

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

«O»

12/87

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

«O»

2 ex

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : GENIE CHIMIQUE

«O»

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المطبخية - المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ET UDES

EN VUE D'OBTENTION DU DIPLOME D'INGENIEUR D'ETAT

SUJET

**Contribution à l'analyse
des fractions pétrolières issues
de la distillation d'un pétrole brut
ALGERIEN par différentes
méthodes**

Proposé par :

Pr S.E. CHITOUR

Étudié par :

M.M. ATBA BEN ATBA D.

DJABALI D.

Dirigé par :

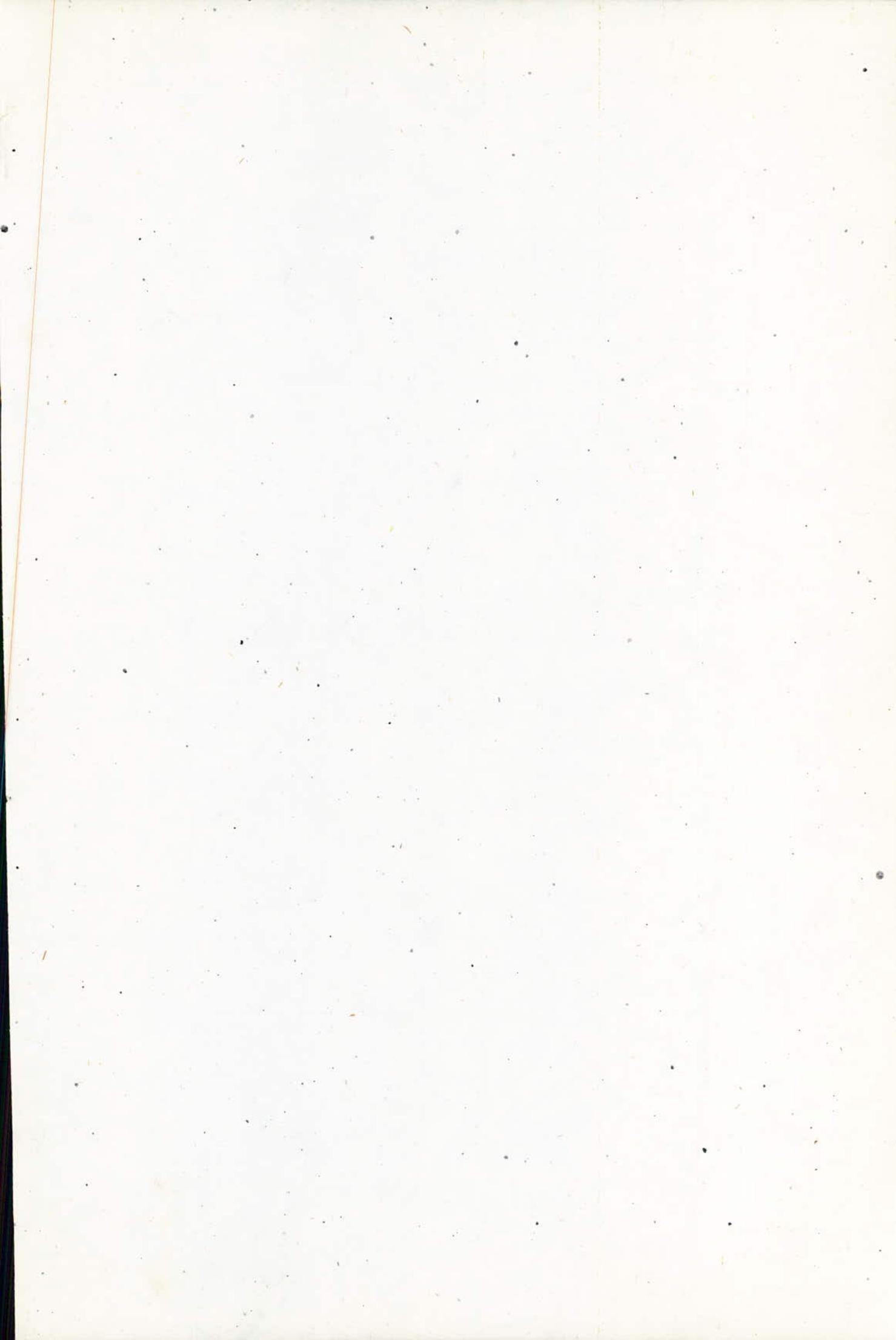
Pr S.E. CHITOUR

W. YAICI

D. DOUCHANOV

PROMOTION : JUIN 1987

E.N.P. - 10, Avenue Hacem Badi - EL-HARRACH - ALGER



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

«O»

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

«O»

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : GENIE CHIMIQUE

«O»

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDES

EN VUE D'OBTENTION DU DIPLOME D'INGENIEUR D'ETAT

SUJET

**Contribution à l'analyse
des fractions pétrolières issues
de la distillation d'un pétrole brut
ALGERIEN par différentes
méthodes**

Proposé par :

Pr S.E. CHITOUR

Étudié par :

M.M. ATBA BEN ATBA D.

DJABALI D.

Dirigé par :

Pr S.E. CHITOUR

W. YAICI

D. DOUCHANOV

PROMOTION : JUIN 1987

E.N.P. - 10, Avenue Hacén Badi - EL-HARRACH - ALGER

Table des matières

	page
Introduction générale	
I. Partie théorique	
I.1 Analyse d'un pétrole brut	1
I.1.1 Analyses préliminaires	
I.1.2 Distillation T.B.P	
I.2 Analyse des fractions pétrolières	
I.2.1 Introduction	
I.2.2 Détermination des propriétés physico-chimiques.....	2
I.2.2.1 Grandeurs expérimentales	
I.2.2.2 Grandeurs mesurables par calcul.....	6
I.2.3 Détermination de la composition des fractions pétrolières. 11	
I.2.3.1 Introduction	
I.2.3.2 Méthodes basées sur des calculs empiriques.	
I.2.3.3 Méthodes d'analyse.....	13
I.3 La cristallisation.....	15
I.3.1 Introduction	
I.3.2 Définitions	
I.3.2.1 Solubilité - saturation	
I.3.2.2 Sursaturation	
I.3.2.3 Diagramme saturation - sursaturation.....	16
I.3.3 Formation des cristaux dans les solutions.....	17
I.3.3.1 Nucléation (germination)	

I.3.3.2 Croissance	
I.3.4 Facteurs d'influence.....	18
I.3.5 Cristallisation industrielle.....	19
I.3.5.1 Les procédés thermiques	
I.3.5.2 Les procédés chimiques	
I.3.6 Bilan thermique pour un refroidissement simple..	20
2. Partie expérimentale.....	22
2.1 Analyse de brut d'OHANE.....	22
2.2 Description de l'appareillage de distillation.....	24
2.3 Dégazage.....	26
2.3.2 Analyse des gaz.....	27
2.4 La distillation de brut d'OHANE.....	28
2.4.1 La distillation atmosphérique.....	28
2.4.1.1 Analyse des fractions issue de la distillation atmosphérique	29
2.4.1.2 Evaluation des pourcentages en paraffines, naphtésés et aromatiques des fractions atmosphériques.....	29
2.4.2 La distillation sous vide '1'.....	31
2.4.2.1 - Analyse des fractions issues de la distillation sous vide '1'.....	32
2.4.3 La distillation sous vide '2'.....	33
2.4.3.1 Analyse des fractions issues de la distillation sous vide '2'.....	34
3. Partie calcul.....	37
4. Cristallisation expérimentale.....	38

Ce travail fait partie d'un projet de recherche sur l'étude
des pétroles bruts Algériens au sein du laboratoire
de valorisation des énergies fossiles du département de génie
chimique de l'école Nationale Polytechnique

I. Introduction générale :

Chaque brut possède des propriétés physiques et chimiques qui le caractérisent et déterminent aussi son comportement. Elles permettent en suite de mieux saisir la distillation du brut avec les différents dérivés gazeux, liquides et solides.

A l'heure actuelle, le trait caractéristique de l'étude des hydrocarbures issus du pétrole est l'application intense des méthodes physico-chimiques les plus récentes. Le but poursuivi consiste à fournir une caractérisation globale du pétrole, de trouver sa place dans le cadre de la classification existante et de déterminer les modèles de traitement en vue d'une optimisation des différentes coupes pour un meilleur gain.

C'est dans ce contexte que nous mènerons ce travail, ainsi, après la distillation fractionnée du brut, nous analyserons les fractions qui y sont issues dans le but de les évaluer et de les caractériser. Pour cela nous utiliserons des méthodes basées sur des calculs empiriques telles que les méthodes n.d.m, n.d.PA et Riazi-Daubert ainsi que des méthodes d'analyse telle que la C.P.G.

Nous nous proposerons également d'améliorer et de concevoir un dispositif permettant la séparation par cristallisation fractionnée de certaines fractions pétrolières issues de la distillation.

Les résultats obtenus par les diverses méthodes seront comparés afin de mieux caractériser nos fractions.

Partie
theorique

I. Partie Theorique

I.1 Analyse d'un pétrole brut:

I.1.1 Analyses préliminaires:

L'étude d'un brut nécessite dans un premier temps la détermination des propriétés physiques (densité, viscosité, point de congélation, teneurs en eau, en sédiments et en soufre), et à son fractionnement sous pression atmosphérique et sous vide.

I.1.2 Distillation T.B.P :

Une telle distillation est conduite dans un appareil à haute sélectivité permettant d'obtenir en tête de colonne les constituants ayant la même température d'ébullition environ, et de les soutirer.

Le fractionnement du brut est d'abord réalisé sous pression atmosphérique, ceci conduit industriellement à l'obtention de gaz, d'essences légères, d'essences lourdes, de gaz-oil et un résidu atmosphérique avec lequel la distillation est ensuite sous vide, en vue de procéder au fractionnement de produit contenant des hydrocarbures lourds dont les températures d'ébullition seraient supérieures au seuil de craquage.

I.2 Analyse des fractions pétrolières:

I.2.1. Introduction

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

Outre certaines grandeurs accessibles expérimentalement et d'autres pondérables, nous avons presque toujours recours à des abaques et des corrélations empiriques (1)

I.2.2 Détermination des propriétés physico-chimiques :

I.2.2.1 Grandeurs expérimentales :

* Densité :

La mesure de la densité fait l'objet de la norme : NF T60-101. C'est le rapport d'un certain volume d'échantillon à analyser à une température t au poids du même volume d'eau pris à 4°C . La température t de l'échantillon est égale à 15°C ou à 20°C .

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

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

avec : x_i : fraction molaire du constituant i

d_i : densité du constituant i

d : densité moyenne du mélange.

* Viscosité :

La détermination de la viscosité est couverte par une norme française : NF T60-100. La viscosité est une grandeur physique qui mesure la résistance due aux frottements des molécules qui glissent l'une contre l'autre donnant une résistance interne à l'écoulement du fluide.

Expérimentalement on détermine la viscosité cinématique par

mesure du temps d'écoulement du produit entre deux traits - repères d'un tube capillaire calibré.

La valeur en centistokes (cst) de la viscosité cinématique est donnée par la relation :

$$V = Ct - \frac{B}{t}$$

avec: V : viscosité en centistokes

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 :

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

avec: $\sin(i)$: 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 travail.

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:

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

où : 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° . Sa détermination fait l'objet de la norme

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 axes à une séparation par cristallisation fractionnée.

* Tension superficielle:

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 développer un travail contre la force d'attraction vers l'intérieur. Le travail nécessaire pour augmenter d'une unité la surface externe s'appelle la tension superficielle qu'on note γ et qu'on exprime en $\text{dyne}\cdot\text{cm}^{-1}$

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

avec: γ : tension superficielle en dyne/cm

ΔG : énergie à fournir

ΔS : unité de surface

De nombreuses méthodes existent pour la 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.

* 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 (P.C.S)

L'eau de combustion est à l'état liquide, sa mesure est pratiquement réalisée par la combustion dans les conditions définies en présence d'oxygène dans une bombe calorimétrique.

Le P.C.S 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 :

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

- avec: 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 substance à brûler pesée dans
l'air en g.

- Le pouvoir calorifique inférieur (P.C.I)

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

I.2.2.2 Grandeurs mesurables par calcul:

* Facteur de caractérisation K.u.o.p:

Ce facteur établit une relation mathématique simple entre la
spécific 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 K.u.o.p par la formule:

$$K.u.o.p = \frac{\sqrt{T_{eb}(^{\circ}R)}}{Sp.Gr^{60/60}}$$

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

Sp.Gr: specific gravity.

La connaissance de K.u.o.p donne beaucoup de renseignements
sur la nature des pétroles bruts.

K.u.o.p = 13 paraffines normaux et iso

K.u.o.p = 12 hydrocarbures mixtes où le cycle et la chaîne
sont équivalents.

K.u.o.p = 11 naphéniques purs ou aromatique légèrement

Substitué.

K.u.o.p = 10 aromatiques purs.

* Masse moléculaire:

C'est l'une des plus importantes caractéristiques physico-chimiques de toute substance. Dans la pratique analytique, on emploie les méthodes de calcul faisant appel à des corrélations et abaques.

- Formule de M. ROBERT:

Cette formule nécessite la connaissance de trois propriétés: l'indice de réfraction, la densité et le point d'aniline

$$M = 1705,45 n_D^{20} + 792,43 d_4^{20} + 4,55 PA - 3287$$

- Formule de Huang:

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

$$M = 7,7786 \cdot 10^{-6} T_{eb}^{2,1197} I^{-2,089} d_4^{20}$$

- A partir de l'abaque:

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

* Réfractivité intercept Ri:

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

avec n_D^{20} : l'indice de réfraction

d_4^{20} : la densité.

* Facteur de caractérisation I :

On le définit de la manière suivante :

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

* Paramètres critiques :

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-critique) s'opère pour une fraction pétrolière en utilisant des corrélations empiriques faisant intervenir la température d'ébullition moyenne, la densité, le $K_u.op$ de la fraction.

- Estimation des paramètres critiques

a) Méthode de LYDERSEN :

$$T_c = T_{eb} [0,567 + \Sigma \Delta T - (\Sigma \Delta T)^2]^{-1} \quad (^\circ K)$$

$$P_c = M (0,34 + \Delta P)^{-2} \quad (atm)$$

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

Seule la connaissance (à priori) de la température d'ébullition et de la masse moléculaire permet la détermination de ces paramètres. Les incréments ΣT , ΔP et ΔV sont calculés par sommation de groupements d'atomes (Ces valeurs sont tabulées)

b) Méthode de NOKAY:

NOKAY donne une relation pour évaluer la température critique:

$$\text{Log } T_c = A + B \text{ Log } SPGr + C \text{ Log } T_{eb}$$

A, B et C sont des constantes déterminées par SPENCER et DAUBERT.

* Chaleur spécifique:

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 en Btu/Lb°F.

La chaleur spécifique à l'état liquide est une fonction presque pratiquement linéaire de la température sauf pour les hydrocarbures légers (C₅). 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 K.u.o.p.

* Chaleur spécifique: 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 à température constantes, alors que pour les mélanges elle se réalise fréquemment à pression constante et température variable.

* Chaleur latente de vaporisation pour une fraction pétrolière:

a) Règle de MAXELL:

La méthode de MAXELL 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 :

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

$$\frac{\Delta H_v}{RT_c} = 7,08 (1 - T_r)^{0,354} + 10,95 \omega (1 - T_r)^{0,456}$$

c) Equation de BRADFORD :

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

$$\Delta H_v = \frac{800 M^{0,72}}{M} (1 - T_r)^{0,39}$$

d) Corrélation de RIDEL :

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

$$\Delta H_{vb} = 1,093 RT_c \left(T_{reb} \frac{\ln P_c - 1}{0,93 - T_{reb}} \right)$$

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

I.2.3 Détermination de la composition des fractions pétrolières:

I.2.3.1 Introduction

Plusieurs méthodes d'analyse permettent de déterminer la composition des fractions pétrolières. Certaines de ces méthodes basées sur un calcul empiriques, ne peuvent ^{pas} assurer une bonne précision, mais actuellement c'est 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 C.P.G et la C.P.L ainsi que la spectrométrie de masse, l'infrarouge et la C.P.G couplée à la spectrométrie de masse.

I.2.3.2 Méthodes basées sur des calculs empiriques:

* Méthode n.d.M :

Cette méthode a été mise au point en 1954 par VAN NESS et VAN WESTEN. Elle permet de déterminer la distribution du carbone et les taux des cycles dans les fractions pétrolières et nécessite la connaissance de l'indice de réfraction, la densité, le poids moléculaire et le pourcentage en soufre si ce dernier 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 à 1,5 fois le pourcentage en naphènes 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, naphéniques et paraffiniques) est donné par :

$$\% CA = 1039,4 n_D^{20} - 470,4 d_4^{20} - 0,35 PA - 1094,3$$

$$\% CN = -1573,3 n_D^{20} + 840,15 d_4^{20} - 0,4619 PA + 1662,2$$

$$\% CP = 100 - (\% CA + \% CN).$$

* Méthode RIAZI-DAUBERT :

Cette méthode est applicable aux fractions légères dont le poids moléculaire est inférieur à 200g. Elle fait intervenir deux facteurs :

La réactivité intercept Ri et le V.G.F (Viscosity Gravity Fonction) défini par la relation :

$$V.G.F = -1,816 + 3,484 SP.Gr - 0,1156 \ln V_{100}$$

avec: Sp Gr : specific gravity

V₁₀₀ : viscosité cinématique à 100°F

La composition des fractions est déterminée par les équations suivantes :

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

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

$$X_a = -16,2 + 15,22 Ri + 0,465 V.G.F$$

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

I.2.3.3 Méthodes d'analyse

- Chromatographie :

Les méthodes chromatographiques sont destinées à réaliser la séparation des constituants d'un mélange, en se basant sur la distribution de ces constituants entre deux phases. Elle s'apparentent en cela à la distillation et aux extractions liquide-liquide ou gaz-liquide.

En pratique, une colonne chromatographique est constituée d'un tube de métal ou de verre, qui sera soit rempli d'une charge inerte supportant un liquide visqueux non volatil auquel elle sert de support ou couverte de liquide le long de la paroi. A la sortie de la colonne, on disposera d'un détecteur, ce qui permet d'obtenir le spectre de chaque constituant d'un mélange, qui peut contenir plusieurs éléments. 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.

* La C.P.G :

Dans la chromatographie en phase gazeuse (C.P.G), 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. Elle 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'ensuit une séparation des constituants du mélange qui se présentent les uns après les autres. A 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.

* Spectrométrie infrarouge:

Elle se base sur les différents modes de vibration des liaisons d'une molécule lorsqu'elles sont excitées par une onde électromagnétique. L'observation de l'absorption d'un rayonnement électromagnétique à une fréquence déterminée est une mesure directe de la variation d'énergie associée qui s'est produite dans la molécule. Comme celle-ci est liée à la nature de la molécule, on dispose ainsi de puissants moyens d'analyse (5).

* Couplage de la C.P.G à la spectrométrie de masse:

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).

I.3 La cristallisation

I.3.1 Introduction

La cristallisation, au sens large, est le changement d'état qui donne lieu dans un solide, un liquide ou une vapeur à la formation d'une phase solide cristallisée; c'est à dire à organisation géométrique régulière.

Elle est un moyen de récupération de substances dissoutes dans un solvant ainsi que la purification de quelques composés.

Vu son efficacité dans la réalisation de séparations difficiles et son rendement énergétique beaucoup plus élevé que celui des autres opérations de séparation, elle connaît un intérêt sans cesse croissant.

I.3.2 Définitions

I.3.2.1 Solubilité - saturation:

La solubilité d'une solution A dans un solvant S est la concentration maximale de A que l'on peut obtenir dans la solution par dissolution de A dans S à une température donnée. La solution correspondante est dite saturée ou à saturation.

I.3.2.2 Sursaturation:

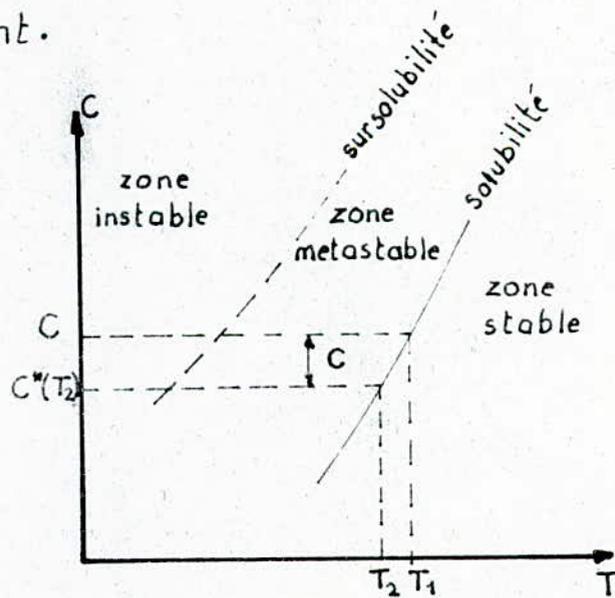
Lorsqu'on refroidit rapidement une solution saturée de sa température d'équilibre T_1 à une température T_2 , la phase solide ne se forme pas immédiatement. La concentration de la solution est alors supérieure à sa concentration à la température T_2 . Elle est alors

sursaturée et la différence de concentration $C - C^*(T_2)$ est appelée sursaturation. Si l'on poursuit le refroidissement, à partir d'une certaine température, il y a formation d'un nombre très élevé de cristaux très fins.

1.32.3 Diagramme saturation-sursaturation:

Les courbes correspondant à la saturation et la sursaturation divisent le plan concentration-température en 3 zones:

- Une zone stable correspondant à des concentrations inférieures à la solubilité (un cristal placé dans une solution correspondante se dissout)
- Une zone métastable entre les deux courbes qui correspond à des solutions sursaturées (la précipitation du solide ne peut pas se produire spontanément mais un cristal peut grossir).
- Une zone instable pour des concentrations supérieures à la sur-solubilité. Les solutions sont sursaturées et la précipitation se développe spontanément.



On définit la sursaturation de trois façons:

- Sursaturation absolue: $C = C - C^*$
- rapport de sursaturation: $S = \frac{C}{C^*}$
- degré de sursaturation: $\sigma = \frac{C - C^*}{C^*} = S - 1$

avec C : concentration de la solution sursaturée

C^* : concentration correspondant à la saturation à la température T de la solution.

I.3.3 Formation des cristaux dans les solutions:

La cristallisation est produite à partir d'une solution sursaturée par deux processus, en général simultanés:

la nucléation (germination) et la croissance.

I.3.3.1 Nucléation (germination):

Ce premier stade de la cristallisation correspond à la formation des germes, noyaux ou centres de cristallisation. Il ne peut être mis en oeuvre que pour un certain degré de sursaturation du liquide variable avec la composition de chaque système et les conditions extérieures: lorsque cette sursaturation est suffisante, la production des germes se fait spontanément sans amorçage.

La nucléation est favorisée généralement par la diminution de la température. C'est ainsi que la germination spontanée peut être accrue par des variations fortuites de la température, notamment par un refroidissement local, à la surface ou à l'extérieur du liquide.

I.3.3.2 Croissance :

Le développement des cristaux a lieu dès que des germes apparaissent dans un liquide sursaturé. Il correspond à un transfert de matière d'un liquide vers un solide. Dans le cas d'un corps dissout dans un solvant, le nourrissement des cristaux est réglé par le mouvement du soluté vers le cristal suivant deux processus de diffusion :

- diffusion de la phase liquide vers les faces du solide
- diffusion à travers un film liquide à la surface du cristal.

I.3.4 Facteurs d'influence:

* Si les impuretés favorisent généralement la naissance des germes, à condition que leur taille soit suffisamment réduite, elle peuvent par contre avoir un effet néfaste sur la croissance des cristaux. Leur inclusion au sein du cristal modifie sa forme géométrique ou leur adhérence à une face empêche celle-ci de se développer normalement.

* L'agitation du liquide favorise le phénomène de diffusion. Un autre aspect favorable de l'agitation est d'empêcher les cristaux de se déposer sur la paroi froide.

* La vitesse de refroidissement de la solution joue également un rôle non négligeable dans la formation et la croissance des cristaux.

L'expérience montre qu'un refroidissement très long favorise la formation de gros cristaux très bien structurés.

* En fin le rendement net en cristaux dépend beaucoup de la structu-

-re cristalline qui retient dans ses mailles une quantité plus ou moins importante du liquide.

I.3.5 Cristallisation industrielle:

Les procédés de cristallisation peuvent être classés suivant le mode d'obtention de la sursaturation de la solution à cristalliser. On distingue alors deux types principaux :

- Les procédés thermiques : dans lesquels la sursaturation est réalisée par refroidissement simple de la solution, par évaporation du solvant ou par refroidissement sous vide.

- Les procédés chimiques qui consistent à ajouter une autre substance à la solution pour déplacer l'équilibre soit par voie chimique soit par voie physico-chimique.

I.3.5.1 Les procédés thermiques:

- Refroidissement simple de la solution:

Si la solubilité du soluté dans le solvant varie beaucoup avec la température, on peut créer la sursaturation et provoquer la cristallisation en refroidissant la solution.

- Evaporation du solvant:

On pratique l'évaporation du solvant lorsque la solubilité varie très peu avec la température.

- Refroidissement sous vide du solvant :

On peut combiner les deux procédés déjà cités en réalisant une évaporation adiabatique du solvant. La solution est détendue dans

un appareil sous pression réduite. Lors de la détente, l'évaporation d'une partie du solvant provoque le refroidissement de la solution.

I.3.5.2 Les procédés chimiques:

Les procédés chimiques sont très utilisés dans l'industrie chimique et pharmaceutiques. Parmi ces procédés on distingue :

- l'addition d'un diluant
- la cristallisation extractive et cristallisation adductive.

I.3.6 Bilan thermique pour un refroidissement simple:

Soient:

T : température de la solution au temps t

T_0 : sa température au début de l'opération

C_p : la chaleur spécifique de la suspension

Q_c : la chaleur de cristallisation

ρ_s : la masse volumique de la suspension

K : la masse de cristaux déposée par m^3 de suspension lorsqu'elle est refroidie de $1^\circ C$

U : coefficient global d'échange thermique

S : l'aire d'échange par unité de volume de suspension

T_R : la température moyenne du liquide réfrigérant.

On peut écrire :

$$-(\rho_s C_p + K Q_c) dT = U \cdot S (T - T_R) dt$$

D'où l'on tire :

$$\frac{T - T_R}{T_0 - T_R} = e^{-\frac{U \cdot S \cdot t}{\rho_s C_p + K Q_c}}$$

La vitesse de refroidissement est alors telle que :

$$b = - \frac{dT}{dt} = \frac{U.S}{P_s C_p + K.Q_c} (T_0 - T_R) e^{-\frac{U.S.t}{P_s C_p + K.Q_c}}$$

Partie
experimentale

2.1. Analyse de brut d'OHANET :

L'étude analytique de brut d'OHANET se fait dans le but de connaître la composition des différentes coupes pétrolières distillées, en vue d'une part d'apprécier les propriétés physico-chimiques, et les résultats issus des essais normalisés, d'autre part d'évaluer les fractions pétrolières en vue de leur valorisation en essence légère, Kerosène, gaz oil, fuel etc.

Propriété	valeur mesurée	Norme
Densité à 20°C	0,821	NFT 60-101
Teneur en soufre (%)	0,038	NFT 60-108
Teneur en sédiments (%)	2,1	NFT 07-010
Teneur en eau (%)	0,15	T60 113
Residu Conradson (%)	0,8	NFT 60-116
Point congélation (°C)	-46	
Tension de vapeur REID (c.bar)	7.28	NFM 07-007
Pouvoir calorifique supérieur	9400.7	

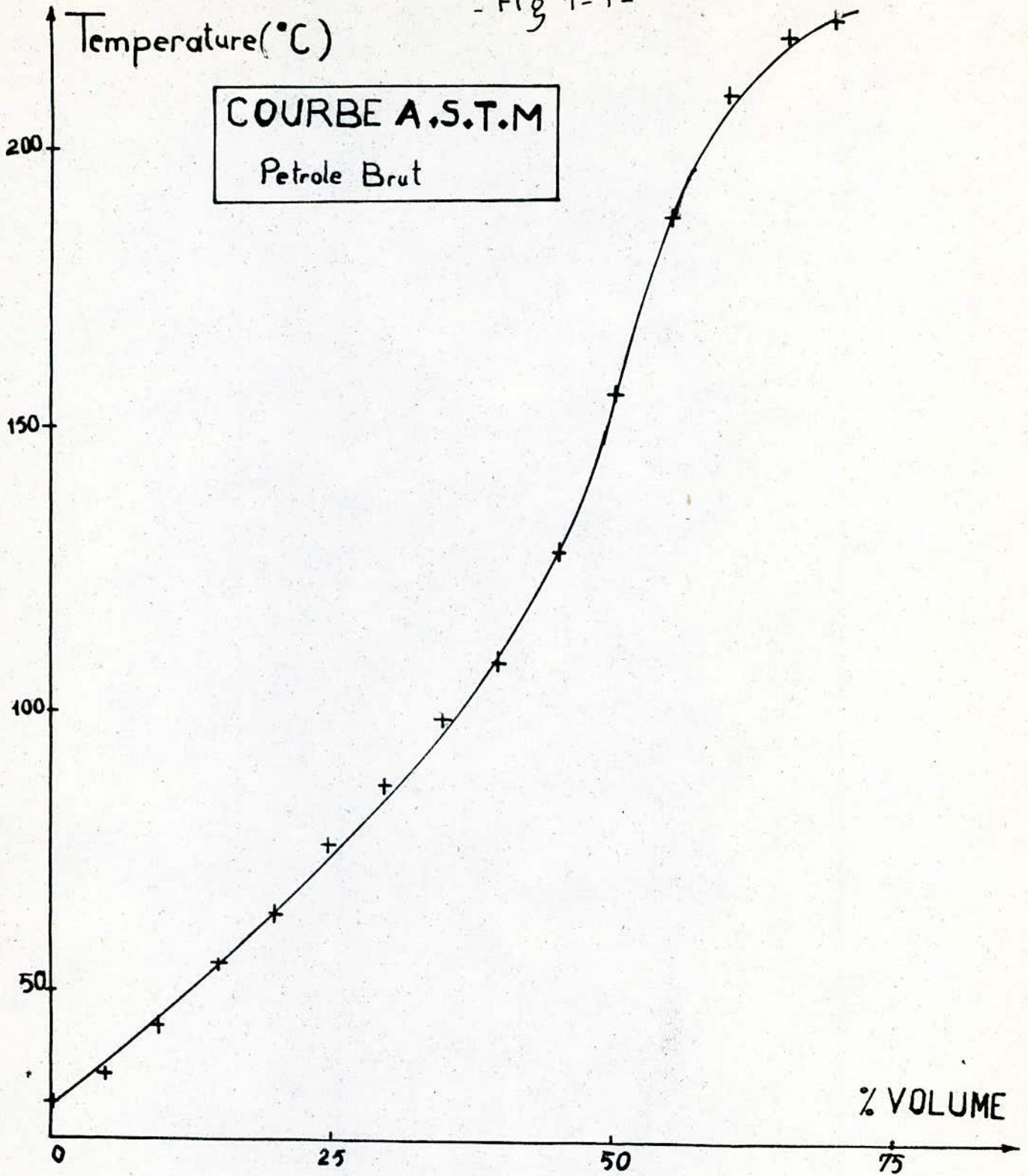
Distillation A.S.T.M (norme NFM-002)

%Volume	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70
T(°C)	PI=30	35	44	55	64	76	87	99	108	129	157	189	210	221 224

Commentaire:

- Le pétrole d'OHANET est donc un pétrole léger, contenant peu de soufre; son point de congélation assez bas évitera des traitements spécifiques pour l'obtention des carburants d'aviation

- Fig 1-1 -



fig

- 70% distille avant 224°C ; il est donc possible de produire beaucoup de légers (Essences, Kérosène), et le cracking concernera les coupes 220^+ si on veut augmenter la production.

2.2 Description de l'appareillage de distillation

L'appareil de type : "AUTODEST - MODELE 800" comprend :

2.2.1 Unité de distillation:

Cette unité est représenté par la figure " " et se compose de deux parties:

- Système de distillation
- l'armoire de commande

2.2.1.1 Système de distillation:

Comme tout système de distillation, il est constitué par :

* Le bouilleur

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

L'agitation lors du chauffage, est assurée par un régulateur continu pour agitateur à aimant.

L'alambic présente trois ouvertures, l'une liée à la colonne de distillation, l'autre au détecteur de température et la troisième permet l'admission du gaz inerte (N_2 à 1 bar).

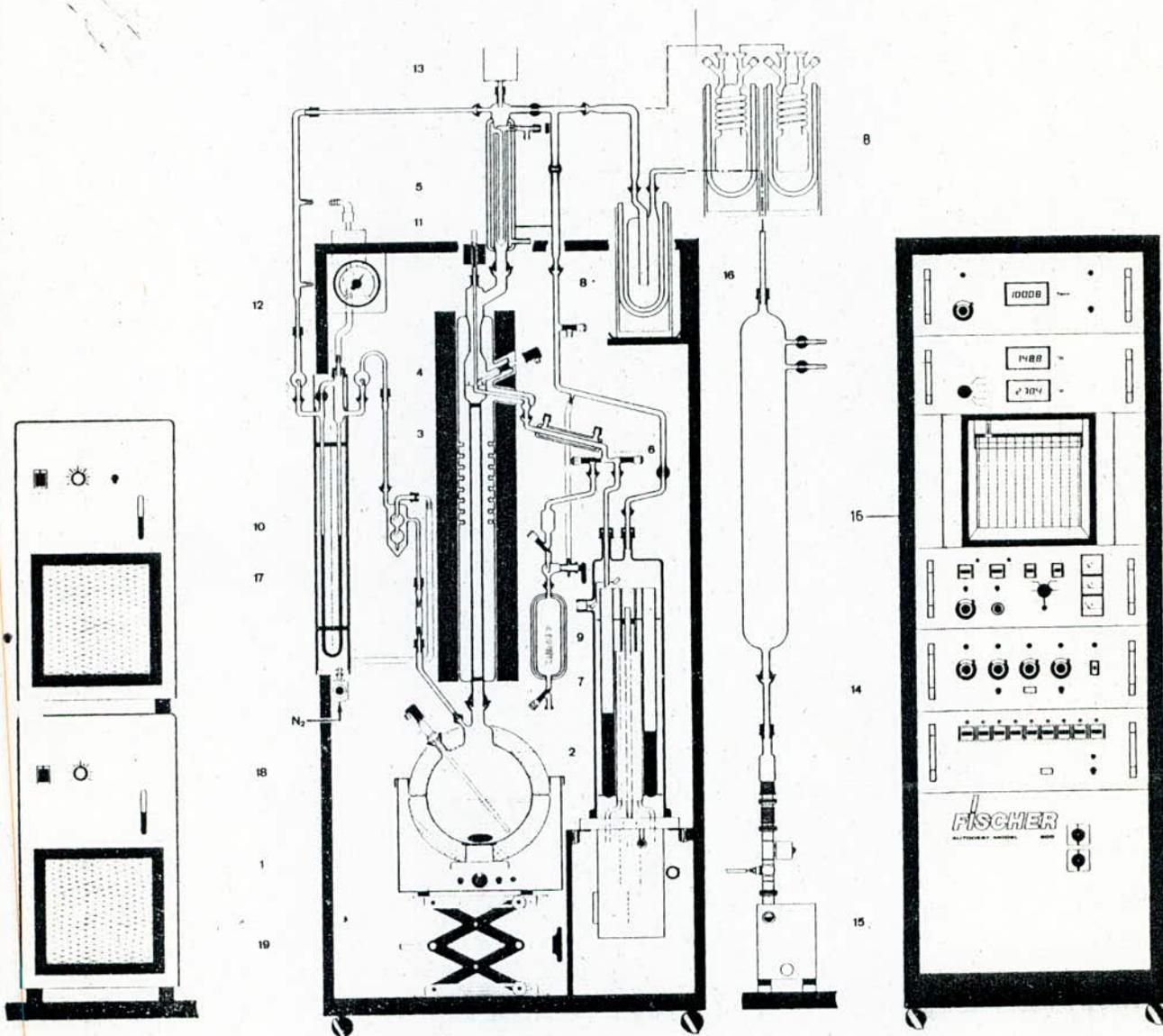
* La colonne à garnissage:

La colonne est remplie d'un garnissage Propak (Selon A.S.T.M D2892) équivalent à 50 plateaux théoriques, présentant ainsi, une grande sélectivité et efficacité de séparation. Elle est couverte d'une chemise chauffante afin de compenser les pertes thermiques. La partie supérieure de la colonne présente deux ouvertures, l'une liée à la bobine électro-aimant pour le réglage de reflux, l'autre au condensateur principal



Laboratory Supply Company
Ollmann & Co. KG

FISCHER



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

à triple chemises.

- Le condensateur principal:

C'est un condensateur à triples chemises. Il présente plusieurs ouvertures le liant au cryostat, au manomètre de pression différentielle et au piège à gaz. Une sonde de mesure du vide est placée en tête du condensateur.

- Refrigérant de distillation:

Le distillat liquide recueilli est refroidi à l'aide d'un second cryostat véhiculant le produit réfrigérant. Le réfrigérant de distillation peut être relié au collecteur de fractionnement et au récipient de distillat à triple chemises à l'aide des robinets.

- Collecteur de fractionnement:

Il est constitué d'un rotor avec un magasin à neuf récipients d'une capacité de 250 ml. Le tout est recouvert d'une cloche en verre lorsqu'on (chauffe) effectue une distillation sous vide. La cloche se termine par deux ouvertures en tête; l'une permet d'assurer le vide, l'autre permet l'admission du distillat.

- Pompe à vide:

C'est une pompe à palettes (ALACTEL). La mesure du vide se fait à l'aide de la sonde se trouvant dans la partie supérieure du condensateur et qui est réceptive à la pression en dessous de 130 torr.

- Système de réfrigération:

Il est constitué par deux cryostats types WK 250 (T)/WK 450 (P) qui fonctionnent en circuit fermé assurant ainsi la réfrigération du distillat et la condensation des vapeurs. Le produit réfrigérant est le méthanol.

2.2.1.2 L'armoire de commande:

L'armoire de commande permet de suivre et de contrôler le processus de distillation. C'est un ensemble d'indicateurs digitaux donnant les valeurs instantanées du vide, des différentes températures de vapeur, de la chemise, du liquide à l'intérieur du bouilleur et du produit réfrigérant, d'éléments imprimant les différents paramètres et d'éléments de sécurité permettant la limitation des paramètres de distillation.

2.2.2 Système de traitement:

Cette partie est constituée d'éléments de calcul suivants:

- Balance électronique (PRECISA)
- Interface
- Lecteur de disquette (Commodore GBM model 8250)
- Micro-ordinateur (Commodore 8296)
- Imprimante (Commodore 4023)

Un programme de distillation enregistré sur disquette permet de suivre la distillation en faisant des bilans et donnant la variation de la température d'ébullition en fonction du pourcentage en poids.

2.3. Dégazage:

2.3.1 Récupération des gaz:

Nous avons piégé les gaz dans des pièges à gaz se trouvant dans des vases DEWAR contenant de l'azote liquide. Pour une charge de 1850 g on a recueilli 80 g de gaz c'est à dire l'équivalent de 4,32%.

2.3.2 Analyse des gaz:

Vu la difficulté de sauvegarder les gaz recueillis dans les pièges à gaz, l'analyse se fait immédiatement après l'opération de dégazage et uniquement par chromatographie en phase gazeuse.

Le chromatographe utilisé est de type : PYE UNICAM à détecteur à ionisation de flamme.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- Température de l'injecteur : 100 °C
- Température de colonne : 70 °C
- Température de détecteur : 130 °C
- Débit du gaz vecteur : 29,7 ml/mn (N₂)
- Débit de H₂ : 33 ml/mn
- Débit d'air : 307 ml/mn
- Phase stationnaire : 10% SE30.

La méthode utilisée consiste à injecter des n-paraffines étalons afin de procéder à l'identification par la méthode de KOVALTS.

Les résultats des calculs sont les suivants:

Composé	Formule brut	T _{eb} °C	% Poids
n-butane	C ₄ H ₁₀	-0,6	0,253
n-pentane	C ₅ H ₁₂		0,025
2. met butane	C ₅ H ₁₂		98,945

Vu le manque d'étalons, la méthode d'identification par les temps de rétention devient approximative et ceci est aussi valable pour le résultat trouvé ci dessus. Comme il est difficile de piéger tous les gaz dissouts dans le pétrole, particulièrement les C_3 .

2.4. La distillation du brut d'OHANE :

2.4.1 Distillation atmosphérique:

Nous avons effectué la distillation atmosphérique dans les conditions suivantes :

- Domaine de Température des vapeurs: $46 - 218^{\circ}C$
- Intervalle de température (pas): $4^{\circ}C$
- Taux de reflux: 5 (c.à.d temps de receptio 4 secondes, temps de retour 20 secondes).
- Masse de la charge: 2566 g
- Chaleur transmise à la charge: 50%
- Température de cryostat supérieur: $-30^{\circ}C$
- Température de cryostat inférieur: $0^{\circ}C$.

Après la distillation, nous avons obtenu 43 fractions couvrant l'intervalle de température des vapeurs de tête ($46 \div 218^{\circ}C$). A cette température finale nous avons remarqué que la température des vapeurs restait constante, alors que celle du bouilleur augmentait c'est pourquoi nous avons laissé le résidu pour une distillation sous vide et ceci par crainte de craquage.

En fin de distillation, nous avons obtenu le résultats suivants :

- masse de distillat atmosphérique: 624 g

- masse des pertes : 136 g

- pourcentage en poids des pertes: 5%

- masse de distillat non identifié : 152 g : il est arrivé que la température des vapeurs diminuait soudain et augmentait ensuite d'une façon ^{aussi} rapide que nous ne pouvions déterminer ou faire correspondre aux fractions recueillies leur température vraie d'ébullition.

2.4.1.1 Analyse des fractions issues de la distillation atmosphérique:

Ces analyses sont faites dans des appareils normalisés. D'autres grandeurs sont calculables par abaques ou par corrélations empiriques.

Les résultats d'analyses ainsi que les courbes correspondantes sont donnés ci après dans l'ordre suivant:

- Dans le tableau 4.1 nous présentons le bilan de la distillation atmosphérique.
- Dans la figure 4.1 nous présentons la courbe de distillation T.B.P
- Le tableau 4.2 donne les propriétés des fractions recueillies (% masse, indice de réfraction, densité, point d'aniline, Kuop et la masse moléculaire calculée par la formule de Huang).
- la figure 4.2 représente la densité en fonction de la température d'ébullition.
- Le tableau 4.3 donne la viscosité, la tension superficielle, le point de congélation, la pression critique, la température critique, la capacité calorifique des fractions pétrolières

TABLEAU 41

Fraction	T _{eb} (°C)	masse (g)	% poids	Fraction	T _{eb} (°C)	masse (g)	% poids
1	48	51,5	8,17	23	136	9	1,44
2	52	13	2,08	24	140	9	1,44
3	56	19	3,04	25	144	11	1,76
4	60	9	1,44	26	148	12	1,92
5	64	9	1,44	27	152	8	1,28
6	68	11	1,76	28	156	16	2,56
7	72	7	1,12	29	160	13	2,08
8	76	7	1,12	30	164	9	1,44
9	80	18	2,88	31	168	12	1,92
10	84	9	1,44	32	172	20	3,20
11	88	8	1,28	33	176	11	1,76
12	92	11	1,76	34	180	7	1,12
13	96	15	2,40	35	184	9	1,44
14	100	11	1,76	36	188	6	0,96
15	104	8	1,28	192	192	39	6,25
16	108	9	1,44	38	196	13	2,08
17	112	11	1,76	39	200	7	1,12
18	116	13	2,08	40	204	14	2,24
19	120	18	2,88	41	208	11	1,76
20	124	15	2,40	42	212	26	4,17
21	128	10	1,60	43	216	71	11,38
22	132	9	1,44				

Fig 41

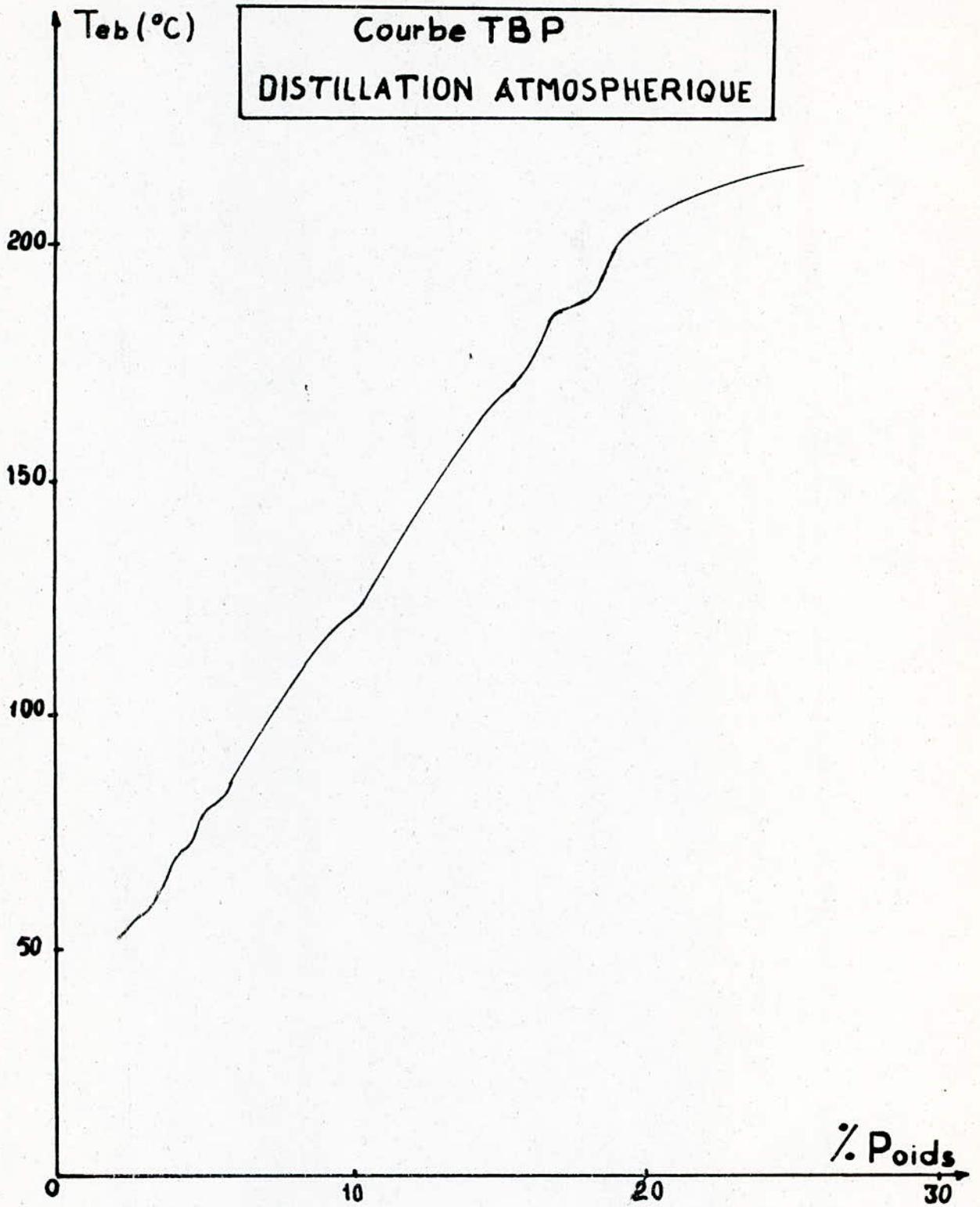


Tableau 4-2

Fraction	Intervalle de T (°C)	% Masse	n_D^{20}	d_4^{20}	PA(°C)	Kuop	M Huang
1	46/50	8,25	1,3850	0,6631	61	12,6	76
2	50/54	2,40	1,3854	0,6655		12,6	78
3	54/58	3,12	1,3860	0,6671	59	12,6	80
4	58/62	1,48	1,3866	0,6691	58	12,6	83
5	62/66	1,48	1,3870	0,6741	58,5	12,6	85
6	66/70	1,04	1,3872	0,6747	58	12,6	89
7	70/74	1,12	1,3872	0,6770		12,6	90
8	74/78	1,16	1,3876	0,6798	58	12,6	92
9	78/82	2,96	1,3930	0,6952	57,5	12,3	94
10	82/86	1,48	1,3932	0,6977	57,5	12,4	96
11	86/90	1,44	1,3973	0,7065	57	12,3	98
12	90/94	1,80	1,3976	0,7128	57	12,2	102
13	94/98	2,38	1,3979	0,7164	56	12,2	104
14	98/102	1,70	1,3980	0,7172		12,2	107
15	102/106	1,25	1,3982	0,7173	54	12,2	109
16	106/110	1,48	1,3998	0,7177	54	12,3	110
17	110/114	1,80	1,4052	0,7241	56	12,2	111
18	114/118	2,08	1,4102	0,7318	56	12,1	112
19	118/122	2,88	1,4132	0,7419	55	12	115
20	122/126	2,36	1,4140	0,7471	55	12	118
21	126/130	1,64	1,4161	0,7485	54	12	119

Tableau '4-2' 'suite'

Fraction	Intervalle de T(°C)	% Masse	n_D^{20}	d_4^{20}	PA(°C)	Kuop	M Huang
22	130/134	1,44	1,4192	0,7535	52	12	121
23	134/138	1,50	1,4212	0,7552		12	123
24	138/142	1,48	1,4230	0,7570	54,5	12	125
25	142/146	1,60	1,4232	0,7589	56	12	128
26	146/150	1,92	1,4255	0,7605		12	129
27	150/154	1,28	1,4260	0,7620	58	12	132
28	154/158	2,56	1,4271	0,7645		12	134
29	158/162	2,08	1,4275	0,7671	58,5	12	137
30	162/166	1,54	1,4281	0,7677	59,5	12	139
31	166/170	1,96	1,4289	0,7712	59,5	12	143
32	170/174	3,21	1,4290	0,7742	59	12	146
33	174/178	1,76	1,4314	0,7743	58,2	12	147
34	178/182	1,16	1,4298	0,7743	58	12,1	151
35	182/186	1,52	1,4302	0,7749	59	12,1	154
36	186/190	2,56	1,4305	0,7759	61	12,1	157
37	190/194	6,25	1,4330	0,7764	59,5	12,1	157
38	194/198	2,08	1,4331	0,7812	60	12,1	158
39	198/202	1,12	1,4344	0,7815	62,5	12,1	164
40	202/206	3,69	1,4352	0,7817	64	12,2	166
41	206/210	3,37	1,4359	0,7820	64	12,2	168
42	210/214	4,17	1,4369	0,7829	65	12,2	171
43	214/218	5,95	1,4371	0,7831	64,5	12,2	174

fig

d_4^{20}

Ladensite = f(temperature d'ebullition)

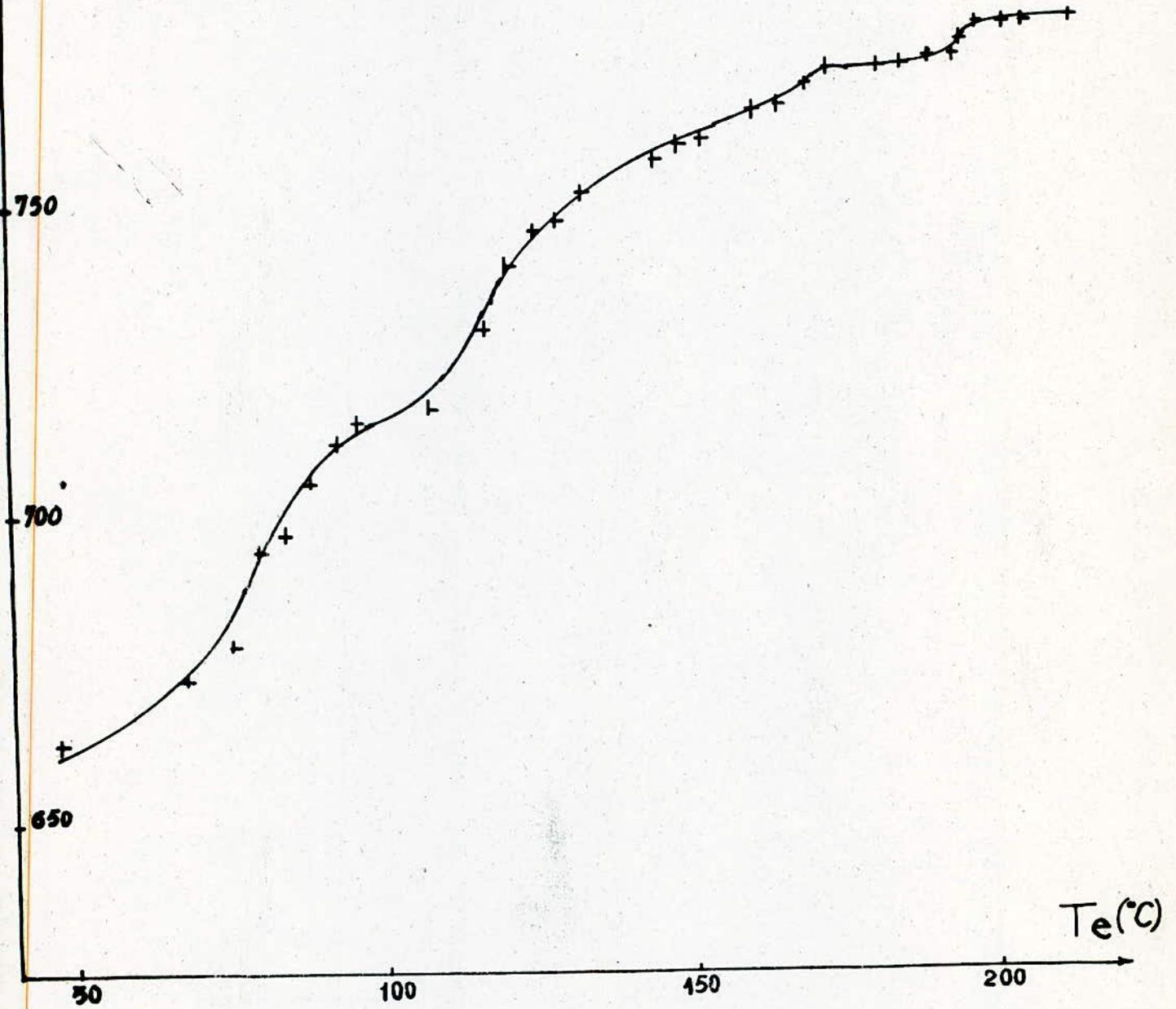


TABLEAU 43

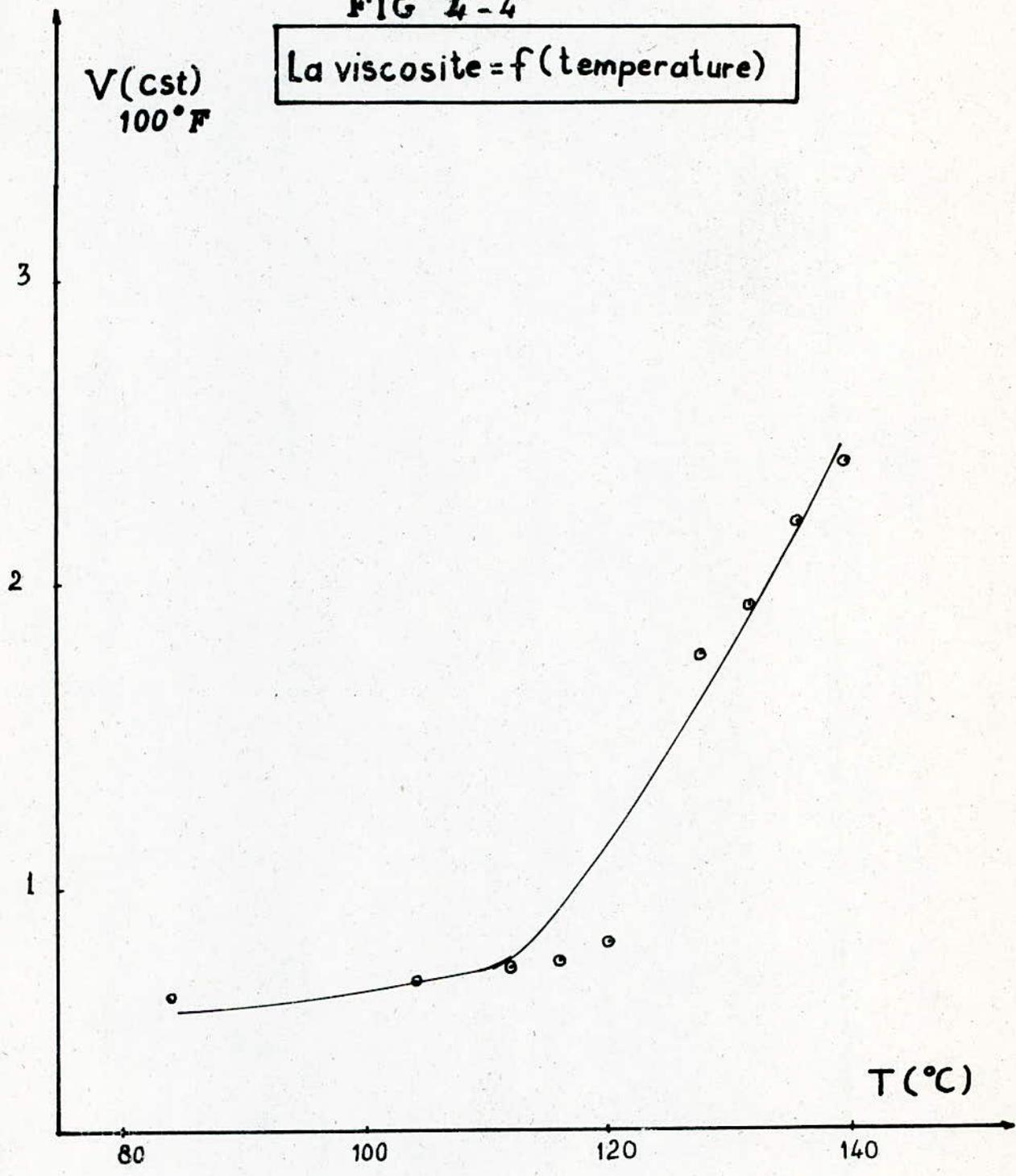
Fraction	Intervalle de T (°C)	V (Cst) 100° F	T. S (à 25°C) (dyn/cm)	Pt. de congel. (°)	P.C. (atm)	Tc. (°C)	Cp (Kcal/kg)
1	46/50			-176/-122	26,9		0,550
2	50/54						0,506
3	54/58						0,511
4	58/62			-135/-60			0,519
5	62/66			-154/-95			0,556
6	66/70			-155/+13	30	233	0,561
7	70/74			-162/-92	29,2	238	0,571
8	74/78			-155/-78	29,5	242	0,573
9	78/82				29	247	0,577
10	82/86	0,65	17,6	-152/-105	29,6	254	0,578
11	86/90			-126/-78	29,7	259	0,580
12	90/94			-113/-13			0,582
13	94/98						0,586
14	98/102						0,587
15	102/106	0,69			27,8	277	0,588
16	106/110				27,4	281	0,590
17	110/114	0,74	22,2	-110/-21	28	286	0,586
18	114/118	0,75		-102/-66	28,2	290	0,333
19	118/122	0,82		-158/-90	28,6	298	0,598
20	122/126				28	303	0,599
21	126/130	1,76			27,7	309	0,601
22	130/134	1,90	27,9	-158/-54	27,4	312	0,616

Tableau 4-3' (suite)

Fraction	Intervalle de T (°C)	V (CST) 100°F	T.S (à 23°) (dyn/cm)	Pt de congel (°C)	Pc (atm)	Tc (°C)	CP (Kcal/Kg °C)
23	134/138	2,2		-141/-48	27,3	316	0,611
24	138/142	2,4		-100/-25	26,8	319	0,614
25	142/146	2,57		-135/-52	26,9	323	0,645
26	146/150	2,62	26,9	-124/-32	26,3	328	
27	150/154	2,62		-82/-9	25,8	333	0,647
28	154/158	2,63		-110/-15	25,3	336	
29	158/162	2,65	27,1	-80/-15	25,2	339	0,625
30	162/166				24,9	344	0,626
31	166/170			-98/-28	25	349	0,630
32	170/174	2,66	28,8	-140/-10	24,7	352	0,643
33	174/178				24,1	355	
34	178/182	2,66		-90/-28	24,8	358	0,644
35	182/186	2,69	26,2	-88/-12	22,9	361	0,645
36	186/190	2,68	26,4	-89/-32	22,3	363	0,649
37	190/194	2,69		-68/-26	22,1	369	0,655
38	194/198	2,70			21,9	373	0,660
39	198/202	2,71		-126/-20	21,4	378	0,664
40	202/206	2,73		-122/-14	21,3	382	0,666
41	206/210	2,75	26,3	-76/-14	20,9	387	0,666
42	210/214	2,75		-91/-2	20,4	391	0,680
43	214/218		26,5		20,2	396	0,669

FIG '4'-4'

La viscosite = f(temperature)



2.4.1.2 Evaluation des pourcentages en paraffines, naphènes et aromatiques des fractions atmosphériques:

Nous avons procédé à ces calculs par les méthodes n.d.PA, Riazi-Daubert et en appliquant la corrélation (Derr (DERMOUNE ABBES TURQUI)).

Les résultats ainsi que les courbes représentatives sont donnés simultanément dans le tableau 4.4, les figures 4.5 et 4.6, le tableau 4.5 et la figure 4.7.

Tableau 4-4

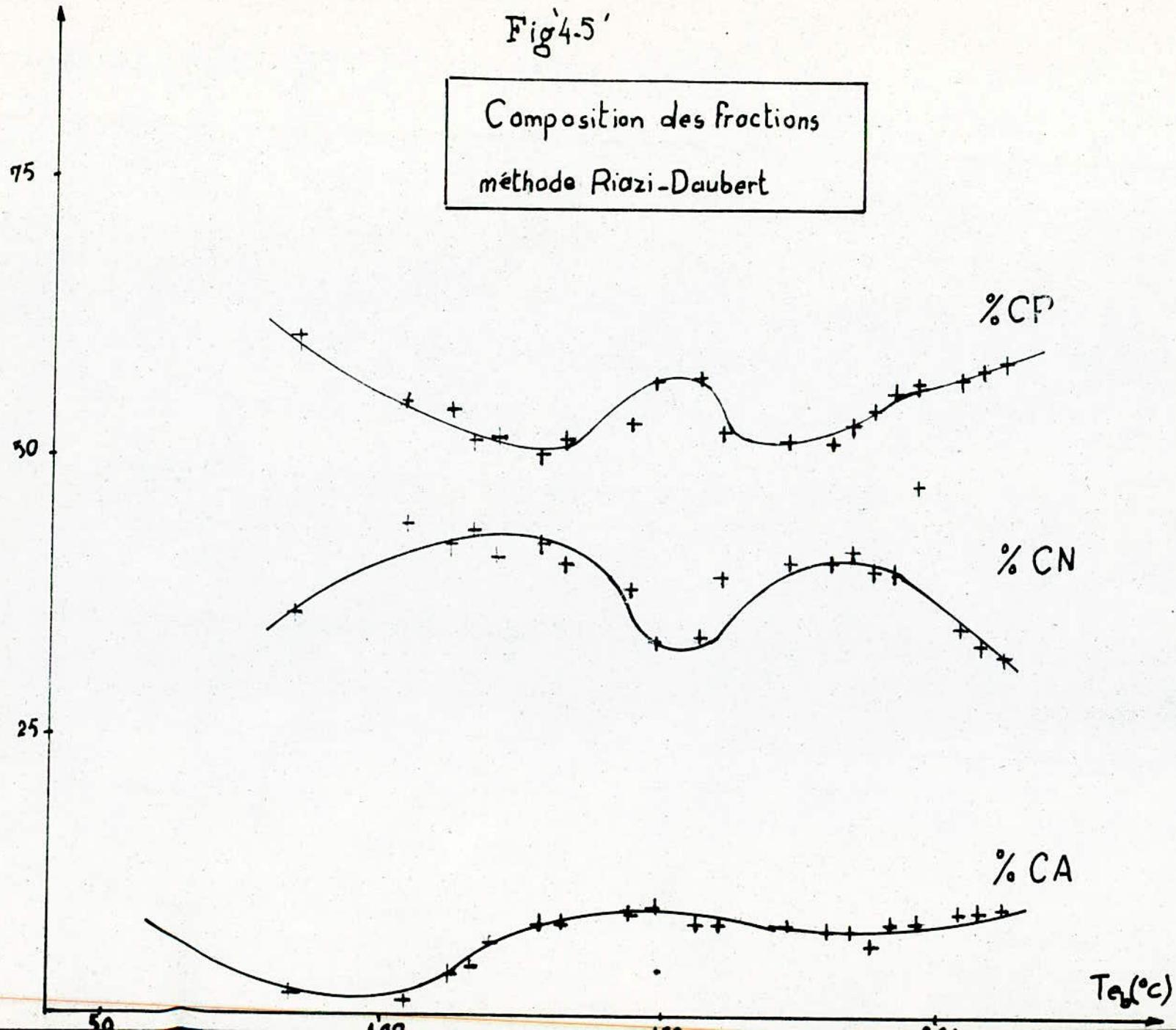
Composition des fractions						
Fraction	Methode n.d.PA			Methode Riazi-Daubert		
	% CA	% CN	% CP	% CA	% CN	% CP
1	14,13	12,1	73,7			
3	13,4	14,8	71,8			
4	13,4	16	70,6			
5	11,9	19,8	68,3			
6	11,3	19,3	69,3			
8	9,4	23,1	67,5			
9	7,5	29,9	62,6			
10	7,9	28,1	64	2	36	62
11	7,2	31,1	61,7			
12	22,7	36	41,3			
13	2,1	30,9	59	1	44	55
15	3,1	40,1	56,8			
16	6	37,9	56			
17	7,22	31,8	61	3,7	42,3	54
18	9,6	32,5	57,9	4,7	43,7	51,6
19	8,3	36,7	55	6,8	41	52,2
20	17	37	45,9			
21	5,1	40,3	54,6	7,9	41,9	50,2

suite du tableau 4-4'

Fraction	% CA	% CN	% CP	% CA	% CN	% CP
22	10	38,4	51,6	8,3	40,3	51,4
24	10,3	34,8	54,9			
25	9,8	31,3	58,9	9	38	53
27	11,2	32,1	56,7	9,9	33,6	56,5
29	10,2	33,8	56	8,1	39,5	52,4
30	10,2	32,9	56,9			
31	9,4	34,6	56			
32	6,5	37,6	55,9	8	40,7	51,3
33	8,9	33,6	57,5			
34	9,3	36,4	54,3	7,3	41,6	51,1
35	9,2	35,8	55	7,1	39,9	53
36	8,4	35,3	56,3	6	39,5	54,5
37	11,2	32,5	56,3	8,1	36,8	55,1
38	8,9	36,1	45	8,2	44,5	47,3
39	9,3	33,2	42,5	8,4	44,6	47
41	8,9	29	62,1	9	33	58
42	10,5	29,3	60,2	9,3	32	58,7
43	11	29,5	59,7			

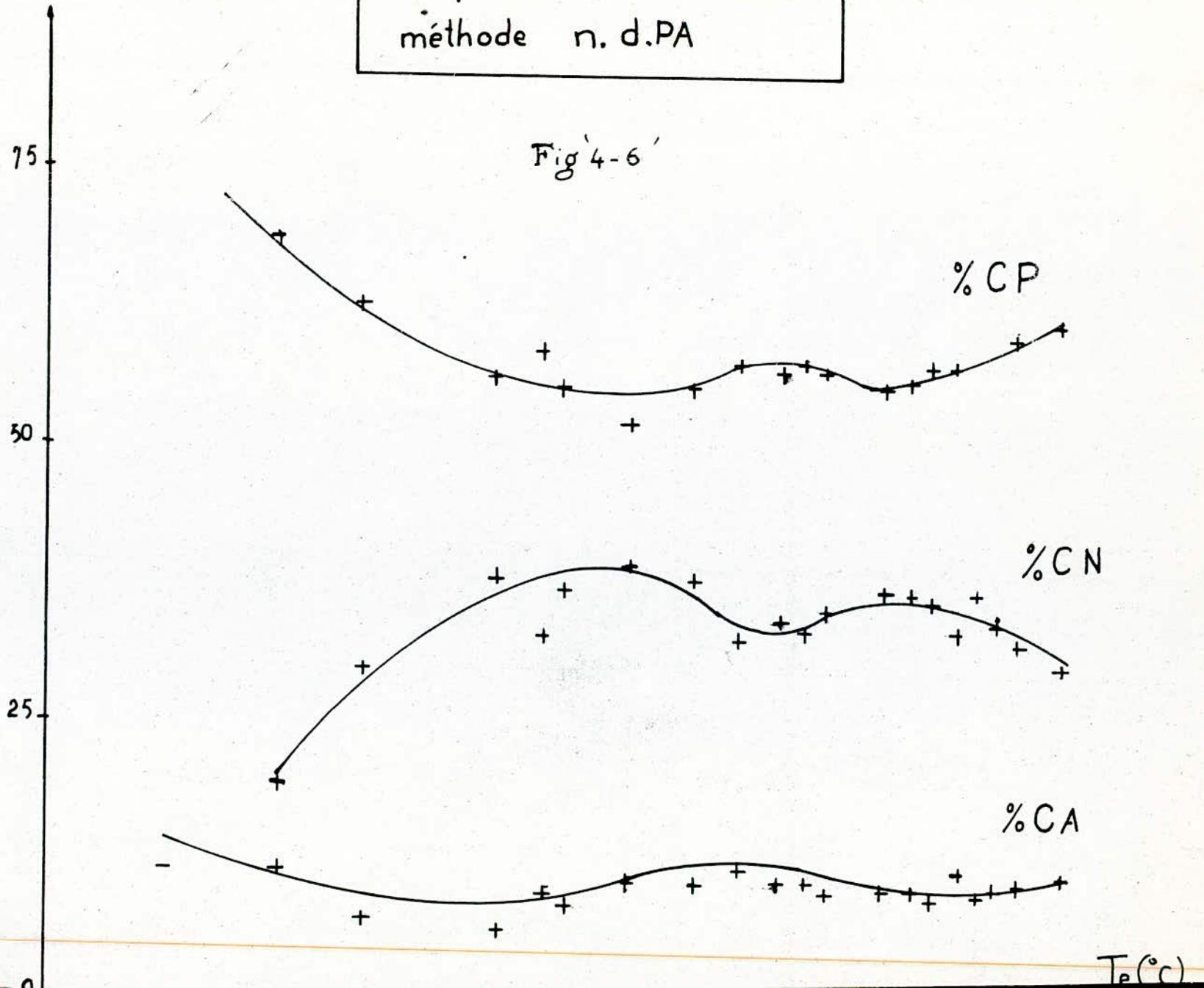
Fig'4-5'

Composition des fractions
méthode Riazi-Daubert



Composition des fractions
méthode n. d. PA

Fig'4-6'



Commentaire:

Les valeurs expérimentales montrent que la nature chimique des fractions pétrolières est de tendance naphthéno-paraffinique ce qui est confirmé par les valeurs de Kuop calculées.

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-Daubert jusqu'au voisinage de la température 200°C et que l'augmentation des pourcentages paraffiniques et la diminution des naphthéniques est au voisinage de la température 150°C est confirmée par l'augmentation du point d'aniline, d'autre part quelque soit la méthode le % aromatique est inférieur aux pourcentages naphthéniques et paraffiniques.

2.4.2 La distillation sous vide '1':

Après la distillation atmosphérique nous avons continué la distillation sous vide à 40 torrs entre 206° et 338° atmosphérique, ainsi nous avons recueilli 4 fractions.

Les conditions opératoires ont été:

- Masse de la charge : 1654 g
- Taux de reflux : 5
- pas : 33°c
- Masse de distillat : 278 g
- Masse de résidu sous vide '1' : 1314 g
- Masse non identifiée : 12 g

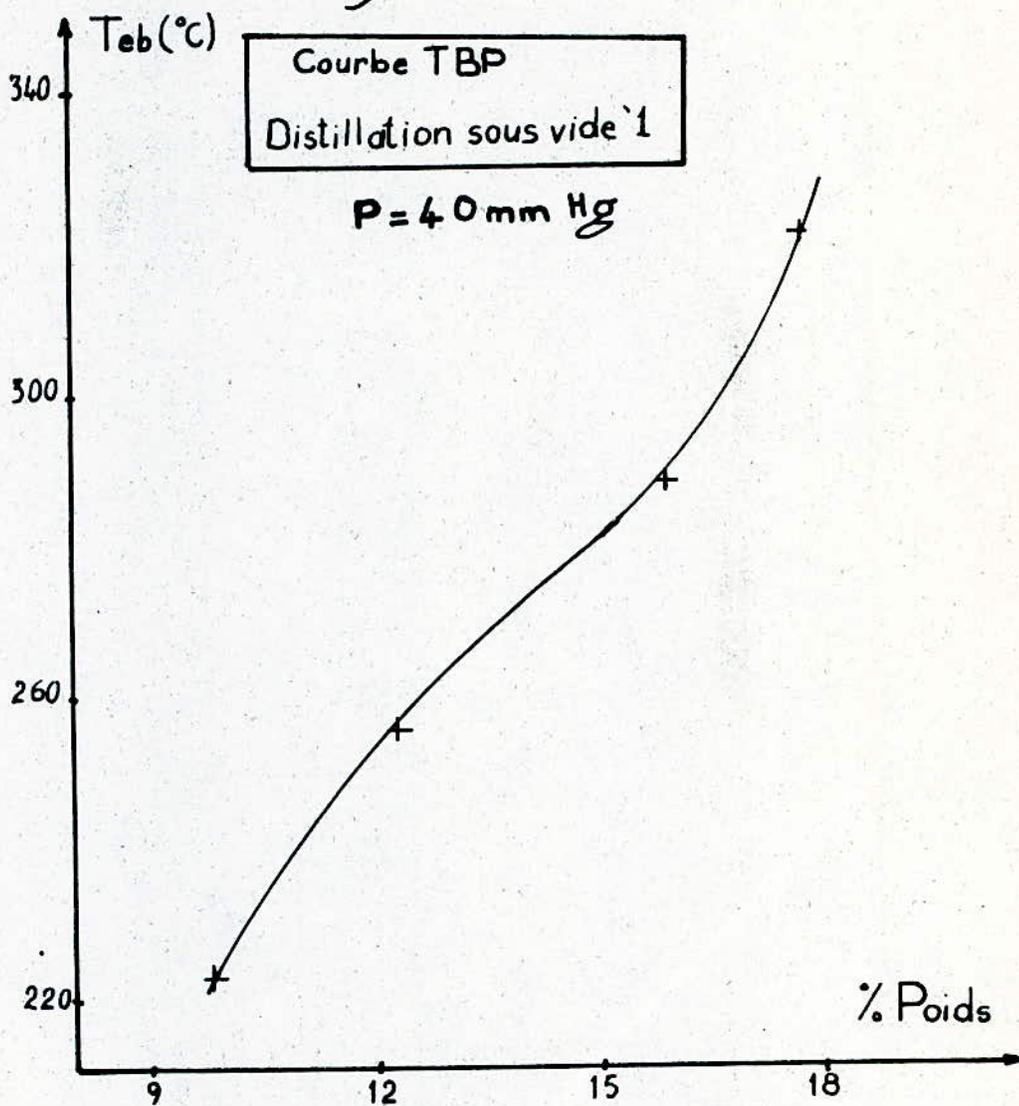
Nous avons résumé le bilan de cette distillation dans le tableau ci-après:

Fraction	T (°C) atmosphérique	m (g)	% Poids
1	206/239	163	58,6
2	239/272	42	15,1
3	272/305	60	21,6
4	305/338	13	4,7

Tableau 4-5

La figure '4-7' ci après représente la courbe de distillation T.B.P sous vide '1':

Fig 4-7



2.4.2.1 - Analyse des fractions issues de la distillation sous vide '1':

Les résultats sont donnés dans le tableau ci après:

Fraction	T °C atmosphé- rique	% Poids	n_D^{20}	d_4^{20}	PA	M_{Huang}
1	206/239	58,6	1,4430	0,7842	62	175
2	239/272	15,1	1,4462	0,7904	61,5	200
3	272/305	21,6	1,4530	0,8040	70	225
4	305/338	4,7	1,4561	0,8170	73	255

Tableau '4-6'

2.4.2.3 Evaluation des pourcentages en paraffines, naphthènes et aromatiques des fractions sous vide '1':

Nous avons procédé aux calculs par la méthode n.d.m.

Les résultats sont les suivants:

Fraction	% Paraffine	% Naphtène	% Aromatique
1	62,3	25,82	11,85
2	73,23	15,81	10,97
3	76	13,24	10,76
4	73,08	23,57	3,35

Tableau '4-7'

Commentaire:

D'après les résultats, nous constatons que ces fractions sont de tendance paraffinique, ce qui est en concordance avec les valeur de PA trouvés, d'autant plus que les % aromatiques diminuent.

2.4.3 La distillation sous vide '2' :

Vu la difficulté de poursuivre la distillation sous vide '1' à 40 mm Hg, nous avons procédé à une dernière distillation en diminuant le vide à 30 mm Hg.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- Intervalle de température atmosphérique: 338 ÷ 422 °C
- Masse de la charge : 1309 g
- Masse de résidu : 800 g
- pas : 14 °C
- Masse de distillat : 583 g

Après la distillation nous avons recueilli six fractions dont la masse totale est 583 g et un résidu très lourd.

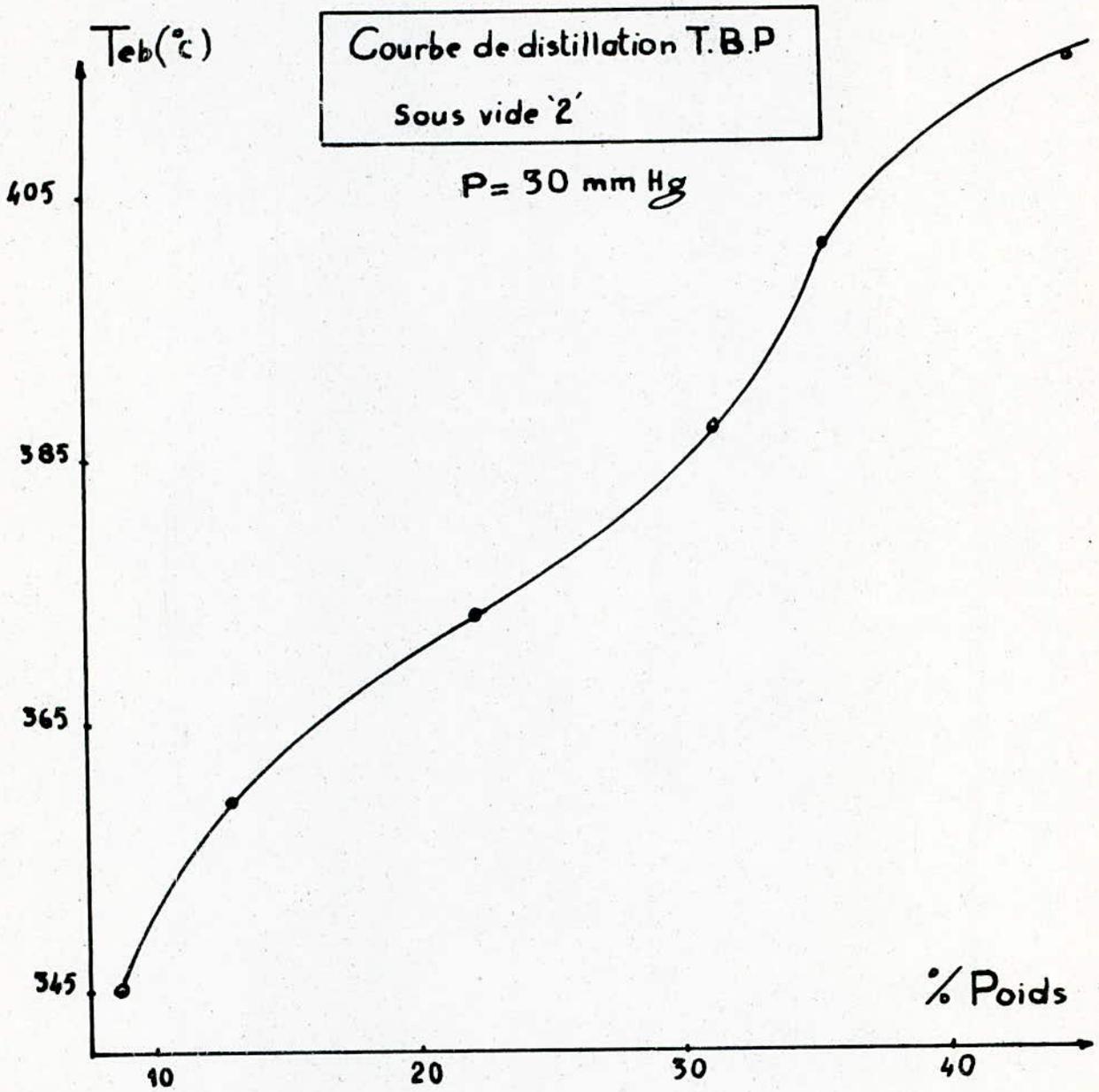
Le tableau suivant représente le bilan de la distillation sous vide '2'

Fraction	T °C atmosphérique	m (g)	% Poids
1	338 / 352	112	19,21
2	352 / 366	59	10,12
3	366 / 380	123	21,1
4	380 / 394	117	20,07
5	394 / 408	56	9,60
6	408 / 422	116	19,9

Tableau '4-8'

La figure '4-8' représente la courbe de distillation T.B.P sous vide '2'

Fig 4-8'



2.4.3.1 Analyse des fractions issues de la distillation sous vide '2' :

Les résultats d'analyse sont donnés dans le tableau suivant:

Fraction	T ^{°C} atmosphérique	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	PA	M _{Huang}
1	338/352	1,4591	0,8269	79	294
2	352/366	1,4615	0,8357	79	312
3	366/380	1,4642	0,8378	71	325
4	380/394	1,4695	0,8496	84,5	335
5	394/408	1,4750	0,8593	87	357
6	408/422	1,4798	0,8676	88	371

Tableau '4-9'

2.4.3.2 Evaluation des pourcentages en paraffines, naphènes
et aromatiques des fractions issues de la distillation sous vide

Etant donné que ces fractions sont lourdes, nous avons appliqué la méthode n.d.m.:

Fraction	% CA	% CN	% CP
1	1,86	25,78	72,36
2	-0,72	30,57	70,15
3	1,94	24,7	73,36
4	2,61	-1,3	98,7
5	4,5	-0,18	95,7
6	6,8	4,2	92,0

Tableau '4-10'

Commentaire :

Cette distillation nous a permis de recueillir du fuel léger à la température 422°C (atmosphérique), d'autre part les fractions recueillies sont de tendance paraffiniques.

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

méthode	Fraction 17			Fraction 41		
	%Xp	%Xn	Xa	%Xp	%Xn	%Xa
C.P.G	59,1	37	3,5	54	26,7	19,3
n.d. PA	61	31,8	7,22	62,1	29	8,9
Riazi-Daubert	54	42,3	3,7	58	33	9

Commentaire:

D'après les résultats trouvés ci dessus pour les fractions 17 et 41, nous remarquons que les écarts entre les valeurs trouvées par différentes méthodes ne sont pas importants, D'où l'on déduit la validité de ces différentes méthodes.

$$A = (Teb^{.4/d^5})^{-2}$$

$$B = n^{.27}$$

Xp= 4.87136364395E-5 *A-1402.14281934 *B+ 1.27667459999
Xn=-.000100318895534 *A+ 1684.5759662 *B- .159031439195
Xa= 5.16052590949E-5 *A-282.433146862 *B- .117643160791

.556555791305	.430561561763	.0128826469325
.626632050212	.340946835438	.0324211143498
.654865043932	.303723888369	.0414110676993
.635455224265	.324820691023	.0397240847122
.674623740815	.276644842593	.0487314165919
.689975148993	.25595333621	.0540715147969
.541690609436	.402054499999	.0562548905644
.546624030666	.3948769788	.058498990534
.475771496483	.453314030723	.0709144727935
.41207722602	.527804308843	.0601184651376
.393472651231	.548111106401	.0584162423684
.460887810295	.465059800434	.074052389271
.503829991055	.402302704454	.0938673044913
.476864479942	.39447368141	.128661838648
.42166225097	.419789276561	.15854847247
.29241005627	.548595152566	.158994791164
.232379361384	.613405579596	.15421505902
.266048599877	.553240220756	.180711179366
.233250203976	.562118570491	.204631225533
.280929238451	.46497215254	.254098609009
.279251492016	.464812055441	.255936452543
.319889659854	.384677939983	.295432400163
.296978953211	.394760777828	.308260268961
.325510909949	.353369973797	.321119116254
.29193505974	.384105127903	.323959812356
.258382945807	.423205287974	.318411766219
.322958467663	.315903858594	.361137673742
.330623849553	.326650491356	.342725659091
.353063734691	.29475581061	.352180454699
.364662494214	.277096043105	.358241462681
.419167598777	.179770825048	.401061576176
.3438827828	.268916285079	.387200932121
.385206965254	.202099844049	.412693190697
.467448980662	.069117142252	.463433877086
.473701150461	.061605600036	.464693249503
.497548945338	.0301527699662	.472298284696

3. Partie calcul

Dans cette partie nous avons procédé à l'application des équations interpropriétés de type $Y_i = f(M, T_{eb})$, qui ont été proposées dans un précédent travail (8), permettant le calcul de certaines propriétés à partir de la masse moléculaire M et la température d'ébullition T_{eb} .

La validité de ces équations se limite aux fractions légères dont la température d'ébullition est inférieure à 200°C . Comme nous avons appliqué des corrélations pour calculer les compositions des fractions pétrolières (8) et pour ce faire à défaut d'étudier toutes les fractions pétrolières, nous avons focalisé notre effort sur quatre fractions couvrant tout le domaine de la distillation atmosphérique.

Equations interpropriétés de type $Y_i=f(M, T_e)$ proposés dans la référence 8

PARAFFINES : 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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$T_s = 1,747 E-2 M + 9,667 E-3 T_{eb} + 22,1297$$

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

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

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

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

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

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

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

$$C_p = 0,2007 M + 0,1067 T_{eb} - 47023$$

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

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

ISOPARAFFINES : équations valables dans le domaine : 28 - 145 °C

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

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

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

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

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

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

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

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

TABLEAU 1

Fraction	Intervalle de temperature		P_c (atm)	T_c (°C)	d_4^{20}	n_D^{20}	$T.S$ dy. cm ³
10	84	valeur experimentale	29,6	254	0,6977	1,3932	17,6
		Par n.d.PA	32,26	270	0,715	1,4017	16,5
		Ecart (%)	8,4	6,3	2,3	1,2	6,2
		Par Riazi-Daubert	31,95	270	0,712	1,3985	20,16,6
		Ecart (%)	7,7	6,3	2	0,4	5,4
17	112	valeur experimentale	28,0	286	0,7241	1,4052	22,2
		Par n.d.PA	29,8	302,6	0,732	1,4108	20,6
		Ecart (%)	6,4	5,8	1,1	0,4	7,2
		Par Riazi-Daubert	30,1	303,7	0,736	1,411	21,1
		Ecart (%)	7,5	6,1	1,6	0,4	5,2
22	132	valeur experimentale	27,4	312	0,7535	1,4192	27,9
		Par n.d.PA	27,33	326,6	0,752	1,4209	25,4
		Ecart (%)	0,2	4,6	0,2	0,1	9,1
		Par Riazi-Daubert	27,3	326,6	0,751	1,4201	26,9
		Ecart (%)	0,3	4,6	0,3	0,06	4,2
36	188	valeur experimentale	22,3	363	0,7759	1,4305	26,4
		Par n.d.PA	19,0	393,	0,778	1,4356	23,4
		Ecart	14,8	8,2	0,3	0,45	11,5
		Par Riazi-Daubert	19,1	394	0,778	1,4349	23,5
		Ecart (%)	14	8,5	0,3	0,3	11

Corrélations:

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

a- $A = d^{7,3} / M^{1,26}$ $B = n^{2,2}$

Système d'équations:

$$\begin{cases} X_P = -6244,549A + 2,854 \cdot 10^{-4}B + 1,4647 \\ X_N = 7793,582A - 7,072 \cdot 10^{-4}B - 0,2973 \\ X_A = -1549,033A + 4,219 \cdot 10^{-4}B - 0,1673 \end{cases}$$

b- $A^{10} / T_e^{0,75}$ $B = n^{2,2}$

Système d'équations

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

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

Système d'équations:

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

Tableau 2

Correlation (a)		Correlation (b)		Correlation (c)										
Fraction														
XP	1	50,6	64,7	64,9	74,8	59,8	66,8	47	43,9	45,5	46,3	46,3	36,5	25,6
	5	44,5	25,8	25,3	27,7	31,1	18,2	42,7	43,1	40,4	37,9	32,9	40,1	50,5
	6	4,9	9,5	9,6	9,5	9,1	15,0	10,3	13,0	14,1	15,8	20,8	29,4	25,9
XN	1	65,8	79,5	76,8	79	78	85,5	63,9	37,2	66,4	59,6	62,5	53	39,7
	5	25,5	6,9	10,2	7,4	8,9	5,2	21,6	26,4	14,2	21,3	12,6	19,3	32,7
	6	8,7	13,3	13	13,6	13,7	18,5	14,3	16,3	19,4	19,1	24,9	21,6	27,6
XA	1	29,4	67,9	70,4	81,9	81,8	93,9	68,5	59,2	61,4	84	79,6	63,9	52,6
	5	72,1	23,5	19,9	7	1,8	13,4	17,9	26,1	14,4	6,6	5,9	8,7	19,6
	6	-1,5	8,6	9,5	11	14	19,4	13,6	14,6	22,9	22,5	26,3	21,3	27,8

Commentaire:

Les résultats obtenus avec les équations interpropriétés de type $Y_i = f(M, T_{eb})$ sont proches de ceux expérimentaux, et ceci dans le domaine de validité de ces équations c.à.d entre 50°C et 180°C . Les écarts relativement grands sont obtenus pour les paramètres déduits par abaque en l'occurrence P_c et T_c .

Pour les corrélations (a), (b) et (c), Les valeurs obtenues montrent que la corrélation (a) concorde bien avec l'n.d.P.A et Riazi-Daubert jusqu'à la fraction 17, alors que les corrélations (b) et (c) concorde pour les pourcentages paraffiniques et diffèrent pour les naphthéniques et aromatiques en quelques fractions.

Nous étudions la corrélation donnée dans la référence 8 qui donne les paramètres en fonction de M et T_{eb} . Comme nous déterminerons quelques paramètres en utilisant la C.P.G après identification par la méthode de KOVALTS des composés de la fraction 17 pour ensuite les comparer à ceux obtenus par la corrélation donnée dans la référence 8 les résultats sont résumés dans le tableau suivant:

$$M_{exp} = 111 \quad T_{eb} = 112^\circ\text{C}$$

$$M_{moy\ C.P.G} = 103,4 \quad T_{eb} = 107,7^\circ\text{C}$$

Propriétés	d_4^{20}	n_D^{20}	P_c	T_c	γ	
valeur exp ^e	0,7241	1,4052	28,0	286	22,2	
Corrélation	0,73	1,4101	28,6	297,4	23,6	
écart (%)	0,8	0,3	2,1	4	6,3	
C.P.G	0,712	1,397	27,9	292,3	24,1	
Ecart (%)	0,7	0,6	0,4	2,2	8,6	

Interpretation:

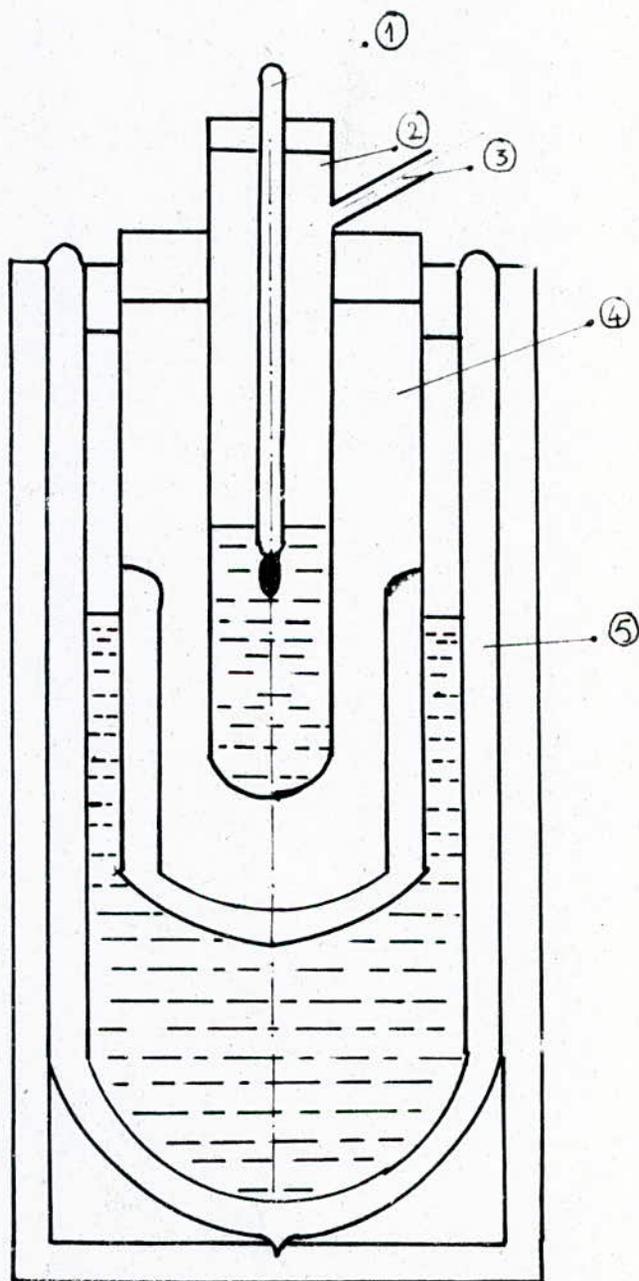
Nous remarquons que les écarts ne sont pas très importants donc la corrélation présente un intérêt dans la mesure où on peut se permettre d'éviter des expériences coûteuses et passer directement au calcul par corrélations.

4. CRISTALLISATION EXPERIMENTALE

4.1 Separation par cristallisation d'une fraction par le dispositif classique:

Nous avons procédé à cette expérience afin de mieux comparer l'efficacité de l'appareil que nous avons conçu.

DISPOSITIF CLASSIQUE DE CRISTALLISATION



- ① Thermomètre
- ② Tube
- ③ Coude
- ④ Tube à double paroi
- ⑤ Dewar

Analyse par C.P.G de la fraction 17 et ses sous fractions:

tr (mo)	% poids f-mère	s-f2 - 100 °C	s-f2 - 88 °C	s-f3 - 65 °C	Composés
1.07	0.104	0.031	0.03	0.	(N) Eth - cyclopropane
1.25	23.323	15.925	15.846	0.703	(I.P) 2.Meth - pentane
1.54	0.028	0.029	0.03	0.062	(N) Méth - cyclopentane
1.73	1.654	1.664	1.669	0.945	(P) n. Hexane
1.84	0.799	0.828	0.795	0.522	(I.P) 2.2 dimethyl - pentane
1.96	3.631	3.77	3.745	2.8	(I.P) 2.4 dimethyl - pentane
2.28	1.833	1.911	1.903	1.616	(I.P) 2. Met - Hexane
2.71	5.672	6.033	5.972	5.777	(I.P) 3. Met - Hexane
2.82	3.831	4.187	4.22	4.712	(P) n. Heptane
3.19	11.749	12.654	12.659	14.405	(N) Et - cyclopentane
3.77	10.007	10.714	10.72	12.578	(I.P) 3.3. Dimet - Hexane
4.12	0.983	1.138	1.146	1.491	(I.P) 2. Met. 3 Et - pentane
4.29	0.5	0.579	0.583	0.843	(I.P) 2. Met Heptane
4.68	10.531	11.495	11.52	13.799	(N) Cis 1,3 Dimet cyclohexane
4.89	4.185	4.868	4.896	6.759	(N) Cis Trans 1,2 Dimet cyc hexane
5.19	4.058	4.531	4.546	6.415	(P) n. Octane
5.74	10.157	11.656	11.682	16.816	(N) Eth - cyclohexane
7.22	3.262	3.862	3.9	0.881	(A) 3. Xylène
8.49	2.807	3.078	3.099	4.608	(P) n. nonane
9.01	0.284	0.358	0.364	3.284	(N) 1. Met Trans 2 Et cyclohexane
9.83	0.386	0.423	0.422	0.418	(P)
10.84	0.2	0.248	0.248	0.268	(A) Propyle benzène
12.39	0.007	0.009	0.007	0.297	(A) 1. Met 2. Et benzène
13.29	0.011	0.01	0	0	(P) Dimet Octane

Analyse par C.P.G de la fraction 41 et ses sous fractions

Cr (mn)	% poids fumère	s.f 1 -70°C	s.f 2 -58°C	s.f 3 -48°C	s.f 4 -38°C	famille
0.74	0.967	0	0	0	0	(P)
0.88	3.902	1.874	1.324	0.944	1.616	N
0.95	8.725	3.336	4.586	4.674	4.465	P
1.11	10.688	9.714	12.212	12.644	12.246	P
1.31	5.403	11.774	14.77	14.991	14.613	A
1.41	8.173	5.757	6.888	6.954	6.812	A
1.62	4.937	8.468	10.491	10.526	10.441	A
1.77	8.01	4.885	5.754	5.747	5.626	P
2.07	4.945	7.715	9.214	9.265	9.095	P
2.29	5.009	4.698	5.288	5.182	5.177	N
2.39	3.152	4.617	5.539	5.498	8.545	N
2.73	4.683	3.067	3.016	3.035	0	N
3.07	6.703	4.505	4.359	4.306	4.312	P
3.71	3.827	6.213	5.877	5.78	5.944	P
3.94	0.993	3.697	2.395	2.383	2.382	N
4.21	5.499	0.991	0.472	0.452	0.482	P
4.69	0.398	5.397	2.93	2.859	3.131	P
4.99	1.874	1.813	0.533	0.542	0.53	N
5.22	3.968	3.862	1.609	1.548	1.62	P
5.87	5.395	4.98	2.425	2.344	2.621	P
6.89	1.442	2.18	0.104	0.108	0.104	A
7.28	0.802	2.18	0.104	0.218	0.104	A
8.25	0.5	0.93	0.213	0.218	0.239	P

4-2 Description de l'appareil de cristallisation fractionnée : (Fig 4)

Le dispositif ayant servi à la cristallisation fractionnée se compose de :

- Une colonne de cristallisation
- Un tube protecteur muni d'une jacket
- Un Dewar
- Deux thermocouples.
- Un enregistreur de température.

1. Colonne de cristallisation :

C'est un tube de verre à 2 étages constitués par deux verres frittés ; le premier de porosité 2 et le deuxième de porosité 1, au dessus des quels se trouve deux doigts de gan (chaque doigt de gan se trouve au dessus d'un étage), chaque étage comporte également un petit coude de souttirage.

2. Tube protecteur :

C'est un tube dont le diamètre est supérieur à celui de la colonne. Il permet de protéger les thermocouples et la tubulure de souttirage. Il est muni d'une jackette contenant un liquide refroidissant.

3. Thermocouples :

Les thermocouples utilisés sont Fer/constantin. Ils sont reliés à un selecteur qui permet de connecter chaque thermocouple séparément à l'enregistreur et ainsi nous pourrons suivre l'évolution de la température dans chaque étage.

4. L'enregistreur:

L'enregistreur est de type Ped SEFRAM N° 2207

4-3 Manipulation:

Dans un premier lieu nous avons étalonné les thermocouples. L'étalonnage du thermocouple se fait de la manière suivante: nous réglons le zéro en plongeant le thermocouple dans l'eau glace, les deux autres bornes étant liées à l'enregistreur (bornes du thermocouple).

Une fois le zéro réglé, nous avons lié le thermocouple au thermomètre, afin que l'écart de température entre les valeurs lues sur l'enregistreur et celles lues sur thermomètre soit réduit d'une façon appréciable, puis nous les avons plongé dans une solution de méthanol qui a été refroidie par contact de l'azote liquide beignant dans un DEWAR, ainsi nous avons obtenu les tensions en mV correspondants aux températures régnant dans le liquide. (en °C).

Le résultat de l'étalonnage est traduit par la courbe d'étalonnage représenté dans la figure 3.1.

Après l'étalonnage nous sommes passé à la cristallisation fractionnée de la fraction pétrolière à étudier en procédant de la manière suivante:

- Nous avons rempli la jacket par un mélange de fractions pétrolières choisies en fonction de leur température de congélation la paroi externe de la jacket étant en contact de l'azote liquide.

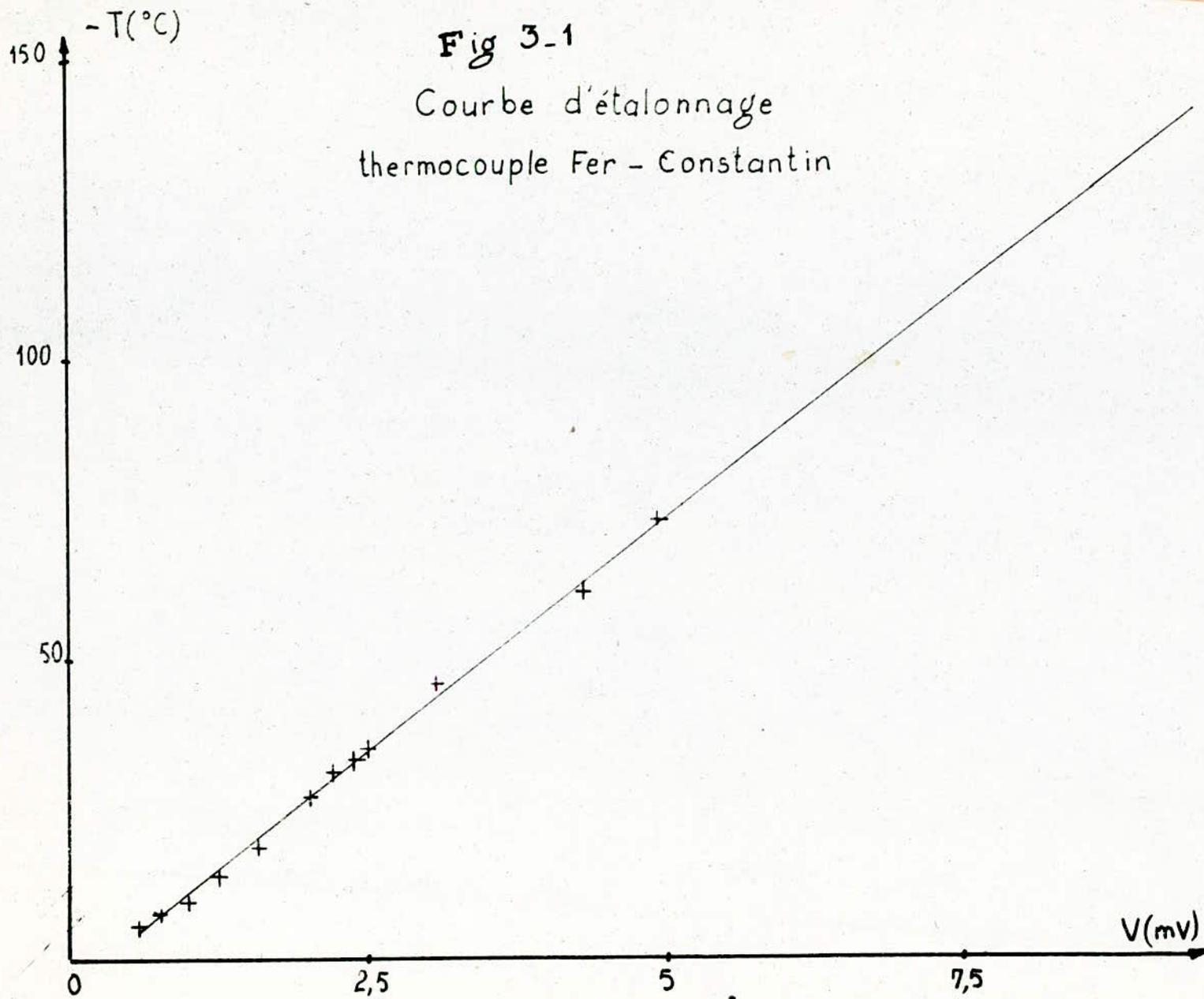
- Après avoir refroidi la fraction à étudier simultanément dans la glace et le cryostat afin d'amortir la diminution brusque de la température, nous l'avons versé dans la colonne.

- Nous avons laissé la fraction cristalliser, puis, une fois le cristal formé, nous avons fait sortir la colonne à l'air ambiant.

- Enfin nous avons soutiré en différents étages tout en enlevant la tension correspondante au soutirage.

Ainsi nous avons obtenu des sous fractions et leur températures de soutirage.

Ces sous fractions soutirées ont été analysées par C.P.G ainsi que la fraction mère.

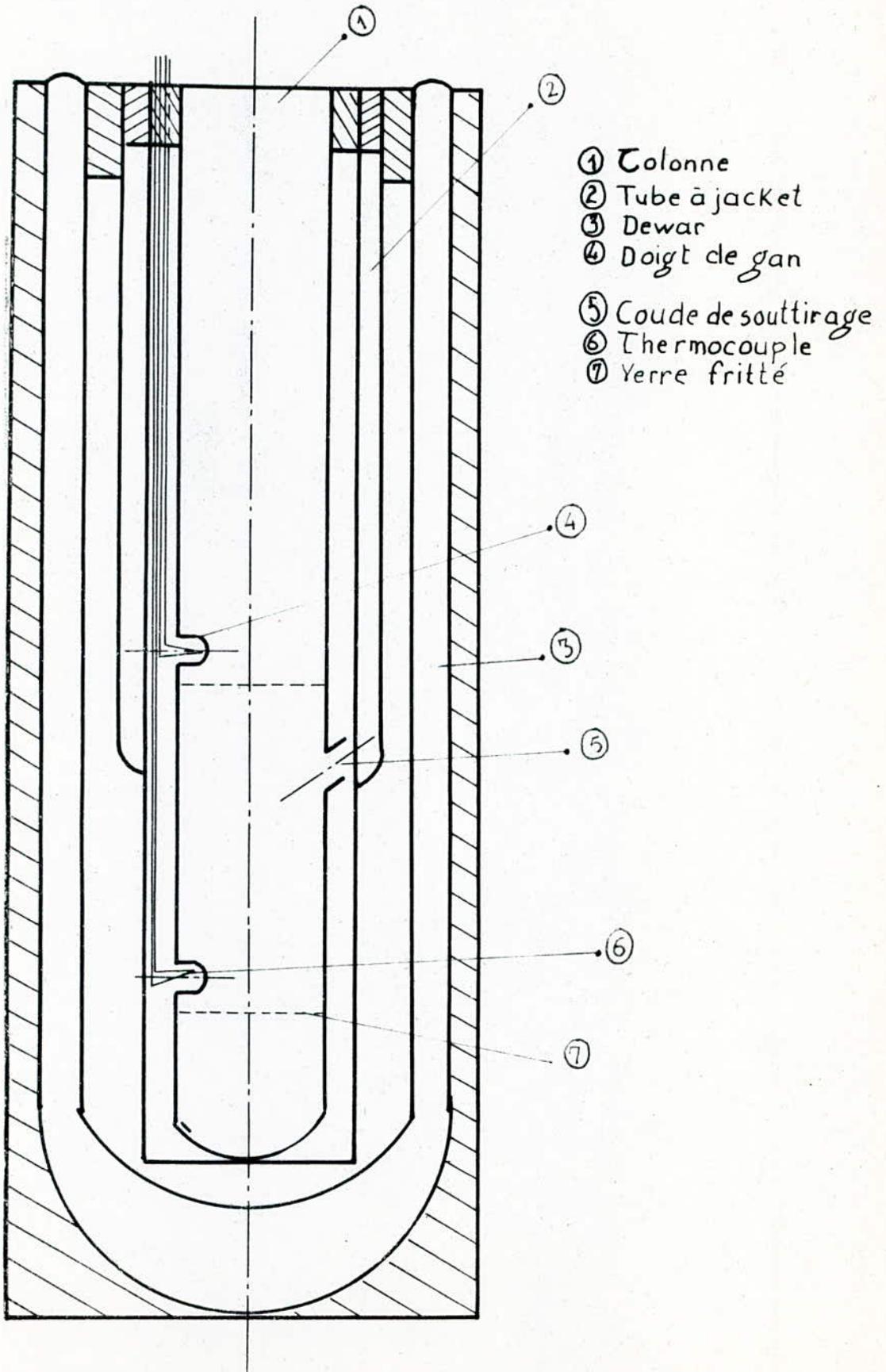


Analyse par C.P.G de la fraction 19 et ses sous fractions :

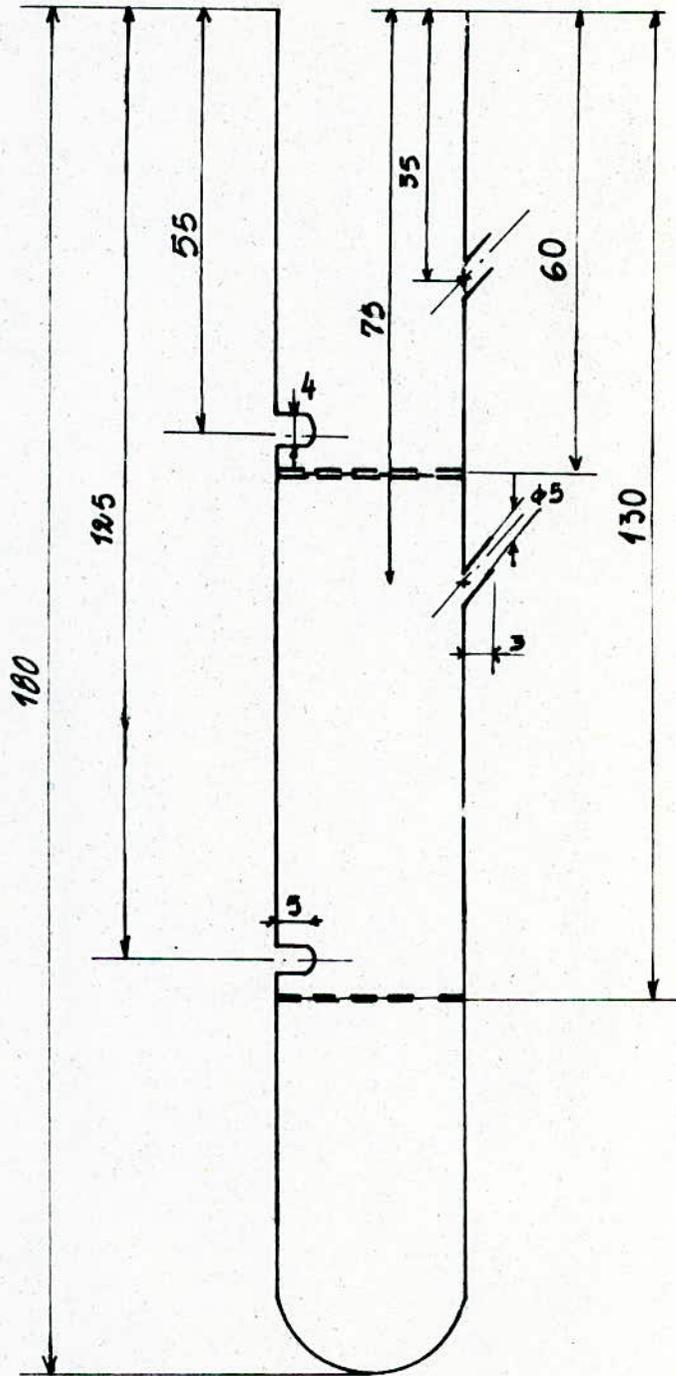
tr(mn)	% poids f. mère	S-f1 -120°C	S-f2 -108°C	S-f3 -95°C	S-f4 -90°C
1.11	0.004	0.006	0.009	0.004	0
1.19	0.01	0.016	0.021	0.317	0.712
1.3	0.038	0.026	0.036	0	0
1.53	0.042	0.05	0.066	0.068	0.011
1.63	0.021	0.025	0.026	0.032	0.005
1.74	0.108	0.131	0.138	0.122	0.06
2.02	0.116	0.138	0.14	0.139	0.08
2.42	0.86	0.947	0.974	0.885	0.665
2.53	0.951	1.022	1.047	0.956	0.763
2.86	4.272	4.475	4.577	4.033	3.441
3.38	6.908	7.162	7.257	6.558	5.613
3.71	1.174	1.193	1.219	1.175	1.036
3.86	0.712	0.704	0.703	0.677	0.647
4.23	16.25	16.219	16.267	15.816	15.175
4.43	8.737	8.561	8.603	8.566	8.725
4.69	8.686	8.655	8.746	8.506	8.187
5.22	26.945	26.443	26.606	26.969	27.868
6.55	11.298	11.183	11.119	11.871	12.512
7.71	9.337	9.272	9.201	9.679	10.411
8.21	1.167	1.179	1.107	1.245	1.377
8.9	1.448	1.503	1.369	1.459	1.61
9.85	0.841	0.909	0.740	0.852	0.998
10.58	0.004	0.039	0	0	0
11.25	0.024	0.134	0.029	0.032	0.041
12.1	0.034	0	0.016	0.041	0.059
13.19	0.007	0	0	0	0
13.96	0.009	0.008	0	0	0

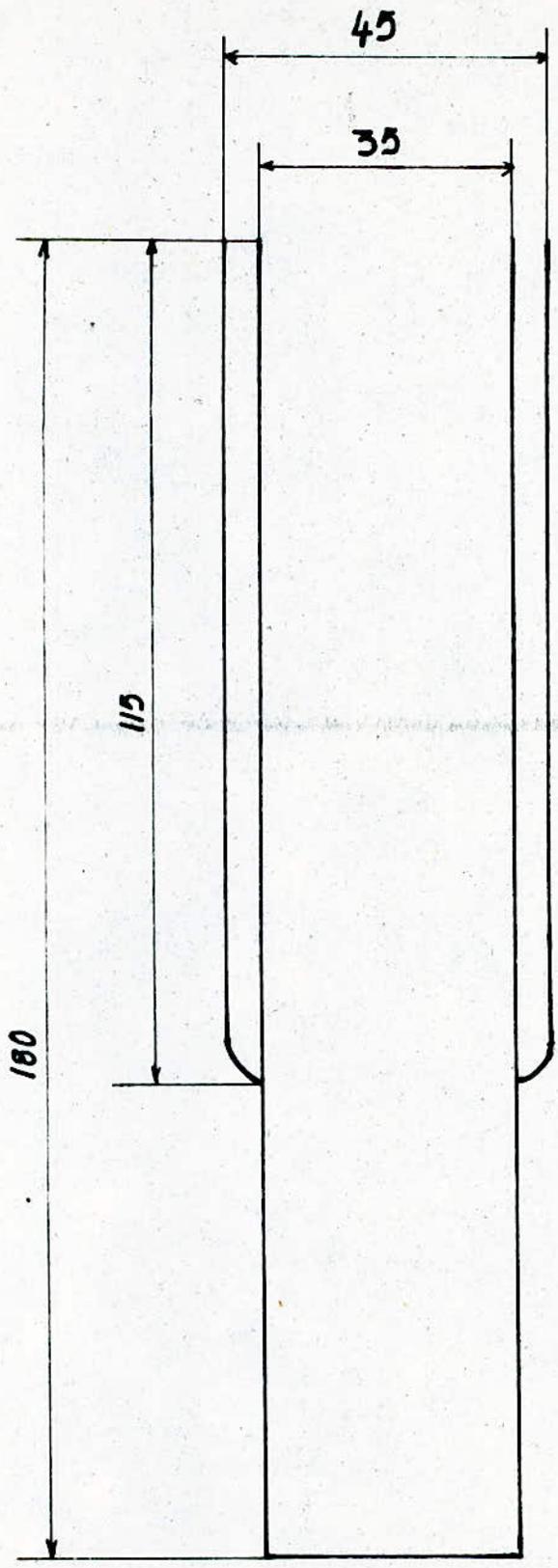
- Fig 4 -

DISPOSITIF DE CRISTALLISATION



Colonne de cristallisation (Echelle 1-1).





Tube protecteur avec jacket

Interpretation:

La séparation par cristallisation fractionnée de la fraction 19 a permis d'obtenir quatre fractions (sous fractions).

○ Nous avons constaté une diminution de pics et le changement de pourcentage des composés, de telle façon que dans la sous fraction 4 cinq composés n'ont pas apparus.

Toutefois les résultats pouvaient être améliorés avec le même dispositif et cela en agissant sur différents paramètres entre autre le mode et la vitesse d'agitation.

Conclusion

Conclusion générale et perspectives:

Nous avons réalisé dans ce travail le fractionnement d'un nouveau pétrole brut algérien dans un appareil très performant, sous pression atmosphérique puis sous vide et cela nous a permis d'obtenir à 422°C du fuel. Nous avons alors déterminé les propriétés des fractions issues de distillation et cela expérimentalement, par des corrélations ou parabaques, puis évalué la composition des fractions pétrolières par n.d.PA, n.d.m, Riazi - Daubert et par C.P.G ainsi que d'autres corrélations. Les résultats concordaient assez bien par les différentes méthodes et confirmaient la tendance paraffino-naphténiques de ces fractions d'où l'on peut orienter ce pétrole vers son utilisation comme source de paraffines après traitement afin qu'il serve dans différentes industries (comme la fabrication de détergent) et ainsi assurer à notre pays un pas vers une industrie entièrement algérienne.

Dans la 2^{ème} partie du travail, nous avons procédé à la séparation par cristallisation fractionnée dans un dispositif amélioré, mais les résultats n'étaient pas satisfaisants, d'où il était nécessaire de concevoir un modèle plus efficace. Alors nous avons conçu un appareil de cristallisation fractionnée lequel nous a permis d'avoir des résultats encourageants qui pourraient s'améliorer si on ajoutait d'autres étages et assurait l'agitation, d'autre part l'accès à des études très importantes faisant intervenir la thermodynamique, les transferts de matière et chaleurs ainsi que la cinétique de cristallisation (étude) (qui est très empirique) est possible

dans des prochains travaux.

La dernière partie a été consacré aux calculs des propriétés physico-chimiques et thermodynamiques des fractions pétrolières et leur composition en appliquant des corrélations proposées dans des travaux antérieurs et de Magister. Les résultats ont été comparés aux calculs expérimentaux. L'accord a été satisfaisant d'où l'on peut s'éviter certaines expériences coûteuses et longues passant directement au calcul par corrélations.

Annexe

TOTAL 100. 45520

CHANNEL A INJECT 18/04/19 15:32:32

~~4951.97~~

~~10745~~

18/04/19 15:32:32 CH= "A" PS= 1.

FILE 1. METHOD 0. RUN 6 INDEX 6

PEAK#	AREA%	RT	AREA BC
1	0.253	0.77	142 02
2	0.519	0.85	291 02
3	0.091	0.94	51 02
4	0.166	1.01	93 03
5	0.025	1.25	14 02
6	98.945	1.34	55428 03

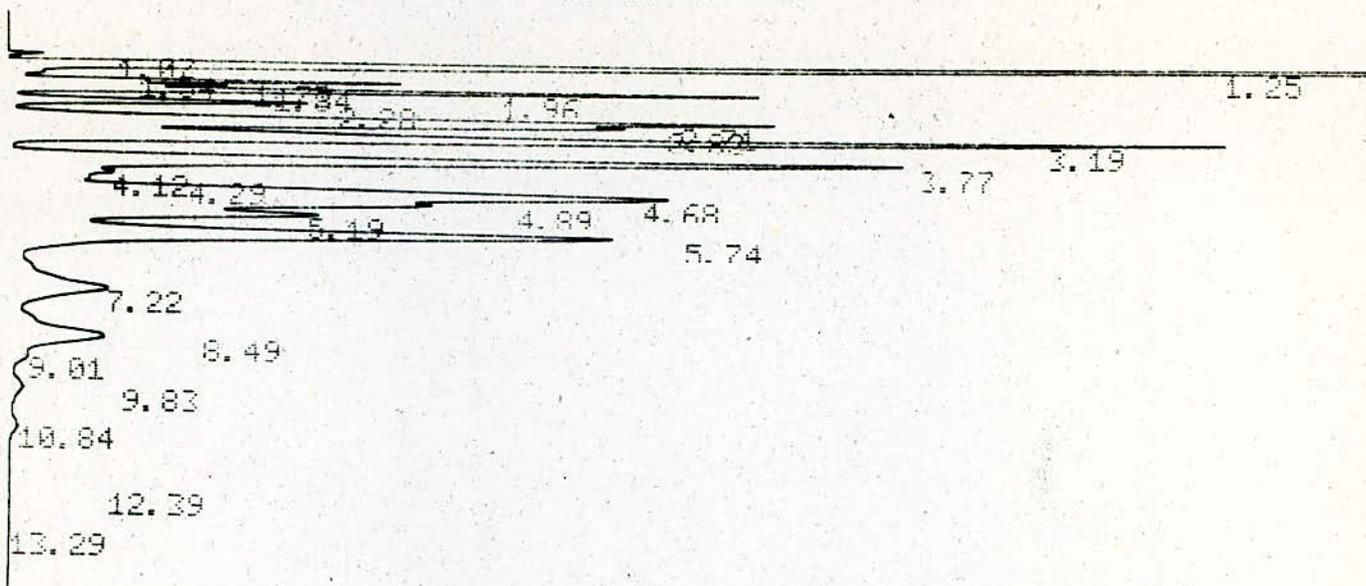
TOTAL 100. 56019

CHANNEL A INJECT 18/04/19 15:36:43

~~4862.180~~

~~1.39~~

18/04/19 15:36:43 CH= "A" PS= 1.



05:35:59

CH= "A" PS= 1.

FILE 1. METHOD 0. RUN 40 INDEX 40

PEAK#	AREA%	RT	AREA	RC
1	0.104	1.07	10101	02
2	23.323	1.25	2261003	08
3	0.028	1.54	2675	05
4	1.654	1.73	160301	06
5	0.799	1.84	77485	06
6	3.631	1.96	351969	06
7	1.833	2.28	172651	06
8	5.672	2.71	549017	06
9	3.831	2.82	371354	06
10	11.749	3.19	1139011	06
11	10.007	3.77	970109	06
12	0.983	4.12	95320	06
13	0.5	4.29	40426	06
14	10.531	4.58	1020907	06
15	4.185	4.89	405750	06
16	4.058	5.19	393388	06
17	10.157	5.74	984662	06
18	3.262	7.22	316215	06
19	2.807	8.49	272002	06
20	0.284	9.01	27503	06
21	0.386	9.83	37430	06
22	0.2	10.84	19427	07
23	0.007	12.39	721	01
24	0.011	13.29	1010	01

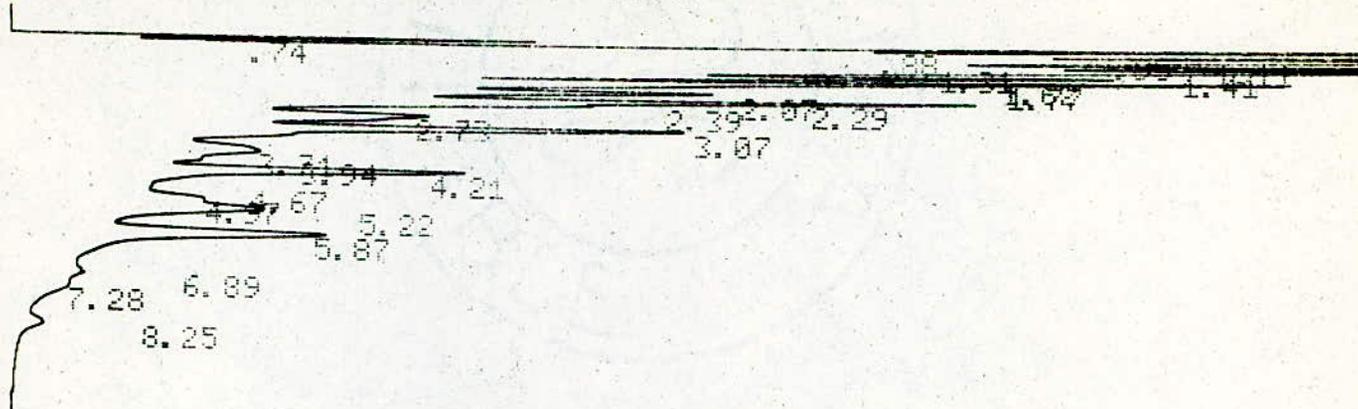
Fraction 17

TOTAL 100. 9694325

CHANNEL A

INJECT

07:11:36



07:11:36

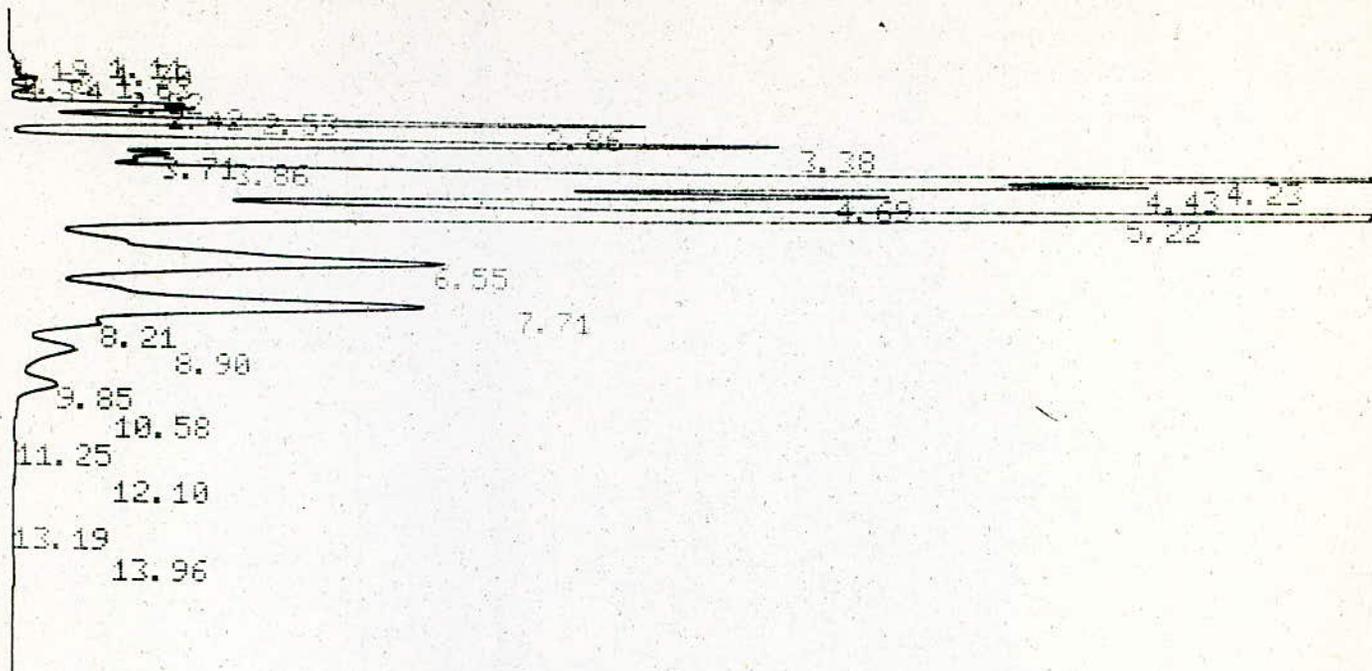
CH= "A" PS= 1.

FILE 1. METHOD 0. RUN 19 INDEX 19

PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC
1	0.967	0.74	135311	02
2	3.902	0.88	545976	02
3	0.725	0.95	1220739	02
4	10.688	1.11	1495320	02
5	5.403	1.31	755972	02
6	0.173	1.41	1143519	02
7	4.937	1.62	690787	02
8	0.01	1.77	1120599	02
9	4.945	2.07	691809	02
10	5.009	2.29	700838	02
11	3.152	2.39	441047	02
12	4.683	2.73	655195	02
13	6.704	3.07	937958	02
14	3.827	3.71	535455	02
15	0.993	3.94	130978	02
16	5.499	4.21	769351	02
17	0.398	4.67	55752	02
18	1.874	4.97	262176	02
19	3.968	5.22	555203	02
20	5.395	5.87	754819	02
21	1.442	6.89	201754	02
22	0.802	7.28	112168	02
23	0.5	8.25	69988	02

Fraction 41

TOTAL 100. 13960714



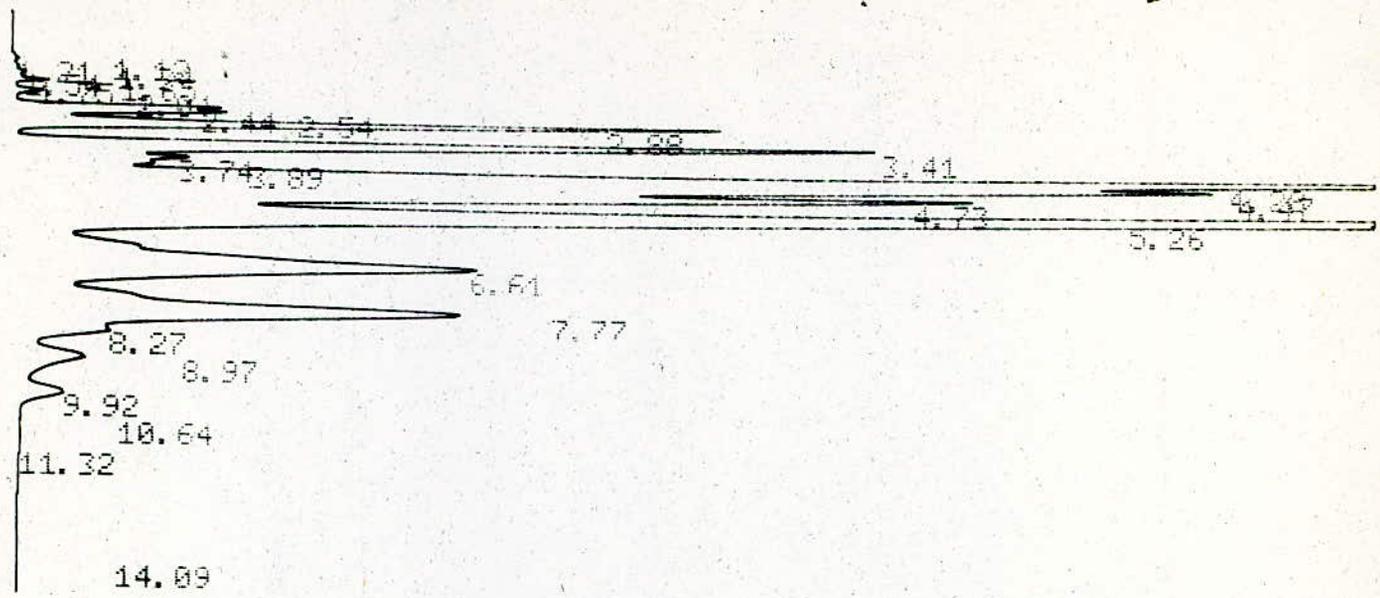
09/06/87 90:33:37 CH= "A" PS= 1.

FILE 1. METHOD 0. RUN 3 INDEX 3

PEAK#	AREA%	RT	ARFA	BC
1	0.004	1.11	416	02
2	0.01	1.19	1141	02
3	0.038	1.3	4492	02
4	0.042	1.53	4959	02
5	0.021	1.63	2492	02
6	0.108	1.74	12710	02
7	0.116	2.02	13604	02
8	0.86	2.42	101126	02
9	0.951	2.53	111902	02
10	4.272	2.86	502485	02
11	6.908	3.38	812591	02
12	1.174	3.71	138046	02
13	0.712	3.86	83813	02
14	16.25	4.23	1901569	02
15	8.737	4.43	1027812	02
16	0.686	4.69	1021764	02
17	26.945	5.22	3169709	02
18	11.298	6.55	1329008	02
19	9.337	7.71	1098332	02
20	1.167	8.21	137267	02
21	1.448	8.9	170345	02
22	0.041	9.85	98893	02
23	0.004	10.58	431	03
24	0.024	11.25	2776	01
25	0.034	12.1	3997	01
26	0.007	13.19	855	02
27	0.009	13.96	1070	03

Fraction mère 19

TOTAL 100. 11763605



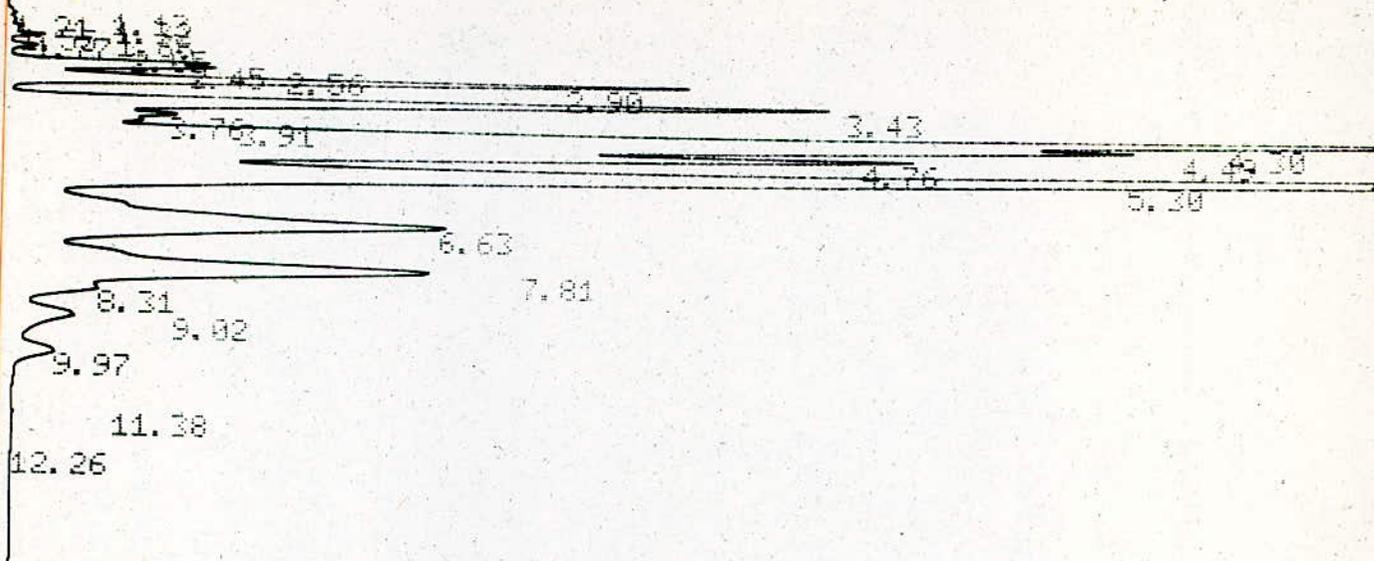
09/06/87 00:52:45 CH= "A" PS= 1.

FILE 1. METHOD 0. RUN 4 INDEX 4

PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC
1	0.006	1.12	781	02
2	0.016	1.21	2102	02
3	0.026	1.34	3324	02
4	0.051	1.54	6533	02
5	0.025	1.65	3285	02
6	0.131	1.75	16984	02
7	0.138	2.04	17865	02
8	0.947	2.44	122831	02
9	1.022	2.54	132597	02
10	4.475	2.88	580402	02
11	7.162	3.41	928922	02
12	1.193	3.74	154682	02
13	0.704	3.89	91340	02
14	16.219	4.28	2103550	02
15	8.561	4.47	1110371	02
16	8.655	4.73	1122526	02
17	26.443	5.26	3429716	02
18	11.183	6.61	1450439	02
19	9.272	7.77	1202594	02
20	1.179	8.27	152932	02
21	1.503	8.97	194948	02
22	0.909	9.92	117880	02
23	0.039	10.64	5059	02
24	0.134	11.32	17362	02
25	0.008	14.09	1009	01

Sous Fraction 19_1

TOTAL 100. 12970034



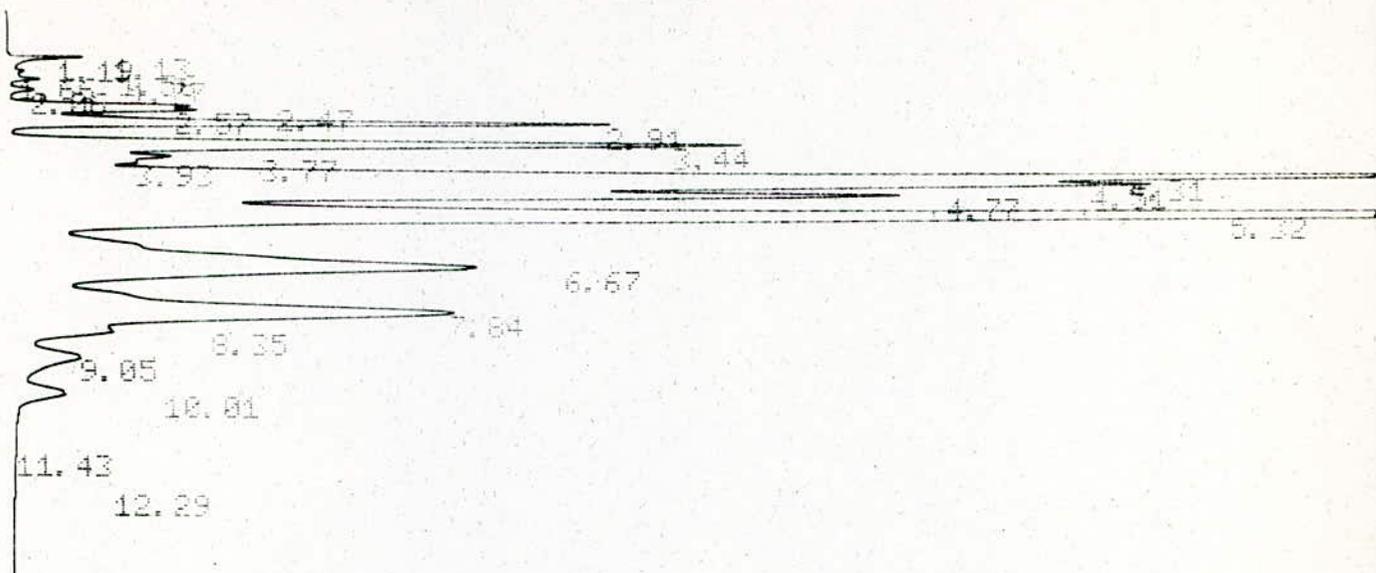
09/06/87 91:10:56 CH= "A" PS= 11

FILE 1. METHOD 0. RUN 5 INDEX 5

PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC
1	0.009	1.13	1073	02
2	0.021	1.21	2524	02
3	0.036	1.32	4368	02
4	0.056	1.55	6826	02
5	0.026	1.66	3136	02
6	0.138	1.77	16795	02
7	0.14	2.05	17019	02
8	0.974	2.45	118654	02
9	1.047	2.56	127563	02
10	4.577	2.9	557543	02
11	7.257	3.43	883893	02
12	1.219	3.76	148495	02
13	0.703	3.91	85585	02
14	16.267	4.3	1981325	02
15	8.603	4.49	1047873	02
16	0.746	4.76	1065245	02
17	26.606	5.3	3240714	02
18	11.117	6.63	1354052	02
19	9.201	7.81	1120681	02
20	1.107	8.31	134876	02
21	1.369	9.02	166733	02
22	0.74	9.97	90191	02
23	0.027	11.38	3282	01
24	0.016	12.26	1934	01

Sous Fraction 19-2

TOTAL 100. 12180300



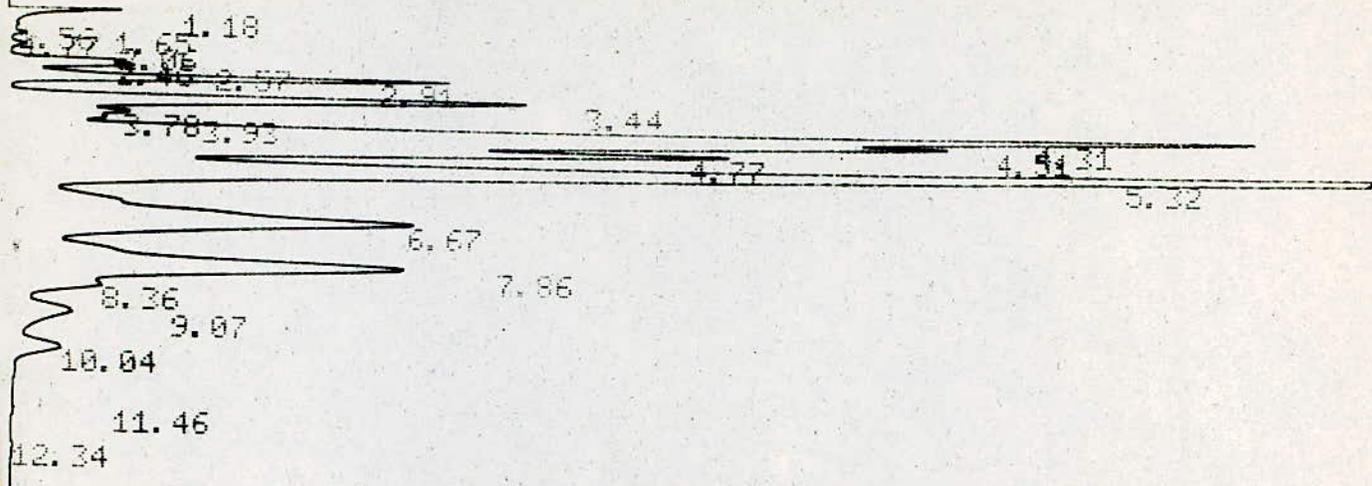
09/06/87 01:28:15 CH= "A" PS= 1.

FILE 1. METHOD A. RUN A INDEX 6

PEAK#	AREA	RT	AREA BC
1	0.004	1.13	546 02
2	0.317	1.19	29355 02
3	0.068	1.56	8444 02
4	0.032	1.66	3951 02
5	0.122	1.77	15119 02
6	0.139	2.05	17233 02
7	0.885	2.47	109828 02
8	0.956	2.57	118617 02
9	4.033	2.91	500515 02
10	6.558	3.44	814024 02
11	1.175	3.77	145842 02
12	0.677	3.92	84856 02
13	15.816	4.31	1963029 02
14	8.566	4.51	1063157 02
15	8.586	4.77	1055797 02
16	26.969	5.32	3347313 02
17	11.871	6.67	1473370 02
18	9.679	7.84	1201343 02
19	1.245	8.35	154471 02
20	1.459	9.05	181110 02
21	0.852	10.01	105693 02
22	0.032	11.43	3911 01
23	0.041	12.29	5126 01

Sous Fraction 19-3

TOTAL 100. 12411850



09/06/87 91:45:36 CH= "A" PS= 1.

1. METHOD 0. RUN 7 INDEX 7

PK#	AREA%	RT	AREA	BC
1	0.712	1.18	73328	00
2	0.011	1.56	1179	06
3	0.005	1.65	470	06
4	0.06	1.77	6222	07
5	0.08	2.06	8204	06
6	0.665	2.46	68455	02
7	0.763	2.57	78501	02
8	3.441	2.91	354203	02
9	5.613	3.44	577821	02
10	1.036	3.78	106651	02
11	0.647	3.93	66648	02
12	15.175	4.31	1562019	02
13	8.725	4.51	898168	02
14	8.187	4.77	842789	02
15	27.868	5.32	2868600	02
16	12.512	6.67	1287942	02
17	10.411	7.86	1071703	02
18	1.377	8.36	141790	02
19	1.61	9.07	165728	02
20	0.998	10.04	102729	02
21	0.041	11.46	4269	01
22	0.059	12.34	6100	01
TOTAL	100.		10293649	

Sous Fraction 19 - 4

```
10 DIM Mmol(4,2),Tebul(4,2),Dens(4,2),Inrf(4,2)
20 DIM Tpf(4,2),Vsc(4,2),Kop(4,2),H(4,2)
30 DIM Ract(35,7)
40 DIM A(4,2),B(4,2)
50 DIM C(2,2)
60 FOR I=0 TO 4
70 FOR J=0 TO 2
80 READ Mmol(I,J)
90 NEXT J
100 NEXT I
110 FOR I=0 TO 4
120 FOR J=0 TO 2
130 READ Tebul(I,J)
140 NEXT J
150 NEXT I
160 FOR I=0 TO 4
170 FOR J=0 TO 2
180 READ Dens(I,J)
190 NEXT J
200 NEXT I
210 FOR I=0 TO 4
220 FOR J=0 TO 2
230 READ Inrf(I,J)
240 NEXT J
250 NEXT I
260 FOR I=0 TO 4
270 FOR J=0 TO 2
280 READ Tpf(I,J)
290 NEXT J
300 NEXT I
310 FOR I=0 TO 4
320 FOR J=0 TO 2
330 READ Vsc(I,J)
340 NEXT J
350 NEXT I
360 FOR I=0 TO 4
370 FOR J=0 TO 2
380 READ Kop(I,J)
390 NEXT J
400 NEXT I
410 FOR I=0 TO 4
420 FOR J=0 TO 2
430 READ H(I,J)
440 NEXT J
450 NEXT I
```

```

460 FOR I=0 TO 35
470 FOR J=0 TO 7
480 READ Ract(I,J)
490 NEXT J
500 NEXT I
510 FOR I=0 TO 2
520 FOR J=0 TO 2
530 B(I,J)=Inrf(I,J)^27
531 IF I=0 AND J=2 THEN 550
540 A(I,J)=(Tebul(I,J)^.40/Dens(I,J)^5)^(-2)
550 A(0,2)=0
560 NEXT J
570 NEXT I
571 PRINT "A=(Teb^.4/d^5)(-2)"
572 PRINT "B=n^27"
573 PRINT
574 PRINT
580 FOR J=0 TO 2
590 C(0,J)=1
600 C(1,J)=0
610 C(2,J)=0
620 FOR I=0 TO 4
630 C(1,J)=C(1,J)+A(I,J)
640 C(2,J)=C(2,J)+B(I,J)
650 NEXT I
660 C(1,J)=C(1,J)/5
670 C(2,J)=C(2,J)/5
690 NEXT J
700 FOR I=0 TO 2
710 FOR J=0 TO 2
720 NEXT J
730 NEXT I
740 MAT C= INV(C)
741 PRINT "Xp=";C(0,2);"*A";C(0,1);"*B+";C(0,0)
742 PRINT "Xn=";C(1,2);"*A+";C(1,1);"*B";C(1,0)
743 PRINT "Xa=";C(2,2);"*A";C(2,1);"*B";C(2,0)
744 PRINT
745 PRINT
750 FOR K=0 TO 35
760 X2=Ract(K,3)^27
770 X1=(Ract(K,1)^.40/Ract(K,2)^5)^(-2)
780 Xp=C(0,0)+X1*C(0,1)+X2*C(0,2)
790 Xn=C(1,0)+X1*C(1,1)+X2*C(1,2)
800 Xa=C(2,0)+X1*C(2,1)+X2*C(2,2)
807 PRINT Xp,Xn,Xa
810 NEXT K
820 PRINT
830 ! PRINT "C(0,0)=";C(0,0)
840 ! PRINT "C(0,1)=";C(0,1)
850 ! PRINT "C(0,2)=";C(0,2)
860 ! PRINT
870 ! PRINT "C(1,0)=";C(1,0)
880 ! PRINT "C(1,1)=";C(1,1)
890 ! PRINT "C(1,2)=";C(1,2)
900 ! PRINT
910 ! PRINT "C(2,0)=";C(2,0)
920 ! PRINT "C(2,1)=";C(2,1)
930 ! PRINT "C(2,2)=";C(2,2)

```

940 DATA 86.178,84.167,75.114
950 DATA 100.205,98.189,92.143
960 DATA 114.232,112.216,106.168
970 DATA 128.259,126.243,120.195
980 DATA 142.286,140.270,134.222
990 DATA 68.732,80.719,80.094
1000 DATA 98.500,100.934,110.629
1010 DATA 125.675,131.795,136.200
1020 DATA 150.818,156.749,159.241
1030 DATA 174.154,180.981,183.305
1040 DATA .65937, .7786, .87901
1050 DATA .68376, .7694, .86696
1060 DATA .70252, .7879, .86702
1070 DATA .71763, .7936, .86204
1080 DATA .73005, .7992, .86013
1090 DATA 1.37486,1.42623,1.50112
1100 DATA 1.38764,1.42312,1.49693
1110 DATA 1.39743,1.43304,1.49588
1120 DATA 1.40542,1.43705,1.49202
1130 DATA 1.41189,1.44075,1.48979
1140 DATA 18.40,24.98,28.88
1150 DATA 20.14,23.70,28.53
1160 DATA 21.62,25.65,29.04
1170 DATA 22.85,26.3,28.99
1180 DATA 23.83,26.85,28.83
1190 DATA .4137, .953, .5870
1200 DATA .5214, .767, .5584
1210 DATA .6476, .861, .6428
1220 DATA .8087,1.000, .7944
1230 DATA 1.004,1.251, .947
1240 DATA 12.81,10.98,9.72
1250 DATA 12.70,11.32,10.36
1260 DATA 12.67,11.36,10.36
1270 DATA 12.66,11.50,10.61
1280 DATA 12.67,11.64,10.83
1290 DATA 2.33,2,1
1300 DATA 2.28,2,1.143
1310 DATA 2.25,2,1.25
1320 DATA 2.22,2,1.33
1330 DATA 2.2,2,1.4
1340 DATA 76,48, .6631,1.385,13.9,0,13.23,2.395
1350 DATA 80,56, .6671,1.386,14.7,0,12.99,2.274
1360 DATA 83,60, .6691,1.3866,15, .375,12.87,2.29
1370 DATA 85,64, .6741,1.387,15.9, .404,12.72,2.118
1380 DATA 89,68, .6747,1.3872,17, .451,12.47,2.217
1390 DATA 92,76, .6798,1.3876,17.8, .491,12.29,2.211
1400 DATA 94,80, .6952,1.393,18.6, .553,12.14,2.096
1410 DATA 96,84, .6977,1.3932,18.9, .584,12.10,2.161
1420 DATA 98,88, .7065,1.3973,19.1, .625,12.14,2.12
1430 DATA 102,92, .7128,1.3976,19.6, .697,12.06,2.016
1440 DATA 114,96, .7164,1.3979,0,0,0,0
1450 DATA 109,104, .7173,1.3982,0,0,0,0
1460 DATA 110,108, .7177,1.3998,0,0,0,0
1470 DATA 111,112, .7241,1.4052,0,0,0,0
1480 DATA 112,116, .7318,1.4102,0,0,0,0
1490 DATA 115,120, .7419,1.4132,0,0,0,0
1491 DATA 118,124, .7471,1.414,0,0,0,0
1500 DATA 119,128, .7485,1.4161,0,0,0,0
1510 DATA 121,132, .7535,1.4192,0,0,0,0
1520 DATA 125,140, .757,1.423,0,0,0,0
1530 DATA 128,144, .7589,1.4232,0,0,0,0
1540 DATA 132,152, .762,1.426,0,0,0,0
1550 DATA 137,160, .7671,1.4275,0,0,0,0
1560 DATA 139,164, .7677,1.4281,0,0,0,0
1570 DATA 143,168, .7712,1.4289,0,0,0,0
1580 DATA 146,172, .7742,1.429,0,0,0,0
1590 DATA 147,176, .7743,1.4314,0,0,0,0

BIBLIOGRAPHIE

1. P. WUTHIER . Le petrole, raffinage et Genie chimique
Edition Technip. Paris
2. S.E. CHITOUR
Corrélations sur le pétrole brut et les fractions pétrolière. O.P.U. 1984
3. V. PROSKOURIAKOV et. DRABKINE
4. C. LAGUERIE
Notes de cours de Cristallisation
5. ROBERT H. PERRY et CECIL H. CHILTON
Chemical engineer's hand book
Fifth edition Mc GRAW-HILL 1973
6. D. DECRODCE. de HOFMANN ET F.C THYRION
chimie organique bases fondamentales et applications industrielles.
Ed. Ciaco 1984
7. PROJET de fin d'étude H. MOGHRANI (Juin 1986)
Proposé par S.E. CHITOUR
8. M. MEDJDOUB projet fin d'étude d'ingenieur, dirige par S.E. CHITOUR
9. Reid Prausnitz sherwood
The properties of gases and liquids
3^{ème} edition MC. Graw Hill.

