

2/87
2ex

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم والبحث العلمي
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DÉPARTEMENT : GÉNIE CHIMIQUE

المكتبة الوطنية المتعددة التخصصات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ÉTUDES

SUJET

*Étude Analytique d'un Nouveau
Brut Algérien de Tazaitine
par Diverses Méthodes*

PROPOSE PAR:

Pr. S.E. CHITOUR

ÉTUDE PAR :

F. AZZOUZ

B. BOUYOUCÉF

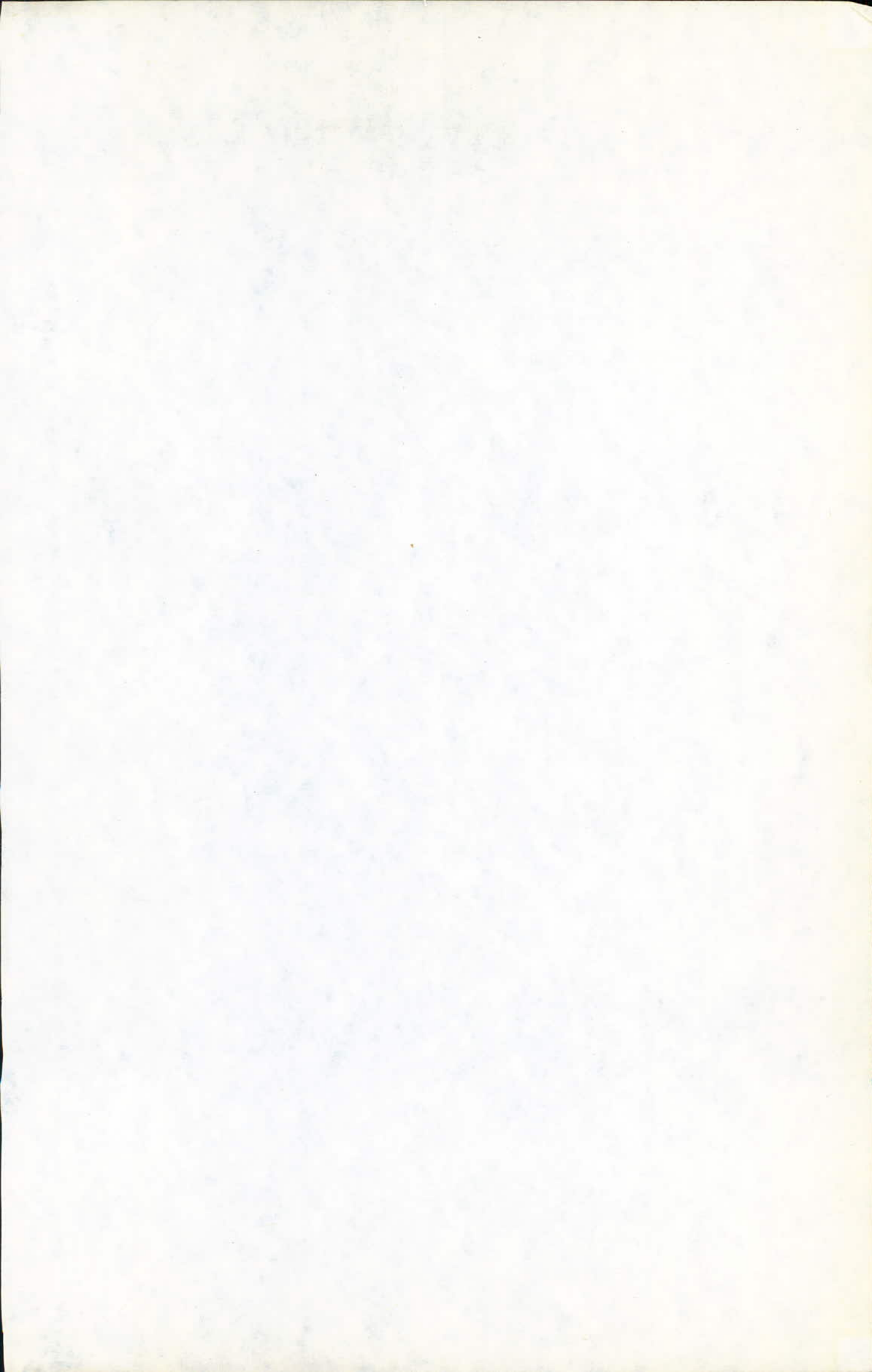
DIRIGÉ PAR :

Pr. S.E. CHITOUR

Melle O. YAICI

Mr. DOUCHANOV

PROMOTION : JANVIER 1987



MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

وزارة التعليم العالي

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : Génie chimique

promoteur : Proesseur S.E. CHITOUR

Eleves ingénieurs : AZZOUZ Farouk

BOUYOUCEF Benyoucef

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
فرع : الكيمياء الصناعية المكتبة
BIBLIOTHEQUE —
Ecole Nationale Polytechnique
الموجة : الاستاذ شيتور

التلميذ المهندس : عزوز فاروق

يوسف بن يوسف

الموضوع : اسهام في دراسة خام جزائري جديد بعدة طرق

الملخص : يتعلق عملنا هذا في تقطير خام جزائري جديد الاكتشاف من لبار زوزيتين ودراسة الأجزاء البترولية المنبثقة من هذا التقطير بعدة تقنيات تجريبية كالتبلور التقاطفي ، و الكروماتوغرافيا و امتصاص أشعة تحت الحمراء . و يتم تحليل النتائج المصنوع عليها بالطرق الكلاسيكية مثل و باستعمال معدلات عشوائية مقترحة في مشاريع نهاية الدراسة سابقة

Titre : Etude analytique d'un nouveau brut Algerien de Zarzaitine par diverses méthodes.

Résumé : Notre travail consiste à distiller un nouveau brut Algérien de Zarzaitine et d'étudier les fractions pétrolières qui y sont issues par diverses techniques expérimentales notamment la cristallisation, la chromatographie et l'infrarouge. L'interprétation de nos résultats est faite par des méthodes classiques telles que n.d.PA et n.d.M et des corrélations proposées dans des projets antérieurs.

Subject : New Algerian crude oil of Zarzaitine study with différents méthodes

Summary : Our work consist to distille the new Algerian crude oil and study the petrolsum fractions which are born from, with differens experimentals technics as : fractionned cristallisation, chromatography and infrared? For interpretation of our results, we use some classical methods as : n.d.PA , n.d.M and correlations which were suggest in the previous projects

- Remerciements. -

Nous tenons à remercier le professeur S. E. CHITOUR pour avoir proposé et suivi ce travail.

Nous adressons également nos sincères remerciements à Melle YAICI et Mr. DOUCHANOV d'avoir suivi et dirigé ce travail.

Nous tenons à remercier aussi Mr. BELABBES et Melle. MESBOUA d'avoir accepté de juger ce travail.

De plus nos sincères remerciements sont adressés à Melle MOGHRANI et à tout ceux qui ont contribué à la réalisation de ce modeste travail.

Table des matières

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHÈQUE
Page
Ecole Nationale Polytechnique

INTRODUCTION

PARTIE THEORIQUE

I. Analyse globale d'un pétrole brut.....	I
I.1 Introduction	
I.2 Distillation	
II. Analyse des fractions pétrolières	
II.1 Introduction	
II.2 Détermination des propriétés physico-chimiques..2	
II.2.1 Grandeurs expérimentales	
- Densité	
- Viscosité	
- Indice de réfraction	
- Point de congélation	
- Tension superficielle	
- Point d'aniline	
- Pouvoir calorifique	
II.2.2 Grandeurs mesurables par calcul.....	5
- Facteur de caractérisation Kuop	
- Masse moléculaire	
- Réfractivité intercept R_i	
- Facteur de caractérisation I	
- Paramètres critiques	
- Chaleur spécifique	
- Chaleur latente de vaporisation	
II.3 Détermination de la composition des fractions pétrolières	10
II.3.1 Introduction	
II.3.2 Méthodes basées sur des calculs empiriques	
- Méthode n.d.M	
- Méthode n.d.PA	
- Méthode Riazi-Daubert	
II.3.3 Autres méthodes.....	11
- Chromatographie	
- Chromatographie en phase gazeuse	
- Spectrométrie infrarouge	
- La C.P.G couplée à la spectrométrie de masse	
III. Séparation par cristallisation fractionnée...	13

PA TIE EXPERIMENTALE

I. Analyse du pétrole brut de Zarzaitine ; ; I/

2; Description de l'appareillage de distillationI5

II. DégazageI8

 II.1 Récupération des gaz

 II.2 Analyse des gaz

 II.3 Conclusion

III. La distillation du brut de ZarzaitineI9

 III.1 DISTILLATION à pression atmosphérique

 III.2 Distillation sous vide

IV. Analyse des fractions pétrolières22

 IV.1 Résultats des analyses des fractions de la distillation
 de la distillation atm.

 IV.2 Résultats des analyses des fractions
 de la distillation sous vide

 IV.3 Détermination de la composition des
 fractions pétrolières 24

 IV.3.1 fractions de la distillation atm.

 IV.3.2 fractions sous vide

 IV.3.3 Conclusion

V. La séparation par cristallisation 26

 V.1 Analyse par infrarouge

 V.2 Appareillage

 V.3 Mode opératoire

 V.4 Analyse par chromatographie

PARTIE CALCUL

CONCLUSION

ANNEXE

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

Les pétroles de différents gisements et même de puits présentent des différences quant à leurs propriétés physiques et chimiques.

Ce sont justement ces caractéristiques qui pré-déterminent l'orientation de transformation d'un pétrole et qui décident essentiellement de la qualité des produits finis.

Notre travail consistera à étudier un brut Algérien de Zarzaitine découvert en 1984 .

Le trait caractéristique de cette étude est le fractionnement du brut et l'analyse des coupes pétrolières qui y sont issues par différentes méthodes afin d'évaluer la composition et les principales caractéristiques de ces fractions .

Au cours de cette étude nous aurons recours à des méthodes basées sur des calculs empiriques telles que les méthodes n.d.PA , n.d.M et Riazi-Daubert et d'autres méthodes d'analyse plus fines telles que la chromatographie en phase gazeuse et l'infrarouge.

Nous utiliserons également la technique de séparation par cristallisation fractionnée de certaines coupes issues de la distillation.

Par ce faisceau de méthodes nous essaierons de caractériser nos coupes, d'approcher leurs compositions et de comparer les résultats obtenus par les différentes méthodes .

ASPECT

THEORIQUE

I. Analyse globale d'un pétrole brut

I.1 Introduction

L'analyse d'un pétrole brut nécessite en un premier temps à réaliser des essais classiques de mesure de la densité, de la viscosité, du point de congélation, des teneurs en soufre, eau et sédiments .

Une fois ces propriétés déterminées une distillation fractionnée du brut s'avère nécessaire; aucune analyse de pétrole brut ne peut se passer du fractionnement sous pression normale ou sous vide .

I.2 Distillation

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 différenciées par une ou plusieurs de leurs propriétés physiques en utilisant la chaleur comme agent de séparation . (10)

-Distillation parfaite ou TBP

En conduisant la distillation dans une colonne donnant une sélectivité parfaite (la colonne équivaut à un nombre élevé de plateaux théoriques) nous verrons défilier successivement en tête de colonne tous les constituants du mélange à l'état pur dans l'ordre des points d'ébullition croissants .

En notant la température de la vapeur en fonction du pourcentage distillé une courbe dite (TBP) ou courbe de point d'ébullition vrai

II. Analyse des fraction pétrolières

II.1 Introduction

L'étude d'une fraction pétrolière diffère assez de l'étude d'un corps pur ou d'un mélange d'hydrocarbures de composition qualitative et quantitative connue .(2)

Outres certaines grandeurs physiques accessibles expérimentalement et d'autres pondérables nous aurons toujours recurs à des abaques et corrélations empiriques souvent bien discutables mais sont considérées actuellement comme le moyen le plus pratique d'analyse des fractions pétrolière .

II.2 Détermination des propriétés physico-chimiques

II.2.1 Grandeurs expérimentales

- Densité :

La densité est le rapport d'un poids d'un certain volume d'échantillon à analyse à une température t au poids du même volume d'eau prit à 4°C

La température t de l'échantillon est égale à 15°C , soit encore à 20°C .

La densité est une grandeur additive, pour un mélange de corps purs on peut écrire :

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

x_i : fraction molaire du constituant i

d_i : densité du constituant i

d : densité moyenne du mélange

- Viscosité :

La viscosité est une grandeur physique qui mesure la résistance interne à l'écoulement d'un fluide, résistance due aux frottements des molécules qui glissent l'une contre l'autre.

Expérimentalement on détermine la viscosité cinématique par mesure du temps d'écoulement du produit entre deux traits-repères d'un tube capillaire calibré . (I)

La valeur en Centistoks (Cst) de la viscosité cinématique est donnée par la relation :

$$V = C \cdot t - \frac{B}{t}$$

V : viscosité en Cst

C : constante de calibrage du viscosimètre

t : temps d'écoulement du liquide entre les deux traits-repères

B : constante expérimentale

- Indice de réfraction :

Lorsqu'un rayon lumineux monochromatique frappe obliquement une surface solide ou liquide il se produit une réfraction : le rayon change de vitesse et de direction, et l'indice de réfraction est donné par la formule suivante : (4)



$$n = \frac{\sin(i)}{\sin(r)}$$

$\sin(i)$: sinus de l'angle d'incidence
 $\sin(r)$: sinus de l'angle de réfraction

L'indice de réfraction est caractéristique de la substance, mais varie avec la température et la longueur d'onde, on indiquera toujours les conditions de détermination . (3)

En général la détermination est faite par rapport à la raie jaune de sodium D (589.3 nm) à 20°C, et on désignera l'indice de réfraction par n_D^{20} . L'effet de la température est pris en compte à l'aide de la formule

$$n_D^{20} = n_D^t - a(20 - t)$$

t : température de détermination

a : constante $a = 0.0004$

- Point de congélation :

Le point de congélation est la température à laquelle la fraction soumise au refroidissement dans un tube demeure immobile lorsque le tube est incliné de 45° . (3)

Pour une fraction pétrolière le point de congélation s'étend à un intervalle de température du fait de la présence des différentes familles de composés. Cette caractéristique présente un avantage puisqu'elle donne accès à une séparation par cristallisation fractionnée .

- Tension superficielle : (4)

Les molécules à la surface d'un liquide sont soumises à une forte attraction vers l'intérieur, il en résulte que la couche moléculaire superficielle est sous tension. Pour augmenter la surface d'un liquide il est nécessaire de faire du travail contre la force d'attraction vers l'intérieur. Le travail nécessaire pour augmenter d'une unité la surface s'appelle la tension superficielle notée γ et s'exprimant en dynes.cm⁻¹

$$\gamma = \left(\frac{\Delta G}{\Delta S} \right)_{t,p}$$

γ : tension superficielle en dynes/cm
 ΔG : énergie à fournir
 ΔS : unité de surface

De nombreuses méthodes existent pour sa détermination expérimentale ; nous citons les méthodes des tubes capillaires, des bulles, d'arrachement, des gouttes pendantes. L'expérience montre que presque pour tous les liquides la tension superficielle décroît quand la température s'élève .

D'autre part de nombreuses corrélations empiriques sont proposées pour estimer la tension superficielle des mélanges . (2)

- POINT d'aniline :

C'est la température la plus basse à laquelle des volumes égaux d'aniline et de produit à analyser sont complètement miscibles.

Un point d'aniline élevé dénote d'une nature paraffinique, et un point d'aniline bas dénote d'une nature aromatique.

- Pouvoir calorifique :

C'est la quantité de chaleur libérée par la combustion de l'unité de volume ou de poids du combustible. On définit deux valeurs du pouvoir calorifique:

Le pouvoir calorifique supérieur (PCS)

L'eau de combustion est à l'état liquide, sa mesure pratique est réalisée par la combustion dans des conditions définies en présence d'oxygène dans une bombe calorimétrique, le PCS à volume constant se calcule à partir de l'élévation de température constatée compte tenu des pertes thermiques, il est donné par la formule suivante :

$$PCS = \frac{C.T - Q}{M_s}$$

C: capacité calorifique du système en Cal/°C

T: élévation de température en °C

Q: quantité de chaleur dégagée par combustion
d'autres corps en Cal

M_s: poids de la substance à brûler pesée dans l'air en g

Le pouvoir calorifique inférieur (PCI)

L'eau de combustion dans ce cas est évaluée à l'état vapeur à 100°C

II.2.2 Grandeurs mesurables par calcul

- Facteur de caractérisation Kuop :

Ce facteur établit une relation mathématique simple entre la specific gravity et la température d'ébullition. Nelson, Watson et Murphy de la société U.O.P ont proposé la formule qui définit le facteur de caractérisation Kuop :

$$Kuop = \frac{\sqrt[3]{T_{eb} (^{\circ}R)}}{sp.gr\ 60/60}$$

où T_{eb} : température d'ébullition en $^{\circ}R$
 sp.gr 60/60 : spécifique gravity

La connaissance du Kuop peut donner beaucoup de renseignements sur la nature des pétroles bruts.(2)

Kuop = I3 : paraffines normaux et iso.

Kuop = I2 : hydrocarbures mixtes où le cycle et la chaîne sont équivalents.

Kuop = I1 : naphéniques purs ou aromatiques légèrement substitués.

Kuop = I0 : aromatiques purs.

Masse moléculaire :

C'est l'une des plus importantes caractéristiques physico-chimique de toute substance. Dans la pratique analytique, on emploie les méthodes cryoscopiques, ébullioscopiques, il existe en outre des méthodes de calcul faisant appel à des corrélations et abaques :

Formule de M. Robert (2)

Nécessite la connaissance de trois propriétés : l'indice de réfraction, la densité, le point d'aniline

$$M = 1705.45 n_D^{20} + 792.43 d_4^{20} + 4.55 PA - 3287$$

Formule de Huag (2)

Elle donne la masse moléculaire en fonction de la température d'ébullition, du facteur de caractérisation I, de la densité

$$M = 7.7776 \cdot 10^{-6} T_{eb}^{2.1197} I^{-2.089} d_4^{20}$$

A partir de l'abaque de la figure " 1 "

L'abaque permet la détermination de la masse moléculaire par la seule connaissance de la densité et de température d'ébullition de la fraction pétrolière étudiée.

- Réfractivité intercept Ri : (2)

Ce paramètre est défini par : $Ri = n_D^{20} - (d_4^{20} / 2)$

où n_D^{20} : est l'indice de réfraction
 d_4^{20} : est la densité

- Facteur de caractérisation I : (2)

On définit ce facteur comme suit :

$$I = \frac{(n_D^{20})^2 - 1}{(n_D^{20})^2 + 1}$$

- Paramètres critiques : (2)

L'étude des équilibres liquide vapeur montre qu'un mélange d'hydrocarbures admet un critique vrai, correspondant à l'impossibilité de changement de phase. Ces paramètres définissent le point limite de la courbe de tension de vapeur au delà duquel le changement de phase n'est plus observé. La détermination des paramètres critiques (pseudo-critiques) s'opère pour une fraction pétrolière en utilisant des corrélations empiriques faisant intervenir la température d'ébullition moyenne, la densité, le Kuop de la fraction

Estimation des paramètres critiques

a) Méthode de Lydersen

$$T_c = T_{ob} (0.567 + \sum \Delta T - (\sum \Delta T)^2)^{-1} \quad (^\circ K)$$

$$P_c = M (0.34 + \Delta P)^{-2} \quad (atm)$$

$$V_c = 40 + \sum \Delta V \quad (cm^3 / g \cdot mole)$$

Seule la connaissance de la température d'ébullition et de la masse moléculaire permet la détermination de ces paramètres.

Les incréments $\sum \Delta T$, ΔP et $\sum \Delta V$ sont évalués par sommation des groupements d'atomes (ces valeurs sont tabulées)

b) Méthode de Nokay

Nokay donne une relation pour évaluer la température critique :

$$\log T_c = A + B \cdot \log sp;gr + C \cdot \log T_{eb}$$

A, B et C sont des constantes déterminées par Spencer et Daubert .

c) Détermination par abaque

La connaissance de la densité des températures moyenne pondérée, pondérale et molaire permet l'estimation des paramètres critiques figure " " "

- Chaleur spécifique (2)

C'est la quantité de chaleur qu'il faut fournir à l'unité poids pour augmenter sa température d'un degré . La chaleur spécifique s'exprime en Kcal/Kg,°C ou Btu/lb.°F

La chaleur spécifique à l'état liquide est une fonction pratiquement linéaire de la température, sauf pour les hydrocarbures légers (C₅ -) comme le montre la figure " 2 " . Elle dépend également de la densité et de la nature chimique des hydrocarbures des fractions, ce dont il est tenu par une courbe de correction en fonction du facteur de caractérisation Kuop .

- Chaleur latente de vaporisation :

C'est la quantité de chaleur fournie à l'unité de poids pour la transformer en vapeur, elle est exprimée en Cal/Kg ou en Btu/lb

Cette transformation s'effectue à pression et température constante, alors que pour les mélanges elle se réalise fréquemment à pression constante et température variable. (I)

Chaleur latente de vaporisation pour une fraction pétrolière

a) Règle de Maxwell

La méthode de Maxwell consiste à prendre la paraffine normale ayant la même température d'ébullition que la fraction pétrolière, relever son poids moléculaire et sa pression critique, puis calculer sa tension de vapeur à la température considérée en multipliant la pression réduite de la fraction par la pression critique de la paraffine. Cette valeur de la tension de vapeur associée à la température d'ébullition donne par abaque la chaleur latente de vaporisation cherchée de la fraction pétrolière. Cette méthode est applicable aux fractions qui ont un Kuop différent de 12 .

b) Corrélation de Pitzer (2)

Elle fait intervenir la température réduite T_r , la température critique et le facteur acentrique W :

$$\frac{\Delta H_v}{RT_c} = 7.08 (1 - T_r)^{0.354} + 10.95 W (1 - T_r)^{0.456}$$

c) Equation de Bradford (2)

Elle permet l'obtention de l'enthalpie de vaporisation à une température donnée connaissant la masse moléculaire M et la température réduite T_r :

$$\Delta H_v = \frac{800 \cdot M^{0.72}}{M} (1 - T_r)^{0.39}$$

d) Corrélation de Ridel (2)

Elle donne la chaleur latente de vaporisation à l'ébullition connaissant les paramètres critiques :

$$\Delta H_{vb} = 1.093 RT_c \left(T_{réb} \cdot \frac{\ln Pc - I}{0.98 - T_{réb}} \right)$$

En outre, il existe d'autres corrélations pour la détermination de la chaleur latente de vaporisation indiquées en littérature .

II.3 Détermination de la composition des fractions pétrolières

II.3.1 Introduction

On dispose actuellement de plusieurs méthodes d'analyse permettant la détermination de la composition des fractions pétrolières .

Certaines de ces méthodes basées sur un calcul empirique, ne peuvent prétendre à une bonne précision, néanmoins c'est actuellement le moyen le plus pratique d'analyse des fractions pétrolières. D'autres méthodes plus élaborées ont pris leurs importances pour l'identification des composants des fractions pétrolières telles que la chromatographie en phase gazeuse et liquide, la spectrométrie de masse, l'infrarouge et la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse .

II.3.2 Méthodes basées sur des calculs empiriques

- Méthode n.d.M

Mise au point en 1954 par Van Ness et Van Westen, cette méthode permet de déterminer la distribution du carbone et les taux des cycles dans les fractions pétrolières, elle nécessite la connaissance de l'indice de réfraction, la densité, le poids moléculaire et éventuellement le % S si celui-ci est supérieur à 0.02 .

Cette méthode est appliquée pour les fractions ayant un poids moléculaire supérieur à 200g et un pourcentage en aromatique inférieur 1.5 fois le pourcentage en naphtés et le pourcentage en paraffines doit être supérieur à 25% .

- Méthode n.d.PA

Cette méthode nécessite la connaissance de l'indice de réfraction, la densité et le point d'aniline. Le pourcentage en carbone des trois familles aromatiques, naphténiq ue et paraffinique est donné par :

$$\%C_A = 1039.4 n_D^{20} - 470.4 d_4^{20} - 0.35 PA - 1094.3$$

$$\%C_N = -1573.3 n_D^{20} + 840.15 d_4^{20} - 0.4619 PA - 1662.2$$

$$\%C_P = 100 - \%C_A - \%C_N$$

Méthode Riazi-Daubert

Cette méthode est applicable aux fractions légères dont le poids moléculaire est inférieur à 200g, elle fait intervenir deux facteurs

La réfractivité intercept Ri

Le VGF (viscosity gravity fonction) définit par la relation :

$$VGF = -1.816 + 3.484 \text{ spgr} - 0.1156 L_m V_{100}$$

où sp gr est la specific gravity

V_{100} est la viscosité cinématique mesurée à 100 °F

La composition des fractions est déterminée par les équations suivantes

$$X_p = -23.94 + 24.21 Ri - 1.092 VGF$$

$$X_n = 41.14 + 39.43 Ri + 0.627 VGF$$

$$X_a = -16.2 + 15.22 Ri + 0.465 VGF$$

X_p, X_n, X_a représentent respectivement les fractions molaires des paraffines, naphthènes et aromatiques .

II.3.3 Autres méthodes

Chromatographie

Les méthodes chromatographiques sont destinées à réaliser la séparation des constituant d'un mélange en se basant sur la distribution de ces constituants entre deux phases l'une mobile et l'autre stationnaire .(5)

La chromatographie en phase gazeuse

Dans la chromatographie en phase gazeuse (CPG) la phase mobile est un gaz dit "gaz vecteur" et la phase stationnaire est un liquide non volatil. La colonne chromatographique constituée d'un tube de métal ou de verre remplie d'une charge inerte supportant un liquide visqueux non volatil auquel elle sert de support, est parcourue par le courant de gaz vecteur acheminant avec lui le mélange gazeux à séparer, les constituants de ce mélange se répartissent entre les deux phases selon leur affinité, le gaz vecteur les entraîne le long de la colonne d'autant plus rapidement que leur affinité pour la phase stationnaire est plus faible. Il s'en suit une séparation des constituants du mélange qui se présentent les uns à la suite des autres, à la sortie de la colonne on disposera d'un détecteur et d'un intégrateur pour les différencier et mesurer leurs concentrations et leurs temps de rétention.

Spéctométrie infrarouge

Elle est basée sur les différents modes de vibration des liaisons d'une molécule lorsqu'elles sont excitées par une onde électromagnétique, le spectre infrarouge obtenu donnera des informations sur la nature de l'échantillon et sur sa composition.

La CPG couplée à la spectrométrie de masse (SM)

Elle est devenue la méthode la plus importante et c'est actuellement la technique d'analyse idéale pour les mélanges à condition que les composants soient suffisamment volatils pour se prêter à cette séparation. (5)

III La séparation par cristallisation fractionnée

La cristallisation est requise lorsqu'il s'agit de séparer d'un mélange le ou les composants qui ont les points de fusion les plus élevés. Elle a trouvé une application industrielle en tant que méthode de déparaffinage dans la fabrication des huiles de graissage. On l'utilise aussi pour isoler certains hydrocarbures individuels (p-xylène de ses mélanges avec d'autres xylènes isomères et avec l'éthylbenzène). (3)

Une fraction pétrolière ne présente pas un point de congélation mais un domaine de congélation du fait de la présence des différentes familles et offre la possibilité à une séparation par cristallisation fractionnée, la fraction "mère" sera décomposée en sous fractions qui diffèrent par leurs points de congélation .

Beaucoup de facteurs ont une influence sur la cristallisation : la température, les impuretés, la vitesse de refroidissement .

Pour toute cristallisation il faut que :

1- La vitesse de refroidissement soit assez lente pour éviter la sursaturation qui provoquerait des dépôts sur la paroi froide et la formation de cristaux cagés retenant beaucoup de liquide

2- L'allure de l'agitation doit être suffisante pour empêcher l'agglomération des cristaux.

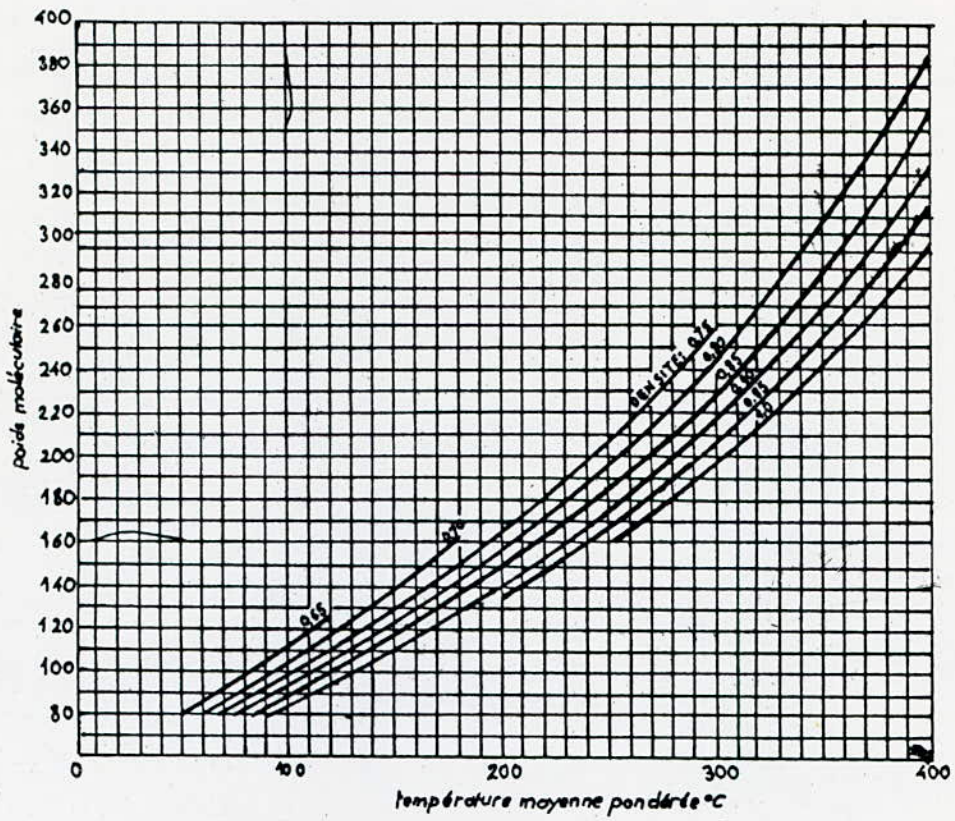


FIG : 1

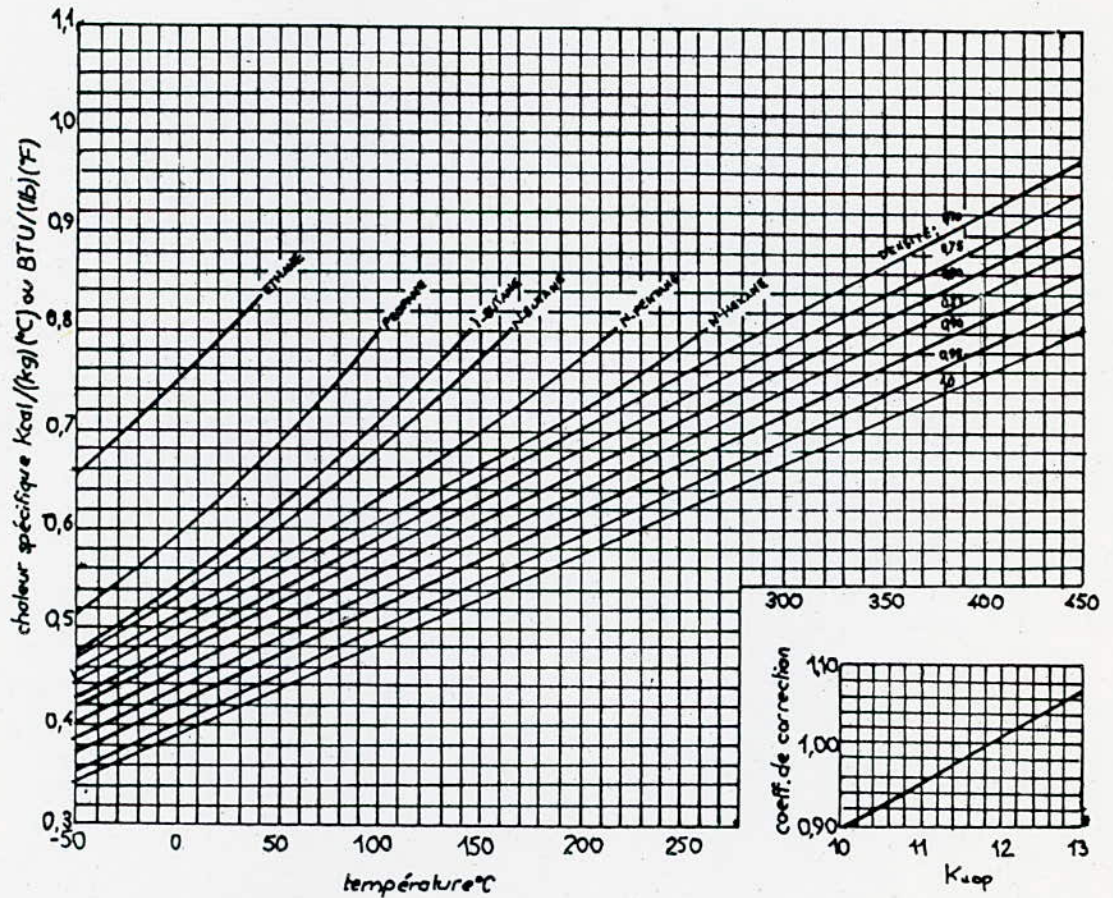
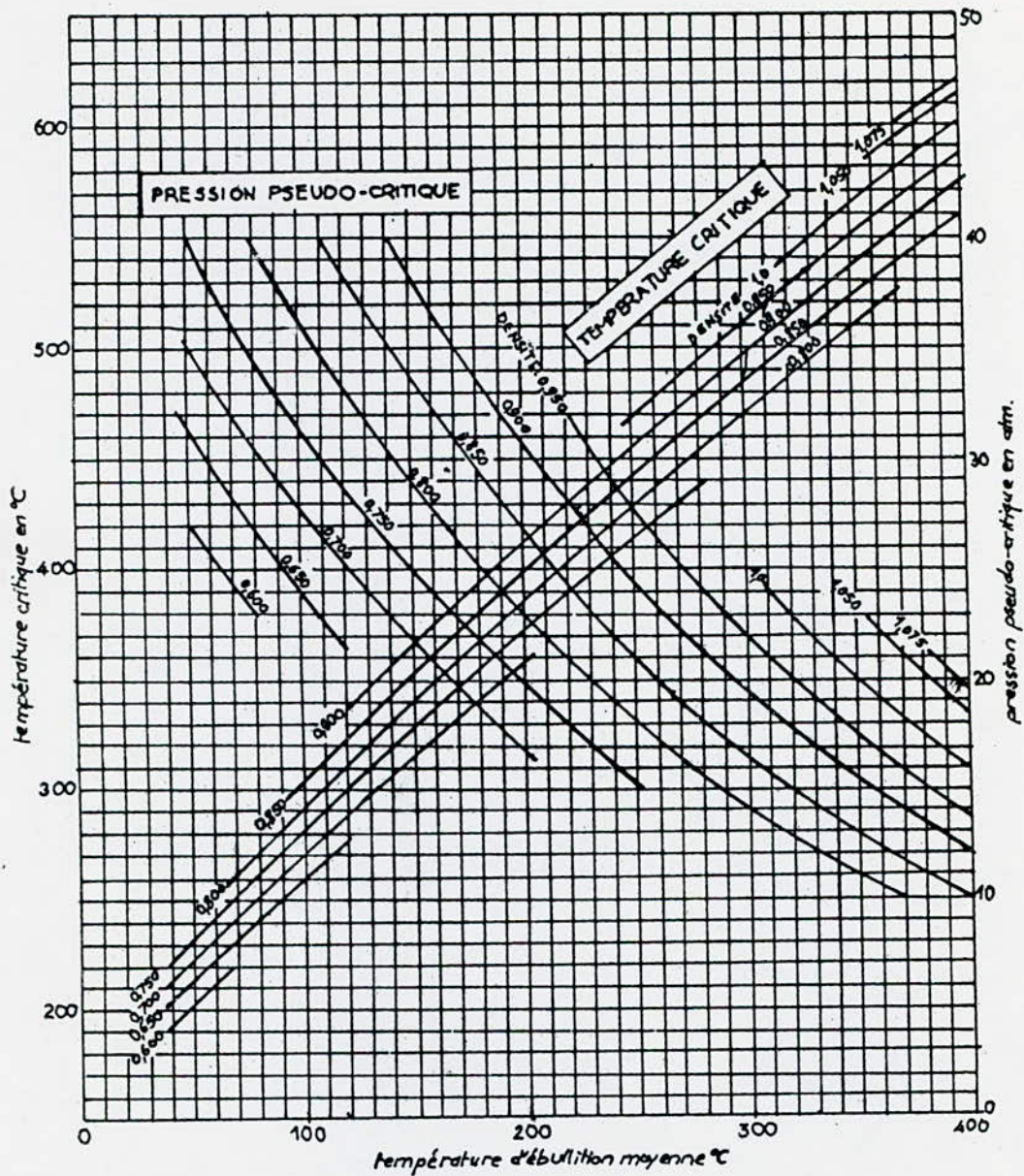


FIG : 2



- Température critique ou 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

FIG 3

PARTIE

EXPERIMENTALE

I- Analyse du pétrole brut de ZARZAITINE

Nous avons tout d'abord procédé à une série d'essais classiques conformément aux normes d'analyses AFNOR de mesure des propriétés du brut afin de connaître globalement sa tendance.

Les analyses effectuées sont donnée dans le tableau suivant :

Propriété	Valeur mesurée	Norme
Densité à 20°C	0,819	NF T 60-101
Teneur en soufre (%)	0,06	NF T 60-108
Teneur en sédiments (%)	1,1	
Teneur en eau (%)	Traces	
Résidu Conradson (%)	0,58	NF T 60-116
Point congélation (°C)	- 40	-
Pouvoir calorifique P.C.S (Kcal/kg)	12050	NF M 07-015
Tension de vapeur REID (c.bar)	6,85	NF M 07-007

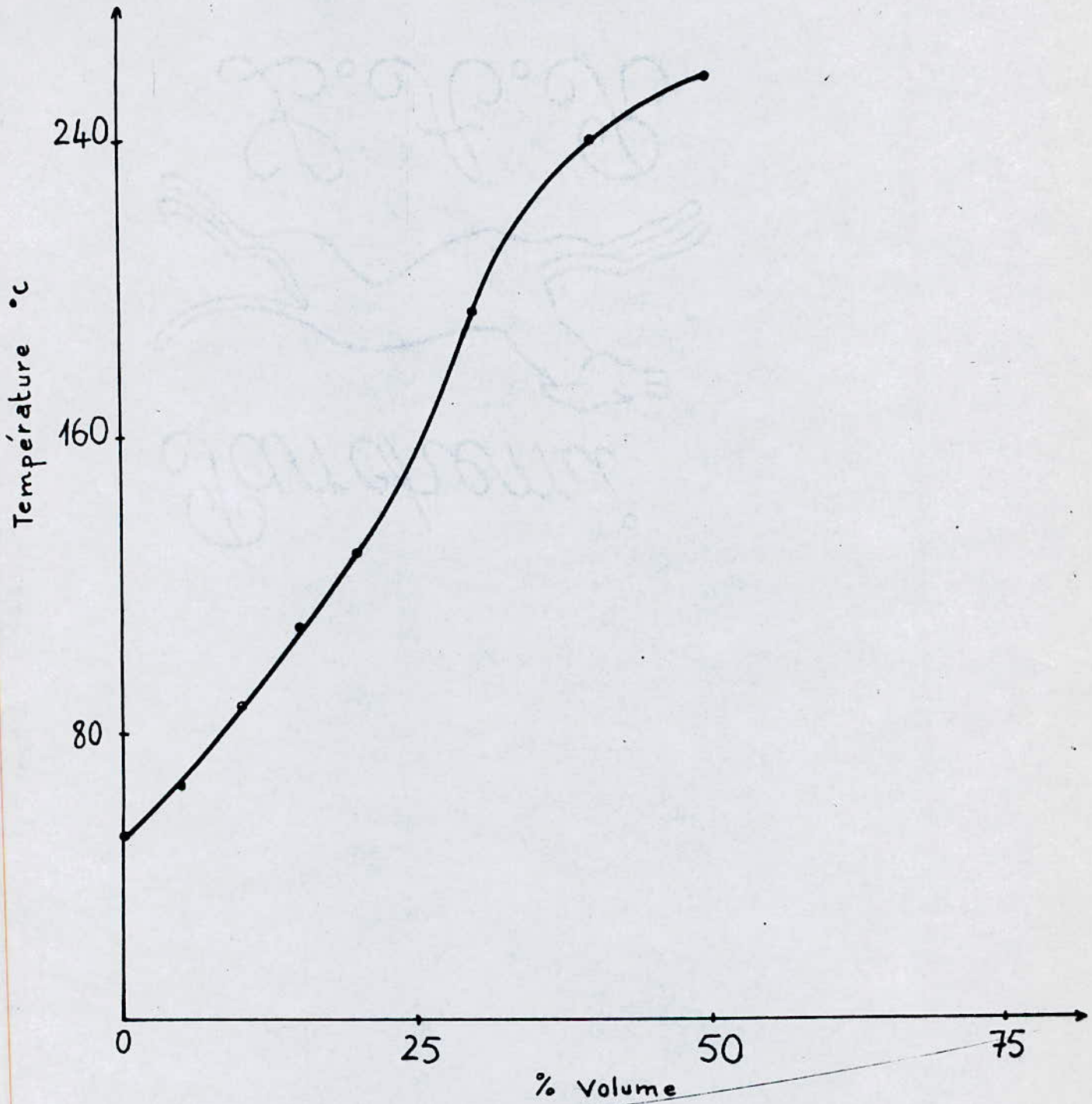
Distillation A.S.T.M (norme NF m 07 -002)

% Volume		5	10	15	20	30	40	50
T (°C)	PI=51,5	65	87	109	127	195	240	258

La courbe de distillation A.S.T.M du brut est donnée ci-après en figure "4"

FIG. 4

COURBE A.S.T.M
Pétrole Brut



Conclusion

Ces analyses préliminaires, montrent que le brut de ZARZAITINE est léger ($d_4^{20} = 0,819$) renfermant une proportion plus élevée de fraction essence (fraction distillant à pression atmosphérique et au dessous de $180\text{ }^{\circ}\text{C}$), relativement peu de soufre et d'eau.

D'autre part nous remarquons qu'il présente une faible teneur en sédiment, un point de congélation faible qui montre la présence d'un taux assez important d'aromatiques et d'isoparaffines.

Le pouvoir calorifique du brut est assez élevé, son faible résidu de carbone (résidu Conradson) met en évidence le faible dépôt de coke et dépôt charbonneux en cas de sa combustion incomplète.

2- Description de l'appareillage de distillation

L'appareillage de distillation utilisé est du type AUTODEST MODEL 800

Il se présente comme suit :

2.1 Unité de distillation

Cette unité représentée par la figure "5" est constituée de deux parties

- Système de distillation
- L'armoire de commande

a) Système de distillation

- Le bouilleur

Le bouilleur comporte un bain chauffant à chemise isolante dans laquelle est placé un alambic (ballon de distillation) surmonté d'une jackette chauffante.

L'alambic présente trois ouvertures, l'une permettant sa liaison à la colonne de distillation, l'autre pour l'admission du gaz inerte (N_2 à 1 bar) et la troisième reçoit un détecteur de température (type Pt 100)

- La colonne à garnissage

La colonne est remplie d'un garnissage Propak (selon A.S.T.M D 2892) elle équivaut à 50 plateaux théoriques présentant ainsi une grande sélectivité de séparation. D'autre part la colonne est couverte d'une chemise chauffante pour compensation des pertes thermiques et présente à sa partie supérieure deux ouvertures l'une reçoit la bobine de l'électro-aimant qui régule le taux de reflux choisit, l'autre ouverture est liée au condensateur à triple chemises .

- Le condensateur principal

Le condensateur principal à triple chemises présente plusieurs ouvertures le mettant en liaison au cryostat, au manomètre de pression différentielle, aux réfrigérants à gaz (piège à gaz).

En tête de condensateur on dispose d'une sonde de mesure du vide.

- Réfrigérant de distillation

Le distillat liquide recueilli du côté latéral de la colonne est refroidit à l'aide d'un second cryostat véhiculant le produit réfrigérant. Le réfrigérant de distillation peut être de plus relié au collecteur de fractionnement et au récipient de distillat à triple chemise à l'aide de robinets.

- Collecteur de fractionnement

Placé sur des rails télescopiques, le collecteur de fractionnement est constitué d'un rotor avec un magasin pouvant contenir neuf récipients de distillat d'une capacité de 250 ml. Lorsque la distillation est conduite sous vide le collecteur de fractionnement doit être recouvert d'une cloche en verre ayant deux ouvertures, l'une permet d'assurer le vide, l'autre permet l'admission du distillat.

- Pompe à vide

Le vide est assuré par une pompe à palettes (ALACTEL), la mesure du vide est effectuée par la sonde montée sur la partie supérieure du condensateur. La sonde est réceptive à la pression en dessous de 130 Torr

- Système de réfrigération

Deux cryostats types WK 250 (T) / WK 450 (P) travaillant en circuit fermé assurent la réfrigération du distillat et la condensation des vapeurs. Le produit réfrigérant est le méthanol.

b) L'armoire de commande

L'armoire de commande permet de suivre et de contrôler le processus de distillation. Elle est dotée d'indicateurs digitaux donnant les valeurs instantanées du vide, des différentes températures de vapeur, de la chemise de compensation, du liquide à l'intérieur du bouilleur (alambic) et du produit réfrigérant, un élément imprimant donne les variations de ces différents paramètres. On dispose également des éléments de sécurité permettant la limitation des paramètres de distillation.

2.2 Système de traitement

Cette partie de l'appareillage est constituée des éléments suivants

- Balance électronique (PRECISA)
- Interface
- Lecteur disquette (Commodore CBM modèle 8250)
- Micro-ordinateur (Commodore 8296)
- Imprimante (Commodore 4023)

Un programme de distillation enregistré sur disquette permet de suivre la distillation et donne la variation de la température d'ébullition en fonction du pourcentage massique.

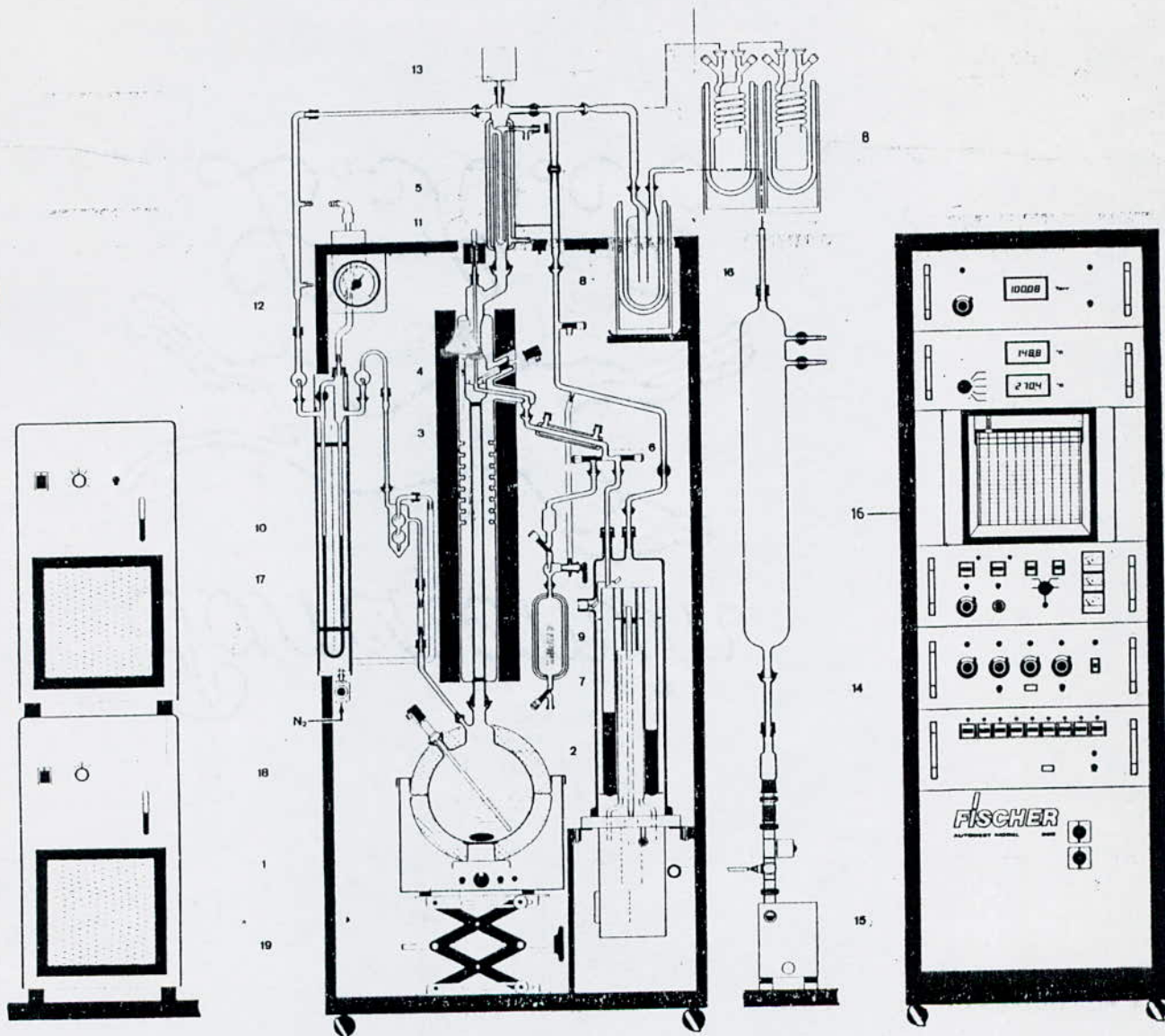


FIG. 5

Légende dessin

AUTODEST modèle 800

1. bain chauffant à chemise isolante
2. alambic 6 l
3. colonne de garnissage
4. chemise chauffante de compensation
5. condensateur principal à triple chemise
6. réfrigérant de distillation à triple chemise
7. collecteur de fractionnement
8. réfrigérant de gaz
9. récipient de distillat à triple chemise
10. manomètre de pression différentielle
11. Δp -transducer
12. manomètre de contrôle
13. sonde de mesure de vide
14. récipient tampon à vide
15. pompe à vide
16. armoire de contrôle automatique de distillation
17. kryostat
18. kryostat

III- Dégazage

III.1 Récupération des gaz

Nous avons tenté de récupérer les gaz dissous dans le brut de ZARZAITINE à l'aide de pièges à gaz en utilisant des bains d'azote liquide contenu dans des vases Dewar.

La quantité des gaz recueillie est faible et évaluée à 10g pour une charge initiale de 2561g de brut.

III.2 Analyse des gaz

L'analyse des gaz a été effectuée par chromatographie en phase gazeuse et s'est avérée délicate :

Conditions opératoires

- Chromatographe : type PYE UNICAM
- Détecteur à ionisation de flamme
- Température de l'injecteur : 100°C
- Température de colonne : 70°C
- Température du détecteur : 130°C
- Débit du gaz vecteur : 29,7 ml/min (N₂)
- Débit de H₂ : 33 ml/min
- Débit d'air : 307 ml/min
- Phase stationnaire : 10% SE30

Nous avons injecté des n-paraffines comme étalons afin de procéder à l'identification par la méthode de KOVALTS.

Les résultats de l'analyse montrent que la composition des gaz recueillis est de 98,12 % 2-Méthylbutane et 0,86 % Ethylcyclobutane

III.3 Conclusion

Vu que les pertes occasionnées par le dégazage sont considérables, nous ne pouvons affirmer que les gaz dissous dans le brut de ZARZAITINE soient seulement du 2-Méthylbutane et de l'Ethylcyclobutane. L'étude n'est donc qu'approximative.

III- La distillation du brut de ZARZAITINE

III.I Distillation à pression atmosphérique

La distillation à pression atmosphérique (760 mmHg) à été conduite dans les conditions suivantes :

- Charge initiale (poids du brut) : 2551g
- Domaine de température : 40 - 272 °C
- Intervalle de température : 4 °C
- Taux de reflux : 5
- Vitesse de chauffe : 0,2 °C/mn
- Chaleur transmise à la charge : 50%
- Température de cryostat supérieur: -30 °C
- Température de cryostat inférieur: 0 °C
- Mise en équilibre thermodynamique : 4 heures
- Nombre de fractions recueillies : 58

La distillation atmosphérique jusqu'à 272 °C en tête de colonne nous a permis de recueillir 58 fractions. Nous avons arrêté la distillation à 272 °C par crainte d'altération du résidu par craquage. Sur 2551 de la charge, 1139g de distillat a été recueilli, la masse de résidu atmosphérique est de 1412g. Il y a eu donc des pertes de produits évaluées à 226g correspondant à 8,9% de la charge initiale. Chaque une des fractions recueillie est pesée et soigneusement mise dans un flacon propre que l'on bouche. Les fractions très volatiles sont conservées dans un réfrigérateur.

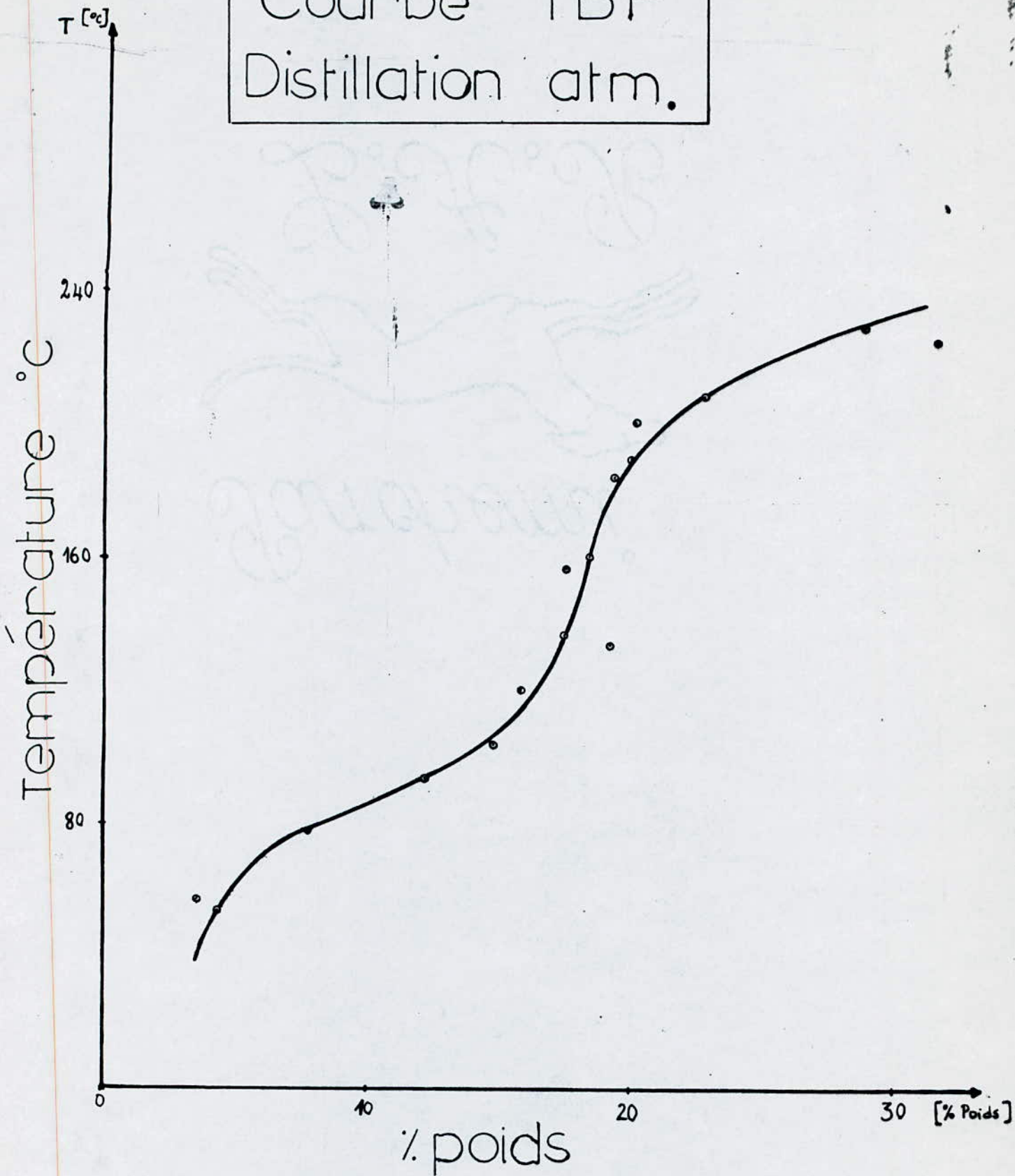
Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau "I" ci-après, ainsi que la courbe de distillation TBP est donnée dans la figure "6"

T B L E A U " I "

Fraction	Intervalle de t(°c)	masse (grammes)	en % masse	Fraction	Intervalle de t(°c)	masse (grammes)	% en masse
I,2	40/48	36	3,16	31	160/164	21	1,84
3	48/52	6	0,53	32	164/168	21	1,84
4	52/56	5	0,44	33	168/172	21	1,84
5	56/60	4	0,35	34	172/176	19	1,67
6	60/64	3	0,26	35	176/180	21	1,84
7	64/68	15	1,32	36	180/184	18	1,58
8	68/72	16	1,40	37	184/188	22	1,93
9	72/76	14	1,23	38	188/192	23	2,02
10	76/80	9,7	0,79	39	192/196	31	2,72
11	80/84	14	1,23	40	196/200	21	1,84
12	84/88	14	1,23	41	200/204	23	2,02
13	88/92	14	1,23	42	204/208	18	1,58
14	92/96	14	1,23	43	208/212	26	2,28
15	96/100	19	1,67	44	212/216	18	1,58
16	100/104	18	1,58	45	216/220	9	0,79
17	104/108	17	1,49	46	220/224	15	1,32
18	108/112	22	1,93	47	224/228	36	3,16
19	112/116	24	2,10	48	228/232	33	2,89
20	116/120	21	1,84	49	232/236	24	2,11
21	120/124	18	1,58	50	236/240	22	1,93
22	124/128	22	1,93	51	240/244	31	2,72
23	128/132	13	1,14	52	244/248	28	2,46
24	132/136	22	1,93	53	248/252	22	1,93
25	136/140	20	1,76	54	252/256	26	2,28
26	140/144	21	1,84	55	256/260	26	2,28
27	144/148	24	2,11	56	260/264	22	1,93
28	148/152	25	2,19	57	264/268	26	2,28
29	152/156	18	1,58	58	268/272	28	2,46
30	156/160	20	1,76				

FIG. 6

Courbe TBP
Distillation atm.



III.2 Distillation sous vide

Nous avons conduit la distillation sous vide à une pression de 40 mmHg dans les conditions suivantes :

- Charge: résidu atmosphérique 1186g
- Vide : 40 Torr
- Domaine de température : 270 - 350 °C
- Intervalle de température : 10°C
- Taux de reflux : 5
- Vitesse de chauffe : 0,2 °C/min
- Chaleur transmise à la charge : 50%
- Température du cryostat supérieur : 0 °C
- Température du cryostat inférieur : 20-25 °C
- Nombre de fraction recueillies : 8

Nous avons effectué une distillation sous vide du résidu atmosphérique qui s'est avérée assez délicate notamment pour la réalisation du vide dans l'appareillage :

La masse de distillat recueillie est de 236g, celle du résidu sous vide est de 915g, les pertes sont évaluées à 35g et correspondent à 2,9% PAR rapport à la masse du résidu atmosphérique.

De la même manière que pour la distillation atmosphérique chaque fraction recueillie est pesée et mise dans un flacon propre .

Les résultats de cette distillation sont donnés dans le tableau "2", ainsi que la courbe de distillation TBP (figure "7") .

CONCLUSION

Nous avons réalisé la distillation atmosphérique et sous vide pour notre pétrole brut dans les domaines de température 40-272 °C et 270-350 °C . Durant la distillation sous vide nous nous sommes confronté au problème de vide dans le collecteur de fractionnement qu'il fallait rompre une fois les récipients de distillats remplies ensuite vider le magasin, placé de nouveaux récipients de distillat et assurer de nouveau le vide dans cette partie de l'appareil.

D'autre part nous remarquons qu'il y a des pertes de produit au cours des deux distillations qui sont dues à des fuites au niveau des prises de température, au bouilleur et en tête de colonne .

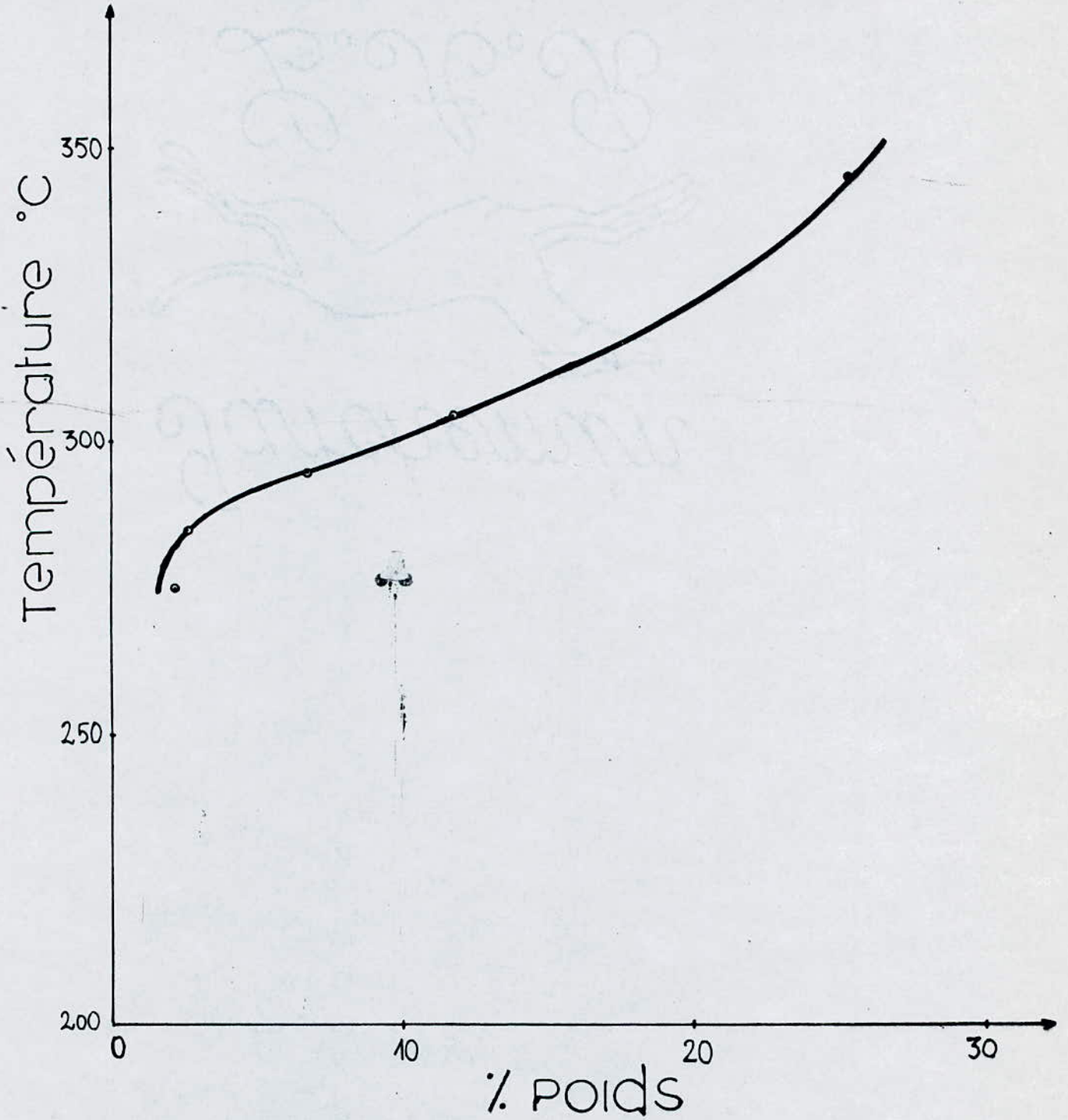
Résultats de la distillation sous vide

Tableau "2"

Fraction	Intervalle de T(°C)	Vide Torr	Masse gr	o/masse /oo
I	270/280	40	5	21,19
2	280/290	40	6	25,42
3	290/300	40	16	67,80
4	300/310	40	28	118,64
5	310/320	40	66	279,64
6	320/330	40	25	105,93
7	330/340	40	30	127,12
8	340/350	40	68	254,24

FIG. 7

Courbe TBP
Distillation sous vide



IV- Analyse des fractions pétrolières

Nous avons effectué une série de mesures expérimentales pour les fractions obtenues à pression atmosphérique et sous vide .

Les appareils utilisés sont les suivants :

propriété	Appareil utilisé
Densité	Picnomètre
Indice de réfr- action	Réfractomètre
Point d'aniline	Appareil normalisé
Viscosité	Viscosimètre ($C=4,78 \cdot 10^{-3}$)
Tension superf- icielle	Tensiomètre TENSIMAT
Pouvoir calorifique	IKA KALORIMETER C400 ADIABATISCH

D'autres propriétés sont déterminées à partir de corrélations et d'abaques (masse moléculaire M , Kuop , Paramètres critiques P_c et T_c , Chaleur spécifique massique C_p)

IV.I- Résultats des analyses des fractions de la distillation atm.

Les résultats obtenus sont donnés dans les tableaux "3", "4", "5", et "6" ci-après.

Nous donnons aussi les courbes de variation de quelques propriétés

T A B L E A U " 3 "

Fraction	Intervalle de T(°C)	Masse %	n_D^{20}	d_4^{20}	PA (°C)	Kuop	M Huang
I,2	40/48	3,16	I,377	0,661	61,3	I2,5	78
3	48/52	0,53	I,378	0,658	61,8	I2,7	80
4	52/56	0,44	I,382	0,666	59,2	I2,6	81
5	56/60	0,35	-	0,672	-	I2,5	-
6	60/64	0,26	I,383	0,670	-	I2,6	85
7	64/68	I,32	I,382	0,671	60	I2,6	88
8	68/72	I,4	I,390	0,678	60,5	I2,5	88
9	72/76	I,23	I,396	0,697	59	I2,3	90
10	76/80	0,79	I,397	0,702	59	I2,2	92
11	80/84	I,23	I,399	0,709	58	I2,1	95
12	84/88	I,23	I,401	0,715	57,1	I2	97
13	88/92	I,23	I,403	0,718	56,3	I2	99
14	92/96	I,23	I,405	0,723	57	I2	101
15	96/100	I,67	I,408	0,727	54,6	I2	102
16	100/104	I,58	I,410	0,730	57	I2	104
17	104/108	I,49	I,411	0,732	60	I2	107
18	108/112	I,93	I,414	0,738	59	I2	108
19	112/116	2,10	I,416	0,742	58,5	I2	110
20	116/120	I,84	I,417	0,744	58	I2	113
21	120/124	I,58	I,418	0,745	56	I2	115
22	124/128	I,93	I,420	0,747	57	I2	116
23	128/132	I,14	I,421	0,749	57	I2	117
24	132/136	I,93	I,423	0,752	55,5	I2	121
25	136/140	I,76	I,425	0,756	54,5	I2	123
26	140/144	I,84	I,426	0,757	55	I2	125
27	144/148	2,11	I,428	0,759	57	I2	127
28	148/152	2,19	I,429	0,766	57	I2	130
29	152/156	I,58	I,430	0,767	55,6	I2	132

T A B L E A U " 4 "

Fraction	Intervalle de T(°C)	% Masse	n_D^{20}	d_4^{20}	($\frac{P_A}{\rho}$)	Kuop	M Huang
30	156/160	1,76	1,431	0,768	57	11,9	134
31	160/164	1,84	1,432	0,769	57,5	12	136
32	164/168	1,84	1,434	0,770	59,6	12	138
33	168/172	1,84	1,435	0,771	60	12	141
34	172/176	1,67	1,435	0,774	61,2	12	144
35	176/180	1,84	1,436	0,775	62,4	12	146
36	180/184	1,58	1,437	0,777	63,5	12	149
37	184/188	1,93	1,438	0,779	65	12	151
38	188/192	2,02	1,438	0,781	66,5	12	154
39	192/196	2,72	1,439	0,783	65,9	12	157
40	196/200	1,84	1,440	0,785	68,1	12	159
41	200/204	2,02	1,441	0,785	70	12	162
42	204/208	1,58	1,441	0,786	70,4	12,1	165
43	208/212	2,28	1,440	0,787	68,9	12,1	169
44	212/216	1,58	1,443	0,788	69,5	12,1	170
45	216/220	0,79	1,445	0,792	72,4	12,1	172
46	220/224	1,32	1,445	0,793	73,8	12,1	175
47	224/228	3,16	1,447	0,795	74	12,1	178
48	228/232	2,89	1,448	0,798	74,8	12,1	180
49	232/236	2,11	1,449	0,801	74	12,1	183
50	236/240	1,93	1,45	0,804	74,6	12,1	186
51	240/244	2,72	1,451	0,806	73,4	12,1	189
52	244/248	2,46	1,452	0,808	75,1	12,1	192
53	248/252	1,93	1,454	0,809	76,3	12,1	194
54	252/256	2,28	1,454	0,812	76	12,1	198
55	256/260	2,28	1,455	0,815	76,8	12,1	201
56	260/264	1,93	1,456	0,818	77,3	12	204
57	264/268	2,28	1,456	0,819	77,9	12,1	207
58	268/272	2,46	1,458	0,819	79,5	12,1	210

T A B L E A U " 5 "

Fraction	Intervalle de T(°C)	V(cst) 100°F	P.C.S (kcal/kg)	T.S (dyn/cm ²) (15°C)	Pt.de congé. (°C)	Pc. (atm.)	Tc. (°C)	Cp. (kcal/k)
I,2	40/48	-	-	-	-184,-92	-	-	0.403
3	48/52	-	-	-	-173,-165	32,1	214	0.416
4	52/56	-	-	-	-	31,8	221	0.419
5	56/60	-	-	-	-	31,5	225	0.422
6	60/64	-	-	-	-168,-95	31,1	228	0.424
7	64/68	-	I2870	18,5	-181,-63	30,6	232	0.428
8	68/72	0.67	-	-	-166,-50	30,4	237	0.432
9	72/76	0.68	-	18,8	-	31	244	0.554
10	76/80	0.68	-	-	-178,-44	31	249	0.567
11	80/84	0.70	I4000	20,4	-164,-95	30,8	253	0.569
12	84/88	0.71	I1700	20,6	-175,-38	30,6	258	0.572
13	88/92	0.72	-	-	-150,-42	30,5	264	0.574
14	92/96	0.72	I0340	20,9	-171,-28	30,1	269	0.576
15	96/100	0.73	-	-	-	29,9	272	0.578
16	100/104	0.73	I0330	21,5	-135,-49	29,5	276	0.581
17	104/108	0.74	-	-	-	29,2	281	0.583
18	108/112	0.74	-	-	-130,-24	29,3	287	0.585
19	112/116	0.75	I1770	22	-	28,8	292	0.590
20	116/120	0.76	-	-	-132,-43	28,5	296	0.595
21	120/124	0.77	I1140	22,6	-151,-11	28,2	300	0.597
22	124/128	0.78	-	-	-	27,9	303	0.603
23	128/132	0.80	-	22,7	-130,-66	27,5	307	0.605
24	132/136	0.83	-	-	-156,-24	27	312	0.609
25	136/140	0.87	I2262	23	-	27	317	0.611
26	140/144	0.90	-	-	-115,-20	26,8	321	0.614
27	144/148	0.94	-	-	-	26,3	324	0.617
28	148/152	0.98	I2030	23,5	-106,-21	26,1	331	0.618
29	152/156	0.99	-	-	-	25,8	335	0.624

T A B L E A U " 6 "

Fraction	Intervalle de T (°C)	V(ost) 100°F	P.C.S (kcal/kg)	TS (dyn/cm) (15°C)	Pt. d. congél. (°C)	Pc. (atm.)	Tc. (°C)	Cp (kcal)
30	I56/I60	I,03	II660	23,8	-II3,-35	25,4	339	0.63
31	I60/I64	I,06	-	-	-	25,2	343	0.63
32	I64/I68	I,2	-	24	-	24,7	346	0.63
33	I68/I72	I,26	I2000	-	-92,-2I	24,3	349	0.64
34	I72/I76	I,28	-	-	-	24	354	0.64
35	I76/I80	I,30	8210	24,4	-I08,-8	23,7	357	0.64
36	I80/I84	I,38	-	-	-	23,3	363	0.64
37	I84/I88	I,46	8520	24,9	-I05,-26	22,8	367	0.65
38	I88/I92	I,48	-	-	-	22,6	370	0.65
39	I92/I96	I,52	6	-	-88,-8	22,4	375	0.65
40	I96/200	I,58	9050	25,3	-	22,2	377	0.66
41	200/204	I,67	-	-	-60,-6	2I,8	38I	0.66
42	208/212	I,72	-	-	-	2I,3	385	0.66
43	208/212	I,74	9520	25,5	-66,-5	2I	389	0.670
44	212/216	I,78	-	-	-	20,7	392	0.673
45	216/220	I,80	-	-	-	20,5	397	0.677
46	220/224	I,8I	I0360	25,9	-84,+I,8	20,2	40I	0.680
47	224/228	I,99	-	-	-	20	406	0.682
48	228/232	2,35	8460	26,I	-52,+4,5	20,I	408	0.686
49	232/236	2,46	-	-	-	I9,7	416	0.688
50	236/240	2,50	-	-	-	I9,5	419	0.69I
51	240/244	2,54	I0790	26,6	-74,+3,5	I9,I	423	0.696
52	244/248	2,64	-	-	-	I8,8	427	0.703
53	248/252	2,8I	9740	26,7	-50,+2,5	I8,5	430	0.705
54	252/256	2,96	-	-	-	I8,3	434	0.708
58	256/260	3,04	-	-	-39,+3	I8,2	438	0.712
56	260/264	3,II	-	26,9	-	I7,9	443	0.715
57	264/268	3,42	-	-	-	I7,7	446	0.717
58	268/272	3,50	I3170	27,5	-68,+0,5	I7,3	449	0.720

FIG. 8

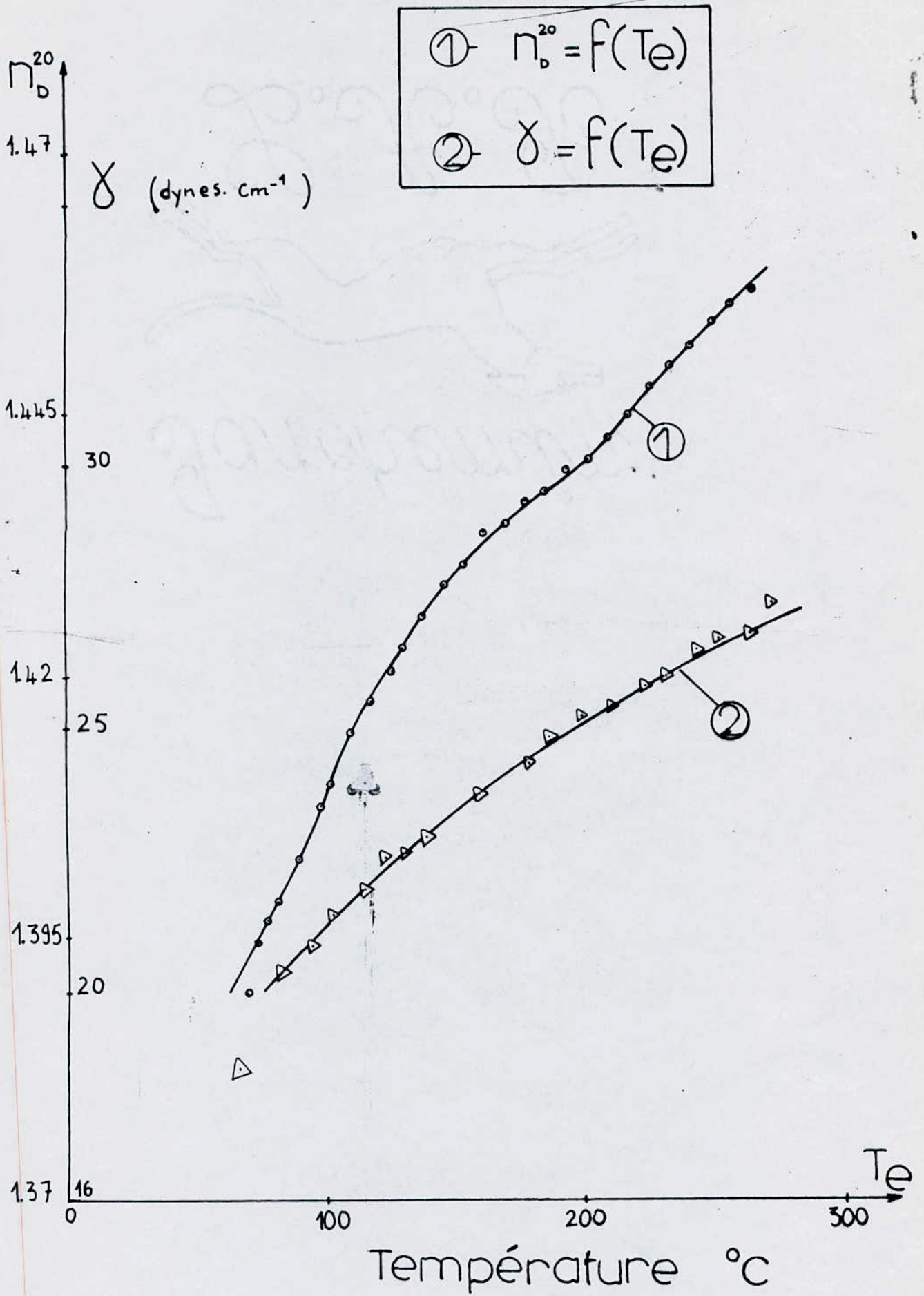
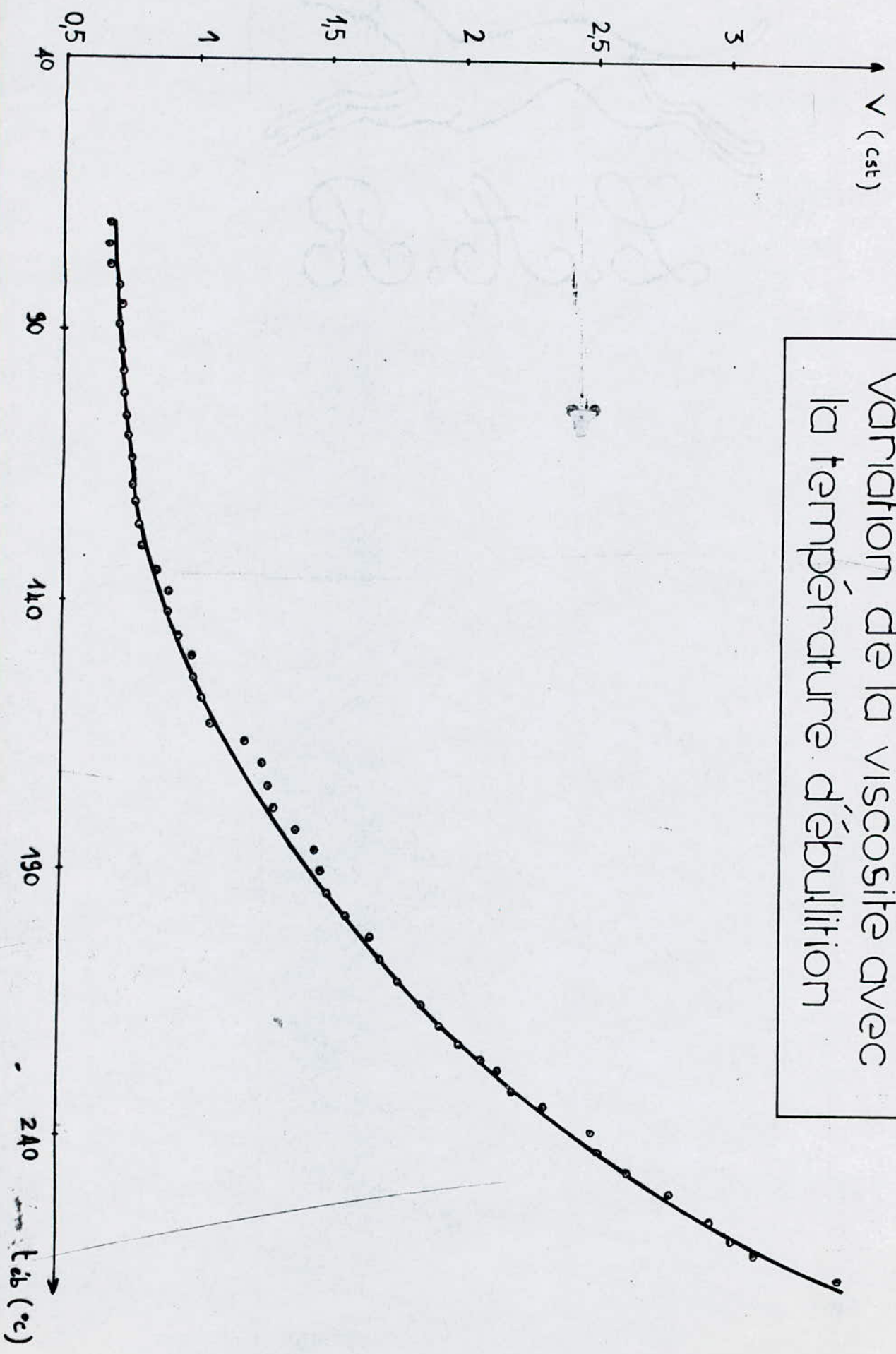


FIG. 9

Variation de la viscosité avec la température d'ébullition



VI.2- Résultats des analyses des fractions de la distillationsous vide

Nous donnons dans le tableau "7" suivant les résultats de ces analyses .

T A B L E A U " 7 "

Fraction	n_D^{20} **	d_4^{20}	PA (°C)	M *	Kuop	V_{20} (Cst)	PCS (kcal/kg)	Tc (atm)	Pc (atm)	Pt. de congel. (°C)
1	I,476	0,832	71,4	213	II,9	-	10100	453	16,8	-90
2	I,477	0,829	72,1	222	I2	-	-	461	16	-69
3	I,48	0,830	76,5	230	I2,1	-	11090	472	15,7	-52
4	I,472	0,823	80,4	248	I2,2	6,15	-	480	14,5	-33
5	I,479	0,831	82,8	255	I2,2	6,48	9850	488	13,8	-27
6	I,481	0,832	83,9	266	I2,3	7,60	-	496	13,3	-38
7	I,483	0,834	85,5	275	I2,3	9,84	12900	505	12,8	-16
8	I,481	0,836	86,5	291	I2,4	11	-	512	12,2	-5

* La masse molaire a été déterminée par abaque (abaque "I" ; page 6)

Le point de congélation correspond à la température à laquelle apparait la première goutte de liquide.

** L'indice de réfraction a été calculé par l'équation de HUANG pour les masses supérieures à 200g :

$$n = 1.4 \cdot 10^{-3} T_{ob}^{1.09} (M/d)^{-3984}$$

$$n = \frac{(I + 2 I)^{0.5}}{(I - I)}$$

VI.3- Détermination de la composition des fractions pétrolières

IV.3.1- Fractions de la distillation atm.

Nous avons appliqué deux méthodes de calcul, la méthode n.d.PA et la méthode RIAZI-DAUBERT .

Les calculs de détermination ont été réalisés par programmation .

Nous donnons en annexe le programme de calcul pour la méthode n.d.PA avec exemple de calcul .

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau "8" suivant, ainsi que les courbes des pourcentages en familles en fonction de la température d'ébullition .

IV.3.2- Fractions sous vide

Pour les fractions sous vide nous avons appliqué la méthode n.d.M

Les résultats sont donnés dans le tableau qui suit. Nous avons d'autre part appliqué la méthode n.d.PA pour ces fractions mais les résultats ne sont pas satisfaisants

Fraction	1	2	3	4	5	6	7	8
%CA	26,4	28,1	30,7	23,8	26,8	27,1	29,2	25,3
%CI	41,4	29,8	19,8	23,5	19,5	15,1	8,6	14,9
%CP	32,1	42,1	49,6	52,7	53,8	57,9	62,2	59,8

T A B L E A U "8"

Fraction	COMPOSITION DES			FRACTIONS		
	Méthode n.d.PA			Méthode Riazi-Daubert		
	°/o. CA	°/o. CN	°/o. CP	°/o. XA	°/o. XN	°/o. XP
7	7,3	24,4	68,3	-	-	-
8	12,2	17,5	70,3	6,1	7,4	86,5
9	10	25,5	64,5	3,3	26,1	70,6
10	8,8	27	64,2	2,6	31,4	66
11	8,5	29,4	62,1	2	36,7	61,3
12	7,8	32	60,3	1,1	42,7	56,2
13	8,4	32,4	59,2	1,9	42,9	55,2
14	8,3	32,3	59,4	2,5	43,6	54
15	10,3	32,1	57,6	4,6	40,7	54,7
16	9,9	30,8	59,3	5,3	40,52	54,2
17	8,5	30,5	61	4,7	43,3	52
18	9,7	30,3	60	6,6	42	51,4
19	9,9	31	59,1	6,8	43,5	49,7
20	10,2	31,2	58,6	7,2	43,4	49,4
21	11,5	31,2	57,3	8,3	41,2	50,5
22	12,5	29,1	58,4	10,3	37,1	52,6
23	12,2	29,9	56	9,8	39,1	51
24	13,5	29,6	56,9	11,2	36,7	52
25	13,9	30,5	55,6	11,4	37,7	50,9
26	16,4	28,9	56,4	12,6	34,1	53,3
27	14,8	27,2	58	13,7	32	54,3
28	12,5	31,5	56	10,8	43,2	46
29	13,6	31,3	55,1	11,1	41	46,1
30	13,8	29,9	56,3	12,6	39,0	48,3
31	14,4	28,6	57	13,7	36,3	50
32	15,3	25,3	59,4	15,3	29,5	55,2
33	15,3	25,2	59,5	15,4	29,5	55,1
34	14,4	25,5	60,1	14,8	32,0	53,2
35	14,3	24,7	60,9	15,2	31,1	53,7
36	13,5	25,3	61,2	14,4	33,6	51

T A B L E A U " 8 " (suite)

Fraction	°/°CA	°/°CN	°/°CP	°/°XA	°/°XN	°/°XP
37	13,4	24,3	62,3	14,8	32,6	52,6
38	12,5	24,4	63	14,3	34,7	51
39	12,5	25,4	62,1	14,1	36,5	49,2
140	12	24,1	63,8	14,4	35,7	49,8
41	11,9	22,7	65,4	14,7	34	51,3
42	11,8	22,6	65,6	14,7	33,9	51,4
43	10,3	26,4	63,3	12	41,7	46,3
44	13,2	21,5	65,3	16,4	30,2	53,4
45	12	21,1	66,9	16,2	32,8	51
46	11,2	21	67,9	16	34,2	49,8
47	12,1	20,1	67,8	16,8	31,4	51,8
48	12,1	19,5	68,4	16,6	29,9	53,5
49	11,9	20,9	67,2	16	32,7	51,3
50	12,2	21,8	67	15,5	35,7	48,8
51	11,1	21,8	66,1	16,3	34,4	49,4
52	11,8	20,9	67,3	16,6	33,8	49,6
53	11,8	20	68,2	16,9	32,8	50,3
54	11,3	21,4	67,3	16,1	35,9	48,0
55	10,7	22	67,3	15,6	38,3	46,1
56	9,8	23,3	66,9	14,7	42,1	43,2
57	9,8	22,7	67,5	14,6	40,7	44,7
58	10,3	20,6	69,2	15,6	37,1	47

FIG. 10

Composition des fractions:
méthode n.d.PA

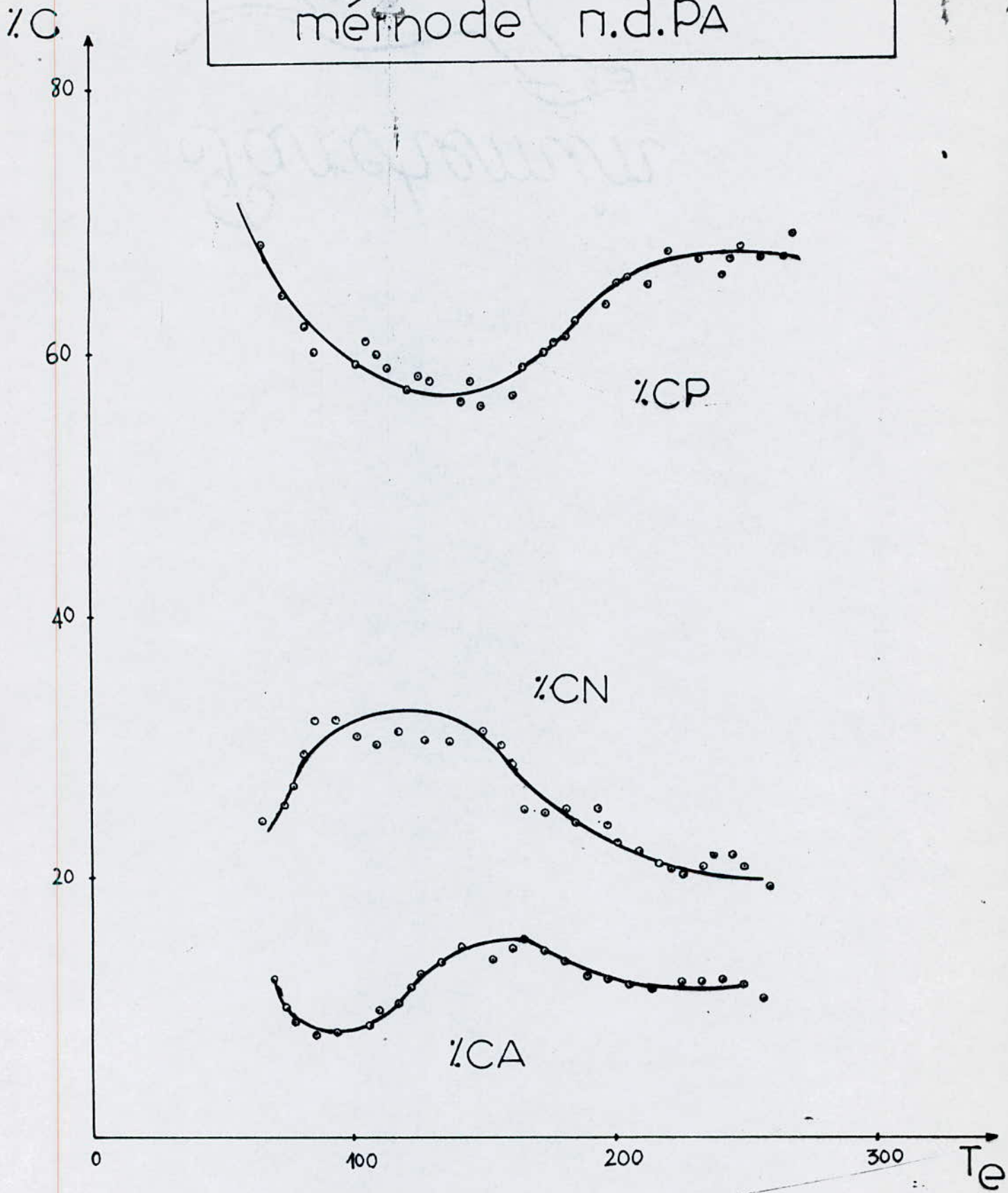
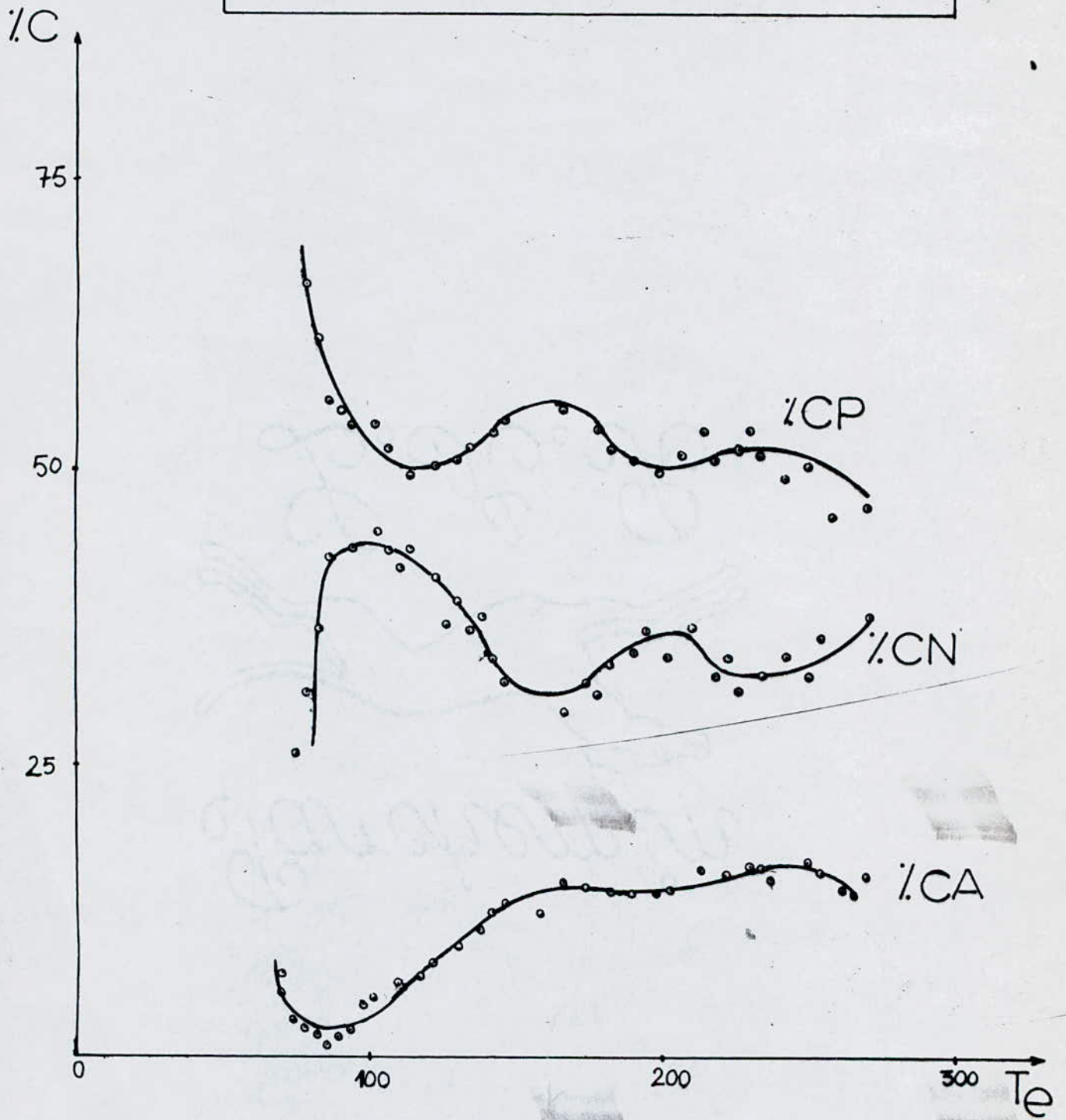


FIG. 11

Composition des fractions
méthode Riazi-Daubert



C O N C L U S I O N

Nous avons analysé les Fractions pétrolières issues de la distillation atmosphérique et sous vide en déterminant les propriétés accessibles expérimentalement, par corrélations et par abaques.

Nous remarquons globalement que les propriétés densité, indice de réfraction, la masse molaire, la viscosité, la chaleur spécifique, la température critique augmentent régulièrement avec la température d'ébullition ce qui est tout à fait normal. Le point d'aniline n'a pas d'allure déterminé, cependant les valeurs expérimentales montrent que la nature chimique des fractions pétrolières sont a tendance naphthéno-paraffiniques ce qui est confirmé par les valeurs de Kuop calculés ($Kuop=I2$). De la même manière le pouvoir calorifique supérieur ne présente pas d'allure définie et varie en fonction du pourcentage des familles d'hydrocarbures.

Pour la composition des fractions pétrolières nous constatons que l'allure des différentes compositions est la même pour les deux méthodes n.d;PA et Riazi-Laubert; Les écarts entre les deux méthodes s'accroissent au delà de la température 150 °C. (voir fig. IO et II)

V- La séparation par cristallisation fractionnée

Comme il a été mentionné en partie théorique, les fractions pétrolières offrent un domaine large de congélation, cela suggère la séparation d'une fraction en plusieurs sous fractions qui diffèrent par leurs points de congélation.

Nous avons donc tenté de faire la séparation de neuf de nos fractions choisies en réalisant un montage assez simple (voir figure "I2") . Les sous fractions issues de ce fractionnement sont conservées soigneusement pour une éventuelle analyse par chromatographie en phase gazeuse.

VI - Analyse par infrarouge

Nous avons analysé les neuf fractions (II, 16, 23, 30, 37, 46, 51, 56) par infrarouge dans le but d'estimer le pourcentage en aromatiques des fractions, pour cela nous avons supposé que la transmission (%T) est proportionnelle au pourcentage en aromatiques à la longueur d'onde de 1600 - 1610 cm^{-1}

Le pourcentage en aromatique est alors donné par la relation suivante :

$$\%CA = \frac{\%T \text{ (aromatiques)}}{\sum \%T}$$

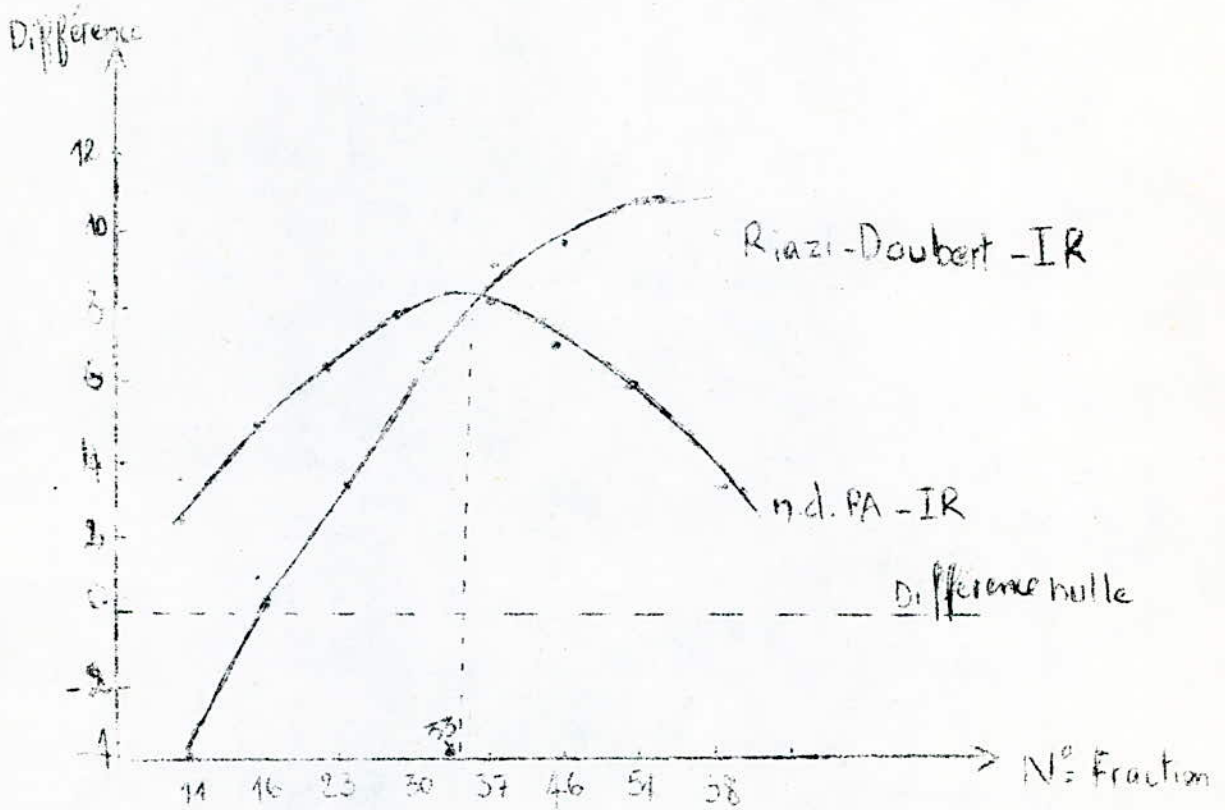
Nous avons ensuite comparé les résultats obtenus par l'infrarouge aux résultats obtenus par la méthode n.d.PA et Riazi-Daubert .

Les résultats sont donnés dans le tableau "9" .

En comparant le %CA obtenu par l'infrarouge aux deux méthodes n.d.PA et Riazi-Daubert, on constate que jusqu'à la fraction 33 (c'est-à-dire à 170°C) l'I.R. concorde bien avec Riazi-Daubert, au delà de 170°C c'est l'n.d.PA qui concorde avec l'I.R. (voir page suivante)

TABLEAU "9"

Fraction	II	I6	23	30	37	46	5I	58
%CA (IR)	6,1	4,9	5,9	5,6	5,1	6,5	5,2	6,6
%CA n.d.PA	8,5	9,9	12,2	13,8	13,4	11,2	11,1	10,3
Différence	2,4	5	6,3	7,9	8,3	6,7	5,9	3,7
%CA Riazi- Daubert	2	5,3	9,8	12,6	14,8	16	16,3	15,9
Différence	-4	0,4	3,9	7	8,9	9,5	11	9,3



V.2- Appareillage

L'appareillage réalisé, destiné à la séparation par cristallisation fractionnée est constitué des parties suivantes :

- Tube à essai
- Tube à ouverture latérale
- Thermomètre (IO , -200 °C)
- Bouchon en liège percé
- Vase Dewar

Le schéma de l'appareillage est indiqué en figure "I2"

V.3- Mode opératoire

La fraction à séparer est mise dans le tube présentant l'ouverture latérale en présence du thermomètre, ce tube est introduit dans le tube à essai entouré par le bouchon de liège , le tout est placé dans le vase Dewar contenant de l'azote liquide .

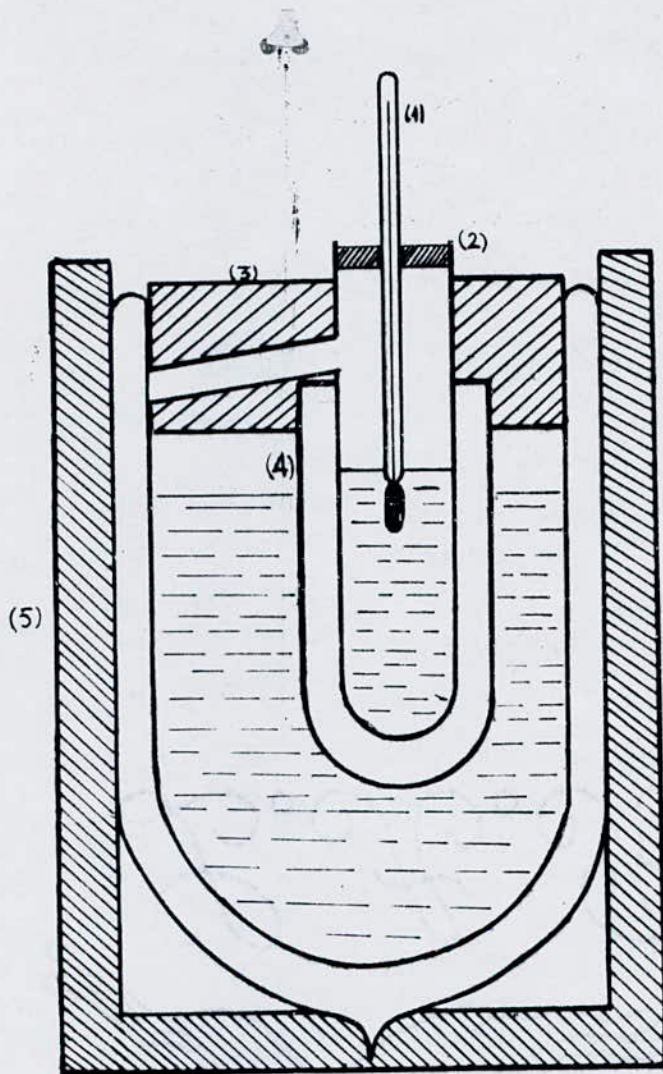
Après cristallisation complète de la fraction, le tube est retiré et laissé à température ambiante, à l'apparition de la première goutte liquide nous notons la température et il ya recette au fur et à mesure

Nous avons ainsi réalisé la séparation des neuf fractions, les sous fractions obtenues sont conservées dans des petits tubes bouchés.

V.4- Analyse par chromatographie

Nous n'avons analysé que deux fractions avec leurs sous fractions par chromatographie en phase gazeuse mais qui couvrent en principe le domaine de distillation.

Appareillage pour la séparation par cristallisation



- (1) Thermomètre
- (2) Tube à ouverture
- (3) Bouchon en liège
- (4) Tube à essai
- (5) Vase Dewar

FIG 12

- Conditions opératoires

- Chromatographe : type PYE UNICAM
- Détecteur à ionisation de flamme
- Colonne SE30, 10% phase stationnaire, support GS, 100-120 mesh
GS (Silanised acid washed diatomite "C")
- Gaz vecteur H_2 , débit : 30 ml/min
- Débit H_2 : 33 ml/min
- Débit d'air : 330 ml/min

fraction	Température colonne	Température injecteur	Température détecteur
I6	80	120	150
46	190	240	270

- Étalons injectés pour la fraction I6

Famille	tr (mn)	T_{eb} (°C)
<u>Paraffines</u>		
n-Hexane	1,68	69,0
2,4 Diméthylpentane	1,96	80,5
2,3 Diméthylpentane	2,42	87,5
3 Méthylhexane	2,48	91,8
n-Heptane	2,80	98,4
2,2,3 Triméthylpentane	3,50	109,8
2,3,3 Triméthylpentane	4,00	114,8
2 Méthylheptane	4,13	117,7
3 Ethylhexane	4,37	118,5
n-Octane	5,08	125,6
<u>Naphténiques</u>		
Cyclohexane	2,36	80,8
Méthylcyclohexane	3,30	100,9
<u>Aromatiques</u>		
Benzène	2,27	80,1
Toluène	4,02	110,6
Ethylbenzène	7,17	136,2

- Étalons injectés pour la fraction 46

Famille	tr (mn)	T _{eb} (°C)
<u>Paraffines</u>		
n-nonane	I, II	150,8
n-Décane	I, 36	174,2
n-undécane	I, 71	195,8
n-Dodécane	2, 25	216,2
n-Tétradécane	4, 23	252,5
<u>Aromatiques</u>		
Toluen	0,92	110,6
Et-Benzène	I, 07	136,2
p-Xylène	I, 08	138,3
o-Xylène	I, 14	144,4

Analyse par C.P.G fraction et sous fractions I6

tr mn	%poids f.mère	%poids s.f I -135° C	%poids s.f 2 -130° C	%poids s.f 3 -128° C	%poids s.f 4 -125° C	Composés
0,90	0,007	0,004	0,004	0,005	0,007	P n-pentane
1,08	0,162	0,135	0,130	0,126	0,168	N Et-cyclopropane
1,16	0,314	0,268	0,249	0,251	0,311	IP 2,2Diméthylbutane
1,32	0,64	0,61	0,197	0,57	1,065	IP 2Méthylpentane
1,49	1,356	1,289	1,333	1,234	1,395	N 1,trans2Dimét-cyclobut.
1,59	0,748	0,712	0,749	0,685	0,761	N 1,cis3Dimét-cyclobut.
1,69	2,756	2,613	2,55	2,567	2,721	P n-Hexane
1,97	1,973	1,884	1,877	1,87	1,941	IP 2,4 Diméthylpentane
2,35	6,772	6,586	6,477	6,595	6,542	H cyclohexane
2,45	4,212	4,265	4,14	4,207	4,147	N 1,Dimét-cyclopentane
2,78	13,01	12,866	12,642	12,897	12,643	P n-Heptane
3,29	13,30	13,189	13,07	13,125	12,777	N Me-cyclohexane
3,61	1,504	1,125	1,107	1,088	1,066	IP 3,3Diméthylhexane
3,75	-	0,35	0,343	0,346	0,356	IP 2,3,4Triméth-pentane
4,09	12,041	11,989	12,079	12,026	11,609	IP 4Méthylheptane
4,29	4,992	5,121	5,196	5,107	4,852	IP 3Me3Et-pentane
4,55	4,75	4,763	4,804	4,747	4,617	N 1,cis-trans4 tri- méthylcyclopentane
5,04	13,283	13,575	13,733	13,645	13,037	IP 2,2,5triméthylhexane
5,91	-	0,82	0,797	0,793	0,774	N 1 Me.cis2 Et-cyclopent.
6,38	6,572	5,873	5,973	5,765	5,454	N Ethylcyclohexane
7,54	7,486	7,631	7,827	7,695	7,307	IP 3 Methyloctane
7,99	1,389	1,461	1,459	1,334	1,343	A Isopropylbenzène
8,73	1,581	1,580	1,505	1,624	1,427	N 1 Me cis Et-cyclohex.
9,61	1,633	1,726	1,643	1,736	1,503	A propylbenzène
10,98	0,035	0,045	0,046	0,017	0,052	A 1 Me 2 Et-benzène
11,80	0,059	0,069	0,071	0,127	0,00	A 1,2,4 trimét-benzène

Analyse par G.P.G fraction et sous fractions 46

tr mn	% poids f.mère	% poids s.f 1 -84	% poids s.f 2 -73	% poids s.f 3 -69	% poids sf.4 -65	fam.	Composés
0.83	-	-	0.03	0.006	0.006	P.	2,2,4TriMe-hexane
0.94	0.021	0.026	0.022	0.027	0.025	N.	1,1,1,3,trans-4-TetMe cyclopentane
1.11	0.045	0.133	0.129	0.134	0.131	P.	n-Nonane
1.27	0.287	0.297	0.296	0.298	0.295	A.	1,3,5TriMe-benzène
1.36	0.996	0.996	0.992	0.997	0.995	P.	n-décane
1.56	1.127	1.127	1.123	1.124	1.138	A.	1,3 Divinylbenzène
1.71	2.425	2.378	2.403	3.379	3.347	P.	n-Undécane
1.80	0.938	0.984	0.975	-	-	A.	1,3 Diisopropylbenzène
2.01	3.529	3.542	3.537	3.514	3.532	N.	Cyclodécane
2.23	7.288	7.226	7.2	7.224	7.325	P.	n-Dodécane
2.33	5.317	5.438	5.429	5.401	5.335	A.	1,2,4TriEt-benzène
2.69	9.314	9.256	9.17	9.287	9.249	N.	Amylcyclohexane
2.77	9.601	9.675	9.101	9.564	9.455	A.	2,5DiEt-styrène
3.01	40.598	40.3	40.453	40.487	40.936	P.	n-Tridécane
3.49	13.431	13.507	13.54	13.475	13.349	N.	Phénylcyclohexane
4.11	4.904	4.699	4.737	4.721	4.752	A.	Heptylbenzène
4.77	0.048	0.046	0.047	0.048	0.047	A.	1,2,3,4TetraEt-benzène
5.69	0.023	0.023	0.024	0.024	0.022	A.	1-ETHylnaphtalène

tr: temps de rétention

f: fraction

sf: sous fraction

fam: famille d'hydrocarbure.

Comparaison des résultats de C.P.G aux méthodes n.d.PA et Ri-Daubert

Méthode	Fraction I6			/	Fraction 46		
	XP	XN	XA		XP	XN	XA
n.d.PA	59,3	30,8	9,9	/	67,9	21	11,2
Ri-Dau.	55,2	40,5	5,3	/	49,8	34,2	16
C.P.G	58	39,5	3,1	/	51,4	26,3	22,2

Conclusion :

L'utilisation de la C.P.G. nous a permis de calculer le pourcentage en famille d'hydrocarbures pour les fractions I6 et 46 ; en comparant les résultats obtenus par la C.P.G aux résultats des deux méthodes n.d.PA et Riazi-Daubert nous remarquons qu'ils sont différents mais les écarts ne sont pas importants.

Il faut noter que les résultats obtenus par C.P.G ne sont qu'approximatifs, vu le manque des étalons surtout les aromatiques et les naphthéniques.

PARTIE

CALCUL

Dans cette partie de calcul nous avons appliqué des équations interpropriétés de type $Y_i = f(M, T_{eb})$ proposées dans la référence 8 (projet fin d'étude de M. MEDJOUB) qui permettent la détermination de certaines propriétés à partir de deux paramètres, la masse moléculaire M et la température d'ébullition T_{eb} . Ces équations sont applicables pour les fractions légères.

D'autre part nous avons appliqué des corrélations proposées également dans la référence 8 permettant de déterminer la composition des fractions pétrolières.

Les résultats des calculs sont donnés dans les tableaux "10" et "11".

Equations interpropriétés de type $\gamma_i = f(M, T_e)$.

proposé dans la référence 8 :

PARAFFINÉS : équations valables dans le domaine : 35-175 °C

$$P_c = -0,0925 M - 0,04557 T_{eb} + 40,8337$$

$$T_c = 1,0940 M + 0,539 T_{eb} + 102,9808$$

$$V_c = 2,1744 M + 1,0713 T_{eb} + 108,9875$$

$$d = 7,785 E-4 M + 3,853 E-4 T_{eb} + 0,5613$$

$$n = 4,062 E-4 M + 2,001 E-4 T_{eb} + 1,3235$$

$$\Delta H_v = -0,1429 M - 0,0704 T_{eb} + 97,1884$$

$$C_g = 0,6871 M + 0,3385 T_{eb} + 95,3299$$

$$C_p = 0,195 M + 9,606 E-2 T_{eb} + 10,7945$$

$$H_c = 5,57 M + 2,744 T_{eb} + 326,3902$$

$$T_s = 5,989 E-2 M + 2,95 E-2 T_{eb} + 10,7115$$

NAPHTENES : équations valables dans le domaine : 50-185 °C

$$P_c = -0,1485 M - 0,0822 T_{eb} + 59,3355$$

$$T_c = 1,0171 M + 0,563 T_{eb} + 149,3604$$

$$V_c = 2,008 M + 1,1114 T_{eb} + 49,2886$$

$$n = 1,336 E-4 M + 0,739 E-4 T_{eb} + 1,4063$$

$$d = 1,887 E-4 M + 1,044 E-4 T_{eb} + 0,7496$$

$$\Delta H_v = -0,1994 M - 0,1104 T_{eb} + 110,7674$$

$$C_p = 0,2214 M + 0,1225 T_{eb} - 3,1195$$

$$H_c = 5,5189 M + 3,0546 T_{eb} + 228,8171$$

$$T_s = 1,7476 E-2 M + 9,667 E-3 T_{eb} + 22,1297$$

AROMATIQUES : équations valables dans le domaine : 80-185 °

$$P_c = - 0,1991 M - 0,1059 T_{eb} + 72,3759$$

$$T_c = 0,9056 M + 0,4815 T_{eb} + 179,7013$$

$$V_c = 2,1506 M + 1,1434 T_{eb} - 1,1518$$

$$d = - 1,889 E-4 M - 1,005 E-4 T_{eb} + 0,8965$$

$$n = - 9,993 E-5 M - 5,313 E-5 T_{eb} + 1,510$$

$$\Delta H_v = - 0,2154 M - 0,1145 T_{eb} + 120,1306$$

$$C_p = 0,2007 M + 0,1067 T_{eb} - 4,7023$$

$$H_c = 5,5394 M + 2,9452 T_{eb} + 112,3784$$

$$T_s = 3,208 E-3 M + 1,706 E-3 T_{eb} + 27,7928$$

ISOPARAFFINÉS : équations valables dans le domaine : 28-145 °

$$P_c = - 9,267 E-2 M - 4,538 E-2 T_{eb} + 40,4275$$

$$T_c = 1,1068 M + 0,5419 T_{eb} + 96,3889$$

$$V_c = 2,1566 M + 1,0558 T_{eb} + 117,3793$$

$$d = 8,02 E-4 M + 3,927 E-4 T_{eb} + 0,5562$$

$$n = 4,349 E-4 M + 2,129 E-4 T_{eb} + 1,3192$$

$$\Delta H_v = - 0,1175 M - 5,7504 E-2 T_{eb} + 90,485$$

$$C_p = 0,1943 M + 9,5113 E-2 T_{eb} + 11,4835$$

$$H_c = 5,5709 M + 8,059 E-2 T_{eb} + 10,8543$$

Corréllations :

1. Référence 8 : projet fin d'étude de M. MEDJDOUB
(JANVIER 86) proposé par S.E. CHITOUR.

a. $A = d^{7,3} / M^{1,26}$ $B = n^{22}$

système d'équation :

$$\begin{cases} X_P = -6244,549 A + 2,854 \cdot 10^{-4} B + 1,4647 \\ X_N = 7793,582 A - 7,072 \cdot 10^{-4} B - 0,2973 \\ X_A = -1549,033 A + 4,249 \cdot 10^{-4} B - 0,1673 \end{cases}$$

b. $A = d^{10} / T_e^{0,75}$ $B = n^{22}$

système d'équation :

$$\begin{cases} X_P = -1185,224 A + 4,46 \cdot 10^{-4} B + 1,1495 \\ X_N = 1479,233 A - 9,077 \cdot 10^{-4} B + 0,096 \\ X_A = -294,009 A + 4,617 \cdot 10^{-4} B - 0,2455 \end{cases}$$

c. $A = T_e^3 / (d \cdot n)^{17,5}$ $B = n^{23,2}$

Système d'équation :

$$\begin{cases} X_P = 7,994 \cdot 10^{-7} A + 1,755 \cdot 10^{-5} B - 0,1314 \\ X_N = -9,88 \cdot 10^{-7} A - 23,16 \cdot 10^{-5} B + 1,6489 \\ X_A = 1,887 \cdot 10^{-7} A + 21,405 \cdot 10^{-5} B - 0,5175 \end{cases}$$

TABLEA "11"

Corrélation (a) ANNEXE.	Fraction	1,2	3	4	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
	XP	54,3	62,3	55,5	59,2	61,1	55,6	35,9	33,4	28,1	23,8	23,1	22,6	20,4
XN	45,2	34,9	40,8	35,5	33,6	34,6	54,7	56,4	60,9	64,5	63,5	62,5	61,9	
XA	0,5	2,8	3,7	5,4	5,3	9,9	9,5	10,2	11	11,7	13,4	15	17,7	
Corrélation (b) ANNEXE.	XP	56,3	71,1	67,7	73,5	74,6	76	55,8	53,1	47,5	42,3	42,1	41,7	41
	XN	42,7	24,1	25,6	17,5	16,7	9	29,8	31,9	36,6	41,4	39,8	38,5	36,2
	XA	1,0	4,9	6,7	9	8,7	15	14,4	15	15,8	16,3	18,1	19,7	22,8
Corrélation (c) ANNEXE	XP		46,3	44,4	63,6	75,3	66,7	43,1	44,1	41,4	39,9	41,1	42,2	41,3
	XN		56	55,9	31,4	17,4	22,5	47,2	45,2	46,4	46,6	43,3	40,3	38,3
	XA		-2,3	-0,3	5	7,2	10,8	9,7	10,8	12,2	13,5	15,6	17,5	20,3

Conclusion:

On constate tout d'abord que les équations inter-
- propriétés $Y_i = f(M, T_{eb})$ donnent des résultats assez
proches des valeurs expérimentales. Aussi les écarts par
Riazi-Daubert sont moins que celles par n. d. PA dans les
premières fractions (11, 16, 28) c'est à dire les fractions légères.
Les écarts augmentent considérablement des fractions moins
légères, ceci est normal puisque le domaine de validité
des équations est situé entre 50 et 180°C.

En ce qui concerne, les corrélations (a), (b) et (c), les
valeurs obtenues des quinze (15) premières fractions
montrent que ces corrélations concordent approximativement
dans l'ensemble avec l'n. d. PA et Riazi-Daubert
jusqu'à la fraction N° 9 c'est à dire vers la température
56°C.

Conclusion.

Dans ce travail nous avons réalisé la distillation d'un nouveau brut Algérien en utilisant un appareillage moderne qui nous a permis d'avoir un bon aperçu pratique sur l'industrie du raffinage du pétrole.

Nous avons analysé les fractions obtenues par distillation atmosphérique et sous vide en déterminant toutes les propriétés accessibles par l'expérience, par des corrélations et par abaques.

Nous avons par la suite déterminé la composition des fractions pétrolières par des méthodes classiques : n.d.PA, n.d.M et Riazi-Daubert qui révèlent une tendance paraffino-naphténique de nos fractions.

Nous avons par la suite essayé d'améliorer la technique de séparation par cristallisation fractionnée en apportant quelques modifications à l'appareil utilisé dans le projet de fin d'étude du semestre précédent. Les sous-fractions issues de cette séparation ainsi que les fractions mères (16 et 46) ont été analysées par C.P.G.

Malgré ces modifications apportées, les résultats de cette séparation ne sont pas très satisfaisants. Les résultats obtenus par la C.P.G (% Poids) concordent avec les méthodes n.d.PA et Riazi-Daubert.

Une dernière partie a été consacrée aux applications de corrélations calculées dans un travail antérieur pour nos fractions pétrolières, l'accord est satisfaisant pour la majorité des propriétés déterminées.

ANNEXE

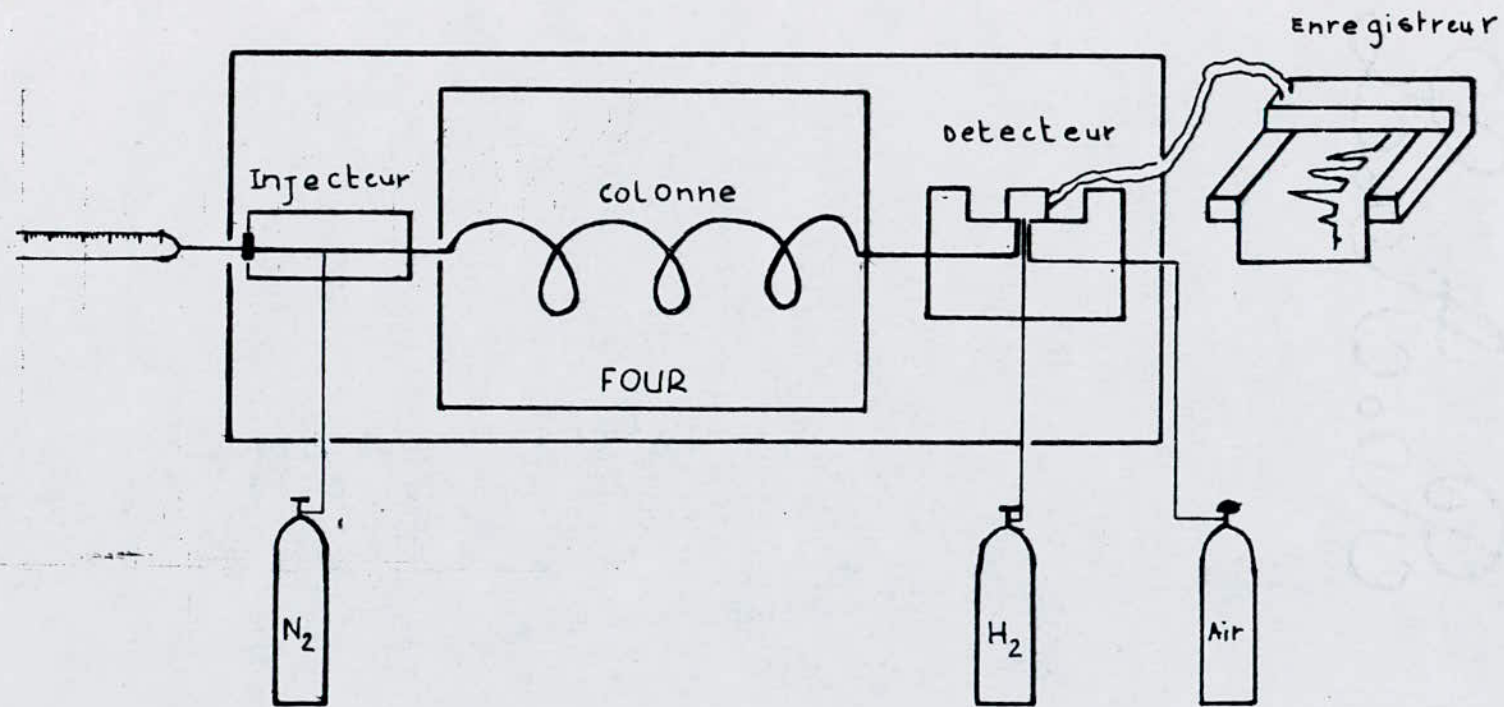
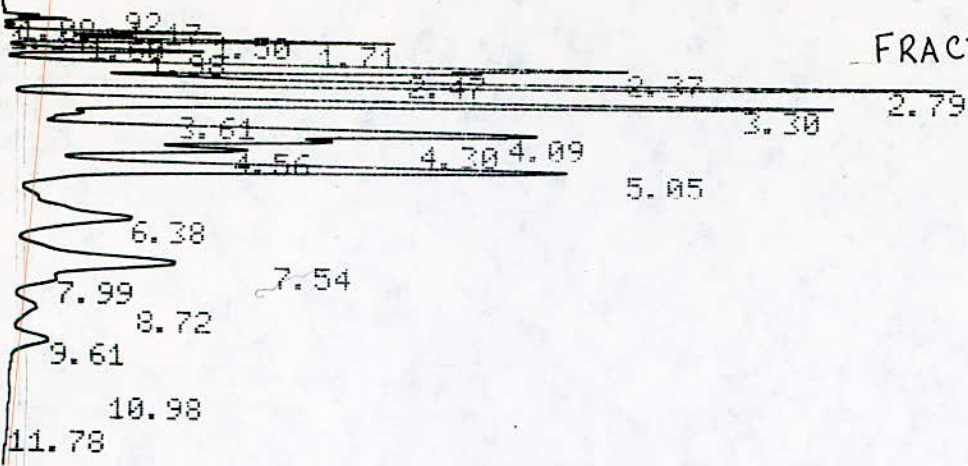


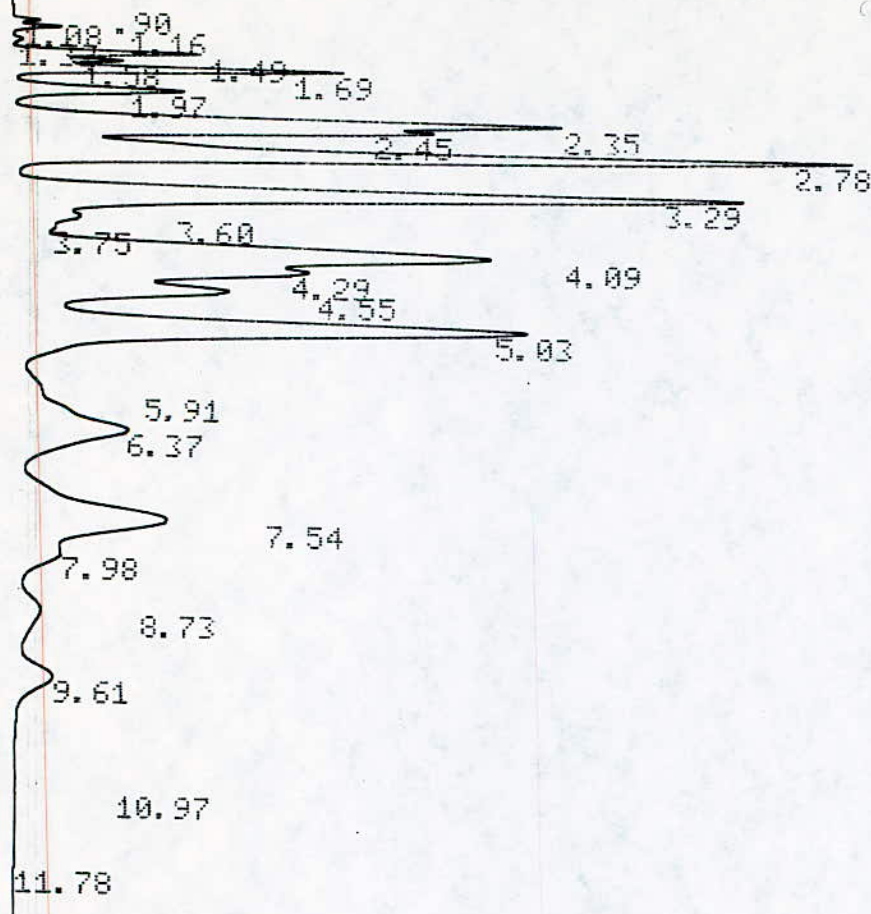
Schéma d'un chromatographe en phase vapeur



10/01/19 12:51:17 CH= "A" PS= 1.

PK#	AREA%	RT	AREA	BC
1	0.007	0.92	1577	01
2	0.162	1.09	37953	02
3	0.314	1.17	73604	02
4	0.064	1.34	14920	02
5	1.356	1.5	317651	02
6	0.748	1.6	175197	02
7	2.756	1.71	645431	02
8	1.973	1.98	462174	02
9	6.772	2.37	1585991	02
10	4.212	2.47	986499	02
11	13.01	2.79	3047054	02
12	13.3	3.3	3114760	02
13	1.504	3.61	352230	02
14	12.041	4.09	2819988	02
15	4.992	4.3	1169165	02
16	4.75	4.56	1112414	02
17	13.283	5.05	3110928	02
18	6.572	6.38	1539279	02
19	7.486	7.54	1753200	02
20	1.389	7.99	325350	02
21	1.581	8.72	370258	02
22	1.633	9.61	382523	03
23	0.035	10.98	8222	01
24	0.059	11.78	13739	01

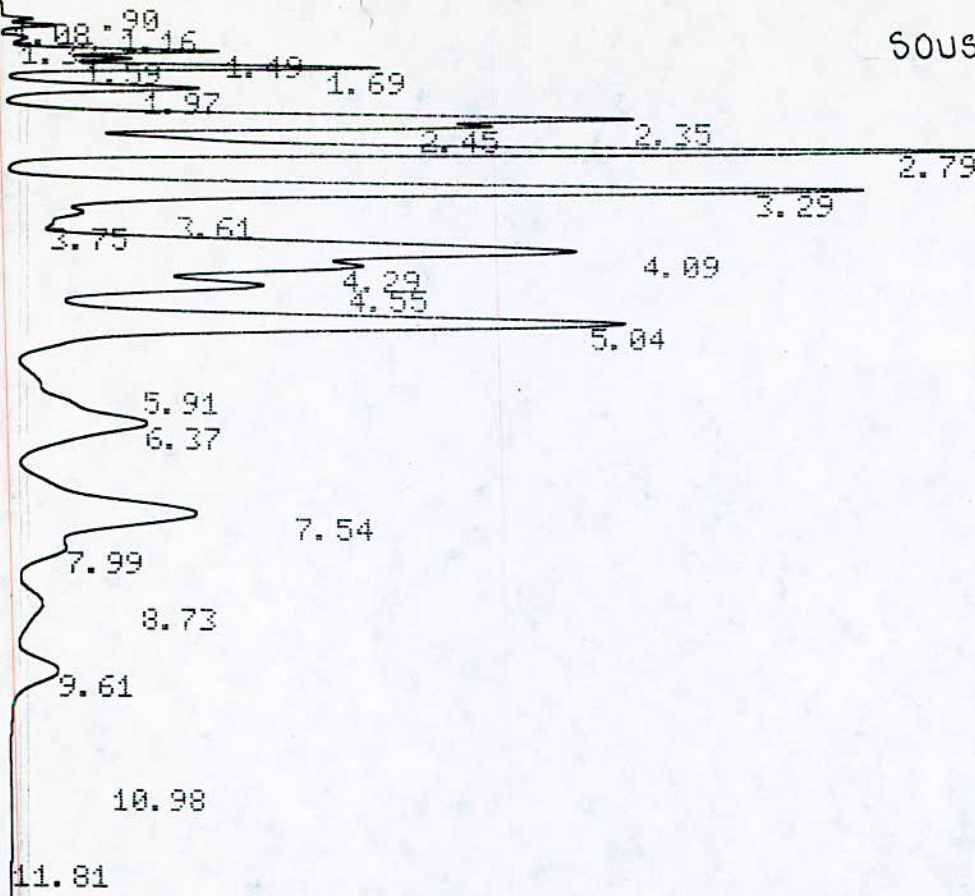
TAL 100. 23420107



10/01/19 13:22:06 CH= "A" PS= 1.

LE	1.	METHOD	0.	RUN	6	INDEX	6
PK#	AREA%	RT	AREA	BC			
1	0.004	0.9	751	01			
2	0.135	1.08	27762	02			
3	0.268	1.16	55076	02			
4	0.061	1.32	12563	02			
5	1.289	1.49	265403	02			
6	0.712	1.58	146608	02			
7	2.613	1.69	537799	02			
8	1.884	1.97	387855	02			
9	6.586	2.35	1355592	02			
10	4.265	2.45	877851	02			
11	12.866	2.78	2648411	02			
12	13.189	3.29	2714877	02			
13	1.125	3.6	231623	02			
14	0.35	3.75	72050	02			
15	11.989	4.09	2467880	02			
16	5.121	4.29	1054136	02			
17	4.763	4.55	980394	02			
18	13.575	5.03	2794224	02			
19	0.82	5.91	168829	02			
20	5.873	6.37	1208827	02			
21	7.631	7.54	1570683	02			
22	1.461	7.98	300672	02			
23	1.58	8.73	325247	02			
24	1.726	9.61	355368	03			
25	0.045	10.97	9225	01			
26	0.069	11.78	14109	01			

TAL 100. 20583815

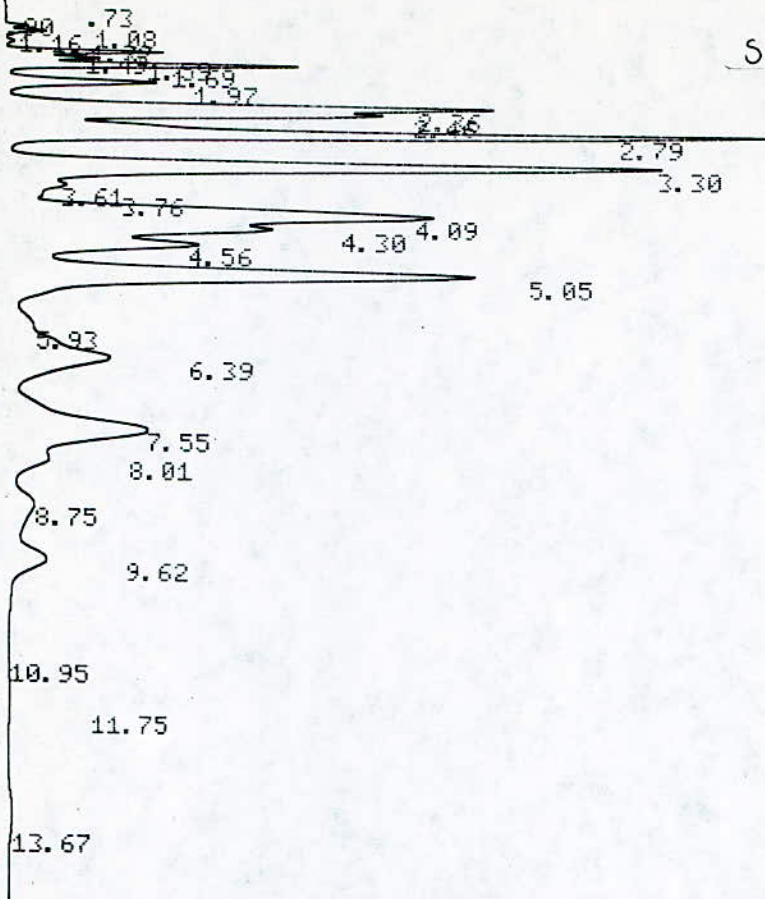


10/01/19 13:37:13 CH= "A" PS= 1.

PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC
1	0.004	0.9	945	01
2	0.13	1.08	31836	02
3	0.249	1.16	60889	02
4	0.197	1.32	48080	02
5	1.333	1.49	325423	02
6	0.749	1.59	182938	02
7	2.55	1.69	622665	02
8	1.877	1.97	458270	02
9	6.477	2.35	1581780	02
10	4.14	2.45	1011050	02
11	12.642	2.79	3087187	02
12	13.07	3.29	3191772	02
13	1.107	3.61	270255	02
14	0.343	3.75	83841	02
15	12.079	4.09	2949730	02
16	5.196	4.29	1268924	02
17	4.804	4.55	1173264	02
18	13.733	5.04	3353640	02
19	0.797	5.91	194545	02
20	5.973	6.37	1458645	02
21	7.827	7.54	1911472	02
22	1.459	7.99	356306	02
23	1.505	8.73	367554	02
24	1.643	9.61	401160	03
25	0.046	10.98	11243	01
26	0.071	11.81	17243	01

TOTAL 100. 24420657

SOUS FRACTION 16-3

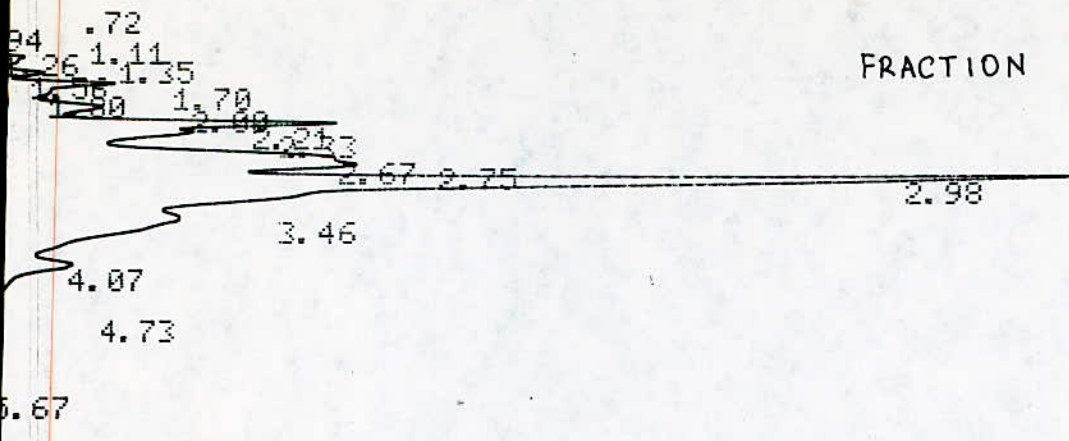


10/01/19 14:02:31 CH= "A" PS= 1.

FILE 1.	METHOD 0.	RUN 10	INDEX 10
PEAK#	AREA%	RT	AREA BC
1	0.003	0.73	669 01
2	0.005	0.9	1092 01
3	0.126	1.08	28486 02
4	0.251	1.16	56764 02
5	0.057	1.32	12866 02
6	1.234	1.49	279343 02
7	0.685	1.59	155033 02
8	2.567	1.69	581257 02
9	1.87	1.97	423305 02
10	6.595	2.36	1493210 02
11	4.207	2.46	952503 02
12	12.897	2.79	2919946 02
13	13.125	3.3	2971514 02
14	1.088	3.61	246368 02
15	0.346	3.76	78371 02
16	12.026	4.09	2722735 02
17	5.107	4.3	1156180 02
18	4.747	4.56	1074769 02
19	13.645	5.05	3089302 02
20	0.793	5.93	179500 02
21	5.765	6.39	1305237 02
22	7.695	7.55	1742079 02
23	1.334	8.01	302134 02
24	1.624	8.75	367627 02
25	1.736	9.62	393052 03
26	0.017	10.95	3951 02
27	0.127	11.75	28778 03
28	0.328	13.67	74297 01
TOTAL	100.		22640368

045

FRACTION MERE 46

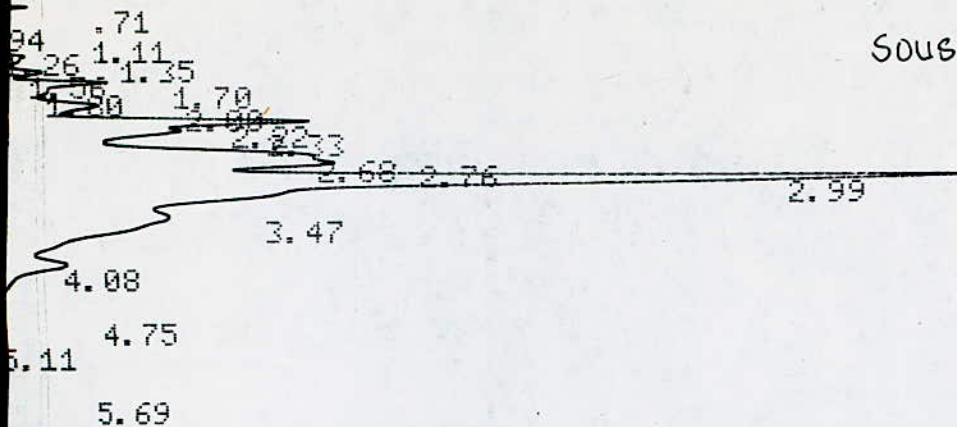


11/01/87 14:13:06

CH= "A" PS= 1.

PK#	AREA%	RT	AREA	BC
1	0.024	0.72	1441	02
2	0.021	0.94	1274	02
3	0.128	1.11	7658	02
4	0.287	1.26	17090	02
5	0.996	1.35	59358	02
6	1.127	1.56	67173	02
7	2.425	1.7	144517	02
8	0.938	1.8	55910	02
9	3.529	2.	210351	02
10	7.288	2.21	434406	02
11	5.317	2.33	316896	02
12	9.314	2.67	555153	02
13	9.601	2.75	572232	02
14	40.598	2.98	2419711	02
15	13.431	3.46	800523	02
16	4.904	4.07	292278	08
17	0.048	4.73	2874	05
18	0.023	5.67	1386	05
TOTAL	100.		5960231	

071

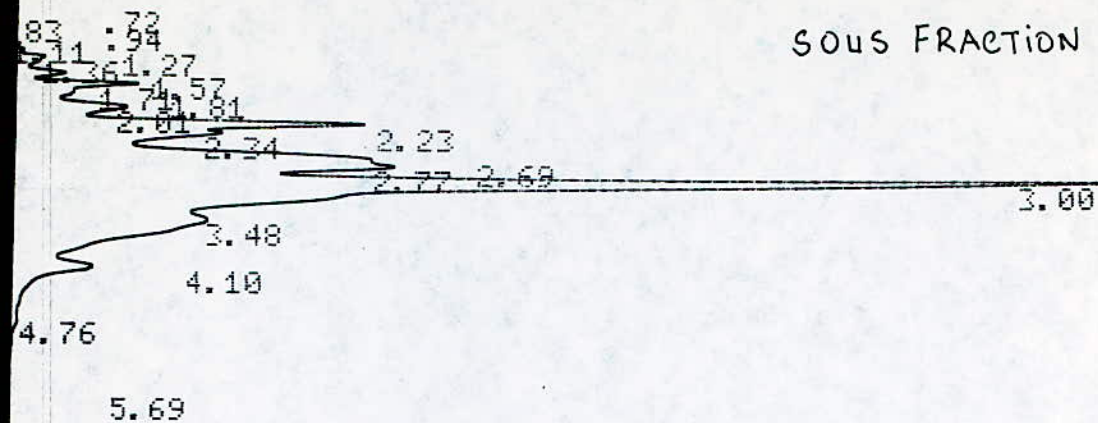


11/01/87 14:23:52

CH= "A" PS= 1.

LE 1.	METHOD 0.	RUN 3	INDEX 3
AK#	AREA%	RT	AREA BC
1	0.346	0.71	19108 02
2	0.026	0.94	1429 02
3	0.133	1.11	7313 02
4	0.297	1.26	16385 02
5	0.996	1.35	54960 02
6	1.127	1.56	62188 02
7	2.378	1.7	131197 02
8	0.984	1.8	54272 02
9	3.542	2.	195387 02
10	7.226	2.22	398596 02
11	5.438	2.33	299988 02
12	9.256	2.68	510593 02
13	9.675	2.76	533717 02
14	40.3	2.99	2223091 02
15	13.507	3.47	745109 02
16	4.699	4.08	259196 08
17	0.046	4.75	2510 05
18	0.001	5.11	40 05
19	0.023	5.69	1259 01
TOTAL	100.		5516338

SOUS FRACTION 46-2



11/01/87 14:46:34

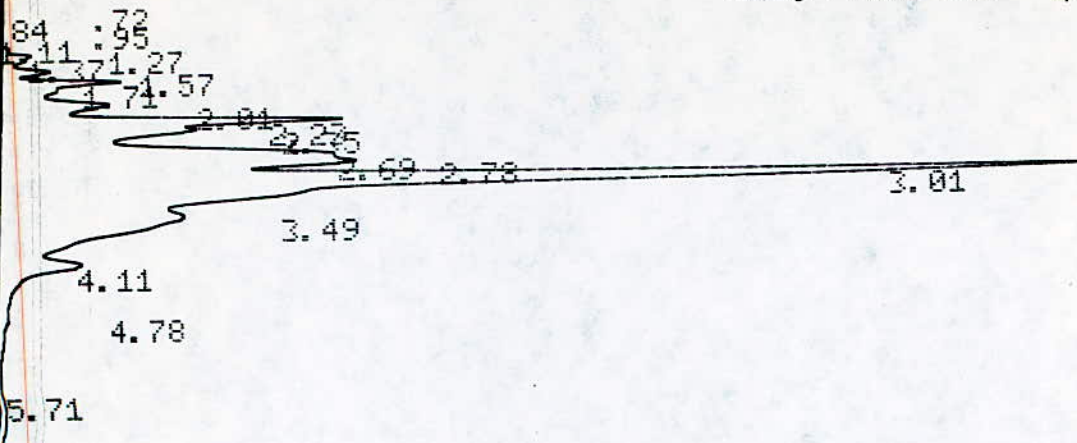
CH= "R" PS= 1.

LE 1. METHOD 0. RUN 5 INDEX 5

PK#	AREA%	RT	AREA	BC
1	0.019	0.72	1173	02
2	0.003	0.83	158	02
3	0.022	0.94	1359	02
4	0.129	1.11	8001	02
5	0.296	1.27	18391	02
6	0.992	1.36	61692	02
7	1.123	1.57	69867	02
8	2.403	1.71	149435	02
9	0.975	1.81	60648	02
10	3.537	2.01	219984	02
11	7.2	2.23	447754	02
12	5.429	2.34	337620	02
13	9.17	2.69	570291	02
14	9.901	2.77	615717	02
15	40.453	3.	2515719	02
16	13.54	3.48	842066	02
17	4.737	4.1	294620	08
18	0.047	4.76	2907	05
19	0.024	5.69	1496	01

TOTAL 100. 6218898

073



11/01/87 15:08:17 CH= "A" PS= 1.

FILE 1. METHOD 0. RUN 7 INDEX 7

PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC
1	0.059	0.72	3506	02
2	0.006	0.84	370	02
3	0.025	0.95	1449	02
4	0.131	1.11	7740	02
5	0.295	1.27	17368	02
6	0.995	1.37	58615	02
7	1.138	1.57	67061	02
8	3.347	1.71	197239	02
9	3.532	2.01	208167	02
10	7.325	2.23	431653	02
11	5.335	2.35	314411	02
12	9.249	2.69	545044	02
13	9.455	2.78	557215	02
14	40.936	3.01	2412379	02
15	13.349	3.49	786683	02
16	4.752	4.11	280053	08
17	0.047	4.78	2774	05
18	0.022	5.71	1322	01

TOTAL 100. 5893049

```

10 INPUT "DONNER LA DIMENSION DE LA MATRICE X",N,M
20 DIM X(N,M),C(N,M)
30 FOR I=1 TO N
40 FOR J=1 TO M
50 INPUT "ENTRER LES ELEMENT DE LA MATRICE X",X(I,J)
60 NEXT J
70 NEXT I
80 FOR I=1 TO N
90 C(I,1)=1039.4*X(I,1)-470.4*X(I,2)-.315*X(I,3)-1094.3
100 C(I,2)=-1573.3*X(I,1)+840.15*X(I,2)-.4619*X(I,3)+1662.2
110 C(I,3)=100-C(I,1)-C(I,2)
120 NEXT I
125 CLS
130 PRINT:PRINT
140 FOR T=1 TO 73:PRINT "X";:NEXT T
150 PRINT "          IMPRESSION DES RESULTATS"
160 FOR Z=1 TO 73:PRINT "Y";:NEXT Z
170 PRINT TAB(0);"X"  FRACTION  "X";"      %CA      ","X"  %CN      ","X"  %CP      ","
      *      %CP      *"
180 FOR R=1 TO 73:PRINT "X";:NEXT R
190 FOR I=1 TO N
200 C(I,1)=INT(C(I,1)*100+.5)/100
210 C(I,2)=INT(C(I,2)*100+.5)/100
220 C(I,3)=INT(C(I,3)*100+.5)/100
230 PRINT TAB(0);"X"      ",I;TAB(20);"X      ",C(I,1);TAB(38);"X      ",C(I,2);
TAB(57);"X      ",C(I,3);TAB(73);"Y"
240 FOR Y=1 TO 73:PRINT "X";:NEXT Y
250 NEXT I
260 END

```

```

*****
*  FRACTION  *      %CA      *      %CN      *      %CP      *
*****
*    7      *    7.32    *    24.42    *    68.26    *
*****
*    8      *    12.19   *    17.49   *    70.31    *
*****
*    9      *    10      *    25.54   *    64.46    *
*****
*   10      *    8.84    *    27      *    64.16001 *
*****
*   11      *    4.3     *    35.7    *    59.99    *
*****
*   12      *    7.8     *    32.05   *    60.15    *
*****
*   13      *    8.390001 *    32.38   *    59.23    *
*****
*   14      *    8.350001 *    32.25   *    59.4     *
*****
*   15      *    10.32   *    32.1    *    57.58    *
*****
*   16      *    9.91    *    30.83   *    59.26    *
*****
*   17      *    8.44    *    30.52   *    61.03    *
*****
*   18      *    9.72    *    30.25   *    60.03    *
*****
*   19      *    9.859999 *    31      *    59.15    *
*****
*   20      *    10.21   *    31.17   *    58.63    *
*****
*   21      *    11.53   *    31.22   *    57.25    *
*****
*   22      *    12.52   *    29.07   *    58.4     *
*****
*   23      *    12.16   *    29.89   *    57.95    *
*****
*   24      *    13.5    *    29.64   *    56.87    *
*****
*   25      *    13.9    *    30.47   *    55.63    *
*****

```

NOTATION ET ABREVIATIONS.

- C_p : Chaleur spécifique en Cal/deg. g
- % C_A : Pourcentage en Carbone aromatique
- % C_N : Pourcentage en Carbone Naphténique.
- % C_P : Pourcentage en Carbone Paraffinique.
- d_4^{20} : Densité mesurée à 20°C / à l'eau à 4°C
- I : Facteur de caractérisation.
- K_{uoP} : Facteur de caractérisation.
- M : Masse molaire en g.
- n_D^{20} : Indice de réfraction
- P.C.S : Pouvoir calorifique supérieur. en Kcal/Kg.
- PA : Point d'aniline
- P_c : pression critique (atm.)
- $TS(\gamma)$: Tension superficielle en $\text{dyn}\cdot\text{cm}^{-1}$
- T_c : Température Critique en $^\circ\text{C}$
- V_{100F} : Viscosité cinématique mesuré à 100°F .
- C.P.G : chromatographie en phase gazeuse.

- BIBLIOGRAPHIE -

- I - P. WUTHIER .Le pétrole, raffinage et Genie chimique.
Edition. Technip. Paris 1971
 - 2 - S. E. CHITOUR
Corrélations sur le pétrole brut et les fractions
pétrolières. O.P.U 1983
 - 3 - V. PROSKOURIAKOV et A. DRABKINE
La chimie du pétrole et du gaz. Ed. Mir. 1983
 - 4 - W. J. POPIEL
Propriétés physique de la matière. 3^{ème} Ed. (1981)
 - 5 - D. DECRODGE . E. de HOFFMANN ET F. C THYRION
Chimie organique bases fondamentales et applications
industrielles. Ed. Ciaco 1984
 - 6 - Projet de fin d'étude de H. MOHRANI (Juin 1986)
Proposé par S. E. CHITOUR
 - 7 - Projet de fin d'étude de Y. BERRAH (Juin 1985)
Proposé par S. E. CHITOUR
 - 8 - Projet de fin d'étude de M. MEDJDOUB (Janvier 1986)
proposé par S. E. CHITOUR
 - 9 - Projet de fin d'étude de B. ZOUGALI (Année 80-81)
Proposé par S. E. CHITOUR
 - 10 - P. WUTHIER
La distillation . Edition Technip
 - 11 - ROBERT H. PERRY et CECIL H. CHILTON
Chemical engineer's handbook.
Fifth edition Mc Graw-hill. 1973
 - 12 - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (A.S.T.M)
Physical constants of hydrocarbons C₁ to C₁₀
Ed. Philadelphia 1971
-

