

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLICUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

7/84

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

2 EX

L'ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Département : GENIE - CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

Contribution à la détermination
des propriétés physiques des
fractions légères pétrolières

Proposé par :

Pr. S.E. CHITOUR

Etudié par :

Y. BOUMGHAR

Dirigé par :

Pr. S.E. CHITOUR

Promotion : Juin 1984

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

—»O«—

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

—»O«—

L'ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

—»O«—

Département : GENIE - CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

*Contribution à la détermination
des propriétés physiques des
fractions légères pétrolières*

Proposé par :

Pr. S.E. CHITOUR

Étudié par :

Y. BOUMGHAR

Dirigé par :

Pr. S.E. CHITOUR

Promotion : Juin 1984

-oOo- D E D I C A C E -S -oOo-
= = = = =

Je dédie ce modeste ouvrage à mes parents (père, mère,
frères et soeurs).

Je le dédie également à tous eux qui ne sont chers ..
Dédicace particulière à Y a s m i n a.

-oOo- R E M E R C I E M E N T S -oOo-
= = = = =

/e tiens à présenter mes plus vifs remerciements au professeur S.E CHITOUR directeur de l'Ecole Nationale Polytechnique, pour toutes ses recommandations ainsi que les conseils et ce malgré ses nombreuses responsabilités.

Dans le même ordre mes remerciements à Monsieur BELABBES directeur chargé de la recherche à l'E.N.P, d'avoir accepté de présider le jury tout comme je le remercie pour tout l'aide qu'il m'a apportée.

Que Mesdames DERRICHEE, AMATONICZ et BENDJANA trouvent ici l'expression de ma gratitude et qu'elles reçoivent mes remerciements pour leur disponibilité à faire partie du jury.

/e tiens à remercier également tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à ma formation.

Introduction

Pages

I. Partie Théorique :

A - Distillation	01
1. Définition	
2. T D P	
3. ASTM	
4. Conclusion	
B - Complexité de la connaissance des propriétés des FP	04
C - Grandeurs accessibles expérimentalement	04
1. Densité	
2. Température d'ébullition	
3. Viscosité	
4. Pouvoir calorifique	
5. Tension superficielle	
6. Point d'aniline	
D - Grandeurs mesurables par calcul	09
1. Masse moléculaire	
2. Kvop	
3. cI	
4. Rc - I	
5. VCF	
6. Tension de vapeur	
7. E	
8. Importance de la loi des états correspondants	
9. Propriétés critiques	
E - Analyse des constituants des FP	17
1. Chromatographie en phase gazeuse	
a - Principe	
b - Séparation	
c - Méthodes d'identification	
d - Mesure des proportions	
2. Applications de la C F G	
3. Autres techniques d'analyse	
4. Conclusion	



I N T R O D U C T I O N

L'un des grands problèmes rencontrés dans l'étude analytique des fractions pétrolières est la détermination des compositions en différentes familles d'hydrocarbures pour chaque fraction. Notre but est d'essayer proposer des corrélations permettant d'approcher la composition des fractions pétrolières et de déduire les propriétés physiques les plus importantes.

Pour cela deux coupes pétrolières ont été choisies .

Nous aurons d'abord à opérer des distillations T.B.P en mesurant autant que possible toutes les grandeurs expérimentales accessibles.

Ensuite nous essayerons de déterminer la nature de ces coupes en faisant appel à des méthodes estimatives basées cependant sur des grandeurs physiques connues pour des hydrocarbures purs.

Ces coupes pétrolières seront analysées ensuite par chromatographie en phase gazeuse ce qui nous permettra d'avoir accès aux propriétés moyennes des différentes coupes recueillies et même d'avoir une idée sur la répartition des familles.

Toutes ces valeurs seront comparées entre elles pour pouvoir vérifier la validité et les limites de la méthode expérimentale qu'est la C.P.G, ainsi que les différentes corrélations proposées pour les propriétés physiques (telles que la densité, la masse molaire, l'enthalpie, les propriétés critiques, ...)

Il demeure cependant que la composition des fractions pétrolières est l'un des paramètres les plus importants à déterminer.

Pour cela des corrélations seront proposées.

^{oro}
1 PARTIE:

ASPECT THEORIQUE

I - ASPECT THEORIQUE

A. Distillation

1. Définition :

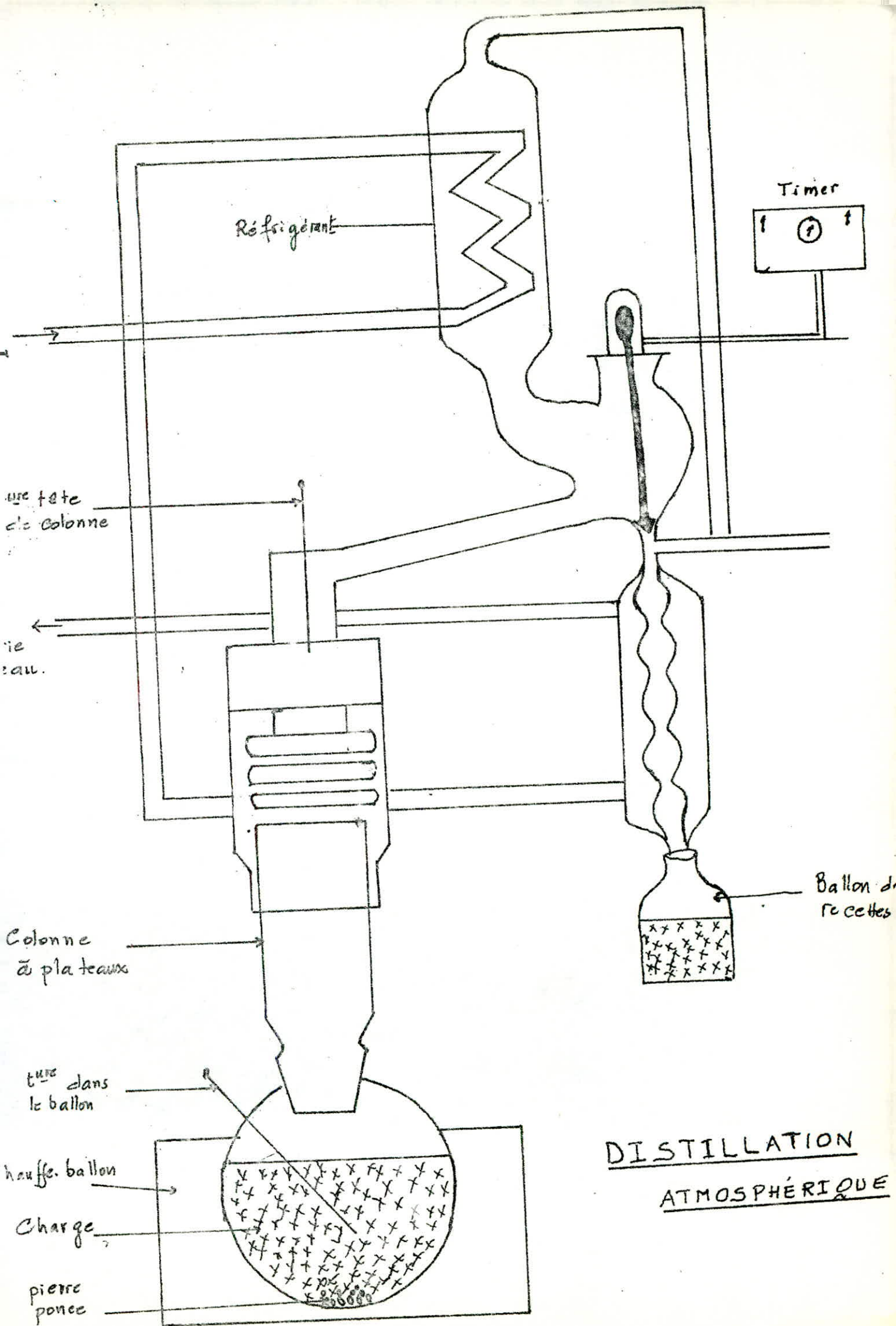
La distillation est un procédé de séparation, par traitement mécanique, d'une phase liquide et d'une phase vapeur, qui permet d'obtenir à partir d'un mélange de plusieurs constituants des fractions différentes par une ou plusieurs de leurs propriétés physiques, en utilisant la chaleur comme agent de séparation.

2. Distillation parfaite : cour de TRP

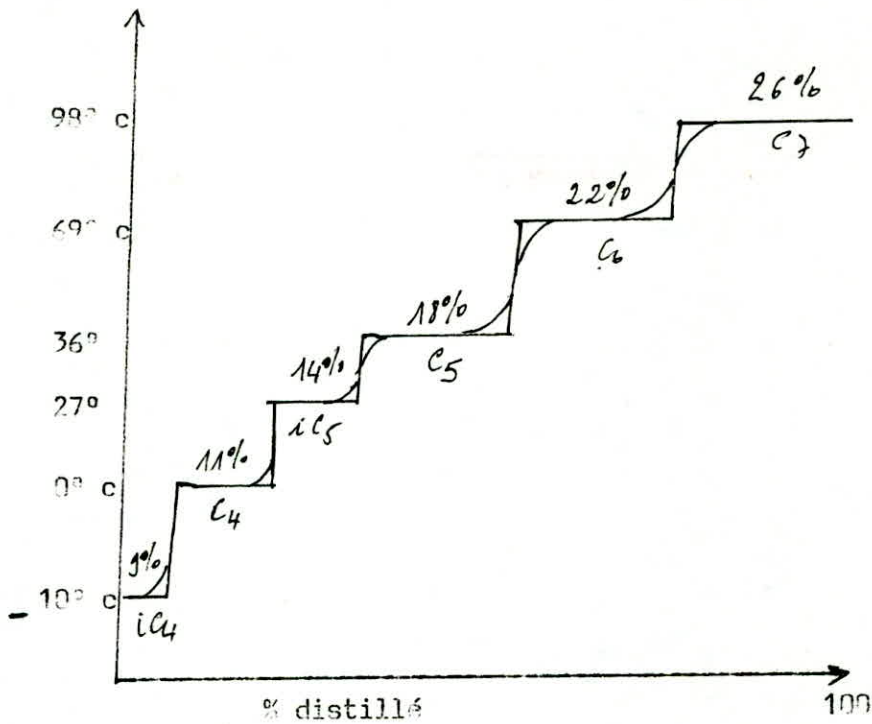
C'est une séparation d'un pétrole brut ou d'une coupe pétrolière en fractions composées d'hydrocarbures ayant des propriétés suffisamment voisines pour leur donner la même utilisation. C'est une opération fondamentale dans l'industrie du raffinage. Ce type de distillation est un procédé de séparation qui utilise la différence des points d'ébullition entre des produits qui se trouvent mélangés et même dissous les uns dans les autres dans la matière mère.

Si nous imaginons une colonne de distillation donnant une sélectivité parfaite, nous verrons défiler successivement en tête de colonne tous les constituants du mélange à l'état pur, dans l'ordre des points d'ébullition croissants ; on obtient en notant la température de la vapeur en fonction du pourcentage distillée une courbe dite "True Boiling Point" ou courbe des points d'ébullition vrais. Cela signifie que les corps purs passent successivement en phase vapeur en tête de colonne à distiller à leur température d'ébullition à la pression de marche de la colonne.

... / ...



Pour un mélange restreint de constituants, nous obtenons une courbe de distillation constituée par une série de paliers horizontaux. La longueur de chaque palier est proportionnelle à la quantité du constituant dans le mélange.



Dans le cas où on a affaire à un mélange complexe (pétrole brut, coupes pétrolières), on observerait au début de la distillation des paliers bien caractérisés correspondant aux 1ers hydrocarbures légers et bien différenciés, puis le nombre d'hydrocarbures ayant le même point d'ébullition augmentant très rapidement, les paliers s'atténuent vers l'hexane¹⁶, pour donner ensuite une courbe continue et régulière.

Le point initial de la courbe TBP correspond à la température d'ébullition du constituant le plus volatil et le point final à la température d'ébullition du constituant le moins volatil.

La courbe de distillation TBP d'un pétrole brut ou d'une coupe pétrolière est toujours une courbe en forme de S, due à une répartition statistique des hydrocarbures dans le pétrole brut.

Les courbes réelles obtenues sont légèrement différentes des courbes théoriques pour les raisons suivantes :

1. L'appareillage n'a pas un nombre de plateaux infini, ni un taux de reflux infini.
2. Les hydrocarbures d'un pétrole brut ou d'une coupe pétrolière ont des natures chimiques différentes provoquant la formation d'azéotropes.

3. Distillation A.S.T.M :

C'est une norme éditée par "American Society for testing Metals" très utilisée dans l'industrie.

Elle nous permet de prévoir le comportement de notre pétrole ou de notre coupe durant la T.R.P son mode d'utilisation est simple : on chauffe 100 cm³ de la charge dans un ballon de distillation à une vitesse déterminée. Les vapeurs formées sont condensées dans un tube en cuivre baignant dans un mélange d'eau puis recueillie dans une éprouvette graduée.

On note la température correspondant à l'apparition de la 1ère goutte de condensat à la sortie du tube : c'est le point initial (P.I). Les températures seront notées à chaque 10 % de distillat recueilli. Une fois que nous atteignons les 95 % de distillat, il suffit de suivre la température qui passe par un maximum puis décroît par suite de l'altération thermique des dernières traces liquides dans le ballon, ce maximum est le point final (P.F).

L'A.S.T.M est surtout utilisée pour fournir des spécifications distillatoires de la charge étudiée. De plus son principal avantage est le temps court qu'elle nécessite.

L'A.S.T.M sert d'appoint à la T.R.P qui elle est beaucoup plus sélective et nettement plus lente.

A. Conclusion :

L'importance de la T.B.P réside dans le fait qu'elle nous permet d'obtenir des fractions pétrolières dont nous pouvons mesurer des propriétés physiques et d'en calculer d'autres par le biais des corrélations. De plus la courbe T.B.P présente un grand intérêt car elle est la seule à donner une image aussi complète que possible de la nature et de la répartition des hydrocarbures d'une fraction.

B. Complexité de la connaissance des propriétés des F.P :

Une fraction pétrolière est un mélange complexe, d'hydrocarbures ayant chacun des propriétés physiques bien déterminées.

Autant la détermination de ces propriétés ne présente pas trop de problèmes pour un corps pur ou un mélange de corps purs, autant pour une fraction pétrolière nous avons recours à des relations empiriques et des abaques.

Ces relations empiriques sont souvent discutables mais nous permettent de nous faire une idée sur le comportement de la fraction pétrolière.

De plus en plus, des travaux essaient de proposer des relations plus fiables et concernant beaucoup mieux le comportement des fractions pétrolières.

Des techniques d'analyse de plus en plus perfectionnées, sont mises à la disposition de la pétrochimie permettant de réduire la part d'incertitude planant sur les valeurs trouvées des propriétés.

C. Grandeurs accessibles expérimentalement :

1. Densité :

C'est l'une des grandeurs les plus facilement accessible au laboratoire. Le rapport du poids d'un certain volume d'échantillon à une température t au poids du même volume d'eau à une température standard.

$$d_{20}^4 = \frac{\text{Poids d'un volume de produit à } 20^{\circ} \text{ c}}{\text{Poids du même volume d'eau à } 4^{\circ} \text{ c}} \quad (1)$$

Dans les pays anglo-saxons on parle plutôt de "specific gravity" qui est définie par 2 températures standards identiques : 60° F.

De plus les américains, pour mesurer la densité, utilisent le degré API qui est une fonction hyperbolique de sp gr

$$^{\circ} \text{ API} = \frac{141,5}{\text{Spgr } 60^{\circ} \text{ F}/60^{\circ} \text{ F}} - 131,5 \quad (2)$$

De plus comme c'est une grandeur additive sa détermination pour une fraction pétrolière est régie par :

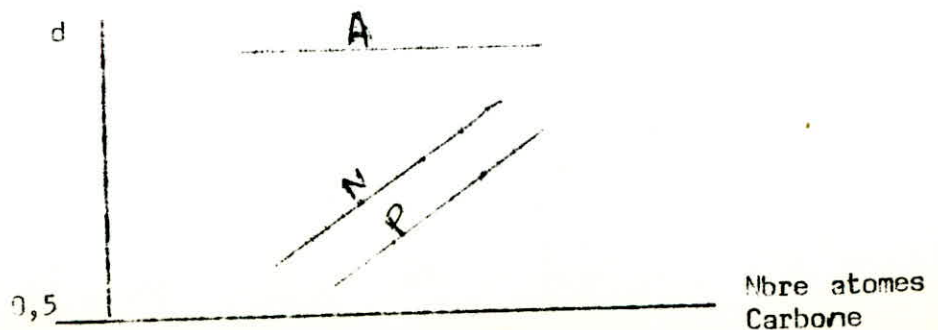
$$d = \frac{\sum X_i d_i}{\sum X_i} \quad (3)$$

X_i - Fraction molaire

d_i - densité du constituant

Sens de variation :

	P	N	A
C ₅	0.62622	0.74536	/
C ₆	0.65935	0.77853	0.87889
C ₈	0.79250	0.8361	0.967
C ₁₀	0.73993	0.8575	0.86011



2. Température d'ébullition :

Au contraire d'un corps pur, la température d'ébullition d'un mélange n'est pas aisée à relever.

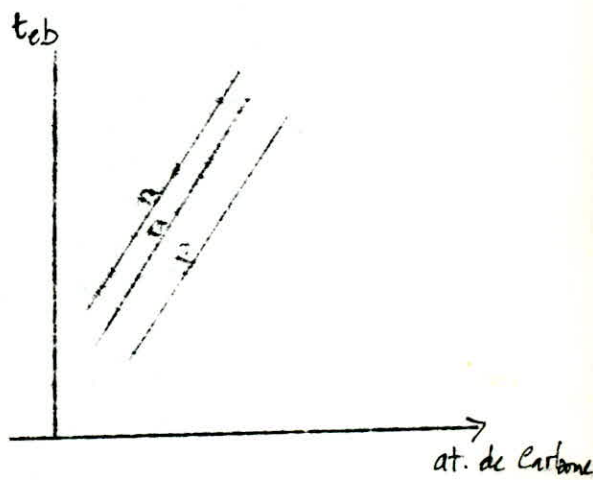
La distillation TRP ou ASTM donne généralement la température d'ébullition instantanée en fonction du pourcentage volumique distillé.

En prenant la température du point 50 % de distillation en comptant les pourcentages distillés en volume (T V), en poids (+ P) et en moles (tm) nous aurons 3 indications pour la température "moyenne" d'ébullition de ces mélanges complexes.

Mais, pour une fraction étroite, les trois températures sont pratiquement identiques. En conséquence la température d'ébullition sera la température moyenne volumétrique.

- Sens de variation :

	P	N	A
C ₅	36,3	49,5	/
C ₆	69,00	80,72	80,1
C ₈	125,5	151,16	136,2
C ₁₀	174,15	202,00	183,3



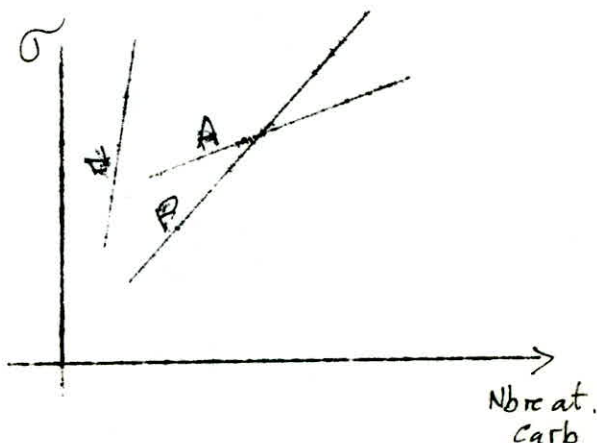
3. Viscosité :

Est une grandeur physique qui mesure la résistance interne à l'écoulement d'un fluide, résistance due au frottement des molécules l'une contre l'autre.

Du point de vue expérimental, sa mesure ne pose pas de problèmes pour une fraction pétrolière.

- Sens de variation

	P	N	A
C ₅	0.330	0.499	/
C ₆	0.4137	0.953	0.527
C ₉	0.6476		0.6429
C ₁₀	1.004		0.947



4. Pouvoir calorifique :

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

Expérimentalement elle s'obtient par la combustion d'une certaine masse d'échantillon placée dans un calorimètre adiabatique

$$H^u \text{ (cal/g)} = \frac{C \cdot s \cdot t - Q_z}{m_p} \quad (4)$$

C : constante de l'appareil

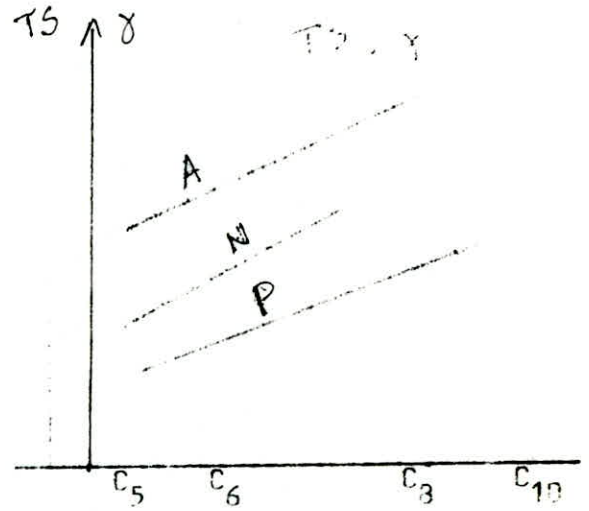
Q_z : énergie dégagée par combustion du fil : 1400 J/g

At : écart de température : t final - t initial

m_p : masse de la substance à brûler.

- Sens variation :

	P	N	A
C ₅	87.54	97.22	/
C ₆	87.51	93.83	103.57
C ₈	86.81	92.33	95.12
C ₁₀	86.28	91.26	89.26



5. Tension superficielle :

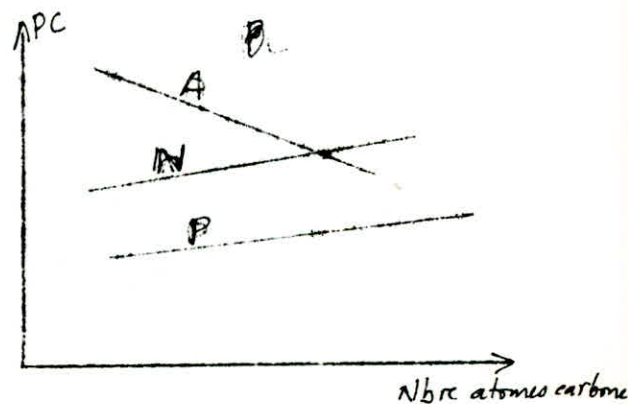
Pour augmenter la surface d'un liquide d'une quantité ΔS , il est nécessaire, pour vaincre les forces de cohésion entre molécules de fournir une énergie ΔG_s .

La grandeur qui caractérise une surface sera le travail à fournir pour augmenter sa surface libre d'une aire unité. Cette grandeur est appelée tension superficielle. On la désigne par γ et elle s'exprime en dyn/cm.

$$\gamma = \left(\frac{\Delta G_s}{\Delta S} \right) \quad (5)$$

- Sens de variation :

	P	N	A
C ₅	15.48	21.32	/
C ₆	17.90	24.38	28.18
C ₈	21.26	/	28.43
C ₁₀	23.37	/	/



6. Point d'aniline :

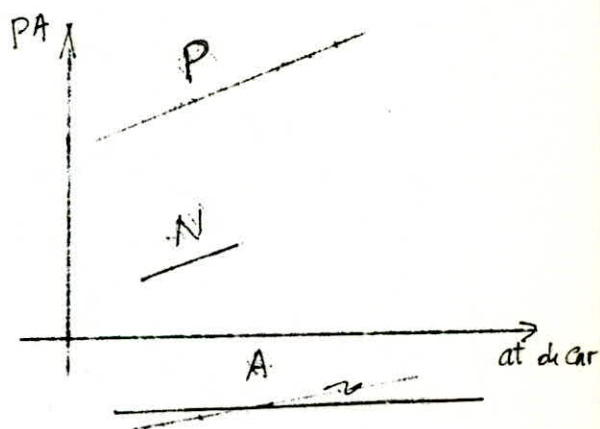
C'est la température la plus basse à laquelle des volumes égaux d'aniline et de produit à examiner sont complètement miscibles, la rupture de miscibilité se manifestant par l'apparition d'un trouble.

Le point d'aniline est en relation avec l'aromaticité du produit et entre dans les formules de caractérisation des différentes propriétés.

Un point d'aniline élevé dénote d'une tendance paraffinique (75-80°C), un point d'aniline bas dénote au contraire d'une nature aromatique, intermédiairement on classe les naphéniques.

- Sens de variation :

PA	P	N	A
C ₅	70.7	15.8	/
C ₆	68.6	31.0	-30
C ₈	70.6	/	-30
C ₁₀	77.0	/	-30



D. Grandeurs mesurables par calcul :

1. Masse moléculaire :

Sa détermination ne pose pas de problèmes pour un corps pur ou un mélange de corps purs. Il suffit de connaître les pourcentages :

$$M = \frac{\sum x_i M_i}{\sum x_i} \quad (6)$$

Pour les fractions pétrolières nous sommes amenés à faire appel à des relations empiriques.

a. A Partir du diagramme K10P :

Connaissant la densité et la t_{max}, il est possible de la déterminer.

b. à partir de l'indice de réfraction et du point d'ébullition :

$$\log_{10} M = 0,001978 \text{ Peb } (^\circ\text{C}) + 1,9394 + \text{Log}_{10}(2,15 - n_{20}^d)$$

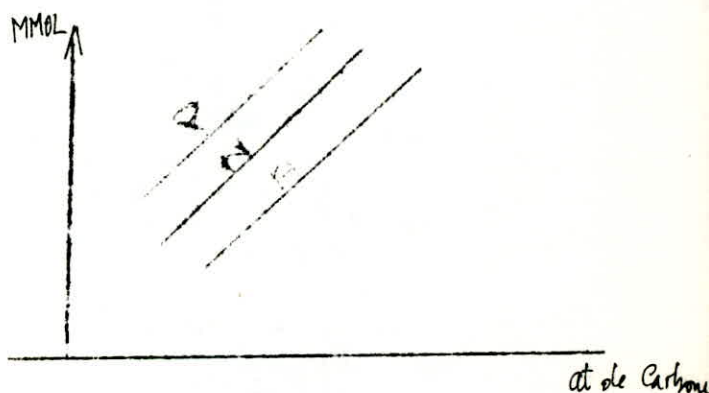
.../...

C. Détermination par chromatographie liquide d'exclusion :

Jusqu'ici la détermination des masses moléculaires se faisait, après distillation efficace sous pression atmosphérique puis sous vide, par tonométrie et cryométrie. Ce mode de détermination nécessite un grand volume (1 litre) et prend beaucoup de temps (1 mois environ). Pour lever cet obstacle, Mr. PETROFF a proposé une technique plus rapide et moins coûteuse : la chromatographie liquide d'exclusion ainsi que la S.P.G

d. Sens de variation :

M	P	N	A
C ₅	72.15	79.14	-
C ₆	86.18	84.16	78.11
C ₈	114.23	112.21	106.18
C ₁₀	142.28	140.27	134.22



2. Facteur de caractérisation : Kuor :

Nelson, Watson et Murphy de la Société UOP ont cherché à établir une réalisation mathématique simple entre la spécific gravity et la température pour obtenir des courbes se superposant au mieux sur celles des différentes familles et ont proposé la formule suivante :

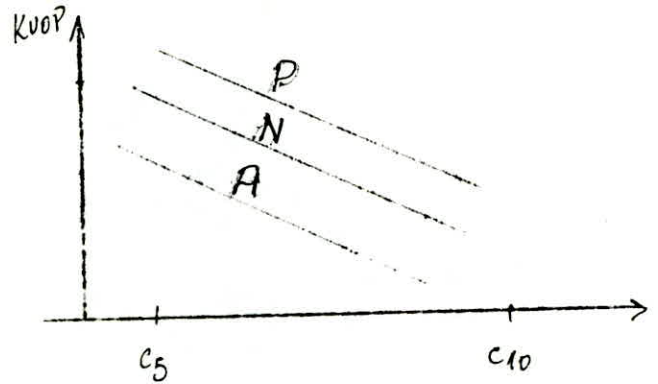
$$Kuor = \frac{\sqrt[3]{T (°R)}}{Sogr} \quad (3)$$

$\begin{matrix} 60°F \\ 60°F \end{matrix}$

.../...

- Sens de variation :

Kuop	P	N	A
C ₅	13.94	11.12	/
C ₆	12.92	11.91	9.72
C ₈	12.67	10.99	10.36
C ₁₀	12.67	11.92	10.94



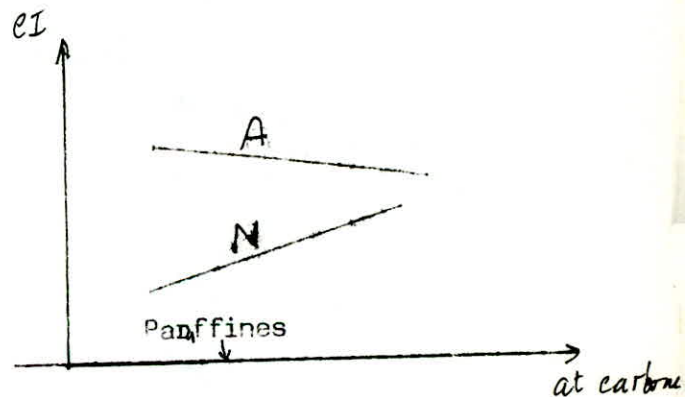
3. Indice de corrélation CI :

C'est une relation empirique densité - température rendant assez bien compte de la superposition sur les courbes des familles d'hydrocarbures.

$$CI = \frac{48640}{T (OK)} + 473,7 \text{ pour } \begin{matrix} 60^{\circ}F \\ 60^{\circ}F \end{matrix} - 456,3 \quad (9)$$

- Sens de variation :

CI	P	N	A
C ₅	-0.7	49.4	-
C ₆	-0.1	50.8	99.8
C ₈	-0.09	55.8	74.8
C ₁₀	-0.4	53.6	59.1



A. Refractivity intercept Ri - Indice de corrélation I :

On définit Ri par :

$$Ri = n - \frac{d}{2} \quad (10)$$

n - Indice de réfraction
d - Densité

.../...

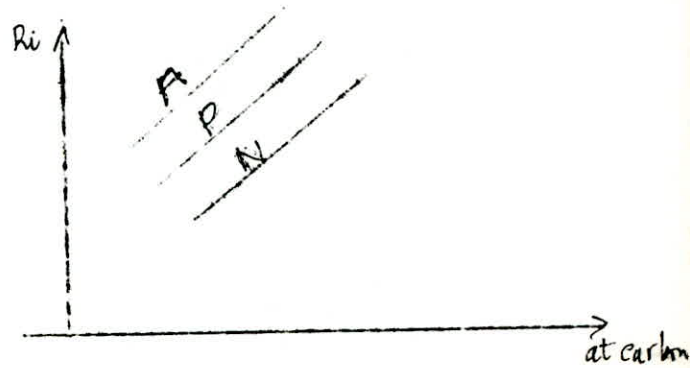
tandis que I est défini comme suit :

$$I = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} \quad (11)$$

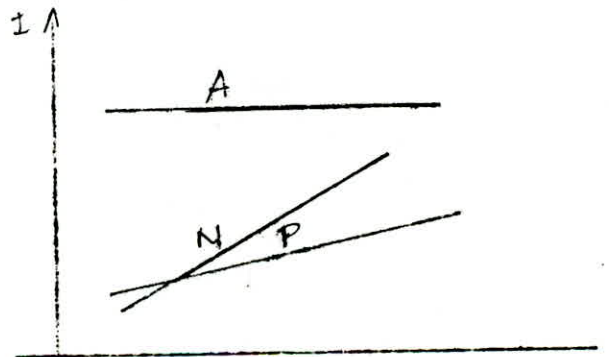
Ri sépare assez bien entre les 3 grandes familles d'hydrocarbures (paraffinique, naophénique, aromatique)

- Sens de variation :

Ri	P	N	A
C ₅	1.041	1.033	-
C ₆	1.045	1.037	1.36
C ₉	1.046	1.04	1.062
C ₁₀	1.048	1.042	1.06



I	P	N	A
C ₅	0.22	0.246	-
C ₆	0.23	0.256	0.294
C ₉	0.24	0.273	0.292
C ₁₀	0.25	0.29	0.299



5. Viscosity gravity function : V G F

La V G F est une caractéristique des fractions légères du pétrole. Les "spécific gravity" des hydrocarbures légers paraffiniques et naophéniques sont enregistrées sur un graphe en fonction du logarithme népérien de leurs viscosités à 100° F. Une relation presque linéaire existe entre s p q r et en 100° F pour les différentes familles d'hydrocarbures avec la même pente.

.../...

Les équations présentent des droites :

$$\text{Paraffines} : \text{Spqr} = 0,0332 \text{ en } 100 + 0,7336 \quad (12)$$

$$\text{Naphtènes} : \text{Spqr} = 0,0332 \text{ en } 100 + 0,7853 \quad (13)$$

Ces équations donnent des chiffres reproductibles à l'intérieur d'une déviation moyenne de 2 %.

On a donc défini un nouveau facteur de caractérisation : V G F

$$\text{VGF} = a + b \text{ Spqr} + c \text{ en } 100^{\circ} \text{ F} \quad (14)$$

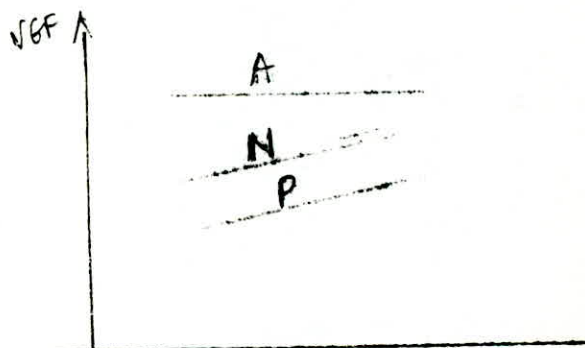
Des valeurs arbitraires de 0,74 et 0,92 ont été attribués aux VGF moyens des paraffines et naphtènes.

En substituant (12) et (13) dans (14) on obtient.

$$\boxed{\text{V G F} = - 1,816 + 3,484 \text{ Spqr} - 0,1156 \ln \sigma 100} \quad (15)$$

- Sens de variation :

VGF	P	N	A
C ₅	0.51	0.29	-
C ₆	0.60	0.91	1.32
C ₉	0.69	-	1.27
C ₁₀	0.74	-	1.20



6. Tension de vapeur : T V

L'étude des équilibres liquides - vapeur définit la tension de vapeur d'un mélange complexe comme étant la pression de bulles de ce mélange à une température donnée.

;;; / ...

Les hydrocarbures constituant une fraction pétrolière ont un comportement sensiblement idéal en mélange. Il en résulte que les courbes de tension de vapeur des fractions sont représentées par des droites appartenant au réseau de la "COX - CHART".

7. - Chaleur de vaporisation : ΔH_v

La chaleur latente de vaporisation est la quantité de chaleur fournie à l'unité de poids d'une substance pour la transformer en vapeur. Elle s'exprime cal/g.

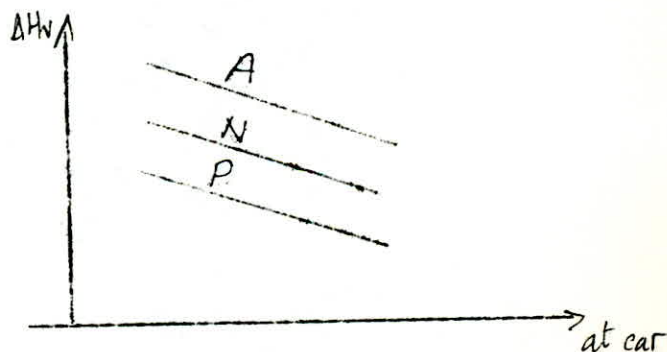
. Règle de Maxwell :

La méthode de Maxwell 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 considéré en multipliant la pression déduite de la paraffine.

Pour des fractions pétrolières il suffit de remplacer la pression réduite par la pression pseudo-réduite.

. Sens de variation :

	D	M	A
C ₅	85.38	93.03	-
C ₆	80.03	85.08	94.13
C ₈	72.01	76.47	80.07
C ₁₀	65.98	69.44	69.89



8. Importance de la loi des états correspondants :

Les propriétés des gaz parfaits sont établies en supposant que l'énergie des molécules est d'origine cinétique. Mais des forces de cohésion sont mises en évidence.

A distance intermoléculaire infinie, la cohésion est nulle et le gaz a un comportement parfait.

L'équilibre liquide et vapeur résulte de l'antagonisme entre les forces de cohésion et l'énergie cinétique.

La loi des états correspondants repose sur les hypothèses suivantes :

- Les potentiels liés aux degrés de liberté interne (vibration, rotation) et externe (cohésion) peuvent être exprimés indépendamment.
- L'énergie cohésive d'un système est la somme des énergies linéaires entre les autres centres d'attraction.
- Ces interactions se réduisent aux forces de dispersion et peuvent être calculées au moyen d'une expression :

$$\epsilon = \epsilon_0 \cdot F \frac{r}{r_0}$$

F : constante universelle.

ϵ_0 , r_0 : fonction de la nature de la substance.

La loi des états correspondants stipule que :

Les écarts aux lois des gaz parfaits ne dépendent que des coordonnées réduites.

Cette loi a été proposée par Van Der Waals :

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = R T$$

.../...

Si on tient compte du fait que l'isotherme présente un point critique au point d'inflexion à tangente horizontale, on peut donner à cette équation une forme généralisée :

$$\left(P_r + \frac{3}{V_r^2} \right) (3 V_r - 1) = 8 T_r$$

9. Propriétés critiques :

Pour une fraction, la courbe de tension vapeur se décompose en 2 courbes (bulle et rosée) définissant ainsi un domaine d'existence liquide + Vapeur.

La courbe de bulle et la courbe de rosée se rejoignant en un point "C" qui définit les coordonnées critiques du mélange (T_c et P_c).

Puisque nous avons cherché à représenter une F.P par un hydrocarbure pur ayant des propriétés moyennes de cette fraction, on définit des coordonnées critiques fictives.

- Température pseudo-critique $T_{p c}$
- Pression pseudo critique $P_{p c}$

Ces coordonnées pseudo-critiques seront utilisées dans les calculs de la même manière que les coordonnées critiques et en particulier définiront pour la fraction ses coordonnées T_r et P_r .

La détermination de ces coordonnées pseudo-critiques s'opère de la manière suivante :

- Pour les mélanges à nombre fini de constituants, en pondérant moléculairement les températures et pressions critiques des hydrocarbures purs composant le mélange (méthode Kay).

.../...

- Pour une fraction complexe, en utilisant des corrélations empiriques faisant intervenir la température d'ébullition moyenne, la densité et le K_{UB} de la fraction (corrélations de Hounen-Watson ou Smith - Watson).

5. Analyse des constituants des F.2 :

La distillation T B P nous a permis de fractionner notre coupe "essence" pour une étude détaillée de ses constituants. Pour cela nous sommes amenés à faire appel à des techniques d'analyse ; nous avons choisi l'une des plus récentes et donnant des résultats assez bons : la chromatographie en phase gazeuse.

1. Chromatographie en phase gazeuse :

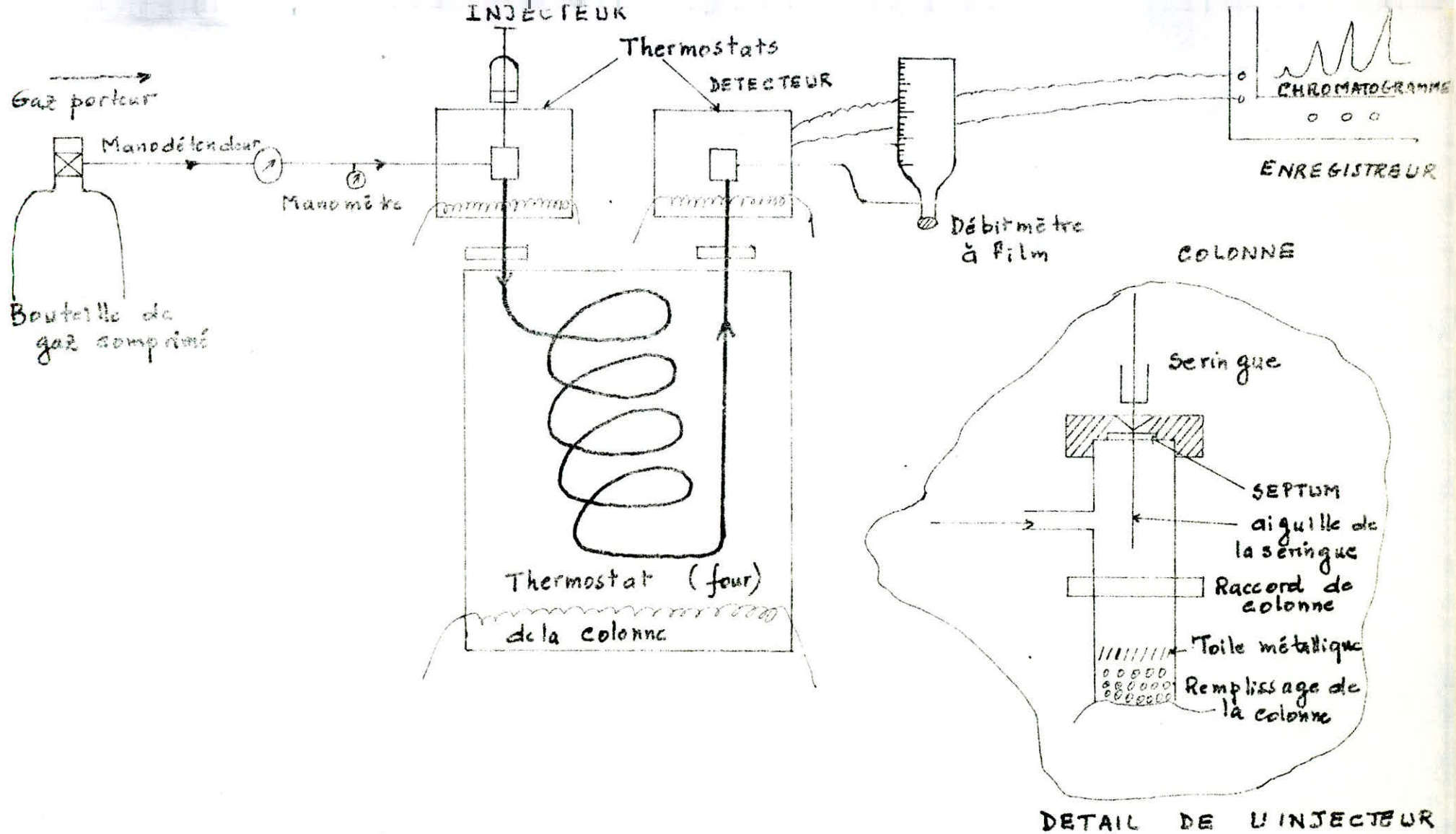
A. Principe

Il est basé sur une suite continue d'équilibres entre 2 phases, rendue possible grâce aux modalités pratiques permettant :

- de fixer l'une des deux phases notée phase "stationnaire"
- de faire parcourir cette dernière par la deuxième phase appelée "mobile" à une vitesse déterminée.

Chaque fraction à analyser, mise en contact avec les 2 phases, s'équilibre entre celles-ci un grand nombre de fois successif et se trouve finalement entraînée par la phase mobile à parcourir la phase fixe à une vitesse qui dépend des caractéristiques de l'équilibre et fluctue entre les deux extrêmes :

.../...



SCHEMA D'UN CHROMATOGRAPHE

- Vitesse égale à celle de la phase mobile lorsque l'équilibre est tel que le constituant ne se fixe pas sur la phase stationnaire.

- Vitesse nulle lorsqu'à l'opposé l'équilibre est tel que le constituant ne se fixe pas sur la phase stationnaire. Notre phase mobile étant gazeuse.

En règle générale l'analyse chimique d'un mélange comporte les opérations suivantes :

- Séparation
- Identification
- mesure des proportions

b. Séparation :

La phase stationnaire est contenue dans une colonne et après introduction du mélange à analyser, on pratique une élution (~~ici il faut continuer~~) : ~~le détecteur analyse en continu etc...~~

Le détecteur analyse en continu la phase gazeuse ou mobile à la sortie de la colonne et met en évidence la présence de substances différentes du gaz vecteur.

Il est relié à un enregistreur qui traduit sous la forme de pics les informations reçues. (voir fig).

Si le détecteur est de type différentiel, sur le chromatogramme apparaîtront les pics de toutes les substances se trouvant dans le mélange dans la mesure où elles ont pu être séparées.

Un point important est à souligner les substances chromatographiques ne passent dans la phase gazeuse que si elles sont sous forme de vapeurs. Au cas où elles sont liquides ou solides, à température ambiante, il faut opérer à une température supérieure.

... / ...

Dans ce but l'appareil possède des dispositifs de chauffage permettant d'y remédier à cela.

Les avantages de la C.P.G sont multiples :

- C'est une méthode rapide, simple et d'une grande souplesse.
- De plus c'est une méthode d'analyse qualitative et quantitative.

La séparation d'un mélange est liée à plusieurs facteurs :

- de la nature de la phase stationnaire retenant peu ou beaucoup de soluté.

- de la longueur de la colonne = plus la longueur augmente, plus le temps de rétention augmente et mieux est la séparation.

- de la température de la colonne : une augmentation de température entraîne une diminution de temps de rétention aboutissant à une mauvaise séparation.

- de la pression du gaz vecteur : quand la pression augmente, le temps de rétention et la séparation diminuent.

C. Méthodes d'identification :

1. Méthode des indices de Kovats

Elle permet d'identifier les pics chromatographiques en tenant compte de l'élution du produit entre 2 alcanes normaux pris comme référence.

Cette méthode est basée sur le fait de l'existence d'une relation linéaire entre $\log d'_r$ (logarithme de la distance de rétention) et z (nombre d'atomes de carbone)

$$\log d'_r = a Z + b \text{ à température constante}$$

$$(Z \geq 5)$$

.../...

Par convention :

- * L'indice de Kovats I d'un alcane normal est égal à $100 z$ quel que soit la phase liquide et la température.
- * L'indice de Kovats I d'un composé quelconque élué entre 2 alcanes normaux Z et (Z + z) atomes de carbone est donné par la relation :

$$I = 100 Z + 100 \frac{\text{Logd}'r_i - \text{Logd}'r_z}{\text{Logd}'r_{Z+z} - \text{Logd}'r_z} \quad (15)$$

Les indices de Kovats des alcanes normaux sont par définition indépendants de la température de la colonne et de la nature de la phase liquide.

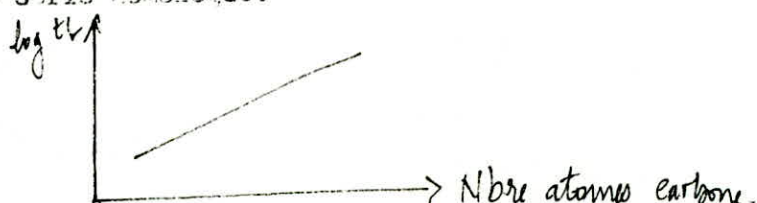
2. Technique de l'étalon interne :

On opère en comparant l'aire de chaque pic du mélange à l'aire d'un pic choisi comme étalon et correspondant à une quantité connue d'un produit ajouté, en proportion rigoureusement connue, au mélange initial

.../...

3. Relation entre le nombre d'atomes de carbone d'une série homologue et les temps de rétention :

JAMES et MARTIN ont montré que le logarithme des temps de rétention variait linéairement en fonction du nombre d'atomes du carbone des composants d'une série homologue.



d. Mesure des proportions :

L'analyse quantitative se ramène à l'évaluation des surfaces des différents pics constituant le chromatogramme.

Plusieurs méthodes sont utilisées pour la détermination des aires :

- Assimilation du pic à un triangle et mesure de la surface d'un triangle.
- Mesure des aires à l'aide d'un planimètre
- Découper les pics et peser
- Utilisation d'un intégrateur électronique qui convertit le signal émis par le chromato à une fréquence propre à lui.

La dernière méthode est la plus rapide et aussi la plus précise. De plus elle élimine ou plutôt réunit en une seule étape les différents paliers des autres méthodes.

En effet, l'intégrateur donne en même temps les temps de rétention les surfaces des pics ainsi que les pourcentages.

C. Etalonnage du débit : courbe Van deemter

On doit à Van Deemter Zuy derweg et Klinkenberg d'avoir étudié la relation qui existe entre l'efficacité et le débit du gaz vecker.

Pour une colonne de longueur L_c et d'une efficacité n , ils définissent

.../...

une hauteur équivalente à un plateau théorique, égal à :

$$H.E.P.T = \frac{Lc}{n}$$

$$n =$$

De plus ils ont montré que H.E.P.T était reliée aux différents paramètres de la colonne par :

$$H.E.P.T = 2 \quad d_p + 2 \quad \frac{D_m}{u} + \frac{(g)}{H^2} \frac{k'}{(1+k')^2} \quad \frac{(C^2 f)}{df} \quad U$$

d_p - diamètre de grain

- Facteur de Giddins (correction des divers chemins parcourus par le gaz vecteur de la colonne)

D_m - Coeff de diffusion moléculaire

k' - Facteur de partage x $\frac{\text{volume de fixe}}{\text{volume gazeur de la colonne}}$

1 - paramètre caractérisant les irrégularités du remplissage

2. Applications de la C.P.G. :

De nombreux travaux ont été réalisés sur la C.P.G. Nous en citerons quelques uns :

- Simulation de la TBP par CPG la distillation simulée des pétroles bruts par C.P.G. en utilisant une courte colonne capillaire, a donné lieu à une courbe de distillation concordant avec celle obtenue par une distillation classique.

.../...

- Séparation des aromatiques dans l'intervalle de température 99 - 130° C.
- Séparation des isomères aromatiques
- Dosage par individus des coupes C₇
- Dosage par individus des alkyl benzène C_n

3. Autres techniques d'analyse :

Il existent diverses techniques permettant d'analyser des mélanges complexes.

a. Spectrométrie de masse : S.M

Au delà de 150°C le nombre d'isomères devient très important ce qui complique le travail de la C.P.G.

L'analyse par S.M est basée sur la mesure des hauteurs de pics fragmentés: caractéristiques de chacune des familles d'hydrocarbures.

Les résultats obtenus correspondent à des familles d'hydrocarbures et à des nombres d'atomes de carbone.

b. R. M. N

La technique consiste à mettre en résonance un moyen atomique dans un champ magnétique et une vibration.

La mesure de l'écart d'énergie entre deux niveaux fait connaître rapport gyromagnétique caractérisant le noyau et donc la nature des noyaux contenus dans l'échantillon à analyser cette mesure est faite par une méthode de résonance.

Il existe 2 types de R.M.N :

- RMN à haute résolution ne s'applique qu'aux liquides ou substances en solution :

.../...

- R.M.M à large bande s'appliquant aux solides principes :

Si un noyau placé dans un champ magnétique, le vecteur moment magnétique ne peut prendre que certaines orientations correspondant à des énergies.

4. Conclusion .

Il existe divers techniques d'analyse en sus de celle déjà cités :
spectrométrie de flamme, dans le visible, dans l'U.V.

Ces divers techniques ont leurs avantages et leurs inconvénients.
Mais parmi toutes ces techniques la C.P.G réunit le maximum d'avantages.

- Manipulation aisée
- Bon pouvoir de résolution
- Elle présente une bonne efficacité
- Son champ d'application est assez vaste.

L'une des techniques les plus récente et qui connaît un essor remarquable est le couplage spectrométrie chromatographie connu sous le nom de G.C.M.S qui elle, élimine presque toutes les incertitudes planant sur la nature d'une substance injectée.

2³ PARTIE:

PARTIE EXPERIMENTALE

A. Distillation

L'essence fournie par la raffinerie d'Alger est de deux types :

- solvant léger
- solvant lourd

provenant d'un brut de Hassi-Messacud

I. Distillation A.D.I.M

1. Solvant léger : $n = 1,400$ $d = 0,701 \text{ g/cm}^3$

V(%)	PI	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	93
T(°C)	44	60	69	76,5	82	86,5	91,5	93,5	102	109	122	130

2. Solvant lourd :

$n = 1,426$ $d = 0,752$

V(%)	PI	5	10	20	30	40	50	60	70	80	85	90
T(°C)	73,5	115	123	135	139,5	145	149	154	159,5	166	170	177

II. Distillation T.B.P

En vue de pouvoir analyser par chromatographie en phase gazeuse des coupes étroites la distillation T.B.P atmosphérique a été effectuée dans les conditions suivantes :

taux de reflux : 5

temps de mise en équilibre : 3 heures

Ces analyses ont été faites à l'E.A.P de Boumerdes

III. Résultats :

Pour chacune des fractions recueillies nous avons mesuré les paramètres suivants :

- 1) la densité à 20°C et 15°C a été mesurée à l'aide d'un densimètre électronique.
- 2) l'indice de réfraction avec un réfractomètre A B P E
- 3) la viscosité à l'aide d'un viscosimètre Ubbelohde de constante $C=0,01099$ O LA TEMPÉRATURE de 100°F dans un bain d'huile
- 4) le point d'aniiline a été mesuré à l'aide d'un appareil normalisé.
- 5) la tension superficielle enfin a été mesurée à l'aide d'un tensionmètre digital à 20°C

Température
°C



SOLVANT LÉGER

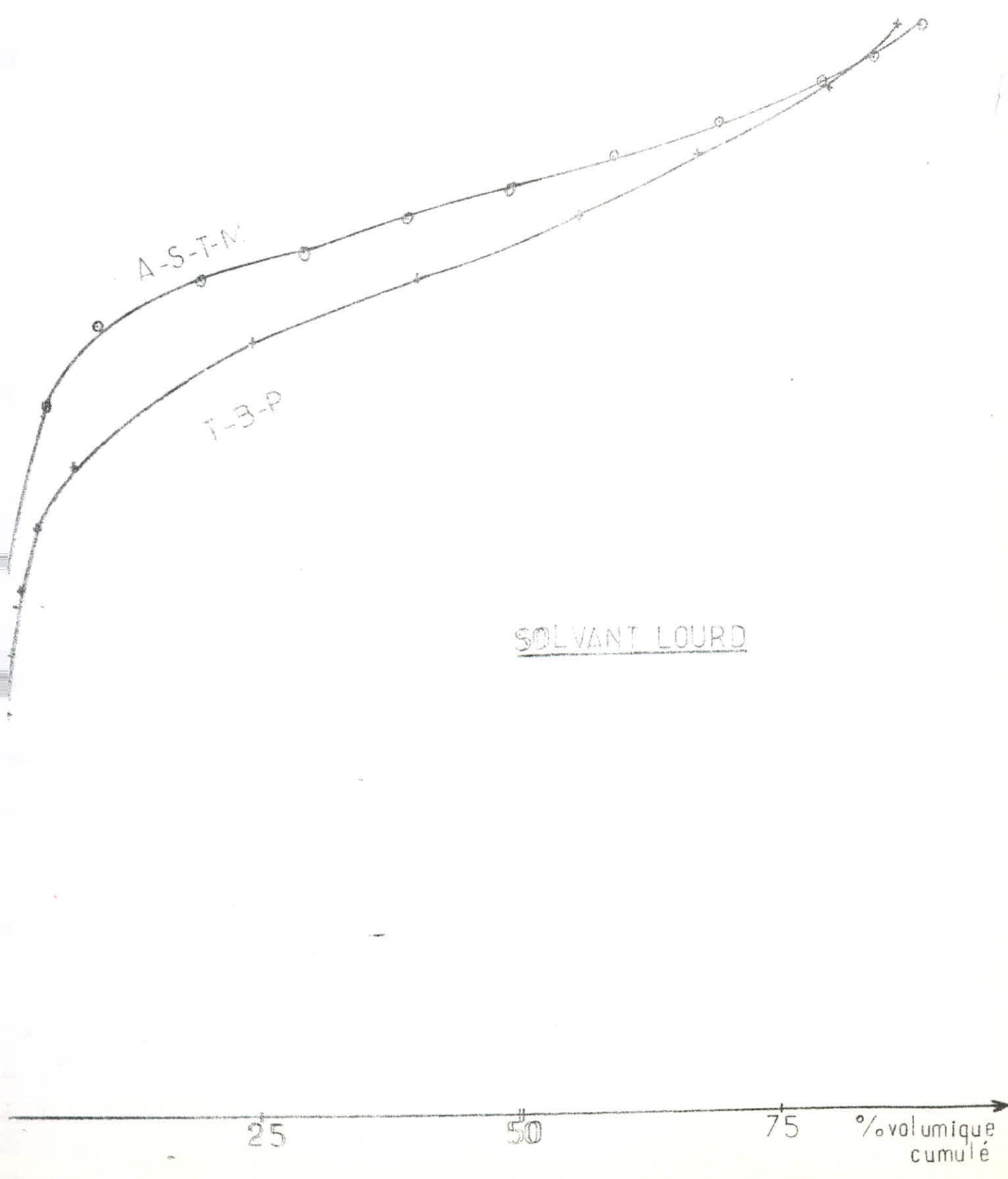
25

50

75

% volume

empérature



Les différents résultats obtenus sont regroupés et donnés sous de tableaux 1 et 2.

N.B:

- les fractions 1-10 sont celles du solvant léger
- les fractions A-L sont celles du solvant lourd

1. Détermination des valeurs expérimentales:

Une étude comparative montre que la fraction moyenne de notre coupe a à peu près les mêmes caractéristiques que la charge.

Exemple: solvant léger

	Charge	Fraction 80 90
n	n= 1,438	n=1,399
d	d=0,700	d=0,701
*	* 0,492	*0,491

Donc ceci montre que notre distillation s'effectue dans de bonnes conditions opératoires et qu'il n'y a pas de paramètres influant négativement cette dernière.

Cette distillation a lieu régulièrement et nous ne remarquons pas de cassures au niveau des 2 courbes, en moyenne nous avons 5à6% pour 1°C, la transition devant se faire progressivement entre les différentes familles mais présentant le même nombre d'atomes de carbone.

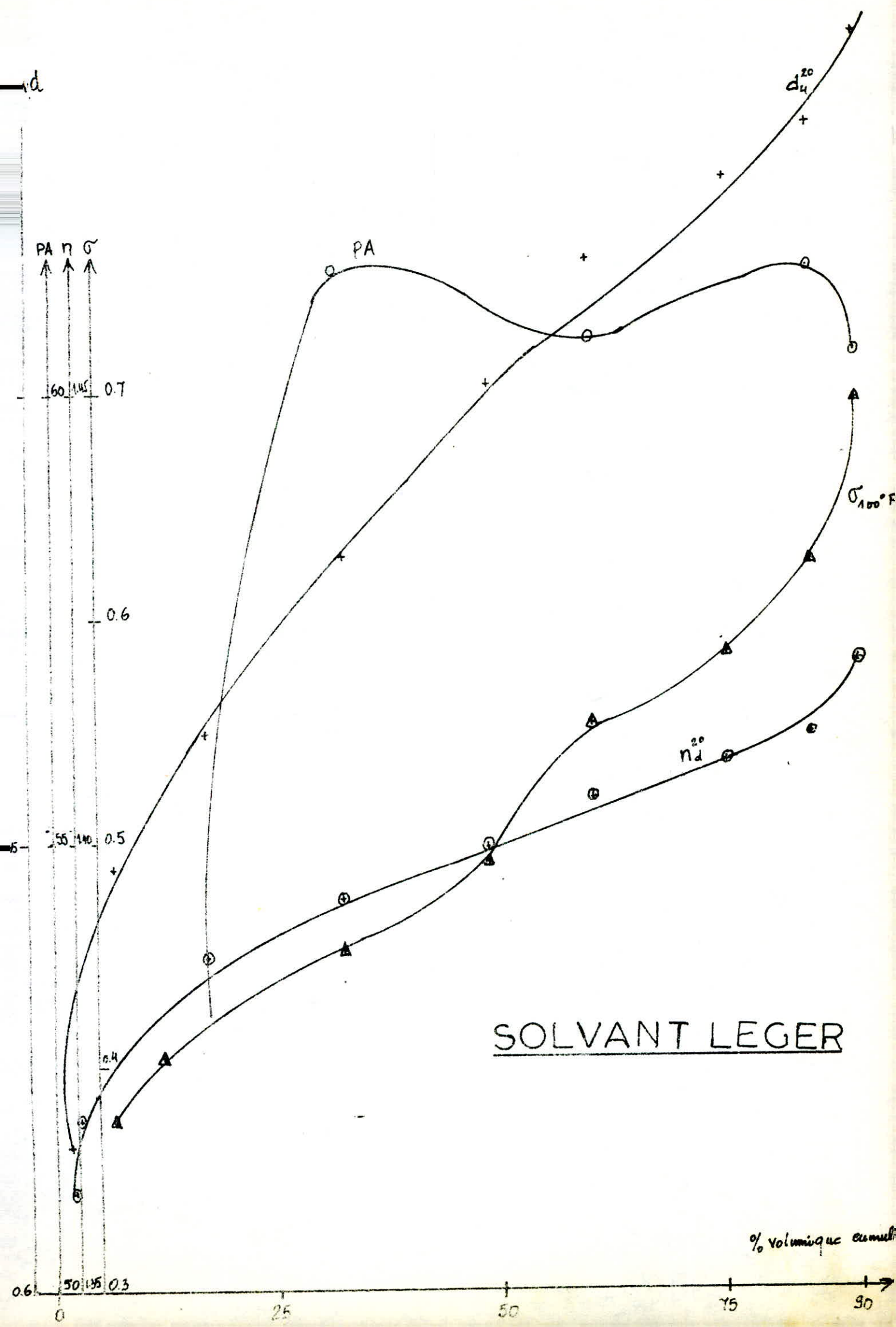
Les indices de réfraction se situent dans une fourchette allant de 1,361 (nature paraffinique) à 1,440 (nature naphénique substituée en aromatique).

Les viscosités mesurées ainsi que les tensions superficielles croissent régulièrement ce qui prouverait qu'à chaque valeur, il y'a un changement de nature dans la composition de la fraction. Les densités à 20°C et 15°C ont été mesurées expérimentalement mais nous savons qu'il existe une relation qui, à partir de la mesure de la densité à 20°C, nous permet d'aboutir à la specific gravity (s p g r).

$$d_{4}^{20} = d_{4}^{15} + K(t - 20)$$

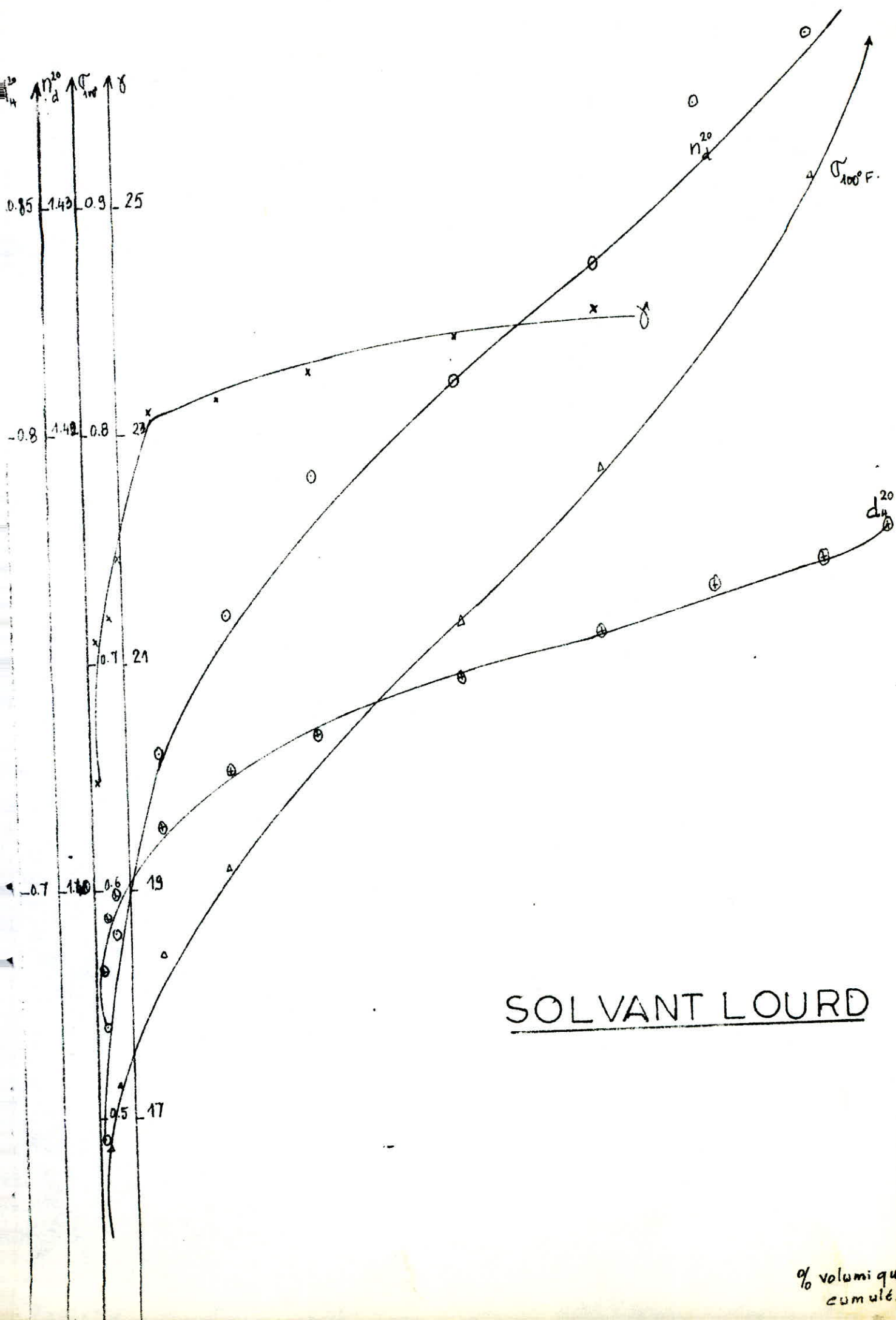
K varie en fonction de l'intervalle des valeurs de t.

n° FRACTION	% Volumique cumulé	T _{eb} [°C]	d ₄ ²⁰	d ₄ ¹⁵	n _d ²⁰	σ _{100°F} [cst]	PA [°C]	TS [dyn/cm]
1	1.86	35	0.616	0.621	1.361	—	—	13.9
2	2.40	45	0.634	0.639	1.369	—	—	14.7
3	6.71	55	0.647	0.652	1.375	0.375	—	15.0
4	17.26	65	0.662	0.666	1.382	0.404	53.0	15.9
5	32.46	75	0.682	0.686	1.388	0.451	61.4	17.0
6	48.80	85	0.701	0.703	1.399	0.491	59.8	17.8
7	60.22	95	0.715	0.718	1.405	0.553	60.6	18.6
8	75.20	105	0.724	0.727	1.409	0.584	62.0	18.9
9	84.50	115	0.730	0.731	1.412	0.625	61.4	19.1
10	89.70	125	0.740	0.742	1.420	0.697	60.4	19.6



T A B L E A U 2

N° Fraction	% volumique cumulé	T _{eb} [°C]	d ₄ ²⁰	d ₄ ¹⁵	n _d ²⁰	σ _{100°F} [cst]	PA [°C]	TS [dyn/cm]
A	0.88	65	0.677	0.682	1.389	0.445		19.9
B	1.20	75	0.689	0.694	1.394	0.487		21.2
C	2.20	85	0.698	0.703	1.398	0.514		21.4
D	3.70	95	0.706	0.711	1.402	0.560	58.8	21.9
E	7.50	105	0.714	0.719	1.406	0.571	59.2	23.2
F	15.35	115	0.726	0.731	1.412	0.608	60.2	23.3
G	24.92	125	0.733	0.738	1.418	0.653	58.5	23.5
H	41.13	135	0.745	0.750	1.422	0.715	59.2	23.8
I	56.42	145	0.754	0.759	1.427	0.780	58.5	24.1
J	68.11	155	0.764	0.769	1.434	0.855	55.8	24.3
K	80.77	165	0.769	0.773	1.437	0.902	58.4	24.5
L	87.70	175	0.775	0.779	1.440	0.960	59.8	24.7



d 0,60-0,70 0,70-0,75 0,76-0,80 0,80-0,85 0,85-0,90

K 0,00090 0,00085 0,00080 0,00075 0,00062

D'ailleurs une comparaison entre les valeurs expérimentales et théoriques montre une bonne reproductibilité des résultats.

2. Détermination des différents paramètres par calcul.

a. KUOP:

Nous savons que celui-ci s'obtient par la relation suivante:

$$KUOP = \frac{T(R)^{1/3}}{s p g r}$$

s p g : spécifique gravity ou densité à 15°C

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

b. Divers facteurs de caractérisation :

Les paramètres suivants :

- indice de corrélation : CI
- réfractivité intercept : RI
- viscosity gravity function : V G F à 100°F
- facteur de caractérisation : F

ont été calculés en utilisant les relations décrites dans la partie théorique. Leur sens de variation est donné dans l'

c. Masse moléculaire:

Nous avons retenu deux méthodes de détermination:

- à partir de la relation entre le logarithme de M, l'indice de réfraction et le point d'ébullition.

- connaissant la densité, la température et le KUOP on détermine M (abaque KUOP)

d. Propriétés critiques:

Dans cette partie nous nous sommes contentés d'estimer les valeurs pseudo-critiques pour les dix premières fractions du solvant léger

T A B L E A U 3

N° FRACTION	M _{log} (g)	KUOP	CI	R _i	I	VGF
1	80	13.23	-4.7	1.053	0.221	—
2	83	12.99	-1.0	1.052	0.225	—
3	87	12.87	+0.3	1.051	0.229	0.569
4	90	12.72	+3.0	1.051	0.233	0.606
5	93	12.47	+8.0	1.047	0.232	0.666
6	96	12.29	12.0	1.048	0.242	0.715
7	100	12.14	15.5	1.047	0.245	0.754
8	104	12.10	15.0	1.045	0.247	0.768
9	108	12.14	14.3	1.046	0.249	0.782
10	112	12.06	17.0	1.050	0.253	0.811

T A B L E A U 4

N° FRACTION	M_{10g} (g)	KUDOP	CI	Ri	I	VG F
A	90	12.40	10.0	1.0500	0.236	0.653
B	92.5	12.33	11.7	1.0490	0.239	0.685
C	96.0	12.29	12.0	1.0485	0.241	0.710
D	100.0	12.26	12.2	1.0485	0.243	0.728
E	104.0	12.23	12.5	1.0485	0.245	0.754
F	108.0	12.14	14.8	1.0485	0.249	0.788
G	112.5	12.12	15.0	1.0510	0.252	0.804
H	117.0	12.03	17.7	1.0490	0.254	0.836
I	122.0	11.98	19.0	1.0495	0.257	0.857
J	126.0	11.92	21.0	1.0515	0.260	0.881
K	131.5	11.95	20.4	1.0525	0.262	0.889
L	137.0	11.95	20.8	1.0525	0.263	0.903

en supposant que ces valeurs pseudo-critiques sont assimilables aux paramètres critiques.

Ces lectures se feront sur l'abaque 1

Ces propriétés seront reprises et expliquées dans la III^e partie et en plus on proposera des relations permettant de les calculer à partir de valeurs aisément accessibles.

e. Chaleur latente de vaporisation des fractions pétrolières à l'atmosphère et à leur température d'ébullition:

Cette détermination se fait en appliquant la règle de Maxwell: "un composé inconnu aura la même chaleur molaire de vaporisation qu'une paraffine à la même température d'ébullition et à la même pression réduite."

Pour des F.P la température d'ébullition sera la température moyenne volumétrique et la pression réduite sera la pression pseudo-critique.

$$H_v = \frac{M_{\text{paraffine}} \times \text{chaleur latente de vaporisation}}{\text{Masse de la F.P}}$$

La détermination des masses moléculaires se fait sur l'abaque donnant ces poids moléculaires en fonction de leur température (abaque 2) tandis que la chaleur latente de la paraffine est donnée par l'abaque 3 qui est un diagramme des tensions de vapeur en fonction des H_v . La tension de vapeur est donnée par l'abaque 4

Exemple: fraction 5

$$H_v = \frac{37 \times 73}{92} = 73,73 \text{ kcal/kg}$$

Nous pouvons d'une autre manière en utilisant l'abaque de la température en fonction des enthalpies (abaque 5) estimer les H_v de nos F.P.

3. Commentaire des tableaux :

Nous remarquons que l'indice de réfraction croît pour les fractions de la 10 cela veut dire que la proportion relative des paraffines diminuerait ou que les naphthènes et les aromatiques deviennent plus

importantes, le point d'aniline montre que le pourcentage des paraffines ou des naphthènes substitués augmente avec la température jusqu'à 95°C ensuite le point d'aniline diminue ce qui suggère qu'il n'y ait pas de grand pourcentage de paraffines à partir de 105°C.

Les tendances sont à peu près les mêmes dans le tableau 2. Pour des fractions plus lourdes, les viscosités sont évidemment plus importantes.

Dans le tableau 3 les valeurs des corrélations calculées montrent que les trois premières fractions sont sûrement paraffiniques exclusivement, la proportion d'aromatiques augmentant avec la température, les valeurs de R_i semblent être stationnaires, elles ne sont donc pas concluantes pour une idée sur les tendances dans le cas de ces fractions, il en est de même pour les valeurs de i .

Il apparaît cependant que la croissance de V.G.F suppose que la proportion des paraffines va baisser pour laisser place à des naphthènes substitués et des aromatiques substitués.

Dans le tableau 4, le corrélation index (C.I) montre que la proportion d'aromatiques est importante. Le refractivity intercept et le facteur de caractérisation croissent faiblement dans l'intervalle ils ne peuvent pas rendre compte des tendances des fractions.

En comparant dans les tableaux 3 et 5 les 2 valeurs des poids moléculaires on constate que les valeurs de M_{KUOP} et M_{LOG} sont relativement proches les uns des autres surtout pour les valeurs élevées, les autres valeurs de M bien que plus faibles au départ, deviennent plus importantes pour les fractions plus lourdes.

Dans les tableaux 4 et 5 les 2 valeurs de M subissent une inversion. Pour les trois premières fractions les valeurs de M_{10g} sont supérieures à celles de M_{KUOP} puis une fois que l'on retrouve la même valeur de M pour la quatrième fraction, à partir de la cinquième fraction les valeurs de M_{KUOP} sont un peu plus grandes que celles de M_{10g} . L'écart est faible pour les sixième, septième et huitième fractions puis cet écart grandit à partir de la neuvième fraction et il reste constant. Cet écart est de l'ordre de 5-5g.

no fraction	t_v (°C)	M_{KUDOP} (g)	P_{PC} (atm)	T_{PC} (°C)	M (g)	P_c (atm)	$T_v = \frac{P_c}{P_{PC}}$	Chaleur latente (kcal/kg)	ΔH_v (kcal/kg)	ΔH_v Aboque (kcal/kg)
1	35	74		172	70	33,5				
2	45	78		205	73	32,5				
3	55	83	30.5	216	78	31.0	1.01	81.5	76.6	86
4	65	86	30.2	228	83	30.0	0.99	80.0	77.2	83
5	75	92	30.0	242	87	29.3	0.976	78.0	73.7	82
6	85	96	29.7	255	92	28.8	0.979	77.0	74.0	78
7	95	99	29.1	267	98	27.5	0.945	76.0	75.2	74
8	105	104	28.5	278	103	26.5	0.930	74.2	73.5	75
9	115	111	27.8	288	110	25.5	0.917	73.0	72.3	71
10	125	116	27.5	300	118	24.5	0.890	71.9	73.1	72

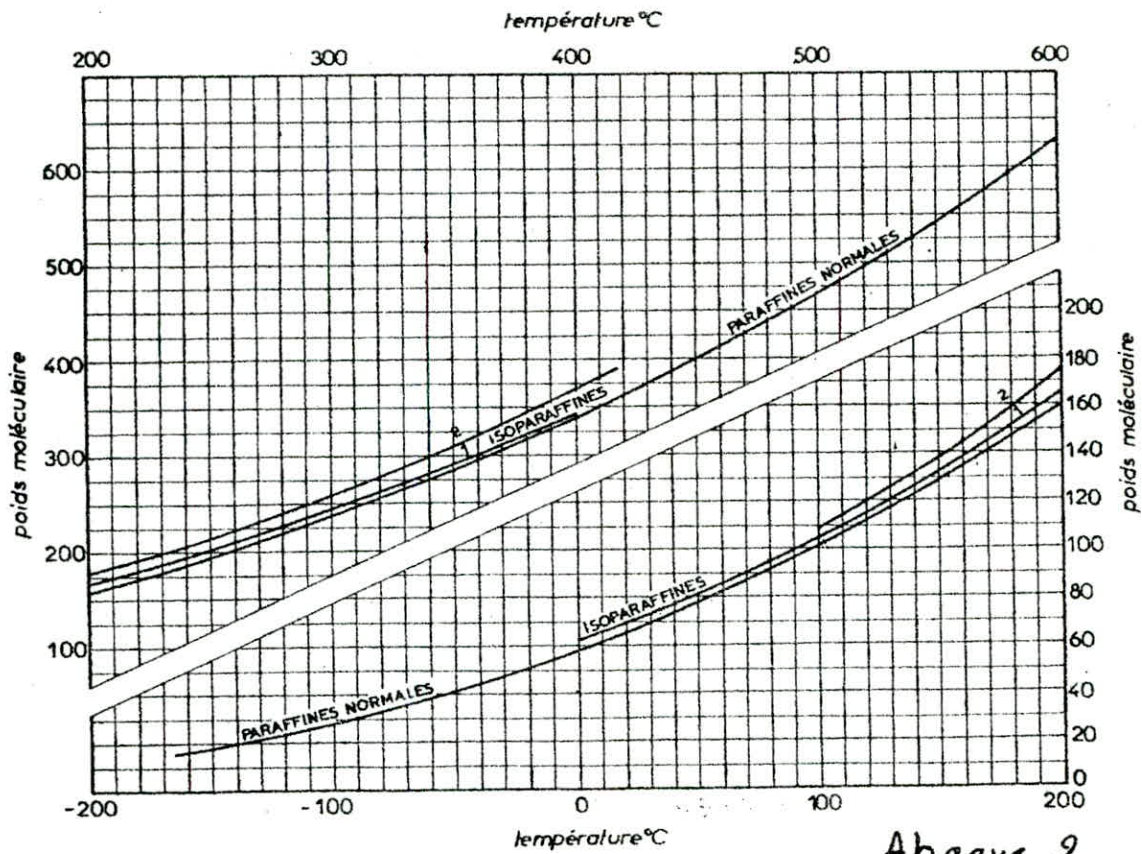
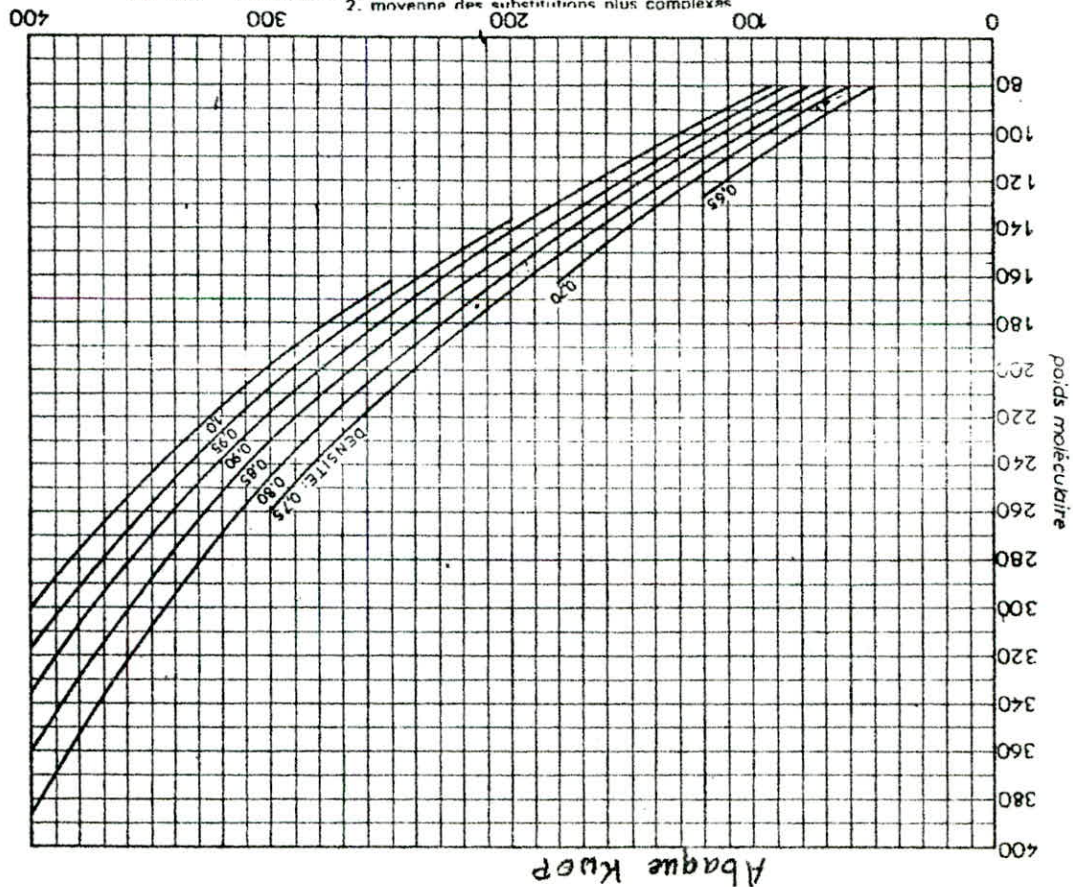


Fig. 1.24. — Poids moléculaire des hydrocarbures paraffiniques : 1. substitution méthyl ou éthyl ;
2. moyenne des substitutions plus complexes



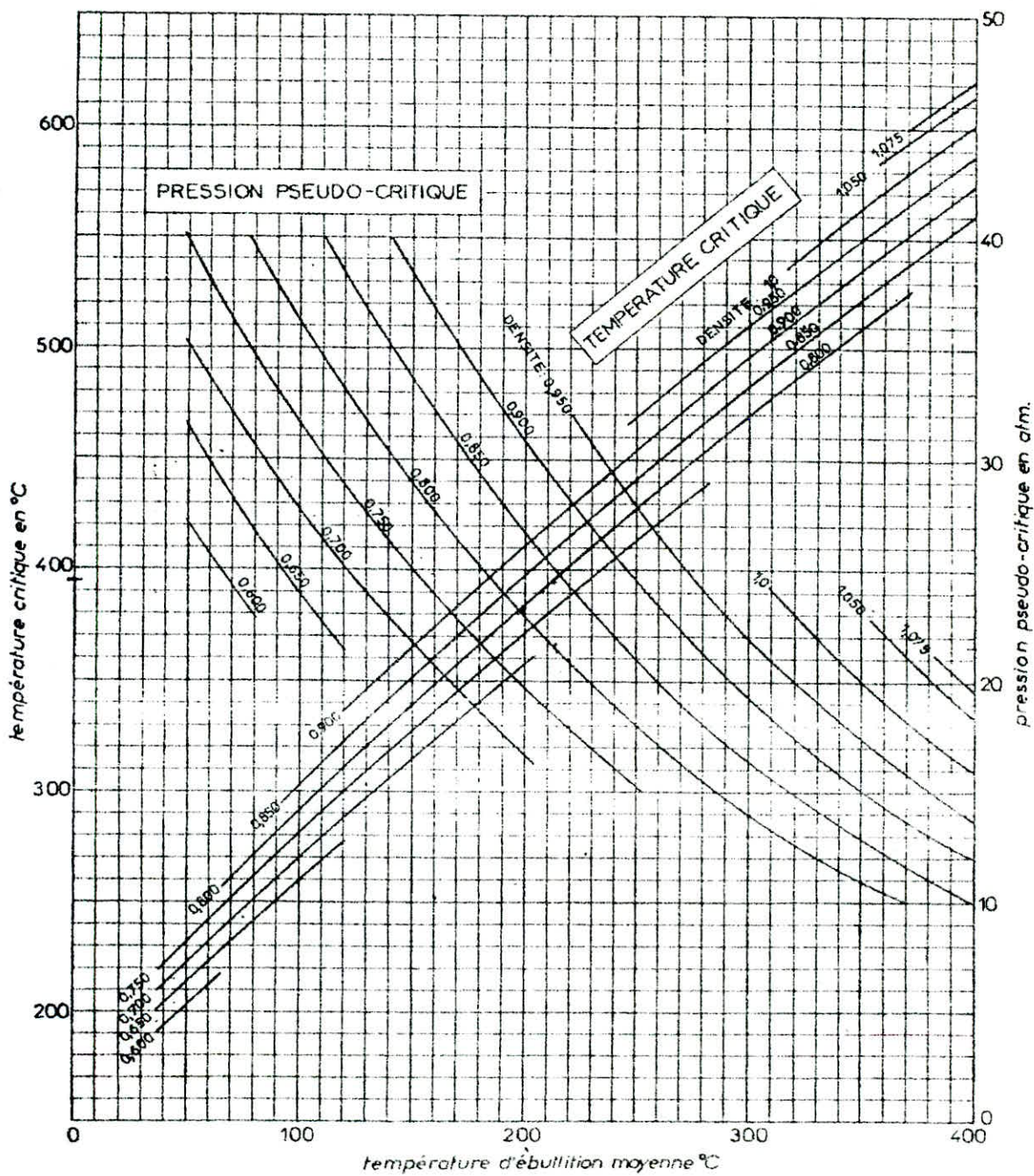


Fig. 1.46. — Température critique ou pseudo-critique et pression pseudo-critique des fractions pétrolières

Note :

- Choix des températures d'ébullition moyennes :
- température critique vraie : moyenne pondérale ;
- température pseudo-critique : moyenne molaire ;
- pression pseudo-critique : moyenne pondérée.

Abaque 1

T A B L E A U 6

n° fraction	t_v (°C)	M_{KNO_3} (g)	P_{Pc} (atm)	T_{Pc} (°cent)	M (g)	P_c (atm)	$T_v = P_c/P_{Pc}$	Chaleur latente* (kcal/kg)	ΔH_v (Kcal/kg)	ΔH_v Abaque (Kcal/kg)
A	65	87,5	32	228	83	30.0	0.937	80.0	75.9	84
B	75	90,0	29,8	243	87	29.3	0.983	78.0	75.4	82
C	85	95,0	29,0	252	92	28.8	0.993	77.3	74.9	78
D	95	100,0	28,4	268	98	27.5	0.968	76.0	74.5	74
E	105	105,0	27,3	275	103	26.5	0.970	74.2	72.8	76
F	115	110,0	27,0	296	110	25.5	0.944	73.0	73.0	70,5
G	125	115,0	26,8	300	118	24.5	0.914	71.9	73.8	72
H	135	120,0	26,5	308	121	24.0	0.905	70.4	71.0	70
I	145	127,5	25,8	322	125	23.5	0.910	69.8	68.4	70
J	155	132,5	25,4	332	131	23.0	0.905	68.8	68.0	69
K	165	137,5	25,2	340	138	22.0	0.873	67.7	68.0	69
L	175	142,5	24,5	352	142	21.7	0.885	66.1	65.9	67

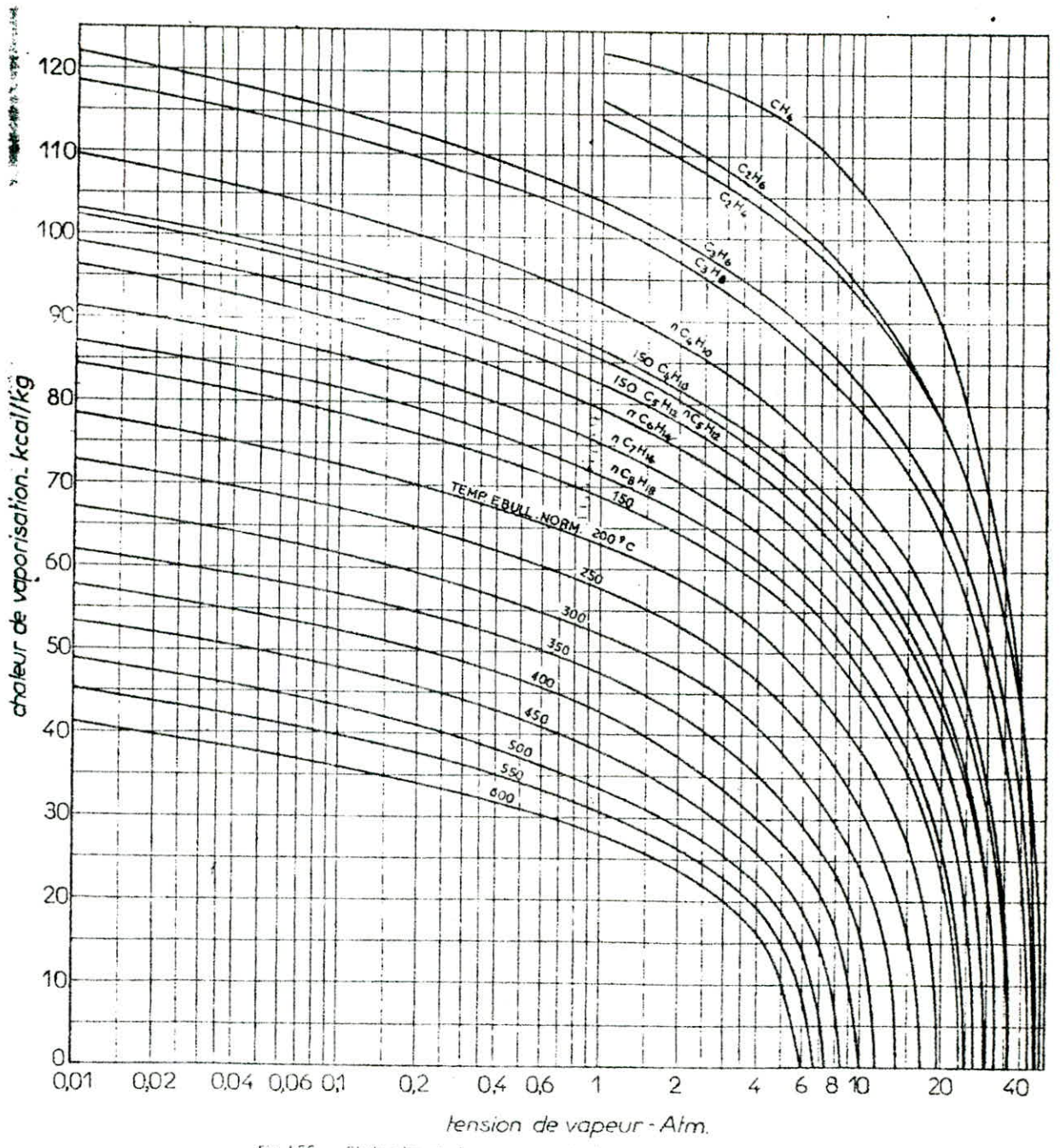
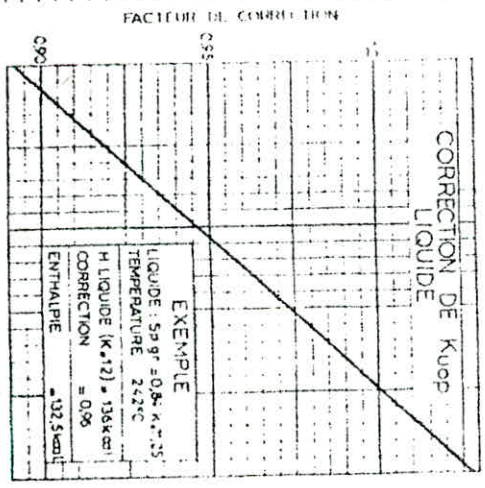
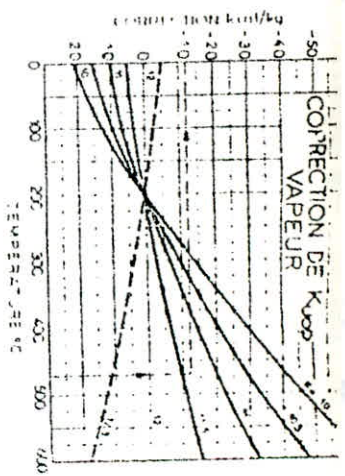
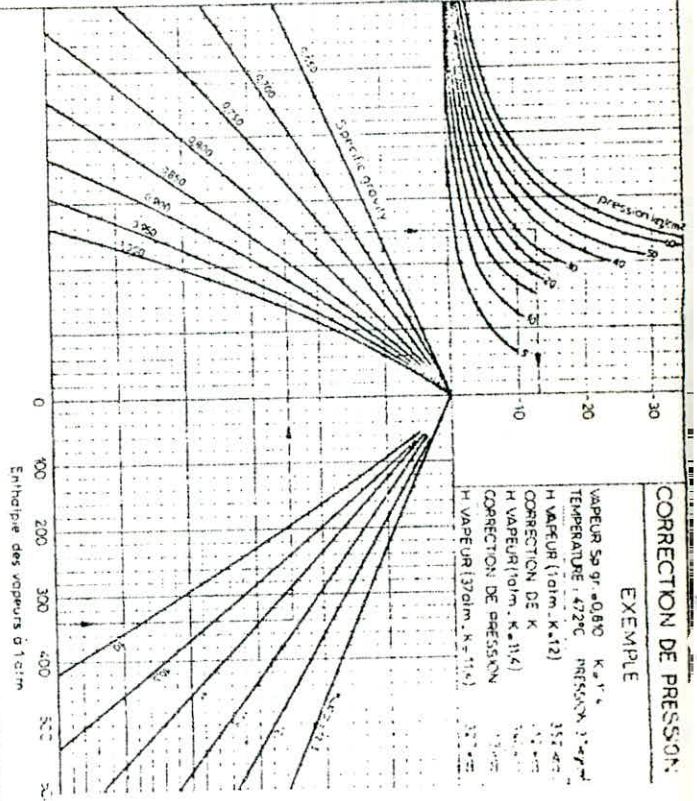
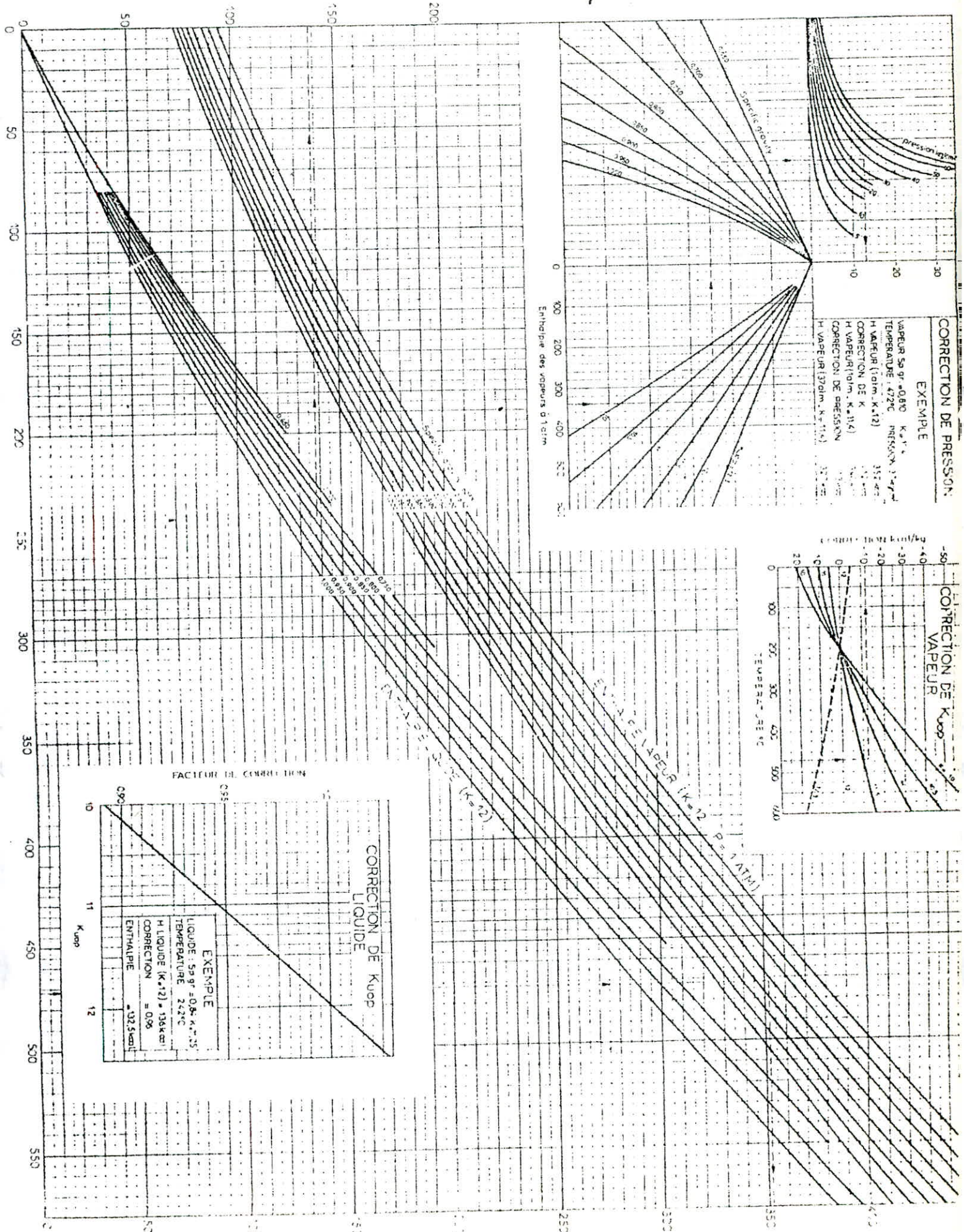


Fig. 156 — Chaleur latente de vaporisation des hydrocarbures paraffiniques

Abaque 3.

Abaque 5

ENTHALPIE kcal/kg



ENTHALPIE kcal/kg

B. Détermination de la composition des fractions pétrolières à partir de chromatographie en phase gazeuse.

1. Caractéristiques générales:

Nous avons utilisé un chromatographe du type PERKIN-ELMER

-Colonnes:

- solvant léger: 10% squalane
- solvant lourd: OV 17
- longueur: 2 m
- diamètre: 5 mm
- détecteur : a catharomètre
- gaz vecteur : Hélium

-Conditions opératoires:

- température du détecteur : 300°C
- température de l'injecteur : 200°C
- pression d'entrée : 2,4 bars
- débit : 20 ml/min
- vitesse de déroulement du papier :
 - solvant léger : 15 mm/min
 - solvant lourd : 10 mm/min

2. Analyse qualitative:

En C.P.G on sait que les substances sont retenues en fonction de la phase stationnaire employée.

L'identification peut se faire par deux méthodes:

- la méthode des indices de Kovats (voir I)
- la technique de l'étalon interne (voir I)

Dans notre travail nous avons combiné les deux.

Le principe est le suivant:

nous avons injecté les n-alcanes et nous mesurons leur distance de rétention réduite (d_r) puis on trace le logarithme de cette donnée en fonction de I et d'autre part cet indice en fonction de la température d'ébullition des n-alcanes.

Ensuite on injecte notre fraction dans les memes conditions que celles des étalons

On mesure les d_r correspondants à chaque pic apparu et en utilisant les deux courbes nous déterminons leurs températures de rétention.

En se référant aux données de la littérature nous déterminons la nature et le nom de l'hydrocarbure.

Quand les étalons existent nous confirmons l'hydrocarbure identifié.

Il est à noter que la méthode des indices est valable pour les paraffines mais nous émis l'hypothèse que les naphtènes et les aromatiques suivent la même loi.

Le calcul des surfaces a été fait par l'utilisation d'un planimètre.

T A B L E A U 7a

Fraction 1

N° PIC	d_r'	$\log d_r'$	COMPOSES	I_{KOVATS}	T_{KOVATS}	$X_i(\%)$
1	3,5	0,544	Néopentane	446,66	8	9,375
2	6,5	0,813	ISOPENTANE	510	37	40,625
3	8	0,903	n-PENTANE	516,45	37	43,75
4	15,5	1,190	n-HEXANE	600	69	6,25

Fraction 2

n° PIC	d_r'	$\log d_r'$	COMPOSES	I_{Kowats}	T_{Kowats}	$X_i(\%)$
1	4	0,602	NEOPENTANE	428,75	13	3,297
2	8	0,903	n_ PENTANE	516,47	37	16,483
3	10	1,000	2,2 Dimethyl butane	543,93	39	36,264
4	14	1,146	Cyclopentane	585,38	51	3,297
5	18	1,255	NEOHEXANE	617,89	73	29,670
6	23,5	1,371	Ethyl cyclobutane	649,78	69,5	8,79
7	30,5	1,484	BENZENE	680,97	79,5	2,198

Fraction 3

N° PIC	d_r'	$\log d_r'$	composes	I_{KOVATS}	T_{KOVATS}	$X_i(\%)$
1	3,5	0,544	NEOPENTANE	415	9	5,00
2	6	0,778	ISOPENTANE	480,75	19	15,00
3	7,5	0,875	n-PENTANE	508,50	32	28,33
4	14	1,146	NEOHEXANE	585,38	50,5	18,33
5	18	1,255	2,2 Dimethyl pentane	617,89	73	25,00
6	23,5	1,371	Ethyl cyclobutane	649,78	69,5	5,00
7	31,5	1,498	BENZENE	684,83	80,50	3,34

T A B L E A U 7b

Fraction 4

N° PIC	d_r'	$\log d_r'$	COMPOSES	I_{kovats}	Tkovats	$\%X_i$
1	14	1,146	2,2 dimethyl butane	365	41,2	3,17
2	25	1,398	Cyclopentane	539,88	42	18,10
3	37	1,568	3Methyl pentane	587,47	63	31,48
4	42	1,623	Hexane	600	69	8,60
5	58	1,763	2,3Dimethylpentane	641		20,13
6	71	1,851	Benzene	665,76	83	10,64

Fraction 5

N°PIC	d_r'	$\log d_r'$	composes	I_{KOVATS}	T_{KOVATS}	X_i (%)
1	13,5	1,130	2,2dimethyl butane	305	26,25	1,32
2	24,5	1,389	Cyclopentane	537,42	49,5	11,64
3	31	1,491	3 Methyl pentane	566	66,5	31,48.
4	40,5	1,607	Hexane	600	69	7,94
5	56	1,743	2 Methyl hexane	636,69	90	22,75
6	70	1,845	Dimethyl cyclopentane	664,02	113,5	17,72
7	93,5	1,971	Heptane	700	98,04	5,82
8	111,00	2,045	2,3,4Trimethyl pentane	711	113,47	1,33

Fraction 6

N°PIC	d_r'	$\log d_r'$	composes	I_{KOVATS}	T_{KOVATS}	X_i (%)
1	14,5	1,161	2,2 Dimethyl butane	375	42,5	2,51
2	25,5	1,406	Cyclopentane	542,28	44	12,11
3	32,5	1,512	Hexane	600	65,5	26,72
4	42,5	1,628	2,2 Dimethyl pentane	602,91	73	10,02
5	58,5	1,767	2 Methyl hexane	642,04	82,5	25,88
6	71,5	1,854	1,2 Dimethyl cyclohexane	666,62	114	17,33
7	95	1,978	Heptane	700	98	2,92
8	112,5	2,051	2,3,4Trimethylpentane	708	98,5	2,51

T A B L E A U 7c

Fraction 7

N° PIC	d_r'	$\log d_r'$	COMPOSES	I_{KOVATS}	T_{KOVATS}	X_i (%)
1	15,5	1,190	3 Methyl pentane	572,09	59	2,64
2	20	1,301	Hexane	600	69	4,90
3	25	1,398	Dimethyl cyclopropane	627,39	39,5	3,39
4	35	1,544	Cyclohexane	668,7	78	18,11
5	42,5	1,628	2,2,3Trimethylpentane	692,53	95	55,47
6	55,5	1,744	Dimethyl cyclohexane	725,67	121	6,79
7	67	1,826	Toluene	748,73	110,8	7,92
8	87,5	1,942	3 Methyl heptane	781,41	120,5	0,75

Fraction 8

N° PIC	d_r'	$\log d_r'$	COMPOSES	I_{KOVATS}	T_{KOVATS}	X_i (%)
1	16,5	1,217	3 Methyl pentane	579,6	60,5	1,31
2	22	1,342	Hexane	611,7	71	1,31
3	31	1,491	2,3 Dimethyl pentane	653,8	83	17,98
4	37,5	1,574	2 Methyl hexane	677,16	90	28,07
5	49	1,69	2,2,4Trimethylcyclopentane	710,42	107	18,86
6	62,5	1,796	Propyl cyclopentane,	740,22	132	22,81
8	80	1,903	3 Methyl heptane	770,44	117	9,66

Fraction 9

N° PIC	d_r'	$\log d_r'$	COMPOSES	I_{KOVATS}	T_{KOVATS}	X_i (%)
1	29	1,462	2,2,3Trimethyl butane	645,61	81	5,85
2	35	1,544	2,3 Dimethyl pentane	668,7	88	7,90
3	46	1,663	Heptane	702,69	98	11,00
4	60	1,778	Methylethylcyclopentane	735,22	128	42,10
5	76,5	1,884	3 Methyl heptane	764,96	122,4	23,97
6	108,5	2,035	Octane	800	125	4,97
7	125,5	2,098	Ethyl benzene	802,5	133,5	3,22

Fraction 10

N° PIC	d_r'	$\log d_r'$	COMPOSES	I_{KOVATS}	T_{KOVATS}	X_i (%)
1	39,75	1,596	2,2,4 Trimethylbutane	683,54	96,8	0,93
2	52,5	1,720	2,3 Dimethyl pentane	718,87		1,86
3	70	1,845	Heptane methyl 3	754,09	119	14,38
4	91	1,960	Trimethyl cyclopentane	786,21	129	26,22
5	114	2,057	2,6 dimethyl heptane	812,5	133,5	21,11
6	131	2,1177	2,5 dimethyl heptane	827,5	134	19,95
7	151	2,18	Ethyl benzene	830	134,5	15,55

TABLEAU 8a

Fraction A

N°PIC	d_r'	$\log d_r'$	composes	t_{kovats}	X_i (%)
1	1,5	0,176	2 Methyl butane	22,	22,79
2	3,5	0,544	3 Methyl pentane,	62	37,5
3	6	0,778	2,4 Dimethyl pentane	79	18,38
4	8,5	0,929	Cyclohexane	84,5	7,35
5	13	1,113	Octane	126	11,76
6	21,5	1,332	Dimethyl cyclohexane	127	2,22

Fraction B

N° PIC	d_r'	$\log d_r'$	COMPOSES	T_{KOVATS}	X_i (%)
1	2	0,300	n-Pentane	36	7,27
2	4,5	0,653	n-Hexane	74	37,27
3	7	0,845	2,3 Dimethyl pentane	92	26,36
4	9,5	0,977	1,3 Dimethyl cyclopentane	çà	21,82
5	14	1,146	n-Octane	129	6,36
6	29,5	1,47	1Methyl3isopropylcyclopentane	142	0,92

Fraction C

N° PIC	d_r'	$\log d_r'$	COMPOSES	T_{KOVATS}	X_i (%)
1	2	0,300	n-Pentane	36	4,51
2	4	0,602	n-Hexane	73	24,06
3	7	0,845	2,3 Dimethyl pentane	92	22,55
4	9	0,954	1,1 Dimethyl cyclopentane	89	33,08
5	13	1,113	Octane	129	13,53
6	28	1,447	Tetra methyl cyclopentane	139	2,27

FRACTION D

N°PIC	d_r'	$\log d_r'$	COMPOSES	T _{KOVATS}	X _i (%)
11	2	0,300	n-Pentane	37	5,17
2	4,5	0,653	2,2 Dimethyl pentane	74	15,52
3	6,5	0,813	Ethyl cyclobutane	70,5	21,26
4	8	0,903	2,2,4 Trimethyl pentane	97	29,88
5	12,5	1,097	Benzene	81	19,54
6	16,5	1,217	n-Octane	127	5,17
7	26	1,415	2,3 dimethyl 3ethyl pentane	132	3,46

FRACTION E

N° PIC	d_r'	$\log d_r'$	COMPOSES	TKOVATS	X _i (%)
1	2	0,300	n-Pentane	37	2,04
2	3,5	0,544	3 Methyl pentane	63,5	13,60
3	5,5	0,740	2,2 Dimethyl pentane	81,5	12,24
4	8	0,903	Cyclohexane	80	24,49
5	12,5	1,097	Benzene	80	24,49
6	16,5	1,217	n-Octane	127	16,32
7	26,5	1,423	3,3 Diethyl pentane	146	6,12
8	53	1,724	Decane	173	0,70

FRACTION F

N°PIC	d_r'	$\log d_r'$	COMPOSES	T _{KOVATS}	X _i (%)
1	4,5	0,653	2,2 DIMETHYL PENTANE	80	6,62
2	9	0,954	Cyclohexane	82	19,20
3	13,5	1,130	2 Methyl h ₇ ptane	118	27,15
4	18	1,255	n-Octane	125	27,81
5	27,5	1,439	Toluene	111	11,92
6	54	1,732	Ethyl benzene	133	5,30
7	67,5	1,829	m-xylene	144	2,00

T A B L E A U 8c

FRACTION G

N° PIC	d'_r	$\log d'_r$	COMPOSES	T_{KOVATS}	$X_i(\%)$
1	3,5	0,544	3 Methyl pentane	120	0,63
2	8	0,903	Cyclohexane	82	15,18
3	13	1,114	Benzène	127	22,78
4	17,5	1,243	Octane	147	34,18
5	27,5	1,439	3,3 diethyl pentane	138,5	17,09
6	34	1,531	propyl cyclopentane	158,5	2,53
7	54,5	1,736	n-propyl cyclohexane	158,5	5,69
8	68	1,832	Decane	177	1,92

FRACTION H

N°PIC	d'_r	$\log d'_r$	COMPOSES	T_{KOVATS}	$X_i(\%)$
1	4,5	0,653	2,4dimethyl pentane	80,5	3,28
2	7	0,845	2,2,3 TRIMETHYL PENTANE	110,5	12,82
3	9	0,954	1,1 DIMETHYL CYCLOPENTANE	89	21,71
4	14,5	1,161	2,3 dimethyl3ethyl pentane	144	22,36
5	17,5	1,243	1,2,4 TRIMETHYL CYCLOPENTANE	154	15,13
6	20	1,301	2,5 DIMETHYL OCTANE	159	9,54
7	23,5	1,3712	3 METHYL NONANE	167	3,61
8	27,5	1,439	DECANE	174	8,22
9	34	1,531	m-XYLENE	140	1,97
10	49	1,690	CUMENE	155	1,36

FRACTION I

T A B L E A U 8 d
F R A C T I O N I

N°PIC	d_r'	$\log d_r'$	COMPOSES	T _{KOVATS}	X _i (%)
1	4,5	0,653	2,4 dimethyl pentane	80,5	0,35
2	7,5	0,875	2,3,4 trimethyl pentane	114	3,20
3	9,5	0,977	Octane	125	13,10
4	15,5	1,19	2,2 dimethyl 4ethyl hexane	147	22,34
5	20,5	1,311	2,6 dimethyl octane	160	21,98
6	22,5	1,352	Isopropyl cyclopentane	164	13,47
7	29,5	1,469	Ethyl benzene	134	16,66
8	36	1,556	1,2DIMETHYL3ETHYL CYCLOPENTANE	145,5	3,90
9	51,5	1,711	Propyl cyclohexane	160	2,83
10	65	1,811	Isobutyl cyclohexane	169	2,17

FRACTION J

	d_r'	$\log d_r'$	COMPOSES	T _{KOVATS}	X _i (%)
1	7,5	0,875	2,3,4 trimethyl pentane	114	0,35
2	10,5	1,021	1,2 dimethyl cyclopentane	95	2,49
3	15	1,176	1,2,3 trimethyl cyclopentane	1110	9,60
4	19,5	1,290	2,5 dimethyl octane	158	21,35
5	22	1,342	2,6 dimethyl octane	163	14,94
6	28	1,447	Decane	175	22,77
7	36	1,556	1,2dimethyl3ethyl cyclopentane	145,5	15,30
8	52,5	1,72	n-propyl benzene	157,5	5,69
9	66	1,82	tert-butyl benzene	167	5,33
10	85	1,93	p-cymene	177	2,18

T A B L E A U 8 e

FRACTION K

n°PIC	d'_E	$\log d'_r$	COMPOSES	T _{KOVATS}	X _i (%)
1	11	1,04	2,3,5 trimethyl hexane	131	0,36
2	15	1,17	1,2,3 trimethyl cyclopentane	110	2,53
3	19	1,28	2,5 DIMETHYL OCTANE	157	9,02
4	23	1,36	Isopropyl cyclopentane	127	12,27
5	28,5	1,45	Decane	175	23,10
6	37,5	1,57	1,2,4 trimethyl cyclohexane	147	32,49
7	54	1,73	n-propyl benzene	158	7,58
8	67	1,82	TERT-BUTYL BENZENE	167	7,22
9	85,5	1,93	p-cymene	177	5,41

FRACTION L

N°PIC	d'_r	$\log d'_r$	COMPOSES	T _{KOVATS}	X _i (.)
1	18	1,255	2,2,4trimethyl3ETHYLPentane	154,5	0,23
2	21,5	1,332	4,5 dimethyl octane	162	0,71
3	26,5	1,423	3 methyl nonane	170	3,77
4	36,5	1,562	Decane	180	21,22
5	39,5	1,596	Isobutylcyclopentane	149	18,86
6	44	1,643	1,2 diethyl cyclopentane	153	13,20
7	51	1,707	Methyl cyclooctane	160	16,27
8	54,5	1,736	n-propyl benzene	158	14,86
9	65,5	1,816	tert-butyl benzene	167	3,77
10	87	1,940	p-cymene	177	4,95
11	100,5	2,00	n-butyl benzene	183	2,16

3^e PARTIE:

Corrélations sur les propriétés
physiques du pétrole

I. Introduction :

Il s'agit de donner une série d'informations sous forme de corrélations permettant d'avoir accès aux propriétés physico-chimiques des F.P. En effet nous rencontrons beaucoup de difficultés pour estimer les valeurs des propriétés physiques vu la complexité des mélanges d'hydrocarbures se trouvant dans le fraction. Notre travail se fera dans 2 directions :

- 1°/ grâce aux résultats de la C P G nous pouvons estimer les propriétés physiques des F.P connaissant la nature des hydrocarbures s'y trouvant ainsi que leur proportion (voir tableaux 9a, 9b, 9c, 9d)

- 2°/ nous proposerons une série de corrélations permettant de retrouver la densité, masse moléculaire, les propriétés critiques et la chaleur de vaporisation à partir de relations simples donnant ces paramètres pour chaque grande famille d'hydrocarbures.

Pour chaque paramètre pour lequel nous proposons des relations nous établirons un tableau donnant toutes les méthodes de calcul connues a notre sens.

II. Estimation des propriétés moyennes par C, P, G :

Le but de l'analyse quantitative est de retrouver les propriétés moyennes des fractions en tenant compte de la contribution des grandeurs physiques de chaque pic du chromatogramme.

Les propriétés sont : densité, masse moléculaire, indice de réfraction, la tension superficielle, la capacité calorifique, les propriétés critiques, température d'ébullition, ...

La théorie de la chromatographie montre que la concentration du soluté varie en fonction du volume du gaz vecteur débité ou en fonction du temps qui lui est proportionnel. Il en résulte que l'aire du pic doit être proportionnelle à la masse injectée moyennant certaines conditions appelées conditions de linéarité.

Les surfaces des pics doivent être proportionnelles aux concentrations. Les pourcentages des surfaces doivent rester constants même si l'on change les conditions analytiques.

L'intensité du signal ou réponse du détecteur doit être proportionnelle à la concentration du soluté dans le gaz vecteur.

Pour obtenir les valeurs quantitatives, il a fallu mesurer les surfaces des différents pics à l'aide d'un planimètre.

Les valeurs des fractions 1 à 10 du solvant léger sont regroupées dans les tableaux 1a ----->9d.)

Remarque :

En ce qui concerne les densités et température nous remarquons une bonne concordance entre les valeurs expérimentales et celles obtenues par C P G. Ceci est normal car les erreurs les plus nombreuses en C P G se font sur la nature de l'hydrocarbure et ce paramètre n'influe pas beaucoup sur les valeurs trouvées; ce qui explique les faibles écarts entre les valeurs expérimentales et chromatographiques.

D E N S I T E

1°) C'est une mesure expérimentale, qui peut être déduite par calcul pour un mélange selon la formule

$$d = \dots$$

2°) Dans le but de pouvoir calculer expérimentalement la densité les corrélations suivantes sont proposées:

$$d_p = 0,582 + 1,304 t_{eb} - 3,2 \cdot 10^{-6} t_{eb}^2$$

$$d_N = 0,639 + 1,2 \cdot 10^{-3} t_{eb} - 3,86 \cdot 10^{-7} t_{eb}^2$$

$$d_a = 0,8914 - 1,3 \cdot 10^{-4} t_{eb}$$

Pour la fraction pétrolière le calcul se fera de la manière suivante:

$$d = \frac{X_p d_p + X_N d_N + X_A d_A}{100}$$

Exemple de calcul:

fraction 6

$$T_{eb} = 85$$

$$X_p = 70,56$$

$$X_N = 29,44$$

$$X_A = 0$$

$$d_{\text{calcul}} = 0,703$$

$$d = 0,701$$

M A S S E M O L E C U L A I R E

1°) Sa détermination se fait à partir de relations empiriques et d'abaques (voir II^e partie)

2°) Dans ce esns nous proposerons une série de corrélations perme-ttant de calculer le poids moléculaire

$$M_p = 0,5087 t_{eb} + 52,2$$

$$M_N = 0,47 t_{eb} + 46,64$$

$$M_A = 0,5279 t_{eb} + 33,72$$

Pour le calcul de la masse moleculaire de la F.P on utilise la relation suivante:

$$M = \frac{X_p M_p + X_N M_N + X_A M_A}{100}$$

Exemple de calcul:

fraction 7

$$t_{eb} = 95^{\circ}C$$

$$X_p = 63,73$$

$$X_N = 23,29$$

$$X_A = 7,93$$

$$M_{calcul} = 97g$$

$$M_{exp} = 100g$$

PROPRIETES CRITIQUES

Nous proposerons une série de relations :

$$V_C^B = 311 + 57(n-5) + 0,5(n-5)(n-6) + 0,233(n-5)(n-6)(n-7)$$

$$V_C^A = 260 + 60(n-6) - 27(n-6)(n-7) + 25,33(n-6)(n-7)(n-8)$$

$$P^P = 54,35 - 5,25 n + 0,19 n^2$$

$$P_C^{IP} = 50,03 - 3,89 n + 0,10 n^2$$

Il est noté que ces relations n'ont pas toutes été vérifiées pour les fractions pétrolières. Le premier travail ayant consisté à uniquement déterminer des relations à partir d'hydrocarbures connus

Exemple : fraction 1

$$X_P = 50 \%$$

$$X_{IP} = 50 \%$$

$$V_C^P = 311 \text{ etc } \dots$$

T A B L E A U 9a

FRACTION 1

$n^{\circ} p_i$	X_i	T_i	M_i	d_i	n_i	δ_i	σ_i	PC_i	TC_i	PC_i	VC_i	ΔH_{V_i}	$(H/C)_i$	$X_i T_i$	$X_i M_i$	$X_i d_i$	$X_i n_i$	$X_i \delta_i$	$X_i \sigma_i$	$X_i TC_i$	$X_i PC_i$	$X_i VC_i$	$X_i AH_i$	$X_i (H/C)_i$	
1	9.375	9.5	72.15	0.5910	1.342			72.39	160.63	31.57	0.303	75.37	2.40	89.06	676.4	5.54	12.58			678.65	1505.9	295.97	2.84	706.9	22.5
2	40.625	27.95	72.15	0.61965	1.3573	14.46		82.29	187.28	33.37	0.306	81.79	2.40	1135.47	2131.09	25.17	54.99	587.44		3243.03	7605.25	1365.65	12.43	3322.72	97.5
3	43.750	36.30	72.15	0.62622	1.3748	15.48	0.330	87.54	196.50	33.25	0.304	85.38	2.40	1588.12	3156.90	27.40	59.40	677.25	14.44	3829.87	8796.87	1454.64	13.30	3735.37	105.0
4	6.25	69.00	86.17	0.67935	1.37086	17.90	0.4137	87.54	234.30	28.73	0.370	80.03	2.33	431.25	538.56	4.12	8.59	111.87	2.58	546.94	1164.37	185.81	2.31	540.19	14.56
	100							TOTAL						32.5	73	0.622	1.355	15.18	0.340	78.5	191.75	32.9	0.303	82.6	2.39

FRACTION 2

1	3.297	9.5	72.15	0.5910	1.342			72.39	160.63	31.57	0.303	75.37	2.40	31.32	237.88	1.95	4.42			238.68	529.60	104.08	0.99	248.49	7.91
2	16.483	36.3	72.15	0.62622	1.35748	15.48	0.330	87.54	196.50	33.25	0.304	85.38	2.40	595.33	1189.25	10.32	21.37	255.15	5.44	1442.92	3238.91	548.04	5.01	1407.32	39.56
3	36.264	49.7	72.15	0.64941	1.36876	15.81		76.80	215.63	30.40	0.359	75.65	2.33	1342.49	2646.45	23.54	49.63	573.33		2785.87	7819.60	1102.42	13.02	2743.31	84.49
4	3.297	49.25	70.13	0.74536	1.40645	21.82	0.499	97.22	238.60	44.49	0.260	93.03	2.00	162.38	231.22	2.46	4.64	71.94	1.64	320.53	716.66	146.68	0.86	306.72	6.59
5	29.670	63.20	86.17	0.66429	1.37652	17.60		83.97	231.30	30.83	0.367	77.88	2.33	1875.14	2556.60	19.71	40.84	522.19		2491.39	6862.67	944.72	10.88	2310.70	69.13
6	8.79	70.59	84.16	0.7279	1.4020								2.00	620.48	738.74	6.40	12.32								17.58
7	2.198	80.1	78.11	0.67889	1.50112	28.18	0.587	103.57	289.01	48.34	0.259	94.13	1.00	176.06	171.68	1.49	3.30	61.94	1.29	227.64	635.06	106.25	0.57	206.50	2.198
	100							TOTAL						42	77.5	0.658	1.375	16.88	0.381	82.29	217.8	32.04	0.343	76.54	2.21

FRACTION 3

1	5.00	9.5	72.15	0.591	1.342			72.39	160.63	31.57	0.303	75.37	2.40	47.00	360.75	2.95	7.01			361.50	803.15	157.85	1.51	376.85	12.00
2	15.00	27.95	72.15	0.61965	1.3573	14.46		82.29	187.28	33.37	0.306	81.79	2.40	419.25	1082.25	9.29	6.71	216.9		1234.35	2809.20	500.55	4.59	1226.85	36.00
3	28.33	36.3	72.15	0.62622	1.3748	15.48	0.330	87.54	196.50	33.25	0.304	85.38	2.40	1028.31	2044.0	17.74	20.30	438.54	9.35	2480.00	5566.84	941.97	8.61	2418.81	67.93
4	18.33	63.2	86.17	0.66429	1.37652	17.60		83.97	231.30	30.83	0.367	77.88	2.33	1158.45	1579.00	12.17	38.46	322.60		1539.17	4239.73	565.11	6.73	1427.54	42.71
5	25.00	79.19	86.17	0.67383	1.38215	17.55		77.37	247.31	27.37	0.416	69.56	2.28	1979.75	2154.25	16.84	25.23	438.75		1934.25	6183.75	684.25	10.40	1739.00	57.00
6	5.00	70.59	84.16	0.7279	1.4020								2.00	352.95	420.80	3.64	34.55								10.00
7	3.34	80.10	78.11	0.67889	1.50112	28.18	0.587	103.57	289.01	48.34	0.259	94.13	1.00	267.53	260.88	2.26	5.01	94.12	1.96	345.92	965.24	161.45	0.86	344.39	3.34
	100							TOTAL						56.8	79	0.649	1.370	16.78	0.357	83.1	216.5	31.7	0.344	78.98	2.29

CHALEUR SPECIFIQUE

I. Corrélations existantes:1. CHUAH-SWANSON :

Ces deux auteurs supposent que les groupements moléculaires contribuent à la capacité calorifique molaire du liquide et ils proposent différentes valeurs des groupes pour estimer la capacité calorifique du liquide à la température ambiante.

2. Relation de Missenard:

C_p est donné par la relation :

$$C_p = A + B T + C T^2 \quad (\text{cal/g mole } ^\circ \text{K})$$

Les valeurs des groupes A, B, C sont tabulées et sont fonction des groupes

3. Corrélation de LAURIA-BENSON:

Elle est valable en dessous du point d'ébullition.

$$C_p = A + B T + C T^2 + D T^3 \quad (\text{cal/g mole } ^\circ \text{K})$$

II. Corrélations proposées;

Pour notre part nous proposerons des corrélations permettant de calculer C_p en se basant sur la contribution des familles d'hydrocarbures. Ces relations sont valables à 300° F

$$C_p^P = 1,197 n + 5,704$$

$$C_p^H = -3,43 n^2 + 55,107 n \quad (\text{kcal/mole})$$

$$C_p^A = -0,0028 n^2 + 21,3 n + 60,59$$

4^e PARTIE:

Correlations sur les compositions

des fractions légères du pétrole

I. Introduction:

Les naphthéniques ayant des propriétés intermédiaires entre les aromatiques et les paraffiniques, l'analyse laisse donc un doute lorsqu'on a affaire au cas particulier d'un mélange ne contenant que des paraffiniques et des aromatiques. Pour lever cette indétermination, on a cherché à combiner dans une relation deux ou plusieurs caractéristiques physiques. En admettant trois grandes familles: paraffiniques, naphthéniques et aromatiques, il suffirait donc théoriquement de trois paramètres judicieusement choisis pour lever l'indétermination.

En réalité il s'agit de trouver deux paramètres séparant bien les trois grandes familles d'hydrocarbures qui, associé à l'équation $X_p + X_n + X_a = 1$, nous permettront de trouver les compositions en différentes familles.

La résolution du système de 3 équations à 3 inconnues :

$$X_p + X_n + X_a = 1$$

$$a X_p + b X_n + c X_a = A$$

$$a' X_p + b' X_n + c' X_a = B$$

permet d'obtenir les pourcentages des 3 familles se trouvant dans chaque fraction que l'on veut analyser.

II. Corrélations connues:

Bien des auteurs ont travaillé dans ce domaine et une série de propositions ont été faites. Nous en avons retenu trois:

- méthode N.D.M
- méthode N.D.P.A
- méthode Riazi-Daubert

1. Méthode N.D.P.A :

La connaissance de trois paramètres: densité, indice de réfraction et le point d'aniline suffisent pour pouvoir déterminer les compositions:

$$X_A = 1039,4 n - 470,4 d - 0,315 PA - 1094,3$$

$$X_N = - 1573,3 n + 340,15 d - 0,4619 PA + 1662,2$$

$$X_P = 100 - (X_A + X_N)$$

2. Méthode N.D.M:

Elle nécessite la connaissance de trois paramètres:

- densité à 20°C et 70°C
- indice de réfraction à 20°C
- poids moléculaire

Cette méthode donne une précision de l'ordre de $\pm 1,5\%$ pour le pourcentage en carbone; à condition que le poids moléculaire soit supérieur à 200 g, que le pourcentage d'aromatiques soit inférieur à 1,5 fois le pourcentage de naphtés et que le pourcentage de paraffines soit supérieur à 25%

3. Méthode RIAZI-DAUBERT :

Nous nous intéressons plus spécialement à la corrélation proposée pour les fractions légères. Les deux paramètres choisis sont Ri et V.G.F. Une étude a montré qu'il existe une relation linéaire entre la spécifique gravity et la viscosité:

$$V.G.F = -1,316 + 37484 \text{ spgr} - 0,1156 \ln$$

Nous obtenons des valeurs moyennes de 1,046; 1,04 et 1,066 pour les Ri paraffiniques; naphténiq et aromatique et des valeurs de 0,74 , 0,92 et 1,12 pour les V.G.F paraffiniques; naphténiq et aromatique.

Finalement nous obtenons:

$$Ri = 1,046 X_p + 1,04 X_n + 1,066 X_a \quad (1)$$

$$V.G.F = 0,74 X_p + 0,92 X_n + 1,12 X_a \quad (2)$$

Après régression des équations (1) et (2) avec les compositions de 45 mélanges d'hydrocarbures et après résolution du système on a:

$$X_p = -23,94 + 24,21 Ri - 1,092 V.G.F$$

$$X_n = 41,14 - 39,43 Ri + 0,627 V.G.F$$

$$X_a = -16,20 + 15,22 Ri + 0,465 V.G.F$$

Ces relations sont valables pour des masses moléculaires inférieures à 200g. Les déviations moyennes sont de l'ordre de 0,03 et 0,04 fraction molaire pour des X_p, X_n . Cette méthode présente de meilleurs résultats et est plus fiable que la N.D.M et la N.D.P.A. A quoique la N.D.P.A présente beaucoup d'analogie avec RIAZI DAUBERT (voir tableaux 10 et 11).

L'utilisation de la C.P.G nous a permis de calculer le pourcentage en familles d'hydrocarbures ; il faut d'abord remarquer que les corrélations utilisées donnent chacune des résultats différents, il n'est donc pas possible de parler d'une éventuelle comparaison. Ceci est dû au fait qu'il est difficile de connaître avec certitude l'appartenance d'un hydrocarbure ramifié à une famille ou à une autre c'est le cas par exemple d'un aromatique avec une chaîne aliphatique assez longue.

Le caractère aromatique est voilé par la paraffine et notre hydrocarbure aura le même comportement qu'une paraffine.

Les valeurs trouvées par des corrélations et par chromatographie peuvent alors présenter des écarts importants.

En fait nous pouvons tout au plus, en se basant sur les paramètres déjà calculés, de tendance et d'évolution globale.

Le pourcentage de paraffines décroît dans la répartition avec la " lourdeur " de la fraction, cette tendance est à peu près respectée le pourcentage d'aromatiques croît dans le même sens, cette tendance est rapportée par les trois méthodes (N.D.M, N.D.P.A, RIAZI DAUBERT).

Les écarts peuvent être très grands si, à partir de la C.P.G un pic n'est pas confirmé par un étalon. En effet une erreur sur la nature d'un pic faussera tous nos résultats d'où les limites de la méthode C.P.G.

Un tableau comparatif des valeurs trouvées par les quatre méthodes :

- N.D.M
- N.D.P.A
- RIAZI et DAUBERT
- C.P.G

montre une correspondance entre les valeurs de X_p, X_n pour les 3 méthodes (N.D.M, RIAZI et DAUBERT et C.P.G); la part d'aromatiques variant dans une plage allant jusqu'à 15-16% tandis que l'on voit la N.D.M ne s'applique pas du tout à nos fractions.

T A B L E A U 10

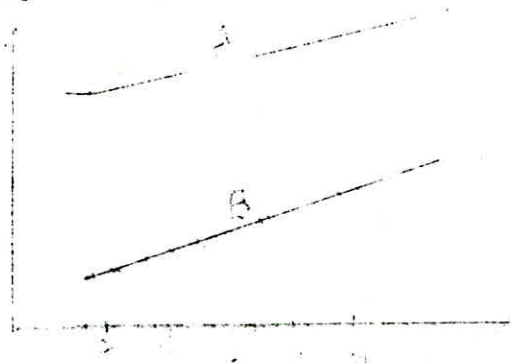
n° fraction	N.D.M			N.D.P.A			Riazzi_ Daubert			C.P.G		
	X _P	X _N	X _A	X _P	X _N	X _A	X _P	X _N	X _A	X _P	X _N	X _A
1	35.22	53.57	11.21	—	—	—	—	—	—	100	0	0
2	30.96	58.01	11.03	—	—	—	—	—	—	85.72	12.08	2.20
3	31.02	58.20	10.78	—	—	—	88.33	5.58	6.08	73.33	15.00	3.34
4	29.14	59.88	10.98	68.21	19.60	12.19	83.97	8.09	7.94	71.26	18.10	10.64
5	18.42	75.41	6.17	68.69	23.08	8.23	68.06	27.43	4.51	70.63	29.37	0
6	15.84	73.43	10.73	66.30	22.47	11.23	65.13	26.56	8.31	70.56	29.44	0
7	12.68	77.27	10.05	64.94	24.43	10.63	58.45	32.95	8.60	63.78	28.29	7.93
8	9.94	82.77	7.29	63.73	27.57	8.70	52.08	41.72	6.20	58.33	41.67	0
9	17.01	74.77	8.22	63.38	26.49	10.13	52.97	38.55	8.38	54.68	42.10	3.22
10	23.31	62.19	14.50	63.54	21.93	14.53	59.48	24.69	15.31	58.23	26.22	15.55

no fraction	N. D. M			N. D. P. A			Ri azi . Dauber			C. P. G		
	X _P	X _N	X _A	X _P	X _N	X _A	X _P	X _N	X _A	X _P	X _N	X _A
A	15.17	72.42	12.41				76.74	14.79	8.47	90.43	9.57	0
B	14.74	74.05	11.21				70.83	20.74	8.43	77.26	22.74	0
C	16.93	72.72	10.35				66.88	24.28	8.84	64.65	35.35	0
D	20.25	69.54	10.21	66.29	22.43	11.28	64.92	25.41	9.67	59.20	21.26	19.54
E	23.22	66.64	10.14	65.79	22.67	11.54	62.08	27.04	10.88	63.27	12.24	24.49
F	22.77	66.33	10.90	65.33	22.85	11.82	58.37	29.17	12.46	61.58	19.20	19.22
G	29.26	55.68	15.06	64.62	20.08	15.88	62.67	20.32	17.01	53.82	23.4	22.78
H	25.57	61.96	12.47	62.87	23.54	13.59	54.34	30.21	15.45	50.29	36.84	12.87
I	27.26	59.07	13.67	61.86	23.56	14.78	53.25	29.55	17.20	60.97	22.37	16.66
J	30.01	52.31	17.68	59.60	22.20	18.20	55.47	23.17	21.36	59.41	27.39	13.20
K	35.36	45.47	18.87	60.35	20.47	19.18	57.02	19.73	23.25	32.48	47.29	20.23
L	38.17	43.06	18.77	60.82	20.14	19.04	55.49	20.61	23.90	25.93	48.33	25.74

III. Corrélations proposées:

1. Méthode de calcul:

Le principe est très simple : il suffit de choisir deux paramètres qui séparent bien les familles d'hydrocarbures



La position dans l'espace des familles importe peu ce qui nous intéresse c'est la séparation. Une fois ces deux paramètres choisis on les associe à un troisième qui est égal à 1. Donc il s'agira de la résolution d'un système de trois équations à trois inconnues:

$$X_p + X_n + X_a = 1$$

$$aX_p + bX_n + cX_a = A$$

$$a'X_p + b'X_n + c'X_a = B$$

La résolution se fait en utilisant le système de Cramer c'est à dire par inversion de la matrice

$$\begin{matrix} 1 & 1 & 1 \\ a & b & c \\ a' & b' & c' \end{matrix}$$

et sa multiplication par un vecteur colonne

$$\begin{matrix} 1 \\ A \\ B \end{matrix}$$

l'aspect calculatoire peut se résumer aux points suivants:

- choix des données à utiliser pour les hydrocarbures de C₅ à C₁₀ pour chacune des trois familles.
- on calcule les valeurs moyennes pour chaque famille pour chacun des deux paramètres .

2. Corrélation proposée:

1°) Le choix s'est fixé dans le cas où l'on connaît la formule brute sur:

$$A = M + 200 (H/C) = aX_p + bX_n + cX_a$$

$$B = KUOP = a'X_p + b'X_n + c'X_a$$

A ces deux équations nous associons une troisième:

$$1 = X_p + X_n + X_a$$

Nous faisons le calcul des valeurs moyennes

	A		B			
	P	N	A	P	N	A
C ₅	595,215	494,102	0	13,04	11,12	0
C ₆	596,704	508,101	283,873	12,32	11,01	9,72
C ₇	602,531	521,060	334,83	12,61	10,92	10,14
C ₈	612,605	534,206	372,43	12,67	10,38	10,36
C ₉	622,732	548,48	405,43	12,66	10,92	10,62
C ₁₀	634,89	563,53	474,83	12,67	11,02	10,34

Après cela on résoud le système (toutes les valeurs se trouvent sur listing ci-joint)

2°) Nous avons aussi développé une autre corrélation avec

$$A = \frac{2 T}{H} + 100 d$$

$$B = KUOP / A$$

De la même manière tous les calculs figurent sur le listing

```

10 DIM Mmol(5,2),Tebul(5,2),Dens(5,2),Inrf(5,2),Tpf(5,2),Vsc(5,2),Kop(5,2)
15 DIM H(5,2)
20 DIM Ract(9,7)
30 DIM A(5,2),B(5,2)
40 DIM C(2,2)
50 FOR I=0 TO 5
60 FOR J=0 TO 2
70 READ Mmol(I,J)
80 NEXT J
90 NEXT I
100 FOR I=0 TO 5
110 FOR J=0 TO 2
120 READ Tebul(I,J)
130 NEXT J
140 NEXT I
150 FOR I=0 TO 5
160 FOR J=0 TO 2
170 READ Dens(I,J)
180 NEXT J
190 NEXT I
200 FOR I=0 TO 5
210 FOR J=0 TO 2
220 READ Inrf(I,J)
230 NEXT J
240 NEXT I
250 FOR I=0 TO 5
260 FOR J=0 TO 2
270 READ Tpf(I,J)
280 NEXT J
290 NEXT I
300 FOR I=0 TO 5
310 FOR J=0 TO 2
320 READ Vsc(I,J)
330 NEXT J
340 NEXT I
350 FOR I=0 TO 5
360 FOR J=0 TO 2
370 READ Kop(I,J)
380 NEXT J
390 NEXT I
391 FOR I=0 TO 5
392 FOR J=0 TO 2
393 READ H(I,J)
394 NEXT J
395 NEXT I
400 FOR I=0 TO 9
410 FOR J=0 TO 7
420 READ Ract(I,J)
430 NEXT J
440 NEXT I
450 FOR I=0 TO 2
459 FOR J=0 TO 2
460 B(I,J)=Kop(I,J)
462 IF I=0 AND J=2 THEN 470
463 A(I,J)=(2*Tebul(I,J)/Mmol(I,J))+(100*Dens(I,J))
464 PRINT A(*)
465 GOTO 490
470 A(0,2)=0
490 NEXT J
500 NEXT I
510 FOR J=0 TO 2
515 C(0,J)=1

```

```

560 C(2,J)=C(2,J)+E(I,J)
570 NEXT I
580 IF J=2 THEN 620
590 C(1,J)=C(1,J)/6
600 C(2,J)=C(2,J)/6
610 GOTO 640
620 C(2,J)=C(2,J)/5
630 C(1,J)=C(1,J)/5
640 NEXT J
645 FOR I=0 TO 2
646 FOR J=0 TO 2
648 NEXT J
649 NEXT I
650 MAT C= INV(C)
652 PRINT C(*)
660 FOR K=0 TO 9
670 X1=(2*Ract(K,1)/Ract(K,0))+(100*Ract(K,2))
680 X2=Ract(K,6)/Ract(K,2)
690 Xp=C(0,0)+X1*C(0,1)+X2*C(0,2)
700 Xn=C(1,0)+X1*C(1,1)+X2*C(1,2)
710 Xa=C(2,0)+X1*C(2,1)+X2*C(2,2)
720 PRINT Xp,Xn,Xa
730 NEXT K
740 DATA 72.15,70.14,0
750 DATA 86.18,84.16,78.11
760 DATA 100.21,98.18,92.14
770 DATA 114.23,112.21,106.18
780 DATA 128.26,126.24,120.19
790 DATA 142.28,140.27,134.22
800 DATA 36.3,49.5,0
810 DATA 69,80.72,80.1
820 DATA 90.04,118.8,110.6
830 DATA 125.6,151.16,136.2
840 DATA 150.82,178.4,159.24
850 DATA 174.15,202,183.3
860 DATA .62622,.74536,0
870 DATA .65935,.77853,.87889
880 DATA .68374,.811,.86696
890 DATA .7025,.8361,.867
900 DATA .71761,.8502,.86202
910 DATA .73003,.8575,.86011
920 DATA 1.35748,1.40645,0
930 DATA 1.37486,1.42623,1.50112
940 DATA 1.38764,1.4449,1.49693
950 DATA 1.39743,1.4587,1.49588
960 DATA 1.40542,1.4666,1.49202
970 DATA 1.41189,1.4716,1.48979
980 DATA 15.48,21.82,0
990 DATA 17.9,24.38,28.18
1000 DATA 19.8,0,27.92
1010 DATA 21.26,0,28.48
1020 DATA 22.44,0,28.45
1030 DATA 23.37,0,0
1040 DATA .33,.499,0
1050 DATA .4137,.953,.587
1060 DATA .5214,0,.5584
1070 DATA .6476,0,.6428
1080 DATA .8037,0,.7944
1085 DATA 1.004,0,.947
1086 DATA 13.04,11.12,0
1087 DATA 12.82,11.01,9.72
1088 DATA 12.61,10.92,10.14
1089 DATA 12.67,10.88,10.36
1090 DATA 12.66,10.92,10.62
1091 DATA 12.67,11.02,10.84
1093 DATA 2.4,2,0
1094 DATA 2.33,2,1
1095 DATA 2.28,2,1.143
1096 DATA 2.25,2,1.25

```

77.7712509506	89.9399537831	70.1710262449	03.5200448156
09.0966945952	0	0	0
0	0	0	0
20.8233528153	14.9189653322	0	19.4433912186
14.1420369157	11.0594044761	18.4426828912	13.4648581998
11.6960413399	0	0	0
0	0	0	0
2.67959494778	-.0939797502285	.150638435527	-7.32316066265
.193913715009	.0834148325993	5.64356571487	-.0999339647805
-.234053268127			
-.000147563833836	6.57080985383	-5.57066228999	
-.334168317348	6.87951068413	-5.54534236678	
-.564109824054	7.12041802536	-5.5563082013	
-.819821733397	7.38905054961	-5.56922881621	
-1.15755723135	7.7274883026	-5.56993107125	
-1.46220553788	8.06151584449	-5.59931030661	
-1.68470795775	8.30952068849	-5.62481273074	
-1.84833238619	8.54316305068	-5.69483066449	
-1.90640544617	8.63268473597	-5.7262792898	
-2.07454672709	8.83554003557	-5.76099330847	

$$A = \frac{2T}{M} + 100 d$$

$$B = Kuop/d$$

13.04	11.12	0	12.82	11.01	9.72	12.61	10.92] B
10.14	12.67	10.88	10.36	12.66	10.92	10.62	12.67	
11.02	10.84							
595.215100125	494.102178813			0	596.704481687] A
508.101165016	288.873465394			602.561558487		521.060419236		
334.879413122	612.604982206			534.206434637		372.46828143		
622.732180432	548.482709951			405.428319529		634.89610016		←
563.580174927	436.049807583							
6.17131296787	-.00278163817865			.695982572312		7.05349186236		
.0104322258003	-1.0533814479			.117821105508		-.00765058762161		↑
.357398875586								
1.25039825509	-.433123087468			.182724832376				
1.15068609113	-.417233202169			.266547111042				A = $\frac{M}{d} + 200 (H/c)$ B = Kuop
1.05135621066	-.231526380096			.180170169435				
1.0405772689	-.409056524326			.368479255421				
.808824249186	.0864697203577			.104706030456				
.681928485108	.282149890047			.0359216248442				
.636221103721	.235614988796			.128163907483				
.598072401784	.394255709553			.00767188866304				
.611771045743	.358448703899			.0297802503574				
.598404155788	.268465576606			.133130267606				

C O N C L U S I O N

Notre travail a porté sur la contribution à la connaissance des propriétés physiques des fractions pétrolières, il est évident que les différentes expériences effectuées (distillation, chromatographie en phase gazeuse, essais normalisés) ont pu seulement donner quelques indications sur les propriétés réelles et surtout les tendances de ces fractions.

Dans la deuxième partie nous avons donc comparé les valeurs expérimentales à celles obtenues à partir de la chromatographie en phase gazeuse, l'accord est bon pour quelques fractions, les écarts importants décelés pour les autres fractions proviennent de l'impossibilité de choix d'un hydrocarbure sur la seule connaissance des indices de Kovats.

Une troisième partie a été consacrée à la détermination de la composition des fractions pétrolières, et deux corrélations ont été proposées, les écarts bien qu'importants sont du même ordre de grandeur que ceux trouvés entre les autres corrélations. La méthode de calcul proposée pourrait à partir de paramètres bien choisis permettre d'arriver à de meilleures corrélations.

Enfin nous avons proposé différentes équations pour la détermination des propriétés physiques (d , C_p , n , paramètres critiques) en nous basant sur les courbes d'évolution des familles d'hydrocarbures. Ce travail a été vérifié pour deux fractions pétrolières, la méthode pourrait donc être approfondie.

En conclusion, cette étude a permis de poser les bases de futurs plans de travail qu'il faudrait développer à l'aide surtout de micro-ordinateur pour pouvoir cerner au mieux le comportement des fractions pétrolières.

T A B L E A U 7c

Fraction 7

N°PIC	d_r'	$\log d_r'$	COMPOSES	I_{KOVATS}	T_{KOVATS}	$X_i(\%)$
1	15,5	1,190	3 Methyl pentane	572,09	59	2,64
2	20	1,301	Hexane	600	69	4,90
3	25	1,398	Dimethyl cyclopropane	627,39	39,5	3,39
4	35	1,544	Cyclohexane	668,7	78	18,11
5	42,5	1,628	2,2,3Trimethylpentane	692,53	95	55,47
6	55,5	1,744	Dimethyl cyclohexane	725,67	121	6,79
7	67	1,826	Toluene	748,73	110,8	7,92
8	87,5	1,942	3 Methyl heptane	781,41	120,5	0,75

Fraction 8

N° PIC	d_r'	$\log d_r'$	COMPOSES	I_{KOVATS}	T_{KOVATS}	$X_i(\%)$
1	16,5	1,217	3 Methyl pentane	579,6	60,5	1,31
2	22	1,342	Hexane	611,7	71	1,31
3	31	1,491	2,3 Dimethyl pentane	653,8	83	17,98
4	37,5	1,574	2 Methyl hexane	677,16	90	28,07
5	49	1,69	2,2,4Trimethylcyclopentane	710,42	107	18,86
6	62,5	1,796	Propyl cyclopentane,	740,22	132	22,81
8	80	1,903	3 Methyl heptane	770,44	117	9,66

Fraction 9

N°PIC	d_r'	$\log d_r'$	COMPOSES	I_{KOVATS}	T_{KOVATS}	$X_i(\%)$
1	29	1,462	2,2,3Trimethyl butane	645,61	81	5,85
2	35	1,544	2,3 Dimethyl pentane	668,7	88	7,90
3	46	1,663	Heptane	702,69	98	11,09
4	60	1,778	Methylethylcyclopentane	735,22	128	42,10
5	76,5	1,884	3 Methyl heptane	764,96	122,4	23,97
6	108,5	2,035	Octane	800	125	4,97
7	125,5	2,098	Ethyl benzene	802,5	133,5	3,22

Fraction 10

N° PIC	d_r'	$\log d_r'$	COMPOSES	I_{KOVATS}	T_{KOVATS}	$X_i(\%)$
1	39,5	1,596	2,2,4 Trimethylbutane	683,54	96,8	0,93
2	52,5	1,720	2,3 Dimethyl pentane	718,87		1,86
3	70	1,845	Heptane methyl 3	754,09	119	14,38
4	91	1,960	Trimethyl cyclopentane	786,21	129	26,22
5	114	2,057	2,6 dimethyl heptane	812,5	133,5	21,11
6	131	2,1177	2,5 dimethyl heptane	827,5	134	19,95
7	151	2,18	Ethyl benzene	830	134,5	15,55

TABLEAU 8a

Fraction A

N°PIC	d_r'	$\log d_r'$	composes	t_{kovats}	X_i (%)
1	1,5	0,176	2 Methyl butane	22,	22,79
2	3,5	0,544	3 Methyl pentane,	62	37,5
3	6	0,778	2,4 Dimethyl pentane	79	18,38
4	8,5	0,929	Cyclohexane	84,5	7,35
5	13	1,113	Octane	126	11,76
6	21,5	1,332	Dimethyl cyclohexane	127	2,22

Fraction B

N° PIC	d_r'	$\log d_r'$	COMPOSES	T_{KOVATS}	X_i (%)
1	2	0,300	n-Pentane	36	7,27
2	4,5	0,653	n-Hexane	74	37,27
3	7	0,845	2,3 Dimethyl pentane	92	26,36
4	9,5	0,977	1,3 Dimethyl cyclopentane	çà	21,82
5	14	1,146	n-Octane	129	6,36
6	29,5	1,47	1Methyl3isopropylcyclopentane	142	0,92

Fraction C

N° PIC	d_r'	$\log d_r'$	COMPOSES	T_{KOVATS}	X_i (%)
1	2	0,300	n-Pentane	36	4,51
2	4	0,602	n-Hexane	73	24,06
3	7	0,845	2,3 Dimethyl pentane	92	22,55
4	9	0,954	1,1 Dimethyl cyclopentane	89	33,08
5	13	1,113	Octane	129	13,53
6	28	1,447	Tetra methyl cyclopentane	139	2,27

T A B L E A U 8b

FRACTION D

N°PIC	d_r'	$\log d_r'$	COMPOSES	T _{KOVATS}	X _i (%)
11	2	0,300	n-Pentane	37	5,17
2	4,5	0,653	2,2 Dimethyl pentane	74	15,52
3	6,5	0,813	Ethyl cyclobutane	70,5	21,26
4	8	0,903	2,2,4 Trimethyl pentane	97	29,88
5	12,5	1,097	Benzene	81	19,54
6	16,5	1,217	n-Octane	127	5,17
7	26	1,415	2,3 dimethyl 3ethyl pentane	132	3,46

FRACTION E

N° PIC	d_r'	$\log d_r'$	COMPOSES	T _{KOVATS}	X _i (%)
1	2	0,300	n-Pentane	37	2,04
2	3,5	0,544	3 Methyl pentane	63,5	13,60
3	5,5	0,740	2,2 Dimethyl pentane	81,5	12,24
4	8	0,903	Cyclohexane	80	24,49
5	12,5	1,097	Benzene	80	24,49
6	16,5	1,217	n-Octane	127	16,32
7	26,5	1,423	3,3 Diethyl pentane	146	6,12
8	53	1,724	Decane	173	0,70

FRACTION F

N°PIC	d_r'	$\log d_r'$	COMPOSES	T _{KOVATS}	X _i (%)
1	4,5	0,653	2,2 DIMETHYL PENTANE	80	6,62
2	9	0,954	Cyclohexane	82	19,20
3	13,6	1,130	2 Methyl h'ptane	118	27,15
4	18	1,255	n-Octane	125	27,81
5	27,5	1,439	Toluene	111	11,92
6	54	1,732	Ethyl benzene	133	5,30
7	67,5	1,829	m-xylene	144	2,00

FRACTION G

N° PIC	d'_r	$\log d'_r$	COMPOSES	T_{KOVATS}	$X_i(\%)$
f	3,5	0,544	3 Methyl pentane	120	0,63
2	8	0,903	Cyclohexane	82	15,18
3	13	1,114	Benzène	127	22,78
4	17,5	1,243	Octane	147	34,18
5	27,5	1,439	3.3 diethyl pentane	138,5	17,09
6	34	1,531	propyl cyclopentane	158,5	2,53
7	54,5	1,736	n-propyl cyclohexane	158,5	5,69
8	68	1,832	Decane	177	1,92

FRACTION H

N°PIC	d'_r	$\log d'_r$	COMPOSES	T_{KOVATS}	$X_i(\%)$
1	4,5	0,653	2,4dimethyl pentane	80,5	3,28
2	7	0,845	2,2,3 TRIMETHYL PENTANE	110,5	12,82
3	9	0,954	1,1 DIMETHYL CYCLOPENTANE	89	21,71
4	14,5	1,161	2,3 dimethyl3ethyl pentane	144	22,36
5	17,5	1,243	1,2,4 TRIMETHYL CYCLOPENTANE	154	15,13
6	20	1,301	2,5 DIMETHYL OCTANE	159	9,54
7	23,5	1,3712	3 METHYL NONANE	167	3,61
8	27,5	1,439	DECANE	174	8,22
9	34	1,531	m-XYLENE	140	1,97
10	49	1,690	CUMENE	155	1,36

FRACTION I

T A B L E A U 8 d
F R A C T I O N I

N°PIC	d_r'	$\log d_r'$	COMPOSES	T _{KOVATS}	X _i (%)
1	4,5	0,653	2,4 dimethyl pentane	80,5	0,35
2	7,5	0,875	2,3,4 trimethyl pentane	114	3,20
3	9,5	0,977	Octane	125	13,10
4	15,5	1,19	2,2 dimethyl 4ethyl hexane	147	22,34
5	20,5	1,311	2,6 dimethyl octane	160	21,98
6	22,5	1,352	Isopropyl cyclopentane	164	13,47
7	29,5	1,469	Ethyl benzene	134	16,66
8	36	1,556	1,2DIMETHYL3ETHYL CYCLOPENTANE	145,5	3,90
9	51,5	1,711	Propyl cyclohexane	160	2,83
10	65	1,811	Isobutyl cyclohexane	169	2,17

FRACTION J

	d_r'	$\log d_r'$	COMPOSES	T _{KOVATS}	X _i (%)
1	7,5	0,875	2,3,4 trimethyl pentane	114	0,35
2	10,5	1,021	1,2 dimethyl cyclopentane	95	2,49
3	15	1,176	1,2,3 trimethyl cyclopentane	1110	9,60
4	19,5	1,290	2,5 dimethyl octane	158	21,35
5	22	1,342	2,6 dimethyl octane	163	14,94
6	28	1,447	Decane	175	22,77
7	36	1,556	1,2dimethyl3ethyl cyclopentane	145,5	15,30
8	52,5	1,72	n-propyl benzene	157,5	5,69
9	66	1,82	tert-butyl benzene	167	5,33
10	85	1,93	p-cymene	177	2,18

T A B L E A U 8 e

FRACTION K

n° PIC	d_r'	$\log d_r'$	COMPOSES	T _{KOVATS}	X _i (%)
1	11	1,04	2,3,5 trimethyl hexane	131	0,36
2	15	1,17	1,2,3 trimethyl cyclopentane	110	2,53
3	19	1,28	2,5 DIMETHYL OCTANE	157	9,02
4	23	1,36	Isopropyl cyclopentane	127	12,27
5	28,5	1,45	Decane	175	23,10
6	37,5	1,57	1,2,4 trimethyl cyclohexane	147	32,49
7	54	1,73	n-propyl benzene	158	7,58
8	67	1,82	TERT-BUTYL BENZENE	167	7,22
9	85,5	1,93	p-cymene	177	5,41

FRACTION L

N°PIC	d_r'	$\log d_r'$	COMPOSES	T _{KOVATS}	X _i (.)
1	18	1,255	2,2,4trimethyl3ETHYLPentane	154,5	0,23
2	21,5	1,332	4,5 dimethyl octane	162	0,71
3	26,5	1,423	3 methyl nonane	170	3,77
4	36,5	1,562	Decane	180	21,22
5	39,5	1,596	Isobutylcyclopentane	149	18,86
6	44	1,643	1,2 diethyl cyclopentane	153	13,20
7	51	1,707	Methyl cyclooctane	160	16,27
8	54,5	1,736	n-propyl benzene	158	14,86
9	65,5	1,816	tert-butyl benzene	167	3,77
10	87	1,940	p-cymene	177	4,95
11	100,5	2,00	n-butyl benzene	183	2,16

3^e PARTIE:

Corrélations sur les propriétés
physiques du pétrole

I. Introduction :

Il s'agit de donner une série d'informations sous forme de corrélations permettant d'avoir accès aux propriétés physico-chimiques des F.P. En effet nous rencontrons beaucoup de difficultés pour estimer les valeurs des propriétés physiques vu la complexité des mélanges d'hydrocarbures se trouvant dans le fraction. Notre travail se fera dans 2 directions :

1°/ grâce aux résultats de la C P G nous pouvons estimer les propriétés physiques des F.P connaissant la nature des hydrocarbures s'y trouvant ainsi que leur proportion (voir tableaux 9a, 9b, 9c, 9d)

2°/ nous proposerons une série de corrélations permettant de retrouver la densité, masse moléculaire, les propriétés critiques et la chaleur de vaporisation à partir de relations simples donnant ces paramètres pour chaque grande famille d'hydrocarbures.

Pour chaque paramètre pour lequel nous proposons des relations nous établirons un tableau donnant toutes les méthodes de calcul connues a notre sens.

II. Estimation des propriétés moyennes par C, P, G :

Le but de l'analyse quantitative est de retrouver les propriétés moyennes des fractions en tenant compte de la contribution des grandeurs physiques de chaque pic du chromatogramme.

Les propriétés sont : densité, masse moléculaire, indice de réfraction, la tension superficielle, la capacité calorifique, les propriétés critiques, température d'ébullition, ...

La théorie de la chromatographie montre que la concentration du soluté varie en fonction du volume du gaz vecteur débité ou en fonction du temps qui lui est proportionnel. Il en résulte que l'air du pic doit être proportionnelle à la masse injectée moyennant certaines conditions appelées conditions de linéarité.

Les surfaces des pics doivent être proportionnelles aux concentrations. Les pourcentages des surfaces doivent rester constants même si l'on change les conditions analytiques.

L'intensité du signal au réponse du détecteur doit être proportionnelle à la concentration du soluté dans le gaz vecteur.

Pour obtenir les valeurs quantitatives, il a fallu mesurer les surfaces des différents pics à l'aide d'un planimètre.

Les valeurs des fractions 1 à 10 du solvant léger sont regroupées dans les tableaux (a ----> 9d.)

R e m a r q u e :

En ce qui concerne les densités et température nous remarquons une bonne concordance entre les valeurs expérimentales et celles obtenues par C P G. Ceci est normal car les erreurs les plus nombreuses en C P G se font sur la nature de l'hydrocarbure et ce paramètre n'influe pas beaucoup sur les valeurs trouvées; ce qui explique les faibles écarts entre les valeurs expérimentales et chromatographiques.

D E N S I T E

1°) C'est une mesure expérimentale, qui peut être déduite par calcul pour un mélange selon la formule

$$d = \frac{\sum x_i d_i}{\sum x_i}$$

2°) Dans le but de pouvoir calculer expérimentalement la densité les corrélations suivantes sont proposées:

$$d_p = 0,582 + 1,304 t_{eb} - 3,2 \cdot 10^{-6} t_{eb}^2$$

$$d_N = 0,639 + 1,2 \cdot 10^{-3} t_{eb} - 3,86 \cdot 10^{-7} t_{eb}^2$$

$$d_a = 0,8914 - 1,3 \cdot 10^{-4} t_{eb}$$

Pour la fraction pétrolière le calcul se fera de la manière suivante:

$$d = \frac{X_p d_p + X_N d_N + X_A d_A}{100}$$

Exemple de calcul:

fraction 6

$$T_{eb} = 85$$

$$X_p = 70,56$$

$$X_N = 29,44$$

$$X_A = 0$$

$$d_{\text{calcul}} = 0,703$$

$$d = 0,701$$

M A S S E M O L E C U L A I R E

1°) Sa détermination se fait à partir de relations empiriques et d'abaques (voir II^e partie)

2°) Dans ce esns nous proposerons une série de corrélations permettant de calculer le poids moléculaire

$$M_P = 0,5087 t_{eb} + 52,2$$

$$M_N = 0,47 t_{eb} + 46,64$$

$$M_A = 0,5279 t_{eb} + 33,72$$

Pour le calcul de la masse moleculaire de la F.P on utilise la relation suivante:

$$M = \frac{X_P M_P + X_N M_N + X_A M_A}{100}$$

Exemple de calcul:

fraction 7

$$t_{eb} = 95^{\circ}\text{C}$$

$$X_P = 63,73$$

$$X_N = 23,29$$

$$X_A = 7,93$$

$$M_{\text{calcul}} = 97g$$

$$M_{\text{exp}} = 100g$$

PROPRIETES CRITIQUES

Nous proposerons une série de relations :

$$V_C^D = 311 + 57(n-5) + 0,5(n-5)(n-6) + 0,833(n-5)(n-6)(n-7)$$

$$V_C^A = 260 + 60(n-6) - 27(n-6)(n-7) + 25,33(n-6)(n-7)(n-8)$$

$$P^P = 54,35 - 5,25 n + 0,19 n^2$$

$$P_C^{IP} = 50,03 - 3,89 n + 0,10 n^2$$

Il est noté que ces relations n'ont pas toutes été vérifiées pour les fractions pétrolières. Le premier travail ayant consisté à uniquement déterminer des relations à partir d'hydrocarbures connus

Exemple : fraction 1

$n =$ Nbre de carbone

$$X_P = 50 \%$$

$$X_{IP} = 50 \%$$

$$V_C^P = 311 \text{ etc } \dots$$

T A B L E A U 9a

FRACTION 1

n_p^{pic}	X_i	T_i	M_i	d_i	n_i	δ_i	σ_i	PC_i	TC_i	PC_i	VC_i	ΔH_{v_i}	$(H/c)_i$	$X_i T_i$	$X_i M_i$	$X_i d_i$	$X_i n_i$	$X_i \delta_i$	$X_i \sigma_i$	$X_i PC_i$	$X_i TC_i$	$X_i PC_i$	$X_i VC_i$	$X_i \Delta H_{v_i}$	$X_i (H/c)_i$
1	9.375	9.5	72.15	0.5910	1.342			72.39	160.63	31.57	0.303	75.37	2.40	83.06	676.4	5.54	12.58			678.65	1505.9	295.97	2.84	706.8	22.5
2	40.625	27.95	72.15	0.61965	1.3573	14.46		82.29	187.28	33.37	0.306	81.79	2.40	1159.47	2131.09	25.17	54.99	587.44		3343.03	7605.20	1365.65	12.43	3322.72	97.5
3	43.750	36.30	72.15	0.62622	1.35748	15.48	0.330	87.54	196.50	33.25	0.304	85.38	2.40	1588.12	3456.50	27.40	59.40	677.25	14.44	3829.87	2596.87	1454.69	13.30	3735.37	105.0
4	6.25	69.00	86.17	0.61935	1.37486	17.90	0.4137	87.51	234.30	29.73	0.370	80.03	2.33	431.25	538.56	4.12	8.59	111.87	2.58	546.94	1464.37	185.81	2.71	540.18	14.56
	100							TOTAL						32.5	73	0.620	1.355	15.18	0.340	78.5	191.75	32.9	0.303	82.6	2.39

FRACTION 2

1	3.297	9.5	72.15	0.5910	1.342			72.39	160.63	31.57	0.303	75.37	2.40	31.32	237.88	1.95	4.42			238.68	529.60	104.08	0.99	248.49	7.91
2	16.483	36.3	72.15	0.62622	1.35748	15.48	0.330	87.54	196.50	33.25	0.304	85.38	2.40	595.33	1189.25	10.32	21.37	255.15	5.44	1442.94	3238.94	548.04	5.01	1407.32	39.56
3	36.264	49.7	72.15	0.64914	1.36876	15.81		76.80	215.63	30.40	0.359	75.65	2.33	1342.49	2676.45	23.54	49.63	573.33		2785.07	7849.60	1102.42	13.02	2743.31	84.49
4	3.297	49.25	70.13	0.74536	1.40645	21.82	0.499	97.22	238.60	44.49	0.260	93.05	2.00	162.36	231.22	2.46	4.64	71.94	1.64	320.53	716.66	146.68	0.86	306.72	6.59
5	29.670	63.20	86.17	0.66429	1.37652	17.60		83.97	231.30	30.83	0.367	77.88	2.33	1875.14	2556.60	19.71	40.84	522.19		2491.39	6862.67	914.72	10.88	2310.70	69.13
6	8.79	70.59	84.16	0.7279	1.4020								2.00	620.48	732.76	6.40	12.32								17.58
7	2.198	80.1	78.11	0.67889	1.50112	28.18	0.587	103.57	289.01	48.34	0.259	94.13	1.00	176.06	171.68	1.19	3.30	61.94	1.29	227.64	635.20	106.25	0.57	206.50	2.198
	100							TOTAL						42	77.5	0.658	1.375	16.88	0.381	82.29	217.8	32.04	0.343	76.34	2.27

FRACTION 3

1	5.00	9.5	72.15	0.591	1.342			72.39	160.63	31.57	0.303	75.37	2.40	47.30	360.75	2.95	7.01			361.50	803.15	157.85	1.51	326.85	12.00
2	15.00	27.95	72.15	0.61965	1.3573	14.46		82.29	187.28	33.37	0.306	81.79	2.40	410.25	1082.25	9.29	6.71	216.9		1234.35	2809.20	500.55	4.59	1226.85	36.00
3	28.33	36.3	72.15	0.62622	1.35748	15.48	0.330	87.54	196.50	33.25	0.304	85.38	2.40	1028.38	2044.0	17.74	20.30	438.54	9.35	2480.00	5566.84	911.97	8.61	2118.81	67.93
4	18.33	63.2	86.17	0.66429	1.37652	17.60		83.97	231.30	30.83	0.367	77.88	2.33	1158.45	1579.42	12.17	38.46	322.60		1539.17	4239.73	565.11	6.73	1427.54	42.71
5	25.00	79.19	86.17	0.67383	1.38215	17.55		77.37	247.35	27.37	0.416	69.56	2.28	1919.75	2154.20	16.84	25.23	438.75		1934.25	6183.75	684.25	10.40	1739.00	57.00
6	5.00	70.59	84.16	0.7279	1.4020								2.00	352.95	420.80	3.64	34.55								10.00
7	3.34	80.10	78.11	0.67889	1.50112	28.18	0.587	103.57	289.01	48.34	0.259	94.13	1.00	267.53	260.88	2.26	5.01	94.12	1.96	345.92	965.29	161.45	0.86	344.39	3.34
	100							TOTAL						56.8	79	0.649	1.370	16.78	0.357	83.1	216.5	31.7	0.344	78.98	2.29

	$n_i P_i$	X_i	T_i	M_i	d_i	n_i	δ_i	σ_i	PC_i	TC_i	PE_i	VC_i	$(\Delta H)_i$	$(H/c)_i$	$X_i T_i$	$X_i M_i$	$X_i d_i$	$X_i n_i$	$X_i \delta_i$	$X_i \sigma_i$	$X_i PC_i$	$X_i TC_i$	$X_i PE_i$	$X_i VC_i$	$X_i (\Delta H)_i$	$X_i (H/c)_i$
FRACTION 9	1	5.85	80.87	100.21	0.69004	1.3884	18.26		76.43	258.02	24.15	0.398	69.05	2.28	473.09	586.23	4.04	8.13	106.82		447.11	1509.44	170.52	2.33	403.94	13.33
	2	7.90	89.80	100.21	0.69506	1.38215	17.55		81.69	264.20	28.70	0.393	72.49	2.28	709.42	791.66	5.49	10.92	138.64		645.35	2087.18	226.73	3.10	572.67	18.01
	3	11.99	98.04	100.21	0.69774	1.37764	19.80	0.5214	87.19	267.10	27.00	0.432	75.61	2.28	1135.50	1201.51	8.20	16.64	237.40	6.25	1045.44	3202.53	323.73	5.18	908.56	27.34
	4	42.10	128.06	112.21	0.7852	1.42933			85.60	323.00	24.50	0.421	73.50	2.00	5391.32	4724.04	33.05	60.17			3603.76	13598.20	1241.95	17.32	3094.35	84.20
	5	23.97	118.93	114.23	0.7058	1.39848	20.70		83.35	290.52	25.13	0.464	70.9	2.25	2850.75	2850.75	16.92	33.52	496.18		1997.89	6483.76	602.36	11.12	1689.47	53.93
	6	4.97	125.6	114.23	0.7025	1.39743	21.26	0.6476	86.81	295.68	24.54	0.492	72.01	2.25	624.23	567.72	3.49	6.94	105.66	3.22	431.44	1469.53	121.96	2.44	357.89	11.18
	7	3.22	136.2	106.17	0.8670	1.43588	28.48	0.6428	95.12	344.02	35.62	0.374	80.07	1.25	438.56	341.86	2.79	4.81	91.70	2.07	306.28	1107.74	114.69	1.20	257.23	4.02
	100	TOTAL												116.5	110.6	0.74	1.411	20.32	0.572	84.77	299.4	28.02	0.431	72.92	2.12	
FRACTION 10	1	0.93	98.47	114.23	0.690	1.39145	18.32		73.51	270.81	25.34	0.468	64.88	2.25	91.57	106.23	0.64	1.19	17.04		68.36	259.85	23.56	0.43	60.34	2.092
	2	1.86	99.24	114.23	0.69504	1.4029	20.22		77.25	290.35	26.94	0.436	67.00	2.25	184.58	212.46	1.28	2.61	37.61		143.68	540.05	50.11	0.81	124.6	4.18
	3	14.38	118.93	114.23	0.7058	1.39848	20.70		83.35	290.52	25.13	0.464	70.90	2.25	1710.21	1649.63	10.39	20.11	297.66		1198.57	4177.61	361.37	6.67	1019.54	32.35
	4	26.22	123.0	112.21	0.7852	1.4262	41.0		82.10	313.00	29.00	0.416	71.7	2.00	3225.08	2942.14	20.43	37.39	1075.02		2173.64	8206.36	760.38	10.90	1879.97	52.44
	5	21.11	132.3	114.23	0.7089	1.4107	20.38		80.70	304.80	22.70	0.535	66.2	2.22	2712.25	2911.39	14.16	29.57	430.23		1703.57	6434.33	479.19	11.23	1397.10	16.56
	6	19.95	132.9	114.23	0.7107	1.4038	20.34			308.0	23.20	0.522	66.4	2.22	2654.35	2270.88	14.30	28.00	415.76		6114.66	462.84	10.41	1324.68	48.29	
	7	15.55	136.2	106.17	0.867	1.43588	28.48	0.6428	95.12	344.02	35.62	0.374	80.07	1.25	2117.91	1650.94	13.48	23.26	442.86	9.99	1473.11	5303.91	553.81	5.81	1245.08	19.44
	100	TOTAL												128	112.5	0.788	1.122	27.15	0.6428	84.53	211.05	26.91	0.453	70.5	2.01	

CHALEUR SPECIFIQUE

I. Corrélations existantes:1. CHUAN-SWANSON :

Ces deux auteurs supposent que les groupements moléculaires contribuent à la capacité calorifique molaire du liquide et ils proposent différentes valeurs des groupes pour estimer la capacité calorifique du liquide à la température ambiante.

2. Relation de Missenard:

C_p est donné par la relation :

$$C_p = A + B T + C T^2 \quad (\text{cal/g mole } ^\circ K)$$

Les valeurs des groupes A, B, C sont tabulées et sont fonction des groupes

3. Corrélation de LAURIA-BENSON:

Elle est valable en dessous du point d'ébullition.

$$C_p = A + B T + C T^2 + D T^3 \quad (\text{cal/g mole } ^\circ K)$$

II. Corrélations proposées;

Pour notre part nous proposerons des corrélations permettant de calculer C_p en se basant sur la contribution des familles d'hydrocarbures. Ces relations sont valables à 300°F

$$C_p^P = 1,197 n + 5,704$$

$$C_p^H = -3,43 n^2 + 55,107 n \quad (\text{kcal/mole})$$

$$C_p^A = -0,0028 n^2 + 21,3 n + 60,59$$

4^e PARTIE:

Correlations sur les compositions

des fractions légères du pétrole

I. Introduction:

Les naphténiques ayant des propriétés intermédiaires entre les aromatiques et les paraffiniques, l'analyse laisse donc un doute lorsqu'on a affaire au cas particulier d'un mélange ne contenant que des paraffiniques et des aromatiques. Pour lever cette indétermination, on a cherché à combiner dans une relation deux ou plusieurs caractéristiques physiques. En admettant trois grandes familles: paraffiniques, naphténiques et aromatiques, il suffirait donc théoriquement de trois paramètres judicieusement choisis pour lever l'indétermination.

En réalité il s'agit de trouver deux paramètres séparant bien les trois grandes familles d'hydrocarbures qui, associé à l'équation $X_p + X_n + X_a = 1$, nous permettront de trouver les compositions en différentes familles.

La résolution du système de 3 équations à 3 inconnues :

$$X_p + X_n + X_a = 1$$

$$a X_p + b X_n + c X_a = A$$

$$a' X_p + b' X_n + c' X_a = B$$

permet d'obtenir les pourcentages des 3 familles se trouvant dans chaque fraction que l'on veut analyser.

II. Corrélations connues.

Bien des auteurs ont travaillé dans ce domaine et une série de propositions ont été faites. Nous en avons retenu trois:

- méthode N.D.M
- méthode N.D.P.A
- méthode Riazi-Daubert

1. Méthode N.D.P.A :

La connaissance de trois paramètres: densité, indice de réfraction et le point d'aniline suffisent pour pouvoir déterminer les compositions:

$$X_A = 1039,4 n - 470,4 d - 0,315 PA - 1094,3$$

$$X_N = -1573,3 n + 340,15 d - 0,4619 PA + 1662,2$$

$$X_P = 100 - (X_A + X_N)$$

2. Méthode N.D.M:

Elle nécessite la connaissance de trois paramètres:

- densité à 20°C et 70°C
- indice de réfraction à 20°C
- poids moléculaire

Cette méthode donne une précision de l'ordre de $\pm 1,5\%$ pour le pourcentage en carbone; à condition que le poids moléculaire soit supérieur à 200 g, que le pourcentage d'aromatiques soit inférieur à 1,5 fois le pourcentage de naphtènes et que le pourcentage de paraffines soit supérieur à 25%

3. Méthode RIAZI-DAUBERT :

Nous nous intéressons plus spécialement à la corrélation proposée pour les fractions légères. Les deux paramètres choisis sont Ri et V.G.F. Une étude a montré qu'il existe une relation linéaire entre la spécifique gravity et la viscosité:

$$V.G.F = -1,316 + 37484 \text{ spgr} - 0,1156 \ln$$

Nous obtenons des valeurs moyennes de 1,046; 1,04 et 1,066 pour les Ri paraffiniques; naphténique et aromatique et des valeurs de 0,74 , 0,92 et 1,12 pour les V.G.F paraffiniques; naphténique et aromatique.

Finalement nous obtenons:

$$Ri = 1,046 X_p + 1,04 X_n + 1,066 X_a \quad (1)$$

$$V.G.F = 0,74 X_p + 0,92 X_n + 1,12 X_a \quad (2)$$

Après régression des équations (1) et (2) avec les compositions de 45 mélanges d'hydrocarbures et après résolution du système on a:

$$X_p = -23,94 + 24,21 Ri - 1,092 V.G.F$$

$$X_n = 41,14 - 39,43 Ri + 0,627 V.G.F$$

$$X_a = -16,20 + 15,22 Ri + 0,465 V.G.F$$

Ces relations sont valables pour des masses moléculaires inférieures à 200g. Les déviations moyennes sont de l'ordre de 0,03 et 0,04 fraction molaire pour des X_p, X_N . Cette méthode présente de meilleurs résultats et est plus fiable que la N.D.M et la N.D.P.A. A quoique la N.D.P.A présente beaucoup d'analogie avec RIAZI DAUBERT (voir tableaux 10 et 11).

L'utilisation de la C.P.G nous a permis de calculer le pourcentage en familles d'hydrocarbures ; il faut d'abord remarquer que les corrélations utilisées donnent chacune des résultats différents, il n'est donc pas possible de parler d'une éventuelle comparaison. Ceci est dû au fait qu'il est difficile de connaître avec certitude l'appartenance d'un hydrocarbure ramifié à une famille ou à une autre c'est le cas par exemple d'un aromatique avec une chaîne aliphatique assez longue.

Le caractère aromatique est voilé par la paraffine et notre hydrocarbure aura le même comportement qu'une paraffine.

Les valeurs trouvées par des corrélations et par chromatographie peuvent alors présenter des écarts importants.

En fait nous pouvons tout au plus, en se basant sur les paramètres déjà calculés, de tendance et d'évolution globale.

Le pourcentage de paraffines décroît dans la répartition avec la " lourdeur " de la fraction, cette tendance est à peu près respectée le pourcentage d'aromatiques croît dans le même sens, cette tendance est rapportée par les trois méthodes (N.D.M, N.D.P.A, RIAZI DAUBERT).

Les écarts peuvent être très grands si, à partir de la C.P.G un pic n'est pas confirmé par un étalon. En effet une erreur sur la nature d'un pic faussera tous nos résultats d'où les limites de la méthode C.P.G.

Un tableau comparatif des valeurs trouvées par les quatre méthodes :

- N.D.M
- N.D.P.A
- RIAZI et DAUBERT
- C.P.G

montre une correspondance entre les valeurs de X_p, X_N pour les 3 méthodes (N.D.M, RIAZI et DAUBERT et C.P.G); la part d'aromatiques variant dans une plage allant jusqu'à 15-16% tandis que l'on voit la N.D.M ne s'applique pas du tout à nos fractions.

T A B L E A U 10

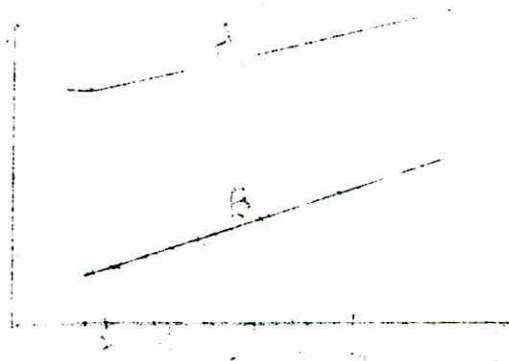
n° fractio	N.D.M			N.D.P.A			Riazzi_ Daubert			C.P.G		
	X _P	X _N	X _A	X _P	X _N	X _A	X _P	X _N	X _A	X _P	X _N	X _A
1	35.22	53.57	11.21	—	—	—	—	—	—	100	0	0
2	30.96	58.01	11.03	—	—	—	—	—	—	85.72	12.08	2.20
3	31.02	58.20	10.78	—	—	—	88.33	5.58	6.08	73.33	15.00	3.34
4	29.14	59.88	10.98	68.21	19.60	12.19	83.97	8.09	7.94	71.26	18.10	10.64
5	18.42	75.41	6.17	68.69	23.08	8.23	68.06	27.43	4.51	70.63	29.37	0
6	15.84	73.43	10.73	66.30	22.47	11.23	65.13	26.56	8.31	70.56	29.44	0
7	12.68	77.27	10.05	64.94	24.43	10.63	58.45	32.95	8.60	63.78	28.29	7.93
8	9.94	82.77	7.29	63.73	27.57	8.70	52.08	41.72	6.20	58.33	41.67	0
9	17.01	74.77	8.22	63.38	26.49	10.13	52.97	38.55	8.38	54.68	42.10	3.22
10	23.31	62.19	14.50	63.54	21.93	14.53	59.48	24.69	15.31	58.23	26.22	15.55

n° fraction	N. D. M			N. D. P. A			Ri azi . Dauber			C. P. G		
	X _P	X _N	X _A	X _P	X _N	X _A	X _P	X _N	X _A	X _P	X _N	X _A
A	15.17	72.42	12.41				76.74	14.79	8.47	90.43	9.57	0
B	14.74	74.05	11.21				70.83	20.74	8.43	77.26	22.74	0
C	16.93	72.72	10.35				66.88	24.28	8.84	64.65	35.35	0
D	20.25	69.54	10.21	66.29	22.43	11.28	64.92	25.41	9.67	59.20	21.26	19.54
E	23.22	66.64	10.14	65.79	22.67	11.54	62.08	27.04	10.88	63.27	12.24	24.49
F	22.77	66.33	10.90	65.33	22.85	11.82	58.37	29.17	12.46	61.58	19.20	19.22
G	29.26	55.68	15.06	64.62	20.08	15.88	62.67	20.32	17.01	53.82	23.4	22.78
H	25.57	61.96	12.47	62.87	23.54	13.59	54.34	30.21	15.45	50.29	36.84	12.87
I	27.26	59.07	13.67	61.86	23.56	14.78	53.25	29.55	17.20	60.97	22.37	16.66
J	30.01	52.31	17.68	59.60	22.20	18.20	55.47	23.17	21.36	59.41	27.39	13.20
K	35.36	45.47	18.87	60.35	20.47	19.18	57.02	19.73	23.25	32.48	47.29	20.23
L	38.17	43.06	18.77	60.82	20.14	19.04	55.49	20.61	23.90	25.93	48.33	25.74

III. Corrélations proposées:

1. Méthode de calcul:

Le principe est très simple : il suffit de choisir deux paramètres qui séparent bien les familles d'hydrocarbures



La position dans l'espace des familles importe peu ce qui nous intéresse c'est la séparation. Une fois ces deux paramètres choisis on les associe à un troisième qui est égal à 1. Donc il s'agira de la résolution d'un système de trois équations à trois inconnues:

$$X_p + X_n + X_a = 1$$

$$aX_p + bX_n + cX_a = A$$

$$a'X_p + b'X_n + c'X_a = B$$

La résolution se fait en utilisant le système de Cramer c'est à dire par inversion de la matrice

$$\begin{matrix} 1 & 1 & 1 \\ a & b & c \\ a' & b' & c' \end{matrix}$$

et sa multiplication par un vecteur colonne

$$\begin{matrix} 1 \\ A \\ B \end{matrix}$$

l'aspect calculatoire peut se résumer aux points suivants:

- choix des données à utiliser pour les hydrocarbures de C₅ à C₁₀ pour chacune des trois familles.
- on calcule les valeurs moyennes pour chaque famille pour chacun des deux paramètres.

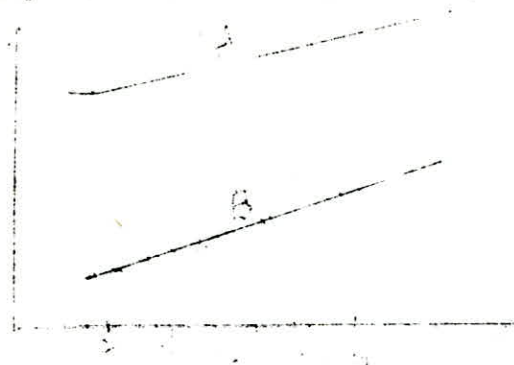
2. Corrélation proposée:

1°) Le choix s'est fixé dans le cas où l'on connaît la formule brute sur:

III. Corrélations proposées:

1. Méthode de calcul:

Le principe est très simple : il suffit de choisir deux paramètres qui séparent bien les familles d'hydrocarbures



La position dans l'espace des familles importe peu ce qui nous intéresse c'est la séparation. Une fois ces deux paramètres choisis on les associe à un troisième qui est égal à 1. Donc il s'agira de la résolution d'un système de trois équations à trois inconnues:

$$X_p + X_n + X_a = 1$$

$$aX_p + bX_n + cX_a = A$$

$$a'X_p + b'X_n + c'X_a = B$$

La résolution se fait en utilisant le système de Cramer c'est à dire par inversion de la matrice

$$\begin{matrix} 1 & 1 & 1 \\ a & b & c \\ a' & b' & c' \end{matrix}$$

et sa multiplication par un vecteur colonne

$$\begin{matrix} 1 \\ A \\ B \end{matrix}$$

l'aspect calculatoire peut se résumer aux points suivants:

- choix des données à utiliser pour les hydrocarbures de C₅ à C₁₀ pour chacune des trois familles.
- on calcule les valeurs moyennes pour chaque famille pour chacun des deux paramètres.

2. Corrélations proposées:

1°) Le choix s'est fixé dans le cas où l'on connaît la formule brute sur:

$$A = M + 200 (H/C) = aX_p + bX_n + cX_a$$

$$B = KUOP = a'X_p + b'X_n + c'X_a$$

A ces deux équations nous associons une troisième:

$$1 = X_p + X_n + X_a$$

Nous faisons le calcul des valeurs moyennes

	A			B		
	P	N	A	P	N	A
C ₅	595,215	494,102	0	13,04	11,12	0
C ₆	593,704	508,101	288,873	12,32	11,01	9,72
C ₇	602,531	521,060	334,88	12,51	10,92	10,14
C ₈	612,605	534,206	372,43	12,67	10,38	10,36
C ₉	622,732	548,48	405,43	12,66	10,92	10,62
C ₁₀	634,89	563,58	474,89	12,67	11,02	10,34

Après cela on résoud le système (toutes les valeurs se trouvent sur listing ci-joint)

2°) Nous avons aussi développé une autre corrélation avec

$$A = \frac{2 T}{H} + 100 d$$

$$B = KUOP / d$$

De la même manière tous les calculs figurent sur le listing

```

0   DIM Mmol(5,2),Tebul(5,2),Dens(5,2),Inrf(5,2),Tpf(5,2),Vsc(5,2),Kop(5,2)
5   DIM H(5,2)
10  DIM Ract(9,7)
10  DIM A(5,2),B(5,2)
10  DIM C(2,2)
10  FOR I=0 TO 5
10  FOR J=0 TO 2
10  READ Mmol(I,J)
10  NEXT J
10  NEXT I
10  FOR I=0 TO 5
10  FOR J=0 TO 2
20  READ Tebul(I,J)
30  NEXT J
40  NEXT I
50  FOR I=0 TO 5
60  FOR J=0 TO 2
70  READ Dens(I,J)
80  NEXT J
90  NEXT I
100 FOR I=0 TO 5
110 FOR J=0 TO 2
120 READ Inrf(I,J)
130 NEXT J
140 NEXT I
150 FOR I=0 TO 5
160 FOR J=0 TO 2
170 READ Tpf(I,J)
180 NEXT J
190 NEXT I
200 FOR I=0 TO 5
210 FOR J=0 TO 2
220 READ Vsc(I,J)
230 NEXT J
240 NEXT I
250 FOR I=0 TO 5
260 FOR J=0 TO 2
270 READ Kop(I,J)
280 NEXT J
290 NEXT I
300 FOR I=0 TO 5
310 FOR J=0 TO 2
320 READ H(I,J)
330 NEXT J
340 NEXT I
350 FOR I=0 TO 9
360 FOR J=0 TO 7
370 READ Ract(I,J)
380 NEXT J
390 NEXT I
400 FOR I=0 TO 2
410 FOR J=0 TO 2
420 B(I,J)=Kop(I,J)
430 IF I=0 AND J=2 THEN 470
440 A(I,J)=(2*Tebul(I,J)/Mmol(I,J))+((100*Dens(I,J)))
450 PRINT A(*)
460 GOTO 490
470 A(0,2)=0
480 NEXT J
490 NEXT I
500 FOR J=0 TO 2
510 C(0,J)=1

```

C O N C L U S I O N

Notre travail a porté sur la contribution à la connaissance des propriétés physiques des fractions pétrolières, il est évident que les différentes expériences effectuées (distillation, chromatographie en phase gazeuse, essais normalisés) ont pu seulement donner quelques indications sur les propriétés réelles et surtout les tendances de ces fractions.

Dans la deuxième partie nous avons donc comparé les valeurs expérimentales à celles obtenues à partir de la chromatographie en phase gazeuse, l'accord est bon pour quelques fractions, les écarts importants décelés pour les autres fractions proviennent de l'impossibilité de choix d'un hydrocarbure sur la seule connaissance des indices de Kovats.

Une troisième partie a été consacrée à la détermination de la composition des fractions pétrolières, et deux corrélations ont été proposées, les écarts bien qu'importants sont du même ordre de grandeur que ceux trouvés entre les autres corrélations. La méthode de calcul proposée pourrait à partir de paramètres bien choisis permettre d'arriver à de meilleures corrélations.

Enfin nous avons proposé différentes équations pour la détermination des propriétés physiques (d , C_p , M , paramètres critiques) en nous basant sur les courbes d'évolution des familles d'hydrocarbures. Ce travail a été vérifié pour deux fractions pétrolières, la méthode pourrait donc être approfondie.

En conclusion, cette étude a permis de poser les bases de futurs plans de travail qu'il faudrait développer à l'aide surtout de micro-ordinateur pour pouvoir cerner au mieux le comportement des fractions pétrolières.

A N N E X E S

- Propriétés de la phase stationnaire :

Une bonne phase stationnaire doit être peu ou pas volatile.

En règle générale cette phase est déposée à des taux de l'ordre de 10% en masse de liquide diluant par masse de support. La phase stationnaire est un liquide non volatil à la température d'analyse; elle doit offrir une affinité différente aux divers composants de l'échantillon (solutés) de telle façon que leurs temps de rétention soient différents.

La séparation de substances très voisines nécessitent des phases exerçant de très fortes interactions sur les molécules des solutes.

On est conduit à choisir des phases polaires.

La phase stationnaire ne doit pas réagir chimiquement avec les substances analysées.

Sur une phase apolaire les éléments d'une série homologue sortent dans l'ordre croissant de leurs points d'ébullition.

Les solutions polaires ou peu solubles sont moins retenues et sortent avant le soluté apolaire de même point d'ébullition et inversement pour la phase polaire.

- Méthode remplissage de la colonne ;

Fixer le tube verticalement, l'extrémité du bas bouchée sur un long support avec 2 ou 3 pinces. Raccorder l'extrémité supérieure à un entonnoir.

Effectuer le remplissage par petites portions tout en frappant continuellement avec un objet dur. On peut faire aussi le vide à l'extrémité inférieure pour améliorer le tassement qui doit être poussé au maximum.

Il est utile de peser le flacon de support imprégné avant et après le remplissage pour connaître la masse de remplissage de la colonne et la comparer à celle obtenue théoriquement.

Expérience :

Nous avons été amenés à préparer une colonne 10% squalane.

Dans un 1er temps il fallait connaître la masse nécessaire de phase pour remplir la colonne.

Celle-ci est donnée par une relation :

$$\text{Volume requis pour remplir la colonne} = 154 \frac{\text{(longueur de colonne)}}{\text{(feet)}} \times \frac{\text{(diamètre intérieur)}^2}{\text{(inch)}}^2$$

^m support (CHROMOSORB AW-DMCS) = 18g

^m phase (squalane) = 2g

Ainsi une fois la masse prête nous mettons le tout dans un ballon avec du toluène comme solvant. Cet ensemble est mis dans un évaporateur rotatif qui présente des avantages telles qu'il assure une bonne homogénéisation de notre phase à vitesse modérée et de plus nous permet de récupérer notre solvant.

Une fois le brassage terminé on met notre préparation à l'étuve pour séchage. Il faut faire attention de sécher à des températures inférieures aux températures limites des phases.

Après cela nous remplissons la colonne.

Détermination de la tension de vapeur :

Pour avoir une bonne valeur il faut une courté colonne (50cm). De plus il devrait exister un assez grand écart entre la température de colonne et celle de l'injecteur pour qu'il puisse y avoir une bonne consensation.

Manipulation :

- fraction 170 - 180
- T_{colonne} : 30°C.
- $T_{\text{injecteur}}$: 100°C
- $T_{\text{détecteur}}$: 100°C

Sur l'enregistreur devrait apparaitre un rectanger

Au cas où les bords du rectangle ne sont pas nets, il faut couriger cela en injectant un étalon ayant même point d'échantillon que la fraction et dans les mêmes conditions.

FICHE TECHNIQUE N° 13

CHOIX D'UN SUPPORT

Le choix du support est la première étape dans la sélection d'un remplissage de colonne.

Granulométrie

Utiliser des particules d'autant plus grosses que le diamètre de la colonne est plus grand.

Pratiquement, les valeurs suivantes sont les plus courantes :

- Colonnes de 2 mm de diamètre intérieur ou 1/8 pouce de diamètre extérieur : choisir du 80-100 mesh ou du 100-120 mesh.
- Colonnes de 4 mm de diamètre intérieur ou 1/4 pouce de diamètre extérieur : choisir du 60-80 ou du 80-100 mesh.
- Colonnes semi-préparatives de plus de 6 mm de diamètre intérieur ou 1/2 pouce de diamètre extérieur : choisir une granulométrie de 40-60 mesh.

Le support ayant le plus de fines particules donnera le plus de surface et sera plus efficace par mètre de colonne sera élevée mais aussi plus la pression à l'entrée devra être forte.

Type de support

Ce choix dépend des échantillons à analyser :

— Échantillons non polaires (hydrocarbures saturés) : choisir un support du type Chromosorb P non traité que l'on imprègnera avec 10 % de phase stationnaire ou plus, ou du type Chromosorb G non traité avec 5 % de phase stationnaire ou plus.

— Échantillons polaires (hydrocarbures insaturés), utiliser un support du type Chromosorb G ou W lavé à l'acide.

— Échantillons à forte polarité ou très peu volatils et molécules fragiles (stéroïdes, alcools, carbohydrates, amines, etc.). Sélectionner des supports type G ou W lavés à l'acide et traités à l'HMDS ou au DMCS avec de faibles taux de phase stationnaire (1 à 3 %). Plusieurs fabricants offrent des marques variées, ex. : Gas Chrom Q, Diatoport S, High Performance G ou W, etc.

— Échantillons à polarité extrême (diols, polyols, nitrophénols...) : Carbopack.

— Dosage de l'eau : poudres de polymères fluorés.

Penser également aux possibilités offertes par le Porapak (voir adsorbants organiques), pour l'analyse des substances polaires les plus volatiles.

-oOo- BIBLIOGRAPHIE -oOo-

1. Khaitrie : Technologie du pétrole Génie Chimique
Tome 1 Technique
2. Khaitrie : Distillation dans l'industrie du pétrole I F P
3. TRANCHANT : Manuel pratique de C P G
Ed MASSON 3e édition
4. S.E CHITOUR : Corrélations sur les pétroles bruts et fractions pétrolières
Tome 2 Année 1982
5. Techniques de l'ingénieur "Analyse chimique"
- 6? Gillot Guirand Surasawadi
Détermination de la tension de vapeur à l'aide d'un
chromatographe P 1 - 5
7. PETROFF
Détermination des masses moléculaires par chromatographie
liquide d'exclusion
8. Med. R. RIAZI and THOMAS E. Daubert
Prediction of the composition of petroleum fractions..Ind .
Eng. Chem. Process Des. Dev . Vol 19. N° 2 année 1980 PF
289 - 294.
9. Projet de fin d'étude de B. ZOUGALI Proposé par S.E CHITOUR
"Analyse d'un pétrole brut de Guellala"

Année Universitaire 1980 - 1981

