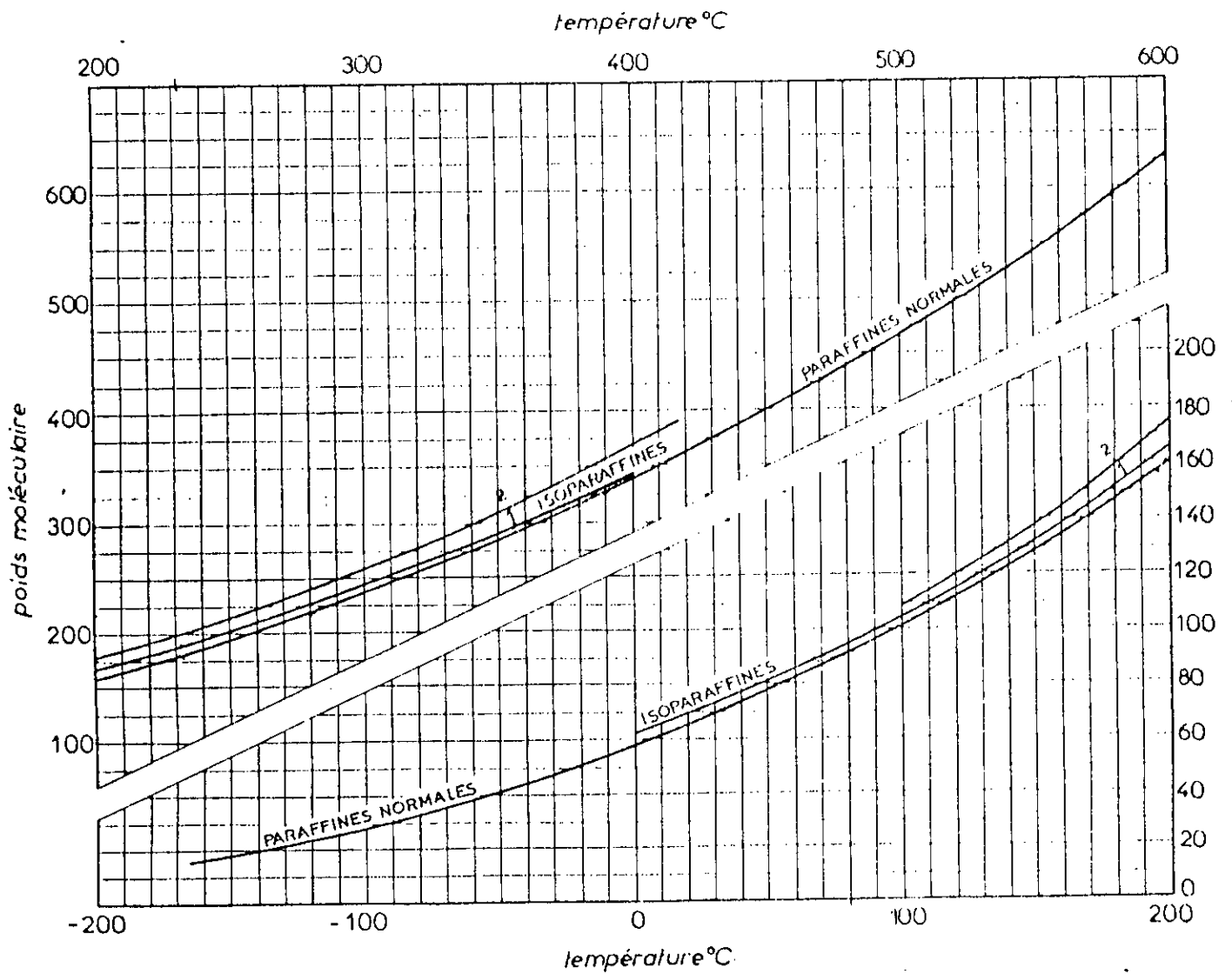


Figure. 6. Masse moléculaire des Hydrocarbures

Paraffiniques

* à partir du diagramme KUOP : [6]

Ce diagramme donne la masse molaire des fractions pétrolières connaissant la densité et la température d'ébullition (fig 7).

* Formule de ROBERT : [6]

La formule fait intervenir le point d'aniline PA :

$$M = 1705.45 n + 792.43 d + 4.55 PA - 3287$$

* Formule de HERSH : [6]

$$\log(M) = 0.001978 \text{ Teb} + 1.9394 + \log(2.15-n)$$

* Formule de HUANG : [6]

$$M = 7.7776 \cdot 10^{-6} \text{ Teb}^{2.1197} \text{ I}^{-2.089} d$$

I : facteur de caractérisation de la fraction pétrolières.

* Formule de RIAZI DAUBERT : [10]

$$M = a \exp(b \text{ Teb} + C \text{ SpGr} + D \text{ Teb SpGr}) \text{ Teb}^e \text{ SpGr}^f$$

$$a = 581.96 \quad b = 5.43076 \cdot 10^{-4} \quad c = -9.53384$$

$$D = 1.11056 \cdot 10^{-3} \quad e = 0.97476 \quad f = 6.51274$$

Teb : température d'ébullition en °R.

SpGr: densité à 60°F.

* Formule Voinov : [13]

$$M = 60 + 0.3 \text{ Teb} + 0.001 \text{ Teb}^2$$

Teb : température d'ébullition en °C.

* Formule de LEE-KESLER : [14]

$$M = -12272.6 + 9486.4 \text{ SpGr} + (4.6523 - 3.3287 \text{ SpGr}) \text{ Teb} + (1 - d \cdot \text{SpGr} - 0.02058 \text{ SpGr}^2) (1.3437 - (720.79 / \text{Teb})) 10^7 / \text{Teb} + (1 - 0.80882 \text{ SpGr} + 0.002226 \text{ SpGr}^2) (1.8828 - (181.98 / \text{Teb})) (10^{12} / \text{Teb}^2)$$

Teb : température d'ébullition en °R

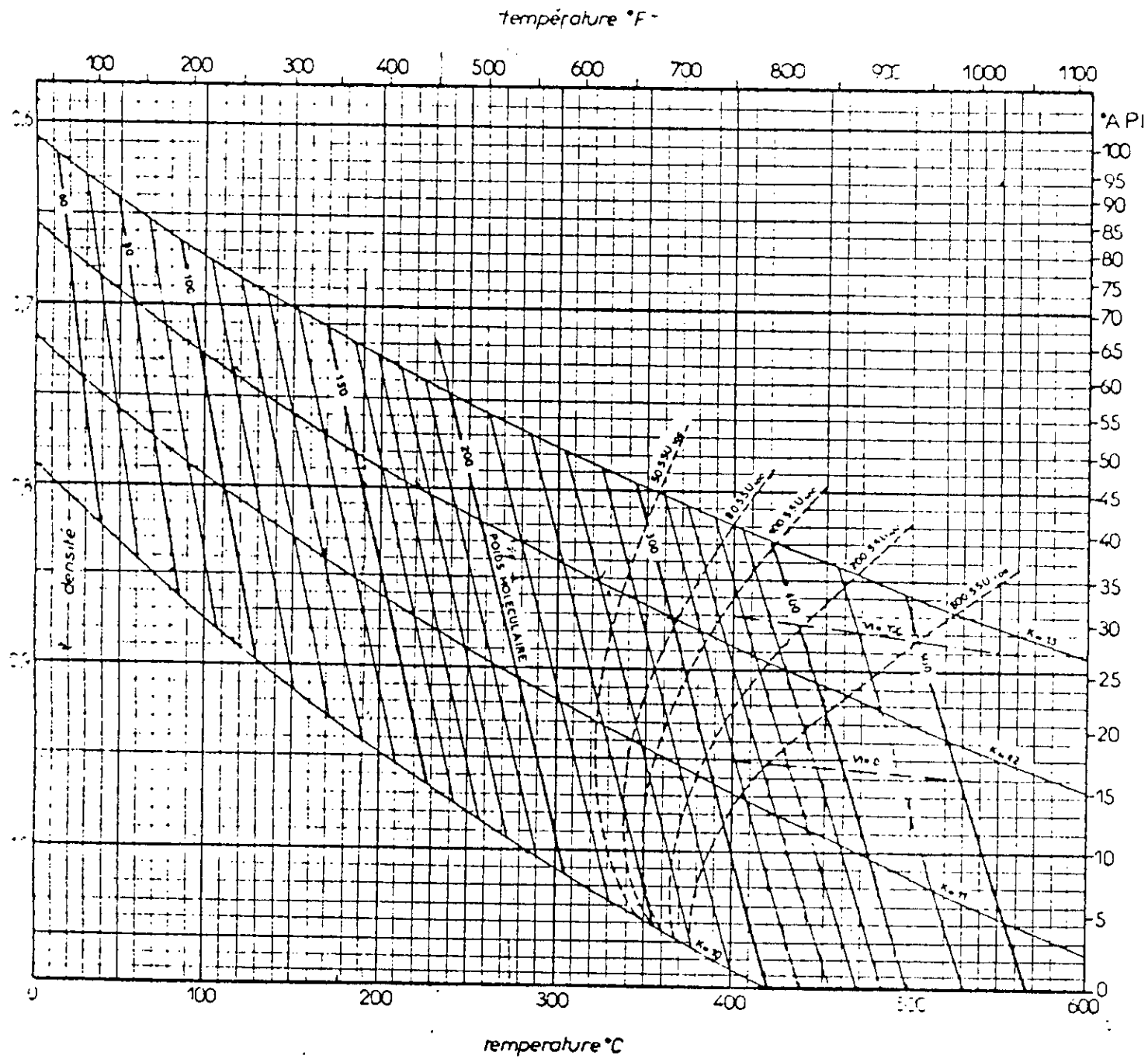


Figure 7. Courbes iso Pro Prieres et diagramme du KUOP

* WINN (1957) améliorée par SIM et DAUBERT (1980) : [15]

$$M = 5.805 \cdot 10^{-5} (\text{Teb}^{2.3776} / \text{SpGr}^{0.9371})$$

Teb: température d'ébullition en °K

* Formule de GRAY et WILSON (1983) : [16]

$$\ln(M) = -8.7409 + 2.2022 \ln(\text{Teb}) - 0.9800 \ln(\text{SpGr})$$

Teb: température d'ébullition en °K

* Equation d'état de PENN corrigée (1978): [17]

$$M = 1.435 \cdot 10^{-5} (\text{BR}^{2.3776} / \text{SpGr}^{0.9371})$$

BR : point d'ébullition en °R

* Formule de KATZ (1943) et NOKAY (1959) : [18]

$$M = (\text{Par} - 570) / 2.3$$

$$\text{LOG}_{10}(\text{Par}) = -4.20895 + 2.299319 \text{ LOG}_{10}(\text{BR} / \text{SpGr}^{0.5878})$$

BR : point d'ébullition en °R

* Formule du projet ASPEN (1979) : [19]

$$M = -48.16 + 0.1366 \text{ Teb} + 0.6705 \cdot 10^{-3} \text{ Teb}^2 + 0.4827 \cdot 10^{-2} \text{ API Teb} \\ - 0.4906 \cdot 10^{-6} \text{ Teb}^3 - 0.7548 \cdot 10^{-5} \text{ API Teb}^2 - 0.4252 \cdot 10^{-4} \text{ API}^2 \text{ Teb} \\ + 0.8078 \cdot 10^{-7} \text{ API}^2 \text{ Teb}^2 - 0.1315 \cdot 10^{-10} \text{ API}^2 \text{ Teb}^3.$$

Teb : température d'ébullition en °K

* corrélation de GAOUER CHITOUR : [11]

$$M = [(0.18434 \ln(\text{Tmav}) - 0.5004) / (C \ln(\text{Tmav}) - D)] \text{ MP}$$

$$C = 0.9324 - 0.0624 \text{ KUOP}$$

$$D = 4.188 - 0.308 \text{ KUOP}$$

MP : masse molaire de la paraffine ayant la même température d'ébullition que la fraction pétrolière .

La masse molaire est aussi accessible connaissant la composition par CPG ou autre en utilisant l'additivité de la propriété , en sommant comme suit :

$$M = X_P M_P + X_N M_N + X_A M_A$$

Autre méthode d'obtention de la masse molaire de fractions pétrolières, c'est l'utilisation de nomogrammes reliant plusieurs propriétés.

B - RESULTATS EXPERIMENTAUX ET CALCULS :

Pour les cinq premières fractions étudiées par CPG, on a mené notre étude sur la propriété masse molaire comme suit : on prenait pour référence la masse molaire obtenue par CPG " PROPRIETE ADDITIVE ", et on la comparait à une série de corrélations afin d'en tirer la meilleur, qui sera utilisée comme référence pour les cinq dernières fractions non étudiées par CPG.

MASSE MOLAIRE DES FRACTIONS PETROLIERES PAR DIFFERENTES METHODES

FP	CPG	HUANG	% err	RIAZI-1	% err	HERSH	% err
13	100.53	101.69	1.16	99.55	0.98	100.82	0.28
19	113.11	115.13	1.78	112.36	0.66	111.75	1.20
22	122.93	121.00	1.56	119.28	2.97	116.81	4.98
28	131.15	134.82	2.79	133.75	1.98	128.93	1.69
32	142.52	144.25	1.21	144.08	1.10	137.75	3.34

RIAZI-2	% err	GAOUER-CHITOUR	% err	API	% err	DIAGRAMME MAXWELL	% err
101.5	1.00	98.1	2.40	114.4	13.79	101.8	1.26
115.1	1.72	110.6	2.22	126.3	11.66	115.6	2.18
120.4	2.03	117.5	4.40	131.9	7.34	120.8	1.74
133.8	2.05	131.5	0.25	144.9	10.51	134.5	2.51
143.4	0.64	141.4	0.77	154.4	8.33	144.2	1.16

VOINOV	% err	ABAQUE KUOP	% err
99.0	1.52	100.0	0.52
111.5	1.43	112.8	0.23
118.2	3.88	123.3	0.32
132.4	0.92	132.5	1.03
142.4	0.03	143.1	0.39

FP	ABAQUE KUOP	HUANG	% err	RIAZI-1	% err	RIAZI-2	% err	GAOUER CHITOUR	% err
37	156.6	157.5	0.53	157.8	0.75	155.9	0.46	154.6	1.29
43	181.6	177.8	2.11	180.9	0.41	175.6	3.36	176.4	2.91
52	259.2	244.8	5.56	264.5	2.03	241.6	6.78	254.4	1.88
54	275.0	261.9	4.75	287.0	4.35	257.7	6.28	274.7	0.20
57	309.7	286.7	7.44	323.3	4.37	282.0	8.96	306.5	1.05

API	% err	HERSH	% err	DIAGRAMME DE MAXWELL	% err	VOINOV	% err
167.1	6.64	150.0	4.23	156.9	0.17	155.8	0.52
188.2	3.62	170.6	6.10	177.1	2.53	178.1	1.94
267.5	3.17	249.9	3.60	253.9	2.05	253.7	2.13
289.1	5.11	272.5	0.91	274.9	0.02	272.7	0.82
320.0	4.61	309.1	0.20	308.1	0.52	302.7	2.26

C - CONCLUSION :

On remarque un grand rapprochement entre les résultats des corrélations.

De ce fait , le choix a été porté sur l'abaque KUOP autant pour sa précision que pour son accessibilité.

En ce qui concerne notre logiciel, on conseille d'opter dans le domaine de température $t < 230^{\circ}\text{C}$ pour la corrélation de Riazi-1, et pour Hersh pour $t > 230^{\circ}\text{C}$.

III - 1 - 2 - LA VISCOSITE :

A - PARTIE THEORIQUE :

Cette mesure fait l'objet des normes :

- AFNOR NF T 60-100.
- ASTM D 445 viscosité cinématique.
- D 88 saybolt test.
- D 666 D 446 tables de conversion.

Les Anglais utilisent le viscosimètre REDWOOD, les Allemands utilisent l'ENGLER.

La viscosité est une grandeur physique qui mesure la résistance à l'écoulement d'un fluide.

- La viscosité dynamique : appelée encore viscosité absolue traduit les interactions moléculaires au sein du fluide en mouvement et s'exprime dans le système international en Pa.s, poise ou centipoises.
- La viscosité cinématique : utilisée dans le cas des liquides , est définie comme étant le rapport de la viscosité dynamique à la masse volumique . Elle s'exprime en (m^2/s).

Les corps purs :

Parmi les équations empiriques de calcul proposées , on cite :

* Corrélation d'ANDRADE : [20]

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

T est en K A , B , C sont des constantes.

la viscosité absolue des hydrocarbures purs peut être donnée également par les nomogrammes.

L'abaque (fig 8) donne la viscosité cinématique des paraffines ainsi que celle des aromatiques en fonction du nombre d'atomes de carbone.

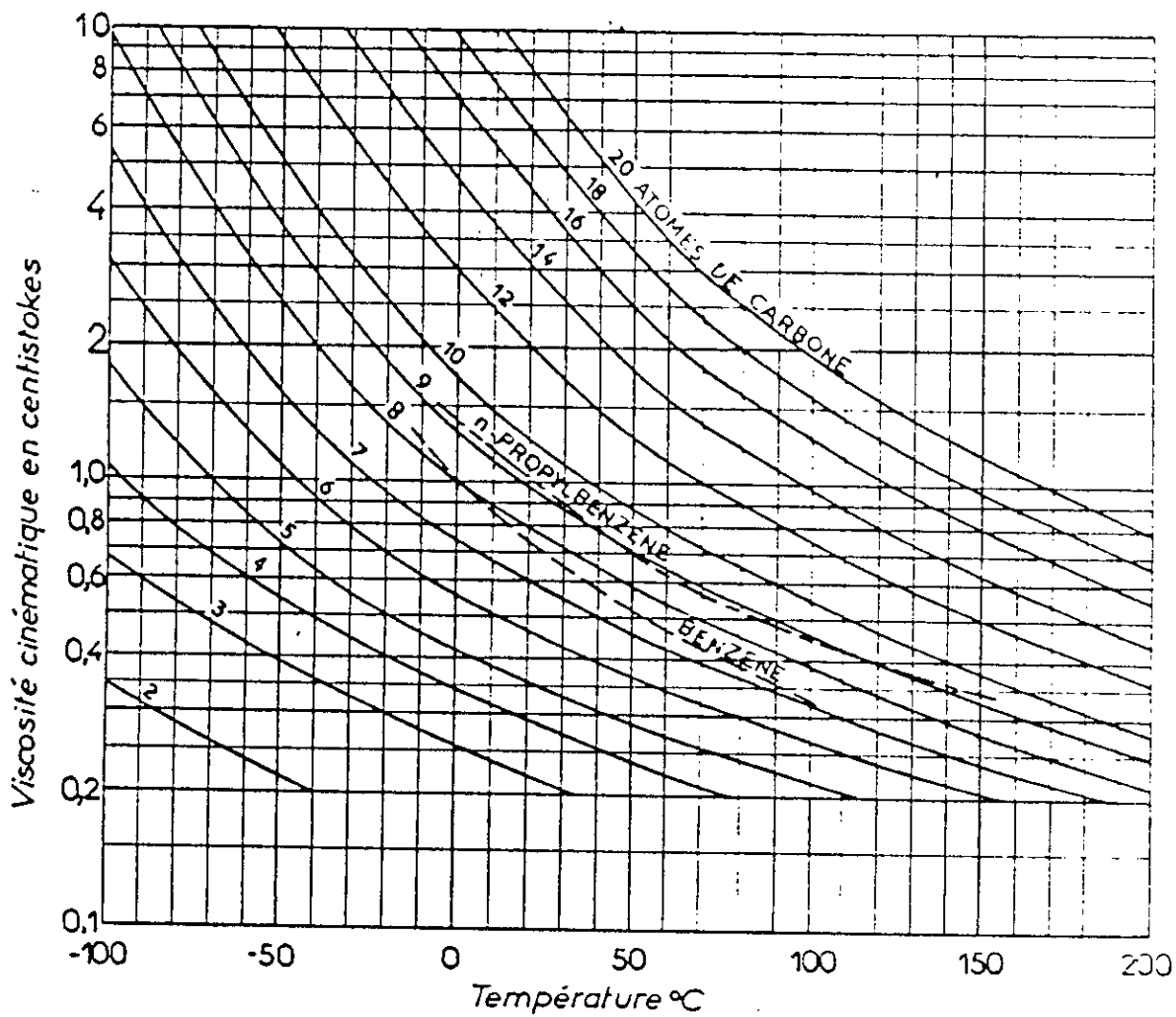


Figure 8. Viscosité cinématique des Hydrocarbures Liquides

Les mélanges de corps purs:

Différentes méthodes ont été proposées pour calculer la viscosité d'un mélange :

* Equation d'ARRHENIUS : [20]

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

x_i est la fraction molaire du constituant i .

* Equation de KENDALL et MONROE : [20]

$$\mu = \left(\sum x_i \mu_i^{(1/3)} \right)^3$$

Les fractions pétrolières :

Plusieurs auteurs ont proposé des méthodes permettant de donner la viscosité.

HOUGEN et WATSON proposent un diagramme reliant, viscosité cinématique à 50 °C, densité, T_{mav} et KUOP. Notons que cette corrélation est approximative et ne saurait remplacer le résultat d'une mesure de viscosité (fig 9).

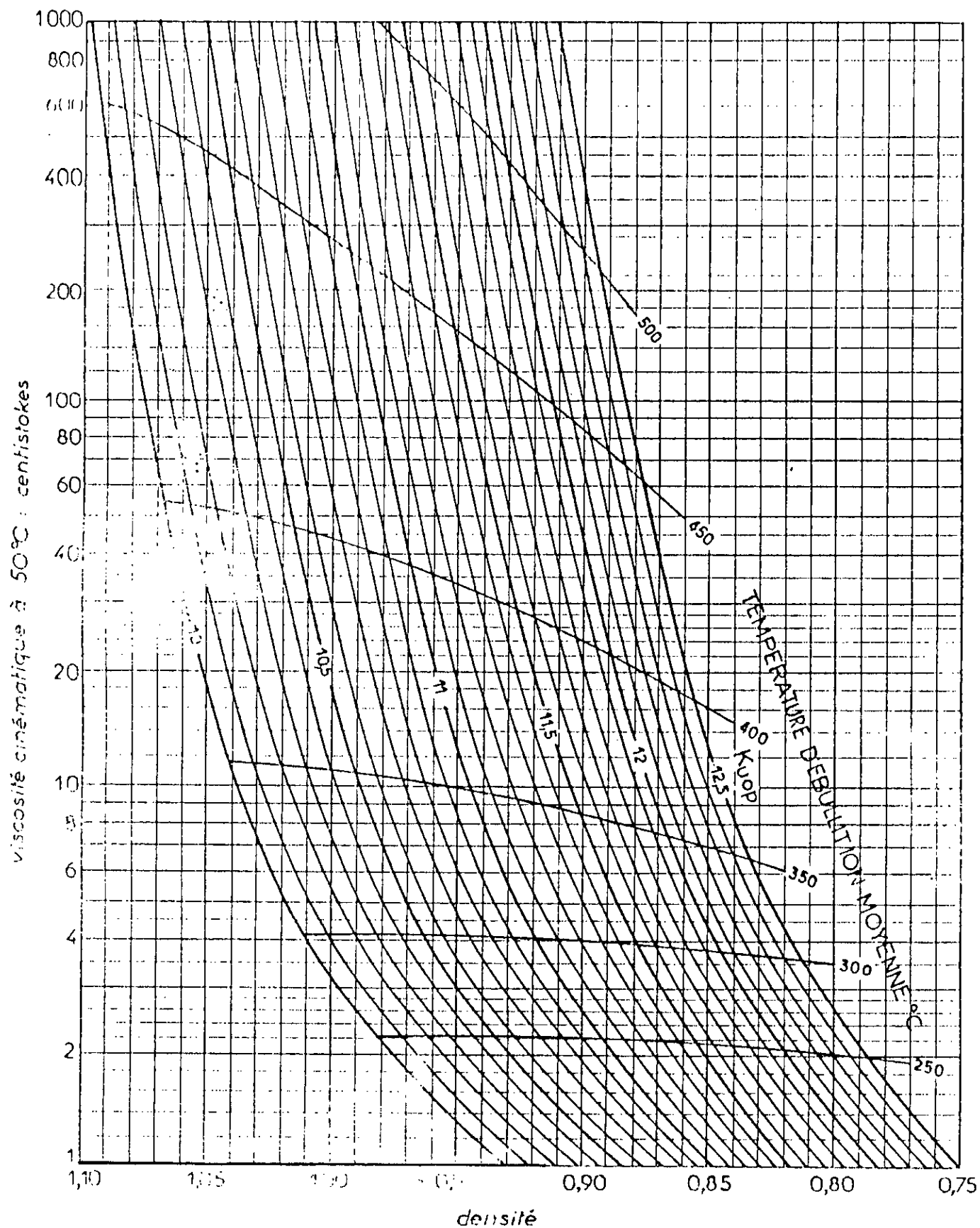
En supposant l'additivité de la viscosité des fractions pétrolières, on pourrait approcher la viscosité d'une fraction en utilisant la relation suivante :

$$\mu = \mu_p + \mu_n + \mu_a$$

Il existe aussi un algorithme établi par Chorng.H.Twu. [21]

B - 1 - RESULTATS EXPERIMENTAUX ET CALCULS A 20 °C :

Dans le cadre de l'étude de cette propriété, seule six fractions sur dix ont été mesurées à 20 °C et ce pour manque de volume des quatre fractions restantes. Une seule corrélation donne des résultats acceptables pour cette propriété. Les cinq résultats de la CPG ont été exploitées pour les premières fractions comme référence.



Figure, 9. Viscosité cinématique à 50°C des fractions pétrolières

**VISCOSITE DES FRACTIONS PETROLIERES PAR DIFFERENTES METHODES
A 20 °C EN CENTISTOCKES**

FP	PAR CPG(cst)	AMIN ET MADDOX	% err
13	0.62	0.565	8.87
19	0.66	0.689	4.39
22	0.71	0.779	9.71
28	0.81	0.974	20.24
32	1.031	1.133	9.89

FP	AMIN ET MADDOX	EXPERIENCE	% err
28	0.97	1.56	60.16
37	1.38	1.83	32.43
43	1.91	2.07	8.41
52	5.34	5.47	2.45
54	6.74	7.39	9.60
57	9.40	11.31	20.36

B - 2 - CONCLUSION :

Pour cette propriété, on voit que l'on ne peut choisir aucune des deux méthodes (Amin et Maddox et expérience) et ce, pour leurs grand écart vis-à-vis de la C.P.G.

C - 1 - RESULTATS EXPERIMENTAUX ET CALCULS A 50 °C :

**VISCOSITE DES FRACTIONS PETROLIERES PAR DIFFERENTES METHODES
A 50 °C EN CENTISTOCKES**

FP	PAR CPG (cst)	AMIN ET MADDOX	% err
13	0.51	0.433	15.09
19	0.54	0.516	4.44
22	0.58	0.575	0.86
28	0.616	0.701	13.80
32	0.821	0.801	2.43

FP	AMIN ET MADDOX
37	0.95
43	1.26
52	3.04
54	3.69
57	4.82

C - 2 - CONCLUSION :

On constate que l'erreur moyenne est acceptable , vu que l'écart entre les viscosités n'excède pas les 0.1 cst.

III - 1 - 3 - LA TENSION DE VAPEUR (TV) :

PARTIE THEORIQUE :

Cet essai fait l'objet des normes :

AFNOR NF M 07-007 pour les produits légers.

ASTM D 323 pour mesurer la tension de vapeur reid (TVR) des essences
(fig 10).

ASTM D 1267 pour mesurer la TV des gaz liquéfiés.

La tension de vapeur est la pression au dessus d'un liquide en

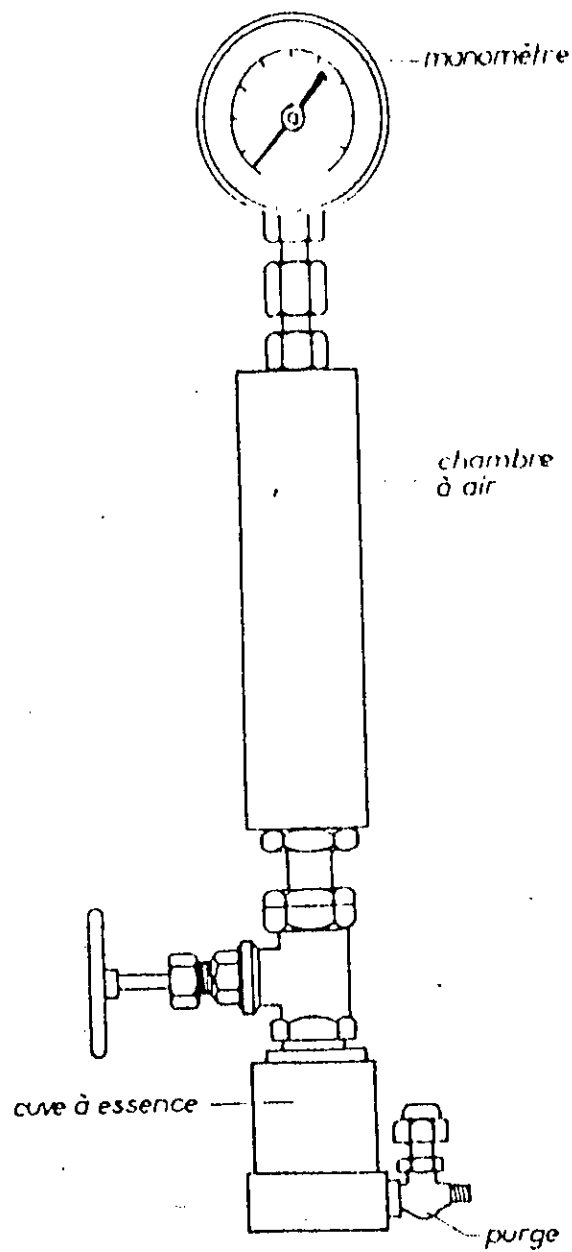


figure. 10. Bombe de mesure de La Tension
De Va Peur

équilibre thermodynamique avec sa vapeur.

Les corps purs :

La relation thermodynamique qui relie la tension de vapeur et la température est donnée par l'équation de CLAUSIUS CLAPEYRON : [22]

$$\frac{dP}{dT} = \frac{DH_v}{T (V_g - V_l)}$$

- DH_v : la chaleur de vaporisation du corps.
- V_g : le volume du gaz.
- V_l : le volume du liquide.

les équations empiriques proposées pour estimer la tension de vapeur des corps purs sont de deux types : celles qui sont basées sur l'intégration de l'équation de CLAUSIUS CLAPEYRON et celles basées sur la loi des états correspondants.

* Equations basées sur l'intégration de l'équation de CLAUSIUS CLAPEYRON:

1-Equation d'ANTOINE : [22]

$$\ln (P) = A - \frac{B}{T + C}$$

P : tension de vapeur en mm Hg

T : température en °C

A, B, C : coefficients d'ANTOINE caractéristique de chaque composé.

2-Equation de REIDEL: [22]

$$\ln P = A + (B/T) + C \ln T + D T^6$$

A, B, C, D constantes tabulées et caractéristiques du composé.

* Equations basées sur la loi des états correspondants :

1- à partir de l'équation de Clapeyron modifiée : [7]

En intégrant l'équation de Clapeyron entre la température d'ébullition et la température critique, on obtient :

$$\ln (P) = h (1 - 1/Tr)$$

avec $h = Tr_b \ln (P) / (1 - Tr_b)$.

2- Equation de pitzer : [7]

$$\ln (P) = f_0(\text{Tr}) + w f_1(\text{Tr})$$

$f_0(\text{Tr})$ et $f_1(\text{Tr})$ sont deux fonctions de la température réduite et w le facteur acentrique.

* Autres équations :

D'autres méthodes permettent de calculer la tension de vapeur des corps purs :

1- à partir de la "COX CHART" : [6]

C'est l'abaque donnant la tension de vapeur à température voulue connaissant la température d'ébullition. (fig 11)

Les mélanges de corps purs :

La tension de vapeur est une propriété additive donc on peut écrire :

$$P = \sum_{I=1}^n X_i P_i$$

P_i : est la tension de vapeur d'un constituant I et X_i sa fraction molaire.

P : la tension de vapeur vraie du mélange.

Les fractions pétrolières :

Les méthodes disponibles pour le calcul de la tension de vapeur vraie et la TVR sont :

- * à partir de l'abaque du "COX CHART" en substituant à la T_{eb} la T_{mav} .
- * on dispose d'un abaque pour calculer la TVR des fractions pétrolières à partir des points de distillation ASTM 5 % ET 20 % .
- * on dispose pour les coupes essences, d'un abaque reliant la TVR a la tension de vapeur vraie en fonction des pentes des courbes ASTM (15 - 5 %)

Sans oublier le travail fait au niveau du département de génie chimique dans le cadre du projet de fin d'étude (1993) par Zair.

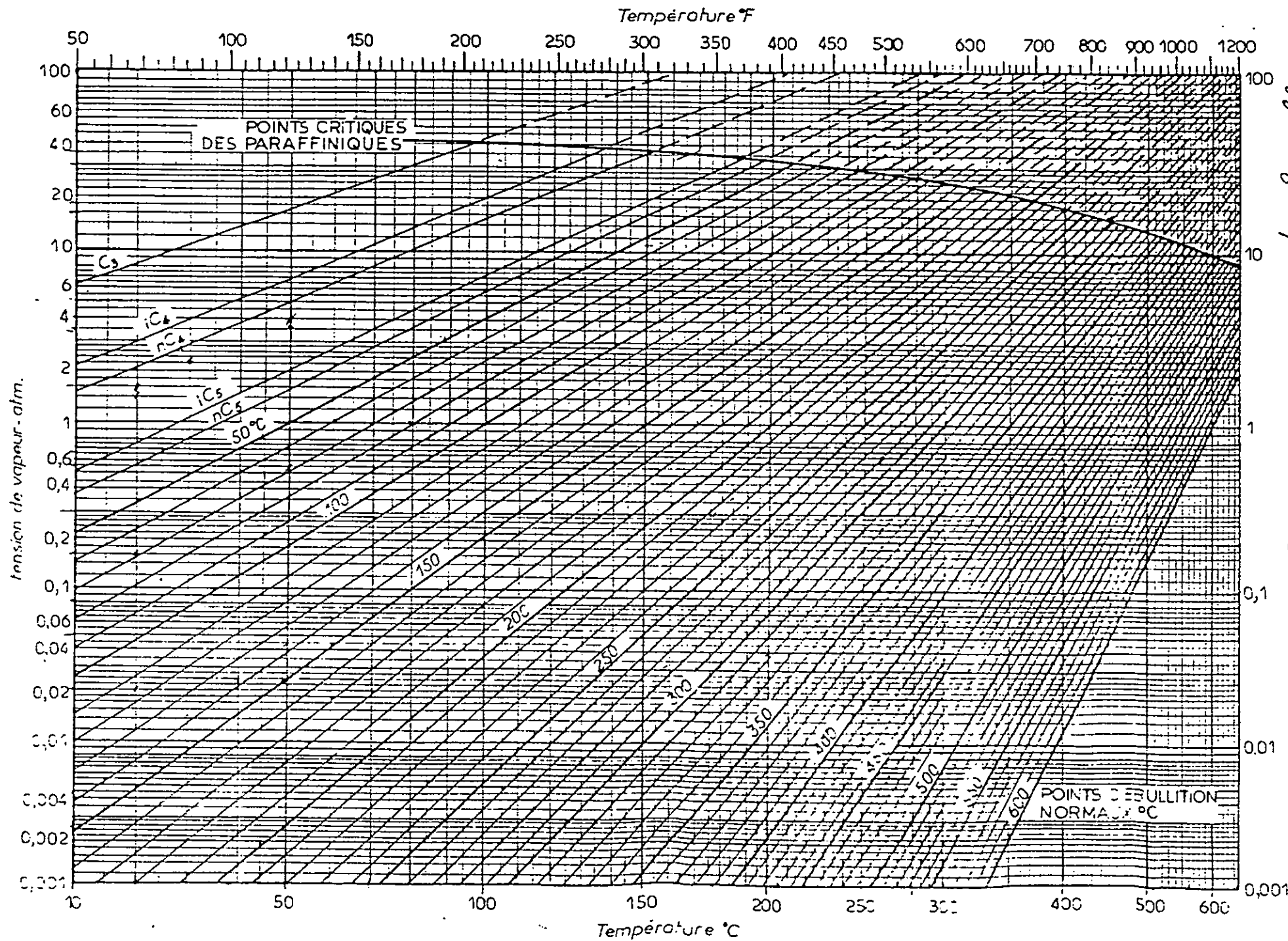


Figure. 11. Courbe de Tension de Vapeur des Paraffines

(Lox CHART)

III - 1 - 4 - LA TENSION SUPERFICIELLE :

A - PARTIE THEORIQUE :

Les particularités des conditions d'existence des molécules de la couche superficielle expliquent le fait qu'il soit nécessaire de fournir du travail pour augmenter la surface d'un corps. La grandeur de ce travail rapportée à 1 cm^2 de surface est appelée tension superficielle.

Les tensions superficielles sont désignées par la lettre σ ; elles sont exprimées en dyne/cm ou en erg/cm^2 .

Ainsi, la tension superficielle peut être considérée comme une force par unité de longueur ou comme une énergie par unité de surface.

Les tensions superficielles des liquides influencent beaucoup de leurs autres propriétés. Il en résulte plusieurs méthodes de mesure de la tension superficielle : la détermination de la hauteur de la colonne du liquide dans un tube capillaire, la mesure du poids des gouttes du liquide lors de l'écoulement de celui-ci hors d'un tube capillaire vertical (stalagmomètre), l'arrachement d'un anneau etc...

Les corps purs :

* Corrélation de Macleod et Sudgen : [22]

Macleod a établi en 1923, une relation entre la tension superficielle et les masses volumiques du corps pur, pris dans sa phase liquide et sa phase vapeur :

$$TS^{1/4} = [P] [dl - dv]$$

TS : Tension superficielle en dyne/cm.

dl, dv: Masses volumiques du liquides et de la vapeur en g mol/cm^3 .

P : Parachor. Il est indépendant de la température mais dépend de la nature de la molécule.

Le tableau suivant donne la valeur du parachor pour différents groupements.

* Corrélation de Goldhammer et Gambill : [7]

Ces deux auteurs ont cherché à perfectionner la formule de Macleod-Sudgen et ont proposé la relation suivante :

$$TS = ([P] \cdot dlb)^4 \left(\frac{1 - Tr}{1 - Trb} \right)^{4n}$$

TS : Tension superficielle .
 P : Parachor .
 Tr : Température réduite (T/Tc).
 Trb : Température d'ébullition réduite (Teb /Tc).
 Teb : Température d'ébullition (en K).
 Tc : Température critique (en K).
 dlb : masse volumique du liquide à la température normale
 d'ébullition (g mol/cm).
 n : exposant variant entre 0.25 et 0.31 .

* Corrélation de Sanchez : [23]

C'est une des corrélations les plus récentes. Elle fait intervenir le coefficient de compressibilité isothermique K et la densité :

$$TS = (A_0 d / K)^{1/2}$$

A₀ : Constante indépendante de la température .
 d : densité.

$$A_0 = \epsilon \sigma^2 / Z.$$

ε et σ sont des constantes de force caractérisant l'attraction et la répulsion d'après Lennard-Jones.

Z : nombre d'électrons dans la molécule.

* Corrélation de Brock et Bird : [22]

Elle n'est valable que pour des liquides non polaires . Toutefois, c'est celle qui donne les meilleurs résultats pour les hydrocarbures purs qui nous intéressent :

$$TS = A B$$

avec $A = P_c^{2/3} T_c^{1/3}$

$$B = (0.133 ac - 0.281) (1 - Tr)^{11/9}$$

$$ac = 0.9076 \left(1 + \frac{T_{br} \ln(P_c)}{1 - T_{br}} \right)$$

P_c : Pression critique en atm.
 T_c : Température critique en K.
 T_r : Température réduite.
 T_{br} : Température d'ébullition réduite.

* Relation de Othmer : [7]

Elle nécessite la connaissance de la tension superficielle du corps pur étudié à une température t pour la donner à une température t' :

$$TS = TS' \left[\frac{T_c - t}{T_c - t'} \right]^n$$

TS' : Tension superficielle à la température t' en dyne/cm.

T_c : température critique en K .

n : paramètre dépendant de la nature du liquide.

Les mélanges de corps purs :

Les propriétés superficielles des mélanges se distinguent de celles des liquides purs, d'abord par le fait que la composition de la couche superficielle est, dans une mesure plus ou moins grande, différente de la composition des couches internes de la solution.

La tension superficielle d'un mélange peut dépendre fortement de la composition de la couche superficielle et il se produit dans celle-ci une augmentation spontanée du taux de composant dont l'addition entraîne une diminution de la tension superficielle et, par conséquent, celle de l'énergie de Gibbs totale du système.

Le processus de diffusion s'oppose à ce phénomène, il est conditionné par l'agitation thermique des molécules qui tend à égaliser la concentration dans toute la solution . Un équilibre s'établit grâce à ces deux processus opposés.

À l'équilibre, la différence entre la composition de la couche superficielle et la composition globale de la solution est d'autant plus grande que les composants se distinguent plus par leur influence sur la tension superficielle. Le composant qui diminue la tension superficielle de la solution est, le plus souvent, celui qui à l'état pur a la tension superficielle la plus petite.

L'addition à une substance donnée d'un composé ayant une plus grande tension superficielle ne provoque pas de variation notable de la tension superficielle , même à d'assez fortes concentrations.

Mais l'addition des composés , ayant à l'état pur une tension superficielle sensiblement inférieure entraîne, même à d'assez faibles concentrations, une importante diminution de la tension superficielle.

Ceci a lieu parce que la concentration, dans la couche superficielle, de la substance provoquant une diminution de la tension superficielle, augmente par rapport à sa concentration dans la masse de la solution.

Toutes ces considérations nous montrent qu'il n'est pas possible de déterminer aussi efficacement la tension superficielle d'un mélange que celle d'un corps pur. On a recours à certaines corrélations qui peuvent donner des erreurs pouvant aller jusqu'à 15 % .

* Corrélation de Macleod-Sudgen : [7]

$$TS = \sum_{i=1}^n [P_i] (d_l x_i - d_v y_i)$$

- TS : Tension superficielle du mélange en dynes/cm .
- Pi : Parachor du constituant i .
- xi : Fraction molaire du constituant i dans la phase liquide.
- yi : Fraction molaire du constituant i dans la phase vapeur.
- dl : densité du mélange liquide en g moles / cm³ .
- dv : densité du mélange vapeur en g moles / cm³ .

Cette équation est valable à toute pression .

* Corrélation de Macleod-Sudgen modifiée : [7]

En prenant la précédente relation, si on ne l'applique qu'aux faibles pressions, on peut négliger la densité de la vapeur, on obtient :

$$(TS)^{1/4} = d_l \sum_{i=1}^n x_i T_{Si}^{1/4} d_{li}^{-1}$$

- TS : tension superficielle en dynes / cm.
- dl : densité du mélange liquide en g moles / cm³ .
- xi : fraction molaire du constituant i .
- T_{Si} : tension superficielle du constituant i .
- d_{li} : densité du constituant i .

* Corrélation empirique : [24]

Pour les hautes pressions, l'expression suivante donne d'assez bons résultats :

$$TS = \left(\sum_{i=1}^n \left[P_i \left(\frac{d_l}{M_l} x_i - \frac{d_v}{M_v} y_i \right) \right] \right)^4$$

- TS : tension superficielle en dynes / cm .
- n : nombre de composants dans le mélange.
- Pi : Parachor du constituant i.
- Ml : masse moléculaire du mélange liquide.
- Mv : masse moléculaire du mélange vapeur.
- dl : densité du mélange liquide en g /ml .
- dv : densité du mélange vapeur en g /ml .
- xi : fraction molaire du composant i dans la phase liquide.
- yi : fraction molaire du composant i dans la phase vapeur.

Les fractions pétrolières :

Vu la complexité des fractions pétrolières, il y a peu de corrélations donnant des résultats intéressants. La figure 12 donne la tension superficielle en fonction de la température et de la masse moléculaire.

* Corrélation de Gomez : [28]

C'est l'une des plus récentes corrélations sur la tension superficielle :

$$\sigma = \frac{681.3}{kuop \left(1 - \frac{t}{13.488^{1.7654} d^{2.125}} \right)^{1.2056}}$$

t : température en Kelvin.
σ : en dyne/cm.

* Corrélation empirique : [28]

$$\sigma = 673.7 \left(\frac{T_c - T_1}{T_c} \right) (1.232/kuop)$$

T_c : température pseudo-critique en °R.
T₁ : température désirée en °R.

B - 1 - RESULTATS EXPERIMENTAUX ET CALCULS A 20°C:

TENSIONS SUPERFICIELLES DES FRACTIONS PETROLIERES PAR DIFFERENTES METHODES A 20°C (EN DYNES / Cm)

FP	CPG	BROCK ET BIRD MODIFIEE	% err	EXPERIENCE	% err
13	34.88	35.083	0.58	24.4	30.04
19	30.18	31.430	1.09	26.1	13.51
22	29.13	30.946	6.23	27.7	4.91
28	28.02	28.673	2.33	25.9	7.56
32	27.12	27.192	0.26	27.1	0.07

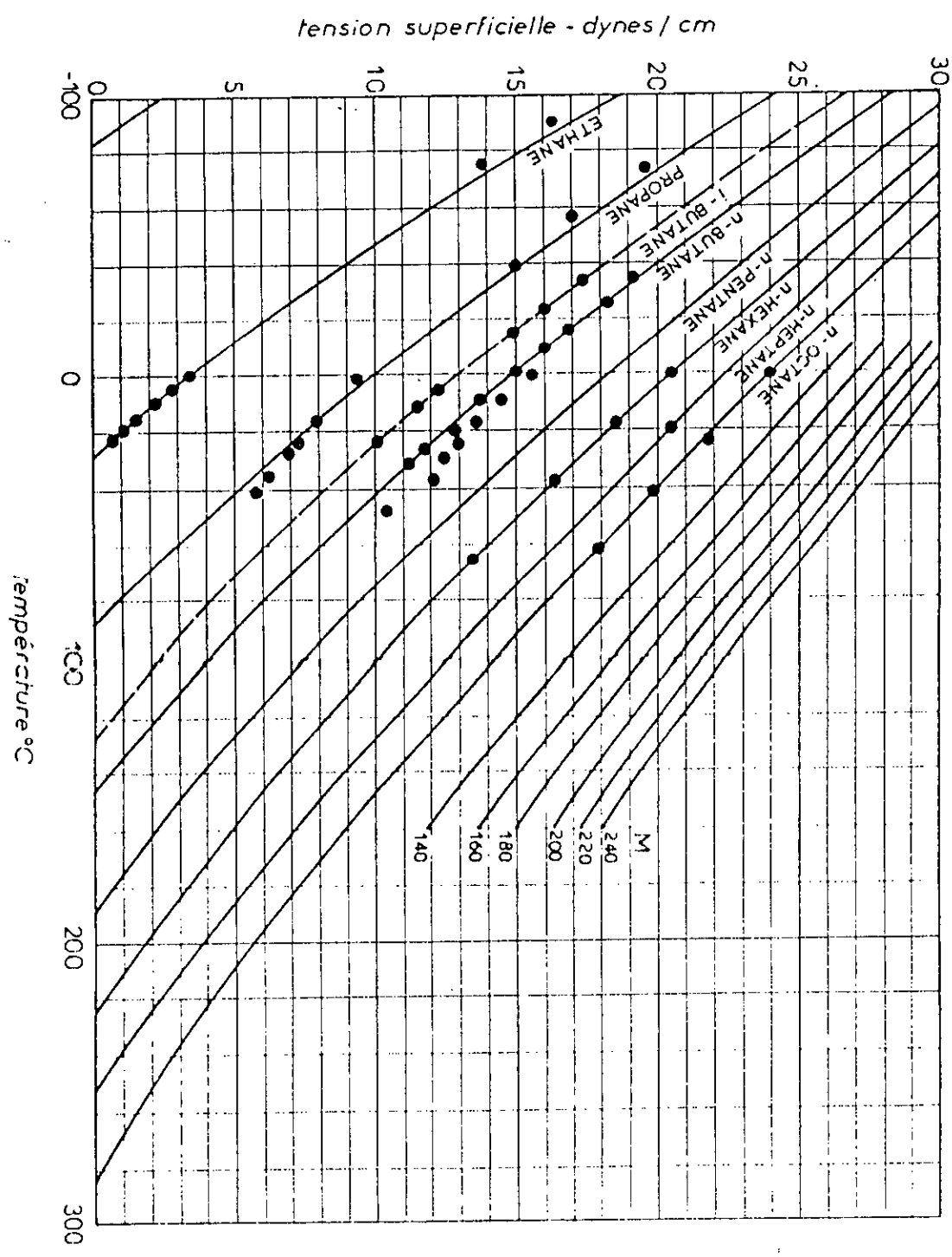


Figure 12. Tension superficielle des Hydrocarbures

FP	BROCK ET BIRD MODIFIEE	EXPERIENCE	% err
37	25.5	26.7	4.70
43	23.6	30.8	30.69
52	19.2	33.9	76.36
54	18.7	32.3	73.15
57	18.2	32.7	80.06

B - 2 - CONCLUSION :

On constate que la corrélation de Brock et Bird est en accord avec la C.P.G alors que les résultats expérimentaux divergent notablement.

C - 1 - RESULTATS EXPERIMENTAUX ET CALCULS A 50°C:

TENSIONS SUPERFICIELLES DES FRACTIONS PETROLIERES PAR DIFFERENTES METHODES A 50°C (EN DYNES / Cm)

FP	CPG	BROCK ET BIRD MODIFIEE	% err
13	40.16	38.966	2.97
19	35.87	35.053	2.27
22	34.90	34.489	1.17
28	32.16	32.028	0.41
32	30.11	30.430	1.06

FP	BROCK ET BIRD MODIFIEE
37	28.6
43	26.5
52	21.7
54	21.1
57	20.6

C - 2 - CONCLUSION :

Pour cette même propriété , on constate que la corrélation de Brock et Bird reste toujours valable à 50°C.

III - 1 - 5 - VOLUME MOLAIRE :

A - PARTIE THEORIQUE :

Le volume molaire d'une substance est le volume qu'occupe une mole dans les conditions normales de température et de pression :

$$VM = \frac{M}{d}$$

M : masse molaire.
d : densité.

les corps purs :

* Equation de Tyn et Calcus : [27]

$$VM = 0.255 V_c^{1.048}$$

VM : volume molaire en cm³/g.mol.
V_c : volume critique en cm³/g.mol.

L'équation de Tyn et Calcus est particulièrement conseillé pour l'estimation du volume molaire a la température d'ébullition.

Elle donne généralement des erreurs de moins de 5 % .

* Méthode de Schroder : [22]

Schroder a proposé une méthode simple et efficace pour l'évaluation du volume molaire pour les hydrocarbures:

Comptabiliser le nombre d'atomes de carbone, ajouter un pour chaque double liaison, et multiplier le tout par 7.

Le résultat, en $\text{cm}^3/\text{g.mol}$ est fiable car les écarts ne dépassent pas les 5 %.

* Corrélation de KURTZ et ALLBERT : [22]

A 20°C et 1 atm :

$$VM = 16.28 N_1 + 13.15 N_2 + 9.7 N_3 + 6.2 N_4 + 31.2$$

A 253°C et 1 atm :

$$VM = 13.15 N_1 + 11.13 N_2 + 8.9 N_3 - 4.0 N_4$$

VM : volume molaire en $\text{cm}^3/\text{g.mol}$.

N1 : nombre d'atomes de carbone dans la structure.

N2 : nombre d'atome de carbone dans le cycle.

N3 : nombre d'atome de carbone liés au cycle.

N4 : nombres de double liaison.

Les mélanges de corps purs :

Le volume molaire étant une propriété additive en moles, il est possible d'appliquer la règle d'additivité :

$$VM = \sum_{i=1}^n x_i VM_i$$

x_i : fraction molaire du constituant i .

VM_i : Volume molaire du constituant i .

Les fractions pétrolières :

On peut calculer le volume molaire d'une fraction pétrolière par plusieurs méthodes :

- A partir de la masse molaire et de la densité, en appliquant la définition du volume molaire.
- A partir de la loi des états correspondants.

- Connaissant la composition qualitative et quantitative de la fraction pétrolière, on peut appliquer la règle d'additivité citée précédemment ou les corrélations de Kitous-Chitour et Boudjellali-Chitour.

- A partir de la corrélation de Riazi-Daubert : [10]

$$VM = 7.6211 \cdot 10^{-5} \cdot T_{eb}^{2.1262} \cdot d^{-1.8588}$$

T_{eb} : température d'ébullition en °R.

VM : Volume molaire en cm³/g.mol

B - RESULTATS EXPERIMENTAUX ET CALCULS :

VOLUMES MOLAIRES DES FRACTIONS PETROLIERES PAR DIFFERENTES METHODES (EN Cm³/g.mol)

FP	CPG	$\sqrt[3]{M/D}$	% err	RIAZI-DAUBERT	% err
13	142.63	137.648	3.49	141.649	0.68
19	155.16	153.457	1.09	158.137	1.92
22	160.21	159.717	0.31	162.417	1.37
28	177.16	175.576	0.89	176.757	0.22
32	184.53	187.124	1.40	187.211	1.45

FP	RIAZI	FORMULE M/D= $\sqrt[3]{M/D}$	% err
37	200.8	202.5	0.82
43	220.8	227	2.70
52	289.3	304.7	5.06
54	305.5	327.1	6.59
57	328.7	360.8	8.89

C - CONCLUSION :

Il est clair que les deux corrélations concordent avec les deux valeurs de la C.P.G.

Les deux corrélations sont utilisables.

III - 2 - PROPRIETES SPECIFIQUES DES FRACTIONS PETROLIERES :

III - 2 - 1 - FACTEURS DE CORRELATIONS : [6],[7]

A - PARTIE THEORIQUE :

* *KUOP* :

Nelson , Watson et Murphy de la société UOP, ont proposé une formule pour caractériser les différents types de pétrole : paraffinique, naphténique ou aromatique. Cette formule dépend de la densité (ou SpGr pour les anglo-saxons) et de la température d'ébullition :

$$Kuop = (Teb)^{1/3} / SpGr (60^{\circ}F/60^{\circ}F).$$

Teb est exprimée en °R.

Le Kuop est une équation multifamille.

Le Kuop peut être utilisé aussi bien pour les corps purs , que les mélanges de corps purs ou encore les fractions pétrolières.

Le Kuop permet donc de connaître , suivant sa valeur , la nature du pétrole brut étudié :

Kuop = 13 Paraffines normales et iso.

Kuop = 12 Hydrocarbures mixtes où le cycle est la chaîne sont équivalents.

Kuop = 11 Naphtènes purs et/ou aromatiques légèrement substitués.

Kuop = 10 Aromatiques purs.

Le plus souvent , pour les fractions pétrolières, le Kuop prend des valeurs intermédiaires vu le grand nombre de composés présents.

La figure 7 représente le Kuop en fonction de la densité et de la température d'ébullition.

* *Refractivity intercept Ri* :

$$Ri = n - (d/2)$$

n : indice de réfraction.

d : densité.

L'avantage du Ri est qu'il ne fait intervenir que des propriétés facilement accessibles. De plus , il sépare bien les paraffines, les

naphténes et les aromatiques.

il est remarqué que le R_i ne dépend que de la température, mais il ne dépend pas de la pression, puisqu'il dépend de n et d .

Les valeurs moyennes du R_i pour les différentes familles sont :

Paraffines : $1.048 < R_i < 1.05$.

Naphténes : $1.030 < R_i < 1.046$.

aromatiques : $1.070 < R_i < 1.105$.

* Le facteur de caractérisation I :

$$I = (n^2 - 1) / (n^2 + 2).$$

n : indice de réfraction.

Ce facteur a les mêmes propriétés que le R_i , toutefois il sépare moins bien les différentes familles :

Pour les paraffines : $0.267 < I < 0.273$.

Pour les naphténes : $0.278 < I < 0.308$.

Pour les aromatiques : $0.298 < I < 0.362$.

* Indice de corrélation :

Le << Bureau of Mines >> a établi une autre corrélation, la corrélation index, C.I, qui se superpose beaucoup plus rigoureusement à celle des familles d'hydrocarbures que le Kuop :

$$C.I = (48640/T_{eb}) + 473.7 \text{ SpGr} - 456.8.$$

T_{eb} : température d'ébullition en °K.

Le C.I a la valeur 0 pour les paraffines et 100 pour les aromatiques.

Cette corrélation n'est pratiquement pas utilisée car postérieure au Kuop, elle n'a pas bénéficié de l'effet de nouveauté.

* viscosity gravity function VGF :

La VGF est un paramètre fonction de la viscosité, de la densité et, indirectement, de la température :

$$VGF = -1.816 + 3.484 \text{ SpGr}(60^\circ\text{F}) - 0.1156 \text{ Ln}(u_{100}).$$

u_{100} : la viscosité cinématique à 100 °F en centistokes.

Ou encore :

$$VGF = -1.948 + 3.535 \text{ SpGr} - 0.1613 \text{ Ln}(u_{210}).$$

u_{210} : la viscosité cinématique a 210 °F en centistokes.

Ces équations donnent à peu près le même résultat pour un hydrocarbure ou une fraction pétrolière.

Les valeurs moyennes de VGF pour les différentes familles sont :

Paraffines : 0.74.

Naphtènes : 0.92.

Aromatiques : 1.12.

* viscosity gravity constant VGC :

Le VGC a été définie en 1928, par HILL et COATS. Il dépend, de la même façon que le VGF, de la viscosité, de la densité, et indirectement de la température :

$$VGC = \frac{10 \text{ SpGr}(60^\circ\text{F}) - 1.0752 \log(V1 - 38)}{10 - \log(V1 - 38)}$$

Ou encore :

$$VGC = \frac{\text{SpGr}(60^\circ\text{F}) - 0.022 \log(V2 - 35.5) - 0.24}{0.755}$$

$V1$ et $V2$ sont respectivement les viscosités a 100°F et 210°F, exprimées en unités Saybolt.

Pour les paraffines : 0.74 < VGC < 0.75

Pour les naphtènes : 0.89 < VGC < 0.94

Pour les aromatiques : 0.95 < VGC < 1.13

On remarque qu'il sépare très bien les différentes familles.

* Nombre d'octane N.O :

C'est une caractéristique essentielle des essences. Elle détermine les qualités de combustion du carburant.

Un carburant a un indice d'octane égal à x, si dans le moteur CFR, il

provoque un cliquetis équivalent à celui observé pour un mélange de x parties en volume d'isooctane et de (100-x) parties d'heptane.

La détonation est fonction de la composition du carburant.

L'indice d'octane des fractions pétrolières légères ne peut se déduire même par corrélation empirique, des autres caractéristiques physiques.

Il faut le mesurer.

D'une manière générale, toutes les caractéristiques antidétonantes des carburants ne donnent lieu à aucune loi simple, par suite de la complexité des paramètres qui les influencent.

La pondération des indices d'octane en volume conduit à une valeur qui est presque toujours supérieure à celle observée réellement pour le mélange.

* Indice de cétane I.C :

L'indice de cétane montre l'aptitude d'un combustible à s'enflammer.

Un gas-oil a un indice de cétane égal 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'alphaméthylnaphténe.

La précision de la mesure du délai d'allumage est comparée à celle d'un mélange de deux carburants étalon :

- Le normal cétane qui donne une excellente combustion dans le moteur est affecté d'un indice de cétane égal à 100.
- L'alphaméthylnaphténe, ayant un délai d'allumage très élevé, est affecté d'un indice de cétane de 0.

On a recherché une relation simple entre l'indice de cétane, et la nature chimique du gas-oil ; pour cela, il suffit de caractériser le combustible par deux propriétés facilement mesurées : sa densité en °API et son point d'aniline.

On définit alors l'indice Diesel par la relation suivante :

$$\text{Indice Diesel} = \frac{\text{PA } (^\circ\text{C}) \text{ } ^\circ\text{API}}{100}$$

B - CALCULS :

**CALCULS DES FACTEURS DE CORRELATIONS POUR LES FRACTIONS
PETROLIERES**

FP	KUOP	CI	I	RI	ID	IC
13	12.09	16.88	0.247	1.047	125.06	104.84
19	12.19	13.18	0.249	1.047	119.80	100.95
22	12.07	16.47	0.253	1.047	108.43	92.55
28	12.06	16.92	0.257	1.047	99.19	85.71
32	12.08	16.76	0.260	1.048	94.68	82.37
37	12.11	16.60	0.262	1.047	90.47	79.26
43	12.10	18.41	0.267	1.048	82.14	73.10
52	12.23	20.61	0.277	1.049	70.08	64.19
54	12.26	21.44	0.278	1.048	68.72	63.18
57	12.27	23.93	0.282	1.049	65.27	60.63

C - CONCLUSION :

Les résultats montrent que le pétrole brut hrs 162 est a tendance naphthéno-paraffinique dans le domaine de température ($T < 180\text{ }^{\circ}\text{C}$) et a tendance paraffinique pour le reste du domaine , ce qui est en parfaite accord avec l'analyse faite par C.P.G.

Pour les deux facteurs IC et ID , on constate que notre pétrole a une bonne détonation pour un moteur a gas-oil.

III - 2 - 2 - RAPPORT MASSIQUE C / H :

A - PARTIE THEORIQUE :

Le rapport massique C/H est un facteur qui permet de caractériser une fraction pétrolière . En effet , il délimite assez bien chaque une des familles d'hydrocarbures (paraffine , naphthéne , aromatique) :

Pour les paraffines : $5 < (C / H) < 6$.

Pour les naphthènes : $(C / H) = 6$.

Pour les aromatiques : $(C / H) > 6$.

La classification par ce rapport est intéressante pour l'étude des phénomènes de combustion et de l'estimation de la quantité d'air nécessaire a cette dernière.

* *Corrélation de Riazi-Daubert : [10]*

Riazi et Daubert proposent des equations qui donnent le rapport C/H avec un pourcentage d'erreur de moins de 5 % .

Pour une masse molaire comprise entre 70 et 300 et une temperature d'ebullition variant entre 80 et 650 °F :

$$C/H = 17.220 \exp(8.25 \cdot 10^{-3} T_{eb} + 16.94 d - 6.94 \cdot 10^{-3} T_{eb} d) T_{eb}^{-2.725} d^{-6.798}$$

Pour une masse molaire comprise entre 300 et 600 et une temperature d'ebullition variant de 650 a 1000 °F :

$$C/H = 3.408 \cdot 10^{-22} \exp(4.68 \cdot 10^{-3} T_{eb} + 103.12 I - 0.0152 T_{eb} I) T_{eb}^{-0.786} I^{-21.567}$$

$$I = 2.341 \cdot 10^{-2} \exp(6.464 \cdot 10^{-4} T_{eb} + 5.144 d - 3.289 \cdot 10^{-4} T_{eb} d) T_{eb}^{-0.407} d^{-10/3}$$

B - CALCUL :

**CALCULS DES RAPPORTS C/H DES FRACTIONS PETROLIERES
A PARTIR DE LA CORRELATION DE RIAZI-DAUBERT.**

FP	C / H
13	5.66
19	5.62
22	5.77
28	5.85
32	5.89
37	5.94
43	6.06
52	6.26
54	6.30
57	6.48

C - CONCLUSION :

Ces résultats confirment que notre pétrole est a tendance paraffinique. sans pour autant négliger les aromatiques présents dans les dernières fractions (élevations du rapport C/H) mais qui restent dominés par les paraffines.

III - 2 - 3 - POINT D'ANILINE :

A - PARTIE THEORIQUE :

L'aniline est une amine de formule brut C H NH ; elle est liquide et présente, fraîchement distillée et mise à l'abri de l'air, une faible coloration jaunâtre.

Le point d'aniline désigne la température la plus basse à laquelle deux volumes égaux d'aniline et du produit étudié sont complètement miscible.

Le point d'aniline est en relation direct avec l'aromaticité du produit étudié. En effet, plus la substance contient de noyaux benzéniques, plus elle a des affinités avec l'aniline, d'ou une température de miscibilité basse . Au contraire , si la substance contient peu ou pas du tout d'aromatiques, il s'en suivra une température de miscibilité élevée.

Walsh et Mortimer ont établi une corrélation pour l'évaluation du point d'aniline sans expérimentation, car l'aniline est un produit dangereux et cancérigène (comme presque tout les aromatiques). La relation est la suivante : [28]

$$PA = -204.9 - 1.498 NC + 100.5 NC / d$$

PA : point d'aniline en °C .

NC : nombre d'atome de carbonnes de la normale paraffine à 50 % .

On peut appliquer la corrélation de Robert pour la masse molaire en calculant la masse molaire par une autre corrélation (par exemple Riazi-Daubert) et en déduire le point d'aniline.

B - RESULTATS EXPERIMENTAUX ET CALCULS :

**POINT D'ANILINE DE DIFFERENTES FRACTIONS PETROLIERES PAR
DIFFERENTES METHODES (EN °C)**

FP	EXPERIENCE	ROBERT	% err	KITOUS BOUAMRA	% err
13	76.5	90.52	18.32	56.48	26.17
19	66.8	90.00	34.73	58.70	12.12
22	67	86.13	28.55	59.95	10.52
28	68	83.82	23.25	60.86	10.50
32	77.6	82.86	6.77	63.20	18.55
37	74	82.69	11.74	95.89	29.60
43	76.2	81.34	6.74	85.68	12.44
52	85.6	83.81	2.09	78.05	8.82
54	87.9	85.93	2.24	94.49	7.50
57	88.8	88.21	0.66	98.92	11.40

C - CONCLUSION :

On constate que la corrélation de ROBERT donne de bons résultats a partir d'une température d'ébullition supérieur à 220°C.

Pour l'autre domaine , on constate une grande divergence entre l'expérience et les corrélations.

II - 2 - 4 - POINT ECLAIR :

A - PARTIE THEORIQUE :

C'est une mesure purement expérimentale.

La mesure du point éclair est un essai qui prend le relais de la tension de vapeur quand celle-ci devient trop faible.

On sait en effet que le point éclair est la température à laquelle il faut porter un produit pétrolier pour qu'il émette dans des conditions normalisées des vapeurs en quantité suffisante que celle-ci puissent s'enflammer en présence d'une flamme.

Il s'agit d'une caractéristique importante pour la sécurité dans la manipulation et surtout le stockage des produits pétroliers qui doivent être stockés à une température inférieure à celle de leur point éclair.

Quelle que soit la méthode de mesure utilisée, il est certain que le point éclair est d'autant plus bas que le produit est plus volatil.

Toutefois, il faut prendre garde au fait qu'un produit lourd peut avoir un point éclair relativement bas parcequ'il contient quelques produits volatils.

Nelson a proposé une corrélation pour le point éclair qui suffit en première approximation: [6]

$$t = 0.64 T - 62$$

t : point éclair en °C.

T : Température moyenne de l'intervalle de distillation entre les points 0 et 10 % A.S.T.M..

B - CALCUL :

**POINT ECLAIR DE DIFFERENTES FRACTIONS PETROLIERES PAR
DIFFERENTES METHODES (EN °C)**

FP	CPG	NELSON	% err
13	0.86	0.72	16.28
19	12.14	16.08	32.45
22	20.81	23.76	14.17
28	35.61	39.12	9.85
32	45.66	49.36	8.10

FP	NELSON
37	62.16
43	82.00
52	139.60
54	152.40
57	171.60

C - CONCLUSION :

En confirmation de ce qui a été dit précédemment (partie théorique), la corrélation de Nelson n'est qu'une estimation du point éclair, et de ce point de vue remplie sont rôle.

III - 2 - 5 - POINT DE FUMEE :

PARTIE THEORIQUE :

Le point de fumée est une hauteur de flamme. En effet, le produit pétrolier est brûlé dans une lampe à mèche normalisée. On cherche à obtenir la flamme la plus haute possible sans formation de fumée.

Le point de fumée est en relation avec la teneur en aromatiques. En effet, les aromatiques sont les hydrocarbures les plus riches en carbone et conduisent lors de la combustion à une flamme plus rayonnante à cause de la présence de fines particules carbonées, ils donnent par conséquent plus facilement une flamme fumeuse.

Ainsi, une teneur élevée en aromatiques se traduit par un point de fumée faible et inversement.

III - 2 - 6 - POURCENTAGE EN SOUFRE :

A - PARTIE THEORIQUE :

La détermination en teneur en composés sulfurés est prévue par les normes suivantes :

- NF M 07 -005 et ASTM D 1266 : méthode à la lampe.
 - NF T 60 -109 et ASTM D 129 : méthode à la bombe.
 - NF T 60 -108 et ASTM D 1551 : méthode au tube de quartz (de GROTE)
 - NF M 07 -005
 - NF M 41 -006
 - NF M 07 -015 et ASTM D 130 : lame de cuivre.
- [ASTM D 484 : Doctor Test.

La teneur en soufre s'exprime toujours en pourcentage pondéraux.

Les essais de la teneur en soufre intéressent non seulement l'utilisateur, mais également le raffineur. Les composés sulfurés acides contenu dans les produits pétroliers provoquent la corrosion des réservoirs ou des récipients qui les renferment et sont malodorant.

Le soufre est aussi un poison des catalyseurs utilisés au cours du

raffinage et enfin il diminue la qualité indétonnante des essences et enfin par combustion, il se transforme en anhydride sulfureux qui en présence d'eau donne de l'acide sulfurique très diluée qui corrodent efficacement les tuyaux d'échappement et les cheminées.

B - RESULTATS EXPERIMENTAUX ET CALCULS :

l'évaluation expérimentale du pourcentage en soufre a été effectuée au niveau du CERHYD et ce en utilisant l'appareil " ERALY SULF U-V " par fluorescence ultra-violet (voir annexe 4).
Les résultats obtenus sont portés dans le tableau suivant :

POURCENTAGE EN SOUFRE DES FRACTIONS PETROLIERES

FRACTION PETROLIERE	% EN SOUFRE (ppm)
13	1.00
19	2.60
22	1.75
28	3.96
32	57.10
37	3.20
43	4.22
52	218.00
54	344.00
57	563.00

C - CONCLUSION :

On constate une faible teneur en soufre pour la majorité de nos fractions pétrolières légères et moyennes. La forte teneur en soufre de la fraction 32 peut être expliquée par une contamination extérieure.

La teneur élevée en soufre des fractions lourdes était prévisible en raison du haut point d'ébullition de la majorité des composés soufrés (mercaptans, ...);

III - 3 - LES PROPRIETES THERMIQUES DES FRACTIONS PETROLIERES :

III - 3 - 1 - CHALEUR SPECIFIQUE OU CAPACITE CALORIFIQUE :

A - PARTIE THEORIQUE :

On appelle capacité calorifique d'un système le rapport de la quantité de chaleur qui lui est communiquée à l'élévation de température qui en résulte.

La capacité calorifique d'un système, correspondant à une variation infiniment petite de la température, est dite capacité calorifique vrai.

Quand la capacité calorifique est rapportée à un gramme de substance, on parle de chaleur spécifique ; quand elle est rapportée à un atome - gramme, on l'appelle capacité calorifique atomique ; quand elle est rapportée à une mole, on l'appelle capacité calorifique molaire (ou moléculaire).

Pour nous, nous allons surtout employer la chaleur spécifique.

Suivant les conditions dans lesquelles se produit l'élévation de température, on distingue plusieurs sortes de capacités calorifiques.

Dans le cas où le volume reste constant, la capacité calorifique C_v de la substance s'appelle capacité calorifique isochore. Toute l'énergie communiquée à la substance sert à augmenter son énergie interne, puisque l'échauffement à volume constant ne produit aucun travail externe.

Par définition :

$$C_v = \left(\frac{dU}{dT} \right)_v$$

U : énergie interne du système.

La capacité calorifique à pression constante C_p est dite capacité calorifique isobare. Dans ces conditions d'échauffement, en plus de l'énergie dissipée à augmenter l'énergie de la substance, il faut tenir compte du travail effectué pendant que la substance se dilate pour vaincre la pression externe. Ce travail exige une dépense d'énergie supplémentaire, aussi la capacité calorifique isobare est-elle plus grande que la capacité calorifique isochore.

Par définition :

$$C_p = \left(\frac{dH}{dT} \right)_p$$

H : enthalpie du système.

* Chaleur spécifique des gaz :

On peut réchauffer ou refroidir les gaz en maintenant constant le volume ou la pression. Il est donc facile d'établir la relation entre C_p et C_v pour les gaz parfaits. En effet la différence $C_p - C_v = A$ exprime le travail effectué par le gaz pour vaincre la pression externe quand sa température s'élève de 1° , sa pression restant constante. Ce travail est égal à la constante des gaz, et donc :

$$C_p - C_v = R = 1.987 \text{ cal/K mole.}$$

* Chaleur spécifique des liquides :

Il est très difficile de conserver constant le volume des liquides quand on fait varier la température, aussi pour la plus part des cas n'est-il pas indispensable de déterminer pour eux la valeur de C_v et on travaille plutôt avec la C_p .

La chaleur spécifique à l'état liquide est une fonction pratiquement linéaire de la température. Elle dépend également de la densité et de la nature chimique des composés.

En général, la capacité calorifique des hydrocarbures est comprises entre 0.4 et 0.5 cal / g $^\circ\text{C}$.

Les corps purs :

Pour la détermination analytique de la chaleur spécifique des corps purs, une équation est très utilisée, c'est celle de Lauria Benson qui donne la variation du C_p en fonction de la température, et cela jusqu'à la température d'ébullition du corps étudié :

$$C_p = A + B T + C T^2 + D T^3 . \quad [22]$$

C_p : chaleur spécifique exprimée en cal / g mol K .

A , B , C , D : constantes .

Les mélanges de corps purs :

Pour les mélanges de corps purs, la chaleur spécifique moyenne s'obtient en pondérant en poids les chaleurs spécifiques des corps purs :

$$C_p = \sum_{i=1}^n x_i C_{pi}$$

x_i : fractions massiques.

C_{pi} :chaleur spécifique du constituant i à pression constante(BTU/lb °F).
 C_p :chaleur spécifique du mélange (BTU/lb °F).

Les fractions pétrolières liquides :

* Equation empirique 1 : [7]

Pour une fraction pétrolière , il est recommandé d'utiliser l'équation empirique suivante :

$$C_p = (0.045 K + 0.233) + (0.44 + 0.01777 K) 10^{-3} T - 0.153 10^{-6} T^2.$$

T : température comprise entre 0 et 1400 °F.

K : KUOP.

* Equation empirique 2 : [24]

De la même façon , la capacité calorifique d'une fraction pétrolière peut se calculer comme suit :

$$C_p = (0.6811 - 0.308 S + (0.000815 - 0.000306 S) T)(0.055 K + 0.35).$$

C_p : chaleur spécifique en Btu/lb °F.

S : specific gravity.

T : température en °F.

K : Kuop.

* Equation de Fallon-Watson : [7]

Fallon et Watson ont établi une équation empirique valable jusqu'aux températures réduites de 0.85 :

$$C_p = ((0.355 + 0.128 10^{-2} \text{ API}) + (0.503 + 0.117 10^{-2} \text{ API}) 10^{-3} T)(0.05 K + 0.41)$$

T : température en °F.

K : Kuop.

* Abaque : [12]

Maxwell donne un abaque (fig 13) en fonction de la densité et de la température avec un facteur correctif.

* Equation empirique 3 : [32]

Cette équation est valable dans les intervalles suivants :

$$32 \text{ °F} < T < 400 \text{ °F} \text{ et } 0.75 < d < 0.96$$

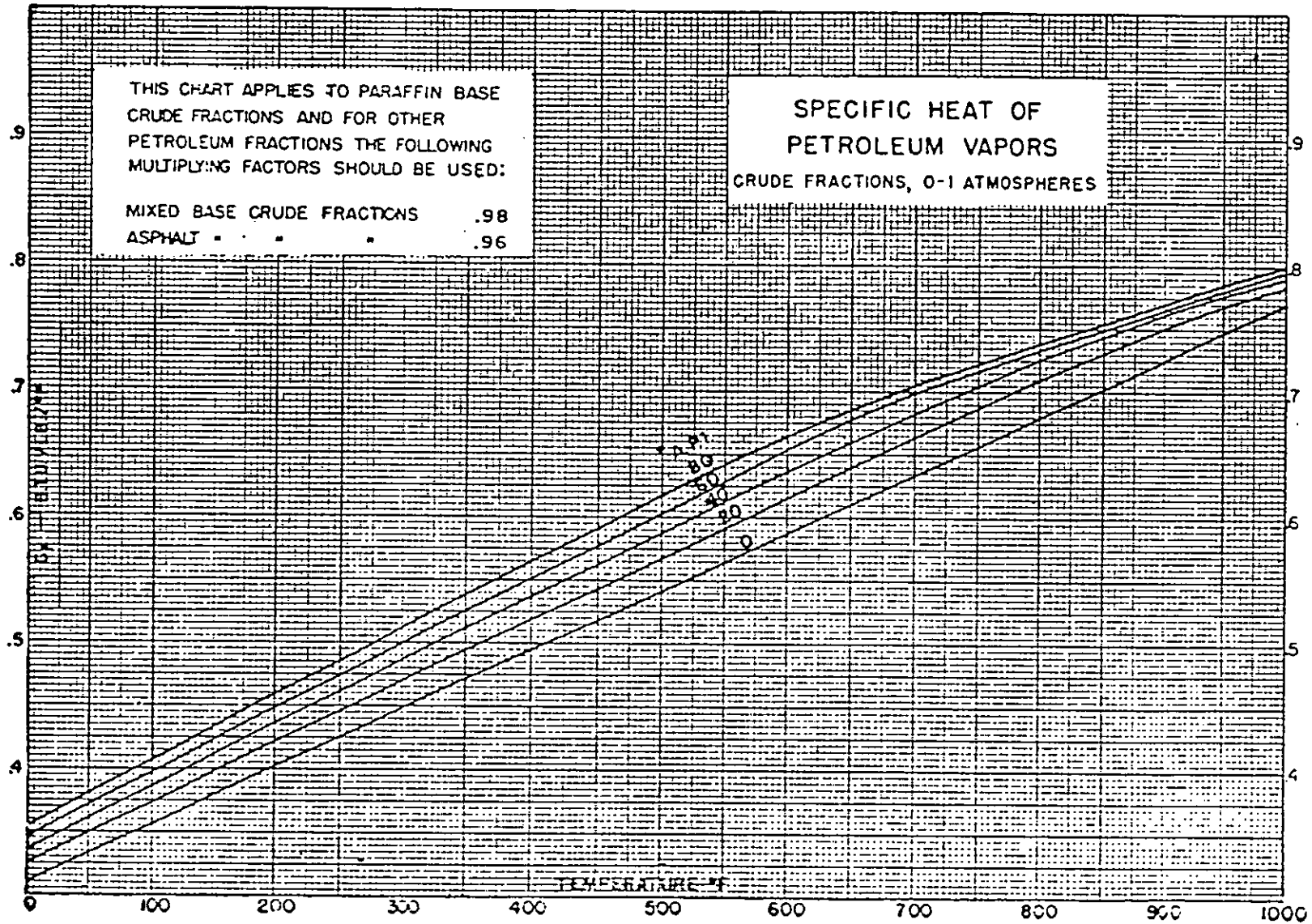


Figure 13 CHALEUR SPECIFIQUE des fractions pétrolières

Vapeurs

$$C_p = \frac{0.388 + 0.00045 T}{d^{0.5}}$$

C_p : en Btu/Lb .
T : en °F.

* Corrélation de Kesler - Lee : [22]

$$C_p = (0.35 + 0.055 \text{ kuop})(0.05811 - 0.308 d) + (0.00815 - 0.000306 d) T.$$

C_p : en Btu/Lb.
T : en ° F.

Les fractions pétrolières vapeurs :

* Corrélation empirique 1 : [32]

La capacité calorifique des fractions à l'état de gaz peut être estimée par la corrélation suivante :

$$C_p = \frac{(4-d) (T-670)}{6450}$$

C_p : en Btu/Lbmole.
d : densité.
T : en °F

* Equation empirique 2 : [7]

Pour une fraction pétrolière , il est recommandé d'utiliser l'équation empirique suivante :

$$C_p = (0.045 K - 0.233) + (0.44 + 0.01777 K) 10^{-3} T - 0.153 10^{-6} T^2.$$

T : température comprise entre 0 et 1400 °F.
K : KUOP.

B - RESULTATS EXPERIMENTAUX ET CALCULS :

**LA CHALEUR SPECIFIQUE A TEMPERATURE D'EBULLITION
PAR DIFFERENTES CORRELATIONS (Cal / g °C).**

FP	CPG	(1)	% err	(2)	% err	(3)	% err
13	0.61	0.57	6.56	0.57	6.56	0.60	1.64
19	0.63	0.59	6.78	0.59	6.78	0.63	0.00
22	0.66	0.59	10.60	0.59	10.60	0.63	4.54
28	0.68	0.61	10.29	0.61	10.29	0.65	4.41
32	0.70	0.62	11.43	0.63	10.00	0.66	5.71

FP	(4)	% err
13	0.57	6.56
19	0.60	4.76
22	0.60	9.09
28	0.62	8.82
32	0.63	10.00

FP	(3)	(1)	% err	(2)	% err	(4)	% err
37	0.68	0.63	7.35	0.64	5.88	0.65	4.41
43	0.70	0.66	5.71	0.67	4.28	0.67	4.28
52	0.78	0.72	7.69	0.75	3.84	0.75	3.84
54	0.79	0.74	6.33	0.77	2.53	0.76	3.80
57	0.81	0.76	6.17	0.79	2.46	0.79	2.46

(1) : Equation empirique 1.

(2) : Equation de Fallon-Watson.

(3) : Equation de Belgacem-Hezil-Chitour.

(4) : Equation empirique 2.

C - CONCLUSION :

La corrélation à utiliser dans tout le domaine de température est celle que nous avons établi.

Pour les autres corrélations, elles ne sont utilisables que pour les fractions légères ($t < 130$ °C).

III - 3 - 2 - POUVOIR CALORIFIQUE :

A - PARTIE THEORIQUE :

La quantité de chaleur libérée par la combustion de l'unité de volume ou de poids du combustible est appelée pouvoir calorifique.

Le bilan thermique de la réaction établie pour un combustible pris à 15 °C et les produits de la combustion gazeux à la même température, donne alors le pouvoir calorifique inférieur (PCI), tandis que, si l'on condense la vapeur d'eau dans les fumées à 15 °C, on obtient le pouvoir calorifique supérieur (PCS).

Combustibles gazeux :

Les corps purs : [6]

Si l'on exprime le pouvoir calorifique en BTU/lb , il est pratiquement constant :

- Pour les paraffines et oléfines : PCI = 19200 BTU/lb.
- Pour les cycloparaffines : PCI = 18700 BTU/lb.
- Pour les aromatiques : PCI = 17600 BTU/lb.

Les mélanges de corps purs et fractions pétrolières : [6]

Si l'on considère globalement un mélange gazeux caractérisé par son poids moléculaire moyen M , les formules suivantes donnent les valeurs des pouvoirs calorifiques supérieurs et inférieurs en fonction de M pour la fraction paraffinique :

$$PCS = 0.5 M + 1.57 \text{ th/m}^3 \text{ gazeux à } 0^\circ\text{C.}$$

$$PCI = 0.47 M + 1.03 \text{ th/m}^3 \text{ gazeux à } 0^\circ\text{C.}$$

Maxwell donne aussi un abaque pour les paraffines et les oléfines en BTU/lb.

Combustibles liquides : [6],[10]

Le pouvoir calorifique des combustibles liquides exprimé généralement en Kcal/kg est fonction de la densité et du Kuop ou plus précisément du rapport H / C qui conditionne l'équation stoechiométrique de la combustion.

Hougen et Watson proposent un abaque (fig 14) pour déterminer les pouvoirs calorifiques supérieurs et le rapport H/C qui permet de calculer le pouvoir calorifique inférieur.

Maxwell donne aussi un abaque (fig 15).

B - RESULTATS EXPERIMENTAUX ET CALCULS :

Le pouvoir calorifique a été mesuré par une bombe calorimétrique dans un appareil " ERALY 1241 ADIABATIC CALORIMETER " au niveau du CERHYD. (voir annexe 5).

POUVOIR CALORIFIQUE SUPERIEUR DES FRACTIONS PETROLIERES PAR DIFFERENTES METHODES (Cal / g)

FP	PCS EXPERIMENTAL	ABAQUE DE MAXWELL	% err	ABAQUE DE WUITHIER	% err
13	9669.9	11293.6	16.79	-	
19	10743.5	11273.5	4.93	-	
22	11042.4	11236.3	1.76	-	
28	10954.6	11193.0	2.18	-	
32	11120.0	11167.3	0.43	11200.0	0.72
37	11148.5	11136.0	0.11	11175.0	0.24
43	11082.7	11074.5	0.07	11072.0	0.09
52	11009.7	10933.9	0.69	10975.0	0.32
54	10986.1	10903.0	0.76	10960.0	0.24
57	10925.0	10847.4	0.71	10890.0	0.32

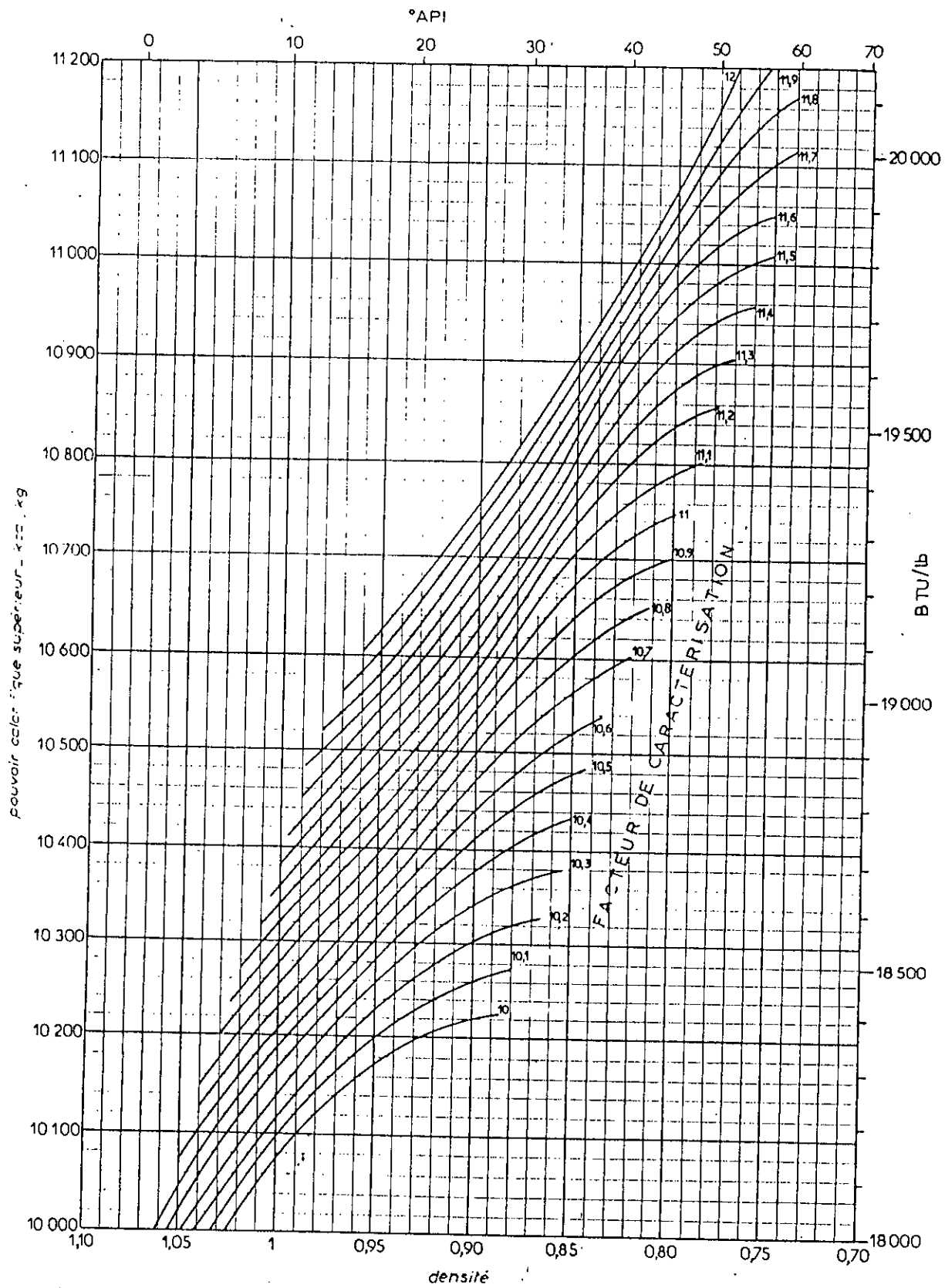


Figure. 14 Pouvoir Calorifique Supérieur Des Combustibles Liquides

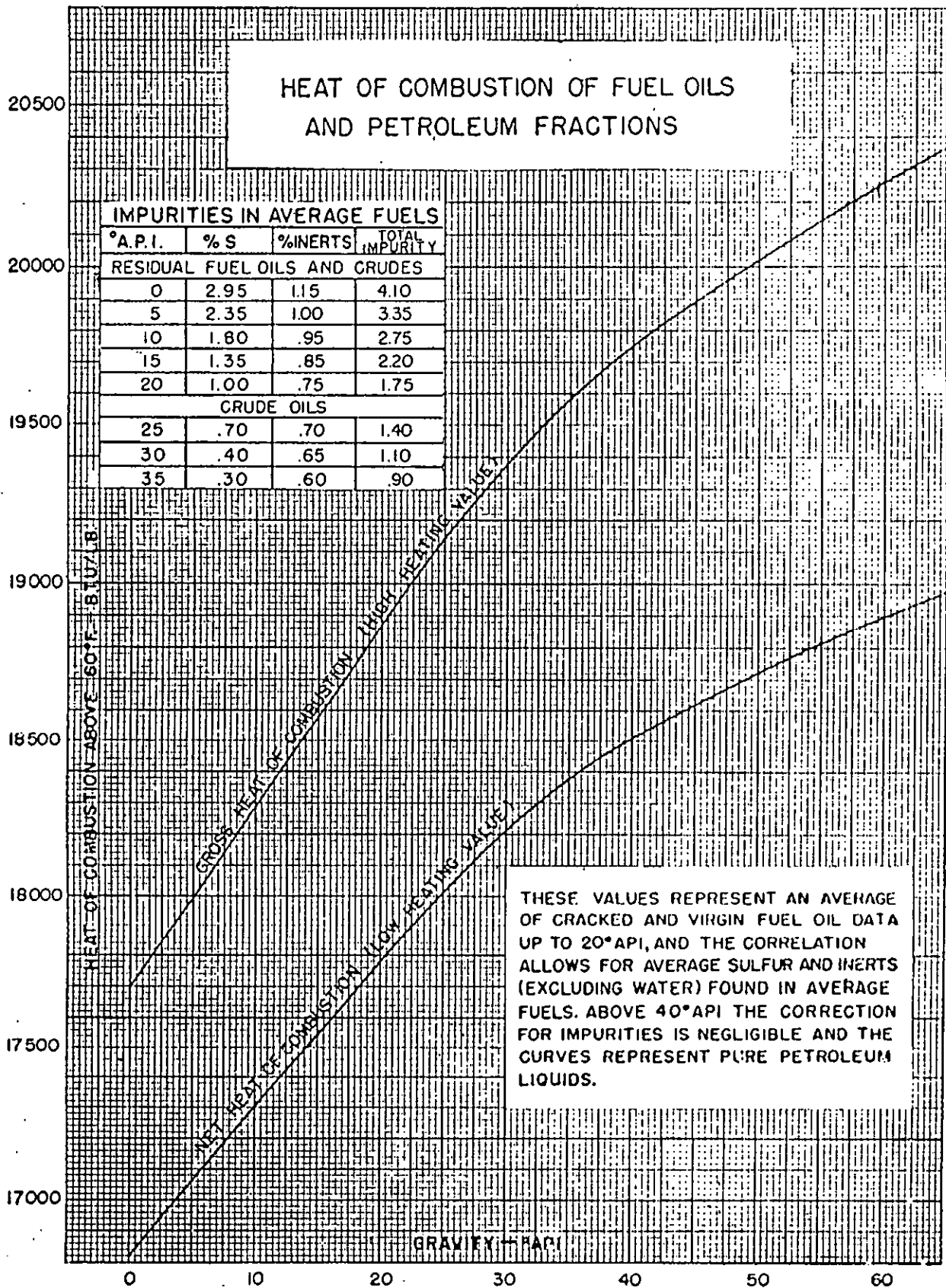


Figure. 15. Pouvoir calorifique Supérieur des Fractions Pétiolières

C - CONCLUSION :

Pour cette propriété , les deux abaques sont a retenir . Cependant on remarque que les deux premières fractions présentent des erreurs importantes dues une perte de masse par d'évaporation lors de la manipulation.

III - 3 - 3 - CONDUCTIBILITE THERMIQUE :

A - PARTIE THEORIQUE : [6],[7]

La conductivité thermique exprime le flux de chaleur dans un milieu homogène rapporté à l'unité de temps, de surface perpendiculaire à la direction du flux et au gradient de température entre les faces d'entrée et de sortie.

A l'état liquide , la conductibilité thermique est une fonction décroissante de la température.

La conductibilité thermique du liquide saturé est donnée par : [7]

$$\Gamma = 1 + B T + C T^2$$

Γ : exprimée en microcal/A cm² K.

A , B , C sont des constantes .

L'abaque (fig 16) donnent la conductivité thermique en fonction de la température et de la densité.

Maxwell donne également un abaque (fig 17)

A l'état gazeux, l'influence de la pression n'est pas négligeable.

Lenoir, Junk et Comings donnent la conductivité thermique en fonction des coordonnées réduites (fig 18).

Kern donne deux corrélation l'une pour les liquides :[33]

$$\Gamma = \frac{0.06775}{d} (1.0096 - 0.0003 t)$$

t : Température en °F.

Γ : en Btu/hr sq.ft °F/ft).

et l'autre pour les vapeurs (a 1 atm) :[33]

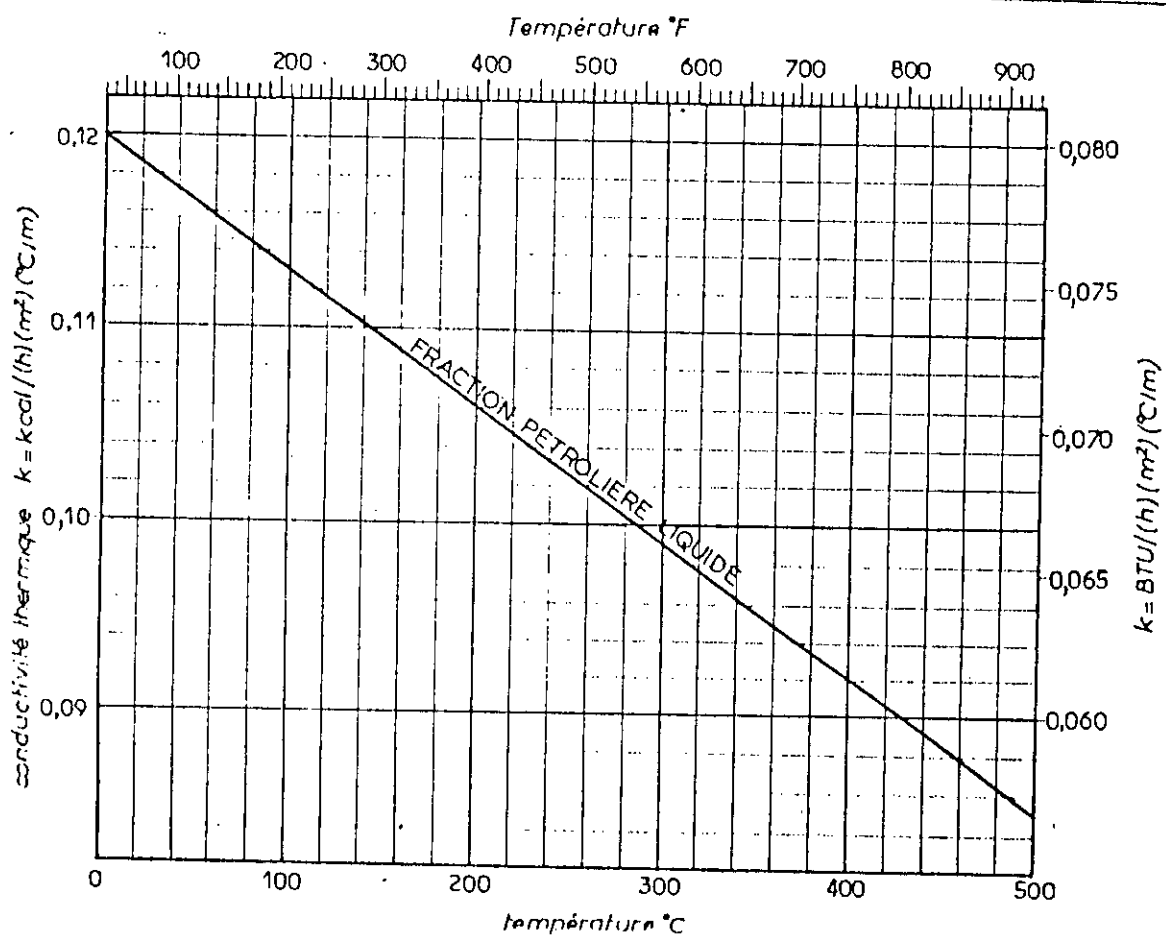
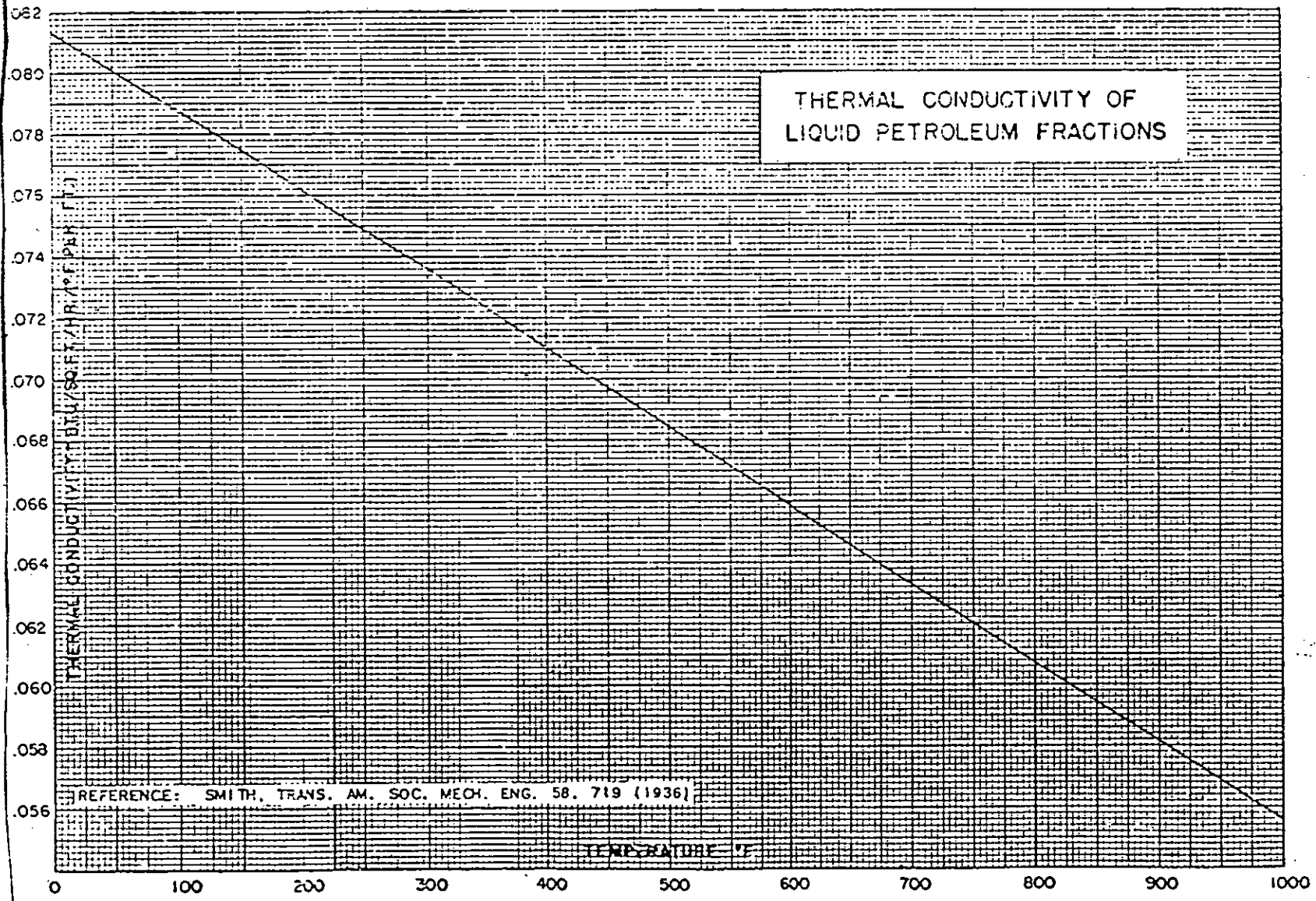


Figure. 16 Conductivité thermique des Fractions
Pétrolières



*Figure 19. Conductivité thermique des fractions
Pétrolières Liburdes*

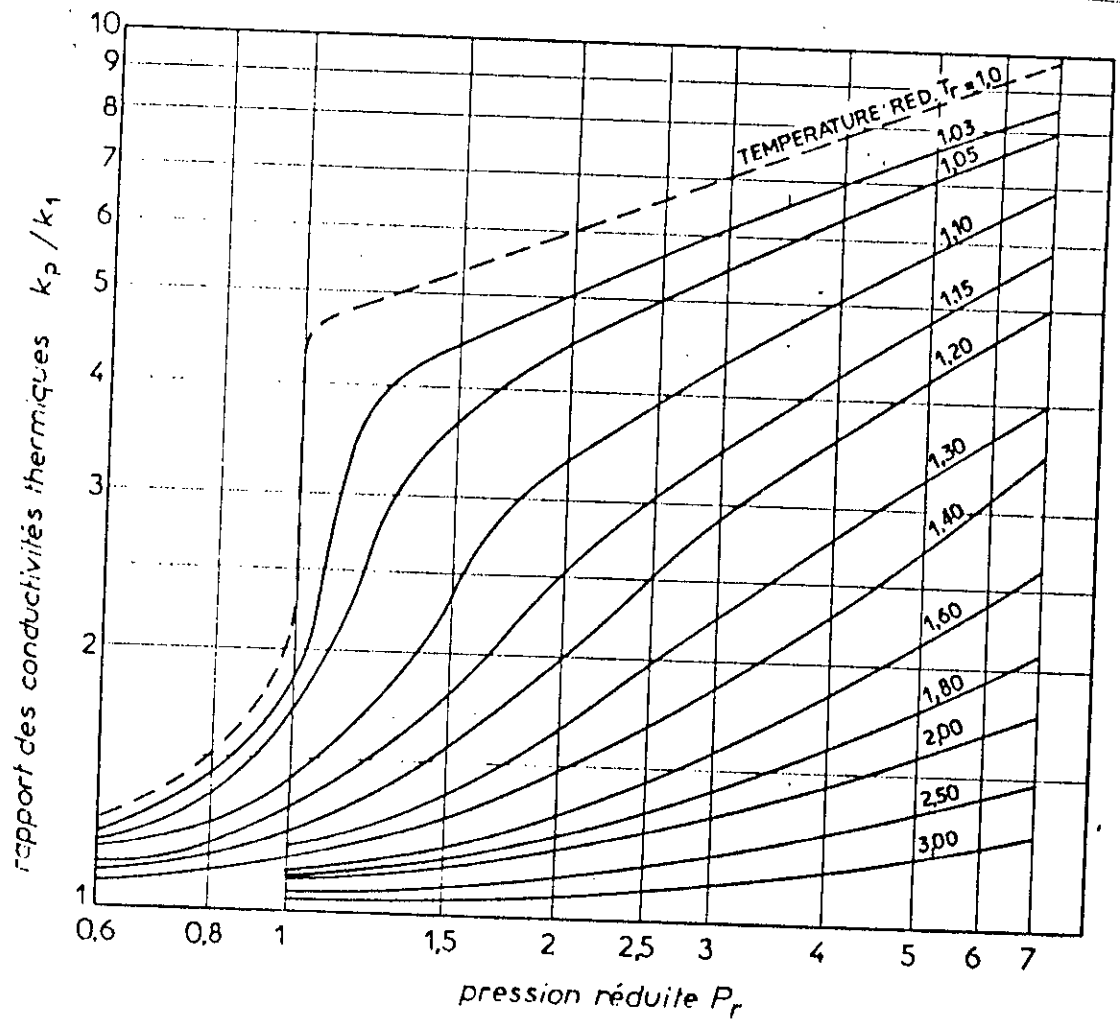


Figure. 18. Influence de la Pression sur la Conductivité Thermique des Gazs

$$\Gamma = (0.0147712 + 4.200877 \cdot 10^{-5} t + 2.775927 \cdot 10^{-11} t^2 - 9.73335 \cdot 10^{-14} t^3) + (-1.888013 \cdot 10^{-3} - 3.168262 \cdot 10^{-6} t) \ln(M).$$

t : température en °F.
M : masse moléculaire.

Sato et Reidel donne aussi une corrélation pour les liquides :

$$\Gamma = \frac{(1.104576/M^{0.5}) (3+20 (1 -T_r)^{2/3})}{3 + 20 (1-T_{br})^{2/3}}$$

$T_r = t/T_c.$

$T_{br} = T_{eb}/T_c.$

M : masse moléculaire.
T_c : Température critique en °R.
t : température désirée en °R.
T_{eb}: température d'ébullition en °R.

B - 1 - RESULTATS EXPERIMENTAUX ET CALCULS :

**CONDUCTIBILITE THERMIQUE DES FRACTIONS PETROLIERES
A 20 °C PAR DIFFERENTES CORRELATIONS (Kcal/hr m² (°C/m)).**

FP	CPG	(1)	% err	(2)	% err	(3)	% err
13	0.110	0.116	5.45	0.118	7.27	0.119	8.18
19	0.112	0.111	0.89	0.118	5.36	0.119	6.25
22	0.112	0.108	3.57	0.118	5.36	0.119	6.25
28	0.113	0.103	8.85	0.118	4.42	0.119	5.31
32	0.114	0.100	12.28	0.118	3.51	0.119	4.38

FP	(4)	% err
13	0.138	25.45
19	0.136	21.43
22	0.133	18.75
28	0.131	15.93
32	0.129	13.16

FP	(2)	(1)	% err	(4)	% err
37	0.118	0.074	37.28	0.128	8.47
43	0.118	0.112	5.08	0.125	5.93
52	0.118	0.112	5.08	0.120	1.69
54	0.118	0.113	4.23	0.119	0.85
57	0.118	0.114	3.38	0.117	0.85

(1) : Corrélation de Sato-Reidel.

(2) : Abaque de Wuithier.

(3) : Abaque de Maxwell.

(4) : Corrélation de Kern.

B - 2 - CONCLUSION :

Pour cette propriété , il est recommandé d'utiliser les abaques de Maxwell et Wuithier, et ce pour la mauvaise approche des corrélations de Sato-Reidel et Kern.

C - 1 - RESULTATS EXPERIMENTAUX ET CALCULS :

**CONDUCTIBILITE THERMIQUE DES FRACTIONS PETROLIERES
A TEMPERATURE D'EBULLITION PAR DIFFERENTES CORRELATIONS
(Kcal/hr m² (°C/m)).**

FP	CPG	KERN 2	% erreur
13	0.022	0.018	18.18
19	0.020	0.019	4.99
22	0.019	0.020	2.56
28	0.020	0.021	5.00
32	0.021	0.022	4.76

FP	KERN 2
37	0.023
43	0.024
52	0.029
54	0.029
57	0.031

C - 2 - CONCLUSION :

On constate que la corrélation de Kern est utilisable sur l'ensemble du domaine de température.

III - 3 - 4 - CHALEUR LATENTE DE VAPORISATION :

A - PARTIE THEORIQUE :

La chaleur latente de vaporisation est définie comme étant la quantité qu'il faut fournir à l'unité de poids ou à une molécule liquide pour la vaporiser à température constante.

Elle s'exprime en cal/g ou en BTU/lb.

Les corps purs :

* Equation de Clapeyron : [22]

La chaleur latente de vaporisation d'un corps pur peut être obtenue à l'aide de la relation de Clapeyron :

$$H_v = R T (-\ln(P_v) + A)$$

H_v : chaleur latente de vaporisation.

R : constante des gaz parfaits.

T : température d'ébullition.

P_v : pression de vapeur.

Pour les hydrocarbures purs, la chaleur de vaporisation est fonction de la pression et de la température.

* Règle de Maxwell : [6]

Un composé inconnu aura la même chaleur molaire de vaporisation qu'une paraffine à la même température et à la même pression.

Cette méthode consiste à prendre la paraffine normale ayant la même température d'ébullition que le composé inconnu, relever son poids moléculaire et sa pression critique, puis calculer sa tension de vapeur à la température considérée en multipliant la pression réduite de l'hydrocarbure non paraffinique par la pression critique de la paraffine. Cette valeur de la tension de vapeur, associée à la température d'ébullition donne la chaleur de vaporisation cherchée. (fig 19).

* Lois des états correspondants : [7]

$$\frac{d (\ln(P_{vr}))}{d (1/T_r)} = - \left(\frac{H_v}{R T_c} \right) \left(\frac{1}{Z_v} \right).$$

P_{vr} : pression de vapeur réduite.

T_r : température réduite.

H_v : Enthalpie de vaporisation.

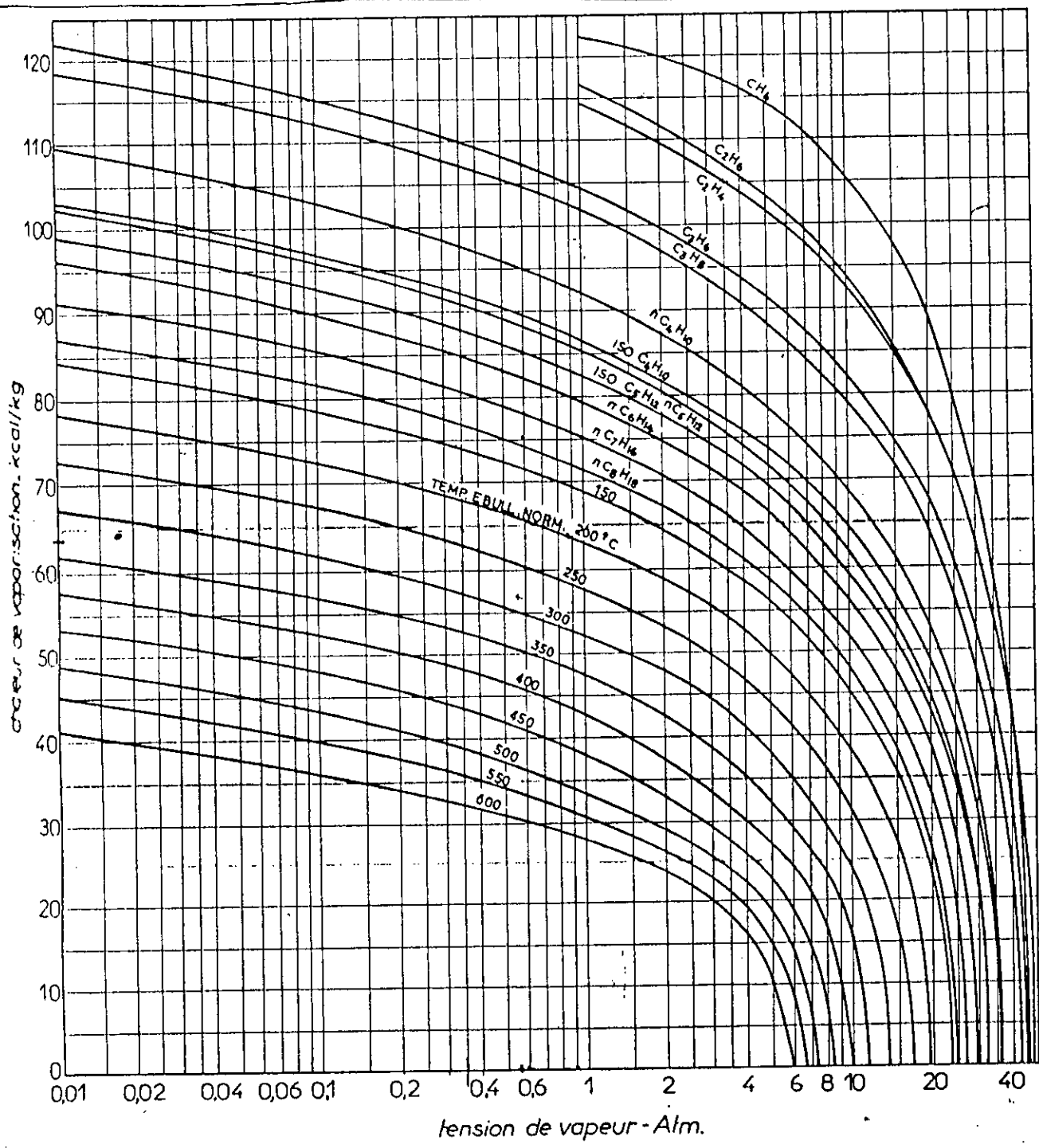


Figure. 19 CHALEUR Latente de Vaporisation
Des Paraffines

* Corrélation de Pitzer : [22]

Cette corrélation fait intervenir le facteur acentrique Ω et la température réduite Tr .

$$\frac{H_v}{R T_c} = 7.08 (1-Tr)^{0.354} + 10.95 \Omega (1-Tr)^{0.454}$$

Ω : Facteur acentrique.

* Règle de Trouton : [7]

La chaleur molaire de vaporisation Leb d'un liquide à la température d'ébullition et sous pression atmosphérique est directement proportionnelle à sa température d'ébullition Teb exprimée en Kelvin :

$$Leb = K_{eb} Teb$$

Le coefficient de proportionnalité varie suivant les liquides de 15 à 26, pour les liquides les plus usuels, ce qui rend cette méthode très approximative.

* Corrélation de Chen : [22]

$$H_v = \frac{((3.978 R T_c T_{br}) - 3.938 - 1.555 \ln(P_c))}{(1.07 - T_{br})}$$

T_c : température critique (en K).

T_{br} : température réduite rapportée à la température d'ébullition normale (en K).

P_c : pression critique (en atm).

R : constante des gaz parfaits.

* Corrélation de Riedel : [22]

$$H_v = 1.095 R T_c \left(T_{br} \frac{(\ln(P_c) - 1)}{0.3 - T_{br}} \right)$$

T_c : température critique (en K).

T_{br} : température d'ébullition réduite (en K).

P_c : pression critique (en atm).

* Equation de Klein : [30]

$$H_v = R K T_{eb} \frac{(\ln(P_c) (1 - (1/(P_c (T_{eb}/T_c)))))^{1/2}}{1 - (T_{eb} - T_c)}$$

R : constante des gaz parfaits.

K : constante qui varie en fonction de la température d'ébullition.

P_c : Pression critique (en atm).

T_{eb}: température d'ébullition (en K).

T_c : température critique (en K).

H_v : chaleur de vaporisation en cal/mol.

* Relation de Watson-Theissen : [7]

Cette relation permet de connaître la chaleur de vaporisation à la température T si on connaît sa valeur à T :

$$H_{v2} = H_{v1} \left(\frac{(1 - T/T_c)}{(1 - T_b/T_c)} \right)^n$$

Watson propose n=0.38 , mais des chercheurs ont pensé a faire varier n comme suit :

$$n = A + B T_r + C T_r^2$$

A , B , C sont des constantes de l'hydrocarbure considéré.

* Corrélation de Riazi-Daubert : [10]

Ces deux auteurs proposent une corrélation de la forme suivante :

$$H_v = 8.48585 T_{eb}^{1.1347} d^{0.0214}$$

Les mélanges de corps purs :

La chaleur molaire de vaporisation d'un mélange de corps purs est égale à la somme des produits des chaleurs de vaporisation des constituants par leurs fractions molaires :

$$H_v = \sum_{i=1}^n H_{vi} X_i$$

H_v : chaleur molaire de vaporisation du mélange.

Hvi : chaleur molaire de vaporisation du constituant i.

Cette règle d'additivité reste valable jusqu'au voisinage du point critique, tant que le mélange reste idéal, c'est à dire qu'il n'y a pas de chaleur de mixtion.

Les fractions pétrolières :

Pour les fractions pétrolières, la loi des états correspondants et la règle de Maxwell reste applicable. Toutefois, il existe des abaques en fonction de la densité et du Kuop et qui permettent de donner les enthalpies liquides et vapeurs, et par suite les chaleurs de vaporisation.

* Corrélation de Riazi-Daubert : [10]

Riazi et Daubert proposent aussi des corrélations pour les fractions pétrolières de la forme :

$$Hv = 8.20613 Tb^{1.114086} d^{9.77089} 10^{-3}$$

Hv : Btu/Lbmoles.

Tb : température d'ébullition en °R.

* Corrélation de Nerst-Bingham : [22]

$$Hv = (1/M)(17+0.11 T) Tb$$

T : en K.

M : masse molaire.

* Equation de Bradford : [7]

$$Hv = \frac{800 M^{0.72} (1-Tr)^{0.39}}{M}$$

M : masse molaire.

Tr : Température réduite.

B - RESULTATS EXPERIMENTAUX ET CALCULS :

**CHALEUR DE VAPORISATION DES FRACTIONS PETROLIERES PAR
DIFFERENTES METHODES (EN Kcal/Kg)**

FP	CPG	NERST BINGHAM	% err	BRADFORD	% err	RIAZI-2	% err
13	77.88	78.57	0.88	78.77	1.14	75.39	3.20
19	75.83	75.04	1.04	74.88	1.25	71.73	5.40
22	72.25	73.28	1.43	73.29	1.44	69.93	3.21
28	68.15	70.06	2.80	69.94	2.62	66.58	2.30
32	66.67	67.99	1.98	67.77	1.65	64.43	3.35

RIAZI-1	% err	PAR LOI DES ETATS CORRESPONDANT	% err
74.00	5.00	72.50	6.91
70.80	7.58	72.17	4.82
69.23	4.18	68.10	5.74
66.31	2.69	67.74	0.60
64.44	3.34	65.56	1.66

FP	NERST BINGHAM	RIAZI-1	% err	BRADFORD	% err	RIAZI-2	% err	ETATS CRSPDT	% err
37	65.50	62.19	5.05	65.17	0.51	61.83	5.61	62.91	3.95
43	61.88	58.92	4.77	61.47	0.64	58.05	6.18	57.80	6.59
52	54.34	51.96	4.39	52.26	3.83	49.98	8.02	49.17	9.52
54	52.38	50.22	4.12	50.31	3.95	47.95	8.45	49.08	6.30
57	49.73	47.88	3.73	47.64	4.21	45.21	9.10	46.80	5.90

C - CONCLUSION :

Pour cette propriété , la corrélation à retenir est celle de Nerst-Bingham , sans toutefois déconseiller les autres corrélations qui donnent aussi de bons résultats.

III - 3 - 5 - ENTHALPIES LIQUIDES ET VAPEURS : [6]

L'enthalpie d'un hydrocarbure pur ou d'une fraction pétrolière exprime la quantité totale de chaleur contenue dans cet hydrocarbure ou cette fraction dont l'état thermodynamique doit être défini par une pression et une température.

La valeur absolue de l'enthalpie ne nous intéresse pas : seules ces variations entre deux états, source d'énergie, sont recherchées.

A pression constante, l'expression générale de la fonction enthalpie H s'écrit :

$$H = \int C_p dt + A$$

A : chaleur de vaporisation.

Les corps purs : [12]

Les abaques de Maxwell sont reconnus comme étant les références incontestés pour tous les hydrocarbures purs.

Les mélanges de corps purs :

La règle d'additivité est applicable en prenant des pourcentages molaire . Elle est valable jusqu'au point critique.

Les fractions pétrolières : [6],[12]

Pour les fractions pétrolières , deux références sont incontestés:

- La série de diagrammes de Maxwell qui donnent l'enthalpie en fonction de la température d'ébullition , du KUOP, de la pression et de la température .
- Le Diagramme de Wuithier qui donnent l'enthalpie en fonction de la densité et de la température seulement , mais qui introduit ensuite des corrections sur le KUOP et sur la pression (fig 20).

III - 4 - LES PROPRIETES CRITIQUES :

A - PARTIE THEORIQUE :

PRESSION , TEMPERATURE ET VOLUME CRITIQUES :

GENERALITES :

L'état critique est un état où il n'est plus possible de différencier le liquide et la vapeur. Le point critique C correspond à cet état où le moindre changement de pression ou de température fait passer le système d'une phase à une autre.

Les corps purs :

Les propriétés critiques des corps purs peuvent se déterminer soit expérimentalement, soit à partir de corrélations.

** Méthode de contribution de groupe de Lydersen : [22]*

La méthode de Lydersen se base sur les contributions spécifiques de chaque structure de groupe :

$$T_c = T_{eb} [0.567 + \sum \delta T - (\sum \delta T)^2]^{-1}$$

$$P_c = MM [0.34 + \sum \delta P]^{-2}$$

$$V_c = 40 + \sum \delta V.$$

Avec : T_c : température critique (K).
 P_c : pression critique (atm).
 V_c : volume critique (cm^3/gmole).
 T_{eb} : température d'ébullition (K).
 MM : masse moléculaire (g).

Les $\sum \delta T$, $\sum \delta P$, $\sum \delta V$ sont les incréments évalués par sommation des groupements d'atomes et dont les valeurs sont données en index.

Cette corrélation donne d'excellents résultats pour les corps purs.

** Corrélation de Lydersen : [34]*

Lydersen a proposé en 1955, une corrélation pour les n-alkanes :

$$\begin{aligned} T_{eb}/T_c &= 0.567 + 0.02 N_c - (0.02 N_c)^2. \\ P_c &= (0.101325 MM)/(0.34 + 0.227 N_c)^2. \end{aligned}$$

Nc : nombre d'atomes de carbone.
 Pc : pression critique (atm).
 Tc : température critique (K).
 Teb : température d'ébullition (K).
 MM : masse moléculaire (g).

Cette corrélation est cependant trop restrictive.

* Corrélation de Ambrose : [34]

$$Teb/Tc = \frac{(1.242+0.138 Nc)}{(2.242+0.138 Nc)}$$

Nc : nombre d'atomes de carbone.
 Tc : température critique (K).
 Teb : température d'ébullition (K).

Cette corrélation est préférée à celle de Lydersen, car elle est plus générale . Elle est très utilisée pour sa simplicité.

* Corrélation de Bolotin : [34]

Datant de 1979 , cette corrélation rencontre les mêmes problèmes que celle de Lydersen, c'est-à-dire, un domaine très restrictif . En effet, elle ne s'applique qu'aux alcanes, ramifiés ou non, pour la température critique et qu'aux n-alcanes pour les pressions critiques :

$$\ln (959.98-Tc) = 6.81536 - 0.211145 Nc^{2/3} \quad \text{avec } Nc > 2$$

$$\ln (Pc) = 2.01718 - 0.274281 Nc^{2/3} .$$

Pc : en MPa.

* Equation de Nokay : [22]

$$\log(Tc) = A + B \log(SpGr) + C \log(Teb).$$

Tc et Teb sont en Kelvin.

A, B, C sont des constantes pour c haque famille et déterminées expérimentalement.

Cette équation reste d'un emploi prévilégié.

Les mélanges de corps purs :

* Règles d'additivité :

Comme pour les corps purs, on préfère mesurer expérimentalement les propriétés des mélanges de corps purs. Toutefois, si on connaît la composition qualitative et quantitative du mélange, on peut appliquer les règles d'additivités :

$$Y = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i \% Y_i)}{X_i}$$

Y représentant la propriété critique du mélange.

Y_i représentant la propriété du corps pur i.

X_i le pourcentage en masse ou en volume.

* Méthode de Spencer : [35]

Elle est basée sur la connaissance de la capacité calorifique. Elle ne peut être utilisée que pour la température critique :

$$T_c = \sum_{i=1}^n r_i T_{ci}$$

$$r_i = Y_i C_{vi} / \sum_{i=1}^n Y_i C_{vi}$$

Y_i : pourcentage molaire du constituant i.

T_c : température critique du mélange.

T_{ci} : température critique du constituant i.

C_{vi} : Capacité calorifique du constituant i.

Elle est d'un emploi marginal.

Les fractions pétrolières :

Pour une fraction pétrolière, la courbe de tension de vapeur se décompose en deux courbes : la courbe de bulle et la courbe de rosée.

Ces deux courbes correspondent respectivement à l'apparition de la première bulle de vapeur et de la première goutte liquide. Le domaine compris entre ces deux courbes se caractérise par un équilibre liquide-vapeur.

Si on assimile la fraction pétrolière à un hydrocarbure pur fictif, avec la condition que sa tension de vapeur soit comprise entre les deux courbes de la fraction pétrolière, on pourra déterminer le point critique de cet hydrocarbure, et ce point sera appelé point pseudo-

-critique de la fraction pétrolière.

* Méthode de Kay : [24]

Elle n'est utilisée que si l'on connaît la composition de la fraction pétrolière, ce qui nécessite le passage obligé par l'identification par chromatographie en phase gazeuse, quantitative et qualitative.

$$T_{pc} = \sum_{i=1}^n X_i T_{ci}$$

T_{pc} : température pseudo-critique (°R).
 T_{ci} : température critique du composant i (°R).
 n : nombre de constituant de la fraction.
 X_i : Fraction molaire du composé i dans le mélange.

* Fractions pétrolières complexe : [6], [12]

Pour une fraction complexe, il est beaucoup plus facile d'utiliser des abaques faisant intervenir la température d'ébullition, la densité et le KUOP. Des abaques (fig 21, 22, 23, 24, 25) donnent des résultats concordants.

* Corrélations de Riazi-Daubert (1980): [31]

$$T_c = 24.2787 T_b^{0.588848} d^{0.3596}$$

$$P_c = 3.12281 \cdot 10^9 T_b^{-2.3125} d^{2.3201}$$

T_c : en °R.
 P_c : en Psia.
 T_b : température d'ébullition en °R.

* Corrélations de Riazi-Daubert (1987): [10]

Ils proposent la forme de corrélation suivante :

$$\theta = a \exp(b \theta_1 + c \theta_2 + d \theta_1 \theta_2) \theta^e \theta^f.$$

T : température d'ébullition en °R.
 S : Specific gravity.
 I : indice de corrélation.
 C/H : rapport massique.
 v_1 : viscosité cinématique à 100°F.
 v_2 : viscosité cinématique à 210°F.

a, b, c, d, e, f : constantes qui diffèrent pour chaque couple de propriétés.

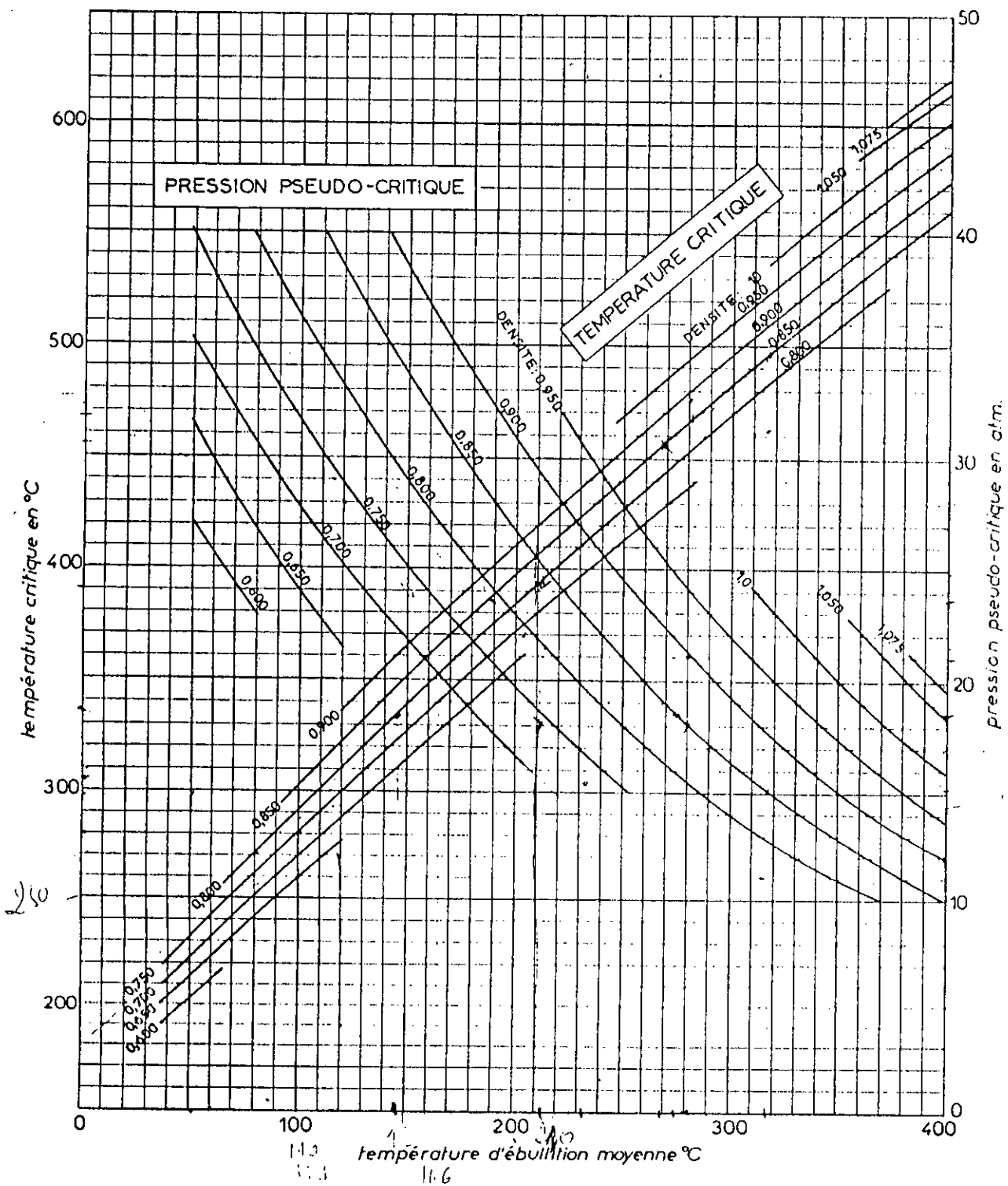


Figure. 21. Temperature critique. Pseudo-critique
 et Pression pseudo-critique des
 fractions pétrolières

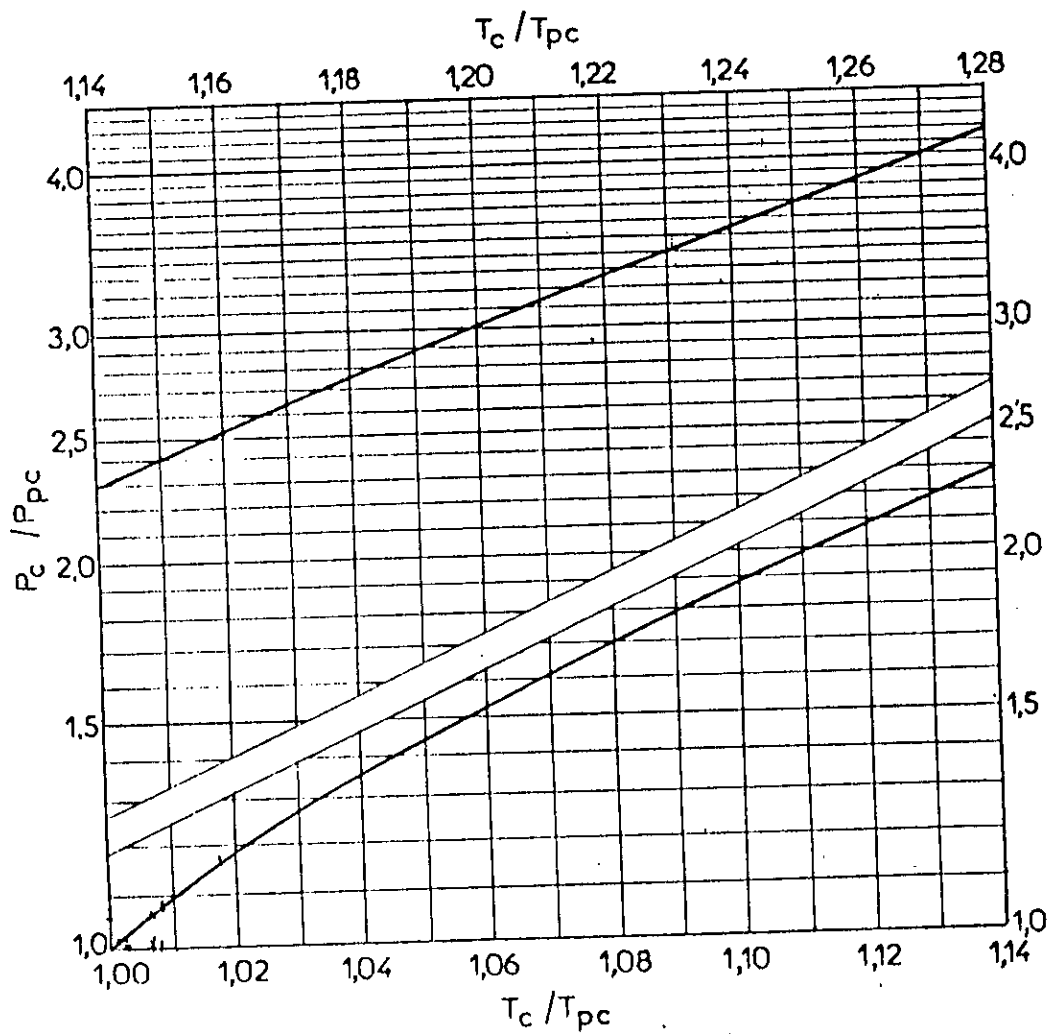


Figure. 22. Pression Critique Vraie des Fractions.
 Petrolieres à partir $P_c/P_{pc} = f(T_c/T_{pc})$

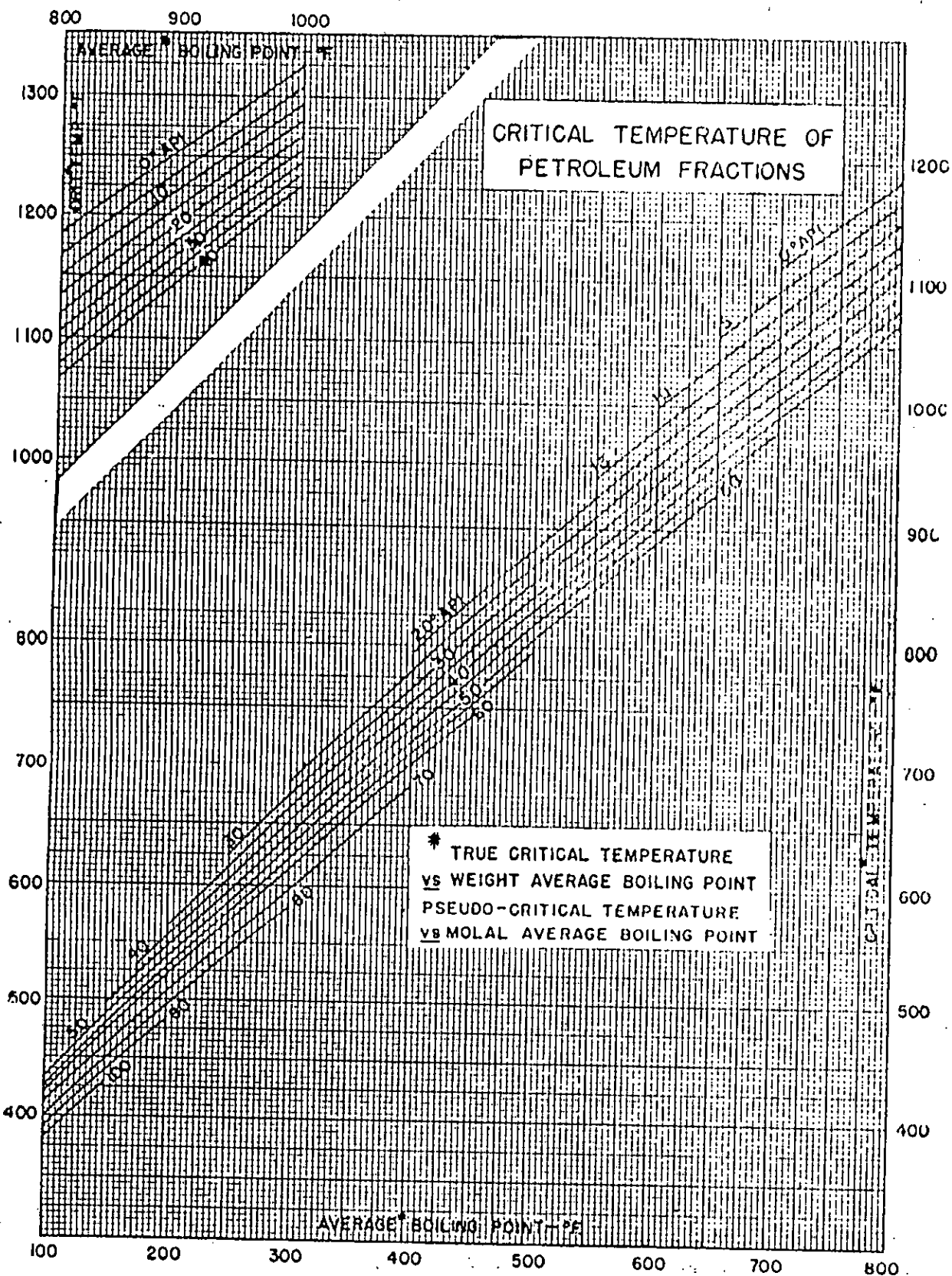


Figure 23. Temperature critique des Fractions Petrolieres

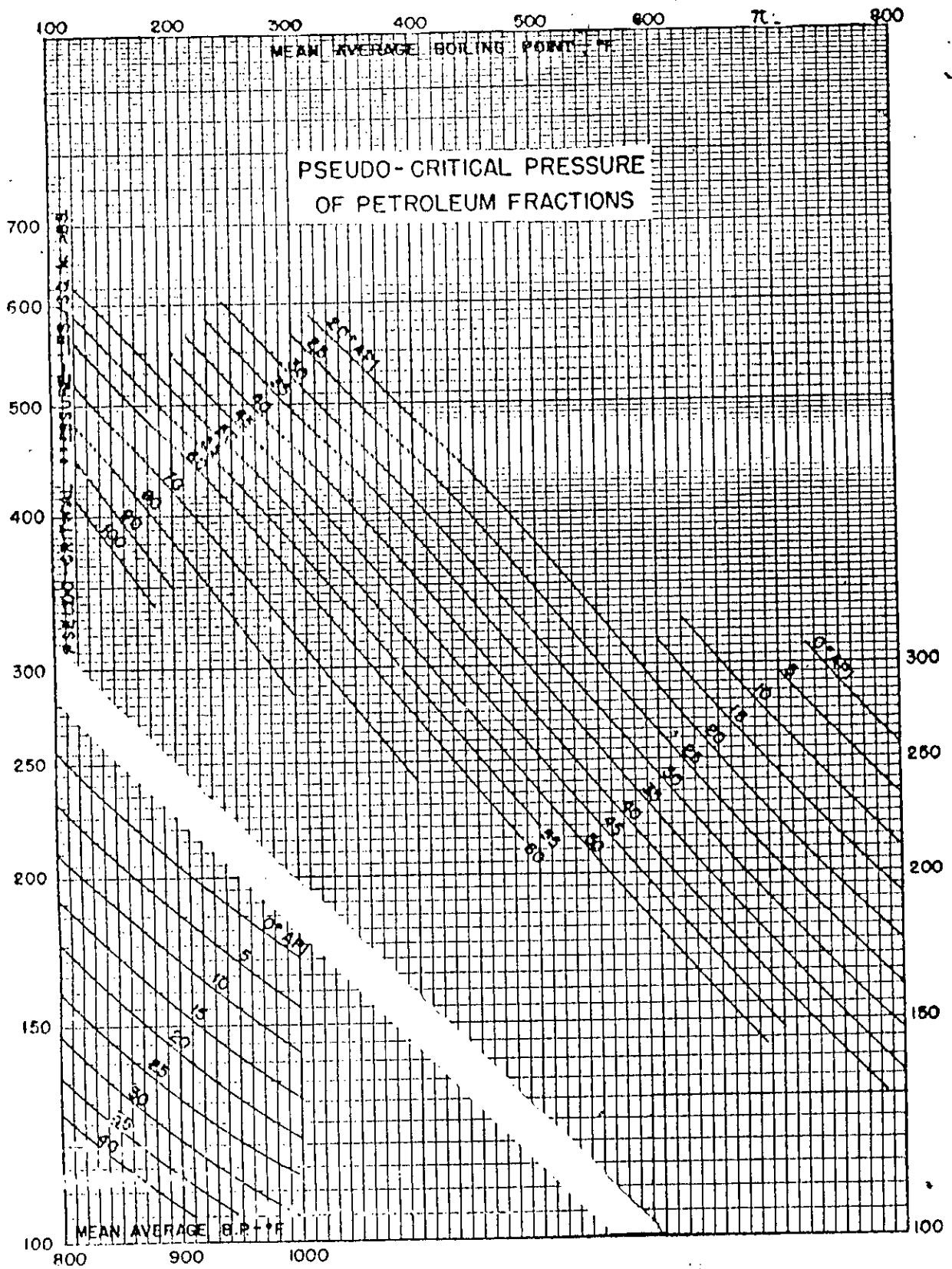


Figure:24 Pession pseudo critique des Fractions
Pétrolières

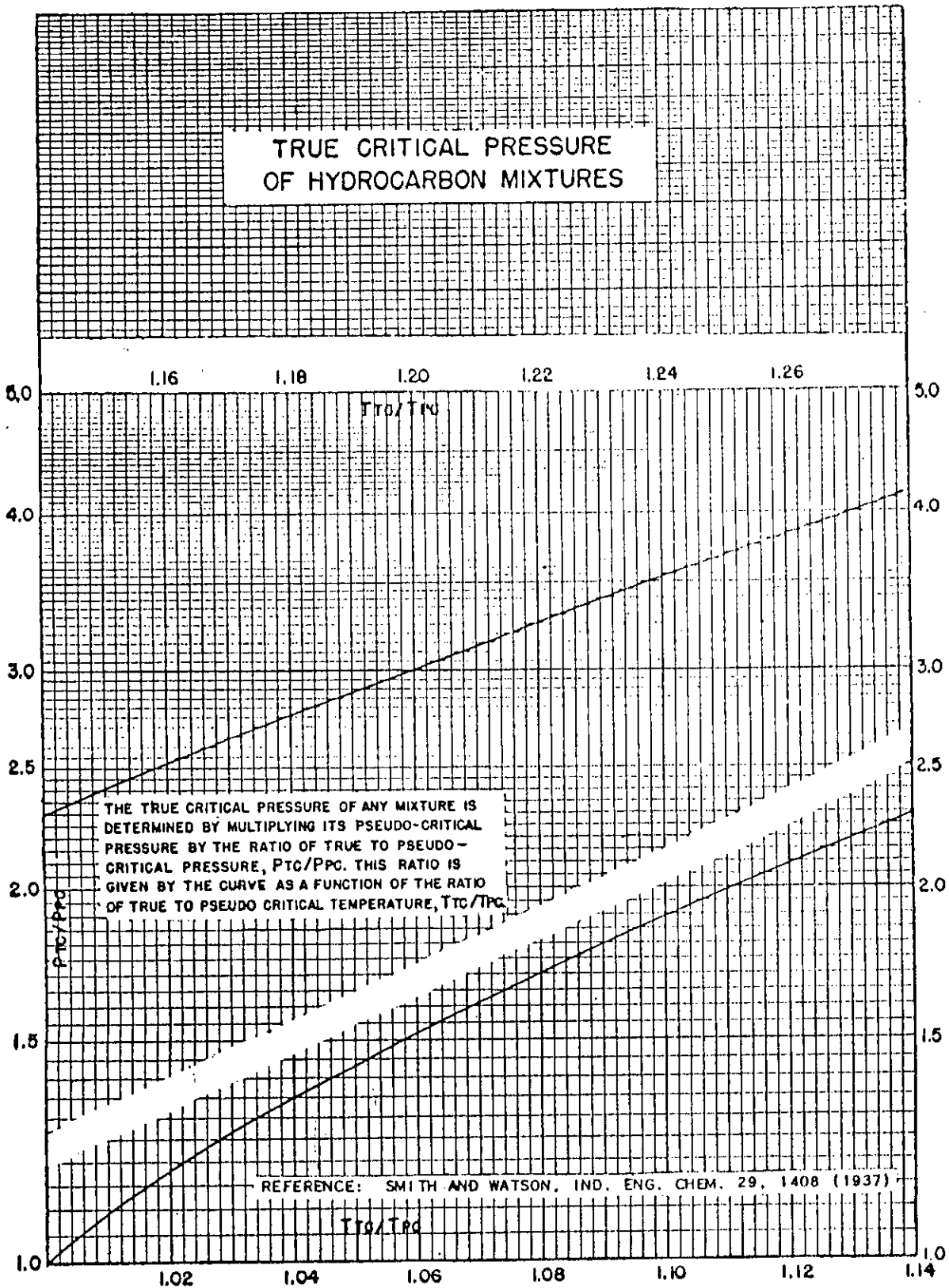


Figure.25 Pression critique des melanges
d'hydrocarbures

* *Corrélation de Cavett : [22]*

$$T_c = a_0 + a_1 BP + a_2 BP^2 + a_3 API BP + a_4 BP^3 + a_5 API BP^2 + a_6 (API BP)^2$$

$$\ln(P_c) = b_0 + b_1 BP + b_2 BP^2 + b_3 API BP + b_4 BP^3 + b_5 API BP^2 + b_6 API^2 BP + b_7 (API BP)^2$$

T_c : en °R.

P_c : en psia.

B_p : température d'ébullition en °F.

a, b: constantes .

* *Corrélation de Hall et Yarborough : [32]*

$$V_c = 3.01514 M^{1.02247} d^{-0.054476}$$

V_c : cm/gmol.

M : masse moléculaire.

d : densité.

* *Corrélation de Kesler-Lee : [22]*

$$T_c = a_0 + a_1 d + (a_2 + a_3 d) BP + (a_4 - a_5 d) 10^5 / BP$$

$$\ln(P_c) = b_0 + b_1/d + (b_2 + b_3/d + b_4/d^2) 10^{-3} BP + (b_5 + b_6/d + b_7/d^2) 10^{-7} BP^2 + (b_8 + b_9/d^2) 10^{-10} BP^3$$

T_c : en °R.

P_c : en Psia.

B_p : température d'ébullition en °R.

a, b: constantes.

B-1- RESULTATS EXPERIMENTAUX ET CALCULS POUR LA TEMPERATURE CRITIQUE :

**TEMPERATURE CRITIQUE DES FRACTIONS PETROLIERES PAR
DIFFERENTES CORRELATIONS (EN KELVIN).**

FP	CPG	(1)	% err	(2)	% err	(3)	% err
13	280.22	272.92	2.60	274.18	2.16	278.54	0.60
19	300.31	297.83	0.83	298.14	0.72	301.81	0.50
22	318.33	311.9	2.02	312.36	1.87	316.19	0.67
28	340.33	337.61	0.80	336.97	0.99	340.77	0.13
32	356.16	354.16	0.56	352.64	0.99	356.49	0.09

FP	(4)	% err	(5)	% err	(6)	% err	(7)	% err
13	277.24	1.06	275.84	1.56	284.05	1.37	269.98	3.65
19	301.84	0.51	299.44	0.29	306.65	2.11	294.13	2.05
22	316.56	0.56	316.17	0.68	323.22	1.54	307.76	3.32
28	342.09	0.51	342.77	0.72	348.69	2.47	332.02	2.44
32	358.42	0.63	359.73	1.00	365.39	2.59	347.81	2.34

FP	(7)	% err	(8)	% err
13	269.98	3.65	280.81	1.29
19	294.13	2.05	308.17	2.28
22	307.76	3.32	323.49	2.78
28	332.02	2.44	344.08	0.58
32	347.81	2.34	363.58	1.44

FP	(3)	(1)	% err	(2)	% err	(4)	% err
37	375.72	374.43	0.34	371.73	1.06	378.37	0.71
43	406.18	406.17	0.00	401.63	1.12	409.66	0.86
52	487.99	490.55	0.52	481.09	1.41	493.04	1.03
54	505.62	508.46	0.56	498.09	1.49	510.84	1.03
57	532.50	535.50	0.56	524.06	1.58	538.01	1.03

FP	(5)	% err	(6)	% err	(7)	% err
37	380.67	1.32	384.76	2.41	367.03	2.31
43	414.94	2.16	417.11	2.69	400.68	1.35
52	499.37	2.33	500.84	2.63	486.19	0.37
54	519.61	2.77	521.06	3.05	506.21	0.17
57	550.28	3.34	552.72	3.80	536.60	0.77

- (1) : Corrélation de Cavett.
- (2) : Corrélation de Kesler-Lee.
- (3) : Corrélation de Riazi-Daubert 1 .
- (4) : Corrélation de Riazi-Daubert 2 .
- (5) : Corrélation de Riazi-Daubert 3 .
- (6) : Corrélation de Riazi-Daubert 4 .
- (7) : Abaque de Maxwell.

B - 2 - CONCLUSION :

Pour cette propriété , toutes les corrélations sont a retenir et particulièrement la corrélation de Riazi -Daubert 1 qui approche la valeur par C.P.G a moins de 0.50 % d'erreur.

C-1- RESULTATS EXPERIMENTAUX ET CALCULS POUR LA PRESSION CRITIQUE :

**PRESSION CRITIQUE DES FRACTIONS PETROLIERES PAR
DIFFERENTES CORRELATIONS (EN ATM).**

FP	CPG	(1)	% err	(2)	% err	(3)	% err
13	31.51	28.45	9.71	29.67	5.84	29.39	6.73
19	29.34	23.73	19.12	26.73	8.89	26.17	10.80
22	28.22	22.36	20.77	26.30	6.80	25.56	9.42
28	25.32	19.03	24.84	24.32	3.95	23.45	7.39
32	23.05	16.99	26.29	22.98	0.30	22.10	4.12

FP	(4)	% err	(5)	% err	(6)	% err
13	36.67	16.37	31.19	1.01	29.95	4.95
19	33.34	13.63	27.71	5.55	27.00	7.97
22	32.84	16.37	27.10	3.96	26.11	7.48
28	30.60	20.85	24.75	2.25	23.83	5.88
32	29.10	26.24	23.32	1.17	22.35	3.04

FP	(7)	% err
13	31.45	0.19
19	28.03	4.46
22	27.05	4.14
28	24.48	3.32
32	22.90	0.65

FP	(7)	(1)	% err	(2)	% err	(3)	% err
37	20.93	14.70	29.77	21.40	2.24	20.55	1.81
43	18.47	11.84	35.90	19.42	5.14	18.65	0.97
52	13.34	5.99	55.10	14.18	6.30	14.08	5.55
54	12.28	5.15	58.06	13.24	7.82	13.31	8.39
57	11.08	4.15	62.55	12.06	8.84	12.34	11.37

FP	(4)	% err	(5)	% err	(6)	% err
37	27.33	30.58	21.47	2.58	20.60	1.58
43	25.12	36.00	19.32	4.60	18.24	1.24
52	19.37	45.20	14.28	7.05	12.91	3.22
54	18.35	49.43	13.37	8.87	11.80	3.91
57	17.09	54.24	12.36	11.55	10.35	6.59

- (1) : Equation de Cavett.
- (2) : Equation de Kesler-Lee.
- (3) : Corrélation de Riazi-Daubert 1.
- (4) : Corrélation de Riazi-Daubert 2.
- (5) : Corrélation de Riazi-Daubert 3.
- (6) : Corrélation de Riazi-Daubert 4.
- (7) : Corrélation de Riazi-Daubert 5.

C - 2 - CONCLUSIONS :

Pour cette propriété , la meilleur corrélation est celle de Riazi-Daubert 5 . Les autres corrélations sont acceptables a l'exception de Riazi-Daubert 2 et Cavett.

D-1- RESULTATS EXPERIMENTAUX ET CALCULS POUR LE VOLUME CRITIQUE :

**VOLUME CRITIQUE DES FRACTIONS PETROLIERES PAR
DIFFERENTES CORRELATIONS (Cm³/g.mol)**

FP	CPG	(1)	% err	(2)	% err	(3)	% err
13	390.63	309.96	20.65	374.00	4.26	399.10	2.17
19	432.21	390.70	9.75	415.43	3.88	453.93	5.03
22	455.16	430.51	5.41	426.16	6.37	478.13	5.05
28	508.33	512.68	0.85	461.99	9.17	536.07	5.45
32	550.11	567.85	3.22	488.06	11.28	578.24	5.11

FP	(4)	% err	(5)	% err	(6)	% err	(7)	% err
13	400.06	2.41	395.83	1.33	388.82	0.46	393.81	0.81
19	455.82	5.46	449.47	3.99	443.16	2.53	448.37	3.74
22	481.59	5.81	474.04	4.15	467.92	2.80	472.89	3.89
28	541.60	6.54	531.69	4.59	526.56	3.58	531.00	4.46
32	584.64	6.28	573.70	4.29	568.78	3.39	573.36	4.23

FP	(6)	(1)	% err	(2)	% err	(3)	% err
37	626.71	636.82	1.61	521.79	16.74	634.61	1.26
43	721.45	723.18	0.24	571.36	20.80	727.27	0.81
52	1024.13	1003.13	2.05	739.34	27.80	1028.38	0.41
54	1111.54	1064.62	4.22	778.69	29.94	1115.08	0.32
57	1246.53	1156.13	7.25	835.08	33.01	1250.77	0.34

FP	(4)	% err	(5)	% err	(7)	% err
37	643.49	2.68	630.03	0.53	630.13	0.55
43	739.74	2.54	723.43	0.27	723.38	0.27
52	1051.32	2.65	1027.29	0.31	1029.72	0.55
54	1141.73	2.71	1116.35	0.43	1118.16	0.59
57	1282.43	2.88	1257.01	0.84	1255.45	0.71

(1) : Corrélation de Hall-Yarborough.

(2) : Corrélation de Tyn et Calcus.

(3) : corrélation de Riazi-Daubert 1.

(4) : corrélation de Riazi-Daubert 2.

(5) : corrélation de Riazi-Daubert 3.

(6) : corrélation de Riazi-Daubert 4.

(7) : corrélation de Riazi-Daubert 5.

D - 2 - CONCLUSION :

Pour cette propriété , les corrélations a retenir sont celle de Riazi-Daubert , particulièrement la quatrième . Les corrélations de Tyn et Calcus , ainsi que celle de Hall-Yarborough elle sont a déconseiller.

E - 1 - RESULTATS EXPERIMENTAUX ET CALCULS POUR LA TEMPERATURE

PSEUDO-CRITIQUE :

**TEMPERATURE PSEUDO-CRITIQUE DES FRACTIONS PETROLIERES
PAR DIFFERENTES METHODES (°C).**

FP	CPG	(1)	% err
13	264.31	262.27	0.77
19	282.31	285.29	1.06
22	296.16	298.53	0.80
28	320.16	322.28	0.66
32	333.13	337.80	1.40

FP	(1)
37	356.64
43	384.64
52	460.15
54	477.51
57	503.71

(1) : Abaque de Maxwell.

E - 2 - CONCLUSION :

Pour cette propriété , l'abaque de Maxwell donne des résultats en parfaite concordance avec la C.P.G.

F - 1 - RESULTATS EXPERIMENTAUX ET CALCULS POUR LA PRESSION

PSEUDO-CRITIQUE :

**PRESSION PSEUDO-CRITIQUE DES FRACTIONS PETROLIERES
PAR DIFFERENTES METHODES (EN ATM).**

FP	CPG	(1)	% err.
13	30.61	31.33	2.35
19	28.20	29.52	4.68
22	28.00	29.23	4.40
28	26.20	27.52	5.04
32	25.60	27.22	6.33

FP	(1)
37	26.95
43	25.01
52	19.39
54	17.77
57	14.84

(1) : Abaque de Maxwell.

F - 2 - CONCLUSION :

Pour cette propriété , l'abaque de Maxwell donne des résultats satisfaisants.

IV - PRESENTATION DU LOGICIEL :

IV - 1 - INTRODUCTION :

On a clôturé notre projet de fin d'étude par l'élaboration d'un logiciel multi-purpose (pour toute fraction pétrolière).

Ce logiciel permet d'évaluer un grand nombre de propriétés (classiques, spécifiques, thermiques, critiques) et ce a partir de trois données facilement accessible par l'expérience : densité, température mean average, et indice de réfraction.

Ce logiciel ne tient compte que des corrélations les plus performantes et ce, après les avoir comparé a une référence déduite de la GC/MS.

Le programme a été écrit en Pascal, sur un micro ordinateur OLIVETTI 290 SP.

Le listing de ce programme est donné en annexe 6.

IV - 2 - PROCEDURE D'EXECUTION :

Le programme affiche un écran avec une barre de menu déroulant qui comprend les quatre familles de propriétés, ainsi qu'une case d'introduction de données.

L'accession a l'une des familles ou l'introduction des données se fait par l'activation de la case correspondante par RETURN ou ENTREE.

Pour choisir une propriété, il suffit de déplacer le curseur jusqu'a la case correspondante et de valider.

Pour revenir au menu précédant, il suffit d'actionner la touche ECHAP.

Pour quitter l'environnement, il suffit d'activer la case "QUITTER" et valider.

IV - 3 - EXEMPLE D'APPLICATION :

Pour illustrer cette procédure, il nous a semblé important de présenter l'exemple suivant :

Le résultat recherché est l'obtention de la température critique.

ECRAN 1 : configuration initiale.

ECRAN 2 : introduction de données.

ECRAN 3 : activation de la case propriétés critiques et sélection de la température critique.

ECRAN 4 : affichage des résultats.

V - CONCLUSION GENERALE :

L'évaluation de la composition et des propriétés physiques d'un nouveau pétrole sont une phase importante , pour la conception d'un raffinage à profit maximal .

Pour déterminer la composition , nous avons analysé nos fractions pétrolières par différentes méthodes :

- GC/MS et CPG , pour les cinq premières seulement .
- Par UV et IR (spectrophotométrie), pour toutes les fractions.

La GC/MS et la CPG nous permettent de conclure a un pétrole de tendance paraffiniques qui s'accroît avec la température d'ébullition.

Nous avons également tenté d'étudier les propriétés les plus significatives, et ce après les avoir divisées en quatre grandes familles :

- CLASSIQUES
- SPECIFIQUES
- THERMIQUES
- CRITIQUES

Sur les propriétés classiques , on a étudié cinq des plus importantes (Masse molaire , Viscosité , tension de vapeur , tension superficielle Volume molaire) .

Les propriétés spécifiques ont été étudiées presque totalité , et ce vu leur importance dans le domaine du raffinage.

En ce qui concerne les propriétés thermiques, on a étudié les plus importantes (Chaleur spécifique , Chaleur latente de vaporisation, Pouvoir calorifique, conductivité thermique et enfin les enthalpies).

Enfin toutes les propriétés critiques ont été passées en revue.

Pour chaque une de ces propriétés, nous avons déterminé la meilleure corrélation en comparaison avec l'expérience ou la C.P.G., et que nous avons utilisé pour l'élaboration d'un logiciel permettant de calculer les différentes propriétés d'une fraction pétrolière et ce à partir de trois données facilement accessibles par l'expérience (température d'ébullition, densité et indice de réfraction).

Ce logiciel doit permettre d'éviter d'effectuer des expériences dangereuses (point d'aniline) ou délicates (tension superficielle).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] : L.Goual N.Skander.
Etude analytique d'un nouveau pétrole brut algérien.
Projet de fin d'étude dirigé par le Pr.Chitour.
(1993)
- [2] : Association Française de Normalisation
Méthodes d'essai des produits pétroliers.
ed AFNOR (1970)
- [3] : P.Arnaud
Cours de chimie organique.
Edition Gauthier-Villards (1985)
- [4] : A.Berthilier.
- [5] : P.Rossion
Pétrole des forages qui font mouche.
Science et vie n° 848 (1988)
- [6] : P.Wuithier
Le pétrole et le génie chimique.
Ed I.F.P (1972)
- [7] : C.E Chitour
Corrélation sur le pétrole et les fractions pétrolières.
Tome 2.
O.P.U (1983)
- [8] : M.R. Riazi T.E. Daubert
Prediction of molecular type analysis of industrial
petroleum fraction and coal liquid.
Eng.Chem.Process. Volume 25 (1987)
- [9] : D. El Hadi
Contribution a la détermination des propriétés physiques
des corps purs et fractions pétrolières par nomographie.
Projet de fin d'étude dirigé par le Pr Chitour .
(1988)

- [10] : M.R. Riazi T.E Daubert
 Characterization parameters for petroleum fractions
 industrial.
 Eng. Chem.Process. Volume 26 (1987)
- [11] : F. Gaouer
 Etablissement de quelques corrélations sur les propriétés des
 fractions pétrolières légères.
 Projet de fin d'étude dirigé par le Pr Chitour .
 (1992)
- [12] : J.B. Maxwell
 Data book on hydrocarbon.
 ed. D.Van Nostrand company. (1965)
- [13] : V.Proskouriakov A.Drabkine
 La chimie du pétrole et du gaz.
 ed Mir (1981)
- [14] : R.Cryt
 Aiche Journal Volume 28 N°5 (1983)
- [15] : A.Sim T.E Daubert
 Eng.Chem.Process Volume 22 (1980)
- [16] : B.Gray H.Wilson
 Prediction of molecular Weight
 Oil and gas journal. (1983)
- [17] : J.C Depeza
 L'industrie du raffinage.
 Ed Hermann. (1981)
- [18] : J.W Raynel
 Introduction au raffinage et à la pétrochimie.
 Ed Technip. (1975)
- [19] : N.Bader
 Oil and Gas journal. (1992)

- [20] : P. Gouel
 Etude des corrélations entre la composition des mélanges
 d'hydrocarbures et leurs propriétés physiques.
 ed I.F.P Volume 36 n° 7 (1979)
- [21] : Chorng H.Twu
 Internally consistent corrélation for prediction liquid
 viscosities of petroleum fractions.
 ed Eng.Chem.Process Volume 24 (1985)
- [22] : R.C Reid J.M Prausnitz T.K.Sherwood
 Properties of gases and liquids.
 ed Mc Graw-Hill. (1977)
- [23] : I.C. Sanchez
 Aiche Journal Volume 31 N° 9 (1985)
- [24] : American Petroleum Institut. Project 44.
 Selected Values of physical and thermodynamic properties of
 hydrocarbons and related compounds. (1970)
- [25] : J.V. Gomez.
 Method predicts surface tension of petroleum fractions
 Oil and gas journal. (1987)
- [26] : F. Boudjellali.
 Contribution a la détermination des propriétés physiques
 et chimiques des fractions pétrolières lourdes.
 Magister E.N.P (1991)
- [27] : O.Kitous
 Contribution a l'étude des propriétés thermodynamiques
 des fractions pétrolières du pétrole brut algérien par
 diverses méthodes numériques.
 Magister E.N.P (1990)
- [28] : R.P. Walsh J.V. Mortimer.
 Hydrocarbon processing (1971)
- [29] : M.R. Riazi T.E. Daubert
 Predicting flash and pour points.
 Hydrocarbon processing (1987)

- [30] : J. Lyman
Chemical Property estimation methods environment
behavior of organic compound. (1986)
- [31] : M.R Riazi T.E Daubert
Simply property prediction.
Hydrocarbon processing (1980)
- [32] : Perry and Chilton
Chemical engineer's handbook
Mc Graw-Hill (1973)
- [33] : P.Huggins
Program produces wide range of distillate properties
Oil and gas Journal Volume 30 (1987)
- [34] : C.Tsonopoulos
Aiche Journal . Volume 33 (1987)
- [35] : C.A Castillo
Aiche Journal Volume 33 (1987)

A

N

N

E

X

E

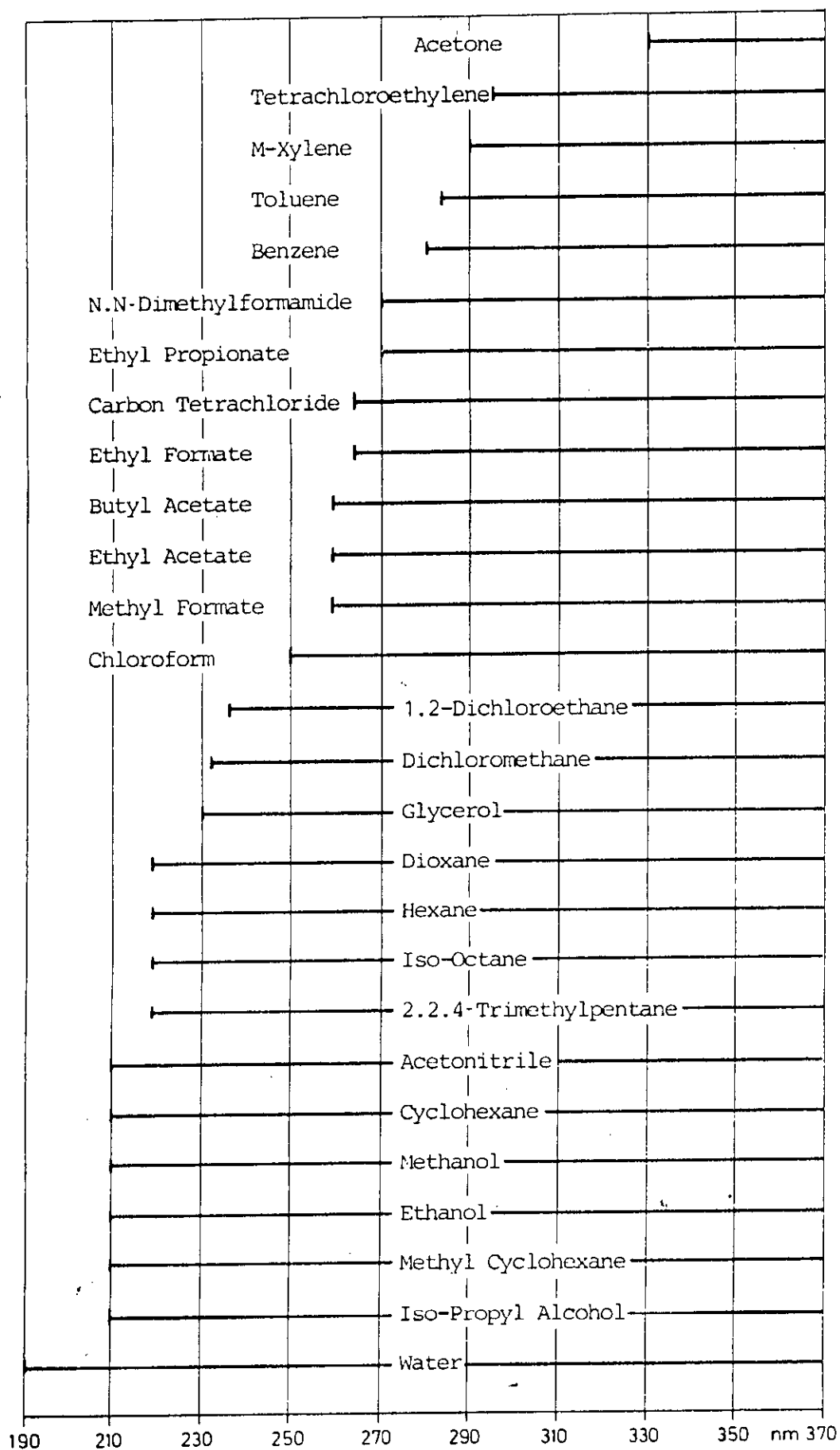
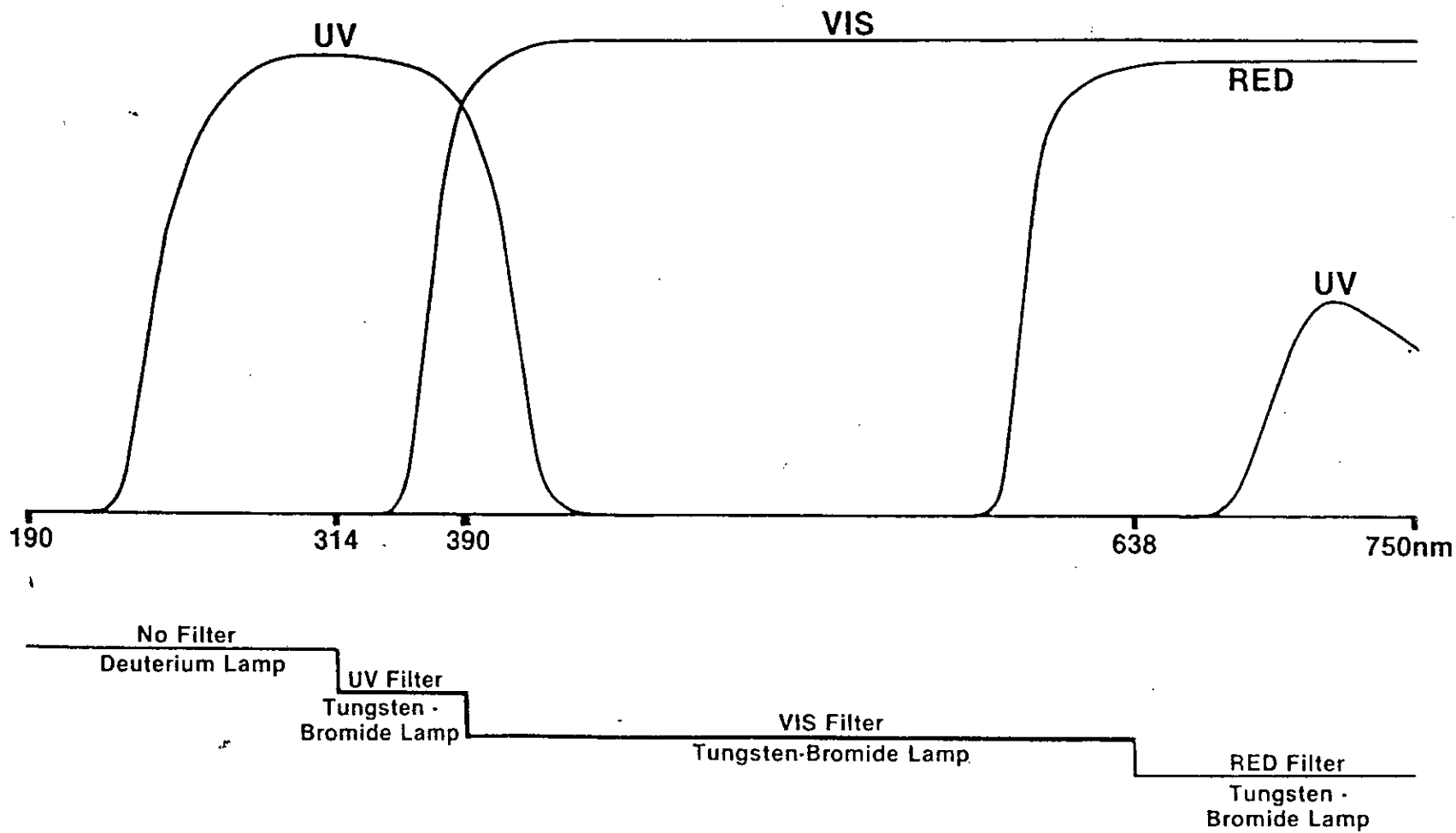


Table 10-1. Usable Wavelength Limits of Solvents

Figure 4-3. Typical Filter Response Curves



CPG :

1 - Chromatographe type Hewlett-Packard 5730 A. Série I.

2 - Température de la chambre d'injections : 300°C.

3 - Colonne : Capillaire.

Phase stationnaire : 100 % méthyl-silicone.

Diamètre : 0.2 mm.

Longueur de la colonne : 50 m.

Épaisseur du film : 0.33 micromètres

Température : isotherme à 40°C pendant 8 mn.

Par programmation de température : 2°C par mn.

4 - Gaz vecteur

Nature : Hélium.

Débit : 1 cc/mn.

5 - Détecteur de masse de Type F.I.D (Détecteur à ionisation de flamme).

Température : 350 °C.

GC/MS :

- 1 - Chromatographe type Hewlett-Packard 5890. Série II.
- 2 - Température de la chambre d'injections : 300°C.
- 3 - Colonne : Capillaire.
Phase stationnaire : 100 % méthyl-silicone.
Diamètre : 0.2 mm.
Longueur de la colonne : 25 m.
Epaisseur du film : 0.33 micromètres
Température : isotherme à 40°C pendant 8 mn.
Par programmation de température : 2°C par mn.
- 4 - Gaz vecteur
Nature : Hélium.
Débit : 1 cc/mn.
- 5 - Détecteur de masse de Type Hewlett-Packard 5971 A Mass Sélective
Detector
Température de l'interface : 300°C.

A - PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT

I- Principe de l'analyse

Le soufre organique initial est transformé en dioxyde de soufre au cours d'une étape de destruction, dans des conditions particulières, de l'échantillon à analyser. Le dioxyde de soufre émis est ensuite mesuré au moyen d'un détecteur physique spécifique utilisant la fluorescence U.V.

I-1- la destruction de l'échantillon

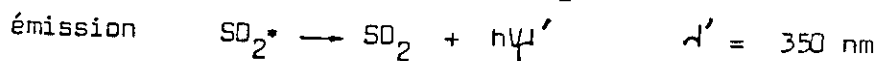
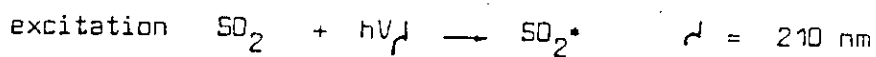
Le produit à analyser est détruit par pyrolyse (gaz inerte) ou combustion (oxygène) dans un premier four à température programmable. Les gaz résultants sont entraînés dans un deuxième four à 950 °C, balayé par un courant d'oxygène, où le soufre organique initial est transformé en dioxyde de soufre (SO₂).

I-2- la détection

Le dioxyde de soufre formé lors de la destruction de l'échantillon est entraîné directement dans un détecteur spécifique utilisant la fluorescence ultra violette. Les gaz aspirés à l'intérieur de la chambre du détecteur sont soumis à un rayonnement ultra violet centré sur une longueur d'onde de 210 nm, zone d'absorption de SO₂.

Les molécules de SO₂ excitées émettent alors une radiation caractéristique en retombant dans leur état fondamental. Cette radiation, filtrée puis amplifiée par un tube photomultiplicateur, est alors observée à une longueur d'onde de 350 nm, ce qui supprime toute interférence due à la vapeur d'eau et évite l'emploi d'un desséchant en amont du détecteur.

Schématiquement, les réactions mises en oeuvre sont :



II- Description de l'appareil

L'analyseur SULF U.V est composé de quatre parties (voir figure 00 en annexe 1).

- un dispositif de minéralisation,
- un ensemble de régulation et de distribution des gaz,
- un détecteur de fluorescence ultra violette,
- un intégrateur numérique.

Un panneau amovible situé sur le côté droit de l'appareil regroupe les diverses commandes décrites ultérieurement (Fig. 08. Page 44)

II-1- le dispositif de minéralisation

Il est composé de deux fours coaxiaux (F_1 et F_2) traversés par un tube de quartz à triple circulation de gaz (voir figures 01 et 02 en annexe 1).

Le four référencé F_1 est constitué d'un fil plat de kanthal enroulé autour d'un tube de combustion en quartz. Ce four est relié à un système de programmation de température permettant de sélectionner trois vitesses de chauffe (50 °C, 150 °C et 400 °C/minute) et deux températures de régulation (750 °C et 950 °C) : voir figure 03 en annexe 1.

Le four référencé F_2 est un four électrique de type microanalyse. Ce four est utilisé à température constante de 950 °C.

II-2- l'ensemble de régulation des gaz

Cet ensemble comprend un circuit d'oxygène, un circuit de gaz inerte (de préférence de l'argon) et un circuit d'appoint d'air filtré - voir figures 04 et 04 bis en annexe 1-

Le débit de chacun de ces trois gaz est égal au tiers du débit d'aspiration de la pompe du détecteur (≈ 500 cm³/min).

L'oxygène et l'argon utilisés ici doivent être de qualité "haute pureté" (condition indispensable pour la mesure des traces de soufre).

L'air employé doit être pour sa part, purifié par passage sur du charbon actif avant son entrée dans le détecteur.

Les instruments de régulation de pression et de mesure de débit des gaz argon et oxygène sont pré-réglés en usine. Les réglages d'origine peuvent toutefois être modifiés à l'aide des boutons situés derrière le panneau amovible sur le côté droit de l'analyseur -voir remarque après le §II-4 et figure 08-

II-3- le détecteur spécifique de SO₂

Le détecteur équipant le SULF U.V est un analyseur spécifique de SO₂ utilisant la fluorescence ultra violette, couramment employé pour des mesures de pollution atmosphérique : détecteur AF 20 M fabriqué par la Société Environnement S.A -voir figure 05 et notice technique-en annexe 2-

Ce détecteur se caractérise principalement par :

- trois gammes de mesure,
- un signal stable dans le temps, et linéaire de 0 à 1 volt pour chaque gamme de mesure,
- une très grande sensibilité, qui permet de mesurer de très faibles quantités de soufre (quelques ppb en valeurs instantanées) ; résultat dû essentiellement :
 - . à la géométrie spéciale de la chambre de fluorescence,
 - . aux filtres optiques spéciaux employés,
 - . au choix des longueurs d'onde d'excitation et de mesure,
 - . à la thermostatation (50 °C) de la chambre de mesure permettant d'éviter toute condensation,
- sa spécificité ; en particulier, l'eau, l'azote et les halogènes n'interfèrent pas dans le dosage du soufre -voir figure 06 en annexe 1-
- la note technique jointe en annexe 2 donne tous les détails concernant le principe, le fonctionnement et l'entretien du tiroir "détection" du SULF U.V.

II-4- l'intégrateur numérique

L'intégrateur comporte un compteur numérique à six chiffres donnant l'aire du signal fourni par le détecteur de SO_2 . Le seuil d'intégration de cet appareil est réglable. L'interrupteur de l'intégrateur est aussi l'interrupteur "MARCHÉ/ARRÊT" général de l'analyseur.

remarque : le côté droit de l'analyseur est muni d'un panneau amovible derrière lequel sont regroupées diverses commandes de réglage (voir figure 08 en annexe 1) : pressions et débits de gaz, régulation de puissance du four F_2 , temporisation de la programmation de température. Ces diverses commandes sont pré-réglées en usine et ne nécessitent en général aucune intervention d'opérateur.

Le filtre à charbon actif est lui aussi situé derrière ce panneau amovible du SULF U.V.

6 - RESULTATS OBTENUS AU SULF U.V

I- Justesse

La justesse de la méthode pratiquée a été vérifiée pour chaque mode d'utilisation (liquide, gaz, solide) de la manière suivante :

- l'analyseur est d'abord étalonné au moyen d'un premier étalon, à partir duquel le coefficient d'étalonnage C de l'appareil est déterminé,
- un second étalon est ensuite analysé en tenant compte de la valeur C précédemment déterminée pour calculer le résultat de l'analyse de ce deuxième échantillon .

Le résultat expérimental ainsi obtenu doit être égal, aux erreurs analytiques près, à la teneur vraie et connue du deuxième étalon analysé.

Ainsi, dans le cas de gaz, les résultats suivants ont été obtenus :

JUSTESSE

GAZ	TENEUR EN SOUFRE (PPM)		SULFUV SOUFRE (PPM)
	ÉTALON AIR LIQUIDE	VALEUR CALCULÉE	
CO S / N ₂	100	-	98
H ₂ S / N ₂	100	-	98
CH ₃ SH / N ₂	50	-	52
H ₂ S / C ₃	-	3.0	3.3
CH ₃ SH / C ₃	-	2.5	2.5
CH ₃ SH / N ₂	-	10.0	9.4

NB : le coefficient d'étalonnage C a été déterminé à l'aide d'un gazole à faible teneur en soufre.

II- Précision

La précision de la méthode mise en oeuvre est calculée à partir de séries de dix mesures. La répétabilité r est donnée par la formule suivante :

$$r = s. t. \sqrt{2}$$

où s = écart-type

t = coefficient de Student pour une probabilité de 95 % donnée par la table, soit pour onze mesures : $t = 2,228$

\bar{x} étant la valeur moyenne des onze mesures, nous obtenons alors :

$$x = \bar{n} \pm \frac{r}{\sqrt{2n}}$$

avec $n = 2$ $x = \bar{x} \pm \frac{r}{2}$

Dans le cas des faibles et moyennes teneurs, voici quelques exemples d'erreurs calculées sur les teneurs en soufre de produits fréquemment rencontrés :

FAIBLES TENEURS ET TRACES

PRODUITS	SULFURE
ESSENCE	29 PPM \pm 0,4 PPM
GAZOLE	8,7 PPM \pm 0,4 PPM
BUTANOLS	1,0 PPM \pm 0,2 PPM
	2,2 PPM \pm 0,2 PPM
ESSENCES LEGERES	1,3 PPM \pm 0,2 PPM
	2,4 PPM \pm 0,2 PPM
CHARGE DE REFORMAGE	0,26 PPM \pm 0,04 PPM
TOLUENE MERCK	0,23 PPM \pm 0,03 PPM
ESSENCE DE REFORMAGE	0,16 PPM \pm 0,03 PPM

FORTES ET MOYENNES TENEURS

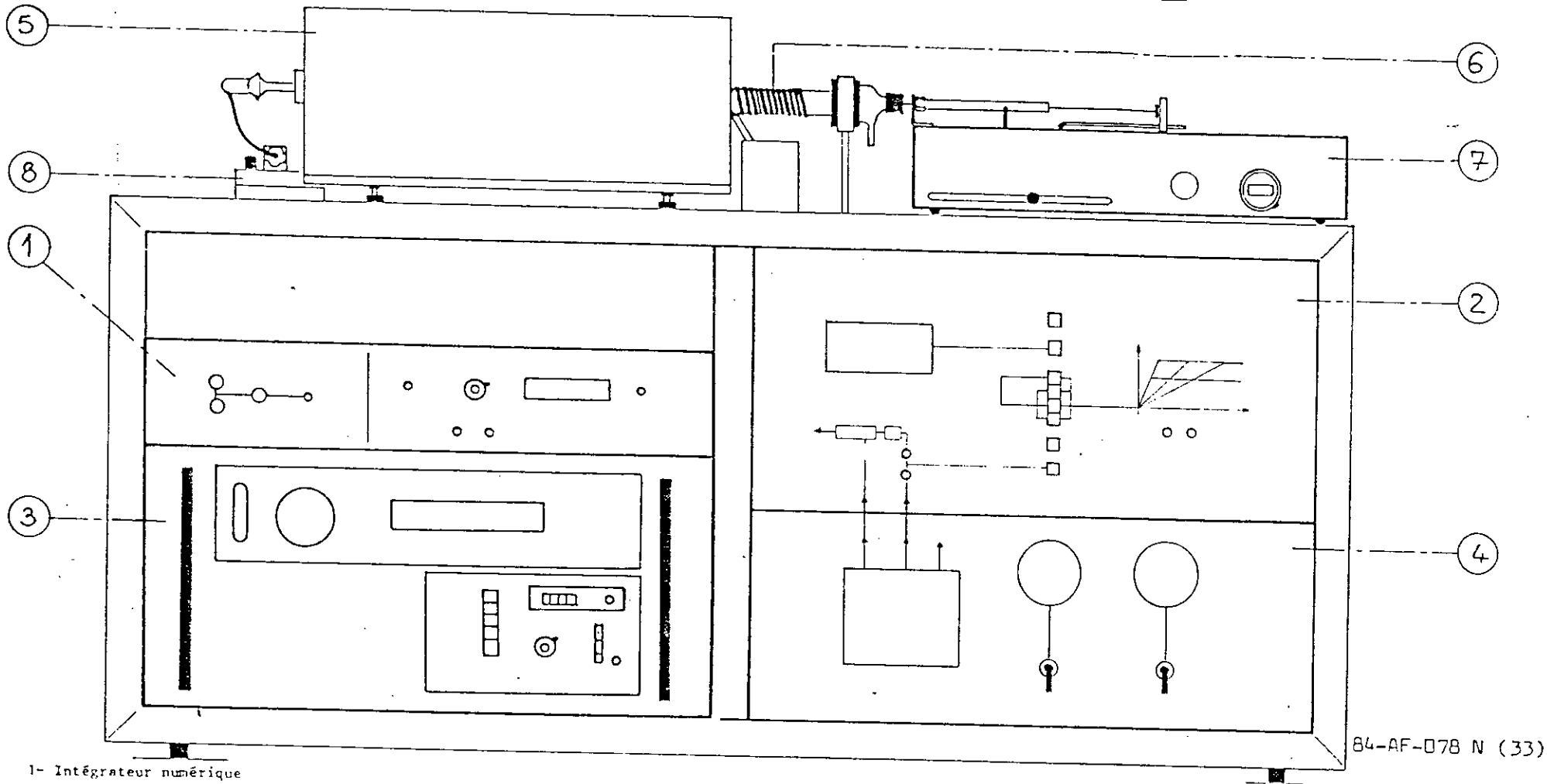
PRODUITS	SULFURE
FIUOL	3,58 % \pm 0,09 %
GAZOLES	1,07 % \pm 0,02 %
	0,327 % \pm 0,005 %
GAZOLES	1100 PPM \pm 40 PPM
	508 PPM \pm 6 PPM
	105 PPM \pm 3 PPM

GAZ ÉTALONS		RÉSULTATS
H ₂ S	100 PPM DANS N ₂	96,8 \pm 2,2
CH ₃ SH	50 PPM DANS N ₂	51,2 \pm 1,3
H ₂ S	3 PPM DANS C ₃ H ₈	3,2 \pm 0,2
CH ₃ SH	2,5 PPM DANS C ₃ H ₈	2,7 \pm 0,2

III- Comparaisons entre différentes analyses

Les deux tableaux suivants comparent à titre purement indicatif d'abord, les résultats obtenus par divers analyseurs dans le cas de l'étude d'un gaz de raffinerie, ensuite les précisions à divers niveaux de concentration en soufre de trois analyseurs de soufre couramment utilisés dans les laboratoires.


GAZ DE RAFFINERIE		COUPE C ₃
SULFUV	F.P.D.	CONTRÔLE EN LIGNE
25,6 PPM	26,2 PPM	24,1 PPM
7,7 PPM	9,4 PPM	8,8 PPM



84-AF-078 N (33)

- 1- Intégrateur numérique
- 2- Ensemble de contrôle et régulation des fours
- 3- Détecteur spécifique de SO₂ par fluorescence U.V.
- 4- Circuit de contrôle de régulation des gaz
- 5- Four F2
- 6- Four F1
- 7- Pousse-seringue
- 8- Porte filtre téflon

Figure 00
Annexe 1

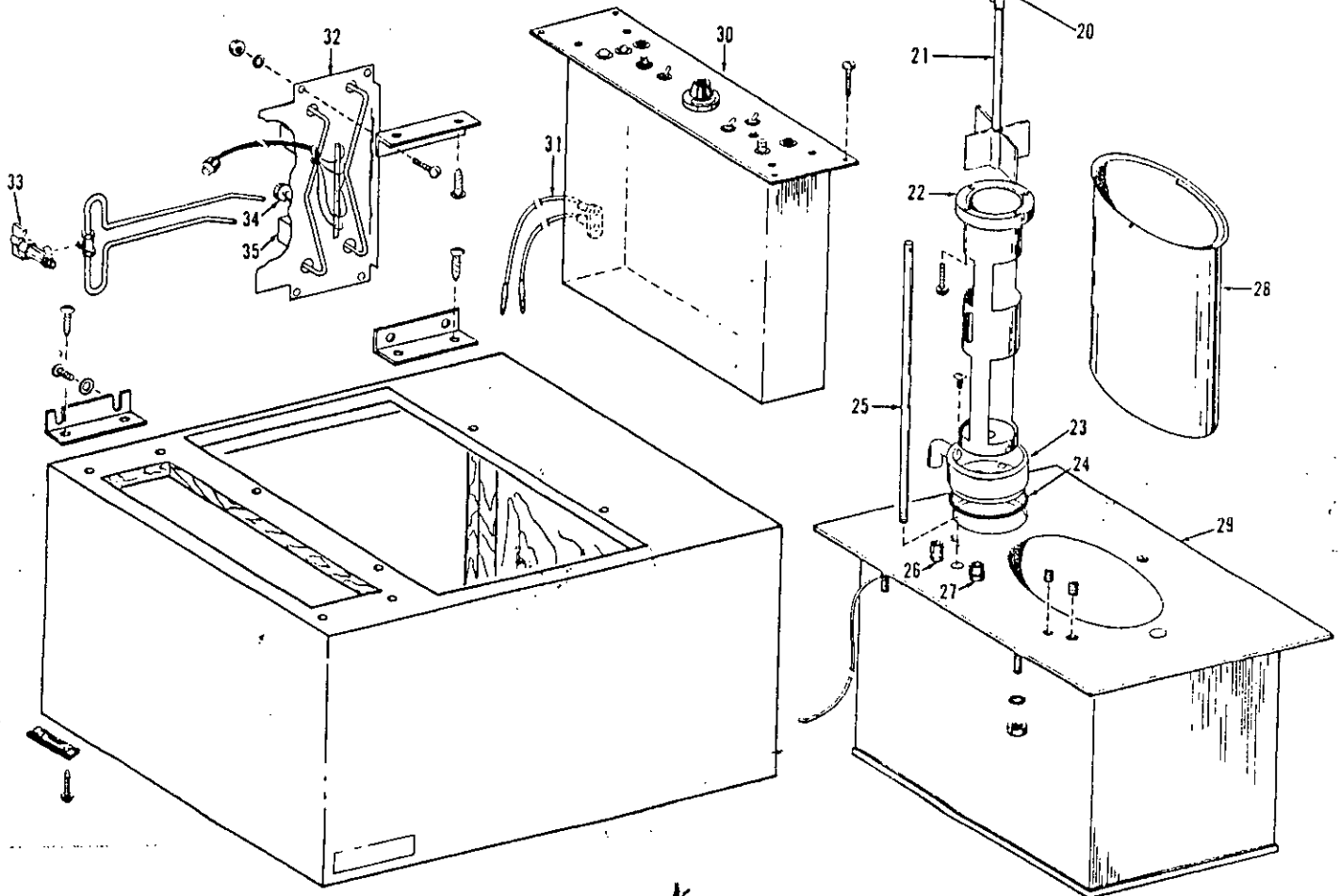
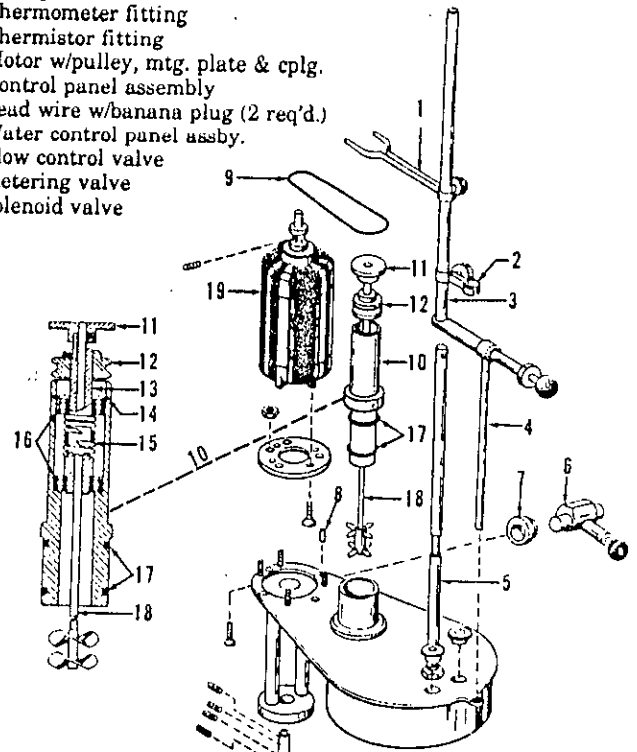
 37 rue A. Le Bourgeois 78590 NOUVELLE RO FRANCE			MATIERE		ENSEMBLE	
					SULF. U.V.	
			TRAITEMENT		TITRE	
					Descriptif Général	
DESSIN	DATE	ECH.	N°			
A.L.	18/3/82	1/5	.00.			

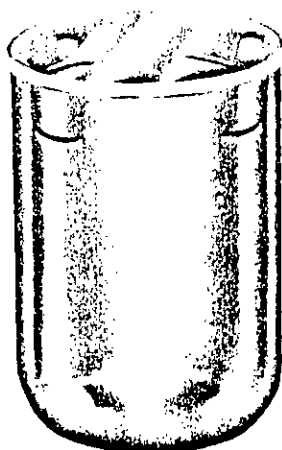


PARTS FOR THE 1241 ADIABATIC CALORIMETER

Key No.	Part No.	Description
1	A332DD2	Stirrer lift bracket
2	A270DD3	Thermometer clamp
3	A455DD	Thermometer bracket w/latch
4	A459DD	Safety rod assembly
5	245DD	Thermtr. bracket support rod
6	A323DD	Cover lift assembly
7	243DD2	Cover lift roller
8	SR1214	Roll pin
9	292DD	Drive belt
10	A355DD	Stirrer assembly, complete
11	251DD	Lift disc w/set screw & pin
12	239DD	Stirrer pulley with screw
13	357DD	Bearing hub
14	356HC	Snap ring, large
15	195A	Spring
16	354HC	Ball bearing (2 req'd.)
17	417DD	Sealing ring (2 req'd.)
18	A237DD.	Stirrer shaft w/propellers
19	A162E	Motor w/pulley, mtg. plate & cplg.
20	498DD	Coupling with set screws
21	A508DD	Pump impeller assembly
22	A423DD	Pump tube assembly
23	A380DD2	Pump collar assembly
24	483DD	O-ring
25	272DD	Thermometer support rod
26	365DD	Thermistor fitting
27	A364DD	Thermtr. fittg. w/422DD ring
28	A391DD	Calorimeter bucket
29	The following parts are required to replace the calorimeter jacket and/or cover:	
	A376DD2	Jacket assby. w/bucket supports
	A428DD	Cover assembly
	A380DD2	Pump support collar assby.
	A423DD	Pump tube assembly
	A508DD	Pump impeller assembly

A323DD	Cover lift assembly
A243DD2	Cover lift roller
SR1214	Roll pin
438DD	O-ring
A364DD	Thermometer fitting
365DD	Thermistor fitting
A162E	Motor w/pulley, mtg. plate & cplg.
A300E3	Control panel assembly
A297E	Lead wire w/banana plug (2 req'd.)
A403DD	Water control panel assby.
A135VB	Flow control valve
A406DD	Metering valve
89HW	Solenoid valve





A513A
Quartz Liner
With Cover
For 1108
Oxygen Bomb

QUARTZ LINER CONVERSION SET

All of the parts needed to install a quartz liner in an 1108 oxygen bomb are provided in a conversion set (No. 1912) obtainable from Parr. The set consists of:

- 1 A513A Quartz liner with cover
- 1 4A Platinum electrode, straight
- 1 5A Platinum electrode, loop
- 2 68AC Lock nuts, T303SS
- 1 45C3 Platinum fuse wire, 300 cm
- 5 43A3 Combustion capsules, fused silica

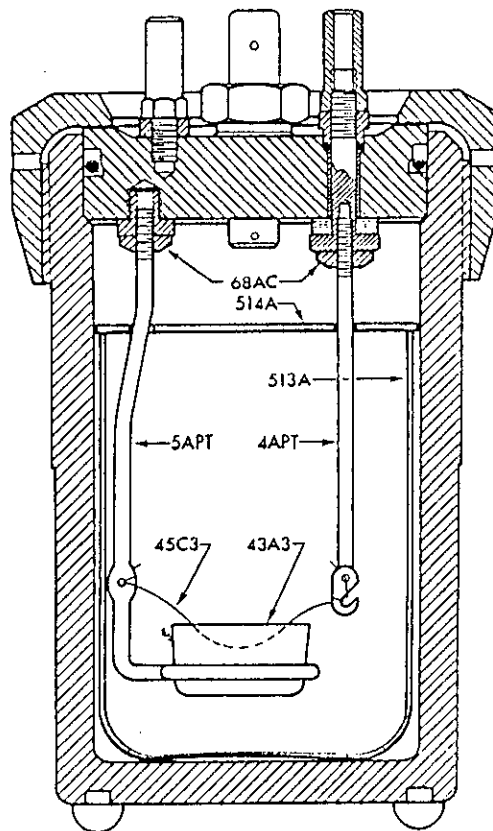
Any of the above items can also be purchased separately.

PROCEDURE FOR INSTALLING THE LINER

1. Unscrew the two alloy electrodes from the bomb head. Insert the 4A platinum electrode through the hole nearest the center of the quartz cover; attach a 68AC lock nut to the straight electrode and screw the electrode into the insulated terminal in the bomb head.
2. Insert the 5A loop electrode into the opening nearest the edge of the quartz cover; attach a 68AC lock nut to the electrode and screw it into the bomb head.
3. Position the straight electrode with the hook pointed outward and tighten the lock nut gently; then turn the loop electrode to its center position and tighten the lock nut. Bring the loop electrode to its final position by gentle pressure on the loop itself, but remember that platinum is soft and the threads on the electrodes can be damaged by tightening lock nuts more than necessary. Also, it may be necessary to bend the loop electrode slightly to allow the cover to slide freely on the electrodes and still remain concentric with the bomb cylinder.
4. Use either fused silica or platinum combustion capsules with this assembly, and always use platinum fuse wire, either 36 ga. or 26 ga. Attach and fire the 36 ga. wire in the same manner as the regular 45C10 alloy wire. If the heavier 26 ga. wire is used, wrap two or three turns around each electrode and shape the wire into a running loop around the periphery of the capsule. This will allow the capsule to be inserted and removed without disturbing

the fuse. It will also keep the wire out of the direct flame and reduce the possibility of a melt. Always add an auxiliary fuse to the heavy 26 ga. wire, using either cotton or nylon thread or a thin strip of filter paper for this purpose.

5. When firing the 26 ga. fuse do not hold the firing button down more than one or two seconds. A longer ignition period will melt the wire. If the wire melts, use the 7 cm terminals on the ignition unit to obtain a lower firing voltage; or add a heavy, one-ohm resistor to the 10-cm firing circuit to lower the voltage.
6. To assemble the bomb, slide the quartz cup into the cylinder and lower the head and quartz cover into the bomb gently so as not to break the cover.
7. For zinc and cadmium determinations, the 230A synthetic rubber sealing ring on the bomb head should be replaced with a similar ring made of Viton, Part No. 230AJV.
8. Handle the quartz cup and cover carefully as these parts are easily broken. And, although quartz is noted for its good resistance to thermal shock, these parts can be broken by a non-uniform burn or other unusual conditions in the bomb. Breakage can be minimized by always leaving as much moisture in the sample as possible (up to 40% in some cases) to avoid the sometimes explosive reaction which may result from burning a bone dry sample.



1108 Oxygen Bomb with A513A Quartz Liner