

وزارة التعليم العالي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

* DETERMINATION DES PROPRIETES *

* * *

* PHYSIQUES PAR NOMOGRAPHIE DES *

* * *

* FRACTIONS LOURDES DU PETROLE *

* * *

Proposé par :

Pr. S.E. CHITOUR

Etudié par :

K. DALI

Dirigé par :

Pr. S.E. CHITOUR

Mme. ABBAS. TURKI

PROMOTION : Juin 90

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

* DETERMINATION DES PROPRIETES *

* PHYSIQUES PAR NOMOGRAPHIE DES *

* FRACTIONS LOURDES DU PETROLE *

Proposé par :

Pr. S.E. CHITOUR

Etudié par :

K. DALI

Dirigé par :

Pr. S.E. CHITOUR

Mme. ABBAS. TURKI

PROMOTION : Juin 90

Ministere Deleque aux Universites
Ecole Nationale Polytechnique
Departement : Genie chimique
Promoteur : Mr.Pr.S.E.CHITOUR
Eleve ingenieur: Mr DALI KAMEL

الوزارة المنتدبة للجامعات
المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
الدايرة: الهندسة الكيميائية
الموجه: الاستاذ سيكتور
الكيمي المصنف كمال دالي

T I T R E : Determination des proprietes physiques par
nomographie des fractions lourdes du petrole

الملخص:

يتمثلنا عملنا في ما صممة للحصول على الخواص الفيزيائية
والكيميائية بطريقة بيانية للبتروكول ولحمداً
رسمنا بطريقة النمودغرافية (في عبارة عن عدة
سلا ليم تعتمد عن عن نقاط معينة) لمجموعة
ابراغيناتا، النفثيناتا، الاروماتيك والولييفينات
و طبقنا الطريقة على الصواك النقية، وخليج من الموان
النقية وأخير البتروكول.

Abstract :

We intend to make a graphic approach of the physico-chemical properties of some heavy petroleum fractions. We begin by making some nomograms for four different families (paraffines, naphtenes, olefines, aromatiques) and we have checked their accuracy for the pure compounds, mixtures of pures compounds and heavy petroleum fractions.

Resume :

Notre travail consiste a faire une approche graphique des proprietes physico-chimiques des fractions petrolieres lourdes. Pour ce faire nous avons construit des nomogrammes (systemes d'echelles a pivot) pour les quatres differentes familles (paraffines, naphtenes, olefines et aromatiques) et nous avons teste leurs validites pour des corps purs, melanges de corps purs et enfin pour des fractions petrolieres lourdes dont la temperature d'ebullition est comprise entre 170 et 360 C

" Ce travail s'inscrit dans le cadre d'un projet de valorisation
des énergies fossiles dirigé par le Pr S.E.CHITOUR. "

R E M E R C I E M E N T S

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements au professeur S.E.CHITOUR, directeur de recherche, qui a proposé et suivi de près ce travail dans le cadre d'un projet de recherche de valorisation des énergies fossiles.

J'adresse également mes sincères remerciements à madame F.ABBAS-TURKI pour l'aide précieuse et son suivi constant pendant la réalisation de ce projet.

J'adresse aussi mes sincères remerciements à madame R.DERRICHE pour l'amabilité avec laquelle, elle a bien voulu assurer la présidence du jury.

Que madame O.KITOUS trouve ici l'expression de ma gratitude, et reçoive mes remerciements pour avoir voulu juger ce travail.

Je tiens à remercier également tous ceux et celles qui ont contribué à ma formation. Que ceux qui m'ont aidé de près ou de loin, trouvent ici l'expression de mes profonds remerciements.

S O M M A I R E

INTRODUCTION GÉNÉRALE

PARTIE THÉORIQUE

I Rappels sur la nomographie

I.1 Introduction

I.2 Méthode analytique de construction d'une échelle à pivot

I.3 Aabaque à système à pivot

II Etude des propriétés physiques des corps purs, de mélange de corps purs et des fractions pétrolières

II.1 Température d'ébullition

II.2 Densité

II.3 Viscosité

II.4 Masse moléculaire

II.5 Indice de réfraction

II.6 Réfraction molaire

II.7 Tension superficielle

II.8 Etude des propriétés critiques (température, pression, volume)

II.9 propriétés thermiques

Chaleur spécifique

Chaleur latente de vaporisation

II.10 Point d'aniline

III Méthodes d'identification et de détermination de la composition des fractions pétrolières

III.1 Techniques d'analyse des fractions pétrolières

III.1.1 Analyse par chromatographie

III.1.2 Analyse par spectrométrie de masse

III.2 Détermination de la composition des fractions pétrolières

III.3 Détermination des paramètres utilisés pour la détermination de la composition des fractions pétrolières

III.3.1 Facteur de caractérisation Kuop

III.3.2 Indice de corrélation CI

III.3.3 Viscosité gravity constant VGC

PARTIE EXPERIMENTALE

IV.1 Introduction

IV.2 Détermination des caractéristiques du gas oil

IV.3 Distillation ASTM du gas oil

IV.4 Distillation sous vide d'un résidu atmosphérique

IV.5 Résultats de l'analyse chromatographique des fractions issues de la distillation sous vide du résidu atmosphérique

IV.6 Résultats obtenues par GC/MS

Gas oil

Fraction 1 du gas oil

IV.7 Détermination de la composition du gas oil et de la fraction 1

PARTIE CALCUL ET APPLICATION

-Calcul des propriétés physico-chimiques des corps purs étudiés

V Construction des nomogrammes

V.1 Nomogramme pour les fonctions de type $\beta = f(\alpha)$

V.1 Nomogrammes pour les systèmes d'équation

VI Application des nomogrammes

VI.1 Application aux corps purs

VI.2 Application aux mélanges de corps purs

VI.3 Application aux fractions pétrolières

CONCLUSION GÉNÉRALE

NOTATIONS ET ABBREVIATIONS

A.S.T.M	:	American Society for Testing Matériels
Atm	:	Atmosphere
C, K, F, R	:	Degré celsius, Kelvin, Fahrenheit, Rankine.
Cm	:	centimetre
Cg	:	Point de congélation à 1 atm
Cal	:	Calorie
Cp	:	Chaleur spécifique
C.P.G	:	Chromatographie en phase gazeuse
d	:	Densité
GC/MS	:	Couplage chromatographie phase gazeuse, spectrométrie de masse
g	:	Gramme
Hc	:	Chaleur de combustion
Hv	:	Chaleur de vaporisation à la T_{eb} et 1 atm
I	:	Indice de corrélation
ml	:	Millilitre
MM	:	Masse molaire
n	:	Indice de réfraction
n.d.m	:	Indice de réfraction - Densité - Masse molaire
n.d.PA	:	Indice de réfraction - Densité - Point d'aniline
NOM	:	Nomogramme
PA	:	Point d'aniline
Pc, Tc, Vc	:	Propriétés critiques (Pression, Température, Volume)
RM	:	Réfraction molaire
Ri	:	Réfractivité intercept
SpGR	:	Spécific gravity
Teb	:	Température d'ébullition
Tv	:	Tension de vapeur
Ts	:	Tension superficielle
VA	:	Viscosité absolue
VM	:	Volume molaire
Z	:	Conductivité
^	:	Puissance
*	:	produit

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

Il n'est pas nécessaire d'insister sur l'importance de la connaissance des propriétés thermodynamiques du pétrole brut et des fractions pétrolières, qui sont des mélanges très complexes contenant quelques centaines de constituants répartis en quelques familles. Le pétrochimiste ou le raffineur doit connaître, avec davantage de précision et de détails qu'autrefois, la qualité de chaque mélange pétrolier.

Il lui faut ainsi pouvoir disposer à tout moment, dans des délais relativement courts des principales caractéristiques du pétrole brut ou de ces fractions pétrolières dont il doit effectuer le traitement.

Pour répondre à ce besoin, nous avons été conduits à mettre au point une méthode graphique permettant la détermination d'une vingtaine de propriétés avec un écart d'erreur insignifiant en un temps court.

Nous avons mis sous forme d'abaques des équations reliant les différentes propriétés entre elles. Le système d'équations est de la forme :

$$F_1(\alpha_1) = F_2(\alpha_2) = F_3(\alpha_3) = \dots = F_n(\alpha_n).$$

Ces fonctions doivent être monotones dans l'intervalle considéré.

Dans notre étude, nous avons pris un intervalle de température allant de 170 à 354°C correspondant aux coupes lourdes du pétrole.

PARTIE
THEORIQUE

I. RAPPELS SUR LA NOMOGRAPHIE

I.1 INTRODUCTION

La nomographie est un procédé graphique qui consiste à représenter des relations algébriques comportant plusieurs variables sous la forme de graphiques appelés nomogrammes.

La nomographie du grec (nomo=loi, graphein=écrire) cela signifie représentation graphique d'une loi.

Ce terme de nomographie a été adopté par le congrès international des mathématiques qui s'est tenu à Paris en 1890.

I.2 METHODE ANALYTIQUE DE CONSTRUCTION D'UNE ECHELLE A PIVOT

Soit la relation entre deux variables α et β

$$\beta = f(\alpha) \quad (1.1)$$

et soient (α_1, β_1) et (α_f, β_f) les valeurs initiales et finales respectivement de α et β .

Le but est de tracer une échelle à pivot qui nous permettra de déduire la valeur de α à partir de la valeur de β ou vis versa.

I.2.2 CONSTRUCTION DES ECHELLES A PIVOT

La condition nécessaire et suffisante pour pouvoir construire ces échelles à pivot est que la fonction $\beta = f(\alpha)$ soit une fonction monotone dans l'intervalle $[\alpha_1, \alpha_f]$.

Prenons une fonction arbitraire ϕ et cherchons l'image des deux membres de l'équation (1.1).

$$\phi(\beta) = \phi[f(\alpha)] \quad (1.2)$$

Introduisons maintenant les paramètres de transformation m et a .

$$a + m\phi(\beta) = a + m\phi[f(\alpha)] \quad (1.3)$$

m : paramètre définissant la dimension de l'échelle.

a : paramètre définissant la disposition de l'échelle par rapport à l'origine.

Soient deux repères xoy et $xo'z$ et soit h_1 et h_2 les abscisses des supports des échelles

Échelle β	$\alpha = h_1$	$y = a + m\phi(\beta)$	xoy
Échelle α	$\alpha = h_2$	$z = a + m\phi(f(\alpha))$	$xo'z$

On aura

$$y(\beta_1) = z(\alpha_1)$$
$$y(\beta_f) = z(\alpha_f)$$

I.2.3 DETERMINATION DU PARAMETRE M

En notant par L la longueur admissible de l'échelle à pivot, la valeur de m correspondant à L est obtenue par la relation suivante:

$$L = y(\beta_f) - y(\beta_i) = [a + m\phi(\beta_f)] - [a + m\phi(\beta_i)] \quad (1.4)$$

d'où on aura

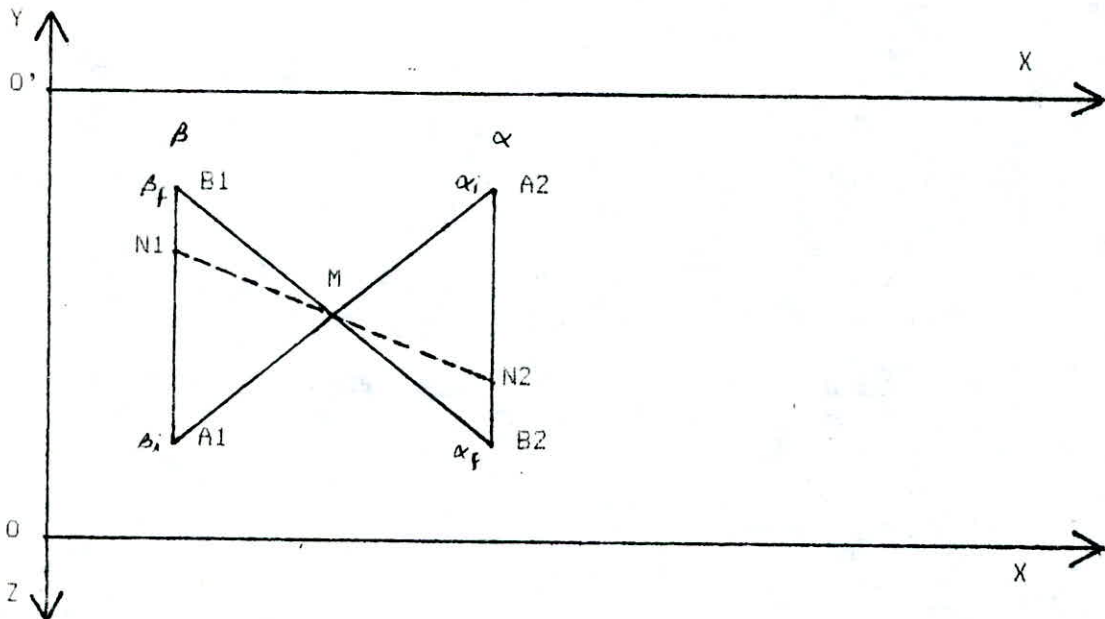
$$L = [\phi(\beta_f) - \phi(\beta_i)]m \quad (1.5)$$

et ainsi

$$m = L / [\phi(\beta_f) - \phi(\beta_i)] \quad (1.6)$$

1.2.4 TRACÉ DES ÉCHELLES À PIVOI

Soient (A_1, A_2) les points qui correspondent respectivement à (β_i, α_i) et soient (B_1, B_2) les points qui correspondent respectivement à (β_f, α_f) . Le point d'intersection des segments $[A_1A_2]$ et $[B_1B_2]$ correspond au point pivot M.



1.2.5 UTILISATION ET APPLICATIONS

Soit le point N_1 sur l'échelle β , le point N_2 sur l'échelle qui correspond à N_1 est donné par l'intersection de la droite (N_1M) avec le segment $[A_2B_2]$.

Ce type d'abaque est appliqué aux fonctions monotones de type $\beta = f(\alpha)$.

1.3 ABAQUE À SYSTÈME À PIVOI

1.3.1 INTRODUCTION

Généralisons la méthode des échelles à pivot au cas d'un système d'équation de la forme :

$$f_1(\alpha_1) = f_2(\alpha_2) = f_3(\alpha_3) = \dots = f_n(\alpha_n) \quad (1.6)$$

Soient $(\alpha_{i1}, \alpha_{i2}, \alpha_{i3}, \dots, \alpha_{in})$ les valeurs initiales des variables

$(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots, \alpha_n)$ respectivement.
 Soient $(\alpha_{f1}, \alpha_{f2}, \alpha_{f3}, \dots, \alpha_{fn})$ les valeurs finales des variables
 $(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots)$ respectivement.
 n : nombre de fonction ($n \geq 2$)
 Par analogie avec l'échelle à pivot on peut écrire les équations des
 éléments de l'abaque d'un système d'échelle à pivot.

I.3.2 CONSTRUCTION DES ECHELLES

Soient deux repères xoy et $xo'z$ et $h_1, h_2, h_3, \dots, h_n$ les abscisses des supports des échelles $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots, \alpha_n$.

Deux cas peuvent se présenter.

Cas où n est pair

Echelle α_1	$\alpha = h_1$	$y = a + m\phi[f(\alpha_1)]$
Echelle α_2	$\alpha = h_2$	$z = a + m\phi[f(\alpha_2)]$
Echelle α_3	$\alpha = h_3$	$y = a + m\phi[f(\alpha_3)]$
.	.	.
.	.	.
.	.	.
Echelle α_n	$\alpha = h_n$	$z = a + m\phi[f(\alpha_n)]$

On aura

$$y(\alpha_{11}) = z(\alpha_{12}) = y(\alpha_{13}) = \dots = z(\alpha_{1n})$$

$$y(\alpha_{f1}) = z(\alpha_{f2}) = y(\alpha_{f3}) = \dots = z(\alpha_{fn})$$

Si L est la longueur admissible de l'échelle alors la relation qui nous donnera la valeur du paramètre m sera la suivante:

$$m = L / [(f(\alpha_{1n})) - (f(\alpha_{11}))] \quad (1.7)$$

Cas où n est impair

Echelle α_1	$\alpha = h_1$	$y = a + m\phi[f(\alpha_1)]$
Echelle α_2	$\alpha = h_2$	$z = a + m\phi[f(\alpha_2)]$
Echelle α_3	$\alpha = h_3$	$y = a + m\phi[f(\alpha_3)]$
.	.	.
.	.	.
.	.	.
Echelle α_n	$\alpha = h_n$	$y = a + m\phi[f(\alpha_n)]$

$$y(\alpha_{11}) = z(\alpha_{12}) = y(\alpha_{13}) = \dots = y(\alpha_{1n})$$

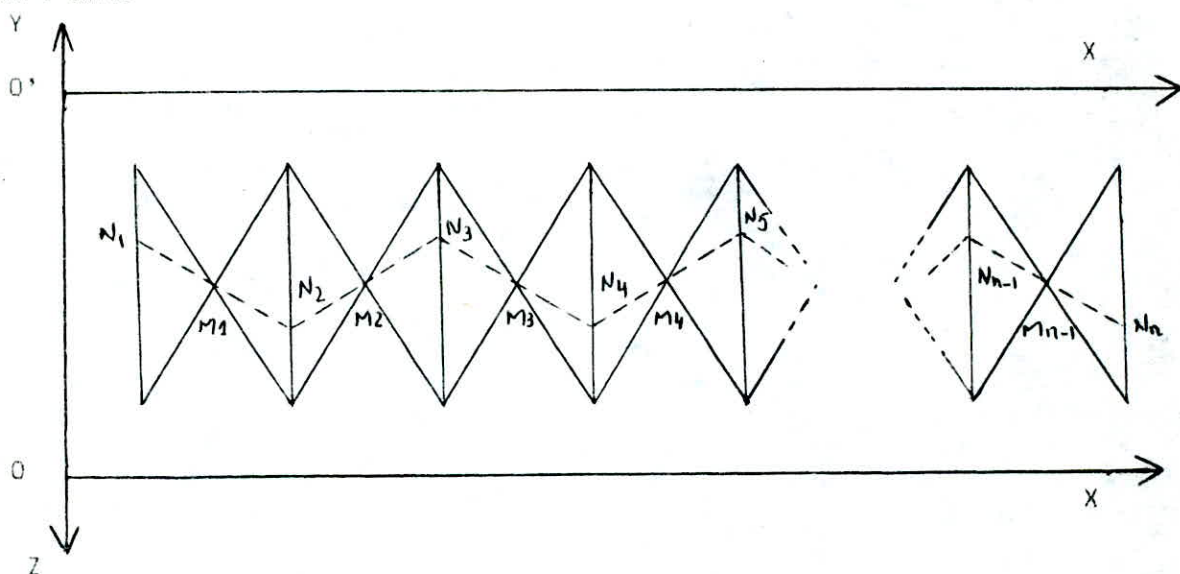
$$y(\alpha_{f1}) = z(\alpha_{f2}) = y(\alpha_{f3}) = \dots = y(\alpha_{fn})$$

1.3.3 IRACE DES ECHELLES

Soient $(A_1, A_2, A_3, \dots, A_n)$ les points qui correspondent respectivement à $(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots, \alpha_n)$ et soient $(B_1, B_2, B_3, \dots, B_n)$ les points qui correspondent respectivement à $(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots, \alpha_n)$ les points pivots, $M_1, M_2, M_3, \dots, M_n$ sont définis par :

M_1 est l'intersection du segment $[A_1A_2]$ avec le segment $[B_1B_2]$
 M_2 est le point d'intersection du segment avec le segment $[B_2B_3]$

M_n est le point d'intersection du segment $[A_{n-1}A_n]$ avec le segment $[B_{n-1}B_n]$.



1.3.4 UTILISATION ET APPLICATIONS

Soit le point N_1 sur l'échelle α_1 , le point N_2 sur l'échelle α_2 qui correspond à N_1 est le point d'intersection du segment $[N_1M_1]$ avec le segment $[A_2B_2]$ et le point N_3 sur l'échelle α_3 qui correspond à N_1 est donné par le point d'intersection des segments $[N_1M_2]$ et $[A_3B_3]$ et ainsi de suite jusqu'à obtention du point N_n sur l'échelle α_n .

Ce type de nomogramme est appliqué aux systèmes d'équation de type $f_1(\alpha_1) = f_2(\alpha_2) = f_3(\alpha_3) = \dots = f_n(\alpha_n)$.

$f_1, f_2, f_3, \dots, f_n$ sont des fonctions monotones sur l'intervalle $[\alpha_{i1}, \alpha_{f1}]$.

II. ETUDE DES PROPRIETES PHYSIQUES DES CORPS PURS, DE MELANGE DE CORPS PURS ET DES FRACTIONS PETROLIERES

II.1 TEMPERATURE D'EBULLITION

Dans le cas d'un corps pur la détermination de la température d'ébullition à la pression atmosphérique (température d'ébullition normale) est facile à atteindre. Par contre le problème devient plus compliqué quand il s'agit d'un mélange de plusieurs constituants.

II.1.1 TEMPERATURE D'EBULLITION D'UN MELANGE DE CORPS PURS

Dans ce cas la température d'ébullition n'a pas de sens puisque la transformation du liquide en vapeur s'effectue sur un intervalle de température plus ou moins grand.

La température d'ébullition moyenne des mélanges complexes est donnée par la température du point 50% de distillation (pourcentage distillé en volume t_v , en poids t_p ou en mole t_m).

Aucune de ces trois températures ne donne la vraie température d'ébullition. On convient alors de définir la température moyenne pondérée ou température "mean average" t_{mav} qui correspond à la valeur moyenne des trois valeurs moyennes.

La mesure du point d'ébullition fait l'objet de la norme D.2892.

II.1.2 TEMPERATURE D'EBULLITION D'UNE FRACTION PETROLIERE

Pour une fraction pétrolière étroite, ces trois températures moyennes (t_v , t_p , t_m) sont pratiquement identiques, pour cela la t_{mav} peut s'identifier à l'une de ces trois températures.

II.2 DENSITE

La densité étant définie comme étant 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 (généralement on prend l'eau à une température de 4°C).

La mesure de la densité fait l'objet de la norme NF T60-101.

$$d = \frac{\text{poids d'un volume de produit à } 20^{\circ}\text{C}}{\text{poids du même volume d'eau à } 4^{\circ}\text{C}}$$

La densité d'un corps pur, d'un mélange de corps purs ou d'une fraction pétrolière est l'une des grandeurs facilement accessible expérimentalement.

D'autre part la densité est une propriété additive, il est donc possible d'avoir sa valeur pour n'importe quel mélange de corps purs ou de fraction pétrolière en sommant la densité de chaque petite fraction.

$$d = (\sum X_i d_i) / (\sum X_i) \quad (2.2)$$

X_i : fraction molaire.

d_i : densité de la fraction.

Dans les pays anglo-saxons, on parle plutôt de "specific gravity" qui est définie par deux températures standards: 60°F; et pour mesurer la densité les américains utilisent le degré A.P.I qui est une fonction hyperbolique de la specific gravity (SpGr).

$$\text{SpGr} = \frac{\text{poids d'un volume de produit à 60F}}{\text{poids d'un même volume d'eau à 60F}} \quad (2.3)$$

$$\text{Degré A.P.I} = (141.5/\text{SpGr}) - 131.5 \quad (2.4)$$

A.P.I ; Américain petroleum institute

REMARQUE:

Exepté pour des calculs nécessitant une très grande précision, on a toujours confondu SpGr avec la densité à 15C.

En réalité

$$d(15C) = 0.99904 * \text{SpGr}$$

II.3 LA VISCOSITÉ

La viscosité est la résistance interne qui s'oppose à l'écoulement d'un fluide et qui est provoquée par le frottement des molécules les unes contre les autres.

La viscosité d'un corps pur, d'un mélange de corps purs ou d'une fraction pétrolière est une propriété facilement accessible au laboratoire, cet essai fait l'objet de la norme NF T60-100.

Contrairement à la densité, la viscosité est une propriété non additive seul le logarithme de la viscosité est pondérable.

Il existe plusieurs méthodes qui nous permettent de calculer la viscosité.

II.3.1 METHODE D'ORRICK ET ERBAR

$$\ln (V_a / d * M) = A + B/T \quad (2.5)$$

V_a : viscosité absolue en cpoise.

d : densité à 20C (g/cm^3).

M : masse moléculaire (g).

T : température d'ébullition.(K)

A et B constantes dépendants de la contribution de groupe.

Elles sont données dans des tables.(ref 7).

II.3.2.METHODE DE THOMAS

$$\text{Log}(8.569 * V_a / d^{0.5}) = \Theta (1/T_r - 1) \quad (2.6)$$

V_a : viscosité absolue en c.poise

d : densité en g/cm^3 .

Θ : constante de viscosité donnée dans la littérature. (ref.7)

T_r : température réduite.

II.3.3. METHODE DE VAN VELZEN , CARDOZO ET LANGENKAMP

$$\text{Log } V_a = B(1/T - 1/T_0) \quad (2.7)$$

ν_a : viscosité absolue en poise.

T : température.(K).

B et T: paramètres dépendant de structure du corps. (ref7)

II.4. LA MASSE MOLECULAIRE

La connaissance de la masse moléculaire est nécessaire pour le calcul du bilan massique . La détermination de la masse moléculaire ne pose pas de problème pour un corps pur ou un mélange de corps purs . Il est en effet possible d'écrire :

$$M = (\sum M_i X_i) / \sum X_i$$

X_i : fraction molaire

M_i : masse moléculaire

Pour une fraction pétrolière nous avons recours à des corrélations faisant intervenir des grandeurs physiques différentes .

II.4.1. CORRELATION DE M.ROBERTI

Cette corrélation est une relation linéaire entre l'indice de réfraction et n_{20} , la densité d_{20} et le point d'aniline P.A.

$$M = 1.70545 \cdot n_{20} + 792.93 \cdot d + 4.553 \cdot P.A - 3287 \quad (2.8)$$

II.4.2 METHODE DE HERSCH

$$\text{Log } M = 0.001978 \cdot T_{eb} + 1.9394 + \text{Log}(2.1500 - n_{20}).$$

T_{eb} : température d'ébullition en °C

n_{20} : indice de réfraction.

II.4.3. METHODE DE HUANG

$$M = 7.7776E-06 \cdot T_{eb}^{(-2.1197)} \cdot I^{(-2.069)} \cdot d \quad (2.10)$$

M: masse moléculaire.

T_{eb} : température d'ébullition.

$d(200)$: densité

I: facteur de caractérisation.

II.5 LE VOLUME MOLAIRE

Le volume molaire d'une substance est le volume d'une mole de cette substance dans les conditions de température et de pression.

II.5.1 ESTIMATION DU VOLUME MOLAIRE AU POINT D'EBULLITION NORMALE

Schroeder a suggéré la règle suivante fort et simple ,qui consiste à compter le nombre d'atomes de carbones ,d'ajouter un (01) pour chaque double liaison et de multiplier la somme par sept (07).Le résultat donnera le volume en centimètre cube par gramme mole cette règle est très pratique et les écarts ne sont que de 3 à 4%.

Tym et Calus donnent une relation qui relie le volume molaire $VM(\text{cm}^3/\text{g})$

mole) au volume critique VC (cm³ g mole)

$$VM = 0.285 \cdot VC^{1.048} \quad (2.11)$$

L'erreur maximum est de 3% ,avec cette méthode, le volume critique doit être connu avec précision.

II.5.2 VOLUME MOLAIRE D'UNE FRACTION PETROLIERE

Il est possible de déduire le volume molaire d'une fraction pétrolière, en se basant sur les états correspondants, connaissant la masse molaire d'une fraction pétrolière et son k.u.o.p , on peut espérer en déduire une formule brute, qui peut nous permettre d'appliquer la méthode additive .

On peut de même connaissant par chromatographie en phase gazeuse les constituants principaux d'une fraction pétrolière en qualité et en quantité reconstituer la valeur du volume molaire .

II.6 INDICE DE REFRACTION

Cet essai fait l'objet de la norme D.1218

L'indice de réfraction est une propriété physique que l'on peut déterminer facilement au laboratoire à l'aide d'un réfractomètre.

L'indice de réfraction présente un grand intérêt non seulement pour les corps/ purs , mais aussi pour les mélanges de corps purs et les fractions pétrolières.

Pour les hydrocarbures , l'indice de réfraction est d'autant plus petit que la teneur relative en hydrogène est plus élevée.

II.7 REFRACTION MOLAIRE

La réfraction spécifique est une propriété qui dépend de l'indice de réfraction, elle est donnée par la relation:

$$R = (n^2 - 1) / (n^2 + 2) \cdot d \quad (2.12)$$

d : densité du produit mesuré à la même température que l'indice de réfraction.

Le produit de la réfraction spécifique par la masse moléculaire est dit réfraction, c'est une propriété additive pour les corps purs , elle est donnée par la relation suivante .

$$RM = (n - 1) \cdot M = (n - 1) \cdot VM \quad (2.14)$$

M : masse moléculaire .

VM: volume molaire.

d : densité.

n : indice de réfraction

II.8 TENSION SUPERFICIELLE

pour augmenter la surface d'un liquide d'une substance s, il est nécessaire pour vaincre les forces de cohésion entre les molécules de fournir une énergie G_s .

la grandeur qui caractérise une surface sera le travail à fournir pour augmenter sa surface libre d'une unité d'aire . Cette grandeur est

appelée tension superficielle. on la désigne par T_s et exprimée en dyne/cm.

La tension superficielle est une grandeur qui peut être déterminée directement au laboratoire, cet essai fait l'objet de la norme D 971.50. Pour estimer la tension superficielle des mélanges on fait appel à des corrélations empiriques.

II.8.1 ESTIMATION DE LA TENSION SUPERFICIELLE DES LIQUIDES PURS

II.8.1.1 RELATION D'OTHMER

Othmer a proposé la relation suivante

$$T_s = T_{s0} \left[\frac{(T_c - T)}{(T_c - T_0)} \right]^n \quad (2.4)$$

T_s : tension superficielle à la température T en dyne/cm.
 T_{s0} : tension superficielle à la température T_0 en dyne/cm.
 T et T_0 : température en degré °C.
 T_c : température en degré °C.
 n : paramètre dépendant de la nature du liquide.

II.8.1.2 CORRELATION DES ETATS CORRESPONDANTS

Les travaux de Vander walls, de Brock et Bird et de Miller ont permis d'établir la relation suivante.

$$T_s = P_c^{2/3} * T_c^{1/3} * Q (1 - T_r)^{11/9} \quad (2.15)$$

$$Q = 0.1207 \left(\frac{1 + T_{br} \ln P_c}{1 - T_{br}} \right) - 0.281 \quad (2.16)$$

T_c : température critique en degré °K.
 P_c : pression critique en atmosphère.
 T_{br} : température d'ébullition réduite.

II.8.2 ESTIMATION DE LA TENSION SUPERFICIELLE DE MELANGE DE CORPS PURS

A basse pression il est possible d'estimer la tension superficielle des mélanges de liquides en utilisant la relation de Macleod Sugden

$$T_{sm}^{1/4} = \rho_m \sum X_i T_{si}^{0.25} \rho_{li}^{-1} \quad (2.17)$$

T_{sm} : tension superficielle du mélange en dyne/cm.
 ρ_m : densité du mélange liquide en g mole/cm³
 X_i : fraction molaire du constituant i .
 T_{si} : tension superficielle du mélange i .
 ρ_{li} : densité du constituant i .

II.8.3 ESTIMATION DE LA TENSION SUPERFICIELLE D'UNE EBULLITION PETROLIERE

En supposant la propriété additive on utilise la relation

$$T_s = \left(\frac{\sum T_{si} X_i}{\sum X_i} \right) \quad (2.18)$$

T_s : tension superficielle de la fraction pétrolière en dyne/cm.
 T_{si} : tension superficielle du constituant i .

X_i : fraction molaire du constituant i .

II.9 TENSION DE VAPEUR

La tension de vapeur mesure la tendance des molécules à s'échapper d'une phase liquide pour engendrer une phase vapeur en équilibre thermodynamique.

La tension de vapeur est une propriété additive. Cet essai fait l'objet de la norme NFM07.007.

II.9.1 TENSION DE VAPEUR D'UN CORPS PUR

Il existe plusieurs équations qui nous donnent la tension de vapeur à une température, parmi ces équations on cite :

II.9.1.1 EQUATION DE CLAPEYRON

$$\frac{dP_v}{dT} = \frac{H_v}{T H_v} = \frac{H_v}{T(V_g - V_l)} \quad (2.19)$$

P_v : tension de vapeur.

T : température en degré°K.

$V_g - V_l$: variation du volume.

H_v : chaleur de vaporisation molaire.

II.9.1.2 EQUATION D'ANTOINE

Antoine a proposé une équation empirique pour la détermination de la pression de vapeur d'un hydrocarbure

$$\ln P_v = A - B/(T+C) \quad (2.20)$$

P_v : tension de vapeur

T : température en degré°K

A, B, C : constantes d'Antoine (ref 5)

II.9.1.3 EQUATION DE RIEDEL

Riedel a proposé l'équation suivante

$$\ln P_v = A + B/T + C \cdot \ln T + D \cdot T^6 \quad (2.21)$$

P_v : tension de vapeur.

A, B, C, D : constantes.

T : température d'ébullition en degré°K.

II.9.2 TENSION DE VAPEUR D'UN MELANGE DE CORPS PURS

Comme la tension de vapeur est une propriété additive, la tension de vapeur d'un mélange de corps purs est donnée par :

$$P_v = \frac{\sum P_{vi} X_i}{\sum X_i} \quad (2.22)$$

P_v : pression de vapeur du mélange de corps purs.

P_{vi} : pression de vapeur du constituant i .

t : température d'ébullition en degré°K.

II.9.3 TENSION DE VAPEUR D'UNE FRACTION PETROLIERE

La tension de vapeur d'une fraction pétrolière peut se mesurer comme celle d'un corps pur.

Il existe des abaques qui permettent aussi de déterminer cette tension de vapeur (ref 8)

II.10 ETUDE DES PROPRIETES CRITIQUES

La connaissance des propriétés critiques des corps purs, des mélanges de corps purs et des fractions pétrolières permet d'estimer les propriétés inaccessibles expérimentalement.

II.10.1 CORPS PURS

La température et la pression étant les caractéristiques des hydrocarbures qui définissent le point limite supérieure de la courbe de tension de vapeur au delà duquel le changement de phase n'est plus observé.

Le point critique correspond à l'identité parfaite des propriétés du liquide et de la vapeur: indice de réfraction, densité, etc...

En particulier en ce point la chaleur de vaporisation devient nulle.

Pour chaque famille d'hydrocarbures les points critiques sont distribués sur les courbes dans le diagramme tension de vapeur température.

Pour étudier les variations d'un certain nombre de propriétés physiques en fonction de la pression et de la température, on utilise assez souvent les fonctions suivantes:

Température réduite: $T_r = T/T_c$

Pression réduite: $P_r = P/P_c$

II.10.1.1 ESTIMATION DES PROPRIETES DES CORPS PURS

A) METHODE DE LYDERSEN

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

$$P_c = M * [0.34 + \sum \Delta P]^{-2} \quad (2.23)$$

$$V_c = 40 + \sum \Delta V$$

T_c : température critique en degré °K.

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

P_c : pression critique en atmosphère.

M : masse moléculaire en gramme.

V_c : volume molaire en centimètre cube.

$\sum \Delta T, \sum \Delta P, \sum \Delta V$, sont des incréments évalués par sommation des groupements d'atomes et leurs valeurs sont tabulées. (ref 1)

B) METHODE DE NOCKAY

$$\text{Log } T_c = A + B * \text{Log } SpGr + C * \text{Log } T_{eb} \quad (2.24)$$

T_c : température critique en degré °K.

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

$SpGr$: spécifique gravity de l'hydrocarbure à 60°F.

A, B, C: constantes données dans la littérature. (ref 1 et 7)

II.10.2 ESTIMATION DES PROPRIETES CRITIQUES D'UN MELANGE DE CORPS PURS

La pression critique et la température critique d'un mélange d'hydrocarbures peuvent être obtenues à l'aide d'abaque. Li a suggéré que si la composition est exprimée comme suit:

$$Y_j = \frac{\sum Y_i V_{c_j}}{\sum Y_i V_{c_i}} \quad (2.25)$$

La vraie température critique du mélange peut être estimée par la relation suivante:

$$T_{c1} = \sum \phi_j T_{c_j} \quad (2.26)$$

Y_j : fraction molaire du constituant j.

V_{c_j} : volume critique du constituant j.

T_{c_j} : température critique du constituant j.

T_{c1} : vraie température critique.

II.10.3 FRACTION PETROLIERES

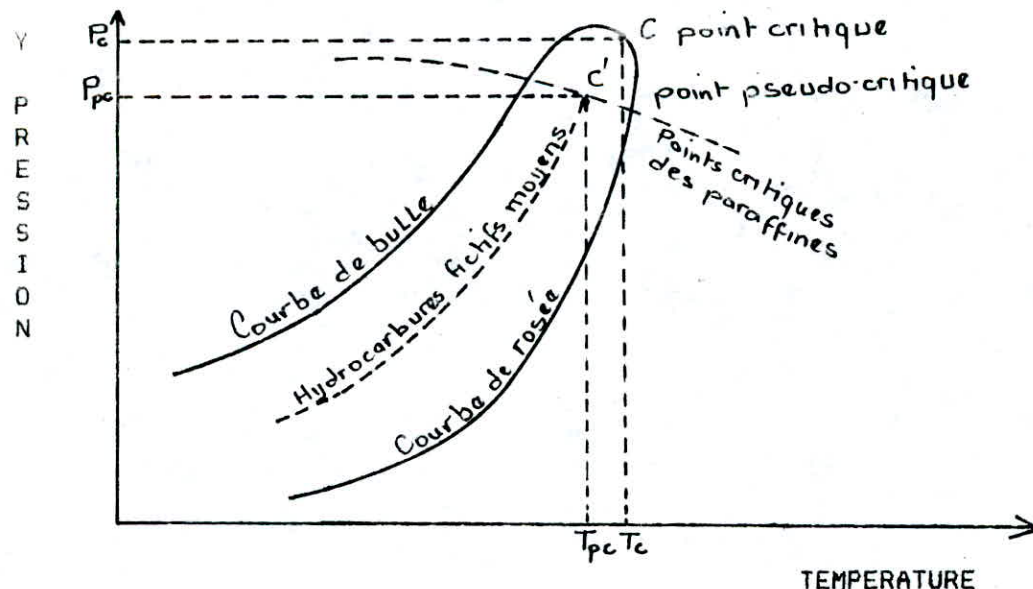
Pour une fraction pétrolière la courbe de tension de vapeur se décompose en deux courbes (bulle et rosée) définissant ainsi un domaine d'existence liquide-vapeur.

Les deux courbes se rejoignent en un point "C" qui définit les coordonnées du mélange (T_c et P_c).

En assimilant la fraction pétrolière à un hydrocarbure fictif ayant une tension de vapeur comprise entre la courbe de bulle et de rosée de la fraction.

Cet hydrocarbure aurait un point critique vrai situé entre la courbe de bulle et de rosée, que l'on appellera le point pseudo-critique de la fraction, ces coordonnées pseudocritiques sont T_{pc} et P_{pc} .

Ces coordonnées pseudocritiques seront utilisées de la même manière que les coordonnées critiques.



POINT CRITIQUE ET PSEUDO CRITIQUE D'UN MELANGE

La détermination de ces coordonnées pseudo critique s'opère de la manière suivante. Pour un mélange fini de constituants, en pondérant moléculairement les températures et pression critique des hydrocarbures composant le mélange.

Pour une fraction complexe, on utilisera des corrélations empiriques faisant intervenir la température d'ébullition moyenne, la densité et le facteur de caractérisation (kuop) de la fraction.

II.11 PROPRIETES THERMIQUES

Si la détermination des propriétés thermiques d'un corps pur (enthalpie de vaporisation, chaleur spécifique) est relativement facile à atteindre expérimentalement, il est par contre difficile d'accéder aux propriétés thermiques d'une fraction pétrolière par des essais directs au laboratoire pour cela nous avons le plus souvent recours aux équations empiriques.

II.11.1 CHALEUR SPECIFIQUE

Pour les hydrocarbures gazeux, il est recommandé d'utiliser les équation suivantes:

$$\text{Entre } 50 \text{ et } 1400 \text{ F} \quad C_p = a + b \cdot T + c \cdot T^2 \quad (2.27)$$

$$\text{Entre } -300 \text{ et } 200 \text{ F} \quad C_p = 7.95 + u \cdot T^2 \quad (2.28)$$

T : température en degré °R.

u, a, b, c : constantes.

La relation de Lauria et de Benson représente la variation du C_p avec la température en dessous de la température d'ébullition.

$$C_p = A + B \cdot T + C \cdot T^2 + D \cdot T^3 \quad (2.29)$$

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

A, B, C, D : constantes.

pour le calcul de la chaleur spécifique nous utilisons la méthode de contribution de groupe de Cheh et Swanson (ref 1)

II.11.2 CHALEUR SPECIFIQUE D'UN MELANGE DE CORPS PURS

La chaleur spécifique d'un mélange de corps purs peut être déterminé comme celle d'un corps pur au laboratoire c'est à dire à l'aide d'une bombe calorimétrique.

II.11.3 CHALEUR SPECIFIQUE D'UNE FRACTION PETROLIERE

Pour les fractions pétrolières, il est recommandé d'utiliser l'équation empirique suivante:

$$C_p = (0.0450 \cdot K + 0.233) + (0.440 + 0.01777 \cdot K) E^{-3 \cdot t} - 0.1530 E^{-8 \cdot t^2} \quad (2.31)$$

t : température comprise entre 0 et 1400 F.

K : facteur de caractérisation kuop.

Fallon et Watson ont établi une équation empirique pour déterminer la capacité calorifique des hydrocarbures liquides et des fractions

pétrolières aux alentours de 0F et aux températures réduites de 0.85.

$$C_p = [(.355 + .128E-2 \text{ API}) + (.503 + .117E-2 \text{ API})E^{-3 \cdot t}] \cdot [1.05 \cdot K + .41] \quad (2.32)$$

t : température exprimée en degré F.

K : facteur de caractérisation kuop.

En supposant que $C_p = \sum C_{pi} X_i / X_i$, la chromatographie en phase gazeuse nous permet d'estimer la capacité calorifique d'une fraction pétrolière

C_p : capacité calorifique de la fraction pétrolière.

C_{pi} : capacité calorifique du constituant i.

X_i : fraction molaire du constituant i.

II.11.4 CHALEUR LATENTE DE VAPORISATION

la chaleur de vaporisation d'un corps pur est la quantité de chaleur à fournir à l'unité de poids d'un corps pur pour le transformer en vapeur. Elle s'exprime en calorie par gramme ou Btu/Lb.

$$1 \text{ Btu/Lb} = 5.9 \text{ Cal/g}$$

II.11.4.1 CHALEUR LATENTE DE VAPORISATION D'UN CORPS PUR

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

$$\Delta H_v = R \cdot T \left(-\ln P_v + \text{cte} \right) \quad (2.34)$$

Pour les hydrocarbures purs, il est possible d'estimer la chaleur de vaporisation en utilisant:

A) LOI DES ETATS CORRESPONDANTS

$$d(\ln P_v) / d(1/T_r) = - (\Delta H_v / R T_c) \cdot (1/\Delta Z_v) \quad (2.34)$$

$-\Delta H_v / R T_c$: enthalpie de vaporisation réduite et dans ce cas fonction de deux paramètres, Z_v et $d(\ln P_v) / d(1/T_r)$

P_v : pression de vapeur réduite.

ΔZ_v : incrément.

T_r : température réduite.

B) CORRELATION DE PIIZER

Cette corrélation fait intervenir le facteur acentrique w , qui est donné dans la littérature (ref 7) et la température réduite.

$$H_v = 7.08(1 - T_r)^{0.354} + 10.95 \cdot w(1 - T_r)^{0.454} \quad (2.35)$$

$$w = -\log(P_s/P_c) - 1 \quad (2.36)$$

P_s : pression de vapeur saturante prise à $T_r = 0.7$

C) REGLE DE TROUION

$$L_v / T_{eb} = 21 \quad (\text{approximativement}) \quad (2.37)$$

L_v : chaleur de vaporisation.

Teb: température d'ébullition.

Cette méthode est approximative car la constante varie selon les liquides. (de 15 à 26 pour les liquides les plus usuels)

D) CORRELATION DE CHEN

$$H_v = [(R \cdot T_c \cdot T_{br} \cdot 3.978) - 3.938 - 1.555 \cdot \ln P_c] / 1.07 T_{br} \quad (2.38)$$

T_c : température critique.

P_c : pression critique.

T_{br} : température réduite rapportée à la température d'ébullition normale.

R : constante des gaz parfaits.

E) CORRELATION DE RIDEL

Pour H_v à la température normale d'ébullition on a :

$$\Delta H_{vb} = 1.093 \cdot R \cdot T_c \cdot [T_{br} (\ln P_c - 1) / (0.930 - T_{br})] \quad (2.39)$$

T_c : température critique.

T_{br} : température d'ébullition réduite.

P_c : pression critique.

II.4.2 CHALEUR LATENTE DE VAPORISATION D'UN MELANGE DE CORPS PURS

L'enthalpie molaire d'un mélange liquide est égale à la somme des produits des enthalpies des constituants par leurs fractions molaires.

$$\Delta H = \sum \Delta H_i X_i \quad (2.40)$$

H : enthalpie de vaporisation du mélange .

H_i : enthalpie de vaporisation du constituant i.

Cette loi est valable jusqu'au voisinage du point critique, tant que le mélange reste idéal.

Sous basse pression entre 0 et 1 atmosphère, les enthalpies des constituants gazeux formant la phase vapeur sont également additives comme en phase liquide.

$$\Delta H = \sum \Delta H_i X_i \quad (2.41)$$

II.11.4.3 CHALEUR LATENTE D'UNE FRACTION PETROLIERE

Pour les fractions pétrolières, mélange de nombreux constituants inconnus, il est possible d'avoir des valeurs réelles par les méthodes utilisées pour les corps purs, on a alors recours à des abaques constituées à partir de corrélations basées sur les états correspondants.

II.12 POINT D'ANILINE

Le point d'aniline est la température la plus basse à laquelle des volumes égaux d'aniline et de produit à examiner sont complètement miscibles. Le point d'aniline est en relation avec l'aromaticité des produits et entre dans les formules de caractérisation de différentes propriétés.

III METHODES D'IDENTIFICATION ET DE DETERMINATION DE LA COMPOSITION DES FRACTIONS PETROLIERS

III.1 TECHNIQUES D'ANALYSE DES FRACTIONS PETROLIERS

L'industrie pétrolière connaît depuis assez longtemps un certain nombre de méthodes d'analyse qui permettent de déterminer avec une bonne précision la teneur en telle ou telle classes d'hydrocarbures.

III.1.1 ANALYSE PAR CHROMATOGRAPHIE

Les méthodes chromatographiques sont actuellement les plus importantes parmi celle de l'analyse immédiate, elles ont pour but de séparer les constituants d'un mélange plus ou moins complexe, mais on peut également leur demander d'identifier chaque constituant, ou du moins d'aider à son identification, et enfin ces méthodes chromatographiques nous permettent dans certaines conditions d'approcher la composition d'une fraction pétrolière.

Les plus récentes et qui donnent des résultats satisfaisants est la chromatographie en phase gazeuse (CPG).

A) CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE (CPG)

La chromatographie en phase gazeuse est une méthode physico-chimique de séparation basée sur la répartition des constituants entre deux phases: fixe et mobile, cette dernière traversant en continu la phase stationnaire.

Un détecteur analyse en continu la phase mobile à la sortie de la colonne et y relève la présence de substances différentes du gaz vecteur. de plus il est relié à un enregistreur qui traduit sous la forme de chromatogramme les informations reçues du détecteur.

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

a) Séparation

La séparation se réalise au de la colonne, et la présence de différentes substances du gaz vecteur sont mises en évidence par le détecteur, analysant en continue la phase mobile à la sortie de la colonne.

b) Méthodes d'identification

L'identification est obtenue en utilisant dans le cadre de ce travail la méthode de l'indice de Kovats et l'étalon interne.

c) Mesure des surfaces

L'analyse quantitative est obtenue en utilisant un intégrateur électronique pour les mesures de surfaces car l'aire obtenue est proportionnelle à la quantité massique.

B) AVANTAGES DE LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GASEUSE

Les méthodes permettant de détecter les substances dès leur sortie de la colonne sont relativement nombreuses et adaptables à une analyse continue évitant un fractionnement de la phase mobile.

Il s'agit d'une méthode rapide et présentant une grande souplesse car on peut faire varier de nombreux facteurs pour améliorer la séparation. Elle s'applique presque à toutes les substances gazeuses, liquides ou solides à la température ambiante.

Enfin c'est une méthode quantitative et qualitative.

III.1.2 ANALYSE PAR SPECTROMÉTRIE DE MASSE

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

Le principe de la spectrométrie de masse consiste en ionisation dissociative des molécules organiques par choc électronique, accompagnée de formation d'une série de fragments enregistrables, qui caractérisent les molécules initiales.

De plus au delà de 150 C (ou 200 C) la complication devient trop grande et doit se résigner à obtenir les résultats par famille et par nombre d'atomes de carbones ce qui est par fois suffisant.

Enfin de plus en plus on s'oriente vers l'utilisation du couplage chromatographie en phase gazeuse / spectrométrie de masse.

Cette méthode donne des résultats qualitatifs et quantitatifs autrement plus performants, notamment par l'utilisation des spectres étalons mémorisés, l'appareil lui-même procédant à l'identification.

III.2 DÉTERMINATION DE LA COMPOSITION DES FRACTIONS PÉTROLIÈRES

III.2.1 INTRODUCTION

Comme il est impossible de connaître individuellement les constituants d'une fraction pétrolière, on se contente de connaître la composition globale en chacune des familles des hydrocarbures.

Dans le but de répondre à ce besoin, plusieurs méthodes ont été développées nous citons :

a) Méthode n.d.m

C'est une méthode classique qui nécessite la connaissance de l'indice de réfraction, du poids moléculaire et éventuellement du pourcentage de soufre quand celui-ci est supérieur à 0.02%.

Cette méthode nous donne une précision de l'ordre de 1.5% pour le pourcentage en carbone à condition que celui-ci soit inférieur à 1.5 fois le pourcentage de naphtènes et que le pourcentage de paraffines soit supérieur à 25%.

b) Méthode n.d.EA

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

$$\begin{aligned} X_a &= 1039.4*n - 470.4*d - 0.315*PA - 1662.3 \\ X_n &= -1573.3*n + 840.15*d - 0.4619*PA + 16662.2 \\ X_p &= 100 - (X_a + X_n) \end{aligned} \quad (3.1)$$

c) Méthode de Riazi-Daubert

La méthode de Riazi Daubert est une méthode récente (1979) pour prévoir la composition des fractions pétrolières avec une précision raisonnable, il faut considérer deux cas:

Les fractions dont le poids moléculaire est compris entre 200 et 500g.
Les fractions légères dont le poids moléculaire est inférieur à 200g.
Il faut cependant noter que les "plages" de ces poids moléculaires sont obtenues approximativement.
Le système d'équation obtenu pour la détermination de la composition des fractions pétrolières lourdes.

$$\begin{aligned} X_p &= -9.00 + 12.53*R_i - 4.228*V.G.C \\ X_n &= 18.66 + 19.90*R_i + 2.973*V.G.C \\ X_a &= -8.66 + 7.37*R_i + 1.255*V.G.C \end{aligned} \quad (3.2)$$

III.3 DEFINITION DES PARAMETRES UTILISES POUR LA DETERMINATION DE LA COMPOSITION DES FRACTIONS PETROLIERES

III.3.1 FACTEUR DE CARACTERISATION Kuop

La considération d'un diagramme comportant en abscisse une échelle de température et en ordonnée une échelle de spécifique gravity montre que les hydrocarbures de même famille s'alignent régulièrement suivant une courbe et les hydrocarbures mixtes s'alignent sur des courbes transversales.

Nelson, Watson et Murphy de la société u.o.p (universal oil products) ont proposé la formule suivante.

$$K.u.o.p = (T^{1/3})/SpGr \quad (3.3)$$

T : température d'ébullition en degré Rankine.
SpGr: spécifique gravity.

La connaissance du Kuop peut donner beaucoup de renseignement sur la nature et la qualité du pétrole.

III.3.2 INDICE DE CORRELATION CI

A partir d'une spécifique gravity, température d'ébullition, il est possible de prévoir la tendance du pétrole brut ou d'une fraction pétrolière.

$$CI = 48640/T + 473.7 \cdot SpGr - 456.8 \quad (3.4)$$

T : température d'ébullition en degré K.

CI = 0 pour les hydrocarbures paraffiniques.

CI = 100 pour les hydrocarbures aromatiques.

III.3.3 REFRACTIVITE INTERCEPT RI ET FACTEUR DE CARACTERISATION I

On définit RI par :

$$RI = n - d/2 \quad (3.5)$$

n : indice de réfraction

d : densité

On définit I par :

$$I = (n^2 - 1)/(n^2 + 2) \quad (3.6)$$

III.3.4 VISCOSITY GRAVITY CONSTANT (V.G.C)

La VGC est définie par Hill et ses collaborateurs en 1928 .

$$VGC = [10 \cdot S - 1.0752 \cdot \text{Log}(V1-38)]/[10 - \text{Log}(V1-38)] \quad (3.7)$$

V1: viscosité en (s.s.u) à 100F

S: spécifique gravity.

PARTIE
EXPERIMENTALE

IV.1 INTRODUCTION

Dans cette partie expérimentale, nous avons fait une étude complète d'un gas oil à savoir la distillation A.S.T.M suivie d'une analyse par couplage chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse de ce gas oil et de certaines de ces fractions issues de la distillation ASTM et cela afin de déterminer les propriétés les plus importantes. Dans la partie application, en plus des résultats obtenus, nous avons utilisé des données expérimentales qui ont fait l'objet de travaux précédents (ref13)

Dans cette partie nous donnerons les résultats obtenus de ces travaux.

IV.2 DETERMINATION DES CARACTERISTIQUES DU GAS OIL

Les caractéristiques physico chimiques du gas oil ont été effectuées selon les normes françaises AFNOR (tableau 1)

PROPRIETES	VALEUR	NORME
Densité à 20°C	0.8175	AFNOR
Viscosité en cst à 20°C	4.2	AFNOR
Indice de réfraction à 20°C	1.4669	AFNOR
Point de congélation en °C	-18	AFNOR
Point d'aniline °C	84	AFNOR
Facteur de caractérisation	12.2	ABAQUE

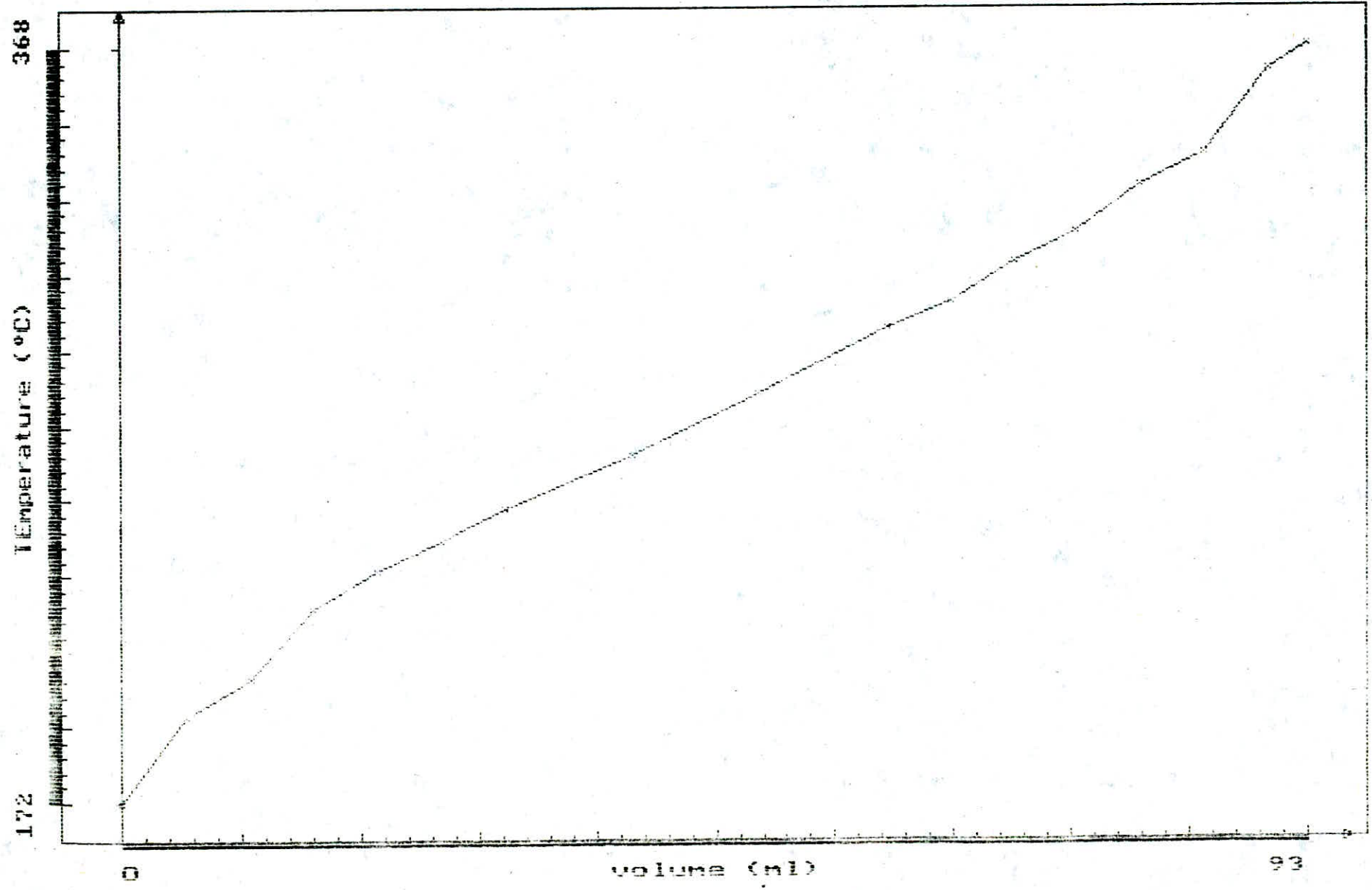
Remarque : la valeur du Kuop se situe dans les naphthènes paraffines.

IV.3 DISTILLATION ASTM DU GAS OIL

Cette distillation menée selon le procédé décrit par la norme donne les résultats suivants: (tableau 2)

V(cm3)	0	5	10	15	20	25
T°C	172	194	204	222	232	240
V(cm3)	30	40	50	60	65	70
T°C	248	262	278	295	302	312

DISTILLATION ASTM (Gas-oil)



V (cm ³)	75	80	85	90	93
T °C	320	332	340	362	368

IV.4 DISTILLATION SOUS VIDE D'UN RESIDU ATMOSPHERIQUE

La distillation sous vide a été conduite à une pression de 100 mmHg et ensuite à une pression de 5 mmHg. Les résultats obtenus de cette distillation sont récapitulés dans le tableau suivant (tableau 3)

FRACTIONS	INTERVALLE DE TEMP °C	VIDE (torr)	MASSE (g)
1	193 - 225	100	46.9
2	225 - 250	100	118.4
3	250 - 275	100	123.8
4	275 - 300	5	118.4
5	300 - 325	5	130.4
6	325 - 350	5	132.1
7	350 - 370	5	73.2

IV.5 RESULTATS DE L'ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE DES FRACTIONS OBTENUES DE LA DISTILLATION SOUS VIDE

La détermination de la composition des fractions pétrolières est faite par la méthode des indices de Kovats.

FRACTIONS	COMPOSITION		
	Xp	Xn	Xa
1	18.09	42.71	39.20
2	13.60	15.43	70.97
3	45.31	5.16	49.55
4	59.81	5.58	34.61
5	73.64	5.00	21.16
6	82.38	6.56	11.06
7	68.41	19.88	11.71

VI.5 RESULTATS DE L'ANALYSE DES FRACTIONS PETROLIERES

PROP	FRACTIONS						
	1	2	3	4	5	6	7
Ts	26.5	27.3	28.5	29.4	30.7	32.3	33.6
d	0.7966	0.8038	0.8195	0.8239	0.8306	0.8424	0.8498
n	1.4490	1.4530	1.4610	1.4640	1.4670	1.4722	1.4778
Va	1.834	2.660	3.340	5.766	6.932	10.993	16.426
Teb	221.0	237.2	261.5	288.5	312.5	336.0	363.3
Pa	65.0	71.8	73.6	77.6	82.8	86.0	88.8
Tc	393.3	420.5	446.4	467.1	488.8	512.5	532.4
Pc	22.1	19.7	18.3	16.5	14.9	13.6	12.5
Cp	78.94	59.94	65.23	70.38	91.90	107.34	126.51
Kuop	12.0	12.09	12.04	12.18	12.25	12.24	12.31

Z	0.1055	0.1035	0.102	0.100	0.098	0.097	0.095
MM	164.0	184.0	202.0	222.0	250.0	275.0	300.0

IV.6 ANALYSE DU GAS OIL

Les analyses sont faites dans des appareils normalisés d'autres grandeurs sont obtenues à partir des abaques et des corrélations.

Les méthodes utilisées sont les suivantes:

PROPRIETES	METHODES
Densité	Pycnomètre (norme AFNOR)
Indice de réfraction	Réfractomètre (norme AFNOR)
Point d'aniline	Norme AFNOR
Masse moléculaire	Utilisation d'abaques et corrélations
Pression critique	" "
Température critique	" "
Volume critique	" "
Enthalpie de vaporisation	" "
Chaleur spécifique	" "
Chaleur de combustion	" "
réfraction molaire	" "
volume molaire	" "
Kuop	" "

IV.7 PROPRIETES PHYSICO CHIMIQUES DU GAS OIL

PROPRIETE	d	Va	n	PA	Cg	Kuop
VALEUR	0.8175	4.2	1.4669	84	-18	12.2

PROPRIETE	Tc(C)	Pc(atm)	MM(g)	Teb(C)	RM	I
VALEUR	455	18.06	218	273	124.5	0.2774

IV.7 RESULTATS DE L'ANALYSE DU GAS OIL PAR GC/MS

TEMPS DE RETENTION (MN)	CORPS	PROBAB-ILITE	% PIC
3.599	undécane 5,6 diméthyl	64%	6.336
7.384	décane 2,3,5 triméthyl	72%	6.054
"	décane 6 ethyl 2 méthyl	72%	6.054
7.519	décane 2,3,5 triméthyl	72%	7.293
"	dodécane 2 méthyl 6 propyl	56%	"
9.824	décane 2,3,5 triméthyl	78%	8.835
"	héptadecane 2,6,10 triméthyl	72%	"
"	décane 6ethyl 2méthyl	64%	"
"	héptadecane 2,6,10 triméthyl	56%	"
"	1-décene 3,4 diméthyl	47%	"
12.65	undécane 4,6 diméthyl	53%	9.130
"	octane 2,4,6 triméthyl	28%	"
"	octane 2,3,6 triméthyl	28%	"
"	octane 2,3,7 triméthyl	25%	"
"	octane 2,5,9 triméthyl	12%	"
14.477	heptadecane	74%	8.252
16.693	aucune réponse	-	6.320
18.841	octane 2,4,6 triméthyl	39%	5.316
20.890	aucune réponse	-	3.536
22.861	aucune réponse	-	3.218
24.738	aucune réponse	-	2.171
26.552	aucune réponse	-	1.446

IV.8 RESULTATS DE L'ANALYSE PAR GC/MS DE LA FRACTION 1 DU GAS OIL

PIC	COMPOSE
1	2 méthoxy,2-héxène
2	1,2 diméthyl benzène
3	2,5,6 triméthyl héptane
4	octyl cyclohéxane
5	5-octadécène
6	1,2,3 triméthyl benzène
7	cyclopentane
8	1-ethyl,3-méthylbenzène
9	1,3,5 triméthyl-benzène
10	2,4,6 tri méthyloctane
11	1-ethyl,2-méthyl benzène
12	2,6,7 triméthyl octane
13	buthyl cyclohéxane
14	1-méthyl,3-propyl benzène
15	1,2 diméthyl benzène
16	méthyl(1-méthyl ethyl) benzène
17	4 éthyl-1,2 diméthyl benzène
18	1,2 diméthyl benzène
19	3-méthyl undecane
20	penthyl cyclohexane
21	1,2,3,5 tétraméthyl benzène
22	2,4,6 triméthyl octane
23	6-méthyl decane
24	tridécane
25	hexadécane
26	heptadécane

VI 9 CONDITIONS OPERATOIRES DE L'ANALYSE PAR GC/MS

L'analyse a été faite sur un chromatographe de type 5890 serie II couple à un spectrometre de masse de type 5971A.

L'analyse chromatographique a été faite dans une colonne capillaire de type HP1 qui est equivalente à une colonne OV-1 SE-30, colonne apolaire de phase de methyl silicone .

Longueur de la colonne egale à 12 metres et de diametre égal à 0.2mm.
Debit de gaz vecteur egal à 0.5ml/mn.

Pour l'analyse du gas oil nous avons utilisé les condition suivantes:

Température initiale = 80 C

Température finale = 300 C

Température de la chambre d'injection = 280 deg C

Programation de la température 3 deg C / min

Temps d'analyse = 73.33 min

IV.10 DETERMINATION DE LA COMPOSITION DU GAS OIL PAR LA METHODE NDPA

La composition du gasoil obtenue par la méthode ndPa est la suivante:

Pourcentage en aromatiques % X_a = 9.74

Pourcentage en naphthenes % X_n = 19.57

Pourcentage en paraffines % X_p = 70.69

IV.11 DETERMINATION DE LA COMPOSITION DE LA FRACTION 1 DU GAS OIL

Par CPG

Methode ndPA

X_p = 51.01

X_A = 75.01

X_n = 8.49

X_n = 18.56

X_a = 36.62

X_p = 6.42

PARTIE CALCULS
ET APPLICATIONS

CALCUL DES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES CORPES PURS ETUDIES

INTRODUCTION

Dans cette partie nous avons essayer de calculer les propriétés physico-chimiques pour les quatres familles d'hydrocarbures (paraffines, naphthènes ,aromatiques et oléfines) dont la température d'ébullition est comprise entre 170 et 355°C par les différentes méthodes citées dans la partie theoriques ou bien on a essayer de les approcher en utilisant des abaques ,des corrélations empiriques.(ref 1,7,8) ou les donnees de API (ref 5).

Cette étude nous a permet d'estimer les propriétés physico-chimiques par plusieurs méthodes différentes,de faire une comparaison entres ces valeurs trouvées et enfin de sélectionner les valeurs les plus correctes (soit en calculant la moyenne arithmétique entre les valeurs qui sont très rapprochées ou bien de prendre les valeurs les plus probables).

Ces valeurs choisies seront ensuite utilisées pour l'élaboration des nomogrammes.

Dans cette partie nous presenterons les valeurs qui serviront à la construction des nomogrammes voir les tableaux suivants (tableaux 1,2,3,4)

Toutes ces propriétés (d,n,Tv,Hv,Hc,Cp,RM,Va,Ts) sont calculées à la température de 25 C ,seule la tension de vapeur est calculée à la température de 70 C car à cette température tous les hydrocarbures sont liquide.

Propriétés physico-chimiques des paraffines

CORPS PURS	DECANE	UNDECANE	DODECANE	TRI DECANE	TETRA DECANE	PENTA DECANE
FORMULE						
PROP	C ₁₀ H ₂₂	C ₁₁ H ₂₄	C ₁₂ H ₂₆	C ₁₃ H ₂₈	C ₁₄ H ₃₀	C ₁₅ H ₃₂
Tc (°C)	344.4	365.6	385.1	402.6	418.7	433.6
Pc (atm)	20.82	19.41	18.07	17.01	16.01	15.07
Vc (ml/mol)	590	645	700	755	810	765
d	0.7262	0.7365	0.7451	0.7525	0.7591	0.7646
MM (g)	142.28	156.36	170.34	184.36	198.34	212.42
VM (ml/mol)	195.17	212.28	229.60	246.64	263.99	281.29
Teb (°C)	174.12	195.28	216.27	235.43	253.51	270.61
n	1.4096	1.4145	1.4194	1.4234	1.4268	1.4297
Tv (mm Hg)	29.53	13.60	6.51	3.22	1.67	0.87
Hv (cal/mol)	9440	10030	10530	11090	11600	12.07
Hc (kcal/mol)	1504.34	1650.06	1795.83	1941.56	2087.30	2233.03
Cp (cal/g°C)	56.4	61.53	67.00	72.47	77.93	83.40
RM (ml/mol)	48.50	53.15	57.78	62.42	67.07	71.70
Va (cpoise)	0.86	1.09	1.37	1.70	2.10	2.56
Ts (dyn/cm)	23.37	24.21	24.91	25.55	26.13	26.62
Cg (°C)	-32	-25.59	-9.56	-5.39	+5.86	+9.92
I	0.2475	0.2516	0.2539	0.2560	0.2577	0.2593
Z	3.045E-4	3.025E-4	2.987E-4	2.954E-4	2.922E-4	2.904E-4
PA (°C)	78	80	83	85	88.5	92
KUOP	12.73	12.76	12.80	12.84	12.87	12.92

(tableau 1)

Propriétés physico-chimiques des paraffines

CORPS PURS	HEXA- DECANE	HEPTA- DECANE	OCTA- DECANE	NONA- DECANE	EICOSANE
FORMULE					
PROP	C16H34	C17H36	C18H38	C19H40	C20H42
Tc (°C)	447.4	460.2	472.1	483.0	490.0
Pc (atm)	14.17	13.32	12.49	11.70	11.43
Vc (ml/mol)	920	975	1030	1085	1140
d	0.7699	0.7744	0.7784	0.7820	0.7852
MM (g)	226.45	240.47	254.50	268.63	282.55
VM (ml/mol)	298.61	235.98	333.79	350.79	368.25
Teb (°C)	266.79	302.15	316.71	330.60	343.80
n	1.4325	1.4348	1.4369	1.4388	1.4405
Tv (mm Hg)	0.47	0.26	0.15	0.090	0.054
Hv (cal/mol)	12470	12820	13090	13470	13970
Hc (kcal/mol)	2378	2524	2670	2816	2961
Cp (cal/g C)	88.86	94.33	99.80	105.26	110.73
RM (ml/mol)	76.35	80.99	85.63	90.28	94.93
Va (cpoise)	3.08	3.70	4.22	4.80	5.36
Ts (dyn/cm)	27.04	27.48	27.87	28.17	28.46
Cg (K)	+18.16	+21.98	+28.18	+31.90	+36.40
I	0.2596	0.2618	0.2629	0.2639	0.2648
Z	2.875E-4	2.856E-4	2.833E-4	2.823E-4	2.804E-4
PA (°C)	95.5	97.5	99.0	102.0	104.0
KUOP	12.96	13.00	13.04	13.09	13.13

(tableau i suite)

Propriétés physico-chimiques des naphthenes

CORPS PURS	BUTYL CYCLO- HEXANE	PROPYL CYCLO- HEXANE	PENTY CYCLO- HEXANE	HEXYL CYCLO- HEXANE	OCTYL CYCLO- HEXANE	NONYL CYCLO- HEXANE
FORMULE						
PROP	C10H20	C11H22	C12H24	C13H26	C14H28	C15H30
Tc (°C)	373.99	389.58	411.37	427.97	442.98	457.17
Pc (atm)	25.36	23.20	21.38	19.82	18.38	17.30
Vc (ml/mol)	487	542.0	597.0	625.0	707.0	762
d	0.7955	0.8000	0.8040	0.8075	0.8103	0.8129
MM (g)	140.27	154.29	168.32	182.35	196.37	210.40
VM (ml/mol)	181.52	200.0	220.52	339.71	259.19	278.72
Teb (°C)	180.94	203.67	274.72	244.88	263.61	281.50
n	1.4385	1.4416	1.4441	1.4463	1.4483	1.4499
Tv (mm Hg)	24.12	11.03	5.18	2.54	1.28	0.67
Hv (cal/mol)	11960	13140	14320	15500	16680	17860
Hc (kcal/mol)	1455	1601	1747	1892	2038	2184
Cp (cal/g°C)	49.50	94.96	60.43	65.89	71.36	76.83
RM (ml/mol)	46.334	50.98	55.62	60.25	64.90	69.59
Va (cpoise)	1.31	1.71	2.21	2.80	3.50	4.31
Ts (dyn/cm)	36.32	36.79	37.78	36.75	37.68	38.16
Cg (°K)	-	-	-	-	-	-
I	0.2626	0.2643	0.2656	0.2668	0.2678	0.2686
Z	-	-	-	-	-	-
PA (°C)	54.0	59.5	66.0	73.5	76.0	81.0
KUOP	11.75	11.87	11.99	12.09	12.20	12.29

(tableau 2)

Propriétés physico-chimiques des naphthenes

CORPS PURS	DECYL CYCLO- HEXANE	UNDECYL CYCLO- HEXANE	DODECYL CYCLO- HEXANE	TRIDECYL CYCLO- HEXANE	TETRADECYL CYCLO- HEXANE
FORMULE					
PROP	C16H32	C17H34	C18H36	C19H38	C20H40
Tc (°C)	475.34	481.68	492.98	503.79	514.01
Pc (atm)	16.27	15.35	14.53	13.80	13.13
Vc (ml/mol)	817	872	927	982	1037
d	0.8151	0.8172	0.8190	0.8205	0.8220
MM (g)	224.43	238.46	252.48	266.15	280.54
VM (ml/mol)	298.27	317.86	337.74	357.14	376.86
Teb (°C)	297.66	313.22	327.88	341.88	355.00
n	1.4514	1.4527	1.4539	1.4550	1.4559
Tv (mm Hg)	0.36	0.20	0.12	0.070	0.042
Hv (cal/mol)	19040	20220	21400	22580	23760
Hc (kcal/mol)	2330	2475	2621	2767	2913
Cp (cal/g°C)	82.29	87.76	93.22	98.69	104.16
RM (ml/mol)	74.18	78.82	83.46	88.11	92.75
Va (cpoise)	5.24	6.32	7.52	8.85	9.72
Ts (dyn/cm)	38.35	38.49	38.58	38.61	38.78
Cg (°K)	-	-	-	-	-
I	0.2694	0.2701	0.2707	0.2713	0.2717
Z	-	-	-	-	-
PA (°C)	84.0	88.0	92.0	96.0	98.0
KUOP	12.37	12.46	12.53	12.60	12.67

(tableau 2 suite)

Propriétés physico-chimiques des aromatiques

CORPS PURS	BUTYL BENZENE	PROPYL BENZENE	PENTY BENZENE	HEXYL BENZENE	OCTYL BENZENE	NONYL BENZENE
FORMULE						
PROP	C10H14	C11H16	C12H18	C13H20	C14H22	C15H24
Tc (°C)	389.80	408.35	425.08	440.68	454.94	468.09
Pc (atm)	28.47	25.73	23.51	21.68	20.08	18.69
Vc (ml/mol)	497	550	620	660	720	790
d	0.8561	0.8546	0.8529	0.8525	0.8521	0.8519
MM (g)	134.22	148.24	162.27	176.29	190.31	204.34
VM (ml/mol)	170.78	181.93	203.34	220.78	240.26	259.77
Teb (°C)	183.27	205.46	226.10	246.10	264.40	282.00
n	1.4874	1.4874	1.4856	1.4842	1.4832	1.4824
Tv (mm Hg)	21.35	9.63	4.54	2.17	1.10	0.57
Hv (cal/mol)	9680	10130	10660	11240	11750	12320
Hc (kcal/mol)	1329	11475	1621	1767	1912	2058
Cp (cal/g°C)	4209	47.32	52.79	58.25	63.72	69.18
RM (ml/mol)	45.12	49.76	54.40	59.04	63.68	68.32
Va (cpoise)	0.95	1.22	1.52	1.88	2.30	2.79
Ts (dyn/cm)	28.29	29.78	31.16	32.50	33.70	34.86
Cg (°K)	-88	-75	-61	-48	-36	-24
I	0.2878	0.2880	0.2873	0.2868	0.2863	0.2859
Z	3.049E-4	3.019E-4	2.984E-4	2.942E-4	2.916E-4	2.886E-4
PA (°C)	-	-	-	-	-	-
KUOP	10.91	11.08	11.25	11.41	11.55	11.68

(tableau 3)

Propriétés physico-chimiques des aromatiques

CORPS PURS	DECYL- BENZENE	UNDECYL BENZENE	DODECYL BENZENE	TRIDECYL BENZENE	TETRADECYL BENZENE
FORMULE					
PROP	C ₁₆ H ₂₆	C ₁₇ H ₂₈	C ₁₈ H ₃₀	C ₁₉ H ₃₂	C ₂₀ H ₃₄
Tc (°C)	479.84	490.97	502.09	510.99	534.68
Pc (atm)	17.54	16.46	15.54	14.73	13.95
Vc (ml/mol)	850	910	980	1045	1110
d	0.8518	0.8517	0.8515	0.8514	0.8513
MM (g)	218.36	232.36	246.41	260.43	274.46
VM (ml/mol)	279.33	298.91	316.54	338.18	357.86
Teb (°C)	29.89	313.20	327.60	341.30	354.0
n	1.4811	1.4807	1.4803	1.4800	1.4797
Tv (mm Hg)	0.31	0.17	0.10	0.059	0.036
Hv (cal/mol)	12840	13330	13890	14410	14880
He (kcal/mol)	2204	2350	2495	2641	2787
Cp (cal/g°C)	74.65	80.12	85.58	91.05	96.51
RM (ml/mol)	72.96	77.61	82.25	86.89	91.53
Va (cpoise)	3.36	4.02	4.78	5.31	6.61
Ts (dyn/cm)	35.85	36.79	37.60	38.32	38.87
Cg (°K)	-14.38	-5.00	+3.00	+10	+16
I	0.2856	0.2854	0.2852	0.2851	0.2849
Z	2.86E-4	2.846E-4	2.827E-4	2.805E-4	2.790E-4
PA (°C)	-	-	-	-	-
KUOP	11.79	11.90	12.00	12.09	12.18

(tableau 3 suite)

Propriétés physico-chimiques des olefines

CORPS PURS	DECENE	DODECENE	TRIDECENE	TETRA- DECENE	PENTA- DECENE	HEXA- DECENE
FORMULE						
PROP	C10H20	C11H22	C12H24	C13H26	C14H28	C15H30
Tc (°C)	342	364	384	401	416	433
Pc (atm)	21.77	19.84	18.32	17.12	15.90	14.94
Vc (ml/mol)	570	625	680	735	790	845
d	0.7396	0.7465	0.7547	0.7616	0.7676	0.7729
MM (g)	140.27	154.24	168.32	182.35	196.37	210.40
VM (ml/mol)	186.87	205.99	223.33	240.39	257.66	277.96
Teb (°C)	170.57	192.67	213.35	232.78	251.10	268.39
n	1.4191	1.4238	1.4278	1.4311	1.4341	1.4366
Tv (mm Hg)	32.45	14.68	7.23	3.56	1.81	0.95
Hv (cal/mol)	9450	9880	10390	10860	11330	11920
Hc (kcal/mol)	1476	1622	1768	1914	2059	2205
Cp (cal/g°C)	52.83	58.96	64.43	69.89	75.36	80.82
RM (ml/mol)	48.07	52.71	57.37	61.98	66.63	71.27
Va (cpoise)	0.75	0.95	1.20	1.50	1.82	2.23
Ts (dyn/cm)	23.39	23.86	24.48	24.87	25.14	25.36
Cg (°K)	-62.36	-49.18	-35.23	-23.07	-12.85	-3.73
I	0.2525	0.2512	0.2583	0.2600	0.2616	0.2641
Z	3.059E-4	3.019E-4	2.982E-4	2.953E-4	2.932E-4	2.913E-4
PA (°C)	44.0	49.0	54.0	56.5	62.0	65.0
KUOP	12.50	12.56	12.61	12.66	12.71	12.77

(tableau 4)

Propriétés physico-chimiques des oléfines

CORPS PURS	HEXA- DECENE	HEPTA- DECENE	OCTA- DECENE	NONA- DECENE	EICOSENE
FORMULE					
PROP	C16H32	C17H34	C18H36	C19H38	C20H40
Tc (°C)	444.00	455.00	466.00	477.00	486.00
Pc (atm)	13.92	13.30	12.46	11.61	10.93
Vc (ml/mol)	900	955	1010	1065	1120
d	0.7775	0.7816	0.7853	0.7886	0.7916
MM (g)	224.43	238.46	252.48	266.51	280.54
VM (ml/mol)	292.28	309.66	327.04	344.46	361.89
Teb (°C)	284.87	300.33	314.82	329.10	342.40
n	1.4390	1.44107	1.4428	1.4445	1.4459
Tv (mm Hg)	0.51	0.28	0.16	0.095	0.057
Hv (cal/mol)	12410	12510	13120	13430	13500
Hc (kcal/mol)	2351	2496	2642	2788	2934
Cp (cal/g°C)	86.29	91.76	97.22	102.69	108.15
RM (ml/mol)	75.92	80.56	85.20	89.85	94.48
Va (cpoise)	2.69	3.24	3.85	4.56	5.17
Ts (dyn/cm)	25.56	25.66	26.20	25.85	25.77
Cg (°K)	+4.128	+11.2	+17.6	+23.4	+28.6
I	0.2651	0.2660	0.2669	0.2677	0.2683
Z	2.893E-4	2.885E-4	2.866E-4	2.843E-4	2.838E-4
PA (°C)	69.0	72.0	75.0	79.5	81.5
KUOP	12.82	12.87	12.91	12.97	13.01

(tableau 4 suite)

V CONSTRUCTION DES NOMOGRAMMES

V.1 NOMOGRAMMES POUR LES FONCTIONS DE TYPE $\beta = F(\alpha)$

Nous allons construire un nomogramme pour l'équation de Tym et Calus qui nous donne le volume moléculaire en fonction du volume critique.

$$VM = 0.285 Vc^{1.048}$$

Cette équation est de la forme: $VM = F(Vc)$

Nous allons utiliser la méthode décrite dans la partie théorique pour construire le nomogramme relatif à cette équation.

pour les hydrocarbures lourds étudiés le volume molaire est compris entre 154 et 360ml.

La valeur initiale $VM_i = 154$

La valeur finale $VM_f = 360$

Soit L la longueur admissible de l'échelle qu'on fixe à 22cm, on aura la valeur du paramètre m égale à:

$$m = L / (VM_f - VM_i) = 22 / (360 - 154) = 0.116$$

On choisit la fonction Φ telle que $\Phi(VM) = \Phi[f(Vc)] = VM = f(Vc)$
d'où Φ est une fonction identité.

Dans le repère xoy les coordonnées de l'échelle de VM sont:

$$x = 1cm \quad y = a + m VM = a + 0.106 VM$$

On veut que la distance entre l'origine de VM et l'axe ox soit égale à 1cm. on aura donc la relation suivante:

$$1 = a + 0.106 VM_i \quad \text{avec } VM_i = 154$$

d'où on a:

$$a = 1 - 0.106 \cdot 154 = -15.446$$

Dans les deux repères xoy et xo'z relatifs à VM et Vc les équations de VM et Vc sont les suivantes:

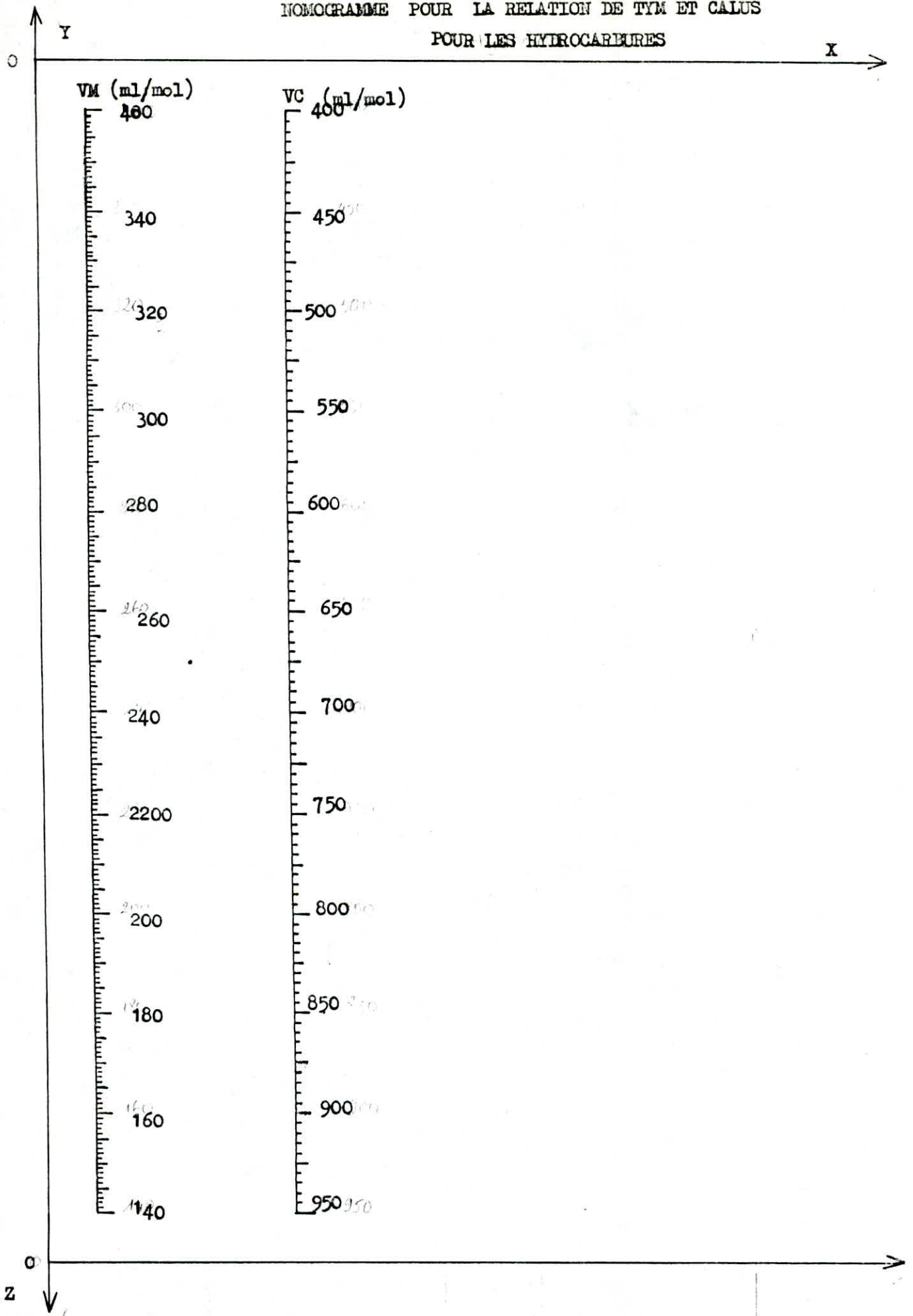
$$\text{Repère xoy relatif à VM :} \quad x = h_1 = 1cm \quad y = -15.446 + 0.106 VM$$

$$\text{Repère xo'z relatif à Vc :} \quad x = h_2 = 2cm \quad y = -15.446 + 0.106 f(Vc)$$

$$\text{avec } f(Vc) = 0.285 Vc^{1.048}$$

Le nomogramme obtenu est représenté dans la page suivante.

NOMOGRAMME POUR LA RELATION DE TYM ET CALUS
POUR LES HYDROCARBURES



V.2 NOMOGRAMMES POUR LES SYSTEMES D'EQUATIONS

$$f_1(\alpha_1) = f_2(\alpha_2) = \dots = f_n(\alpha_n)$$

V.2.1 Nomogrammes pour les n paraffines

1 serie d'equations

Le systeme d'equation utilise est de la forme suivante :

$$d = f_1(n) = f_2(VM) = f_3(Ts) = f_4(Cg) = f_5(Teb) = f_6(Tv) = f_7(kuop) = f_8(I) = f_9(z) = f_{10}(PA).$$

La serie d'equations utilisees est la suivante:

$$d = f_1(n) = -.236n^3 + 4.312n^2 - 8.941n + 5.422$$

$$d = f_2(VM) = 5.401e-09VM^3 + 5.842e-6VM^2 + 2.299e-3VM + 0.456$$

$$d = f_3(Ts) = -1.110e-5Ts^3 + 6.907e-4Ts^2 - 1.817e-3 + 0.533$$

$$d = f_4(Tg) = 383e-8Tg^3 - 1.550e-6Tg^2 + 8.276e-4Tg + 0.755$$

$$d = f_5(Tweb) = 1.878e-9Teb^3 - 2.189e-6Teb^2 + 1.091e-03Teb + 0.592$$

$$d = f_6(Tv) = -1.487e-5Tv^3 + 7.172e-04Tv^2 - 9.984e-3Tv + 0.778$$

$$d = f_7(kuop) = -2.408e-3kuop^3 + 2.431e-2kuop^2 + 0.725kuop - 7.481$$

$$d = f_8(I) = 99.492I^3 - 27.929I^2 - 1.803I + 1.375$$

$$d = f_9(z) = -1.275e+8z^3 - 2.944e+7z^2 + 15208z - 1.165$$

$$d = f_{10}(PA) = 4.508e-6PA^3 - 1.275e-3PA^2 + 0.121PA - 3.149$$

Pour les paraffines étudiees la densité varie de 0.7262 a 0.7852
En prenant la longueur admissible de l'échelle L=22 cm.

$$m = L / (df - di)$$

$$\text{On aura } m = 22 / (0.7852 - 0.7262) = 372.88$$

Soit la fonction identité

$$x = 1 \quad y = a + m di = a + 372.88d$$

$$\text{pour } y_i = 1 \text{ cm} \quad 1 = a + 269.78di = a + 372.88 * 0.7262$$

d'ou

$$a = -169.78$$

Dans les reperes xoy et xo'z ,les équations des échelles sont les suivantes

d :	x = 1cm	y = -269.78 + 372.88 d	.7262 ≤ d ≤ .7852
n :	x = 4cm	z = -269.78 + 372.88 f1(n)	1.4096 ≤ n ≤ 1.4405
VM :	x = 7cm	y = -269.78 + 372.88 f2(VM)	195.17 ≤ VM ≤ 368.25
Ts :	x = 10cm	z = -269.78 + 372.88 f3(Ts)	23.37 ≤ Ts ≤ 28.46
Cg :	x = 13cm	y = -269.78 + 372.88 f4(Cg)	-32 ≤ Cg ≤ 36.40
Teb :	x = 16cm	z = -269.78 + 372.88 f5(Teb)	174.12 ≤ Teb ≤ 343.8
KUOP :	x = 4cm	y = -269.78 + 372.88 f6(KUOP)	12.73 ≤ Kuop ≤ 13.13
I :	x = 7cm	z = -269.78 + 372.88 f7(I)	0.2475 ≤ I ≤ 0.2648
Z :	x = 10cm	y = -269.78 + 372.88 f8(Z)	2.804E-4 ≤ Z ≤ 3.045E-4
PA :	x = 13cm	z = -269.78 + 372.88 f9(PA)	78 ≤ PA ≤ 104
Tv :	x = 16cm	y = -269.78 + 372.88 f10(Tv)	0.054 ≤ Tv ≤ 29.53

f1, f2, f3, f4, f5, f6, f7, f8, f9, sont des fonctions monotones ce qui nous donne la continuité de leurs échelles.
f10 est une fonction non monotone d'où la discontinuité de l'échelle.

2^{ème} série d'équation

La deuxième série d'équation est relative à l'indice de réfraction.

$$n = f1(Hv) = f2(Hc) = f3(Cp) = f5(RM)$$

Les équations utilisées sont les suivantes:

$$n = f1(Hv) = 8.926E-14Hv^3 - 3.554E-09Hv^2 + 5.306E-05Hv + 1.150$$

$$n = f2(Hc) = 2.699E-12Hc^3 - 2.641E-08Hc^2 + 9.719E-05Hc + 1.314$$

$$n = f3(Cp) = 8.297E-08Cp^3 - 2.700E-05Cp^2 + 3.283E-03Cp + 1.295$$

$$n = f4(RM) = 1.184E-07RM^3 - 3.371E-05RM^2 + 3.610E-03RM + 1.300$$

L'indice de réfraction pour les paraffines étudiées est compris entre 1.4096 et 1.4405.

En prenant L = 22cm comme longueur admissible de l'échelle on aura :

$$m = L/(nf-ni) = 22 / (1.4405-1.4096) = 711.974$$

Soit ϕ la fonction identité ,l'échelle pour n serait la suivante

$$x = 1cm \quad y = a + mn = a + 711.974 n$$

pour $y_i = 1\text{cm}$ on a

$$y_i = 1\text{cm} = a + 711.974 n_i \quad n_i = 1.4096$$

$$a = -10002.56$$

Dans les repères xoy et $xo'z$ les équations des échelles sont les suivantes:

$$n = 1\text{cm} \quad y = -1002.52 + 711.97 n \quad 1.4096 \leq n \leq 1.4405$$

$$Hv = 5\text{cm} \quad z = -1002.52 + 711.97 f_1(Hv) \quad 9440 \leq Hv \leq 13970$$

$$Hc = 10\text{cm} \quad y = -1002.56 + 711.97 f_2(Hc) \quad 1504 \leq Hc \leq 2961$$

$$Cp = 14\text{cm} \quad z = -1002.56 + 711.97 f_3(Cp) \quad 56.4 \leq Cp \leq 110.73$$

$$RM = 18\text{cm} \quad y = -1002.56 + 711.97 f_4(RM) \quad 48.50 \leq RM \leq 94.93$$

f_1, f_2, f_3, f_4 sont des fonctions monotones d'où la continuité de leurs échelles.

3^{ème} série d'équations

Les équations utilisées sont les suivantes:

$$f_1(Tc) = -1.311E-05Tc^3 + 0.019 Tc^2 - 8.294Tc + 1245.043$$

$$f_2(Pc) = -4.502E-02Pc^3 + 2.809 Pc^2 - 69.064Pc + 767.59$$

$$f_3(Vc) = -1.101E-09Vc^3 + 2.627E-06Vc^2 - 0.252Vc - 7.569$$

$$f_4(Va) = +1.243Va^3 - 14.42 Va^2 + 78.36Va + 85.63$$

La masse moléculaire pour ces paraffines est comprise entre 142 et 282

Soit L la longueur admissible de l'échelle $L = 22\text{cm}$.

$$m = L / (MM_f - MM_i) = 22 / (282 - 142) = 0.156$$

Soit ϕ la fonction identité

L'échelle pour MM sera $x = 1\text{cm} \quad y = a + 0.156 MM$

Pour $y_i = 1\text{cm} = a + 0.156 MM_i$ d'où $a = -21.31$

Dans les repères xoy et $xo'z$ les équations des échelles sont les suivantes

$$MM: \quad x = 1\text{cm} \quad y = -21.31 + 0.156 MM \quad 142.28 \leq MM \leq 282.55$$

$$Tc: \quad x = 5\text{cm} \quad z = -21.31 + 0.156 f_1(Tc) \quad 344.4 \leq Tc \leq 490.0$$

$$Pc: \quad x = 9\text{cm} \quad y = -21.31 + 0.156 f_2(Pc) \quad 11.43 \leq Pc \leq 20.82$$

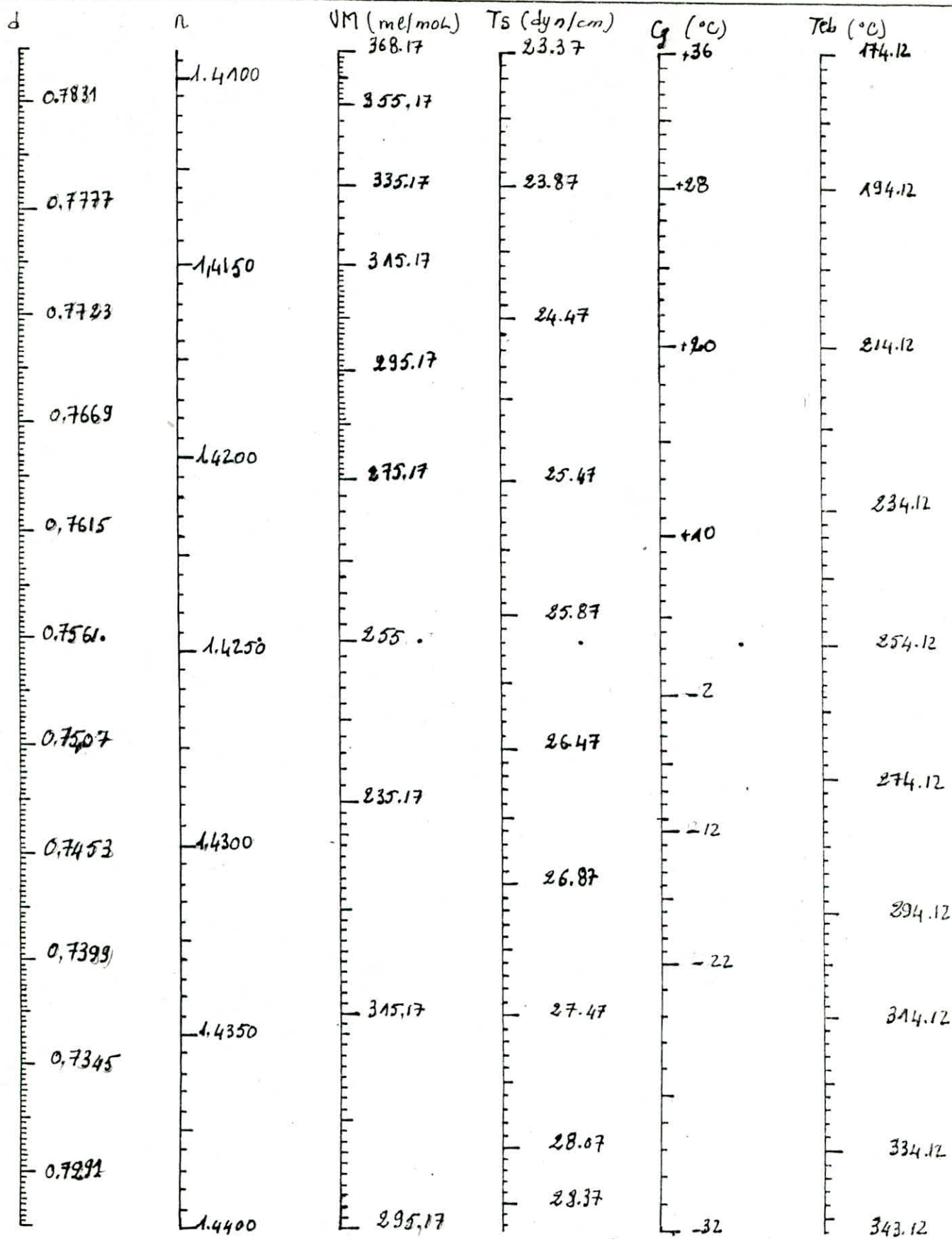
$$Vc: \quad x = 13\text{cm} \quad z = -21.31 + 0.156 f_3(Vc) \quad 590.0 \leq Vc \leq 1140$$

$$Va: \quad x = 17\text{cm} \quad y = -21.31 + 0.156 f_4(Va) \quad 0.860 \leq Va \leq 5.36$$

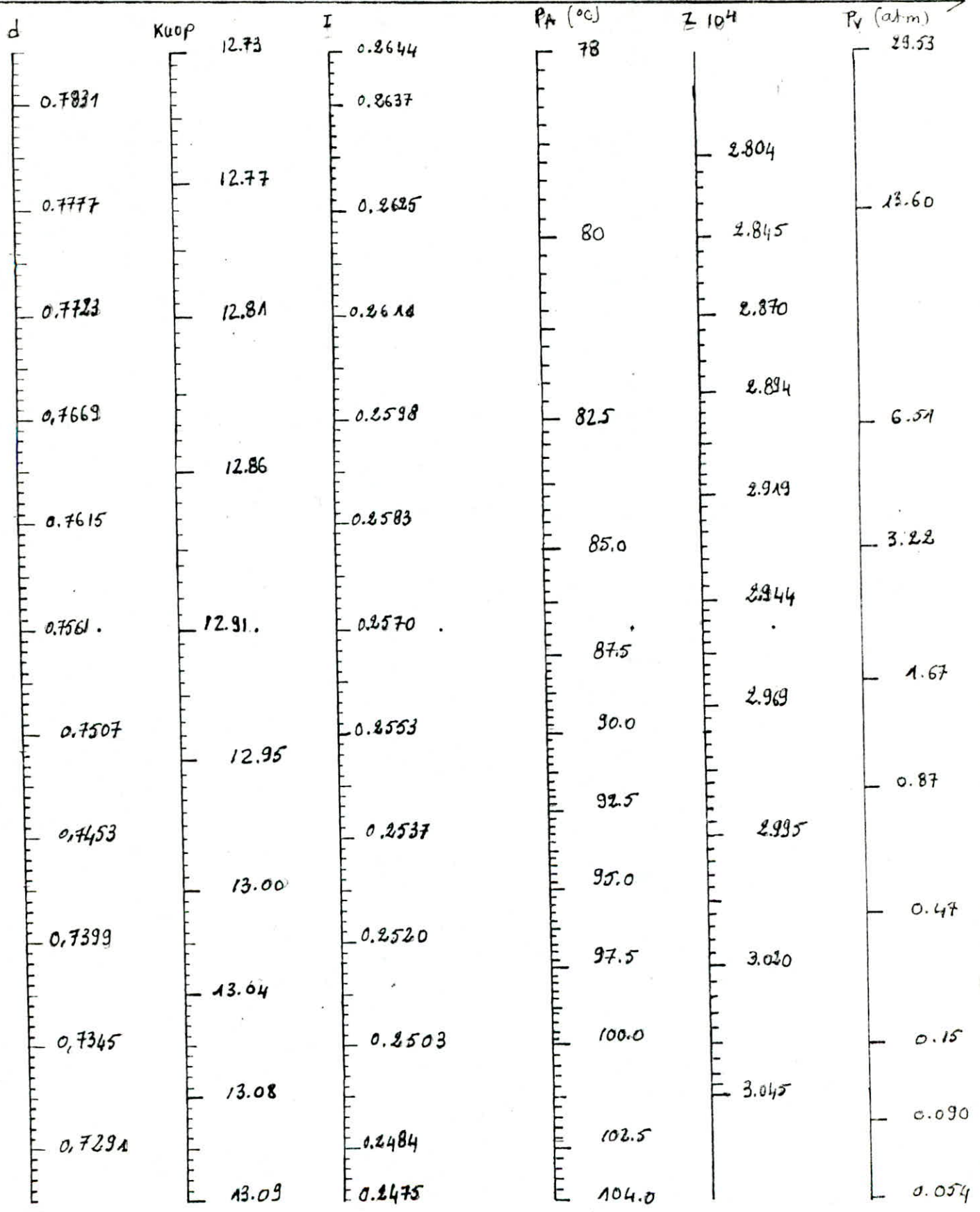
Les fonctions f_1, f_2, f_3, f_4 sont des fonctions monotones d'où la continuité de leurs échelles.

nomogrammes des paraffines

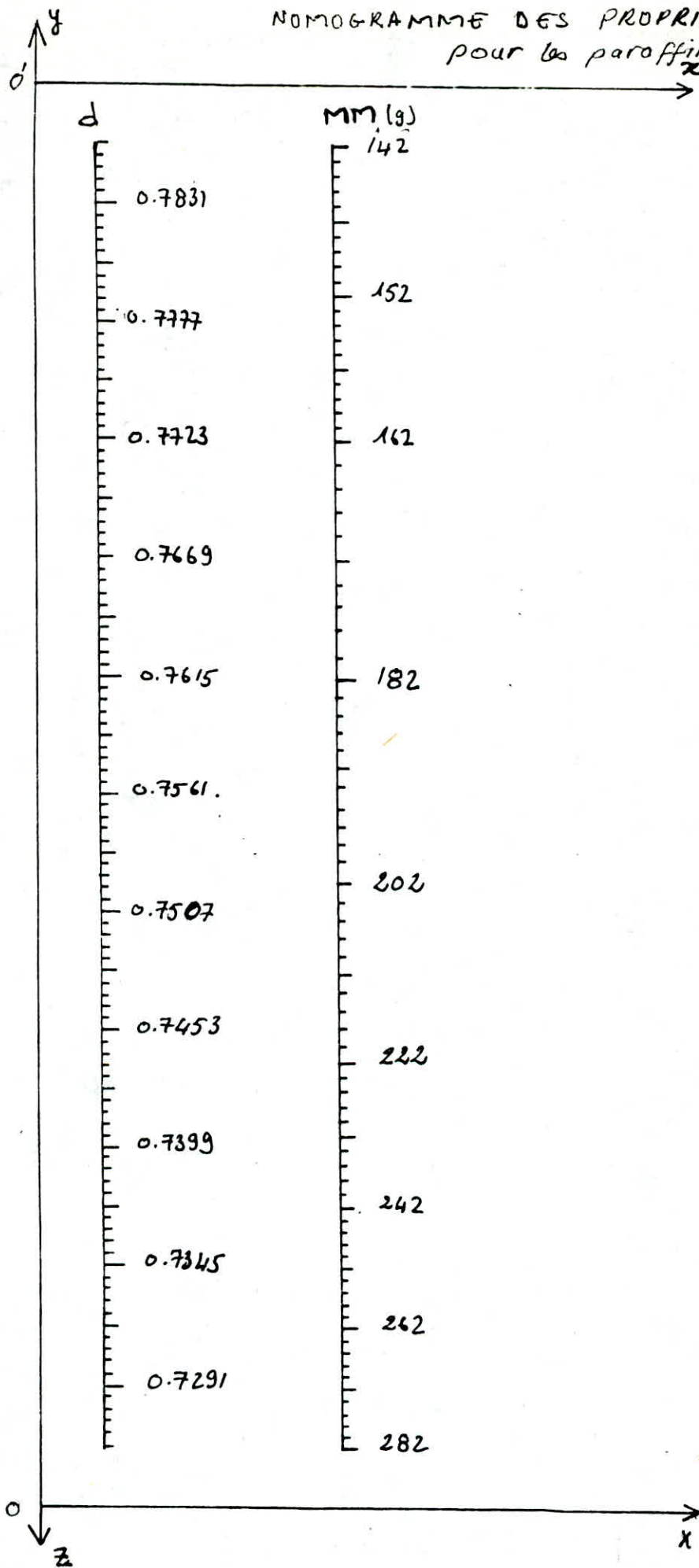
NOMOGRAMME DES PROPRIETES d , n , VM , T_s , G , T_{eb}
pour les paraffines



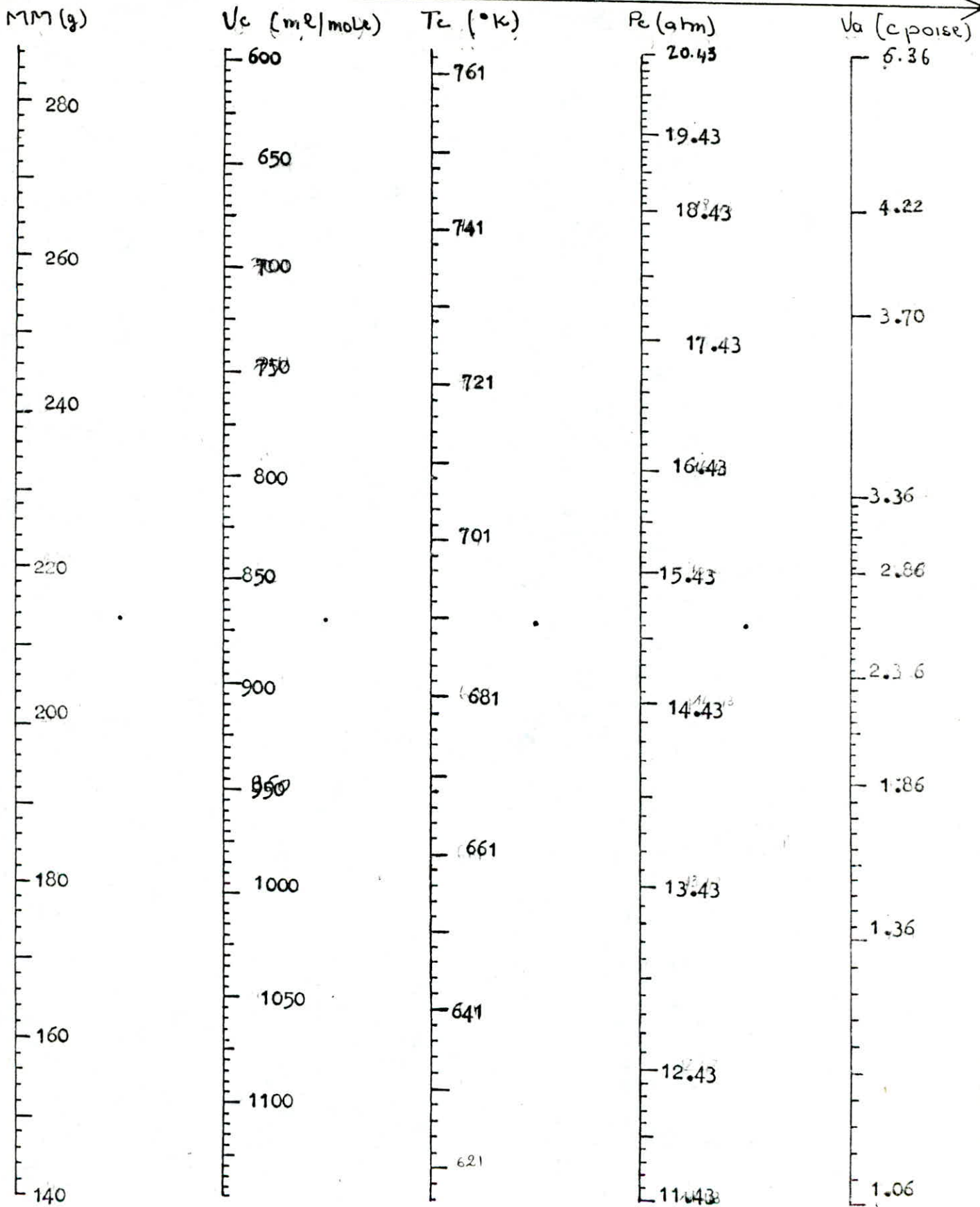
NOMOGRAMME DES PROPRIETES d , $Kuop$, I , PA , Z , P_v pour Les paraffines



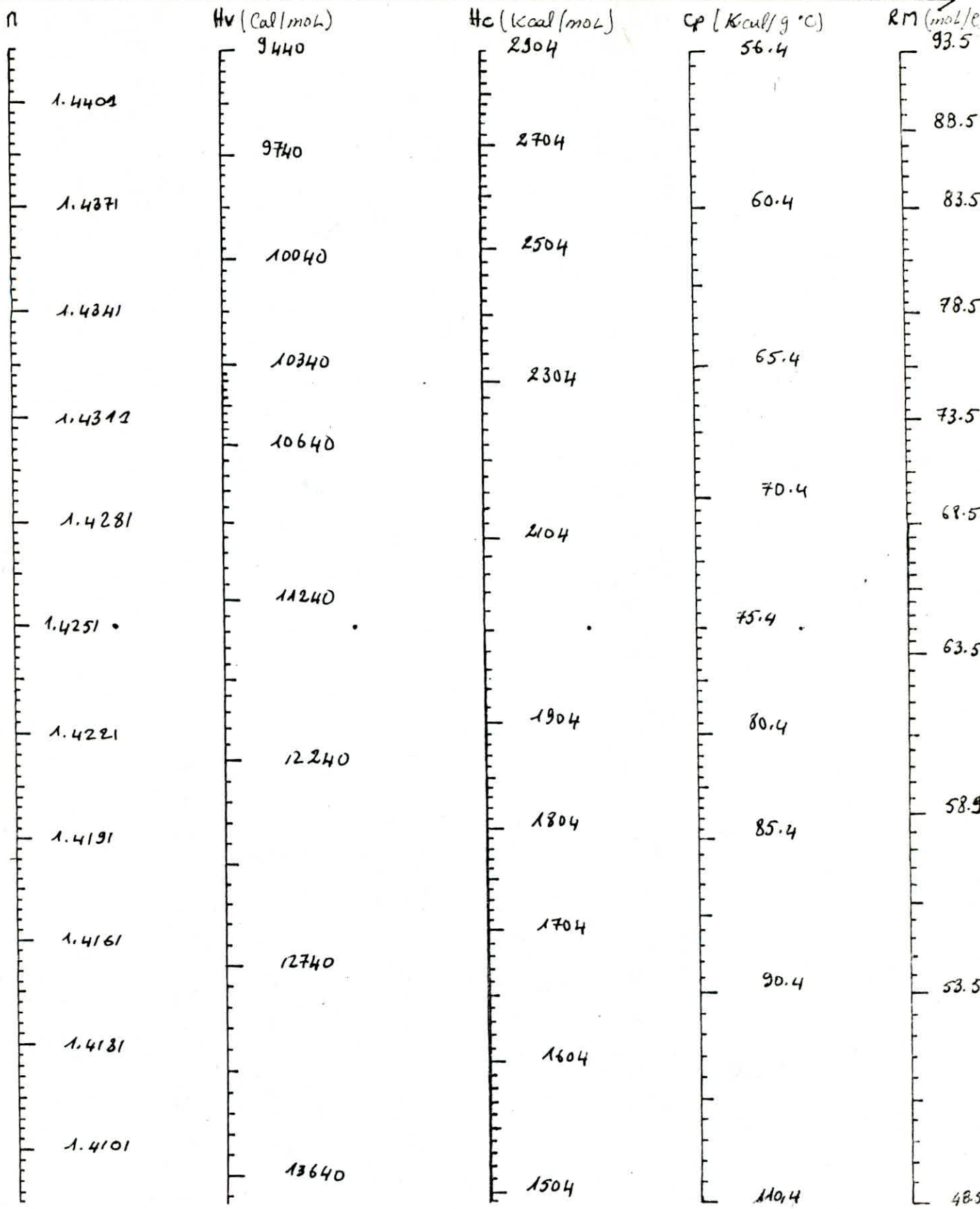
NOMOGRAMME DES PROPRIETES d , MM
pour les paraffines



Nomogramme des propriétés M_M , V_c , T_c , P_c et V_a
pour les n paraffines

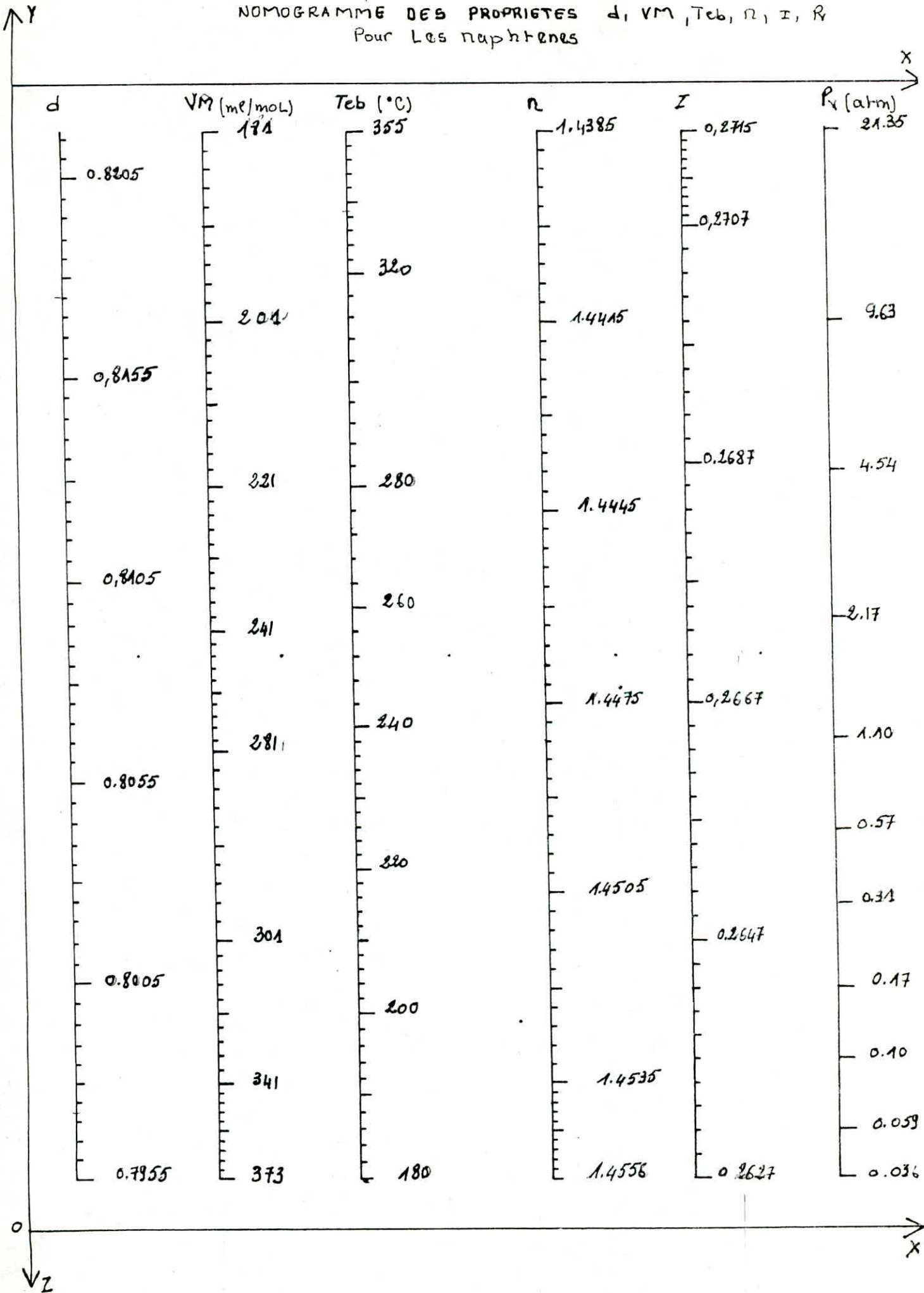


NOMOGRAMME DES PROPRIETES n , H_v , H_c , C_p et RM
pour Les paraffines

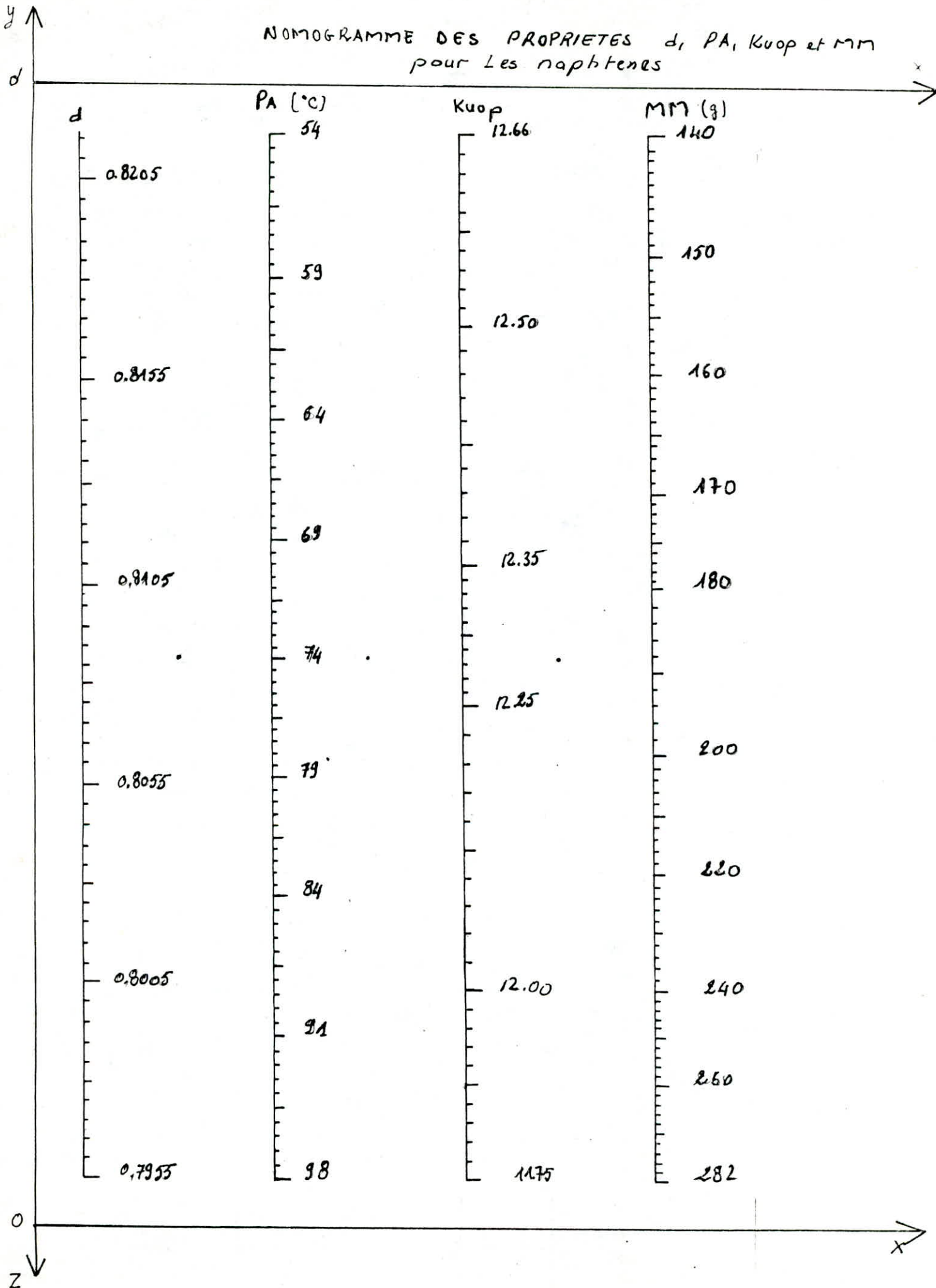


nomogrammes des naphthenes

NOMOGRAMME DES PROPRIETES d , VM , T_{eb} , n , Z , R
 Pour Les naphthènes

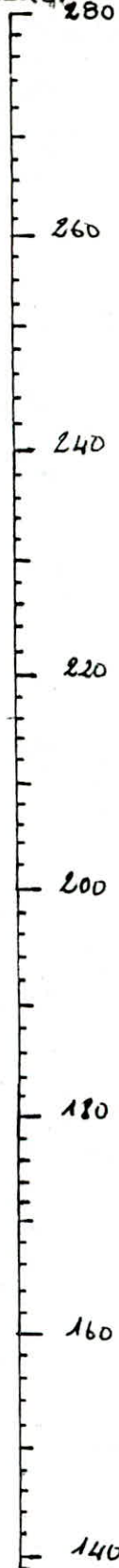


NOMOGRAMME DES PROPRIETES d , PA, Kuop et MM pour Les naphthenes



NOMOGRAMMES DES PROPRIETES M_M , P_o , T_c , V_c
 pour les naphthènes

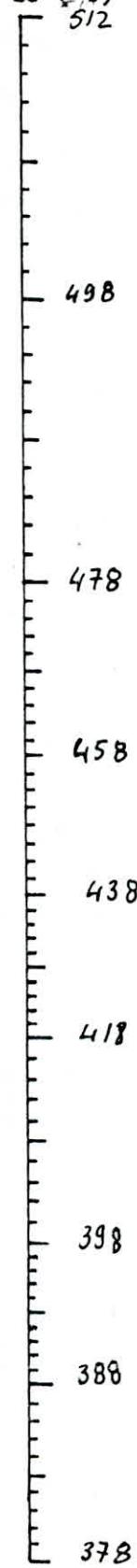
M_M (g)



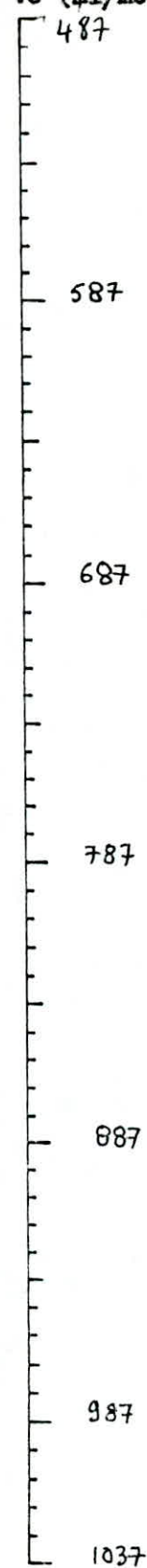
P_o (atm)



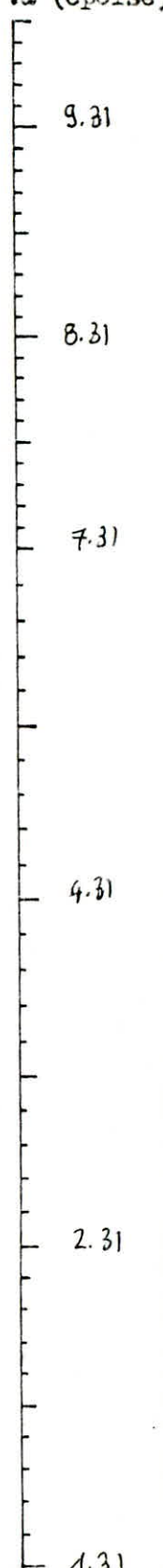
T_c ($^{\circ}C$)



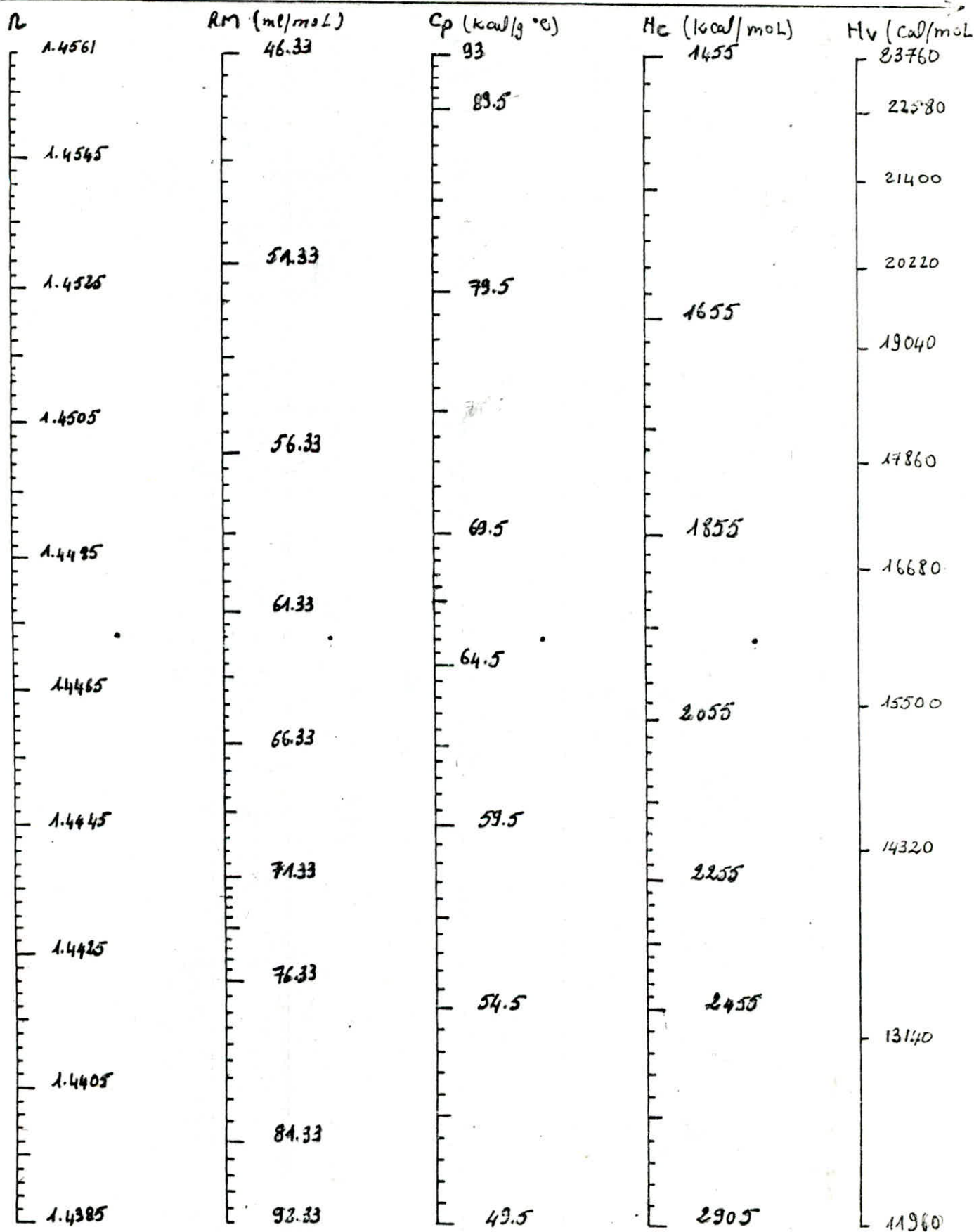
V_c (ml/mol)



V_a (cpoise)



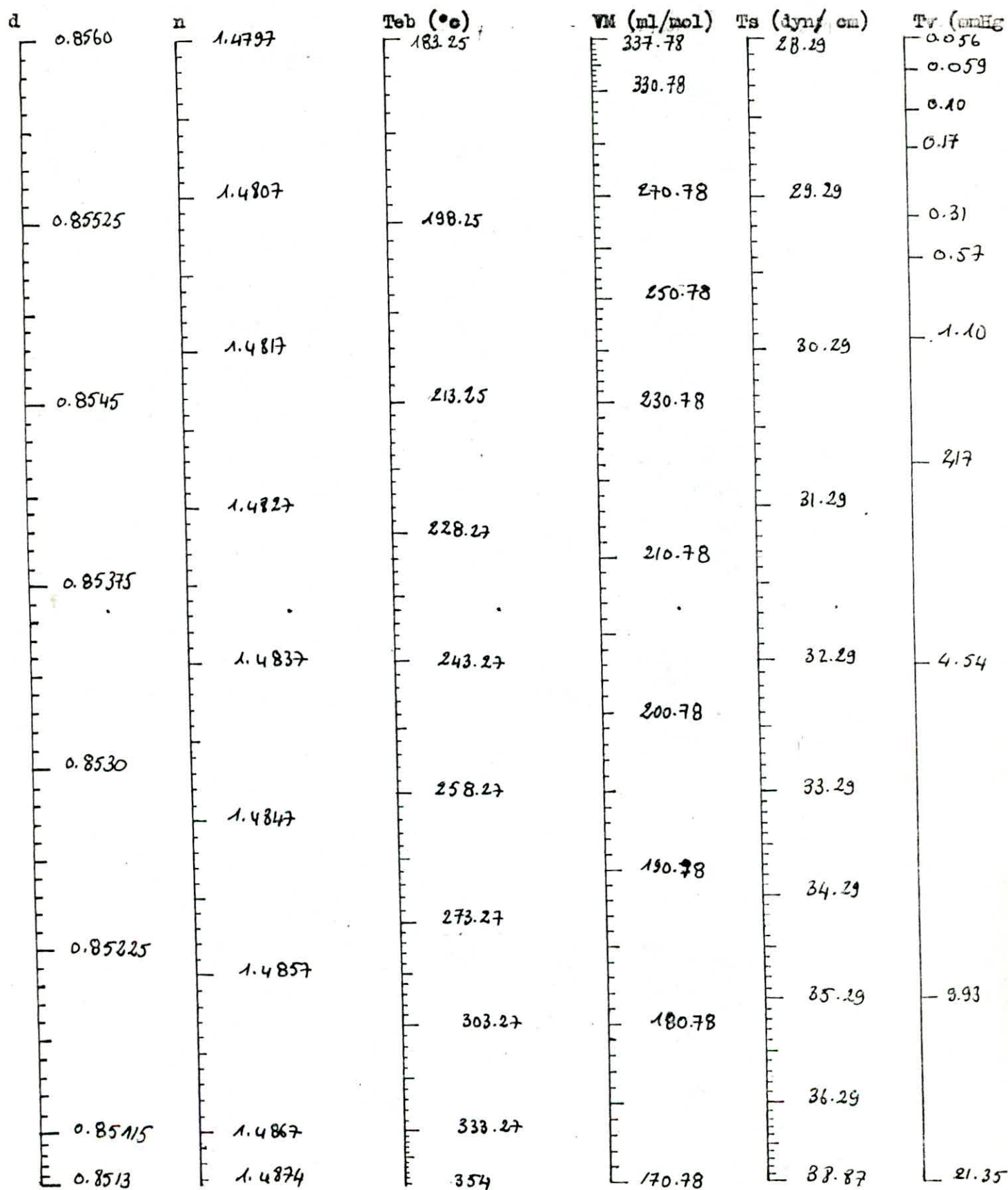
NOMOGRAMME POUR LES PROPRIETES n , RM , C_p , H_c , H_v
 Pour Les naphthenes



nomogrammes des aromatiques

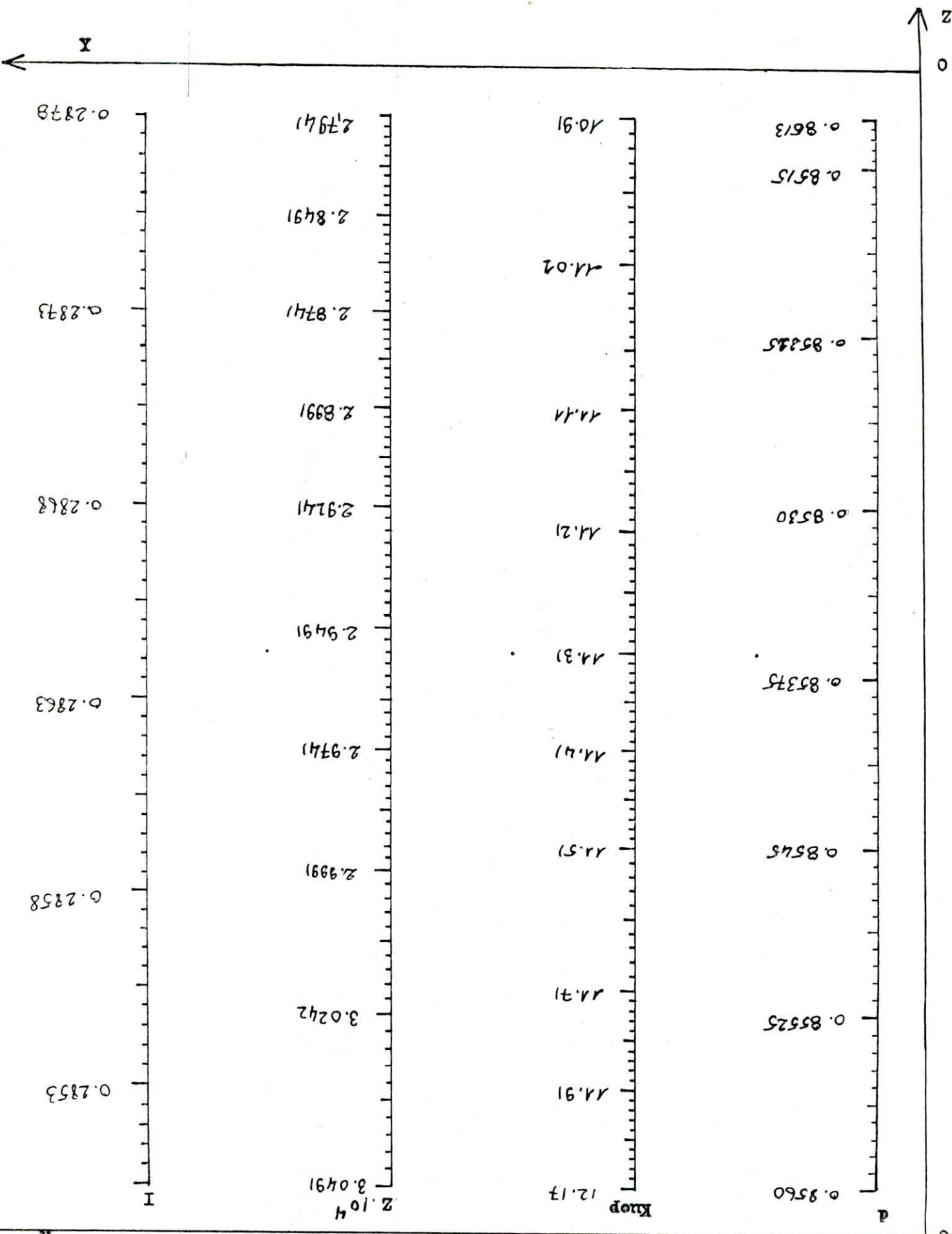
NOMOGRAMMES DES PROPRIETES $d, n, T_{eb}, V_M, T_s, T_v$

POUR LES AROMATIQUES



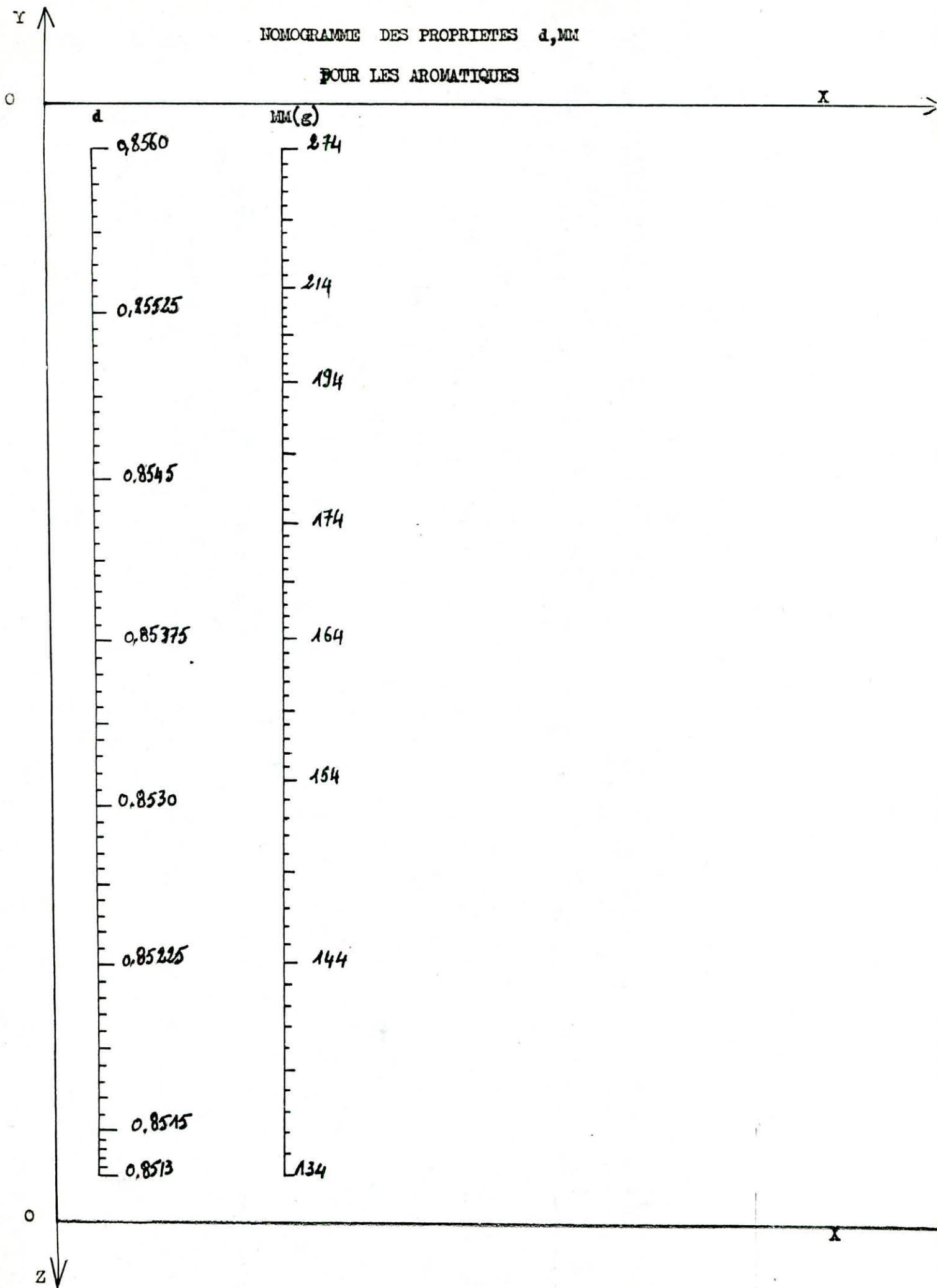
NOMOGRAMMES DES PROPRIETES d, KIOP, I, Z

POUR LES AROMATIQUES

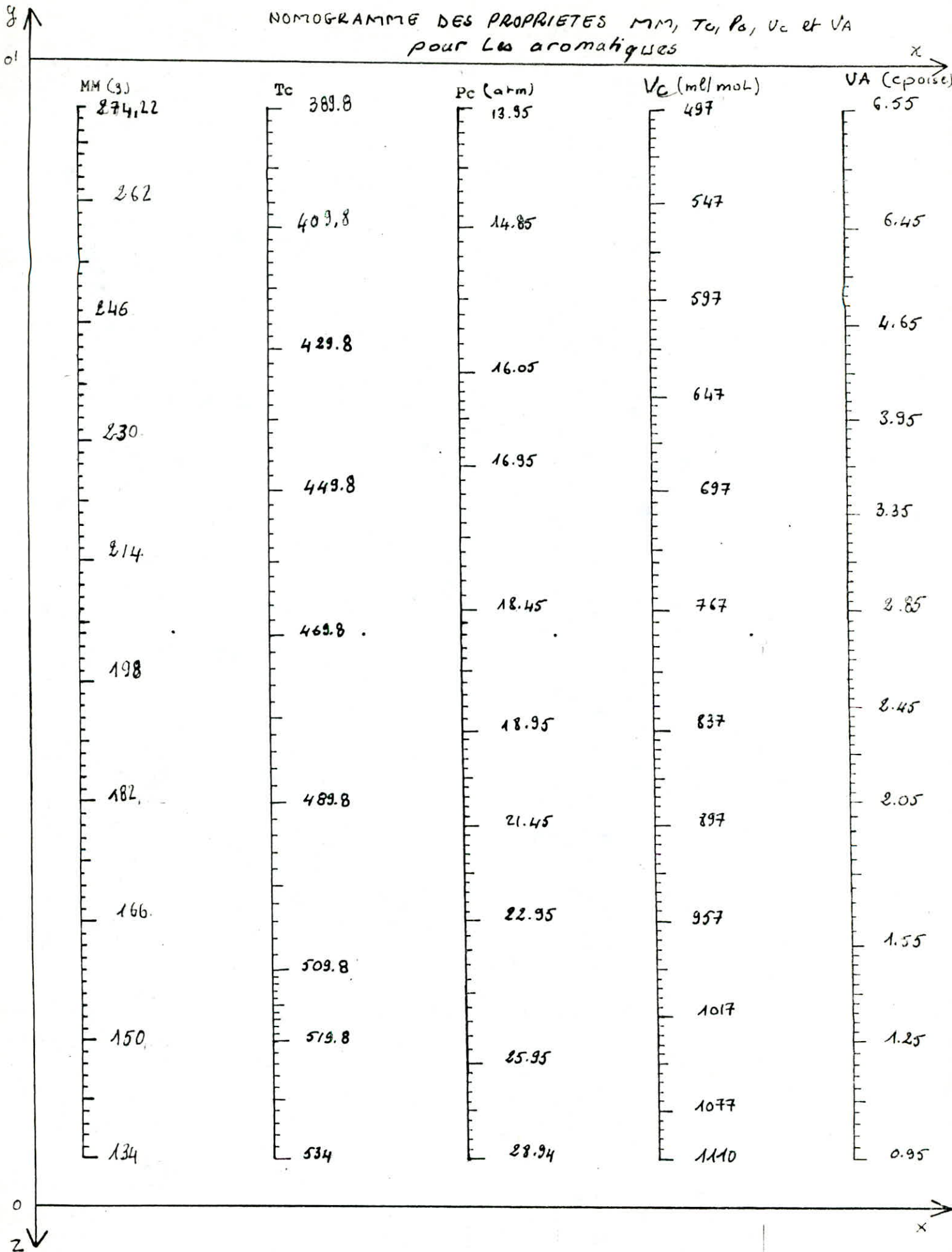


NOMOGRAMME DES PROPRIETES d, MM

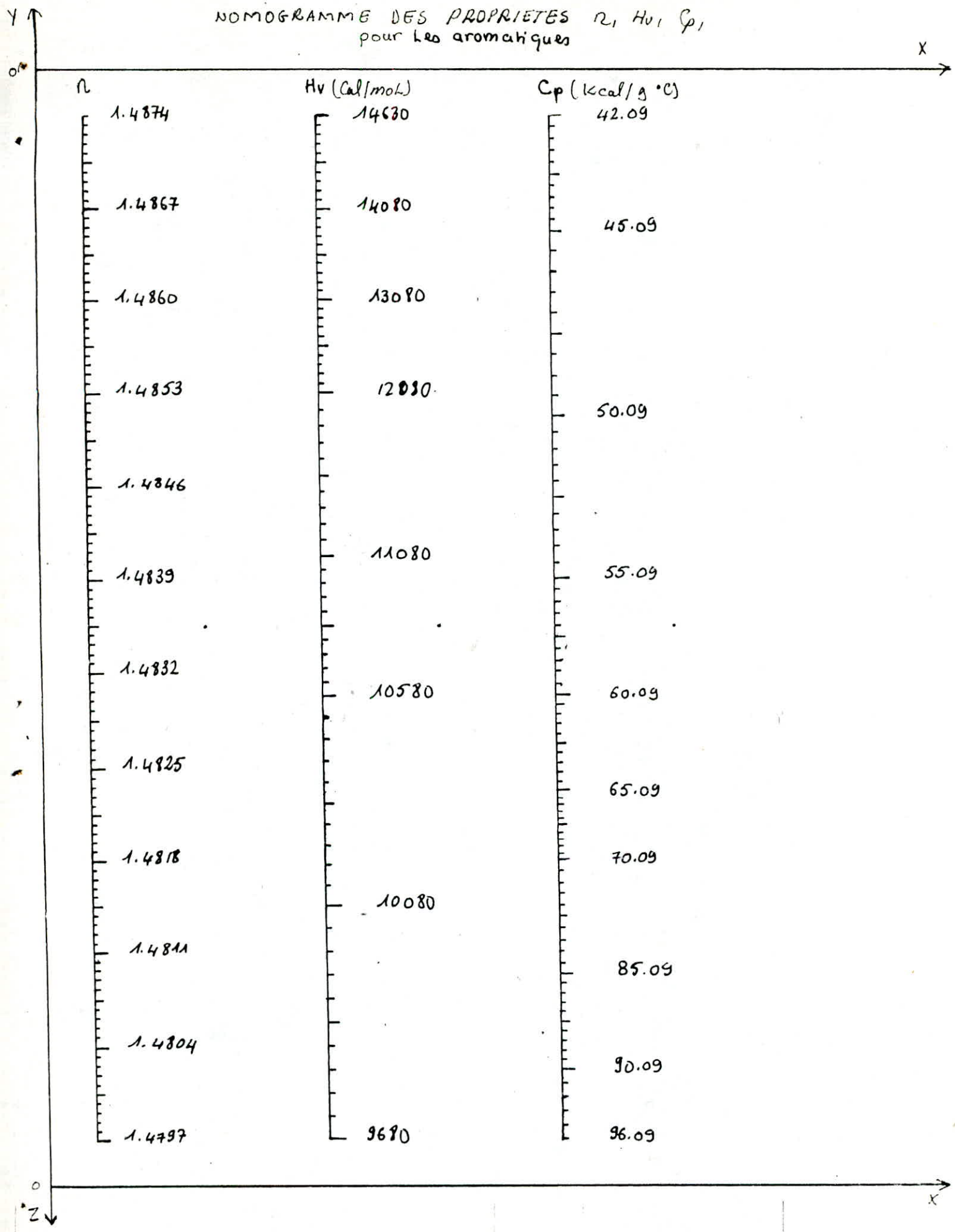
POUR LES AROMATIQUES



NOMOGRAMME DES PROPRIETES M_M , T_c , P_c , V_c et VA
pour Les aromatiques

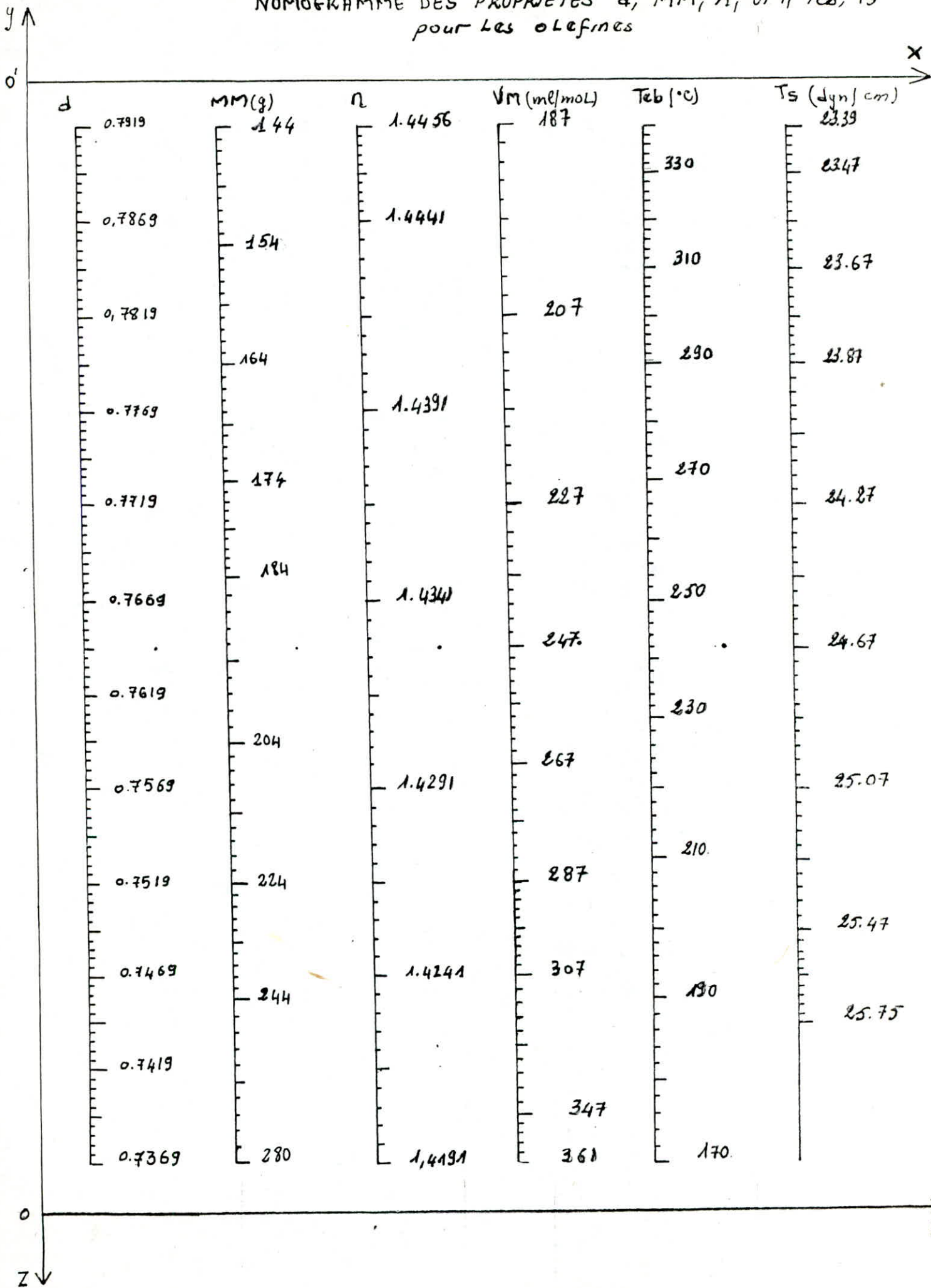


NOMOGRAMME DES PROPRIETES n , H_v , C_p
pour les aromatiques

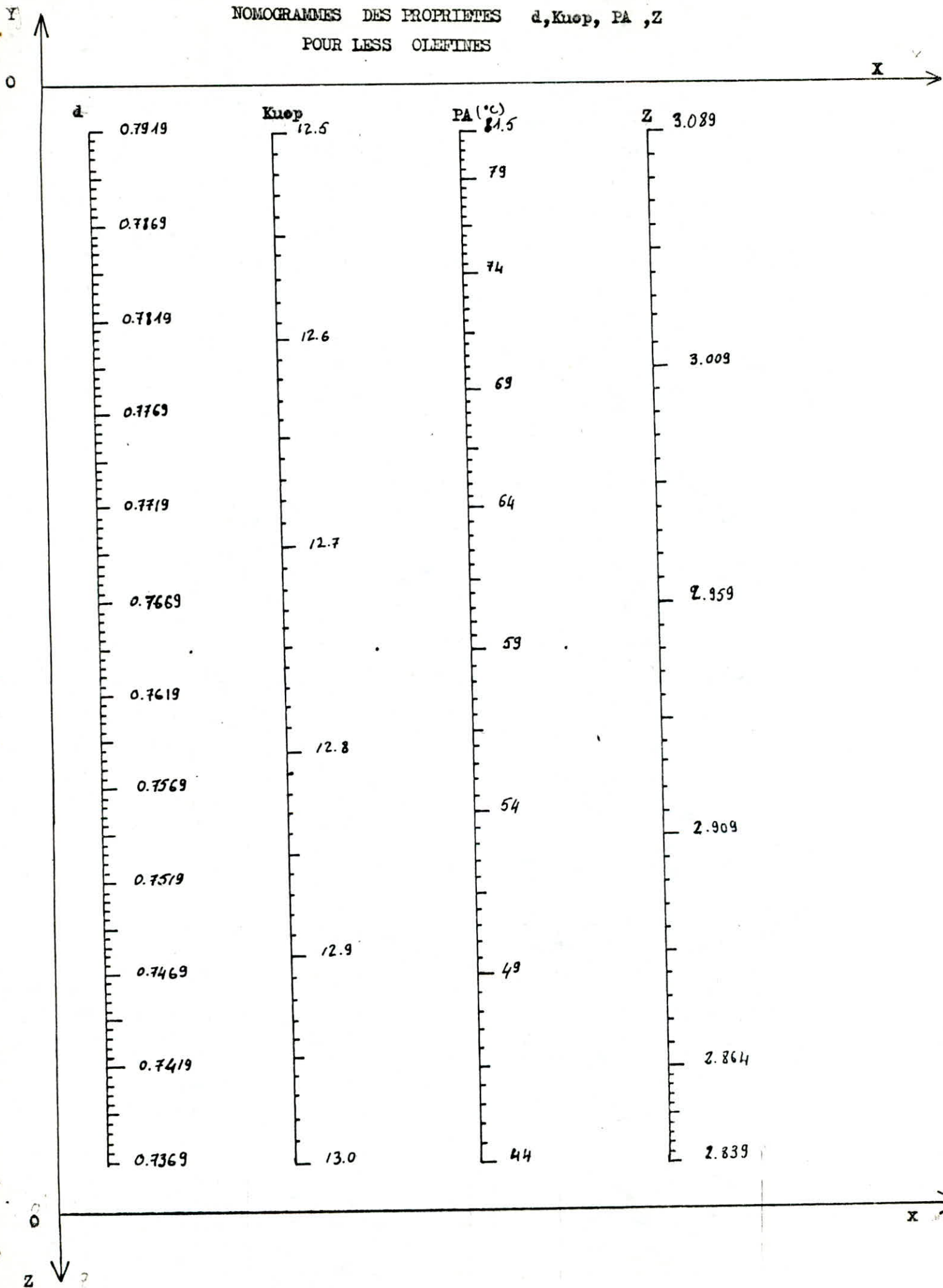


nomogrammes des olefines

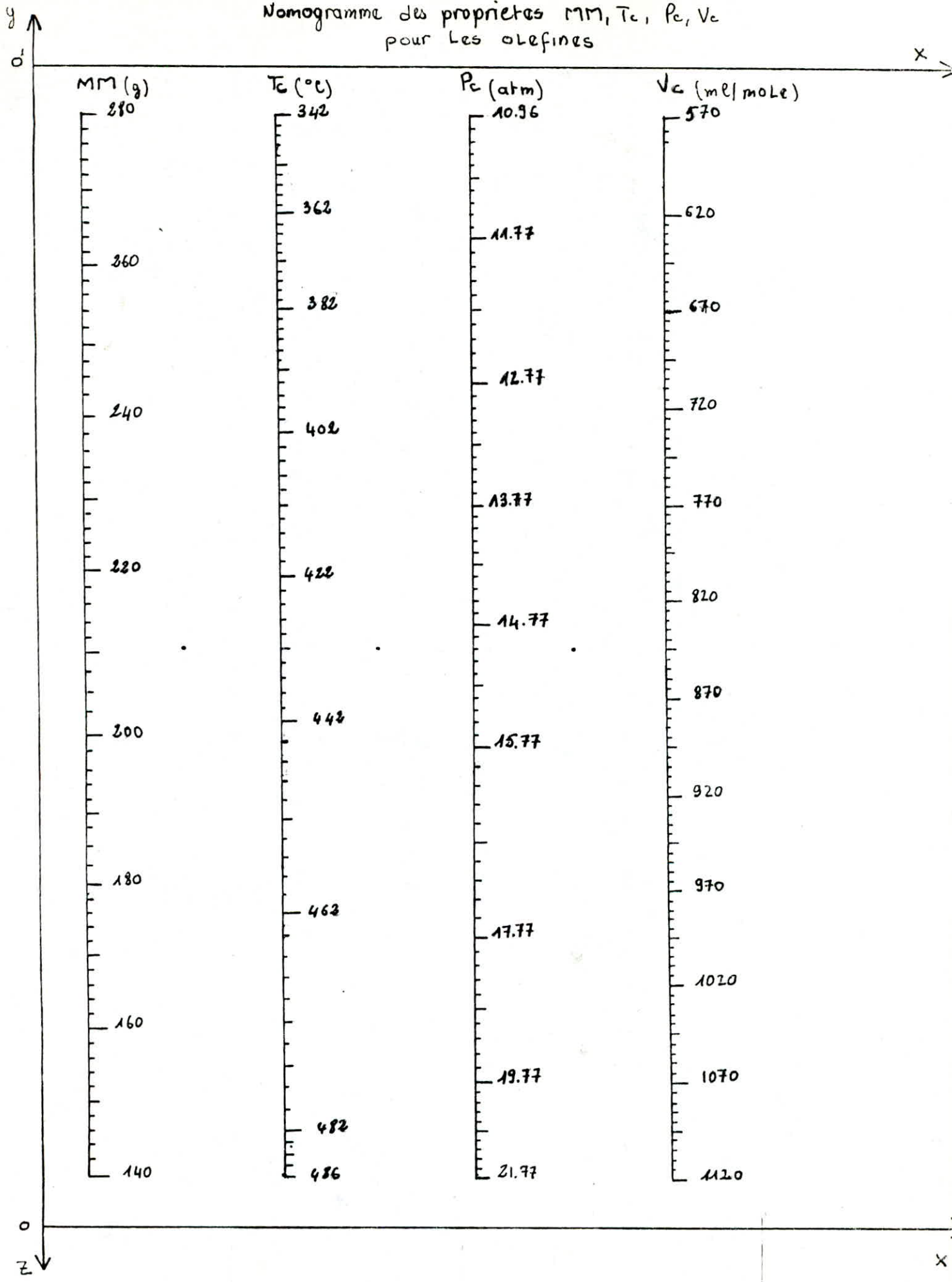
NOMOGRAMME DES PROPRIETES d , MM , n , VM , Teb , Ts
pour les olefines



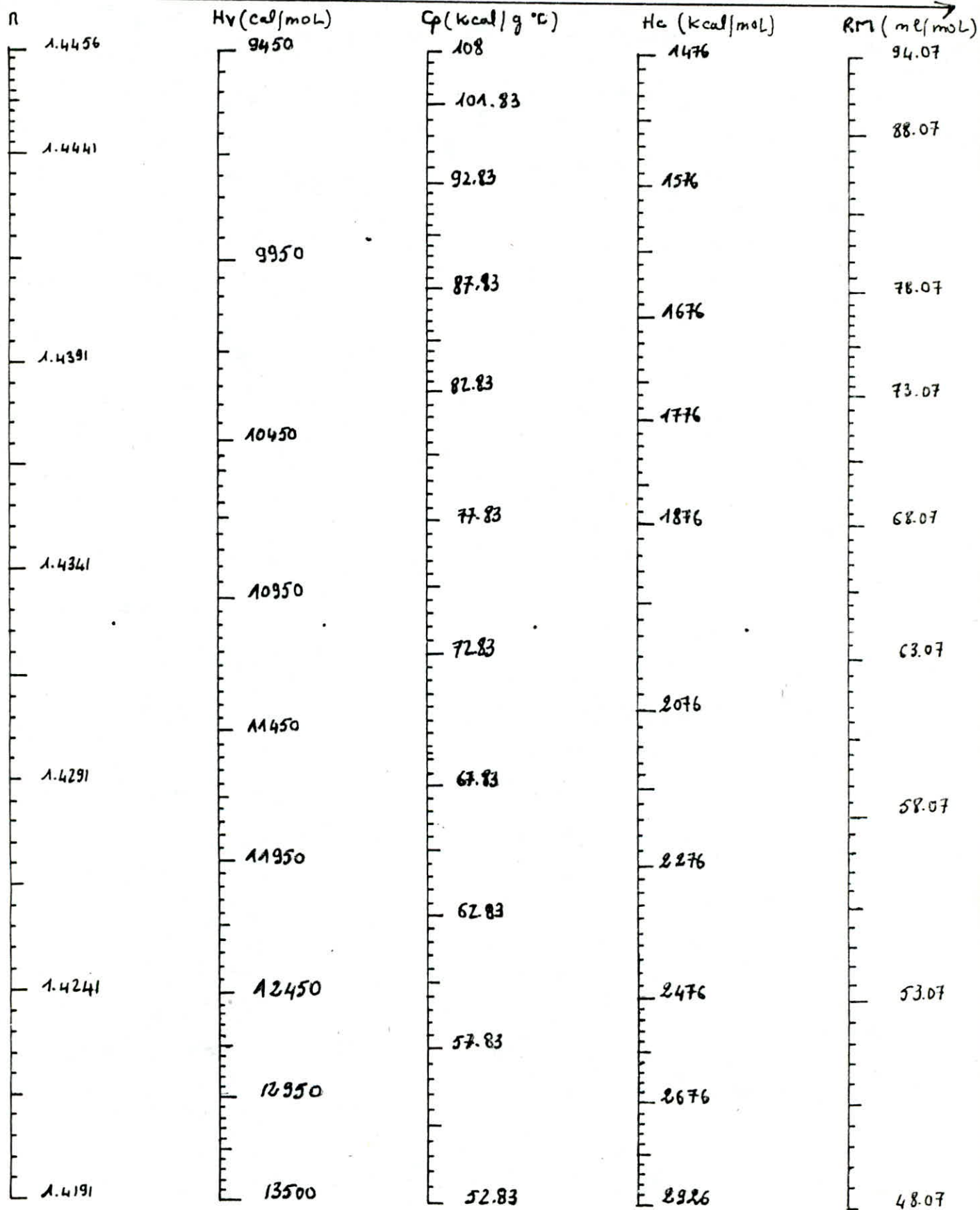
NOMOGRAMMES DES PROPRIETES d, K_{uep}, PA, Z
 POUR LESS OLEFINES



Nomogramme des propriétés MM, T_c, P_c, V_c
pour Les oléfines



NOMOGRAMME DES PROPRIETES n , C_p , H_v , H_c , R_M
pour Les OLEFINES



VI APPLICATION DE LA NOMOGRAPHIE

VI.1 INTRODUCTION

Grace à la méthode décrite dans la partie théorique nous avons pu tracer pour les quatre familles d'hydrocarbures les différents nomogrammes pour les propriétés physico chimiques qui sont les suivantes (Tc, Pc, Vc, d, T_{eb}, T_v, n, MM, H_v, C_g, C_p, H_c, R_M, U_a, I, P_A, K_{uop}, T_s, V_M et T_s).

V.2 APPLICATION DES NOMOGRAMMES

Nous appliquons successivement ces nomogrammes en testant leurs validités, d'abord pour les corps purs, les mélanges de corps purs (uniquement pour les paraffines) et ensuite pour les fractions pétrolières (quatre fractions issues de la distillation sous vide d'un résidu atmosphérique et un gas oil.)

V.3 APPLICATIONS AUX CORPS PURS

Connaissant par exemple la densité d'un hydrocarbure de chaque famille, nous pouvons en déduire toutes ces autres propriétés, en utilisant la méthode décrite dans la partie théorique.

-Paraffine	n pentadécane	(d = 0.7648)
-Naphtène	n nonylcyclohexane	(d = 0.8129)
-Aromatique	n nonylbenzène	(d = 0.8521)
-Olefine	1 pentadécène	(d = 0.7729)

Domaine de validité :

Paraffine :	0.7262 - 0.7852
Naphtène :	0.7955 - 0.8220
Aromatique :	0.8513 - 0.8561
Olefine :	0.7369 - 0.7916

À partir de la connaissance de la densité pour les quatre familles nous allons en déduire les différentes propriétés et comparer ensuite les valeurs obtenues par nomographie aux valeurs obtenues par calculs ou expérimentales ayant servi à l'établissement de ces nomogrammes, comme le montre les tableaux suivants. (tableau V.1 et tableau V.2)

PROPRIETE	VALEUR CALCULEE PAR	N PENTA- DECANE	N NONYL CYCLOHEXANE	N NONYL- BENZENE	1 PENTA DECENE
Tc (C)	EXP	706	457	468	433
	NOM	690	450	469.8	432
	ECART %	2.26	1.53	0.38	0.2
Pc (atm)	EXP	15.07	17.30	18.75	14.94
	NOM	15.13	17.36	18.75	14.97
	ECART %	0.4	0.34	0.32	0.2
Vc (ml/mole)	EXP	865	762	790	845
	NOM	865	762	781	845
	ECART %	0.0	0.0	1.13	0.0
MM (g)	EXP	212	210	204	210
	NOM	213	212	204	2132
	ECART %	0.47	0.9	0.0	1.42
Teb (C)	EXP	270	281.5	282	268.39
	NOM	282	286	285.27	276
	ECART %	4.4	1.60	1.15	2.83
n	EXP	1.4297	1.4499	1.4817	1.4366
	NOM	1.4280	1.4495	1.4813	1.4371
	ECART %	0.11	0.03	0.02	0.03
PA	EXP	92	81	-	65.0
	NOM	92	78	-	65.5
	ECART%	0.0	3.7	-	0.77
I	EXP	0.2593	0.2686	0.2859	-
	NOM	0.2592	0.2679	0.2856	-
	ECART%	0.03	0.26	0.10	-

(tableau V.1)

EXP : correspond aux valeurs obtenues par calculs.

PROPRIETE	VALEUR CALCULEE PAR	N PENTA- DECANE	N NONYL CYCLOHEXANE	N NONYL- BENZENE	1 PENTA DECENE
Hv kcal/mol	EXP	12700	17860	12320	11920
	NOM	12240	-	12580	11800
	ECART %	3.62	-	2	1.0
Hc kcal/mol	EXP	2233	2184	2058	2205
	NOM	2184	2185	-	2186
	ECART %	2.19	0.045	-	0.4
Cp cal/g C	EXP	83.40	76.83	69.18	80.82
	NOM	83.40	73.50	72.5	80.83
	ECART %	0	4.33	4.70	0.012
RM	EXP	71.70	69.54	68.32	71.27
	NOM	72.00	69.00	-	70.57
	ECART %	0.41	0.77	-	0.98
Va cpoise	EXP	2.56	4.31	2.79	2.23
	NOM	2.56	4.91	2.77	-
	ECART %	0	13.9	0.71	-
Ts dyne/cm	EXP	26.64	38.16	34.86	25.36
	NOM	26.69	-	35.09	25.23
	ECART %	0.18	-	0.65	0.51
VM ml/mole	EXP	298	278.0	259	278
	NOM	291	268.0	260	276
	ECART %	2.34	3.6	0.38	0.71
KUOP	EXP	12.92	12.29	11.68	12.77
	NOM	12.96	12.34	11.71	12.83
	ECART %	0.30	0.4	0.25	0.46

(tableau U.2)

EXP : correspond ~~aux~~ valeur obtenue par calcul ou par abaque

Commentaire.

De l'étude de ces seize propriétés présentées dans les tableaux (U.1 et U.2) à savoir (Tc, Pc, Vc, MM, n, PA, I, Hv, Hc, Cp, RM, Va, Ts, VM, et KUOP) il vient pour les différentes familles (paraffines, naphtene, aromatiques olefines), l'écart le plus important est donné pour la viscosité des naphtenes (écart pour le n nonyl-cyclohexane est égal à 13.9%) on peut noter aussi certains écarts plus ou moins importants à savoir la température d'ébullition des paraffines (écart pour n pentadecane égal à 4.4%) la chaleur spécifique des aromatiques et des naphtenes (écart pour le n nonyl-benzene égal à 4.70 et écart pour n nonyl cyclohexane égal à 4.33), encore qu'ils ne soient pas significatifs. On peut donc dire que les nomogrammes reflètent fidèlement les différentes propriétés, il suffit comme le montre cet exemple d'en connaître une seule propriété pour pouvoir en déduire les autres et cela avec une précision très acceptable.

En définitive, pour les corps purs en comparant les valeurs trouvées par nomogrammes et par expérience, nous obtenons des résultats satisfaisants à l'exception de certaines propriétés (Va, Teb, Cp) dont le pourcentage d'erreur est supérieur à 4%.

V.4 APPLICATION A UN MELANGE DE CORPS PURS

V.4.1 Introduction

Pour les compositions massiques et volumiques on doit les convertir en fractions molaires du fait de l'utilisation de ces dernières dans les relations thermodynamiques et corrélations empiriques donnant les propriétés des mélanges.

Nous donnons les formules permettant de convertir les données massiques et volumiques en données molaires.

N : nomogramme
X : fraction molaire
Y : fraction massique
Z : fraction volumique
M : masse volumique
VM : volume molaire

$$Y \text{ A } X \quad X_1 = M_2 Y_1 / (M_2 Y_1 + M_1 Y_2) \quad X_2 = M_1 Y_2 / (M_2 Y_1 + M_1 Y_2)$$

$$Z \text{ A } X \quad X_1 = VM_2 Z_1 / (VM_2 Z_1 + VM_1 Z_2) \quad X_2 = VM_1 Z_2 / (VM_2 Z_1 + VM_1 Z_2)$$

V.4.2 Application aux mélanges de trois paraffines.

Nous avons étudié un mélange équimolaire de trois paraffines composé du n-décane, n-tétradécane et n-hexadécane.

Propriétés déterminées expérimentalement du mélange des trois paraffines

Densité $d = 0.7500$
Indice de réfraction $n = 1.4246$
Point d'aniline $PA = 89^\circ C$
Point de congélation $Cg = -7^\circ C$

Connaissant la densité du mélange expérimentalement nous déduirons toutes les autres propriétés du mélange des nomogrammes relatifs aux paraffines, on comparera ces valeurs aux résultats obtenus en utilisant les règles d'additivité des propriétés calculées à partir de la connaissance des fractions volumiques et molaires du mélange. Nous donnerons ici la composition volumique et molaire du mélange:

Composition volumique

Z1: fraction volumique en décane, $Z_1 = 0.33$
Z2: fraction volumique en tétradécane $Z_2 = 0.33$
Z3: fraction volumique en hexadécane $Z_3 = 0.33$

Composition molaire

X1: fraction molaire en décane $X_1 = 0.41$
X2: fraction molaire en tétradécane $X_2 = 0.36$
X3: fraction molaire en hexadécane $X_3 = 0.27$

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau suivant (tableau V.3)

PROPRIETE	Z	N	X
n	1.4229	1.4240	1.4783
ecart %	0.07	-	3.67
VM(ml/moi)	252.59	238.67	255.68
ecart %	5.51	-	6.65
Ts(dyne/ cm))	25.51	25.65	26.28
ecart %	0.53	-	2.43
Cg(K)	270.34	267	277.64
ecart %	1.23	-	3.8
Teb(C)	238.14	238.12	240.08
ecart %	0.0	-	0.81
Kuop	12.85	12.85	13.35
ecart %	0.12	-	3.60
I	0.2549	0.2547	0.2646
ecart %	0.09	-	3.64
PA(C)	87.33	83.75	89.62
ecart %	4.10	-	6.55
Z	2.9473E-4	2.9766E-4	3.0766E-4
ecart %	0.99	-	3.24
MM(g)	189.22	180	191.12
ecart %	4.87	-	5.82

(tableau U.3)

PROPRIETE	Z	N	X
Hv (cal/mol)	11700	10940	11410
ecart %	2.05	-	4.14
Hc (kcal/mol)	1990.4	1894	5.79
ecart %	4.83	-	5.79
Cp (cal/g C)	74.39	71.4	75.17
ecart %	4.2	-	5.01
RM	63.97	61.10	64.64
ecart %	4.64	-	5.63
Vc (ml/mol)	773.33	745	781.9
ecart %	3.66	-	4.71
Tc (K)	671.46	656	692.51
ecart %	2.30	-	5.27
Pc (atm)	17.0	17.33	18.12
ecart %	1.94	-	4.38

(tableau V.3 suite)

X : valeur de la propriété calculée en utilisant les fractions molaires
Z : valeur de la propriété calculée en utilisant la fraction volumique
N : valeur obtenue par les nomogrammes

Commentaire

Pour les mélange de corps purs étudié les écarts existant entre les valeurs calculées et les valeurs déduites des nomogrammes ne dépassent pas 6% , cela nous donne une bonne assurance quand à l'application de ces nomogrammes aux mélanges de corps purs.

On remarque qu'il y a une bonne concordance entre les valeurs obtenues en utilisant les fractions volumiques et les valeurs déduites des nomogrammes.

V.5 APPLICATION AUX FRACTIONS PETROLIERES

En considérant la fraction pétrolière comme un mélange complexe et en connaissant seulement une propriété (exemple: T_{eb}) et la composition de la fraction (en paraffines ,naphtenes et aromatiques) déterminée par l'une des méthodes empiriques ou par (CPG), on pourra déduire les autres propriétés en utilisant les règles d'additivité des propriétés.

A titre d'exemple nous allons déterminer les principales propriétés des différentes familles d'hydrocarbures pour quatre fractions pétrolières et pour le gas oil et connaissant la température d'ébullition. Ces propriétés sont déterminées en considérant que la fraction pétrolière est d'abord une paraffine ensuite un naphtène , puis un aromatique, puis la propriété moyenne de la fraction sera calculée en admettant l'additivité des propriétés des fractions constituées .

$$\text{Prop. de la fraction} = \sum \begin{matrix} \text{prop.fract } X_p & + & \text{prop.fract } X_n & + & \text{prop.fract } X_a \\ \text{(paraf)} & & \text{(naph)} & & \text{(aron)} \end{matrix}$$

Fraction 1	$T_{eb} = 221 \text{ C}$
Fraction 3	$T_{eb} = 261.5 \text{ C}$
Fraction 5	$T_{eb} = 312.15 \text{ C}$
Fraction 6	$T_{eb} = 336.0 \text{ C}$
Gasoil	$T_{eb} = 273$

Domaines de validité des nomogrammes:

Paraffines	: 174.12 - 343.8
Naphtenes	: 180.94 - 355.0
aromatiques	: 170.78 - 354.0

Les résultats sont donnés dans le tableau suivant (tableau V.4)

PROPRIETE	VALEUR CALCULEE	FRACTION 1	FRACTION 3	FRACTION 5	FRACTION 6	GAS OIL
d	EXP	0.7966	0.8195	0.8306	0.8424	0.8175
	NOM	0.811	0.8080	0.7946	0.7975	0.7804
	ECART %	1.82	1.39	4.32	4.48	4.5
n	EXP	1.449	1.4610	1.4670	1.4722	1.4669
	NOM	1.4548	1.4544	1.4454	1.4445	1.4369
	ECART %	0.4	0.3	1.47	1.88	2.04
Tc (°C)	EXP	393.3	446.4	488.9	512.5	455
	NOM	400	437.57	470.87	491.17	455
	ECART %	1.7	1.97	9.3	4.06	2.16
Pc (atm)	EXP	22.1	18.3	14.9	13.6	18.06
	NOM	21.93	17.65	15.0	13.15	19.33
	ECART %	0.77	3.5	0.95	3.30	1.49
MM (g)	EXP	164.0	202	222	275	218
	NOM	160.5	199	216	270	214
	ECART %	1.52	1.48	2.70	1.81	1.83
KUOP	EXP	12.0	12.04	12.25	12.24	12.20
	NOM	11.84	12.26	12.70	12.56	12.6
	ECART %	1.33	1.83	3.71	2.61	3.27
I	EXP	0.263	0.274	0.2774	0.2801	0.2774
	NOM	0.2722	0.2720	0.2675	0.2671	0.2630
	ECART %	3.53	0.07	3.56	4.64	5.19
Cp cal/g C	EXP	59.94	75.38	91.9	107.34	72.60
	NOM	57.51	72.07	89.83	104.12	70.77
	ECART %	4.05	4.39	2.25	3.0	2.50

(tableau U.4)

EXP: correspond aux valeurs obtenues par experience ou par calcul.
 NOM: correspond aux valeurs obtenues par les nomogrammes,

Commentaire

Sur les propriétés présentées, pour les fractions pétrolières et le gas oil, les écarts obtenus entre les valeurs expérimentales et les valeurs obtenues par les nomogrammes n'exèdent pas 5% ce qui nous donne accord très acceptables.

D'une façon générale, l'application de ces nomogrammes moyennant certaines précautions, peut être d'un grand secours quand il faut déduire rapidement les propriétés des fractions pétrolières de composition connues. On peut donc conclure qu'en absence de mesures expérimentales longues et coûteuses, on peut se fier à ces nomogrammes pour la détermination des propriétés suivantes ($d, n, T_c, P_c, C_p, K_u, \rho, I, MM, \dots$). Il faut signaler enfin, qu'il nous semble que l'erreur n'est pas tant due à l'incertitude de la construction des nomogrammes, qu'aux erreurs dues à l'hypothèse d'additivité, ou à la composition des fractions déterminées par CPG, ou aux équations utilisées à l'élaboration de ces nomogrammes, qui sont obtenues par la méthode des moindres carrés.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Pour l'analyse des coupes pétrolières où on a un grand nombre de constituants, des méthodes longues et dépendant d'un matériel coûteux sont utilisées. Dans notre étude nous donnons une approche graphique qui permet un gain de temps important pour l'obtention des valeurs des propriétés physico-chimiques des échantillons pétroliers.

Nous avons établi des nomogrammes pour vingt propriétés des hydrocarbures des quatre différentes familles (paraffines, naphtènes, oléfines et aromatiques) dont la température d'ébullition varie entre 170 et 354 degré celsius.

Ces nomogrammes permettent de retrouver, connaissant une propriété facilement accessible expérimentalement, les autres caractéristiques des mélanges et des fractions pétrolières.

Ceci présente un aspect pratique et économique pour la détermination des propriétés avec une bonne précision.

La comparaison avec les données expérimentales traduit la fiabilité de la méthode pour les mélanges de corps purs et les fractions pétrolières.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] S.E CHITOUR ,corrélations sur le pétrole brut
et les fonctions pétrolières tome 2
Edit O P U 1983
- [2] PERRY ET CHILTON ,chémical engineers hand boock,
5th edition MAC GRAW-HILL 1973
- [3] VIDAL ,thermodynamique: méthodes appliquées au
raffinage et au genie chimique, tome 1, 2
technip,1974
- [4] DEAN ,langes hand boock of chemistry,Edit MAC
GRAW-HILL NEW YORK 1984
- [5] AMERICAIN PETROLEUM INSTITUTE (A.P.I),selected
value of properties of hydrocarbons and related
compounds (projet 44)
- [6] P.WUITIER,le pétrole raffinage et génie chimique
tome 1,Edit ,TECHNIP 1972
- [7] R.C REID, J.M,PRAUSNITZ ET T.K SHERWOOD,tha
properties of gases and liquids,3rd Edit
MAC GRAW-HILL, 1977
- [8] MAXWELL data boock of hydrocarbons Edit MAC
GRAW-HILL
- [9] NICHOLS ET P.CHOPEY ,Editor hand boock of
chemical engineering Edit
MAC GRAW-HILL
- [10] V.PROSKOURIAKOV ET A.DRAVKINE la chimie du
petrole et du gas,Edit MOUSCOU 1981
- [11] G.KHOVANSKI, éléments de nomographie,Edit
MOUSCOU 1981
- [12] O.DERMOUNE,Y.BERRAH,M.MEDJDOUB,M.RAHMOUN
ET D.EL HADI projet de fin d'études,genie
chimique,(jan 85,juin 85,jan 86,juin 88)
- [13] M.HADJ AHMED projet de fin d'études (juin 89)
- [14] R.MOUSSAOUI,thèse de magister E.N.P 1985
- [15] O.KITOUS thèse de magister E.N.P mai 1990
